



Casa abierta al tiempo

**Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Iztapalapa**

**Reducción Catalítica Selectiva de NO
con NH₃ utilizando
Chabazita Natural intercambiada con Cu**

Tesis que presenta

I. Q. Julio Cesar López Curiel

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesor: **Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita**

Coasesora: **M. en C. María E. Hernández Terán**

Jurado calificador:

Presidente: Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita

Secretario: Dr. José Luis Contreras Larios

Vocal: Dr. Isidro Mejía Centeno

15 de Diciembre de 2016



Reducción catalítica Selectiva
de NO con NH₃ utilizando
Chabacita Natural
Intercambiada con Cu

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 15 del mes de diciembre del año 2016 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. GUSTAVO ARIEL FUENTES ZURITA
DR. ISIDRO MEJIA CENTENO
DR. JOSE LUIS CONTRERAS LARIOS



JULIO CESAR LOPEZ CURIEL
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)
DE: JULIO CESAR LOPEZ CURIEL

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

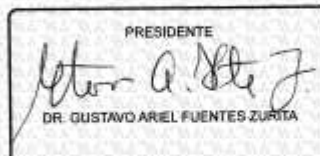


REVISÓ
LIC. JULIO CESAR DE ARMASASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

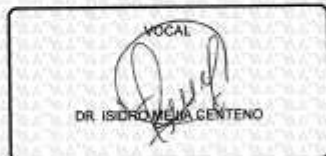
Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI
DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA



PRESIDENTE
DR. GUSTAVO ARIEL FUENTES ZURITA



VOCAL
DR. ISIDRO MEJIA CENTENO



SECRETARIO
DR. JOSE LUIS CONTRERAS LARIOS

Dedico mi tesis a mi padre Mateo y a mi madre Elena

A mis hermanos, Héctor y Roque

A mis sobrinos Lilitiana, Alan, Luis, Nahomí y José Eduardo

A Gaby mi querida novia

Al Dr. Gustavo A. Fuentes Z.

Agradecimientos

Quiero agradecer al Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita por la oportunidad de realizar este proyecto, por sus enseñanzas, sus críticas, sus consejos y todo su apoyo.

Agradezco a los sinodales por sus valiosos comentarios, sus críticas y a su aportación en mi formación académica y a mi investigación.

Quiero agradecer de manera muy especial a la casi Dr. María E. Hernández Terán por su infinito apoyo, su paciencia, su excelente guía, sus sabios consejos, y lo más importante por su amistad.

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa y a sus profesores por contribuir en mi formación profesional.

Al CONACYT por la beca de posgrado otorgada durante la realización de este proyecto.

Al Laboratorio de Catálisis y Materiales Avanzados, a los colegas Alfonso y Enrique. A Beto por las mediciones de AA. Al Dr. Piña por las mediciones de TPDs. Al Dr. Martínez por los TPRs y a los colegas de la "M" (generación de maestría 2014-2016).

Quiero agradecer a mis padres Mateo y Elena por darme la vida y por apoyarme siempre, gracias a ustedes pude lograr un sueño más. A mis hermanos y sus familias por todo el apoyo que me brindaron a lo largo de mi carrera.

Agradezco a la vida por darme la oportunidad de haberte conocido y porque te has convertido en la persona más especial en mi vida... GABY.

A todos y a cada uno de ustedes..... Muchas Gracias...

Resumen

En el presente trabajo se describe un método para convertir óxidos de nitrógeno, provenientes de los gases de escape de motores Diesel, en nitrógeno elemental por medio de un agente reductor nitrogenado (NH_3) en presencia de un metal de transición (Cu) intercambiado en una zeolita natural, Chabazita.

Se utilizó la chabazita natural Bowie (CHANat), a la cual se le realizó un lavado (CHAlav) y después un intercambio con cobre. Con este método se sintetizaron 3 catalizadores con diferentes contenidos de cobre. La cantidad de cobre en cada catalizador fue medida por absorción atómica obteniendo catalizadores con 1.3, 2.8 y 6.5 % en peso (1.3-Cu-CHA, 2.8-Cu-CHA y 6.5-Cu-CHA). También se detectó la presencia de aproximadamente 3 % de hierro en la CHAlav y en los catalizadores Cu-CHA.

La CHANat y la CHAlav se caracterizaron con difracción de rayos X (DRX), se encontró que existen dos zeolitas más en el material (Clinoptilolita y Erionita). El lavado empleado redujo la intensidad en las señales de ambos componentes y aumentó la intensidad en la señal de la chabazita sugiriendo que el lavado propuesto mejora la cristalinidad del material.

Se realizó una prueba de reacción sin catalizador de 25 a 600 °C y se determinó que la reacción principal después de los 500 °C es la reacción del NH_3 con O_2 , mientras que no se detectó conversión de NO.

Al realizar la reacción con la CHAlav se observó actividad catalítica arriba de los 300 °C. La máxima conversión de NO fue de 30 %, obtenida a los 600 °C. La actividad a alta temperatura es atribuida al Fe contenido en el material.

Las pruebas de reacción con los 3 catalizadores Cu-CHA mostraron el efecto del contenido metálico. El catalizador 1.3-Cu-CHA mostró temperatura de encendido después de los 200 °C, la conversión de NO fue de 50% entre 280-500 °C. El catalizador 2.8-Cu-CHA mostró temperatura de encendido después de los 50 °C, su actividad fue de 100 % entre 250-400 °C. El catalizador 6.5-Cu-CHA mostró temperatura de encendido después de los 150 °C, su actividad fue mayor del 90 % en el rango 260-380 °C.

Los resultados muestran que al aumentar la relación Cu/Al hay mayor cantidad de sitios activos aumentando la conversión de NO. Esto indica que existe un límite en la relación

Cu/Al = 0.5, la cual se obtiene con 2.8% de Cu, donde se saturan los sitios activos obteniendo la mayor actividad del catalizador. Cuando este límite se superó, la actividad ya no aumenta debido a que los sitios activos ya están saturados y el cobre se intercambia en sitios no activos y/o bloquea sitios activos.

Se siguió el comportamiento del NH₃ durante las pruebas catalíticas. A baja temperatura (150-200 °C) se detectó que el NH₃ posiblemente se adsorbe en los catalizadores y/o reacciona a baja temperatura. En el intervalo de 200-400 °C el NH₃ se desorbe y reacciona con el NO. A temperaturas altas (400-600 °C) el NH₃ se consume totalmente y esto es debido, además de la reacción con NO, a la reacción con O₂ formando N₂, NO y/o NO₂.

Por medio TPD-NH₃ se determinó que la cantidad de sitios ácidos (Lewis) para la CHA lav es de 1.45 mmol NH₃/g, esta cantidad aumentó a 2.025 mmol NH₃/g con el catalizador 6.5-Cu-CHA. Este aumento en los sitios ácidos incrementa la actividad de los catalizadores Cu-CHA.

Por medio de espectrofotometría UV-Vis y H₂-TPR se detectó que la especie mayoritaria en los catalizadores Cu-CHA es el Cu⁺ y esta especie sería la responsable de la actividad catalítica. Otra propuesta indica hay dos sitios de intercambio (sitios I y IV) para las especies Cu²⁺, por lo que la especie responsable de la actividad catalítica es el Cu²⁺ situado en el anillo de seis miembros, denominado sitios I.

Para determinar el efecto del vapor de agua se realizó una prueba de estabilidad hidrotérmica a 350 °C con el catalizador 2.8-Cu-CHA durante 24 horas. Se observó que la presencia del agua no afecta apreciablemente al catalizador, manteniendo la actividad durante todo el experimento, mostrando la gran estabilidad hidrotérmica del catalizador 2.8-Cu-CHA.

Las energías de activación y el factor preexponencial mostraron la presencia del efecto de compensación para los catalizadores Cu-CHA.

Los resultados obtenidos sugieren una posible aplicación comercial de los catalizadores Cu-CHA en fuentes móviles y fijas.

Índice

Resumen	i
Índice	iii
Índice de tablas	v
Índice de Figuras	vi
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Óxidos de nitrógeno	3
1.2 Control de emisiones	3
1.3 Tecnologías de control	4
1.3.1 Motor a gasolina	4
1.3.2 Motor Diesel	4
1.4 Reducción Catalítica Selectiva	6
1.5 RCS-Urea para fuentes móviles	8
Capítulo 2. Antecedentes	10
2.1 Zeolitas	10
2.1.1 Zeolitas en la RCS	10
2.2 Chabazita natural	12
2.2.1 Chabazita natural en la RCS-NH ₃	14
2.3 SSZ-13 en la RCS-NO	18
2.4 Cobre en Chabazita	21
2.5 Hipótesis	23
2.6 Objetivo	23
2.6.1 Objetivos particulares	23
Capítulo 3. Metodología	24
3.1 Síntesis de catalizadores	24
3.2 Absorción Atómica	24
3.3 Difracción de rayos X	25
3.4 Espectrometría UV-Vis	25
3.5 H ₂ -TPR	25
3.6 NH ₃ -TPD	25
3.7 Evaluación catalítica	25
3.8 Prueba de desactivación	26
Capítulo 4. Resultados y Discusión	27

4.1	Preparación de catalizadores Cu-Chabazita.....	27
4.2	Caracterización de catalizadores Cu-CHA	28
4.2.1	Difracción de rayos X	28
4.2.2	Espectrofotometría UV-Vis.....	30
4.2.3	H ₂ -TPR.....	30
4.2.4	NH ₃ -TPD.....	35
4.3	Reacciones	37
4.3.1	Reacción Homogénea.....	37
4.4	Efecto del contenido de cobre.....	38
4.4.1	Prueba con CHAlav.....	38
4.4.2	Catalizador 1.3-Cu-CHA.....	38
4.4.3	Catalizador 2.8-Cu-CHA.....	41
4.4.4	Catalizador 6.5-Cu-CHA.....	42
4.5	Relación entre la conversión y las especies Cu ²⁺	43
4.6	Tasa de reacción.....	45
4.6.1	Comparación con catalizadores Cu-CHA	45
4.6.2	Energía de activación y factor pre exponencial	49
4.6.3	Efecto de compensación.....	51
4.7	Influencia del contenido de agua	52
4.7.1	Prueba de estabilidad.....	53
4.8	Especies de cobre en catalizadores Cu-CHA.....	55
Capítulo 5. Conclusiones.....		59
Bibliografía.....		61
Anexos.....		65
Anexo A. Óxidos de Nitrógeno (NOx)		65
Anexo B. Ciclo fotoquímico		66
Anexo C. Medidas de control de emisiones		67
Anexo D. El convertidor catalítico.....		68
Anexo E. Motores diésel		69
Anexo F. Propiedades de la Chabazita natural.....		70
Anexo G. Modelo de desactivación		71
Anexo H. Energía de activación y factor pre exponencial		74

Índice de tablas

Tabla 1. Límite de emisiones NO _x para vehículos diésel	3
Tabla 2. Composición de zeolitas SSZ-13.....	18
Tabla 3. Tipos de envejecimiento para el catalizador Cu-SSZ-13	21
Tabla 4. Contenido metálico obtenido en los catalizadores Cu-CHA.....	27
Tabla 5. Cristalinidad de zeolitas	29
Tabla 6. Resultados obtenidos de la deconvolución de H ₂ -TPR sobre los catalizadores Cu-CHA.	33
Tabla 7. Cantidad de especies de Cu en los catalizadores Cu-CHA	33
Tabla 8. Cantidad de especies Cu en sitios I y IV en los catalizadores Cu-CHA.	34
Tabla 9. Cuantificación de los sitios ácidos en la CHA _{lav}	35
Tabla 10. Cuantificación de los sitios ácidos en 6.5-Cu-CHA	36
Tabla 11. Valores de energía de activación y factor pre exponencial.	49
Tabla A 1 Óxidos de Nitrógeno (NO _x)	65
Tabla C 1. Límite de emisiones para circular en la CDMX.	67
Tabla C 2. Calidad del aire según puntos IMECAS	67
Tabla F 1. Propiedades de la chabazita Bowie	70

Índice de Figuras

Figura 1. Relación de emisiones contaminantes de cada sector	1
Figura 2. Número de automóviles registrados a) ZMVM, b) CDMX.....	2
Figura 3. Temperatura en el ciclo de manejo MVEuro2	5
Figura 4. Distribución de emisiones NO _x en ciclo de manejo MVEuro2	5
Figura 5. Esquema clásico de una RCS-NO.....	7
Figura 6. Configuración típica para la reducción de NO _x de un motor Diesel de gran potencia utilizando urea como agente reductor	8
Figura 7. RCS-NO con catalizador Cu-SZM-5 fresco, envejecido por 3 horas (E1) y envejecido por 7 horas (E2).....	11
Figura 8. Zeolita Estructura tipo Chabazita, a) anillo doble con 6 miembros (prisma hexagonal), b) t-CHA, C) estructura completa.....	13
Figura 9. RCS-NO y formación de N ₂ O en función de la temperatura sobre catalizador H-CHA fresco, (a) polvo y (b) catalizador revestido	14
Figura 10. RCS-NO y formación de N ₂ O en función de la temperatura sobre catalizadores revestidos i-H-CHA a) 30,000h ⁻¹ , b) 51,000h ⁻¹	15
Figura 11. Conversión de NO y formación de N ₂ O en función de la temperatura sobre catalizadores envejecidos H-CHA y i-HCHA GHSV: 51,000h ⁻¹	16
Figura 12. RCS-NO y formación de N ₂ O en función de la temperatura sobre catalizador CuNatCHA fresco y envejecido.	17
Figura 13. RCS-NO en función de la temperatura sobre catalizadores frescos H-SSZ-13, Cu-2.9-SSZ-13, Cu-3.6-SSZ-13 y Cu-4.3-SSZ-13	18
Figura 14. RCS-NO en función de la temperatura sobre catalizadores Cu-2.9-SSZ-13, Cu-3.6-SSZ-13 y Cu-4.3-SSZ-13 envejecidos.....	19
Figura 15. RCS-NO para el catalizador Cu-SSZ-13 fresco y catalizadores envejecidos E1, E2 y E3	20
Figura 16. Localización de cobre en la SSZ-13, a) anillo de seis miembros b) estructura completa	22
Figura 17. Contenido de cobre en la zeolita en función de la concentración de acetato de cobre	28
Figura 18. Difracción de Rayos X (DRX) de CHANat y CHAlav.	29
Figura 19. UV-Vis de catalizadores frescos 1.3-Cu-CHA, 2.8-Cu-CHA y 6.5-Cu-CHA	30

Figura 20. H ₂ -TPR de CHA _{nat} , CHA _{lav} y catalizadores frescos Cu-CHA.....	31
Figura 21. H ₂ -TPR y deconvolución del catalizador 6.5-Cu-CHA.....	32
Figura 22. H ₂ -TPR y deconvolución del catalizador 2.8-Cu-CHA.....	32
Figura 23. H ₂ -TPR y deconvolución del catalizador 1.3-Cu-CHA.....	33
Figura 24. TPD-NH ₃ sobre CHA _{lav}	35
Figura 25. TPD-NH ₃ sobre 6.5-Cu-CHA.....	36
Figura 26. Reacción Homogénea entre NO y NH ₃	37
Figura 27. RCS-NO sobre CHA _{lav} y H-CHA.....	38
Figura 28. RCS-NO sobre catalizador 1.3-Cu-CHA.....	39
Figura 29. RCS-NO sobre catalizador 2.8-Cu-CHA.....	41
Figura 30. RCS-NO sobre catalizador 6.5-Cu-CHA.....	42
Figura 31. Correlación entre la conversión de NO y la cantidad de especies Cu ²⁺ para los catalizadores Cu-CHA.....	44
Figura 32. Relación entre la conversión y la cantidad de especies Cu ²⁺ para los catalizadores Cu-CHA.....	44
Figura 33. Velocidades de reacción catalizadores Cu-CHA.....	45
Figura 34. RCS-NO sobre catalizadores 2.8-Cu-CHA, 2.75-Cu-SSZ-13 y 2-Cu-CHA.....	46
Figura 35. Tasa de reacción catalizadores 2.8-Cu-CHA, 2.75-Cu-SSZ-13 y 2-Cu-CHA.....	47
Figura 36. RCS-NO sobre catalizadores 6.5-Cu-CHA y 7-Cu-CHA.....	48
Figura 37. Tasa de reacción catalizadores 6.5-Cu-CHA y 7-Cu-CHA.....	48
Figura 38. Conversión de NO experimental vs modelo del catalizador 1.3-Cu-CHA.....	50
Figura 39. Conversión de NO experimental vs modelo del catalizador 2.8-Cu-CHA.....	50
Figura 40. Conversión de NO experimental vs modelo del catalizador 6.5-Cu-CHA.....	51
Figura 41. Compensación en RCS-NO con Cu intercambiado en diferentes zeolitas.....	52
Figura 42. Prueba de estabilidad con catalizador 2.8-Cu-CHA (T=350 °C).....	53
Figura 43. Prueba de estabilidad con catalizador Co-ZSM-5 (T=500 °C).....	54
Figura 44. Datos de conversión de NO experimentales vs modelo.....	55

Figura 45. Espectro UV-Vis de Catalizador 1.3-Cu-CHA	
antes y después de reacción	56
Figura 46. Espectro UV-Vis de catalizador 2.8-Cu-CHA	
antes y después de reacción	56
Figura 47. Espectro UV-Vis de catalizador 6.5-Cu-CHA	
antes y después de reacción	57
Figura B 1. Ciclo fotoquímico de los NO _x	66
Figura D 1. Locación del convertidor catalítico en un vehiculo	
diagrama de unconvertidor catalítico de tipo panal de abeja.....	68
Figura G 1. Desactivación del catalizador 2.8-CuCHA. Datos experimentales	
de conversión de NO vs modelo de pseudoprimer orden	72
Figura G 2. Desactivación del catalizador 2.8-CuCHA. Datos experimentales	
de conversión de NO vs modelo de segundo orden.....	<u>73</u>
Figura H 1. Linealización de los valores de conversión del catalizador 1.3-Cu-CHA.....	75
Figura H 2. Linealización de los valores de conversió del catalizador 2.8-Cu-CHA.....	75
Figura H 3. Linealización de los valores de conversión del catalizador 6.5-Cu-CHA.....	76

Capítulo 1. Introducción

La contaminación es una de los problemas más importantes que afecta a la humanidad, cada vez es mayor provocando problemas serios en la salud pública y daños irreparables en el ecosistema.

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) cuenta con uno de los mayores niveles de contaminación atmosférica en el mundo [1]. Las principales fuentes de contaminación corresponden a los sectores de transporte, industria y hogares; de ellos, el sector de transporte es el que más contribuye, con 45% [1]. El deterioro de la atmosfera es provocado por la emisión de contaminantes como el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógenos (NOx), los hidrocarburos (HC), el dióxido de azufre (SO₂) y las partículas menores a 10 y 2.5 μm (PM₁₀ y PM_{2.5}), generados durante la combustión de los combustibles en los motores de los vehiculos[2].

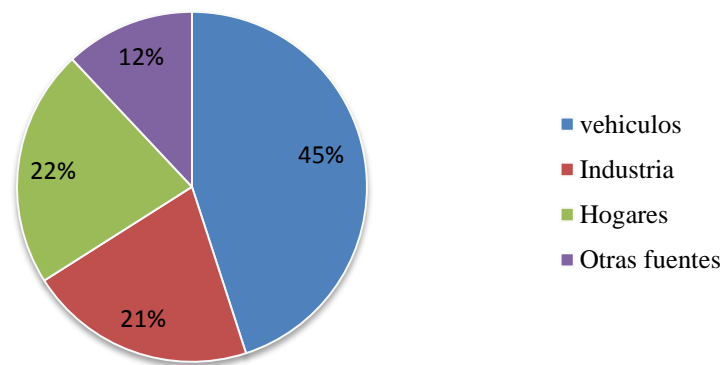


Figura 1. Relación de emisiones contaminantes de cada sector [1].

La necesidad de transportarse aumenta conforme crece la población y esto se refleja en el aumento de número de autos. Por ejemplo, en 1990 en la ZMVM circulaban 2 millones de autos y para el 2012 esta cifra aumentó a 5 millones [1]. Se estima que para la ciudad de México (CDMX) en el año 2016 hay 5.5 millones de vehículos [3] (figura 2).

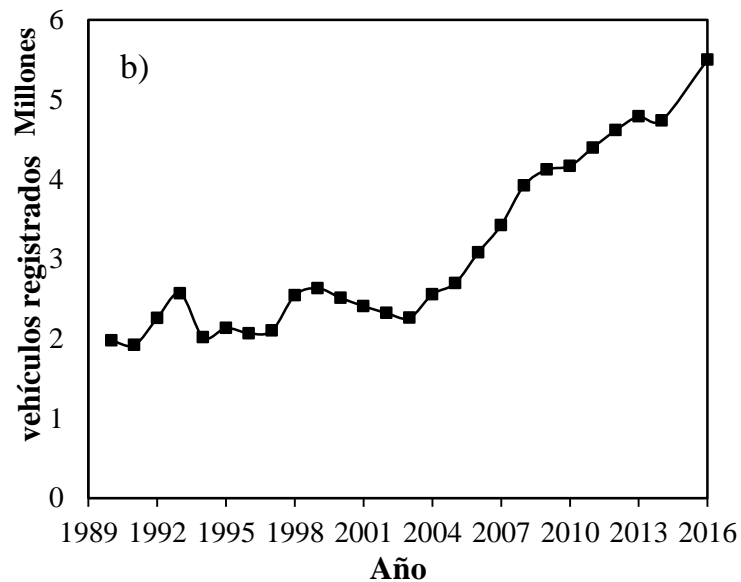
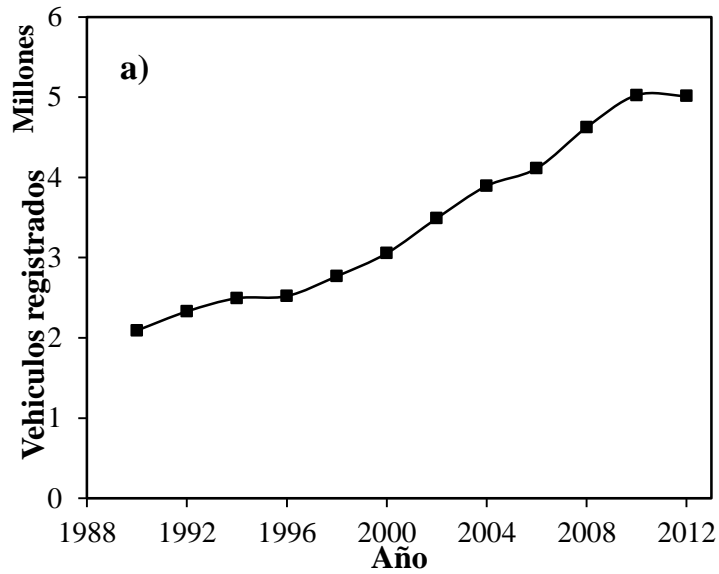


Figura 2. Número de automóviles registrados a) ZMVM [1], b) CDMX [3]

La tendencia indica que la cantidad de vehículos seguirá aumentando durante los próximos años, y por ende las emisiones, por lo que el problema de la contaminación se agravará si no se toman medidas concretas para reducir las emisiones. Es necesario notar que la tendencia en la compra de vehículos es hacia la tecnología diésel debido a que se tienen mayor potencia en el auto y se reduce el consumo de combustible [4], sin embargo, los motores diésel se caracterizan por operar bajo condiciones oxidantes y esto provoca emisiones importantes de partículas (PM_{10} y $PM_{2.5}$) y NO_x [2]

1.1 Óxidos de nitrógeno

El anexo A muestra los diferentes óxidos que forma el nitrógeno debido a sus estados de valencia, de éstos los más dañinos son el NO y NO₂. El anexo B muestra el ciclo fotoquímico, donde el NO proveniente de los escapes de combustión se oxida en la atmosfera a NO₂ y este reacciona con los compuestos orgánicos volátiles (COV) produciendo ozono troposférico, componente principal del smog [5]. También el NO₂ reacciona con agua formando ácido nítrico (HNO₃), el cual conforma la lluvia acida [5].

Debido al daño provocado por los NO_x es importante disminuir su emisión a la atmosfera. En el 2012 se emitieron 209,717 de toneladas de NO_x por fuentes móviles. Esta cifra representa el 89 % de los NO_x emitidos la atmosfera y de estos el 13% está relacionado a las emisiones de motores diésel [1]

1.2 Control de emisiones

El anexo C muestra medición de la calidad del aire por medio de los puntos de IMECA, que es un algoritmo que se calcula con las mediciones de O₃, SO₂, NO₂, CO y PM₁₀ [6], en los últimos tiempos la calidad del aire es de regular a mala por lo que se han reducido los límites de emisiones de NO_x, debido a esto se han implementado medidas regulatorias para los vehículos, actualmente está en vigor la norma emergente implementada en junio del 2016 [7].

Tabla 1. Límite de emisiones NO_x para vehículos diésel

Modelo	2015 (NO_x ppm)	2016 (NO_x ppm)
≤1993	2500	2000
1994 - 2005	1500	700
≥2006	1500	250

Es claro que deben reducirse las emisiones contaminantes en lo más mínimo posible para evitar daños a la salud y al ecosistema, para esto se han implementado medidas tecnológicas que pueden reducir los contaminantes a niveles aceptables.

1.3 Tecnologías de control

La preocupación ambiental originada por fuentes móviles se debe al hecho de que la mayoría de los motores emplean combustibles derivados del petróleo crudo como fuente de energía. Debido a que la combustión no es perfecta y a las altas temperaturas alcanzadas en la cámara de combustión, los gases de escape contienen cantidades significativas de contaminantes que deben ser transformados en compuestos inocuos [2]

1.3.1 Motor a gasolina

La tecnología que se utiliza para reducir las emisiones en los motores de gasolina es el convertidor catalítico de tres vías (CCTV) de cuarta generación. El anexo D muestra las tres reacciones que ocurren en el CCTV, la reducción de los NO_x y la oxidación de HC y CO [8].

1.3.2 Motor Diesel

Las emisiones de generadas en el motor diésel están compuestas por sólidos, líquidos y gases. Los sólidos y líquidos combinados se llaman partículas (PM) y se componen de carbono seco, óxidos inorgánicos y sulfatos [9]. El motor Diesel emite cantidades importantes de PM (65 mg/m³) y para su contención se utiliza una trampa de partículas [2]. En los gases el contaminante principal es el NO_x. Se estima que el motor emite NO_x en un rango de 350 a 1000 ppm [2] en su mayoría NO (90-95 %) [5]. Para su eliminación se utiliza la Reducción Catalítica Selectiva (RCS) con un agente reductor, generalmente NH₃ [9].

Un punto muy importante en la RCS es la temperatura de activación del catalizador, debido a que la temperatura de los gases de escape en un motor es muy variada. Por ejemplo, para un motor diésel 1.81, bajo un ciclo de manejo europeo MVEuro2, el “manejo urbano” (parte 1 de la figura 3), presenta temperatura promedio de 80-180 °C, alcanzando temperaturas máximas de 230 °C mientras, que para un “manejo a alta velocidad” (parte 2 de la figura 3) la temperatura promedio oscila entre 180-280 °C con máximas de 440 °C [4]. Esto representa un serio problema, ya que es necesario alcanzar alta actividad a baja temperatura.

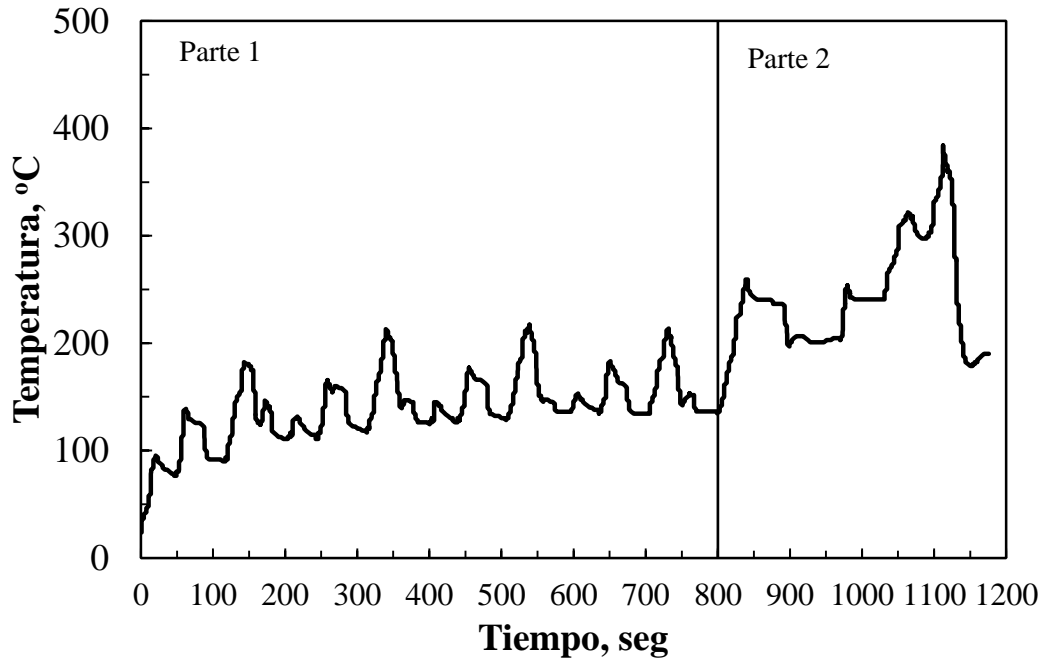


Figura 3. Temperatura en el ciclo de manejo MVEuro2 [4]

La figura 4 muestra las emisiones de NOx respecto a la temperatura para el motor Diesel 1.81, se observa que las emisiones de NOx más altas se generan en el intervalo de 140-300 °C.

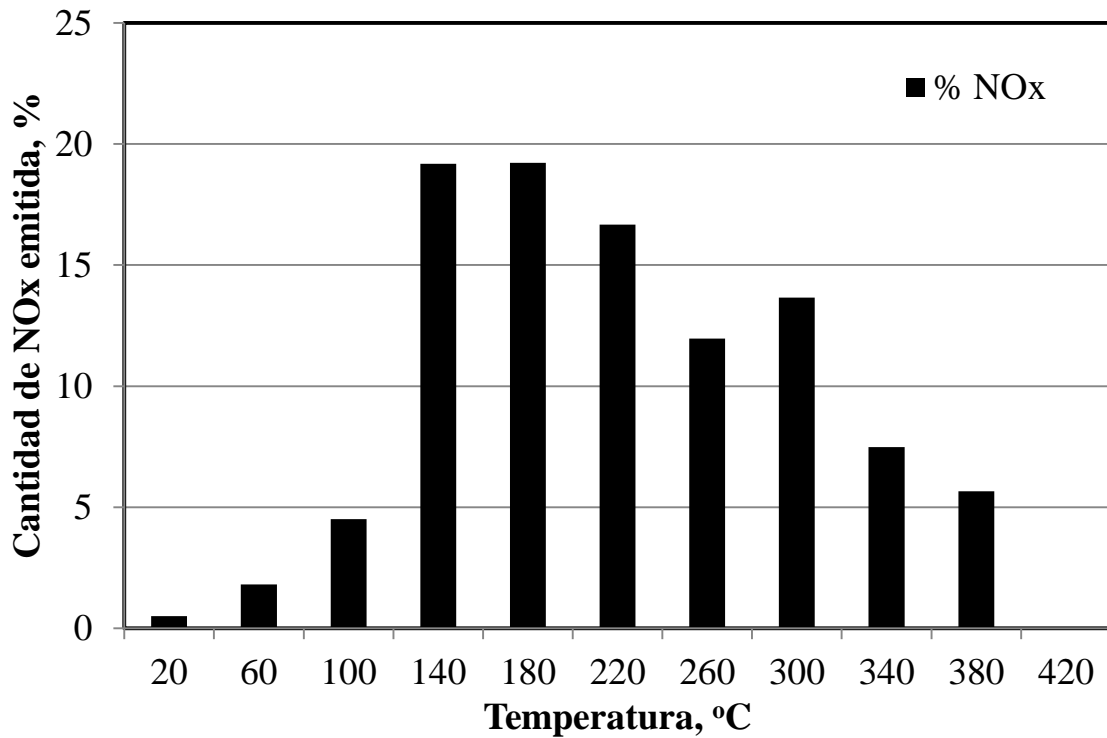


Figura 4. Distribución de emisiones NOx en ciclo de manejo MVEuro2 [4]

Estos estudios indican que los motores Diesel emiten NOx a baja temperatura por lo que es necesario obtener catalizadores que tengan alta actividad y selectividad a baja temperatura.

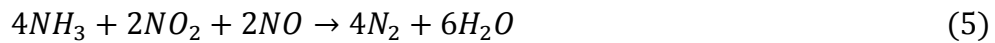
1.4 Reducción Catalítica Selectiva

La Reducción Catalítica Selectiva utilizando NH₃ fue descubierta por primera vez en 1957 [9]. Es una tecnología de control de emisiones que convierte los óxidos de nitrógeno (NOx) en nitrógeno molecular (N₂) y agua (H₂O) mediante el empleo de un catalizador aplicado en la salida de gases del motor [10]. Se han implementado sistemas de reducción de NOx para fuentes fijas (plantas de energía térmica, turbinas, en refinerías, hornos, plantas de residuos) con catalizadores de vanadio suportado en TiO₂, y con diferentes promotores (WO₃ y MoO₃), empleados en el recubrimiento (washcoat) de un monolito catalítico [11-12].

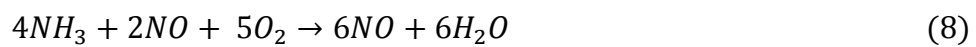
El sistema RCS-NO comprende varias reacciones posibles. Para un catalizador de Pt con exceso de oxígeno se han reportados varias reacciones [9]. Las Reacciones principales son las que reducen los NOx a N₂ [9, 12-13].



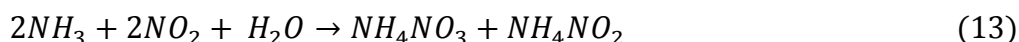
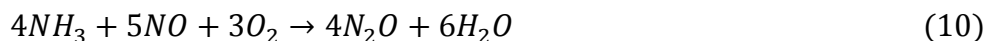
Otras reacciones que reducen NOx con NH₃ son:



Sin embargo, existen reacciones secundarias que pueden consumir el amoníaco [12-13]:



También existen reacciones secundarias que pueden conducir a productos no deseados como el N_2O o NH_4NO_3 [9, 12-13]:



A baja temperatura (100-250 °C) se ha reportado que las reacciones dominantes son las que reducen los NO_x (reacciones 1 y 2), también es posible que se puedan formar pequeñas cantidades de NH_4NO_3 (reacción 13) [9]. A temperaturas cercanas a 400° el NH_3 se empieza a oxidar (reacciones 3-6) y a descomponer (reacciones 7-9) [9]. A altas temperaturas (> 400 °C) la reacción es dominada por la oxidación de NH_3 [9].

A continuación se presenta un esquema de un comportamiento clásico de la RCS-NO [9].

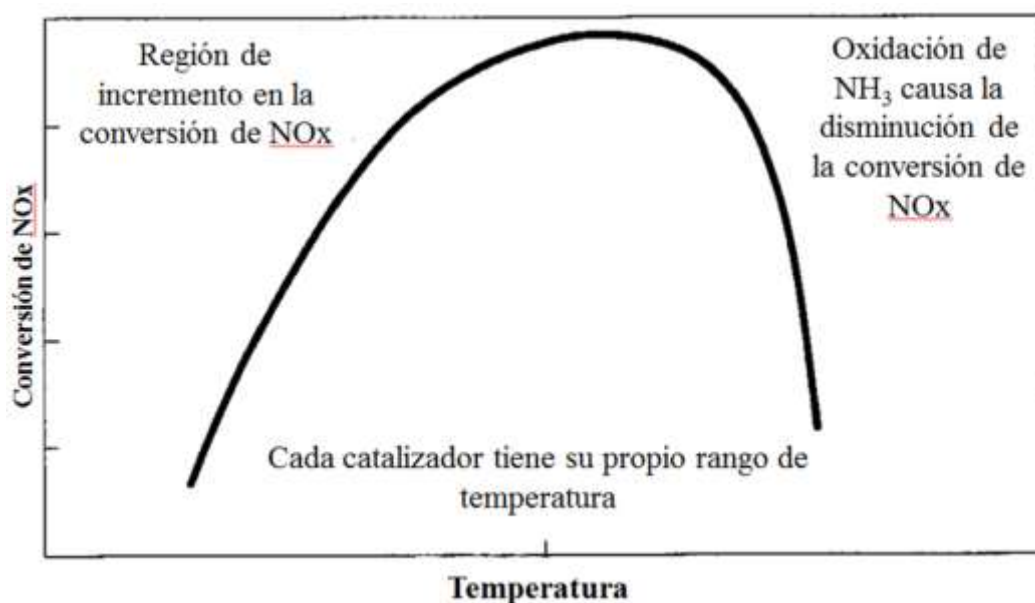


Figura 5. Esquema clásico de una RCS-NO

En la figura 5 se observa un esquema para la RCS. Se pueden observar 3 intervalos de temperatura. La primera es la curva de encendido de la reacción, la segunda es el rango de conversión máxima y la tercera es la caída en la conversión. Este esquema es una representación de lo que pasa en la RCS y las temperaturas de cada sección dependen de la termodinámica.

1.5 RCS-Urea para fuentes móviles

Actualmente se desarrollan tecnologías para la eliminación de NOx y su aplicación en vehículos (fuentes móviles), específicamente para tratar los gases de los motores diésel [12]. La RCS utilizando urea como precursor del agente reductor (NH₃) se considera como la vía más prometedora para disminuir las emisiones de NOx procedentes de los vehículos pesados, especialmente en camiones. Por razones de manejo, toxicidad y de seguridad, la urea es diluida en agua para las aplicaciones en los vehículos [14].

La Fig. 6 presenta un dispositivo utilizado para la tecnología de reducción de NOx a base de urea [2].

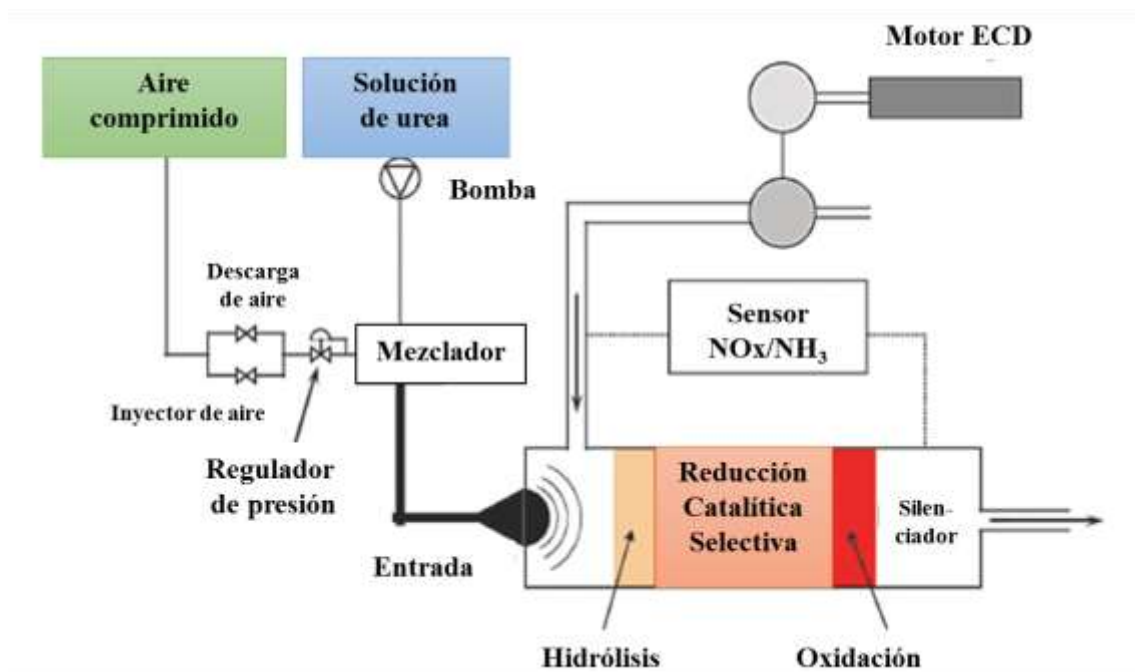
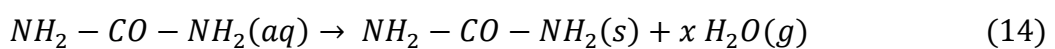


Figura 6. Configuración típica para la reducción de NOx de un motor Diesel de gran potencia utilizando urea como agente reductor

Es importante conocer el papel de la solución de urea en la RCS. Normalmente la solución de urea se inyecta en una zona de precalentado en los gases de escape del motor y se descompone en 3 pasos [13, 15]

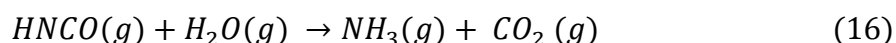
Evaporación del agua



Descomposición térmica

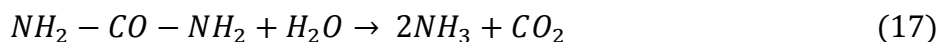


Hidrólisis



Los tres pasos corresponden a la descomposición global de la solución de urea:

Reacción global



La reacción global indica que 1 mol urea genera 2 moles de NH_3 , moles que reaccionan idealmente con el NO para formar N_2 [2].

Este sistema ha demostrado ser bastante bueno para reducir NO_x (hasta 80%) en camiones pesados (HD) en condiciones de conducción, incluso después de altos kilometrajes (200,000-300,000 km), aunado a que la actividad catalítica solo se redujo al 75-80% del valor inicial después de más de 500,000 km [16].

Las principales desventajas de esta tecnología es que necesita un sistema complejo de distribución y almacenaje de urea, así como la recarga de la urea (cada 4 o 5 recargas de combustible), el posible congelamiento de la solución de urea en países fríos, y el mantenimiento periódico del sistema de inyección [17]. La inyección de la urea debe ser a alta temperatura (>150 °C) para que pueda descomponerse a NH_3 , a baja temperatura se forman depósitos de urea en el sistema de inyección [13].

La RCS-NO es la tecnología utilizada actualmente en los vehículos Diesel, sin embargo hay un gran campo de investigación, uno de ellos son los catalizadores empleados, ya que como se ha visto, se requiere que los catalizadores tengan alta actividad a baja temperatura (el arranque del motor) y alta actividad en un amplio rango de temperatura.

En últimos años se han propuesto catalizadores de cobre basados en zeolitas naturales y sintéticas para la RCS-NO [10, 12, 18]. Los resultados obtenidos han demostrado alta actividad a baja temperatura, así como buena estabilidad hidrotérmica [10, 12, 18]. Sin embargo la atención ha estado centrada en las zeolitas sintéticas, dejando de lado a las naturales, lo que contribuye a una línea de investigación interesante. En el siguiente capítulo se discuten los catalizadores de cobre basados en zeolitas naturales y sintéticas.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Zeolitas

Las zeolitas son minerales formados por aluminosilicatos, la unidad fundamental es un complejo tetraédrico conformado por el catión Si^{4+} en coordinación tetraédrica con 4 oxígenos, el ion Al^{3+} coordina tetraédricamente así como octaédricamente con oxígeno en los silicatos afectando la composición y la estructura debido a la deficiencia de carga. La complejidad en las estructuras ocurre porque existen varias formas en las que los grupos tetraédricos pueden compartir los iones oxígeno formando canales y cavidades. Es decir, se forman diferentes estructuras tridimensionales tetraédricas $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ con anillos de 3, 4, 5, 6 miembros [19].

La sustitución de aluminio por silicio genera una deficiencia en la carga eléctrica que debe ser neutralizada localmente por la presencia de un ion positivo, generalmente por cationes alcalinos (sodio, potasio, litio y cesio) y por cationes alcalinotérreos (calcio, estroncio, bario y magnesio). Así mismo, están presentes moléculas de agua unidas a los cationes y a los grupos hidroxilo de la estructura [19-20].

Las zeolitas han sido extensamente estudiadas desde la década de los años 50 del siglo pasado. Actualmente la atención se ha centrado en las zeolitas sintéticas, sin embargo, existen grandes yacimientos de zeolitas de origen natural [20] y hay interés en su utilización en procesos industriales. Los usos más importantes de las zeolitas incluyen suavizado de agua, refinación de petróleo y gas, y tratamiento de aguas residuales, entre otros [20].

2.1.1 Zeolitas en la RCS

Las zeolitas naturales y sintéticas mezcladas con óxidos metálicos se utilizan para promover ciertas reacciones, una de ellas es la RCS de NO_x con NH_3 en presencia de oxígeno, cuyo objeto es tratar gases de escape de motor Diesel y gasolina operados en exceso de oxígeno [10, 18, 21-23].

Las zeolitas naturales que se han utilizados en la RCS son la clinoptilolita, ferrierita, mordenita y la chabazita mientras que las zeolitas sintéticas utilizadas son la Beta, Sigma-1, Nu-3, ZSM-5, SSZ-13, SSZ-16 y zeolita-Y [12,18, 21-24], modificadas con uno o más cationes metálicos para ser usadas como catalizador. Algunos metales utilizados son cobre, hierro y cobalto [12].

El descubrimiento de la excepcional actividad de los catalizadores de Cu-ZSM-5 para la descomposición de NO en 1986 por Iwamoto preparó el escenario para la investigación sobre las capacidades de los sistemas Cu-zeolita en la eliminación de NO_x [25]. Aunque se investigaron otros sistemas Cu-zeolita, el sistema Cu-ZSM-5 recibió la mayor parte de la atención debido a su alta actividad de reducción de NO_x en la RCS sobre un amplio rango de temperaturas, 200-400 °C [24].

Sin embargo, la principal desventaja de los catalizadores Cu-ZMS-5 es la ausencia de estabilidad hidrotérmica por encima de 700 °C, y en presencia de vapor de agua el catalizador se desactiva disminuyendo en gran medida su actividad [26]. La figura 7 muestra la actividad del catalizador Cu-ZSM-5 antes y después de un hidrotratamiento (envejecimiento) durante 3 horas (E1) y 7 horas (E2). Se observa que el catalizador fresco tiene alta actividad. Sin embargo, después del envejecimiento la conversión disminuyó en la región de baja temperatura (150-300 °C), después de 7 horas de hidrotratamiento disminuyó a 50 % su conversión inicial [24].

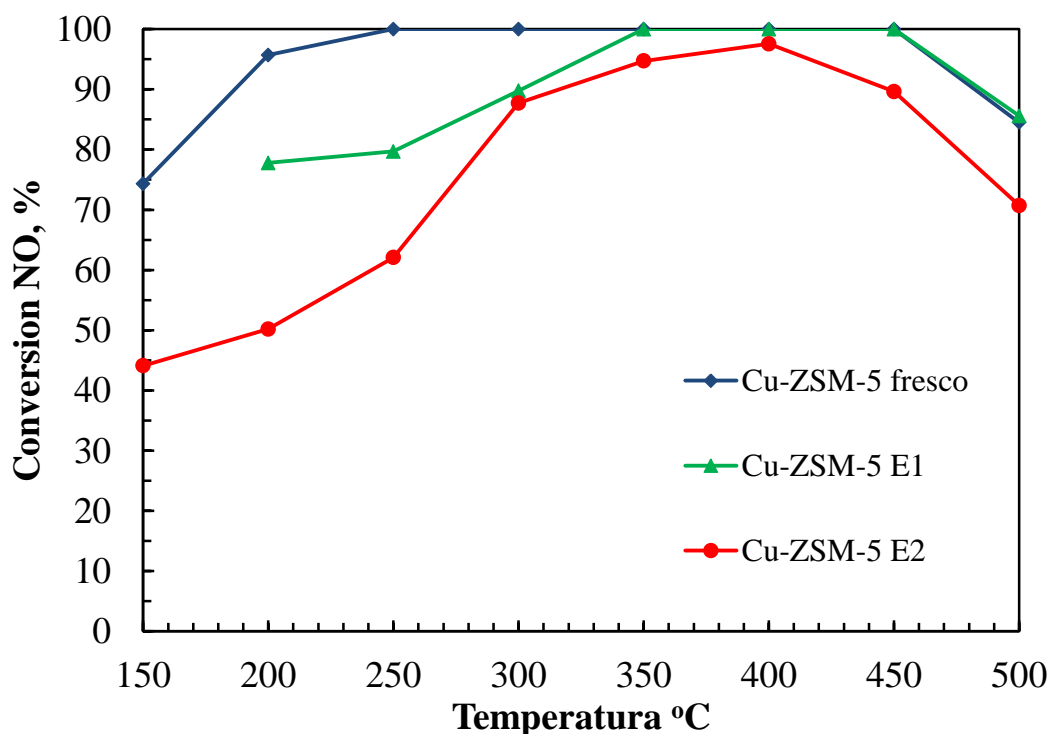


Figura 7. RCS-NO con catalizador Cu-SZM-5 fresco, envejecido por 3 horas (E1) y envejecido por 7 horas (E2) [24]

Se ha reportado que la zeolita ZSM-5 y la zeolita Beta son susceptibles a la desaluminación durante el envejecimiento hidrotérmico a alta temperatura resultando en una pérdida de acidez, así mismo ambas zeolitas son afectadas por hidrocarburos adsorbidos a baja temperatura, los cuales se oxidan conforme la temperatura aumenta, dañando térmicamente a los catalizadores [12]. Esto tiene un impacto negativo en el uso de la ZSM-5 para tratar gases de escape de vehículos debido a que en la combustión interna del motor se forma vapor de agua y a la cantidad de hidrocarburos que pueden ser adsorbidos durante el encendido del motor, así mismo los catalizadores son expuestos a altas temperaturas durante el ciclo de manejo [12, 24].

Debido a las desventajas de la zeolita SZM-5 se estudiaron otros sistemas metal-zeolita y se encontró que metales de transición intercambiados en zeolitas con estructura tipo CHA, zeolitas de poro pequeño, son mejores para la RCS de NO_x con NH₃, comparados con catalizadores de mayor tamaño de poro, además los catalizadores de poro pequeño demostraron una importante mejora en su actividad, especialmente a baja temperatura, así como alta selectividad a N₂ (baja formación de N₂O) y buena estabilidad hidrotérmica [12, 27-28].

Las zeolitas tipo CHA naturales y sintéticas utilizadas en la RCS-NH₃ son la Na-chabazita, la K-Chabazita, la SSZ-13, la SSZ-16 y la SSZ-62 [18, 24, 27-28]. La zeolita más estudiada ha sido la SSZ-13, mientras que su contraparte natural no ha sido estudiada en detalle lo que abre una oportunidad de investigación de este material y su actividad como catalizador de la RCS-NH₃.

2.2 Chabazita natural

La chabazita es una de las 41 zeolitas naturales que han sido identificadas y que se encuentran con la pureza y disponibilidad adecuadas para considerarse fuente natural explotable, se estima que hay varios cientos de miles de toneladas en minas de EU, Japón, Italia, Bulgaria, México, entre otros países. La chabazita es una de las primeras zeolitas en ser ampliamente estudiada por sus aplicaciones industriales y tecnológicas y principalmente por su capacidad de remover cationes metálicos (capacidad de intercambio iónico) [20]. La chabazita es potencialmente el más polarizante de todos los adsorbentes moleculares incluyendo los sintéticos, por lo que es una candidata ideal para aplicaciones en limpieza de gases [29].

La estructura de la chabazita comprende 2 anillos dobles de 6 miembros (D6R o prisma hexagonal) ordenados con capas de secuencia ABCABC, los D6R están compartidos por anillos de 4 miembros. El material contiene cavidades largas y elipsoidales, los cuales tienen dentro 6 aberturas formadas por anillos de 8 miembros [19].

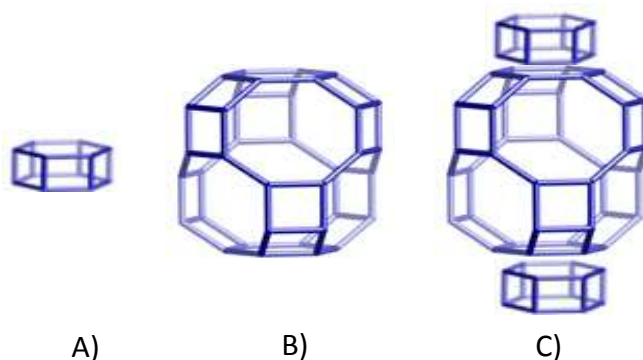


Figura 8. Zeolita Estructura tipo Chabazita, a) anillo doble con 6 miembros (prisma hexagonal), b) t-CHA, C) estructura completa

La Chabazita natural puede contener relaciones Si/Al de 15, 10 y 5. Se ha encontrado que el contenido de metales alcalinos varía entre 0.01- 6 % peso, sin embargo es posible reducir la cantidad de metales por medio de una solución de sal de amonio (nitrato, acetato cloruro, sulfato, entre otros) seguido de una calcinación a alta temperatura (600-750 °C) [10].

Los cristales de chabazita pura son bien conocidos, sin embargo en depósitos comercialmente explotables, como el de Arizona o Sinaloa, la chabazita natural esta mezclada con cantidades significativas de otras zeolitas (clinoptilolita, erionita y heulandita) y contaminantes silíceos (cuarzo) [18, 20, 29].

Se ha descubierto que la chabazita natural se reforma mediante una digestión caustica. Durante este proceso esencialmente toda la clinoptilolita y gran parte de la erionita se disuelven y recristalizan, obteniendo chabazita purificada. Ésta se asemeja a los componentes de la chabazita pura [30].

Este proceso de reformación química representa un método sencillo y rentable para transformar la zeolita natural en un material con pureza comparable con los mejores materiales sintéticos, pero con las características únicas de la chabazita [18, 29]. La mejora de la Chabazita natural podría aumentar de manera importante su inclusión en muchos procesos industriales.

2.2.1 Chabazita natural en la RCS-NH₃

Existen pocos estudios sobre la chabazita natural como catalizador en la RCS-NH₃, y de los pocos estudios realizados se encontró que la chabazita intercambiada con cobre reduce el NO en 100%, teniendo una alta estabilidad hidrotérmica después de haber sido sometida a envejecimiento hidrotérmico [10,18].

La chabazita Bowie ha sido propuesta para tratar los gases de los motores diésel. Su preparación requiere de un lavado con una solución de amoníaco (acetato, sulfato, carbonato, cloruro y combinaciones de estos), comúnmente se usa el nitrato de amonio. Esto disminuye el contenido de metales alcalinos hasta a un 0.05 % peso.

A continuación se realiza un intercambio iónico con cobre y se calcina, también se pueden realizar varios intercambios antes de calcinar [10, 18].

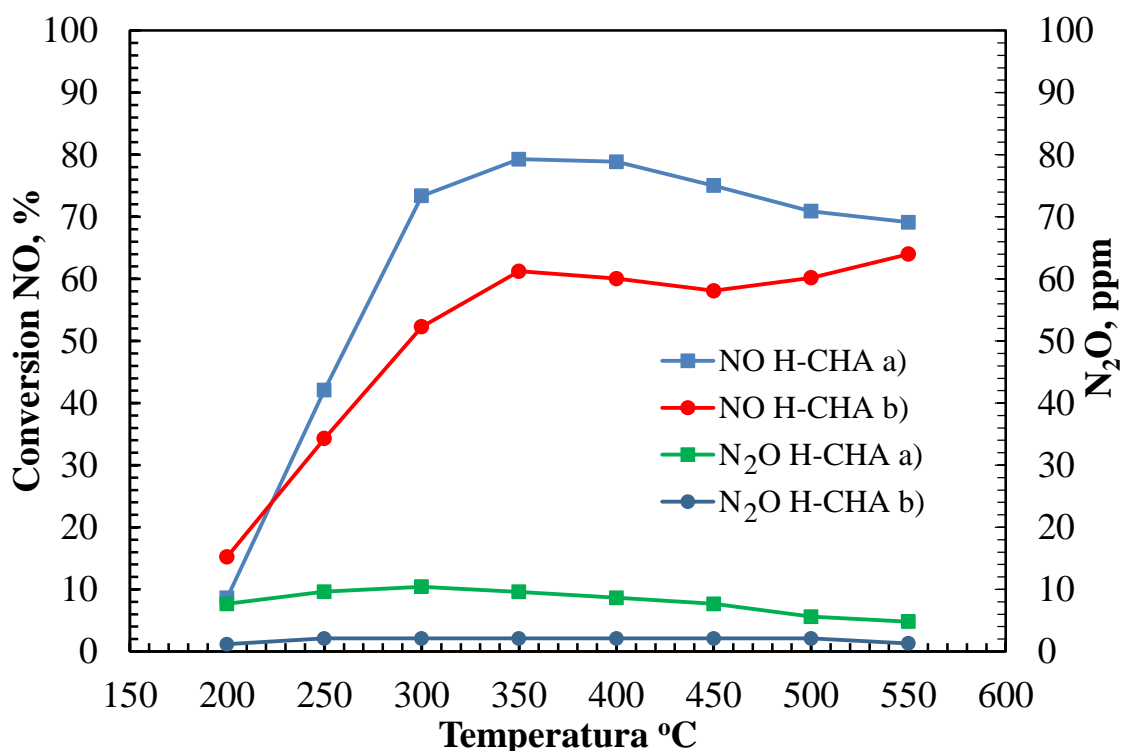


Figura 9. RCS-NO y formación de N₂O en función de la temperatura sobre catalizador H-CHA fresco, (a) polvo y (b) catalizador revestido [18]

Günter y col. [18] evaluaron catalizadores de Cu-Chabazita natural. Primero evaluaron la actividad de la chabazita natural sin ningún tipo de tratamiento (ni lavado ni intercambio con Cu) y encontraron que la zeolita no muestra una conversión significativa en la reducción de NO_x dentro de la ventana de temperatura estudiada (200-550 °C). Después realizaron un lavado a la zeolita, denominada H-CHA y se evaluó el

catalizador en polvo y se obtuvieron conversiones de 70% a 300 °C, y de 79% entre 350 y 400 °C, con emisiones de N₂O <10 ppm. También evaluaron catalizadores añadidos como revestimiento en monolitos y se obtuvieron conversiones mayores de 50 % entre 300-550 °C, mientras que las emisiones de N₂O fueron menores a 5 ppm.

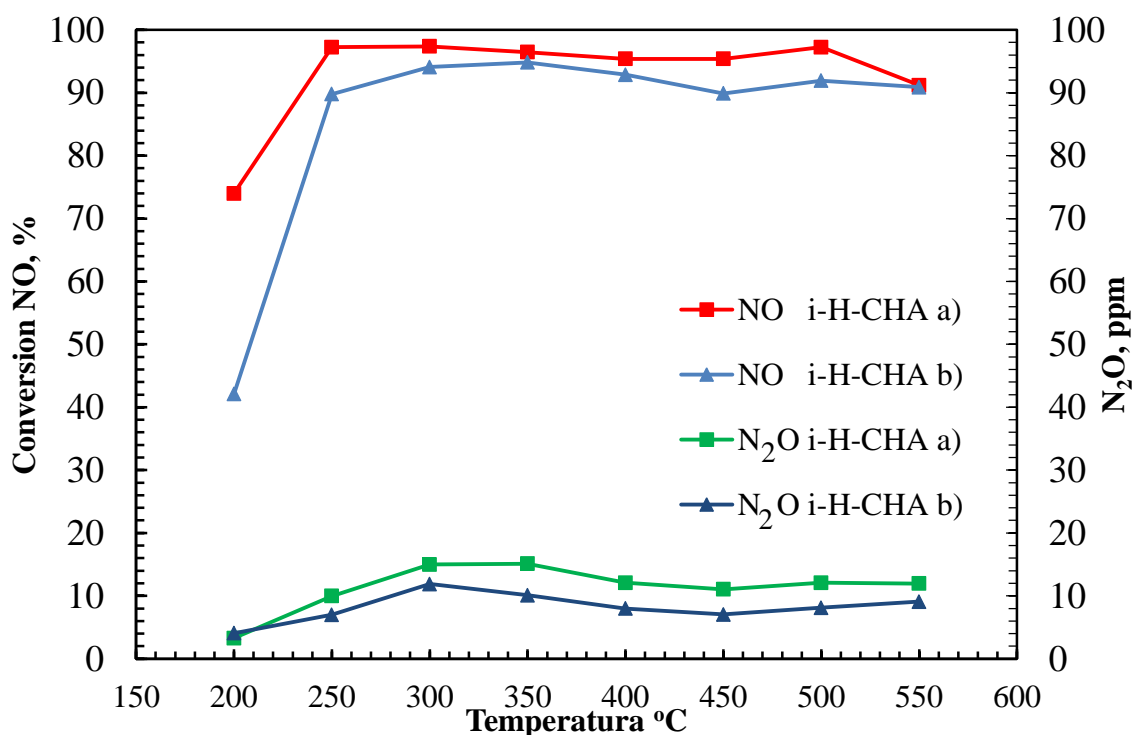


Figura 10. RCS-NO y formación de N₂O en función de la temperatura sobre catalizadores revestidos i-H-CHA a) 30,000h⁻¹, b) 51,000h⁻¹[18]

Cuando se realizó el intercambio con cobre, utilizando el método de impregnación incipiente, (i-H-CHA) se obtuvieron catalizadores revestidos con 2% peso de cobre y fueron evaluados a diferentes velocidades espaciales (GHSV). A 51,000 h⁻¹ la conversión fue de 42 % a 200 °C. A partir de 250 °C y hasta 550 °C la conversión se mantuvo alrededor del 90% mientras que las emisiones de N₂O fueron menores a 10 ppm. A 30,000 h⁻¹ aumentó la conversión siendo 74 % a 200 °C. A partir de 250 y hasta 500 °C se obtuvo conversión casi completa. A 550 °C la conversión disminuyó a 91 % debido al consumo excesivo de NH₃ mientras que la formación de N₂O no supero las 17 ppm.

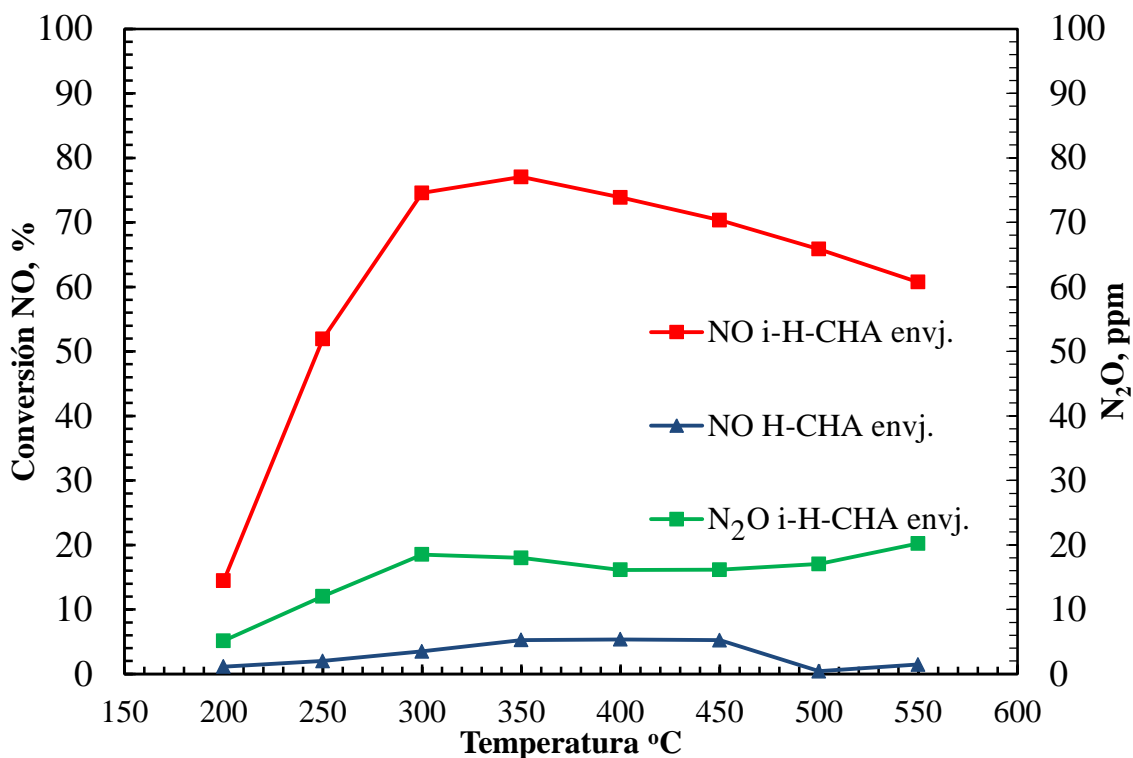


Figura 11. Conversión de NO y formación de N₂O en función de la temperatura sobre catalizadores envejecidos H-CHA y i-HCHA GHSV: 51,000h⁻¹[18]

Para medir la estabilidad hidrotérmica el soporte y los catalizadores fueron expuestos a un envejecimiento en 10% H₂O/aire a 750 °C durante 6 horas. Se encontró que la H-CHA tiene baja estabilidad hidrotérmica ya que la actividad se perdió totalmente. Esto se atribuyó al colapso de la estructura de la CHA durante el envejecimiento hidrotérmico. Sin embargo la adición de cobre en la H-CHA resultó en un incremento notable en la estabilidad, ya que solo hubo una ligera disminución en la conversión, particularmente a baja temperatura. A 250 °C la conversión fue de 50 %, mientras que la máxima conversión fue de 77 % a 350 °C. Por otro lado, la formación de N₂O se mantuvo alrededor de 20 ppm.

Otro estudio fue realizado por Bull y col. [10] utilizando chabazita natural (K-Chabazita) proveniente de Bowie, Arizona, la cual es muy pura. El método de preparación utilizado consistió en llevar la zeolita a la forma NH₄⁺ con nitrato de amonio, para eliminar metales alcalinos. Después la muestra se calcino a 540 °C, seguido de un intercambio con cobre. El catalizador obtenido se denominó CuNatCHA, y contenía 7 % peso de CuO.

Se evaluó el catalizador CuNatCHA con las siguientes condiciones de reacción: 500 ppm NO, 500 ppm de NH₃, 10 % O₂, 5% H₂O y N₂ en balance. SV 80,000 h⁻¹, entre

200 °C y 450 °C. Los resultados muestran alta actividad con conversiones mayores a 50 % a 200 °C, después de 250 °C la conversión fue de 90 %. La conversión máxima fue de 97 % obtenida en 300 °C después la conversión tuvo una ligera disminución a 95% en 450 °C. Por otro lado la formación de N₂O fue menor a 5 ppm.

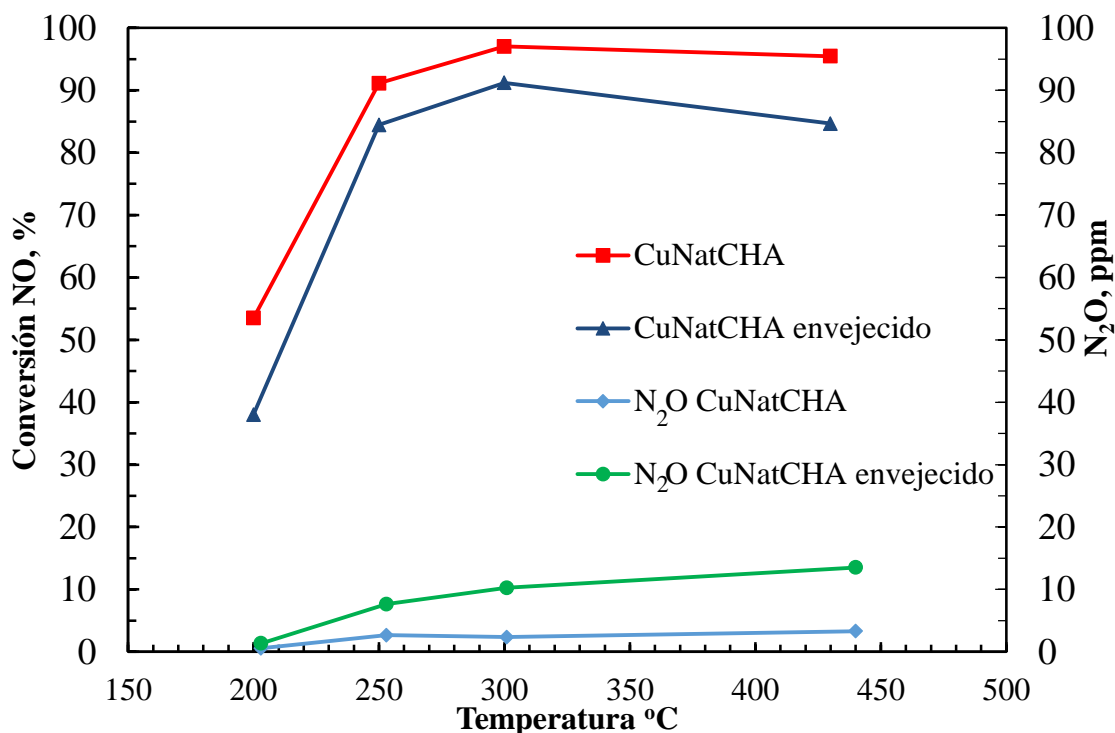


Figura 12. RCS-NO y formación de N₂O en función de la temperatura sobre catalizador CuNatCHA fresco y envejecido [10]

Después de obtener estos resultados el catalizador fue sometido a un envejecimiento hidrotérmico en una mezcla de gases de 10% H₂O a 750 °C durante 25 horas. El efecto del envejecimiento se muestra en la figura 12, se observa que la conversión a 200 °C se redujo a 40% mientras que la máxima conversión fue de 91 % a 300 °C. Por otro lado, la formación de N₂O aumentó ligeramente pero se mantuvo por debajo de 15 ppm.

Los catalizadores de cobre intercambiado en chabazita natural mostraron alta conversión de NO, gran estabilidad hidrotérmica, alta selectividad a N₂ y baja formación de N₂O, sin embargo la atención se ha centrado en las zeolitas sintéticas, por lo que se revisó en la literatura el comportamiento de la zeolita sintética tipo CHA, la zeolita sintética SSZ-13.

2.3 SSZ-13 en la RCS-NO

De las zeolitas sintéticas tipo CHA, la más estudiada para la RCS-NO es la SSZ-13. Su síntesis fue propuesta por Zones [31]. El cobre es el metal más empleado para sintetizar catalizadores Cu-SSZ-13, estos catalizadores presentan alta actividad en la descomposición de NO a baja temperatura y una estabilidad hidrotérmica mejorada respecto a otros sistemas Cu-Zeolita [12]

Fickel y col. [24] sintetizaron zeolita SSZ-13 con diferentes relaciones Si/Al y las intercambiaron con cobre. Los datos se presentan en la tabla 2. Las condiciones de reacción fueron: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 10 % O₂ y balance N₂. La velocidad espacial fue 42,500 ml/(h g_{cat}).

Tabla 2. Composición de zeolitas SSZ-13 [24]

<i>Muestra</i>	<i>SiO₂/Al₂O₃</i>	<i>% Cu p/p</i>	<i>Cu/Al</i>
Cu-2.9-SSZ-13	18	2.9	0.18
Cu-3.6-SSZ-13	12	3.68	0.28
Cu-4.3-SSZ-13	12	4.39	0.35

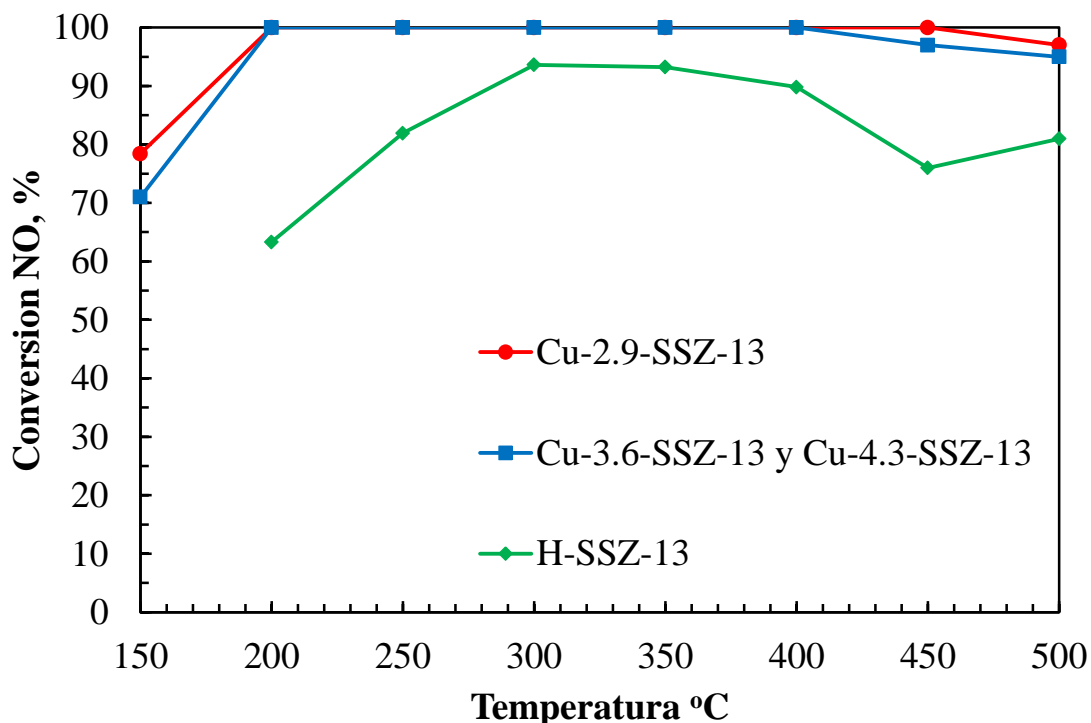


Figura 13. RCS-NO en función de la temperatura sobre catalizadores frescos H-SSZ-13, Cu-2.9-SSZ-13, Cu-3.6-SSZ-13 y Cu-4.3-SSZ-13[24]

Para observar el efecto de la adición del cobre evaluaron la zeolita SSZ-13 en su forma protónica (H-SSZ-13) y observaron baja actividad catalítica. La conversión fue de alrededor del 60% a 200 °C y el máximo de conversión fue de 93 % a 300 °C, disminuyendo rápidamente a temperaturas superiores a 400 °C.

Como se muestra en la Figura 13, la actividad catalítica mejora en gran medida cuando el cobre se intercambi6 en la zeolita. La conversi6n de NO a 200 °C alcanz6 98 % para todas las muestras (con los 3 contenidos de cobre), y entre 250 y 500 °C se alcanz6 el 100 % de conversi6n de NO. En estos estudios no se report6 formaci6n de N₂O.

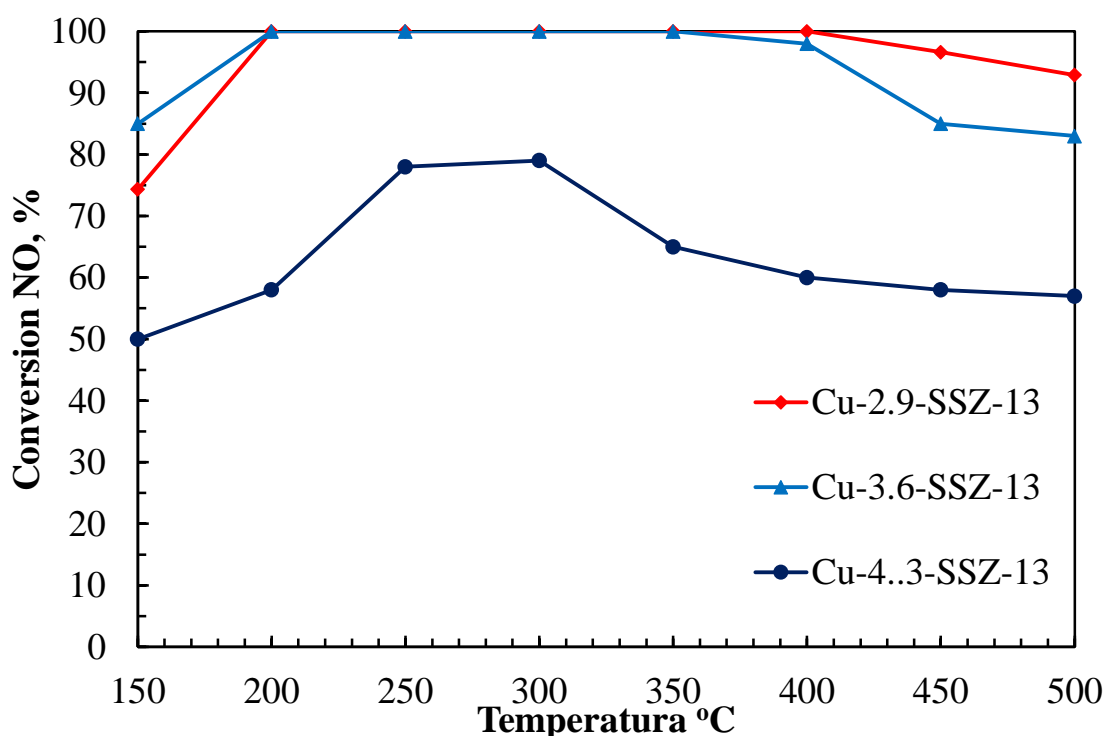


Figura 14. RCS-NO en funci6n de la temperatura sobre catalizadores Cu-2.9-SSZ-13, Cu-3.6-SSZ-13 y Cu-4.3-SSZ-13 envejecidos [24].

Los catalizadores Cu-SSZ-13 se sometieron a envejecimiento en una mezcla de gases con 5 % H₂O, 10% O₂ en balance N₂ a 750 °C durante 7 horas. Para el catalizador Cu-2.9-SSZ-13 los resultados muestran una ligera disminuci6n en la conversi6n, que fue de 75 % a 150 °C, mientras que en el rango de 200-400 °C se obtuvo conversi6n completa, mostrando la alta estabilidad hidrot6rmica del catalizador. Para los 500 °C la conversi6n disminuy6 hasta el 90%. En el caso del catalizador Cu-3.6-SSZ-13 los resultados mostraron un aumento a 85% en la conversi6n a temperatura baja (150 °C), mientras que la conversi6n fue completa en el rango de 200-350 °C, para despu6s disminuir hasta llegar a 83 % a los 500 °C.

El catalizador Cu-4.3-SSZ-13 fue el más afectado por el envejecimiento, su conversión disminuyó significativamente en todo el rango de temperatura de operación. La conversión máxima fue de 80 % en el rango de 250-300 °C. Esto sugiere que el contenido metálico está relacionado con la estabilidad del catalizador debido a que se observó que para cantidades altas de cobre la estabilidad hidrotérmica disminuye considerablemente. Para estos experimentos no se reportó formación de N₂O.

Otro estudio de catalizadores con cobre soportados en zeolitas sintéticas tipo CHA para RCS de NO fue reportada por Andersen en una patente [12], los catalizadores fueron sintetizados con zeolita SSZ-13 comercial con 3% de Cu peso, denominados Cu-SSZ-13. Las condiciones de reacción fueron: 350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 4.5% H₂O, 4.5% CO₂ y N₂ en balance. GHSV 30,000 h⁻¹, en un rango de temperatura de 150 a 550 °C.

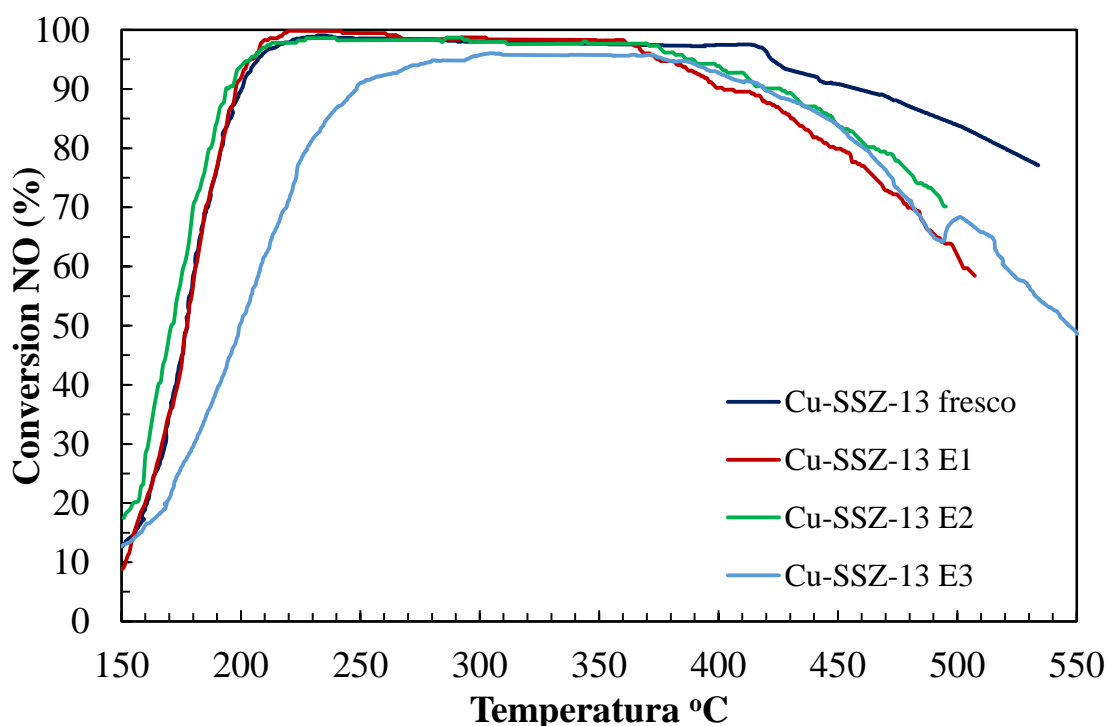


Figura 15. RCS-NO para el catalizador Cu-SSZ-13 fresco y catalizadores envejecidos E1, E2 y E3 [12]

Los resultados muestran que hay actividad a partir de los 150 °C. A los 200 °C la conversión fue de 90%, entre 200 y 420 °C la conversión fue mayor a 95%, para después disminuir considerablemente hasta 78 % a 530 °C. Los autores no reportaron formación de N₂O.

La tabla 3 muestra las condiciones y el tipo de envejecimiento para determinar la estabilidad hidrotérmica de los catalizadores, cada uno con condiciones más severas que el anterior.

Tabla 3. Tipos de envejecimiento para el catalizador Cu-SSZ-13

<i>Envejecimiento</i>	<i>Mezcla de gases</i>	<i>Temperatura, °C</i>	<i>Tiempo, h</i>
E1	4.5 % H ₂ O/aire	750	24
E2	4.5 % H ₂ O/aire	900	1
E3	4.5 % H ₂ O/aire	900	3

Los catalizadores con envejecimiento E1 y E2 mostraron la misma actividad que el catalizador fresco, aunque se redujo en 50 °C el intervalo de temperatura donde se obtuvo la mayor conversión, el cual fue de 200-370 °C. El catalizador envejecido por el método E3 mostro una ligera disminución en su actividad, obteniendo una conversión de 90% a 250 °C, la conversión máxima fue de 95% a 370 °C, para después disminuir a 50% en 550 °C. En estos experimentos se reportó formación de N₂O menor a 15 ppm.

2.4 Cobre en Chabazita

En los estudios presentados en esta sección se nota la importancia de la adición de cobre en las zeolitas, por lo que es importante investigar su papel en las zeolitas.

Estudios reportan [32] los sitios de intercambio del cobre, la figura 16 muestra que los cobres se encuentran en la parte superior de los anillos de seis miembros y en la parte superior e inferior de la caja formada por los anillos de ocho miembros . Además se encontró que la estabilidad hidrotérmica de la SSZ-13 aumenta significativamente cuando se intercambia cobre comparada con la forma protónica NH₄/H⁺-SSZ-13 [32].

Otra teoría menciona que existen 2 sitios de intercambio para las especies aisladas de Cu²⁺, el sitio I se encuentre en el anillo de seis miembros que se encuentra en la parte superior e inferior de la estructura y el sitio IV se encuentra dentro de la cavidad formada por los 3 anillos de 4 miembros en la estructura CHA.

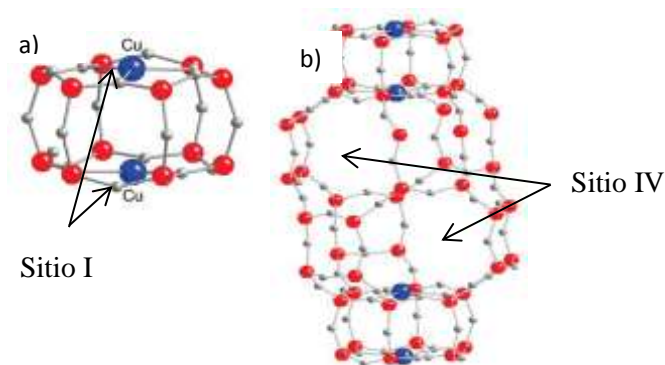


Figura 16. Localización de cobre en la SSZ-13, a) anillo de seis miembros y b) estructura completa [32]

Otro trabajo reporta que la actividad a baja temperatura de los catalizadores Cu-CHA se debe al carácter único de la estructura de zeolita que permite sólo la presencia de un tipo de especie de cobre, Cu^{2+} mononuclear [33]. Estas especies Cu^{2+} parecen ser los sitios activos para la RCS y se detectan antes y después de reacción, así como en condiciones de reacción (in situ) [33].

Bull y col. [27], antes de realizar experimentos de reacción de reducción de NO_x , calcinaron sus catalizadores en aire a 640°C . Esta calcinación inicial permite "activar" la zeolita, moviendo los iones de cobre a lugares de mayor actividad dentro de la zeolita [32].

En otro trabajo se ha observado que el cobre aparentemente puede exceder el intercambio permitido por los sitios de intercambio de la estructura de la zeolita. Se ha encontrado que beneficia el cobre no intercambiado en forma de sal, por ejemplo CuSO_4 , después de la calcinación la sal se descompone en cobre libre o cobre soluble y este cobre libre es tanto activo como selectivo, resultando en baja formación de N_2O en pruebas con NO_x . Inesperadamente, este cobre libre ha dado mayor estabilidad a catalizadores sometidos a envejecimientos a temperaturas por arriba de 800°C [10].

La ubicación preferida de cationes de cobre dentro de la estructura de la zeolita es importante para entender el estado de oxidación, la geometría de coordinación, y la actividad de los cationes de cobre y por lo tanto ayuda en la explicación del mecanismo por el cual estas zeolitas actúan como catalizadores en la RCS [32]

En este capítulo se ha observado la importancia de la adición de cobre en la zeolita tipo CHA, el aumento en la actividad con el intercambio de cobre así como la gran estabilidad hidrotérmica y se han indicado las especies de cobre y su localización en la

zeolita. Sin embargo, la mayoría de los estudios se realizaron en zeolitas sintéticas por lo que es importante realizar estudios sobre catalizadores de cobre con chabazita natural, por lo que se plantearon los siguientes objetivos para este trabajo.

2.5 Hipótesis

Un catalizador compuesto por CuO_x intercambiado en una zeolita natural que contiene chabazita podría ser activo para la reducción de NO con NH_3 en presencia de O_2 y esta actividad catalítica podría ser similar a la obtenida en catalizadores con chabazita sintética.

Con base en el análisis se planteó el objetivo principal y los objetivos particulares de este trabajo de investigación

2.6 Objetivo

- Determinar el potencial de los catalizadores Cu-CHA para la Reducción Catalítica Selectiva de óxidos de nitrógeno con NH_3 como agente reductor

2.6.1 Objetivos particulares

- Determinar el efecto de la cantidad de cobre en los catalizador Cu-CHA
- Determinar el comportamiento del NH_3 durante la RCS
- Determinar el efecto del vapor de agua durante la RCS
- Identificar las especies activas de cobre en la RCS

Capítulo 3. Metodología

3.1 Síntesis de catalizadores

Se utilizó chabazita natural AZLB-Na de Bowie Arizona (St. Cloud). La chabazita natural sin ninguna modificación se denominó CHAnat. Su composición es: 68.1 % de SiO₂, 18.59 % de Al₂O₃, 0.27 % de CaO, 0.75 % de MgO, 8.32 % de Na₂O, 1.12 % de K₂O y 2.84 % de Fe₂O₃ (% en peso), con una relación Si/Al de ~3.5. Para remover los iones de los metales alcalinos presentes se pusieron en contacto 5 g de la chabazita con 1 L de agua desionizada y se agitó por 30 min a temperatura ambiente. La mezcla se dejó en reposo por 12 h y después fue decantada. Se le adicionó 1 L de agua desionizada al sólido y se agitó a ebullición por 3 h, se dejó enfriar y reposar por 12 h y después se filtró. La muestra obtenida se denominó CHAlav.

Para hacer el intercambio iónico primero se adicionó 1 L de una solución 0.1 N de NaNO₃ (J. T. Baker) al sólido y se agitó a temperatura ambiente por 12 h. La suspensión se filtró y el sólido se lavó con 0.25 L de una solución 0.1 N de NaNO₃, posteriormente se adicionó 1 L de una solución 5.63×10^{-4} M de Cu (CH₃COO)₂ y se agitó a temperatura ambiente por 12 h. Se filtró y lavo el sólido con 250 ml de agua desionizada. El sólido se secó a 110 °C por 3 h y se calcinó a 600 °C por 3 h. Los catalizadores fueron tamizados con una malla 100/120 y guardados en un desecador hasta su uso. Con esta metodología fueron obtenidos los catalizadores con 1.3 % peso de Cu-CHA. La concentración de Cu (CH₃COO)₂ en la solución se varió según el contenido metálico requerido (1.3, 2.8 y 6.5 % de Cu).

3.2 Absorción Atómica

El contenido de Cu se determinó por absorción atómica en un equipo AA Varian 80. El procedimiento experimental implicó la disolución de 50 mg de cada catalizador en 20 ml de una solución de agua regia 3:1 y 20 ml de una solución de HF al 10 % vol. Se dejaron en reposo durante 48 horas para después tomar 10 ml que se aforaron a 100 ml con agua desionizada. Se determinó la cantidad de metal empleando la lámpara específica para medir Cu a la longitud de onda requerida.

3.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) se determinó utilizando un equipo Bruker D8, completamente automatizado, empleando la línea CuK α ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$) en un intervalo de barrido de 4° - 50° (2θ).

3.4 Espectrometría UV-Vis

Las especies de Cu en los catalizadores frescos y en los catalizadores después de la RCS-NO fueron identificadas por UV-Vis ex-situ (Cary 5000 (Agilent)) bajo condiciones ambientales. El rango estudiado fue 200-2500 nm con 1 nm de resolución, y una rapidez de 600 nm/min. Se utilizó la función de Kubelka-Munk, F(R).

3.5 H₂-TPR

Los catalizadores fueron analizados antes de reacción, siendo la masa de catalizador o de estándares de 25 mg. La composición del gas reductor fue 10% de H₂ en balance de Ar. El flujo de gas utilizado en todas las pruebas fue 25 cm³/min. La velocidad de calentamiento fue 10 °C/min. Se determinó la reducción por medio de un detector de conductividad térmica integrado al equipo ISM RIG-100, La temperatura y corriente del detector fueron 100 °C y 100 mV respectivamente. Antes de efectuar el TPR los catalizadores fueron secados a 150°C por una hora en flujo de 30 cm³/min de N₂.

3.6 NH₃-TPD

Equipo Almatira Instruments AMI-90. Masa de material 100 mg. pretratamiento de la muestra a 450 °C, 1 hora en un flujo de He a 35 cm³/min se enfrió a 60 °C en flujo de He saturación con NH₃ por 30 minutos a 35 cm³/min NH₃-He al 5 % en mol de NH₃.

La limpieza se hizo a 60 °C por 60 minutos en He a 50 cm³/min. El TPD se llevó de 60 °C a 500 °C a 10 °C/min con He a 50 cm³/min y el flujo de salida se analizó con un detector de conductividad térmica (TCD).

3.7 Evaluación catalítica

La evaluación catalítica en la RCS-NO con NH₃ se realizó en un reactor tubular. Se utilizaron 150 mg de catalizador y un flujo de 300 cm³/min (GHSV \sim 80,000 h⁻¹). La mezcla de alimentación contenía 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 2.5 % de O₂, balance N₂. La temperatura de reacción se incrementó desde 25 hasta 600 °C a 4

°C/min. Los productos fueron analizados usando cromatografía de gases (Shimadzu GC 12A) en línea con un FTIR (Bruker Tensor 27), y un analizador de NOx por quimioluminiscencia (CLD 70S ECO PHYSICS). La conversión de NO se determinó por medio de la ecuación 18.

$$\%NO = \frac{NO_{ent} - NO_{sal}}{NO_{ent}} * 100\% \quad (18)$$

3.8 Prueba de desactivación

La prueba de desactivación se realizó bajo las mismas condiciones que la evaluación catalítica, la temperatura de reacción se incrementó desde 25 hasta 150 ° C y se mantuvo constante por 45 min. Para después incrementar a 350 °C y se mantuvo constante por 24 horas. Las primeras 4 horas la mezcla de gases no contenía vapor de agua. Después se inyectó 5 % de vapor de agua durante 16 horas y se suspendió el flujo de agua las últimas 4 horas.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

4.1 Preparación de catalizadores Cu-Chabazita

Por medio de absorción atómica se determinó que la relación másica Si/Al es de ~4.5 para la CHAnat y la CHAlav. En la literatura se menciona que la relación Si/Al es de 3.1 [18], lo que exhibe la variabilidad en la composición del material natural Al ser una zeolita natural su composición puede variar en gran medida. Otro elemento detectado en la zeolita natural fue el Hierro (Fe). Después del lavado la cantidad de hierro disminuyó ligeramente en 10 %, aunque siguió presente de manera considerable, (~3 %).

Se sintetizaron 3 catalizadores con diferentes contenidos de cobre, en la tabla 4 se presentan las relaciones para cada catalizador. También se sintetizó un catalizador con 9 % de cobre sin embargo no fue probado en reacción.

Tabla 4. Contenido metálico obtenido en los catalizadores Cu-CHA

Catalizador	% Cu p/p	% Fe p/p	Si/Al	Cu/Al
CHAnat	---	3.27	4.68	---
CHAlav	---	2.96	4.65	---
1.3-Cu-CHA	1.38	2.81	4.62	0.22
2.8-Cu-CHA	2.87	2.83	4.46	0.51
6.5-Cu-CHA	6.48	2.82	4.56	1.15

La capacidad de intercambio para este material se puede inferir si se toma en cuenta que por cada dos cargas (-) generadas por la presencia de Al se pueden intercambiar una especie Cu^{2+} , entonces la capacidad de intercambio es cuando la relación Cu/Al es 0.5 y esto se obtuvo con 2.8 % en peso de cobre en la zeolita

Con objeto de sistematizar el procedimiento para controlar el intercambio de cobre en chabazita, se realizó el siguiente gráfico donde se observa la relación entre la concentración molar inicial y el porcentaje de cobre obtenido durante la síntesis de los catalizadores Cu-CHA.

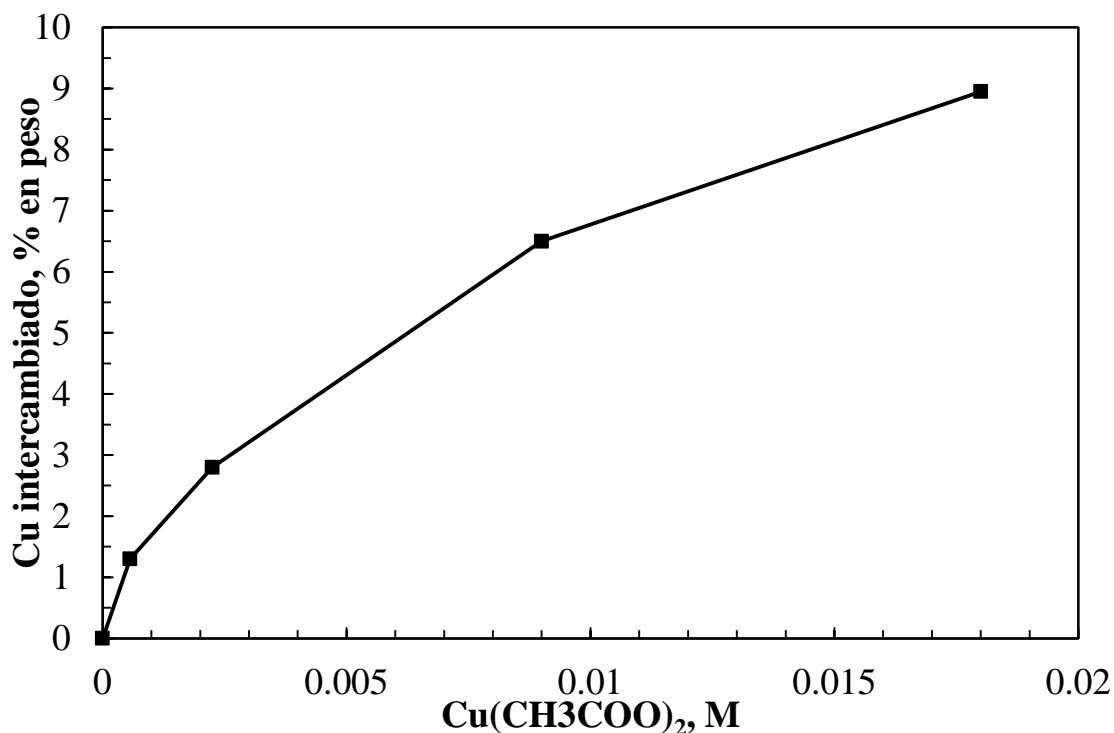


Figura 17. Contenido de cobre en la zeolita en función de la concentración de acetato de cobre

Se obtuvo una relación entre la concentración de acetato de cobre con el intercambio de Cu en peso para 5 gramos de la zeolita natural. Con esta relación se pueden sintetizar catalizadores con el porcentaje de cobre deseado.

4.2 Caracterización de catalizadores Cu-CHA

4.2.1 Difracción de rayos X

El análisis por difracción de rayos X indica que la chabazita natural contiene tres zeolitas (Chabazita, Clinoptilolita y Erionita), lo que concuerda con trabajos reportados anteriormente [18, 20, 29]. Además se identificaron y se asignaron las difracciones para cada zeolita (figura 18). Las reflexiones con mayor intensidad son las de la chabazita. Se identificaron sus picos característicos en los planos (211) y (401) que aparecen en 20.5° y 30.5° (2θ) (JPCDS-34-0137) [20].

Se observa que el lavado modifica la estructura de la zeolita debido a la remoción de metales, el reemplazo de Na y también por otra posible transformación de fase durante el proceso [18]. Esto explica la disminución de la intensidad de los picos de la clinoptilolita en 9.8°, 29.5° y 29.8° (2θ).

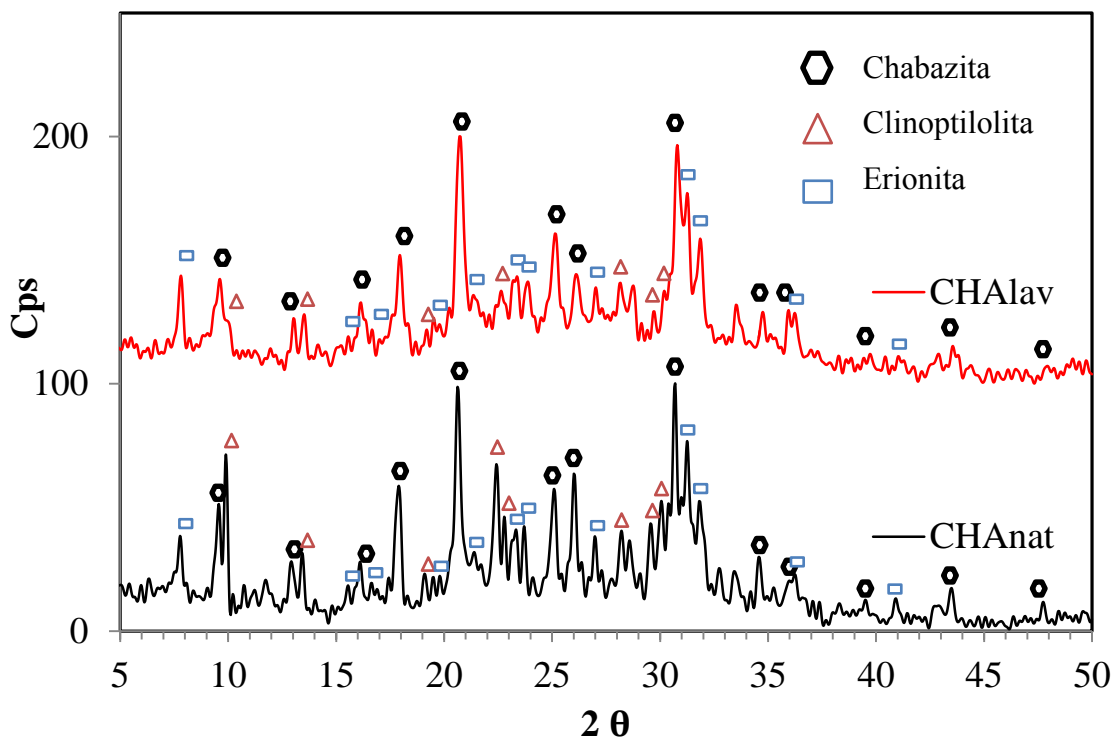


Figura 18. Difracción de Rayos X (DRX) de CHAnat y CHAlav.

Se calculó el porcentaje de cristalinidad de cada zeolita respecto a su patrón de difracción, mediante el método descrito por Szostak [34]. En el cual se normalizan las intensidades del patrón de difracción, después se le asignan las difracciones para cada zeolita basados en su patrón de difracción, seguido se suman las intensidades de cada zeolita y se comparan con las intensidades del patrón de difracción para cada zeolita.

Tabla 5. Cristalinidad de zeolitas

Zeolita	% Cristalinidad	
	CHAnat	CHAlav
Chabazita	89.79	84.75
Clinoptilolita	84.95	57.01
Erionita	40.47	43.34

Los resultados indican que después del lavado la estructura principal en el material es la chabazita, mientras que la clinoptilolita disminuye y la erionita no se ve modificada, aunque su contenido es bajo.

En el patrón de difracción no se observan las difracciones del Fe debido a su bajo contenido y posiblemente las difracciones de las 3 zeolitas eclipsan sus difracciones.

4.2.2 Espectrofotometría UV-Vis

En la Figura 19 se muestra el espectro de UV-Vis de los catalizadores Cu-CHA frescos, la banda entre 206-283 nm fue asignada a la transferencia de carga del $\text{CHA-Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, la señal a 250 nm ha sido relacionada con la formación de partículas aisladas de CuO [36-38], o con iones aislados Cu^{2+} en catalizadores Cu-SSZ-13 [39], por otro lado las señales a 360 y 440 nm atribuidas a los complejos de O-Cu-O y Cu-O-Cu [38-39]. El pico a 520 nm corresponde al plasmón de superficie de Cu, y la banda entre 600-845 nm corresponde a la transición d-d del Cu^{2+} [40].

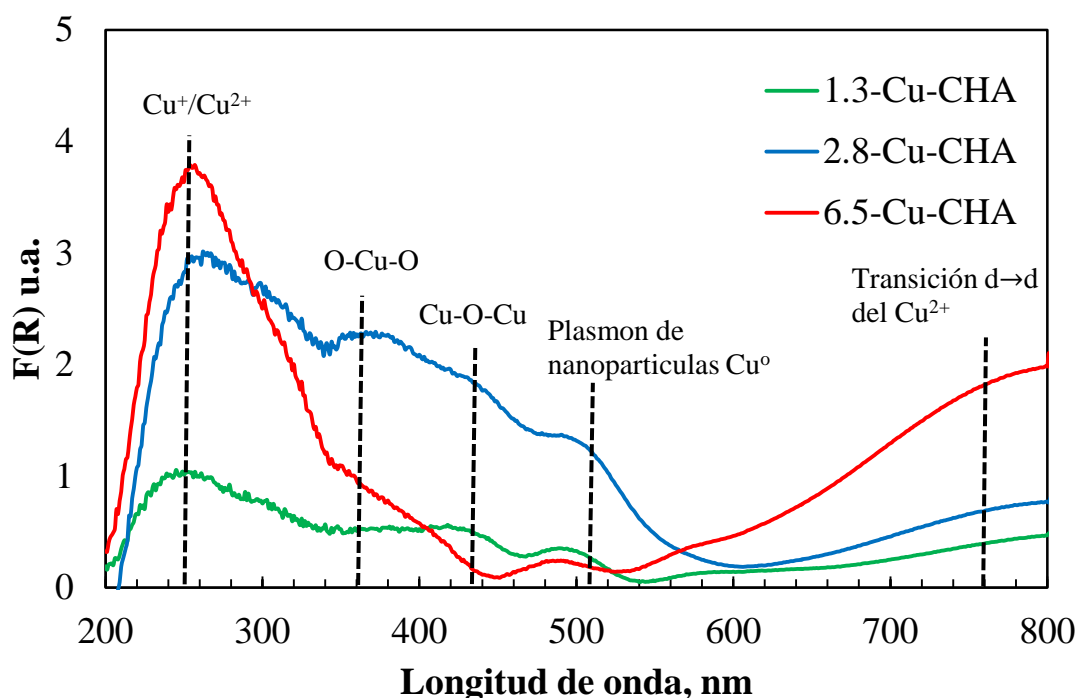


Figura 19. UV-Vis de catalizadores frescos 1.3-Cu-CHA, 2.8-Cu-CHA y 6.5-Cu-CHA

Los resultados muestran que aumenta la intensidad de la banda a 250 nm con la cantidad de cobre presente en los catalizadores, mientras que hay cambios en las bandas de las especies O-Cu-O y Cu-O-Cu.

4.2.3 H_2 -TPR

Para estudiar las especies de Cu presentes se utilizó H_2 -TPR, estudiando CHA_{nat}, CHA_{lav} y catalizadores frescos.

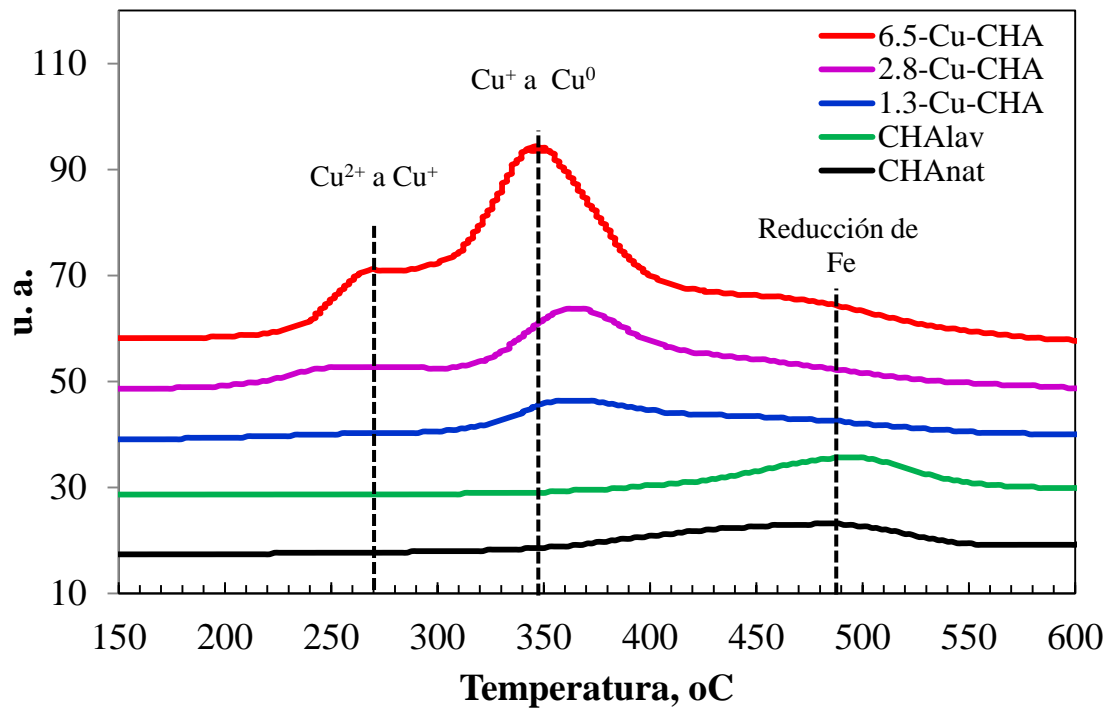


Figura 20. H₂-TPR de CHAnat, CHAlav y catalizadores frescos Cu-CHA

En la literatura se ha observado en diferentes catalizadores (Cu-Y, Cu-ZSM-5, Cu-MOR y Cu-Clinoptilolita) que la reducción se realiza en dos pasos ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ y $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$) [41].

Los perfiles H₂-TPR de las muestras CHAnat y CHAlav no presentan banda de reducción al no tener cobre, como era de esperarse, mientras que los catalizadores Cu-CHA presentan dos picos de reducción (260 y 360 °C). El pico de reducción presente después de 400°C está asociado al hierro contenido en los catalizadores [45].

Para realizar el análisis de la cantidad de cobre reducido se realizó la deconvolución en los tres catalizadores.

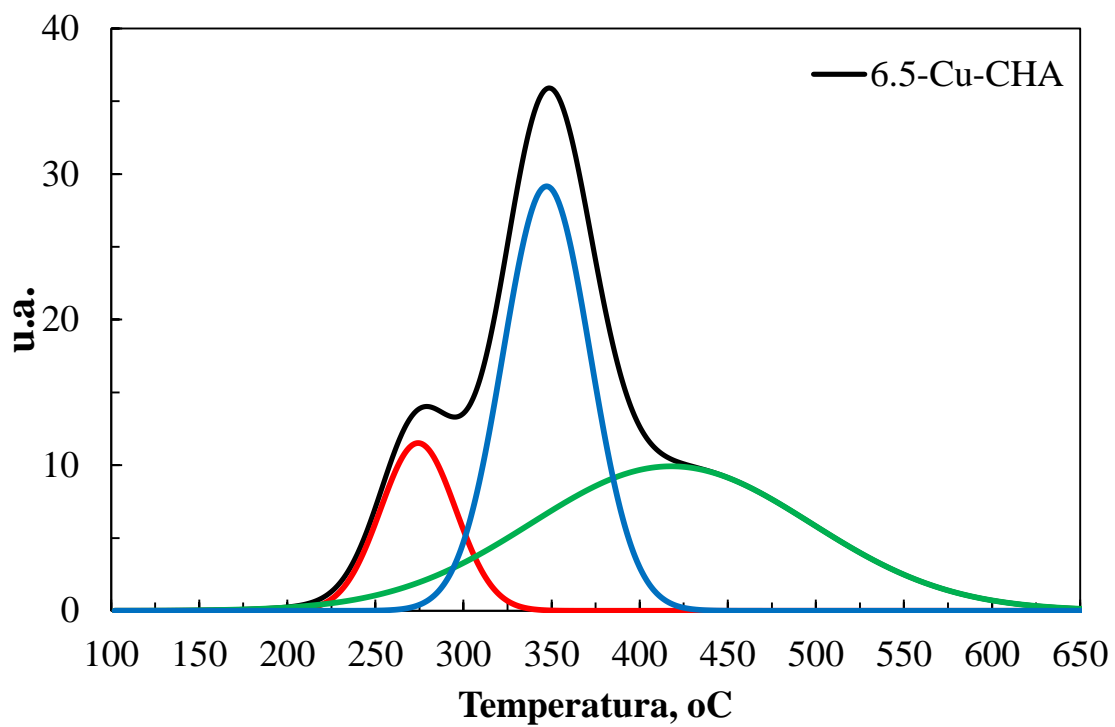


Figura 21. H₂-TPR y deconvolución del catalizador 6.5-Cu-CHA

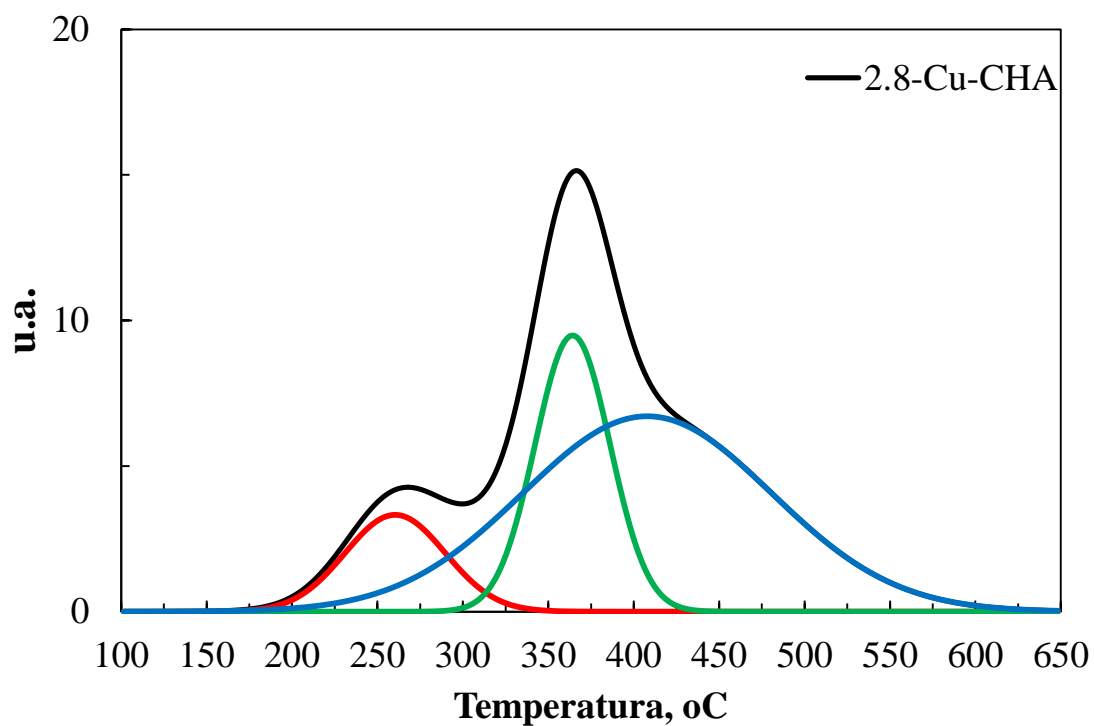


Figura 22. H₂-TPR y deconvolución del catalizador 2.8-Cu-CHA

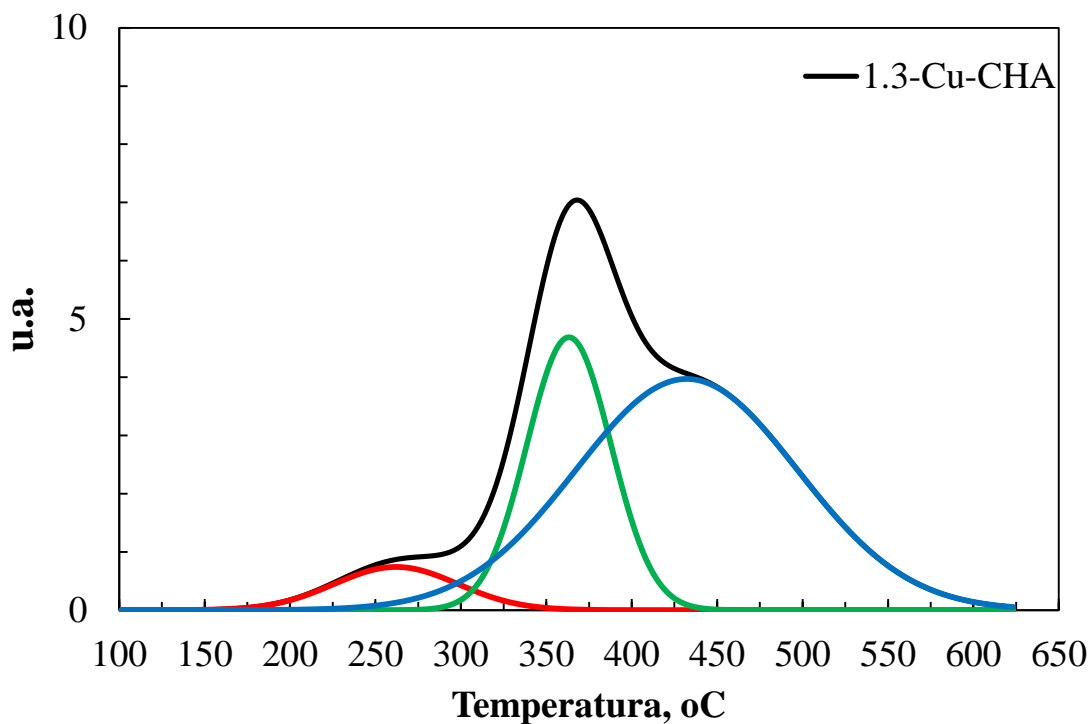


Figura 23. H₂-TPR y deconvolución del catalizador 1.3-Cu-CHA

La cuantificación de la cantidad de especies de cobre se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Resultados obtenidos de la deconvolución de H₂-TPR sobre los catalizadores Cu-CHA

	1.3-Cu-CHA		2.8-Cu-CHA		6.5-Cu-CHA	
picos	Centro	Área	Centro	Área	Centro	Área
1	262.02	67.05	260.34	244.2	274.23	615.22
2	363.23	289.3	364.2	521.28	347.17	1807.78
3	432.16	645.4	407.89	1224.67	417.9	1973.66
Total		1001.76		1990.16		4396.66

La tabla 7 muestra la cantidad de especies C²⁺ y Cu⁺.

Tabla 7. Cantidad de especies de Cu en los catalizadores Cu-CHA

Catalizador	C ²⁺	Cu ⁺	C ⁺ /Cu ²⁺	C ²⁺ /Cu total (%)
1.3-Cu-CHA	67.05	222.25	3.13	23.17
2.8-Cu-CHA	244.2	277.08	1.13	46.84
6.5-Cu-CHA	615.22	1192.56	1.93	34.031

Los resultados obtenidos indican que existen más especies de Cu^+ , en la literatura [33] se menciona que la especie activa para la RCS-NO es la especie de Cu^{2+} por lo que al haber mayor especie Cu^+ la actividad podría no ser alta para la reducción de NO.

Otra teoría propone que los dos picos de reducción obtenidos en el TPR están asociados a la reducción de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ [23,42], indicando que existen dos sitios diferentes de intercambio para el Cu^{2+} en los catalizadores Cu-CHA [23,42].

El pico de reducción en 270 °C está asociado a las especies Cu^{2+} presentes en la cavidad formada por los anillos de 8 miembros de la estructura CHA (figura 16b), se denomina sitio IV. El pico de reducción a 350 °C se ha asociado a la especie Cu^{2+} presente dentro de los anillos de seis de miembros que conectan las cavidades de la chabazita (figura 16a) y se denomina sitio I [23, 32, 42]. Esta propuesta contradice aquella de que solo existe un tipo de especie Cu^{2+} presente en la estructura tipo CHA [32].

La tabla 8 muestra la cantidad de especies situadas en los sitios I y IV.

Tabla 8. Cantidad de especies Cu en sitios I y IV en los catalizadores Cu-CHA

Catalizador	Cu^{2+} Sitio IV	Cu^{2+} sitio I	Cu^{2+} Sitio I / Cu^{2+} Sitio IV
1.3-Cu-CHA	67.05	222.25	3.13
2.8-Cu-CHA	244.2	277.08	1.13
6.5-Cu-CHA	615.22	1192.56	1.93

Se observa que el pico más grande es generado por la reducción de las especies Cu^{2+} situados en los sitios I también se observó que al incrementar el intercambio de cobre en los catalizadores aumenta la cantidad de especies Cu^{2+} en los sitios IV, posiblemente debido a la saturación en los sitios I.

En esta sección se encontró que la especie mayoritaria es la especie mononuclear Cu^{2+} situada en el sitio I, y se sugiere que esta sería la responsable de la actividad en la RCS-NO como se reporta en la literatura [33].

4.2.4 NH₃-TPD

Se realizó una prueba de desorción a temperatura programada de NH₃ para la CHAlav, se realizó la deconvolución y se determinaron 3 curvas de desorción.

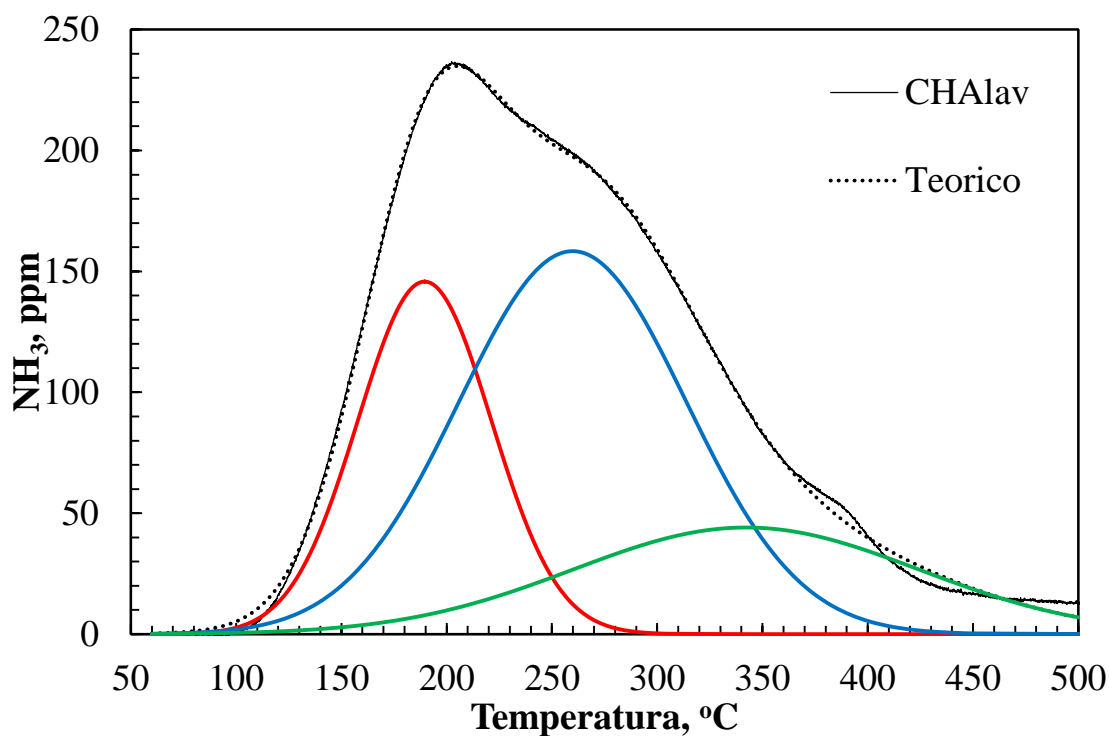


Figura 24. TPD-NH₃ sobre CHAlav

La tabla 6 muestra las temperaturas de las curvas desorción, sus áreas y la cantidad de sitios ácidos.

Tabla 9. Cuantificación de los sitios ácidos en la CHAlav

CHAlav	T _{max} de pico (°C)	Área	NH ₃ _{ads} (mmol/g)
pico 1	189.5	1157.54	0.398
pico 2	259.8	2144.00	0.739
pico 3	342.2	907.13	0.312
NH ₃ total absorbido			1.450

La cantidad total de sitios ácidos para la CHAlav fue de 1.450 mmol/g mientras que en la literatura [18] se reporta que la chabazita natural contiene 0.139 mmol/g sitios ácidos, lo que indica que el lavado realizado a la zeolita afecta la acides del material.

En la literatura [18] se reporta que la chabazita natural tiene dos curvas de desorción (225 y 285 °C) que corresponden a sitios Lewis, como ligandos débiles de Al y puentes de hidrógeno [18].

Después se realizó una prueba de TPD-NH₃ para el catalizador 6.5-Cu-CHA, de igual manera se realizó la deconvolución y se calcularon 4 curvas de desorción.

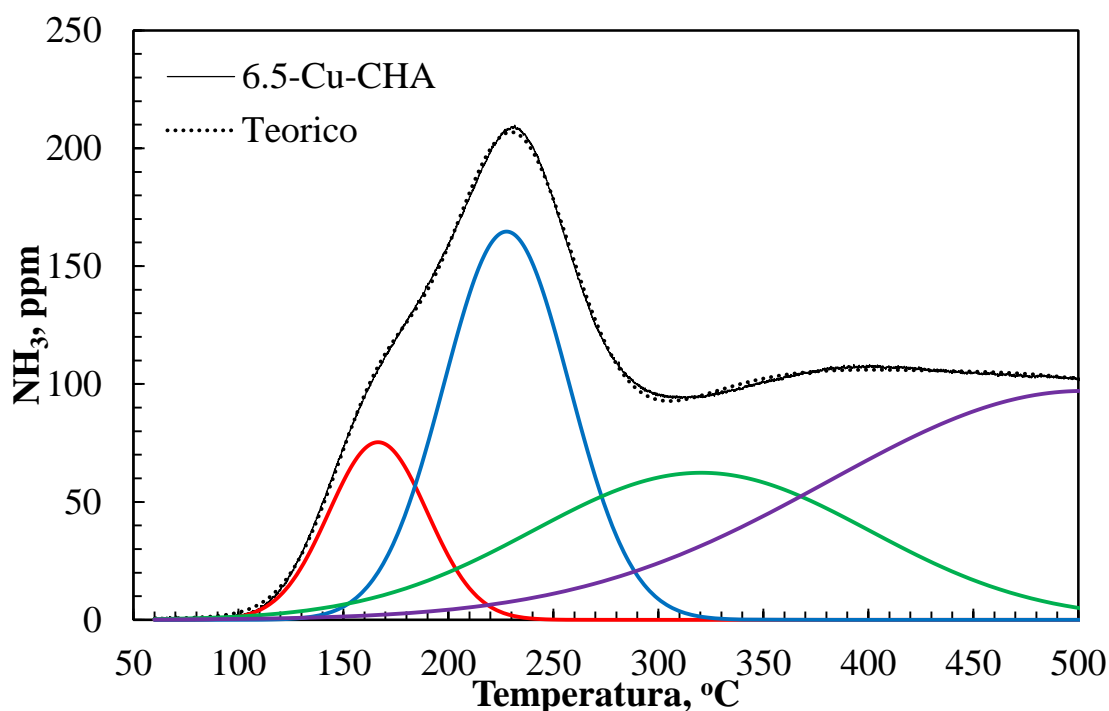


Figura 25. TPD-NH₃ sobre 6.5-Cu-CHA

Tabla 10. Cuantificación de los sitios ácidos en 6.5-Cu-CHA

6.5-Cu-CHA	T _{max} de pico (°C)	Área	NH ₃ _{ads} (mmol/g)
pico 1	166.5	442.21	0.152
pico 2	227.7	1233.45	0.425
pico 3	320.4	1252.99	0.431
pico 4	502.4	2949.04	0.1016
NH ₃ total adsorbido (μmol/g)			2.025

Después del intercambio iónico sobre la CHAlav se generó una curva de desorción en 502 °C, mientras que las otras 3 curvas se desplazan ligeramente. La curva de desorción generada está relacionada con la presencia de cobre.

NO se reporta en la literatura un TPD-NH₃ de chabazita natural intercambiada con cobre por lo que este resultado es una contribución al campo de investigación.

4.3 Reacciones

4.3.1 Reacción Homogénea

Se realizó una prueba de reacción sin catalizador para determinar la reacción homogénea del NO y NH₃ en un rango de temperatura de 25-600 °C.

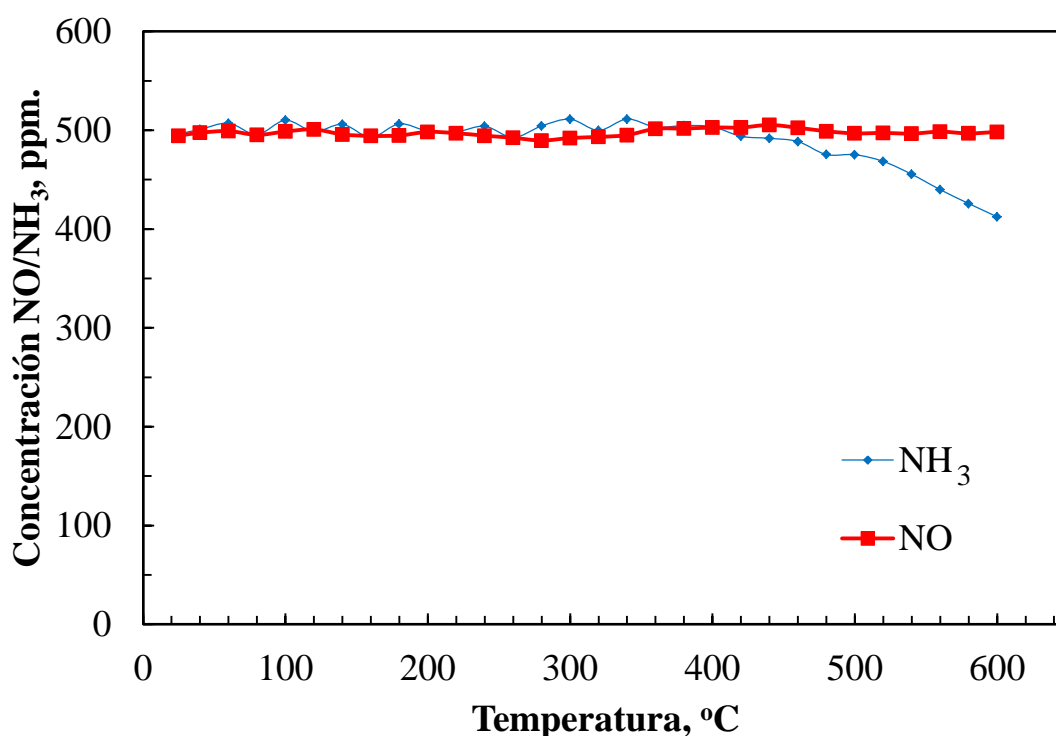


Figura 26. Reacción Homogénea entre NO y NH₃

Se observó que la concentración de NO se mantuvo en todo el rango de temperatura, mientras que la concentración de NH₃ disminuyó después de los 400 °C probablemente está reaccionando con el oxígeno. El NH₃ podría estar formando NO, aunque la concentración de NO se mantuvo constante durante la reacción, lo que indica que los productos posibles son el N₂, N₂O y/o NO₂.

4.4 Efecto del contenido de cobre

4.4.1 Prueba con CHAlav

Se realizó una prueba catalítica con la CHAlav.

La figura 26 muestra el comportamiento catalítico de la CHAlav en el intervalo de temperatura de 150-600 °C. Se observó que a baja temperatura (150-300 °C) la actividad fue muy baja, alcanzándose solo el 5% de conversión. La reacción inicia arriba de los 300 °C, alcanzando una conversión de 30 % a 600 °C. Esta conversión es muy baja comparada con el trabajo reportado por Günter y col. [18], quienes utilizaron la misma zeolita natural, aunque fue llevada a su forma protónica (aumentando los sitios ácidos) y evaluada en reacción, obteniendo conversiones de 60 % a 350 °C.

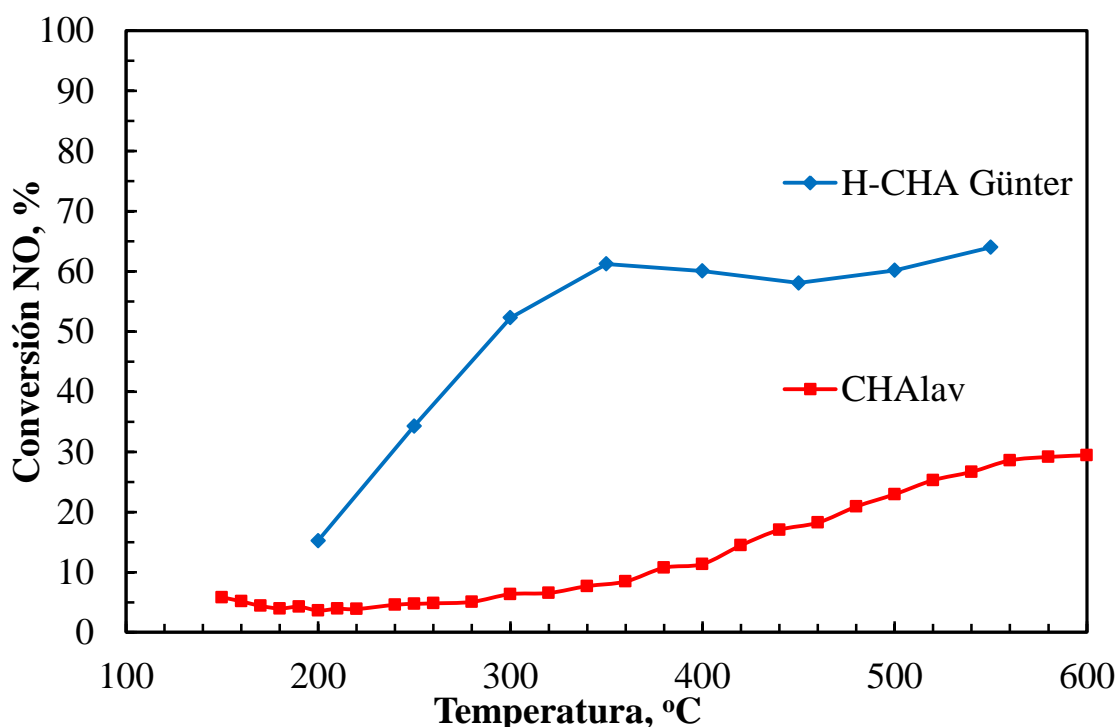


Figura 27. RCS-NO sobre CHAlav y H-CHA [18]

En ningún experimento se detectó formación de N_2O , ni se dio seguimiento a la conversión de NH_3 .

4.4.2 Catalizador 1.3-Cu-CHA

Hubo un efecto importante al intercambiar cobre en la CHAlav. Se observó una conversión inicial de 10 %, además la temperatura de encendido fue menor comparada con la CHAlav. La reacción empezó en 200 °C, obteniéndose una conversión de NO de

60 % a los 300 °C, se mantuvo constante hasta 460 °C. A mayor temperatura la conversión de NO disminuyó ligeramente, siendo 45% a 600 °C.

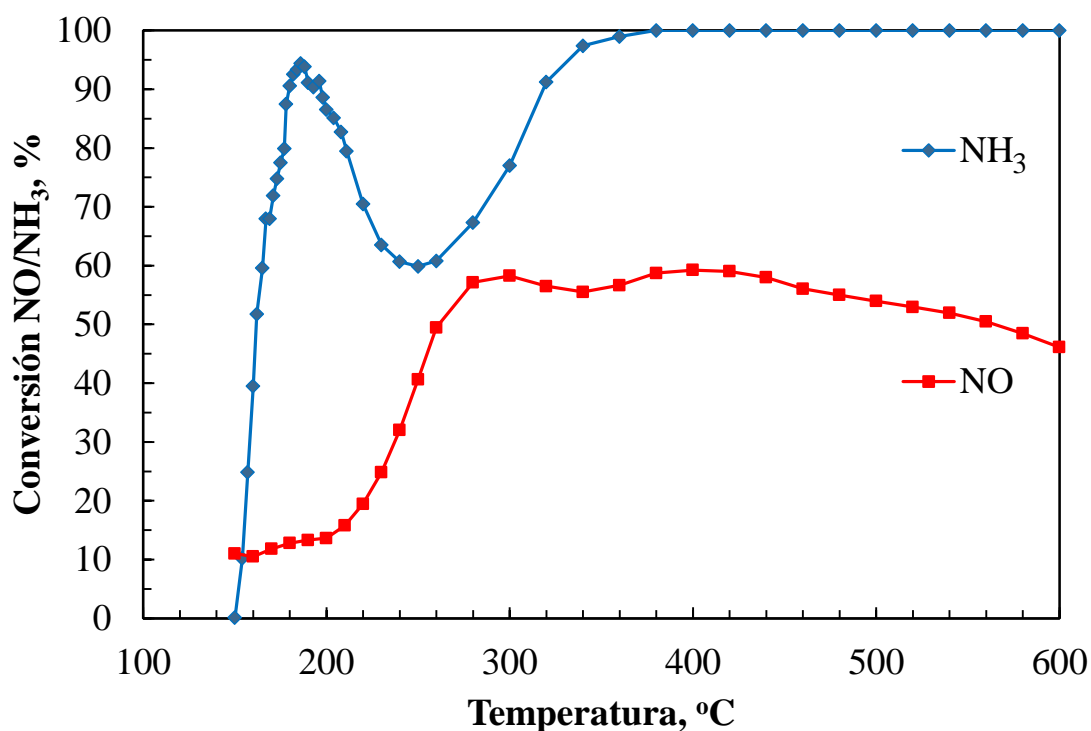


Figura 28. RCS-NO sobre catalizador 1.3-Cu-CHA

En este experimento se dio seguimiento a la conversión de NH₃. Se observó que la conversión fue rápida en el intervalo 150-180 °C obteniendo conversión de 90 %.

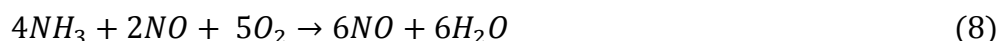
Debido a la fuerte adsorción de la chabazita natural se señala la posibilidad de que el NH₃ se haya adsorbido en el catalizador y no que haya reaccionado. Por lo que la conversión de NH₃ a baja temperatura es atribuida a su adsorción en el catalizador, contrario a los resultados obtenidos en el TPD-NH₃.

Sin embargo, la prueba de TPD fue realizada adsorbiendo NH₃ en el material y después calentando en atmosfera inerte para determinar la temperatura a la cual se desorbe el NH₃. Por otro lado las pruebas catalíticas se realizan calentando el catalizador a 150 °C para después inyectar los gases de reacción, incluido el NH₃, por lo que es posible que en el intervalo de 150 – 200 °C el NH₃ este compitiendo entre la adsorción y desorción, debido a la fuerte interacción con el catalizador zeolítico.

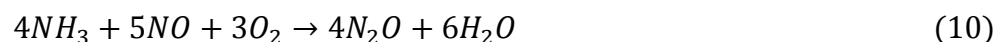
Para poder demostrar esta hipótesis es necesario realizar una prueba de reacción sin NO, dicha prueba podría indicar si el NH₃ puede adsorberse en el catalizador en ese intervalo de temperatura.

En el intervalo de 180-260 °C se observa que la conversión de NH₃ disminuyó hasta 60% esto pudo deberse a la desorción de NH₃, sin embargo la conversión de NO aumentó a 50 % lo que indica que el NH₃ también reaccionó con el NO. La caída en la conversión del NH₃ y la baja conversión de NO están relacionadas con el bajo contenido de cobre en el catalizador. En el intervalo de 260-400 °C la conversión de NH₃ aumento a 100%. Este aumento fue debido a que el NH₃ reaccionó con el O₂ formando N₂ o NO₂. No se puede indicar cuál fue el producto de esta reacción ya que no se midieron estos compuestos. Por otro lado, la conversión de NO solo alcanzó el 60% indicando la actividad de este catalizador para la RCS.

De los 400-600 °C se mantuvo conversión completa de NH₃ mientras que la conversión de NO disminuyó a 45 %. Esto parece deberse a que a altas temperaturas el NH₃ pierde selectividad hacia el NO y reacciona más con el O₂ formando NO, NO₂ y/o N₂. A través de las siguientes reacciones.



En esta prueba se detectó formación de N₂O, aunque menor a 5 ppm. Las posibles reacciones que forma N₂O son (reacciones 10-12)



En la literatura no se han reportado pruebas catalíticas con esta cantidad de cobre intercambiado en chabazita natural ni en zeolitas sintéticas tipo CHA por lo que este estudio es una aportación al campo de investigación de la RCS-NO.

4.4.3 Catalizador 2.8-Cu-CHA

Con el catalizador 2.8-Cu-CHA se tuvo una conversión de NO de 20 % a 150 °C, debido a que la reacción encendió a menor temperatura con respecto al catalizador 1.3-Cu-CHA. Se obtuvo conversión completa a 250 °C y así se mantuvo hasta los 400 °C. Después, al igual que con el catalizador 1.3-Cu-CHA, se observó una disminución importante en la conversión del NO llegando hasta 50 % a 600 °C.

El comportamiento del NH₃ a baja temperatura (150-220 °C) para esta reacción fue similar a la reacción anterior. Se observó que la conversión de NH₃ fue de 90 %, en parte debido a la adsorción, aunque en ese intervalo la conversión de NO también aumentó llegando a 86 %. Por lo que se sugiere que a baja temperatura el NH₃ se adsorbe y también reacciona con el NO.

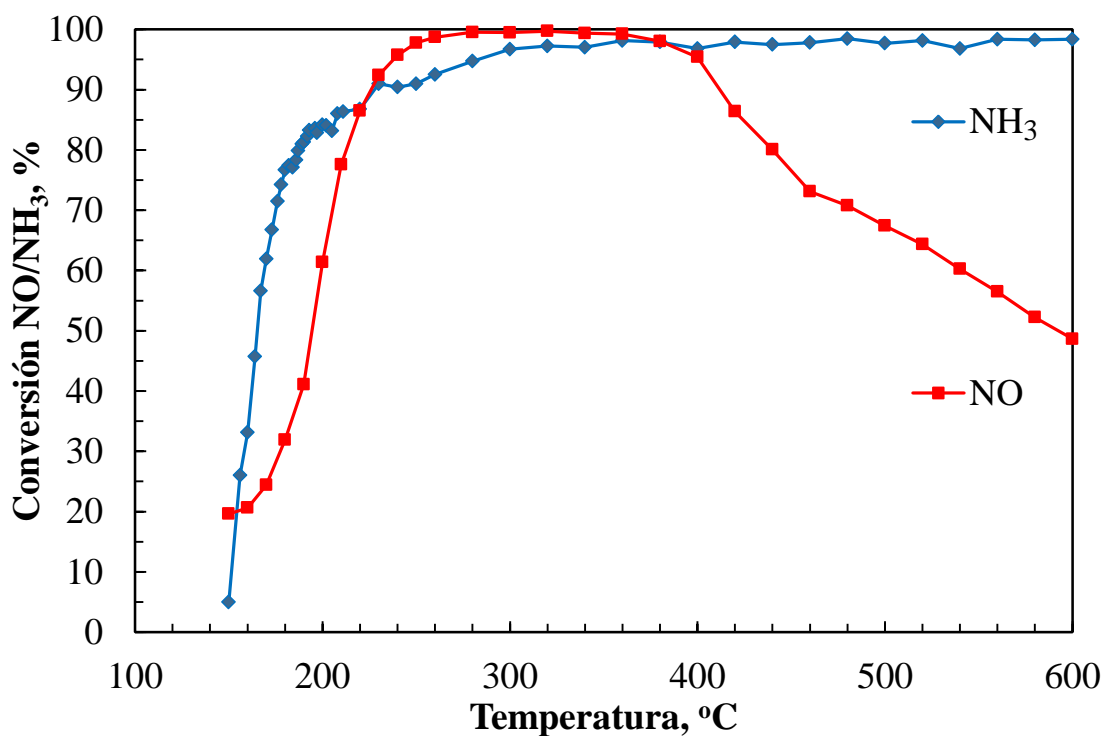


Figura 29. RCS-NO sobre catalizador 2.8-Cu-CHA

En el intervalo de 230-300 °C la conversión de NO y de NH₃ aumentaron a 100%. En la figura 29 se observa que la conversión de NO es mayor a la de NH₃. Esto puede deberse a que una parte del NO se está oxidando, formando NO₂. No se observó disminución en la conversión de NH₃, como ocurrió con el catalizador 1.3-Cu-CHA, y quizás es debido a la mayor cantidad de cobre, lo que genera más sitios activos para la RCS.

Entre 300 y 400 °C la conversión de NO y de NH₃ fue completa, debido a que todo el NH₃ reacciona con el NO. Este resultado indica la alta actividad del catalizador 2.8-Cu-CHA para la RCS.

En el intervalo 400-600 °C, al igual que el catalizador 1.3-Cu-CHA, la conversión de NH₃ fue completa mientras que la conversión de NO disminuyó de manera importante hasta un 50 % a 600 °C. Esto es debido a que a altas temperatura la selectividad del NH₃ de reaccionar con el NO disminuye y aumenta la reacción con el O₂ formando NO, NO₂ y/o N₂O. En esta prueba se detectó formación de N₂O menor a 5 ppm.

4.4.4 Catalizador 6.5-Cu-CHA

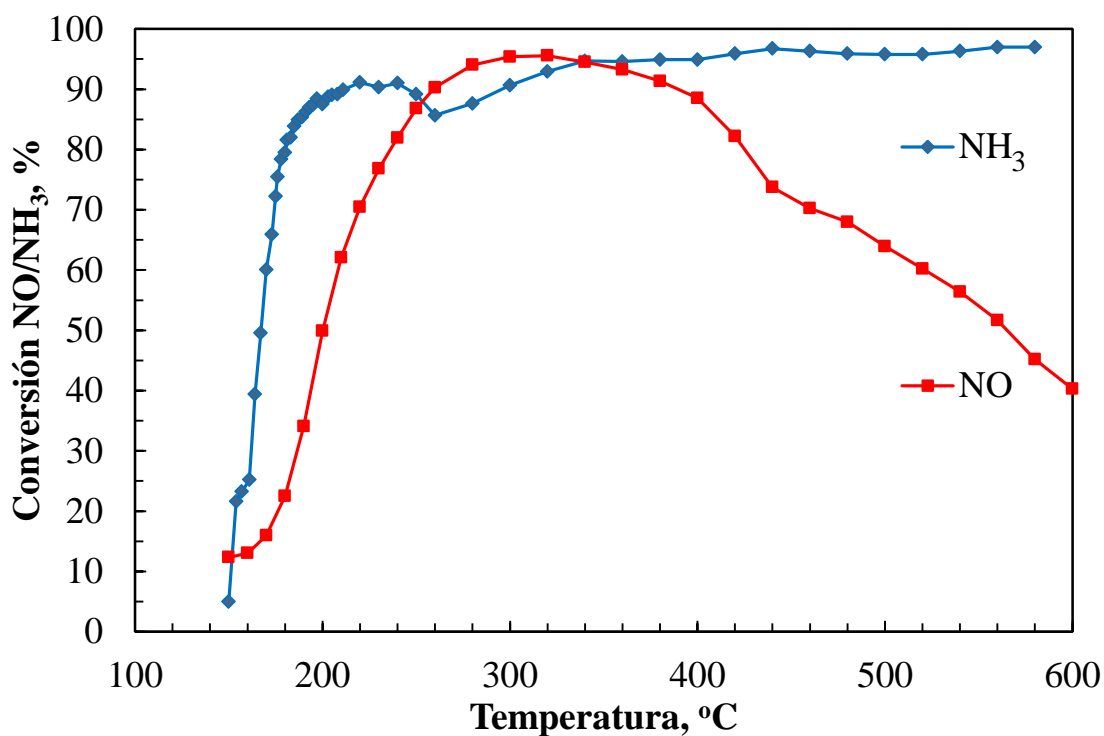


Figura 30. RCS-NO sobre catalizador 6.5-Cu-CHA

El catalizador 6.5-Cu-CHA mostró una conversión de NO de 12 % a 150 °C. La reacción encendió en 150 °C, se obtuvo la máxima conversión de 90% a 250 °C, ligeramente menor a la conversión máxima obtenida con el catalizador 2.8-Cu-CHA. En el intervalo de 250-400 °C la conversión fue de 90%. Después de 400 °C, como en los catalizadores anteriores, se observa una disminución importante en la conversión del NO llegando hasta el 40 % a 600 °C.

El comportamiento del NH₃ a baja temperatura (150-240 °C) tuvo la misma tendencia que en las pruebas anteriores, se observó un aumento rápido en la conversión de NH₃

debido a su adsorción en el material y de la reacción con NO. Con 6.5 % de Cu la reacción enciende a 150 °C.

Después de 240 °C se observó una ligera disminución en la conversión de NH₃, esto fue debido a su desorción y a que no hubo conversión completa de NO, como en el caso con el catalizador 2.8-Cu-CHA. Este resultado muestra que al tener mayor cantidad de cobre la actividad disminuye y esto podría deberse a que existe un límite en los sitios activos para la RCS, y que al intercambiar una mayor cantidad de cobre existe una saturación del metal que produce un bloqueo en la cavidades del catalizador disminuyendo la cantidad de sitios activos.

En el intervalo de 300-400 °C la conversión de NO y NH₃ se mantienen alrededor del 90%. Este resultado muestra la alta actividad del catalizador 6.5-Cu-CHA. Después de 400 °C, la conversión de NH₃ es completa mientras que la conversión de NO disminuye de manera importante, igual que en los catalizadores anteriores, esto es debido a la reacción del NH₃ con O₂ para formar N₂, NO y/o NO₂. En esta prueba se detectó formación de N₂O menor a 5 ppm

4.5 Relación entre la conversión y las especies Cu²⁺

Tomando en cuenta que existen dos especies de Cu en los catalizadores Cu-CHA. Se relacionó la actividad y la cantidad de especies Cu²⁺ con respecto a la cantidad de cobre total de cada catalizador y el soporte.

La figura 31 muestra la conversión a 300 °C y el porcentaje de especies Cu²⁺. Se observa que el catalizador con menor contenido de especies Cu²⁺ (1.3-Cu-CHA) tiene la menor conversión, mientras que el catalizador 2.8-Cu-CHA tuvo conversión completa y también la mayor cantidad de especies Cu²⁺, por último con catalizador 6.5-Cu-CHA la conversión disminuyó así como las especies de Cu²⁺. También se aprecia una tendencia similar (un paralelismo) en la conversión de NO como en la cantidad de especies Cu²⁺ debido a esto se realizó el siguiente análisis.

La figura 32 muestra la relación entre la cantidad de especies Cu²⁺ con la conversión obtenida a 300°C para cada catalizador. De este gráfico se puede inferir que existe una correlación directa entre las especies Cu²⁺ y la actividad del catalizador, se observó que el catalizador con más especies Cu²⁺ es el catalizador con mayor conversión, esto podría sugerir que la especie responsable de la actividad catalítica es el Cu²⁺.

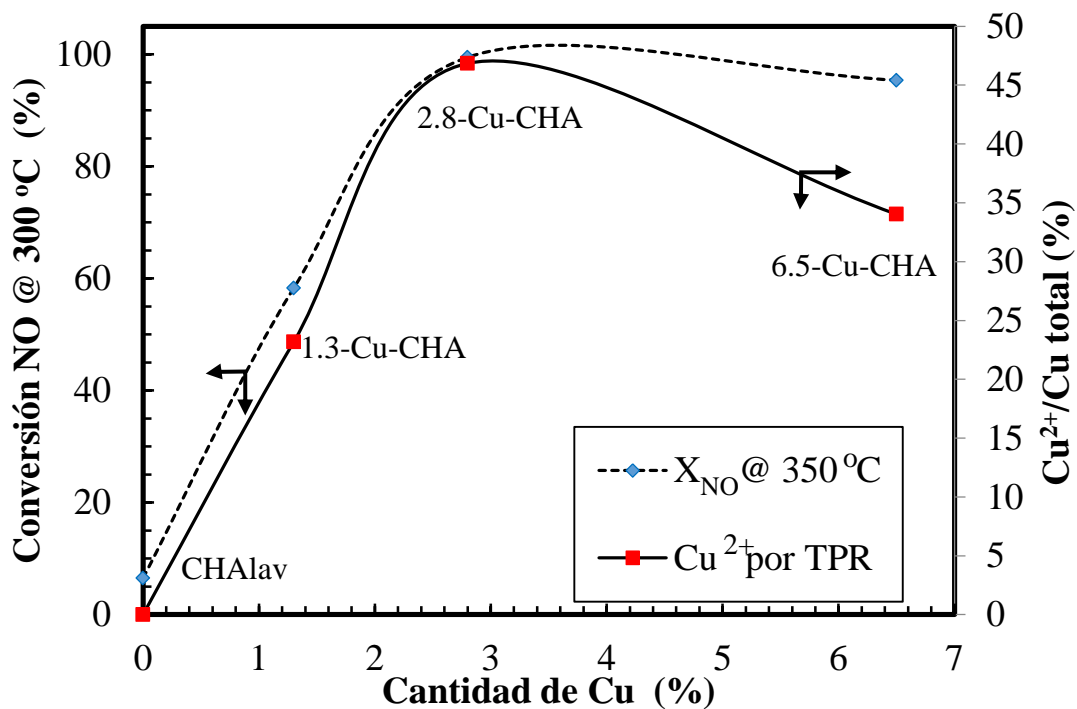


Figura 31. Correlación entre la conversión de NO y la cantidad de especies Cu^{2+} para los catalizadores Cu-CHA

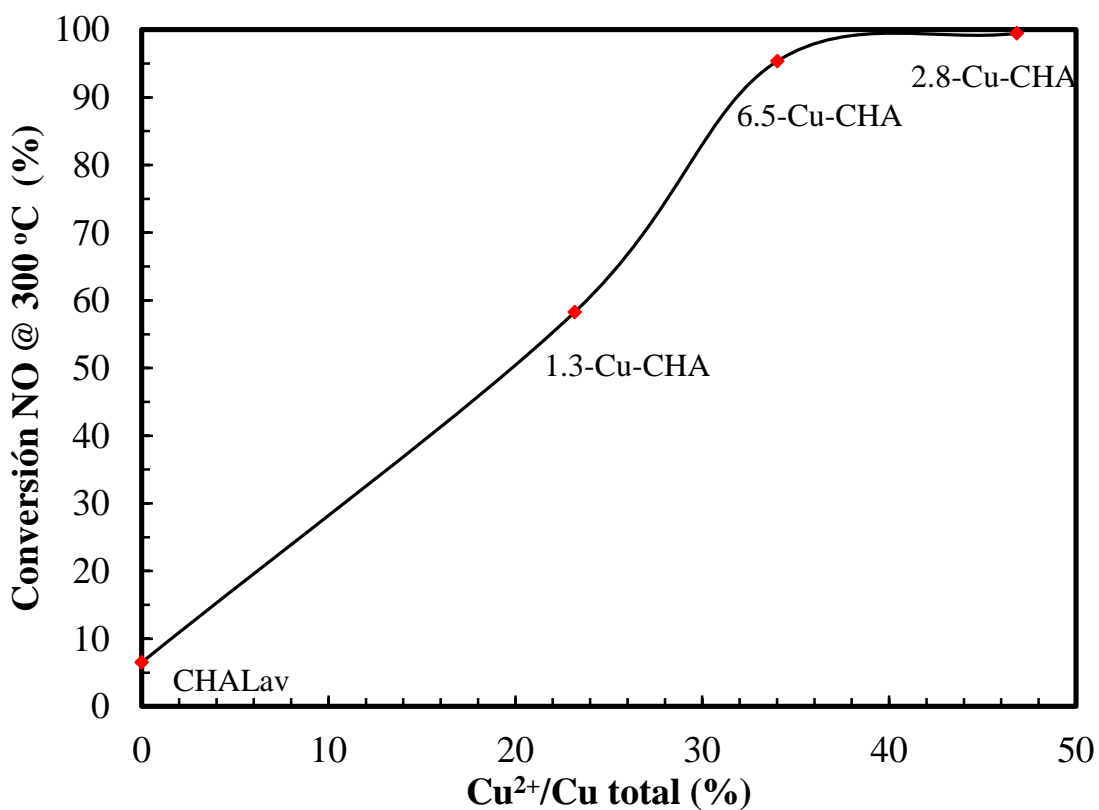


Figura 32. Relación entre la conversión y la cantidad de especies Cu^{2+} para los catalizadores Cu-CHA

4.6 Tasa de reacción

Después de evaluar los 3 catalizadores se calculó la tasa de reacción promedio, medida en moles de NO convertidos por cada mol de cobre presente en el catalizador por minuto, los resultados se presentan en la Figura 33.

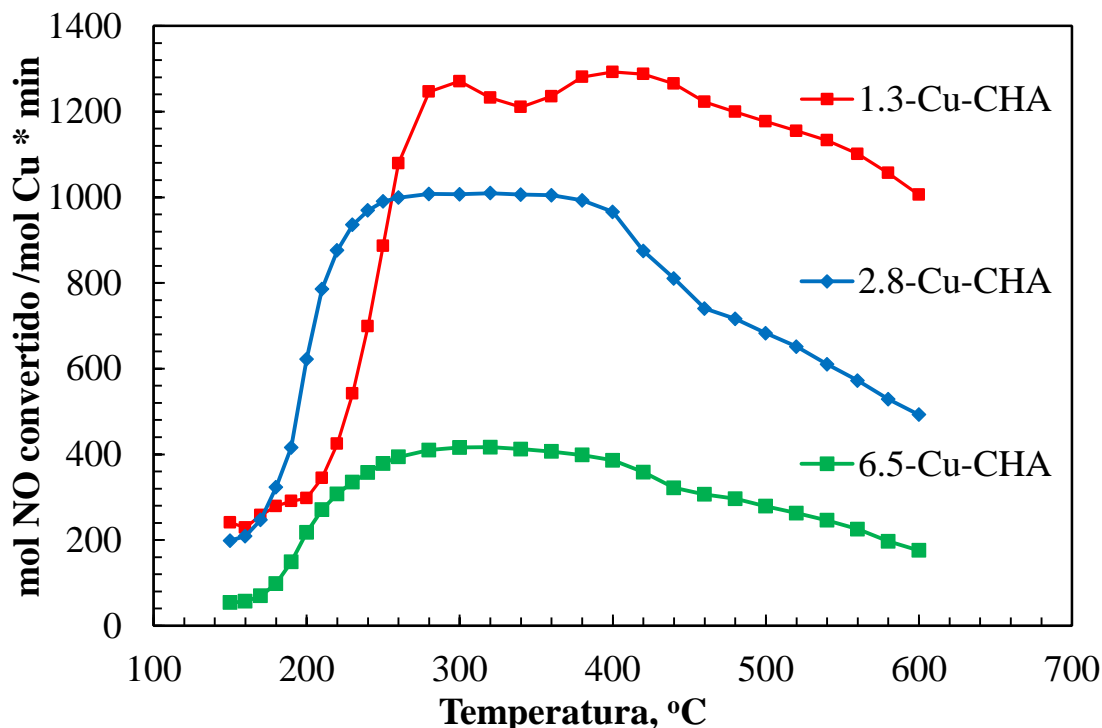


Figura 33. Velocidades de reacción catalizadores Cu-CHA

Se observó que a baja temperatura (150-250 °C) el catalizador 2.8-Cu-CHA tiene la mayor velocidad de reacción. De 250 a 600 °C la velocidad de reacción mayor fue del catalizador 1.3-Cu-CHA. Sin embargo, la conversión de NO con este catalizador fue menor comparada con los otros catalizadores. El catalizador 6.5-Cu-CHA tuvo las más bajas velocidades de reacción debido a la cantidad de cobre que contiene. Este resultado mostro que parte del cobre intercambiado presente no es activo para la RCS. También es posible que exista un bloqueo en los poros de los sitios activos al sobrepasar el nivel estequiométrico de saturación (2.8 % de cobre).

4.6.1 Comparación con catalizadores Cu-CHA

En la literatura se han reportado catalizadores de Cu intercambiado en chabazita natural, a continuación se comparó el catalizador 2.8-Cu-CHA, sintetizado en este trabajo con catalizadores de ~ 2 % de Cu intercambiado en zeolita natural y sintética.

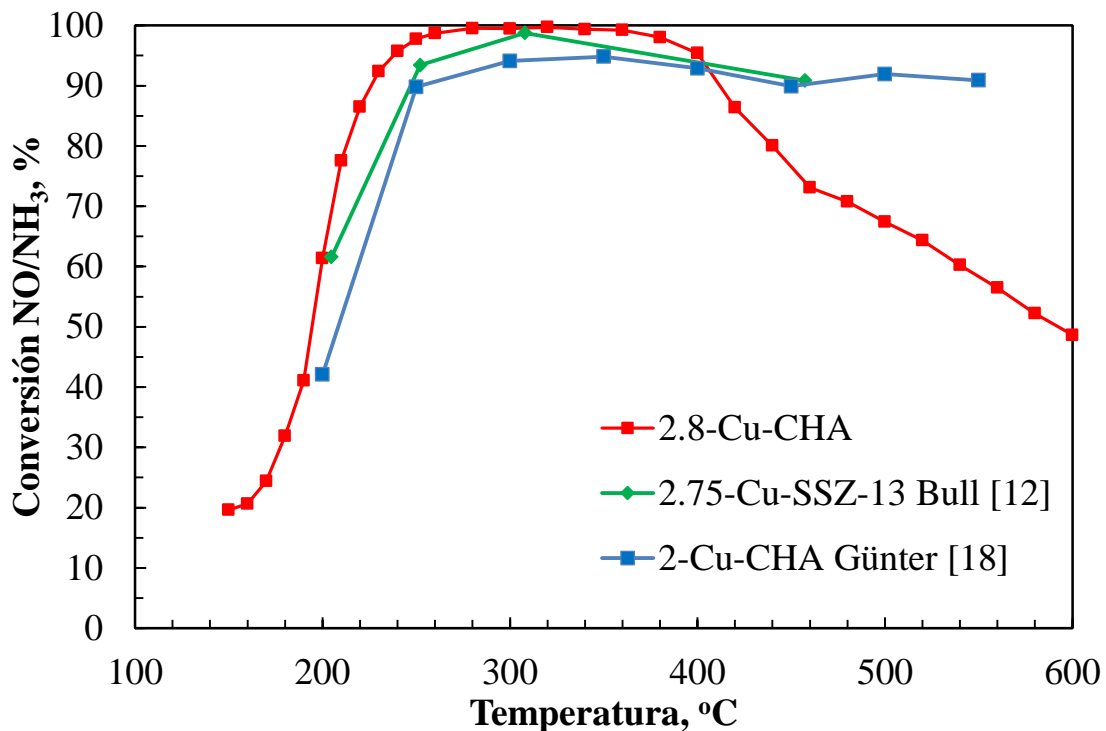


Figura 34. RCS-NO sobre catalizadores 2.8-Cu-CHA, 2.75-Cu-SSZ-13 y 2-Cu-CHA

Günter y col. [18] sintetizaron un catalizador con 2 % p/p de cobre (2-Cu-CHA) utilizando la misma zeolita natural que en este trabajo. El catalizador fue evaluado a una GHSV de $51,000 \text{ h}^{-1}$. Por otro lado, Bull y col [12], sintetizaron un catalizador con 2.75 % p/p de Cu (2.75-Cu-SSZ-13) intercambiado en una zeolita sintética, la SSZ-13. El catalizador fue evaluado a una GHSV de $80,000 \text{ h}^{-1}$.

Se observó que a baja temperatura ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) los catalizadores 2.8-Cu-CHA y 2.75-SSZ-13 obtuvieron conversión de 60 % mientras que el 2-Cu-CHA fue de 40 %. En el intervalo de $250\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvieron prácticamente las máximas conversiones ($>90 \%$) en los 3 catalizadores, ligeramente superior el catalizador 2.8-Cu-CHA. La principal diferencia se observa después de los $400 \text{ }^\circ\text{C}$, ya que el catalizador 2.8-Cu-CHA disminuyó su conversión significativamente, mientras que los otros dos catalizadores mantienen su conversión hasta los $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Esto puede deberse a la forma de sintetizar el material, ya que tanto Günter [18] y Bull [12] llevaron la zeolita a su forma amoniacal para después impregnar el cobre mientras que en este trabajo se llevó la zeolita a su forma sódica antes de intercambiar el cobre.

Debido a que las reacciones fueron realizadas a diferente GHSV, es necesario calcular la tasa de reacción, para así comparar la actividad de cada catalizador, figura 35.

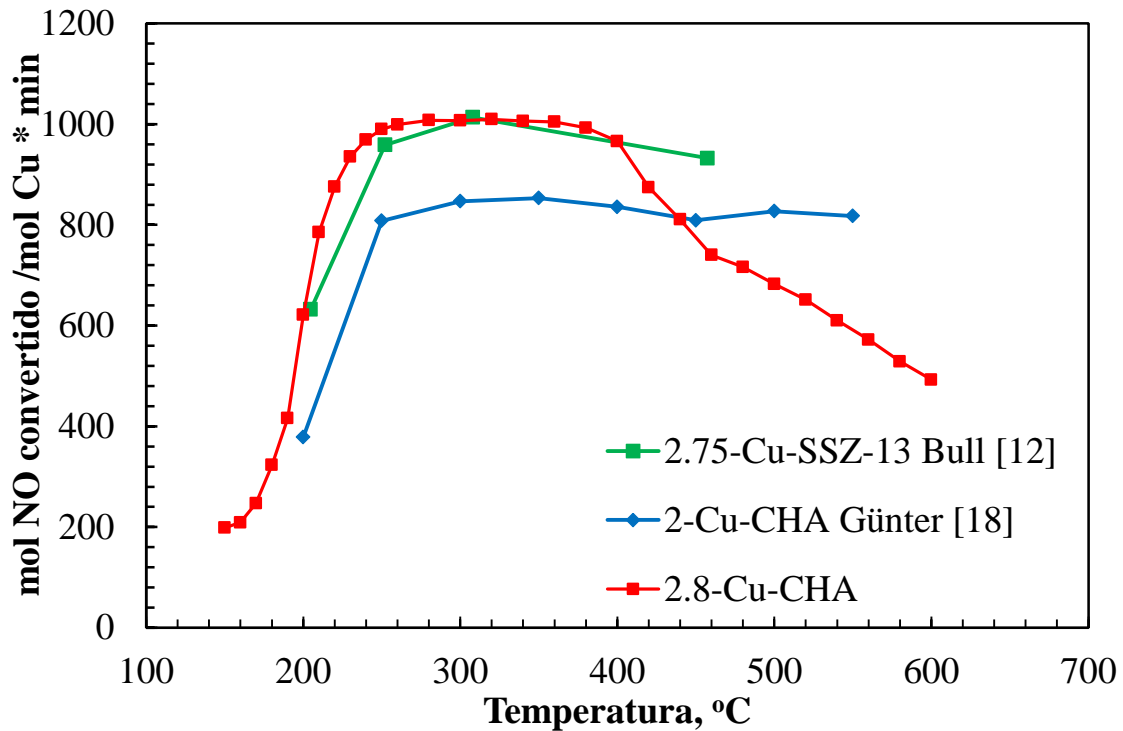


Figura 35. Tasa de reacción catalizadores 2.8-Cu-CHA, 2.75-Cu-SSZ-13 y 2-Cu-CHA

Se observó que la velocidad de reacción es similar con los catalizadores 2.8-Cu-CHA y 2.75-Cu-SSZ-13, la velocidad de reacción del catalizador 2-Cu-CHA es notoriamente inferior.

Después se comparó el catalizador 6.5-Cu-CHA con un catalizador con 7 % de CuO sintetizado por Bull y col. [10]. Utilizando chabazita natural (7-CuNatCHA) y fue evaluado a una GHSV de 80,000 h⁻¹. Se observó que el comportamiento es muy similar en el rango de 200-300 °C, obteniendo ambos catalizadores conversión máxima de 95 %. La diferencia fue notoria a alta temperatura (430 °C), el catalizador reportado en la literatura mantiene conversión máxima mientras el catalizador 6.5-Cu-CHA disminuye de manera importante su conversión. Esto posible que la diferencia este en la forma de sintetizar el catalizador, como ya se describió. Otra posibilidad es que no hayan reportado datos a alta temperatura por lo que no observa el efecto.

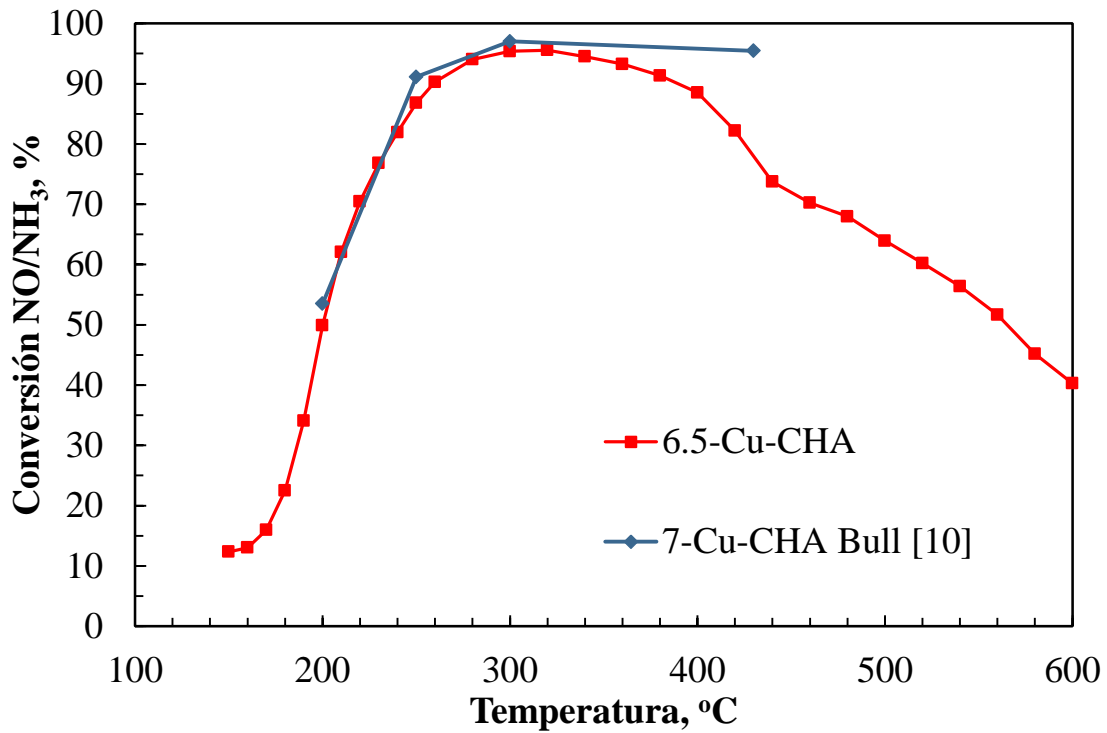


Figura 36. RCS-NO sobre catalizadores 6.5-Cu-CHA y 7-Cu-CHA

También se calculó su velocidad de reacción, Figura 37, y se observa que la conversión y la tasa de reacción son prácticamente las mismas.

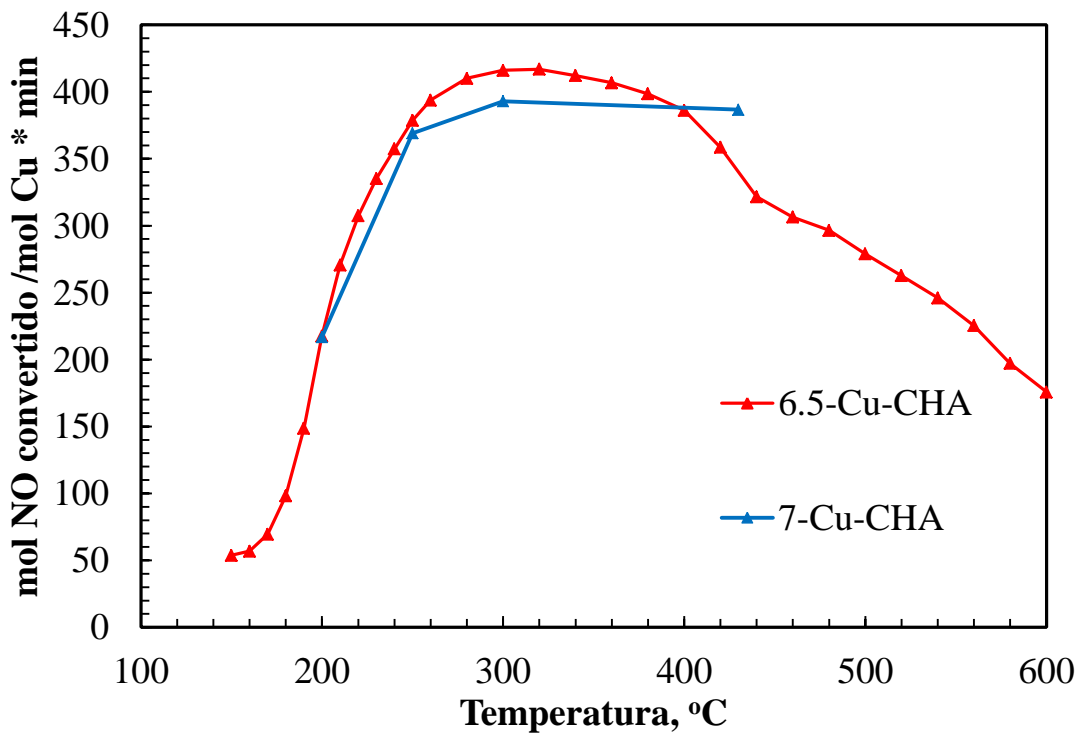


Figura 37. Tasa de reacción catalizadores 6.5-Cu-CHA y 7-Cu-CHA

Sería importante modificar la síntesis de los catalizadores siguiendo la metodología en la literatura además de probar con diferentes GHSV con el fin de mantener la conversión a alta temperatura (>400 °C).

4.6.2 Energía de activación y factor pre exponencial

Siguiendo con el análisis se calcularon las energías de activación y el factor preexponencial para cada evaluación catalítica, para esto se propuso que el reactor trabaja a baja conversión y funciona como un reactor diferencial con cinética de pseudoprimer orden y utilizando la ecuación de Arrhenius se obtuvo la siguiente ecuación (Anexo H):

$$\frac{X_A}{(1 - X_A)} = \frac{k_0}{M} e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad (19)$$

Se linealizó la expresión (19) y con los datos de conversión se calcularon los valores de E_A y k_0 .

Tabla 11. Valores de la energía de activación y factor pre exponencial.

Catalizador	E_A , Kcal / mol	k_0 , $\text{cm}^3 / \text{min}^* \text{g}_{\text{cat}}$
1.3-Cu-CHA	20.29	29426.55
2.8-Cu-CHA	39.41	3.02×10^{14}
6.5-Cu-CHA	40.58	8.70×10^{14}

El anexo H muestra el ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto para los valores de conversión y temperatura de cada reacción.

$$X_A = \frac{\frac{k_0}{M} e^{\left(\frac{-EA}{RT}\right)}}{1 + \frac{k_0}{M} e^{\left(\frac{-EA}{RT}\right)}} \quad (20)$$

El modelo tiene un buen ajuste con los datos experimentales para el catalizador 1.3-Cu-CHA hasta conversión de 20%.

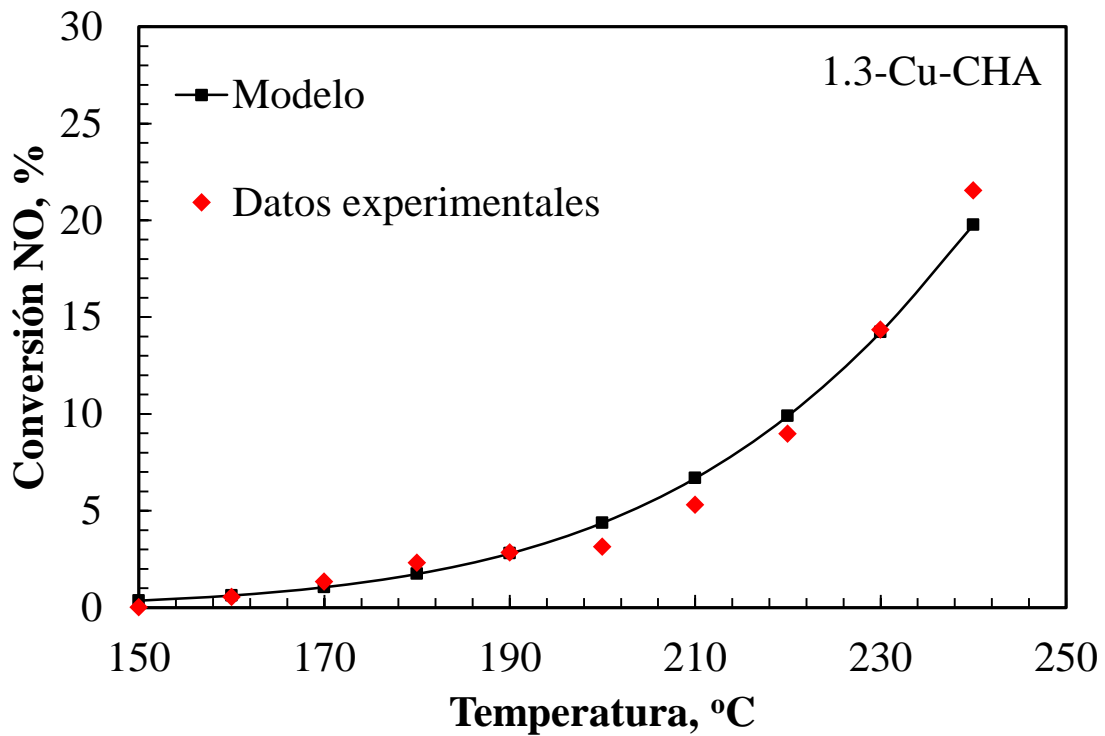


Figura 38. Conversión de NO experimental vs modelo del catalizador 1.3-Cu-CHA
 El modelo propuesto tiene un buen ajuste con los datos experimentales hasta conversión de 60% para el catalizador 2.8-Cu-CHA.

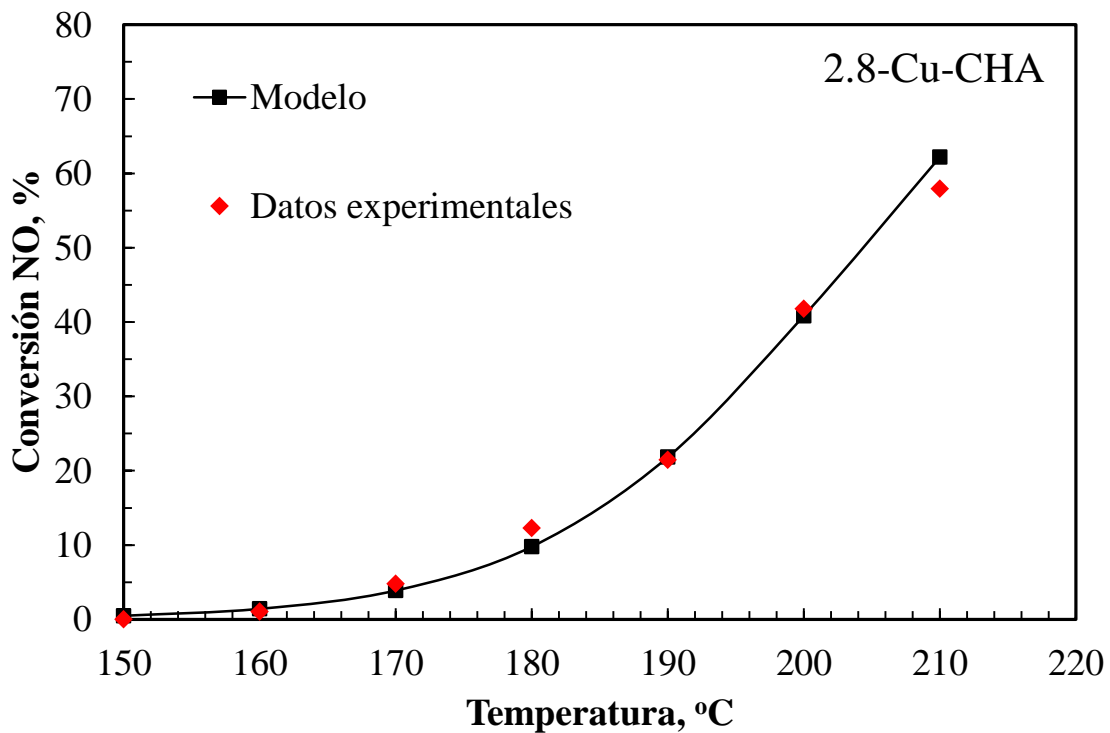


Figura 39. Conversión de NO experimental vs modelo del catalizador 2.8-Cu-CHA

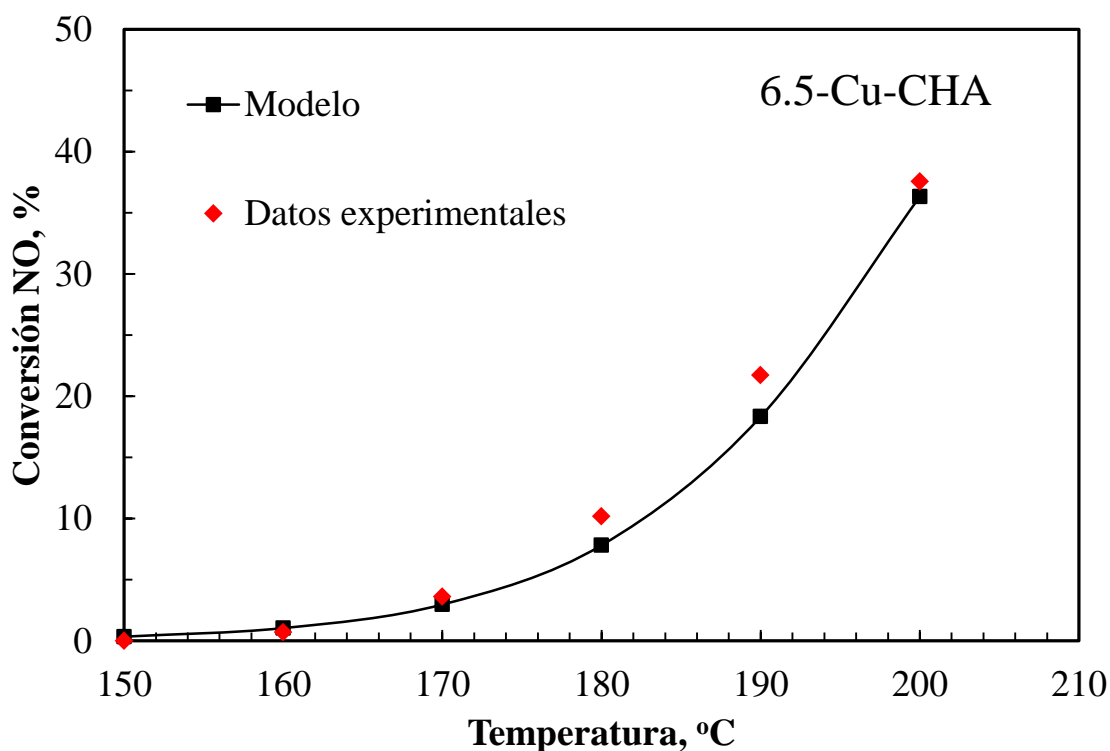


Figura 40. Conversión de NO experimental vs modelo del catalizador 6.5-Cu-CHA

El modelo propuesto tiene un buen ajuste con los datos experimentales hasta conversión de 40% para el catalizador 6.5-Cu-CHA.

Los resultados obtenidos de energías de activación y el factor preexponencial así como el ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto sugieren que la suposición de reactor diferencial con cinética tipo Arrhenius de pseudoprimer orden es correcta.

4.6.3 Efecto de compensación

Las energías de activación y los valores del factor preexponencial no son constantes y son ligeramente inferiores a valores encontrados anteriormente en el grupo de investigación. Esto se ha explicado debido al efecto de compensación. Los resultados se encuentran en revisión para ser publicados [43].

La presencia de compensación en la catálisis se remonta desde el año 1908 [43]. Se presenta generalmente como una correlación lineal entre el logaritmo del factor preexponencial y la energía de activación, obtenidas de velocidad de reacción tipo Arrhenius. Aunque hay discusión acerca de su existencia, parece ser una realidad en muchos casos, incluyendo fenómenos fuera de la catálisis [43].

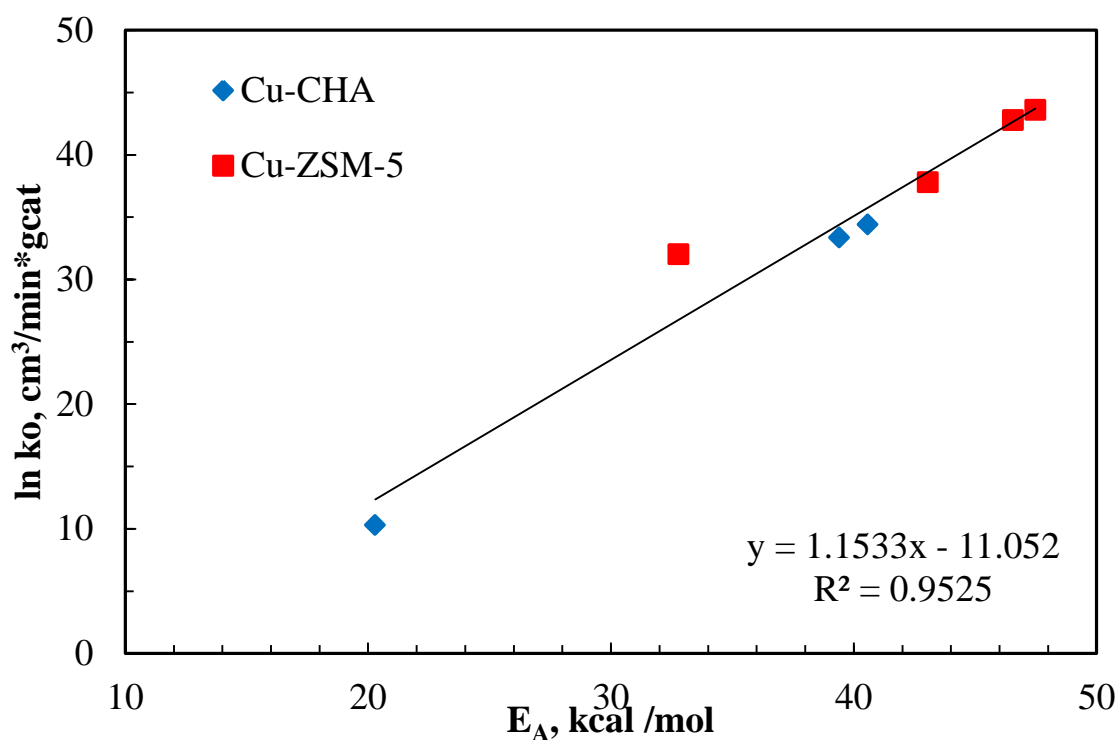


Figura 41. Compensación en RCS-NO con Cu intercambiado en diferentes zeolitas

En los últimos años se ha informado que la compensación se produce en una variedad de reacciones, tales como craqueo, formación de NH₃, oxidación de propano en catalizadores de Pt [43].

En este trabajo se presenta una compensación en cobre intercambiada en diferentes zeolitas, chabazita natural y ZSM-5.

Los resultados obtenidos demuestran la presencia del efecto de compensación, reflejada en una tendencia lineal, para la RCS-NO utilizando catalizadores Cu-CHA y Cu-ZSM-5

4.7 Influencia del contenido de agua

En la literatura se ha estudiado la estabilidad hidrotérmica sometiendo a los catalizadores a diferentes envejecimientos con diferentes mezclas de gases. Sin embargo no se ha estudiado el efecto del vapor de agua cuando se está llevando a cabo la reacción, por lo que se propuso un experimento similar al reportado por Martínez-Hernández y col. [34] para determinar el efecto del agua en el catalizador 2.8-Cu-CHA.

4.7.1 Prueba de estabilidad

Para determinar el efecto del agua se realizó una prueba de estabilidad que se muestra en la figura 42. Durante las primeras 4 horas no se suministró H₂O, las siguientes 16 horas se alimentó 5 % (v/v) de vapor de agua y las últimas 4 horas se retiró el agua.

Durante la prueba se observó que el catalizador tarda 45 minutos en estabilizarse. La conversión inicial fue de 70 % y durante las siguientes horas la conversión disminuyó ligeramente a 64 %. Cuando se alimentó agua el sistema se desestabilizó durante 10 minutos, pero al final la conversión subió ligeramente a 68 % y se mantuvo durante el periodo de 16 horas con vapor de agua. Cuando se retiró el H₂O se tuvo otro intervalo de desestabilización de 10 minutos, y la conversión disminuyó a 64 %. Este experimento demostró la gran estabilidad hidrotérmica del catalizador 2.8-Cu-CHA comparada con trabajos reportados en la literatura [34]

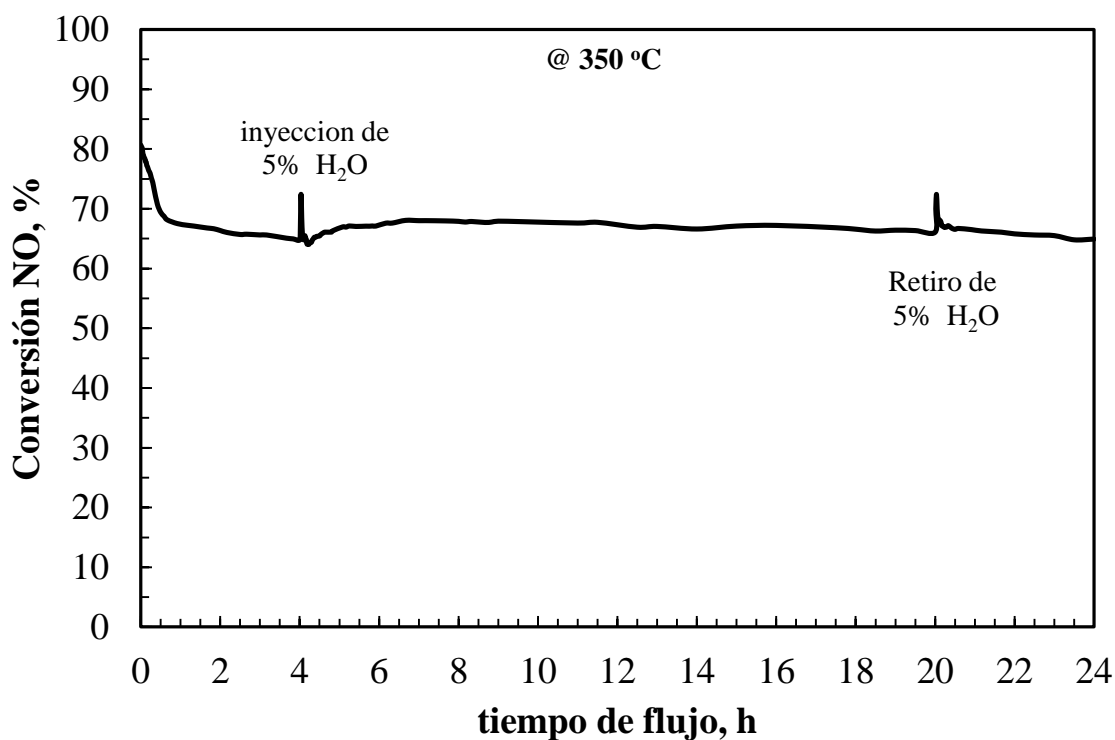


Figura 42. Prueba de estabilidad con catalizador 2.8-Cu-CHA (T=350 °C)

Martínez-Hernández y col [34] reportaron un experimento similar para un catalizador Co-ZSM-5 (Figura 43).

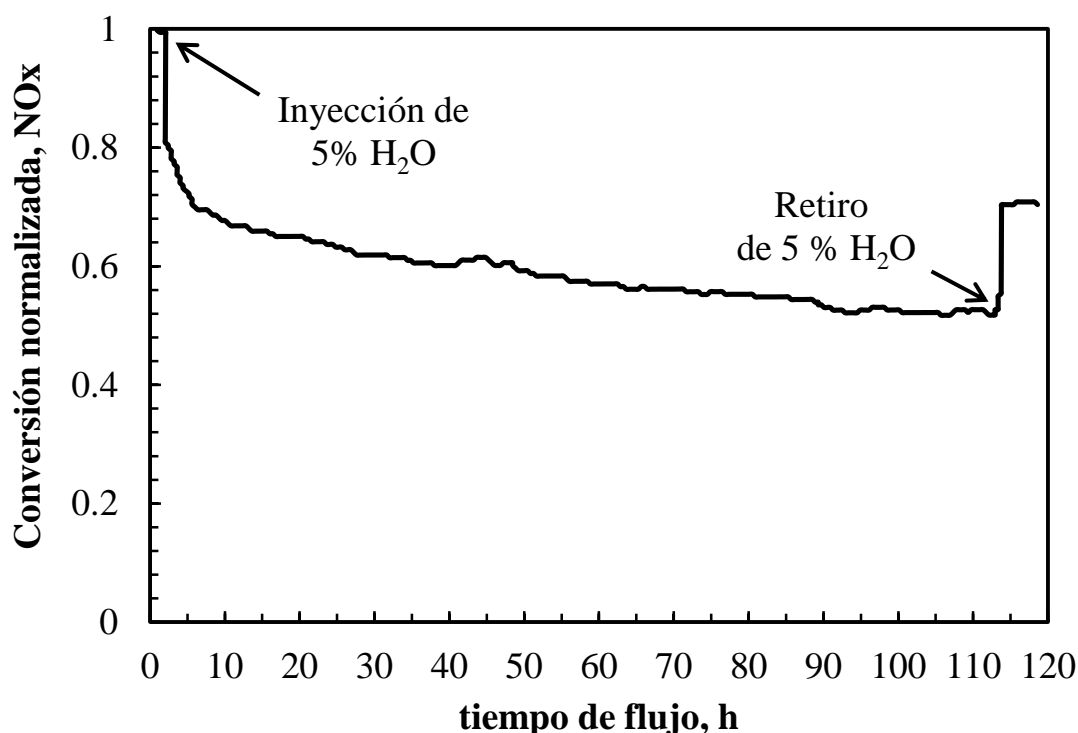


Figura 43. Prueba de estabilidad con catalizador Co-ZSM-5 (T=500 °C) [34]

Observaron que al inicio del experimento se obtuvo conversión completa de NO, sin embargo cuando se adicionó el H₂O la actividad bajo drásticamente. Esto indica que el vapor de agua desactiva el catalizador, cuando se retiró el agua de la mezcla de gases la actividad del catalizador aumentó significativamente sin embargo no regreso a la conversión obtenida al inicio de la prueba.

La desactivación del catalizador 2.8-Cu-CHA se presentó en las primeras 3 horas del experimento cuando no se había inyectado H₂O al sistema. Después de que la conversión se estabilizó y fue inyectado el agua no se observó ningún efecto de desactivación relacionado a la adición de agua. Este experimento demostró la gran estabilidad hidrotérmica del catalizador 2.8-Cu-CHA comparada con otro catalizadores.

4.7.2 Modelo de desactivación

Al inicio de la prueba de estabilidad se observó que la conversión disminuye de 80 a 65 % en 3 horas. Debido a esto se propuso un modelo de desactivación. El anexo G muestra el desarrollo matemático utilizado para modelar la desactivación del catalizador 2.8-Cu-CHA, se propusieron modelos de diferente orden, con el modelo de pseudoprimer orden se obtuvo el mejor ajuste de los datos experimentales, la ecuación 18 muestra el modelo obtenido [44].

$$X_{AS} = (a_{ss} + (1 - a_{ss})e^{-k_d t}) \left[\frac{(-r_{a \max})w}{F_{ao}} \right] \quad (18)$$

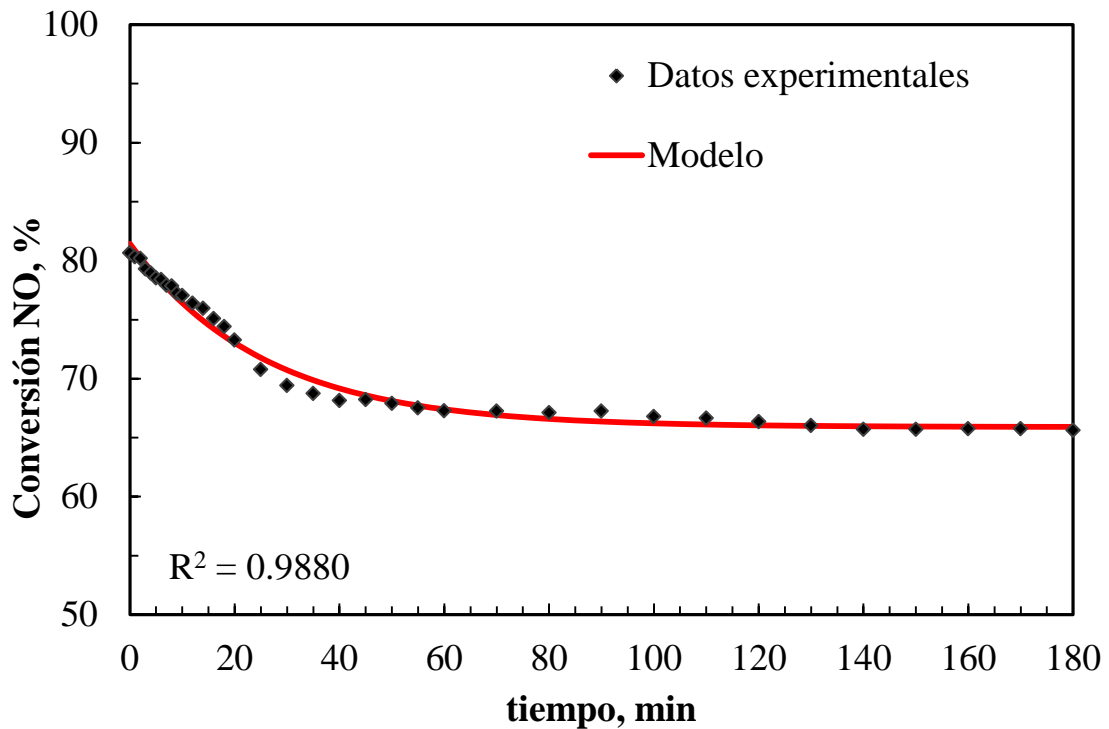


Figura 44. Datos de conversión de NO experimentales vs modelo

Se observa que el modelo propuesto se ajusta correctamente a los datos experimentales. La ligera oscilación de los datos respecto al modelo parece ser provocada por problemas con el control de temperatura.

4.8 Especies de cobre en catalizadores Cu-CHA

Para identificar las especies presentes en los catalizadores se empleó la espectrofotometría UV-Vis después de reacción. Se calculó la diferencia del espectro obtenido para cada catalizador con cobre con el espectro obtenido de la CHA lav (zeolita sin cobre).

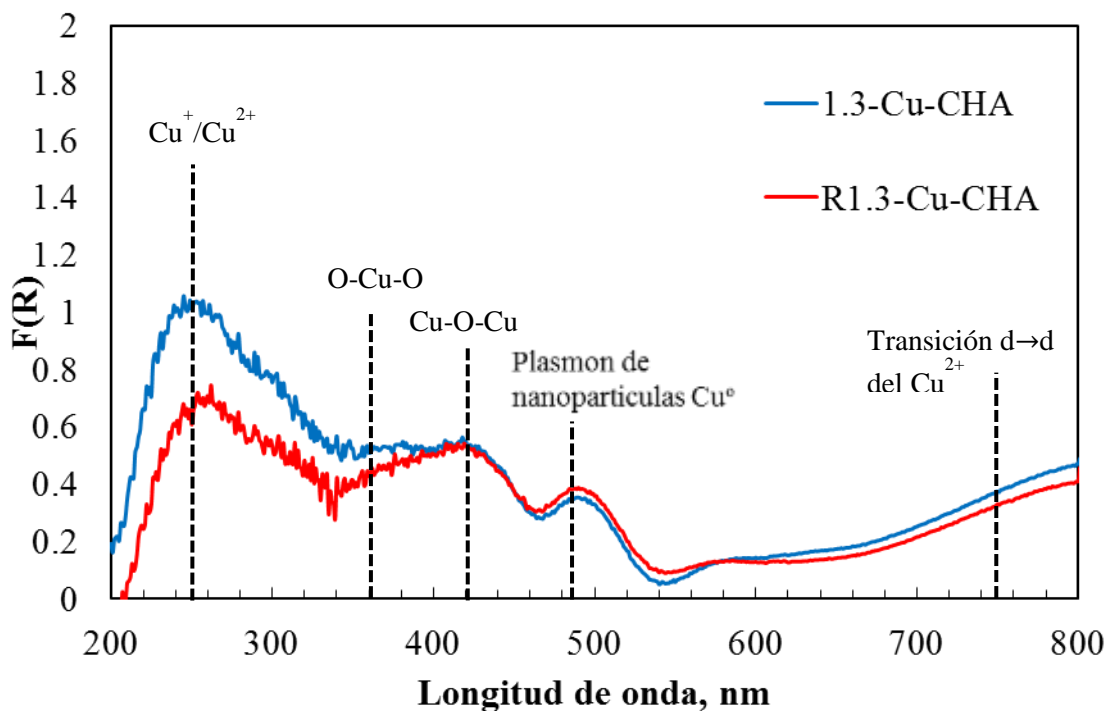


Figura 45. Espectro UV-Vis de Catalizador 1.3-Cu-CHA antes y después de reacción

El espectro UV-Vis después de reacción para el catalizador 1.3-CU-CHA muestra una disminución en la intensidad para las especies C^{2+}/C^+

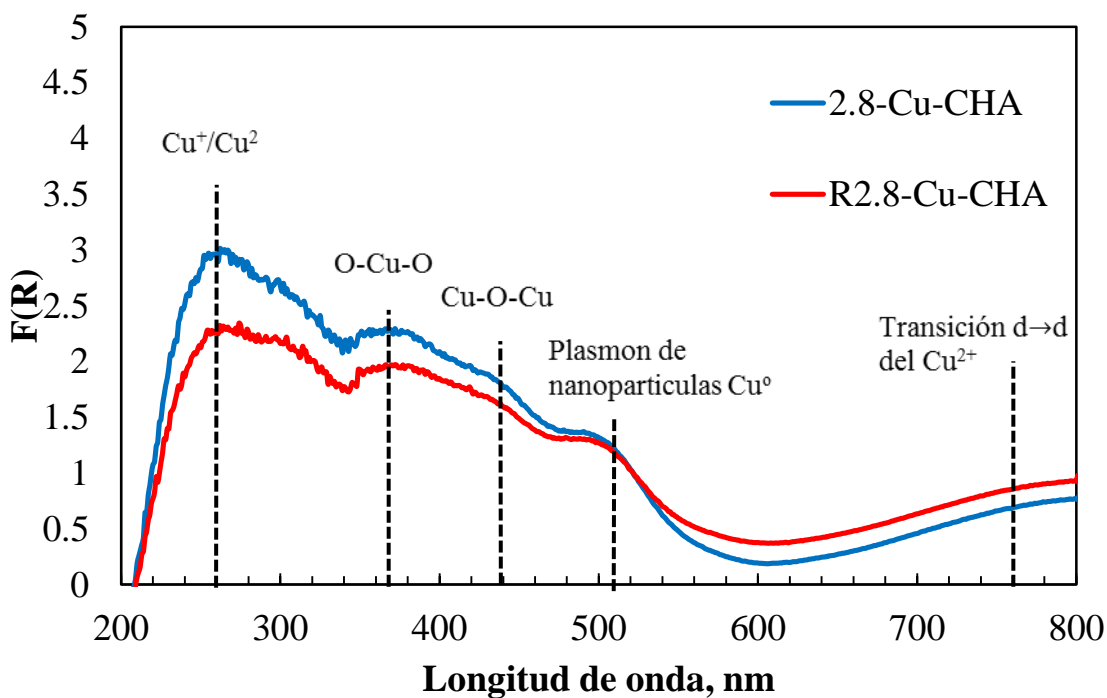


Figura 46. Espectro UV-Vis de catalizador 2.8-Cu-CHA antes y después de reacción

El espectro UV-Vis después de reacción para el catalizador 2.8-Cu-CHA muestra una disminución en la intensidad para las especies C^{2+}/C^+ y para las especies O-Cu-O, Cu-O-Cu

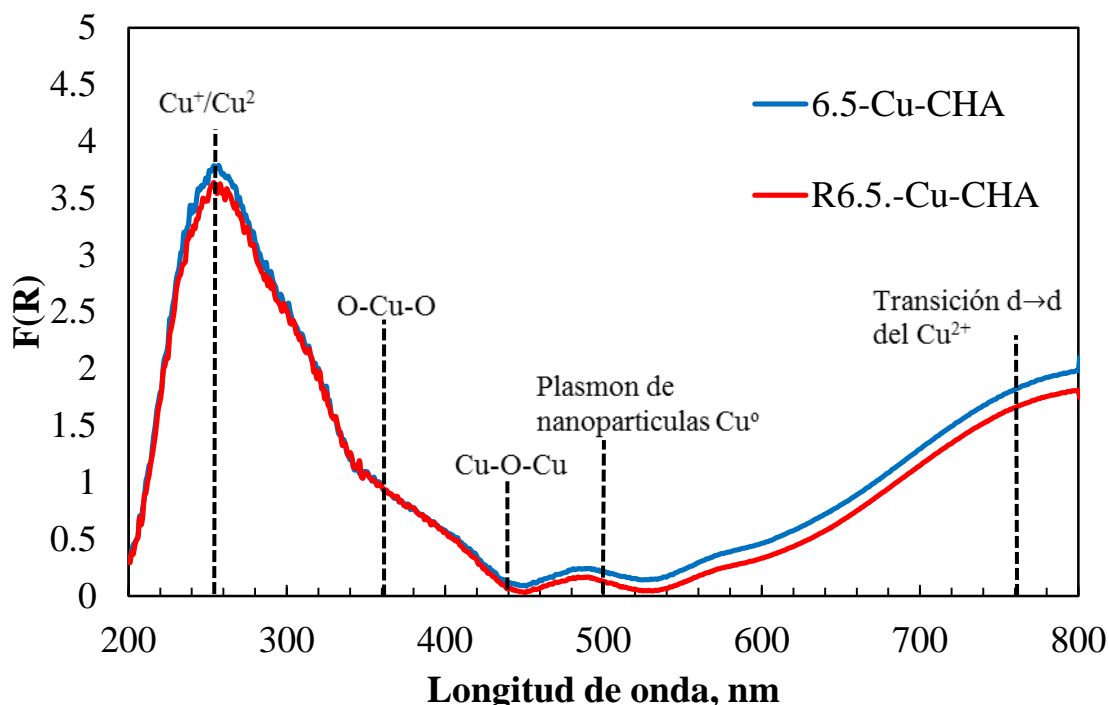


Figura 47. Espectro UV-Vis de catalizador 6.5-Cu-CHA antes y después de reacción

El espectro UV-Vis después de reacción para el catalizador 6.5-Cu-CHA prácticamente no se modifica.

Los resultados después de reacción muestran las mismas señales con ligeros cambios en la intensidad de las bandas, lo que sugiere que no hay mayor cambio (reestructuración) en las especies de cobre durante la reacción.

El efecto del contenido de Cu, el comportamiento del NH_3 durante la RCS, TPD- NH_3 , H_2 -TPR el cálculo de las velocidades de reacción, la estimación de la energía de activación y el factor preexponencial; el efecto del vapor de agua en reacción, la asignación de especies de Cu y la identificación de la especie responsable de la actividad han sido realizadas para catalizadores de Cu intercambiado en chabazita sintética, y no hay reportes de que se hayan realizado estos estudios para catalizadores de cobre en chabazita natural.

Los resultados obtenidos con chabazita natural y zeolita sintética, particularmente SSZ-13, muestran que la estructura catalítica es similar en ambos casos.

Estos estudios son los más profundos hechos hasta la fecha con chabazita natural. Los estudios realizados en este trabajo son una importante contribución al campo de investigación de la RCS-NO utilizando NH_3 para catalizadores con zeolitas naturales.

Capítulo 5. Conclusiones

En este trabajo se estudió la actividad de catalizadores de cobre intercambiado en chabazita natural en la RCS-NO con NH_3 . Las pruebas catalíticas se enfocaron a la determinación del efecto del contenido de Cu y el efecto del vapor de agua. También se dio seguimiento al papel que desempeña el NH_3 en la reacción. Por último se identificaron las especies presentes en los catalizadores Cu-CHA y cuales especies es la responsable de la actividad catalítica de la reducción de NO. De estos estudios se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. La chabazita lavada tiene poca actividad debido a los sitios ácidos débiles Lewis presentes en el material, su actividad se presentó a altas temperatura también es posible que el hierro presente intervenga para reducir los NO. Al intercambiar Cu en la chabazita la actividad catalítica aumentó de manera importante debido a la presencia del metal. Se encontró que la capacidad máxima de intercambio de cobre es de 2.8 % en peso, cuando el catalizador tiene menos cantidad la actividad catalítica disminuye al haber menos sitios activos por otro lado cuando el catalizador tiene mayor cantidad de 2.8 % de cobre la actividad también disminuye debido a que se bloquean los sitios activos reduciendo su actividad.
2. Los catalizadores Cu-CHA tienen actividad a baja temperatura como indica la literatura y mantienen su mayor actividad en un rango amplio de temperatura entre 250-400 °C.
3. Las reacciones muestran que los catalizadores Cu-CHA forman pequeñas cantidades de N_2O , menores a 5 ppm.
4. El NH_3 se adsorbe en los catalizadores Cu-CHA a baja temperatura (150-200 °C), después se desorbe y reacciona con el NO (200-400 °C) y a alta temperatura (400-600 °C) además del NO también reacciona con el O_2 formando N_2 , NO y/o NO_2 .
5. El catalizador 2.8-Cu-CHA tiene una gran estabilidad hidrotérmica al no presentar disminución en la conversión de NO durante la prueba de estabilidad. La estabilidad hidrotérmica se atribuye a la presencia del cobre.

6. El catalizador 2.8-Cu-CHA tiene la misma actividad que el catalizador 2.75-SSZ-13 a la misma GHSV. Reportado por bull [10]
7. La especie mayoritaria es el Cu^+ y pudiera ser la responsable de la actividad catalítica. También existe una relación directa entre la cantidad de especies Cu^{2+} con la actividad de los catalizadores Cu-CHA. Sin embargo si toma en cuenta la propuesta de dos sitios de intercambio la especie mayoritaria sería Cu^{2+} situados en los sitios I y estas especies serían las responsables de la actividad catalítica.
8. Los resultados obtenidos sugieren una aplicación comercial de los catalizadores Cu-CHA en fuentes móviles y fijas.

Bibliografía

1. Secretaría del medio ambiente (2012). Inventario de emisiones y efecto invernadero . Zona Metropolitana del Valle de México.
2. Kaspar, J., Fronasiero , P., & Hickey , N. (2003). Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catalysis Today* 77, 419-449.
3. Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). . (05 de 07 de 2016). Obtenido de <http://www.inegi.org.mx>
4. Karen M. Adams, J. V. (1996). Lean NO, catalysis for Diesel passenger cars: Investigating effects of sulfur dioxide and space. *Applied catalysis B: Environmental* 10, 157-181.
5. EPA. (1999). Óxidos de Nitrógeno (NO_x), ¿Por Qué y Cómo Se Controlan? EE.UU.: Center, Clean Air Technology.
6. Ezcurra E. Revista de cultura científica . .(02 de 10 de 2016). Obtenido de <http://www.revistaciencias.unam.mx/en/170-revistas/revista-ciencias-22/1537-C2%BFqu%C3%A9-mide-el-imeca.html>
7. SEMARNAT. (07 de Junio de 2016). Nuevo esquema de verificacion vehicular . Norma emegente.
8. Mejía Centeno, I. (2010). Efecto de la Gasolina de Bajo Azufre y de la Tecnología de Tres Vías Sobre la Fornación de NH₃ y N₂O en Automóviles. Tesis de Doctorado. Universidad autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.
9. Heck R. M., Farrauto R.J. & Gulati S. T., *Catalytic Air Pollution: Commercial Technology*, Tercera Edición, JOHN WILEY & SONS, INC., New Jersey, 2009, p 238-355.
10. Bull , I., Moini, A., & Rai, M. (2010). Patente n° WO 2010/054034 A2.
11. Forzatti P. (2001). Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis. *Applied Catalysis A: General* 222, 221-236.
12. Andersen, P. J., Bailie, J. E., Casci, J. L., Chen, H.-Y., Fedeyko, J. M., Foo, R. K., & Rajaram, R. R. (2008). International Publication Patente n° WO 2008/132452 A2.

13. Fang , H. L., & DaCosta, H. F. (2003). Urea thermolysis and NO_x reduction with and without SCR catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 46 , 17–34.
14. Guan B., Zhan R., Lin H. & Huang Z. (2014). Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NO_x from Diesel engine exhaust. *Applied Thermal Engineering* 66, 395-414.
15. Koebel, M., Elsener, M., & Kleemann, M. (2000). Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive Diesel engines. *Catalysis Today* 59, 335-345.
16. Amon, B., Fischer, S., Hofmann, L., & Zurbig, j. (2001). The SINO_x system for trucks to fulfill the future emission regulations. *Topics in Catalysis* 16, 189-191.
17. Fidalgo R., Autocación (02-10-2016) obtenido de <http://www.autocasion.com/actualidad/reportajes/que-es-el-adblue-como-funciona-y-para-que-sirve>
18. Günter, T., Casapu, M., Doronkin, D., Mangold, S., Trouillet, V., Augenstein, T., & Grunwaldt, J.-D. (2013). Potential and limitations of natural Chabazite for Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃. *Chemie Ingenieur Technik* 85 (5), 632-641.
19. Breck, D. W. (1974). *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use*. Jhon Wiley & Sons. Inc.
20. Alvarado-Ibarra, j. (2013). Evaluación de la pontencialidad de una chabasita natural mexicana en la remoción de plomo en agua. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 29 (2), 201-210.
21. Li, J., Chang , H., Ma, l., Hao, j., & Yang, R. T. (2011). low-temperatura selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalyts-a review. *Catalysis Today* 175, 147-156.
22. Cheng, X., & Bi, X. T. (2014). A review of recent advances in selective catalytic NO_x reduction reactor technologies. *Particuology*, 1-18.
23. Kwak, J. H., Tran, D., Burton, S. D., Szanyi, J., Lee, J. H., & Peden, C. H. (2012). Effects of hydrothermal aging on NH₃-SCR reaction over Cu/Zeolites . *Journal of Catalysis* 287, 203-209.
24. Fickel, D. W., D'Addio, E., Lauterbach, J. A., & Lobo, R. F. (2011). The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* 102, 441-448.

25. Iwamoto, M., Furukawa, H., Mine, Y., Uemura, F., Mikuriya, S.-i., & Kagawa, S. (1986). Copper(II) Ion-exchanged ZSM-5 Zeolites as Highly Active Catalysts for Direct and Continuous Decomposition of Nitrogen Monoxide. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1272-1273.
26. Grinsted R. A.; Jen H. W., Montreuil C. N., Rokosz M. J. & Shelef M. (1993). The relation between deactivation of CuZSM-5 in the selective reduction of NO and dealumination of the zeolite. *Zeolites* 13, 602-606.
27. Bull, I., Xue, W.-M., Burk, P., Boorse, R., Jaglowski, W., Koermer, G., Moini A., Patchett J., Dettling J. & Caudle, M. (2009). *United States Patent, Patente n° US 7,601,662 B2*.
- 28 Kwak J. H.; Tonkyn R. G., Kim D. H., Szanji J. & Peden C H. F. (2010). Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NOx with NH₃. *Journal of Catalysis* 275, 187-190.
29. Kuznicki S. M.; Lin C.H., Biand J. & Anson A. (2007). Chemical upgrading of sedimentary Na-Chabazite From Bowie, Arizona. *Clays and clay minerals vol. 55 No. 3*, 235-238.
30. Kuznicki S. M. & Whyte Jr. J. R. (1991) Ion-exchanged agent and use thereof in extracting heavy metals from aqueous solutions. *United States Patent, Patente n° US 5,071,804*.
31. Zones S. I. (1985). Zeolite SSZ-13 and its method of preparation. *United States Patent, Patente n° US 4,544,538*.
32. Fickel D. W. & Lobo R. F. (2010). Copper Coordination in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-16 Investigated by Variable-Temperature XRD. *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 1633-1640.
33. Korhonen S. T., Fickel D. W., Lobo R. F., Weckhuysen B. M. & Beale A. M. (2010) Isolated Cu²⁺ ions: active sites for selective catalytic reduction of NO. *Chemical Communications* 14, 800-802.
34. Szostak R. (1989). *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*. Van Nostrand Reinhold, New York, p 282-343.
35. Martínez-Hernández A., Fuentes G. A. & Gómez S. A. (2015) Selective catalytic reduction of NOx with C₃H₈ using Co-ZSM5 and Co-MOR as catalysts: A model to account for the irreversible deactivation promoted by H₂O. *Applied Catalysis B: Environmental* 166-167, p 465-474.
36. Deka U., Lezcano-Gonzalez I., Warrender S. J., Picone A. L., Wright P. A., Weckhuysen B. M. & Beale A. M. (2013) Changing active sites in Cu-CHA catalysts: deNOx selectivity as a function of the preparation method. *Microporous and Mesoporous Materials* 166, p 144-152.

37. Wang D., Zhang L., Li K., Kamasamudram K., & Epling W. S. (2014) NH₃-SCR over Cu/SAPO-34 – Zeolite acidity and Cu structure changes as a function of Cu loadin. *Catalysis Today* 231, p 64–74.
38. Wang L., Gaudet J. R., Li W. & Weng D. (2013) Migration of Cu species in Cu/SAPO-34 during hydrothermal aging. *Journal of Catalysis* 306, p 68–77.
39. Giordanino F., Vennestrøm P. N. R., Lundegaard L. F., Stappen F. N., Mossin S., Beato P., Bordigaa S. & Lamberti C. (2013) Characterization of Cu-exchanged SSZ-13: a comparative FTIR, UV-Vis, and EPR study with Cu-ZSM-5 and Cu-β with similar Si/Al and Cu/Al ratios. *Dalton Transactions* 42, p 12741–12761.
40. López-Curiel J. C., Hernández-Terán M. E. & Fuentes G. A. (2016). Desempeño de Cu-Chabazita natural durante la Reducción Catalítica Selectiva de NO con NH₃ bajo condiciones oxidantes - Efecto del vapor de H₂O y del contenido metálico. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, Montevideo Uruguay.
41. Kefirov R., Penkova A., Hadjiivanov K., Dzwigaj S. & Che M. (2008). Stabilization of Cu⁺ ions in BEA zeolite: Study by FTIR spectroscopy of adsorbed CO and TPR. *Microporous and Mesoporous Materials* 116, p 180–187.
42. Kwak J. H., Zhu H. , Lee J. H., Peden C. H. F. & Szanyi J. (2012). Two different cationic positions in Cu-SSZ-13?. *Chemical Communications* 48, p 4758–4760.
43. Fuentes G. A., Texon I., Martínez-Hernández A. & Gómez S. A. (2016). Compensation During Lean NO Reduction. Artículo en revisión.
44. Fuentes G. A. (1985). Catalyst deactivation and steady-state activity: a generalized power-law equation model. *Applied catalysis* 15, p 33-40.
45. Siva S. R. P., Anker D. J. Anders R. & Rasmus F. (2011). Alkali Resistant Fe-Zeolite Catalysts for SCR of NO with NH₃ in Flue Gases. *Topics in Catalysis* 54:1286–1292.

Anexos

Anexo A. Óxidos de Nitrógeno (NO_x)

El nitrógeno molecular diatómico (N₂) es un gas relativamente inerte que interviene en alrededor del 80% del aire que respiramos. El elemento químico nitrógeno (N), en forma monoatómica, puede ser reactivo y poseer niveles de ionización (llamados estados de valencia) desde más uno a más cinco. Por esto el N₂ puede formar varios óxidos diferentes. La familia de compuestos NO_x se presentan en la Tabla 4.

Tabla A 1 Óxidos de Nitrógeno (NO_x)

Formula	Nombre	Valencia de Nitrógeno
N ₂ O	Óxido nitroso	1
NO	Óxido nítrico	2
N ₂ O ₂	Bióxido de di nitrógeno	2
N ₂ O ₃	Trióxido de dinitrógeno	3
NO ₂	Bióxido de nitrógeno	4
N ₂ O ₄	Tetróxido de dinitrógeno	4
N ₂ O ₅	Pentóxido de dinitrógeno	5

Cada uno tiene diferente grado de toxicidad sin embargo los más abundantes en el aire son: NO, NO₂ y N₂O. La EPA solo regula el bióxido de nitrógeno (NO₂) porque es la forma predominante en la atmósfera que es generada por actividades antropogénicas (humanas). El NO₂ no es sólo un contaminante importante del aire por sí sólo, sino que también reacciona en la atmósfera para formar ozono (O₃) y lluvia ácida.

La exposición breve al NO₂ puede provocar irritación del sistema respiratorio y ocular, a largo plazo, los principales efectos pueden ser un desarrollo pulmonar más lento en los niños y la aparición de enfermedades respiratorias crónicas y cerebrovasculares. Aunque toda la población esté expuesta a los contaminantes atmosféricos, no afectan igual a todo el mundo. Los niños, los ancianos y las personas con problemas de salud (como asma, enfermedades del corazón y pulmonares) pueden sufrir más efectos.

Anexo C. Medidas de control de emisiones

Aunada a esta medida se implementó la verificación vehicular que determina las cantidad de emisiones en el vehículo y de dependiendo de la concentración se le asigna un holograma para su regulación en la circulación por la ciudad, lo que es el programa “hoy no circula”

Tabla C 1. Límite de emisiones para vehículos a gasolina en la CDMX.

Holograma	Óxidos de Nitrógeno (NO_x ppm)
00 y 0	250
1	700
2	2000

Sin embargo en los últimos tiempos la calidad del aire ha sido muy mala, ya que la medición de los puntos IMECA está entre los 101 y 150 puntos regularmente, lo que ha generado a establecer el programa de contingencia ambiental, que es un conjunto de medidas que regularizan la circulación de los vehículos, dependiendo de la fase de contingencia las medidas que se toman son más severas programas como el “doble hoy no circula”.

El rango de calidad del aire se presenta en la siguiente tabla

Tabla C 2. Calidad del aire según puntos IMECAS

Puntos IMECAS	Calidad del aire
0-50	<i>Buena</i>
51-100	regular
101-150	mala
151-200	Muy mala
>200	Extremadamente mala

Anexo D. El convertidor catalítico

El convertidor catalítico tiene como principal unidad estructural un monolito de cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) el que corresponde al 90 % en peso del sistema. Posee varios arreglos geométricos y un revestimiento (washcoat) de 30-50 μm de espesor que recubre la superficie de la cordierita. El revestimiento es de alúmina y generalmente está modificada con 10 a 30 % de óxido de cerio, responsable del almacenamiento de oxígeno, así como otros óxidos como son los de lantano, circonio y bario, estos incrementan la estabilidad térmica del revestimiento. Los compuestos activos consisten en metales como Pt, Pd y Rh soportados en el revestimiento, generalmente se realizan combinaciones de estos metales, el Rh es el metal usado para la reducción selectiva de NO_x a N_2 y para la oxidación de HC y CO son Pd y Pt.

Los convertidores catalíticos de tres vías eliminan simultáneamente los tres contaminantes convirtiéndolos en gases inocuos. Para que el catalizador funcione adecuadamente el motor debe operar bajo la relación estequiometría de aire/combustible (A/C) que es de 14.6 y que la temperatura de los gases de escape sea de 315 °C o mayor. La relación A/C es controlada por el sensor de oxígeno (sensor lambda), cuando la relación A/C es mayor de 14.6, se denomina condiciones pobres, la actividad del catalizador en la reducción NO_x disminuye y la oxidación de HC y CO aumenta. Sin embargo cuando la relación A/C es menor a 14.6, se denomina condiciones ricas, la reducción de NO_x aumenta y la oxidación de HC y CO disminuye.

El convertidor catalítico generalmente se encuentra ubicado entre el escape del motor y el silenciador figura D1.

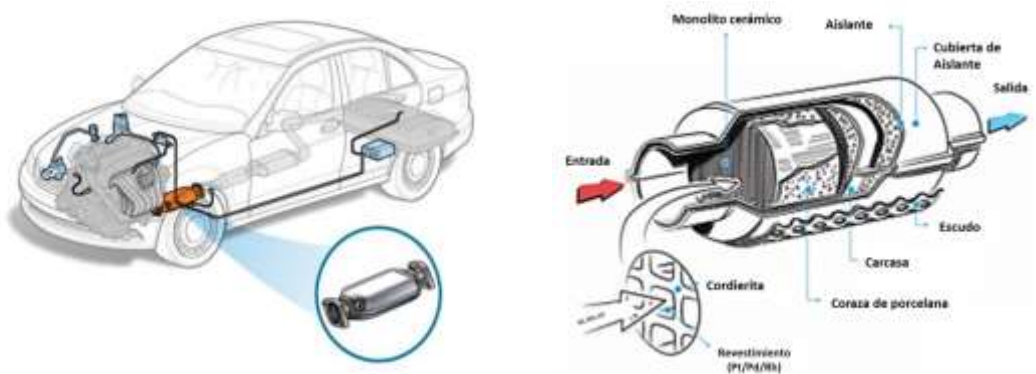


Figura D 1. Locación del convertidor catalítico en un vehículo, diagrama de un convertidor catalítico de tipo panel de abeja

Anexo E. Motores diésel

El motor Diesel, inventado a finales del siglo XIX por el Dr. Rudolf Diesel, es el motor más eficiente entre todos los tipos de motores de combustión interna conocidos hoy en día.

Los motores Diesel de poca potencia (LD) se definen generalmente como vehículos con una cilindrada de menos de 4 litros y una potencia de salida de hasta 100 kW, y se caracterizan por velocidades relativamente altas del motor. LD motores normalmente se encuentran en vehículos de pasajeros y aplicaciones de vehículos comerciales ligeros.

Los motores Diesel de servicio pesado (HD) pueden definirse generalmente como de desplazamiento superior a 8 litros y de alimentación de las salidas superior a 150 kW. Los motores de alta definición se encuentran en el transporte pesado por carretera, industrial y aplicaciones marinas. Los motores de potencia mediana llenan el hueco en el medio y se encuentran en camiones de tamaño mediano, autobuses y equipo industrial ligero.

Anexo F. Propiedades de la Chabazita natural

Celda unitaria $Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8] \cdot 13H_2O ; Na, K ; Si/Al = 1.6 - 3$

Tabla F 1. Propiedades de la chabazita Bowie

Propiedad	
Forma	Granulosa y en polvo
Color	Amarillo claro
Número de miembros en el anillo	8
Cristalinidad	90 %
Densidad	1.73 g/cm ³
Tamaño de poro	4.1 x 3.7 A°
Diámetro de poro efectivo	4.3 A°
Tamaño de cavidad	11 x 6.6 A°
Volumen total del poro	0.468 cm ³ /g
Área superficial	520 m ² /g
Volumen vacío	0.47 cm ³ /cm ³
Densidad del empaque	40-44 lbs/ft ³
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4:1
dureza	4-5 escala de
Humedad en el empaque	Menor del 20 % en peso
estabilidad	PH de 3 a 12
Capacidad de intercambio iónico	2.5 meq/g
Capacidad de adsorción	>15 peso % H ₂ O a 10 % RH

Anexo G. Modelo de desactivación

Suponiendo que el sistema funciona como un reactor continuo de tanque agitado (RCTA) se desarrolló el siguiente modelo de desactivación.

$$X_{as} = \frac{F_{Ao} - F_{As}}{F_{Ao}}$$

$$F_{Ao} - F_{As} = -r_{As} w$$

$$\text{actividad} = a = \frac{-r_A(t)}{-r_{AMax}}$$

$$-\frac{da}{dt} = k_d(a - a_{ss})^n$$

Donde a_{ss} es la actividad en estado estacionario

Se resolvió para $n = 1$

Con las condiciones iniciales $t = 0; a = 1$

$$\frac{a - a_{ss}}{1 - a_{ss}} = e^{(-k_d t)}$$

$$a = a_{ss} + (1 - a_{ss}) e^{(-k_d t)}$$

$$F_{As} = F_{Ao} - a(-r_{As})w$$

$$X_{As} = a_{ss} + (1 - a_{ss}) e^{(-k_d t)} \left[\frac{(-r_{As})w}{F_{Ao}} \right]$$

Se obtuvo el sig. Grafico

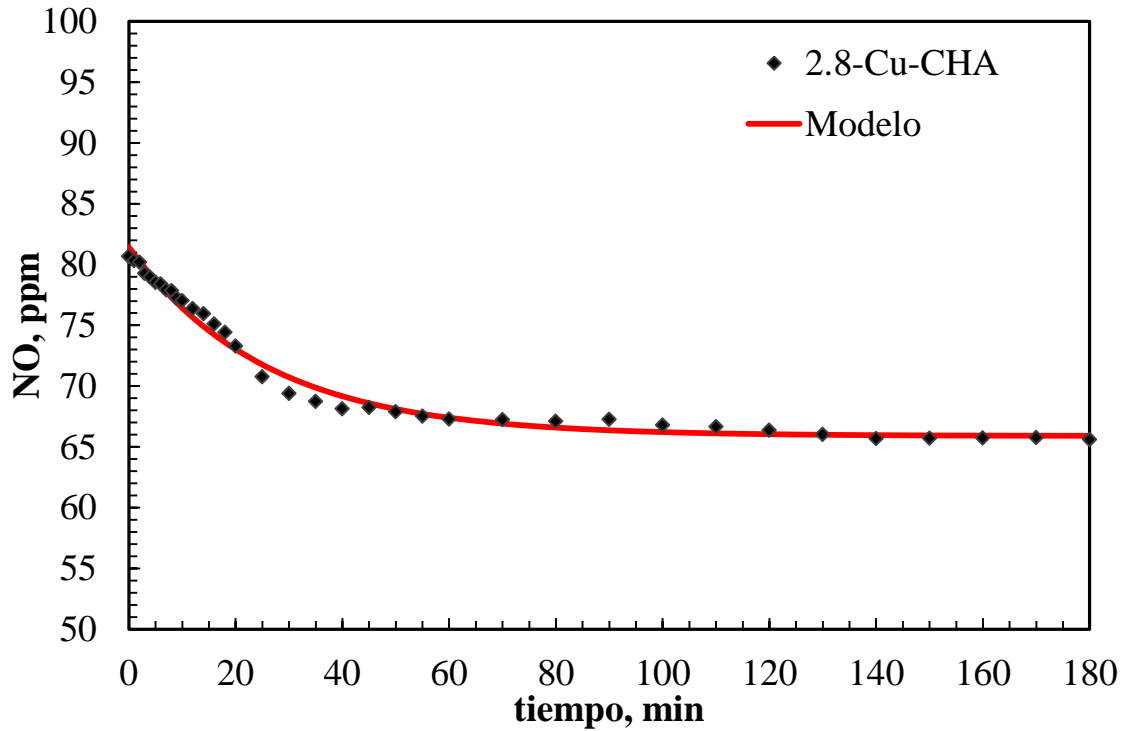


Figura G 1. Desactivación del catalizador 2.8-CuCHA. Datos experimentales de conversión de NO vs modelo de pseudoprimer orden

También se resolvió para $n = 2$

Con las condiciones iniciales $t = 0; a = 1$

$$\frac{1}{a - a_{ss}} = k_d t + \frac{1}{1 - a_{ss}}$$

$$a = a_{ss} + \frac{1 - a_{ss}}{1 + (1 - a_{ss})k_d t}$$

$$F_{As} = F_{Ao} - a_{ss} + \frac{1 - a_{ss}}{1 + (1 - a_{ss})k_d t} (-r_{As})w$$

$$X_{As} = a_{ss} + \frac{1 - a_{ss}}{1 + (1 - a_{ss})k_d t} \left[\frac{(-r_{As})w}{F_{Ao}} \right]$$

Se obtuvo el sig. Grafico

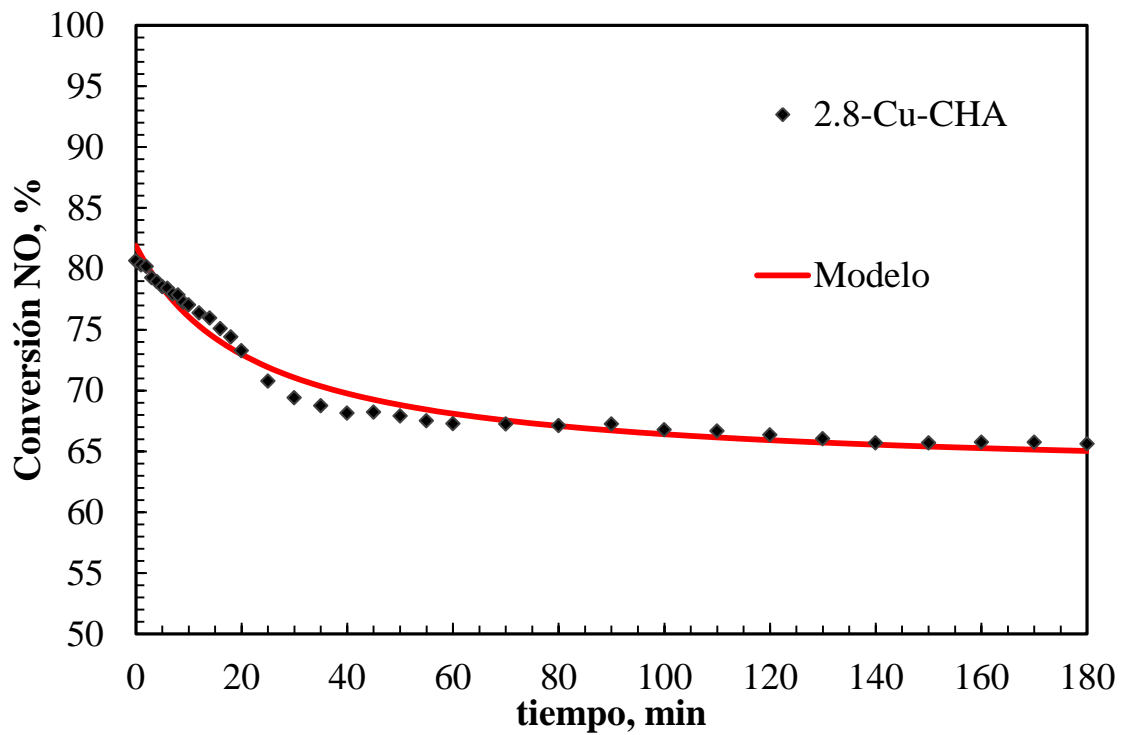


Figura G 2. Desactivación del catalizador 2.8-CuCHA. Datos experimentales de conversión de NO vs modelo de segundo orden

Anexo H. Energía de activación y factor pre exponencial

Se supuso que un reactor diferencial

$$-r_{A dif} = \frac{F_{A0}}{W} X_A \quad (H1)$$

$$\frac{F_{A0}}{W} X_A = k(T)C_{NO} (1 - X_A) \quad (H2)$$

Si se supone cinética de pseudoprimer orden [44]

$$k(t) = k_0 e^{\left(\frac{-EA}{RT}\right)} \quad (H3)$$

$$\frac{F_{A0}}{C_{NO} W} \frac{X_A}{(1 - X_A)} = k_0 e^{\left(\frac{-EA}{RT}\right)} \quad (H4)$$

Donde

$$M = \frac{F_{A0}}{C_{NO} W} \quad (H5)$$

Entonces

$$\frac{X_A}{(1 - X_A)} = \frac{k_0}{M} e^{\left(\frac{-EA}{RT}\right)} \quad (H7)$$

Linealizando

$$\ln \frac{X_A}{(1 - X_A)} = \ln \frac{k_0}{M} - \frac{EA}{R} \frac{1}{T} \quad (H8)$$

Se calcularon los valores de las constantes con los valores conversión para cada reacción

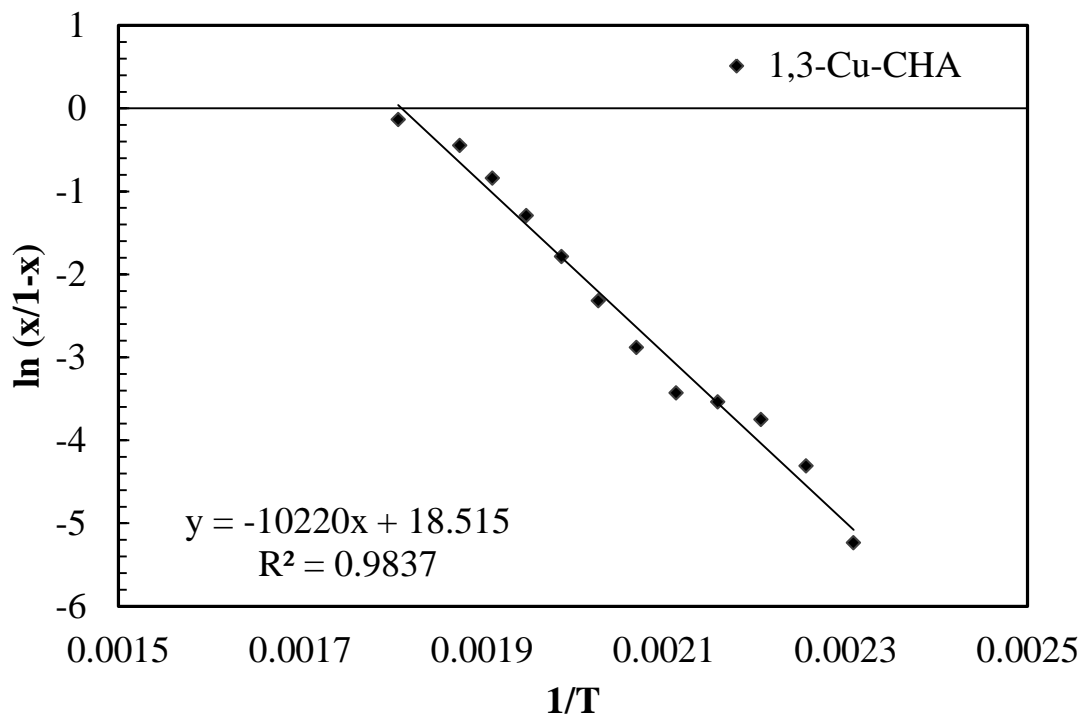


Figura H 1. Linealización de los valores de conversión y temperatura del catalizador 1.3-Cu-CHA.

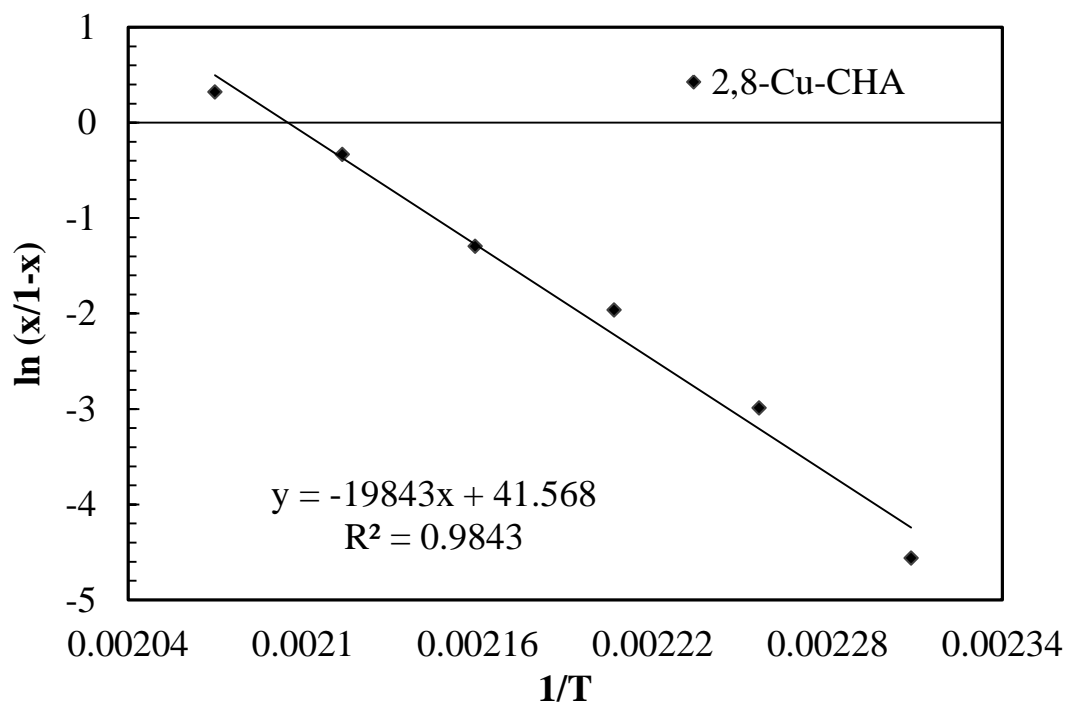


Figura H 2. Linealización de los valores de conversión y temperatura del catalizador 2.8-Cu-CHA.

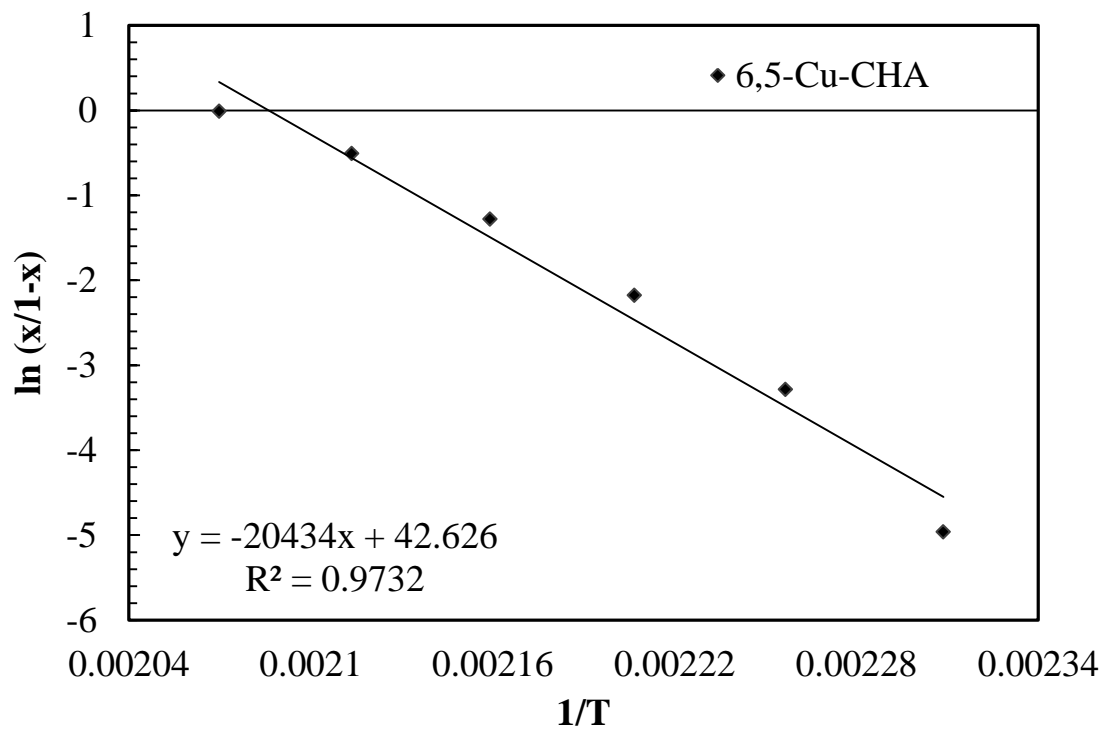


Figura H 3. Linealización de los valores de conversión y temperatura del catalizador 6.5-Cu-CHA.

Después de obtener los valores de cada reacción se utilizó el siguiente modelo para ajustar los datos de conversión.

$$X_A = \frac{\frac{k_0}{M} e^{\left(\frac{-EA}{RT}\right)}}{1 + \frac{k_0}{M} e^{\left(\frac{-EA}{RT}\right)}} \quad (H9)$$

