



Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Estudio de las relaciones estructura – actividad de zeolitas de  
poro pequeño intercambiadas con Cu para la reducción  
catalítica selectiva de NO con NH<sub>3</sub>**

Tesis que presenta:

**Gabriela Itzel Hernández Salgado**

Matrícula: 2153805275

Para obtener el grado de

**Doctora en ciencias (Ingeniería Química)**

Asesor: Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita

Sínodo

Presidente: Dr. Tomás Viveros García

Vocal: Dra. Julia Aguilar Pliego

Vocal: Dr. Juan Carlos Fierro González

Vocal: Dr. Ángel Martínez Hernández

Secretario: Dr. Hugo Joaquín Ávila Paredes

Iztapalapa, Ciudad de México, 19 de octubre de 2023

## Resumen

La reacción de oxígeno y nitrógeno atmosférico a alta temperatura y presión en los cilindros de motores de combustión interna produce óxidos de nitrógeno, NO<sub>x</sub>, compuestos fundamentales en la generación del smog fotoquímico en centros urbanos. El trabajo aquí presentado se centró en la determinación de las relaciones estructura-actividad de catalizadores conformados por zeolitas de poro pequeño, específicamente SSZ-13 y SSZ-39, intercambiadas con Cu, para la reducción catalítica selectiva (RCS) de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) a N<sub>2</sub> utilizando amoníaco (NH<sub>3</sub>) como agente reductor.

La caracterización mediante DRX, FRX, fisisorción de N<sub>2</sub> y resonancia magnética nuclear de <sup>27</sup>Al y <sup>29</sup>Si mostró que la síntesis de las zeolitas SSZ-13 y SSZ-39 se llevó a cabo de manera exitosa, obteniendo áreas superficiales de 715 m<sup>2</sup>/g y 766 m<sup>2</sup>/g, junto con un porcentaje de cristalinidad del 94-96%. Posteriormente se intercambiaron iónicamente con Cu<sup>2+</sup> y se caracterizaron nuevamente por DRX, fisisorción de N<sub>2</sub>, y análisis de TPD de NH<sub>3</sub> para determinar las propiedades de los materiales como los sitios ácidos, la estructura y morfología, las propiedades texturales y propiedades del sitio activo. Los resultados mostraron que las características estructurales de estas zeolitas, en combinación con el cobre, dieron lugar a catalizadores cristalinos altamente activos en un amplio rango de temperaturas (150-600 °C).

La incorporación de Cu en la red zeolítica reveló que las especies de Cu desempeñan un papel crucial como sitios activos en la reacción de RCS. Los catalizadores exhibieron tasas de reacción entre  $3.4 \times 10^{-7}$  mol NO g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> y  $1.7 \times 10^{-6}$  mol NO g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> en el intervalo de 150-600 °C. La tasa de reacción por gramo aumentó de forma constante con el incremento del contenido de Cu, alcanzando un pico en 2.5% Cu en SSZ-13 y 3.7% Cu en SSZ-39, lo cual equivale a un intercambio casi completo. Esto indica de manera evidente que las especies de Cu actúan como los sitios activos. Sin embargo, al superar este límite de intercambio, la tasa de reacción disminuye notablemente.

Contrariamente a reportes previos, los catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39 mostraron una selectividad favorable hacia la producción de N<sub>2</sub> en lugar de NO durante la reacción de RCS-NO, como evidenciaron las pruebas de reacción y el análisis termodinámico.

Dada la elevada actividad de las zeolitas, se llevaron a cabo pruebas a alta velocidad espacial para evitar alcanzar una conversión completa a bajas temperaturas. En este proceso, se observó un cambio en la relación conversión-temperatura, fenómeno que se denominó “efecto gaviota”.

Resultó evidente que el incremento de la velocidad espacial en las pruebas catalíticas fue una variable de relevancia para entender el comportamiento intrínseco de los catalizadores en todo el rango de temperaturas. Esto se hizo especialmente notable con bajas concentraciones de Cu, inferiores al 2%, donde la presencia del “efecto gaviota” no habría sido posible determinar a bajas velocidades espaciales. Asimismo, se descubrió una complejidad funcional en la relación entre temperatura y reacción, que involucra interacciones entre la transferencia de masa y la reacción, un fenómeno apenas explorado a alta velocidad espacial.

Las energías de activación calculadas reflejaron diferencias significativas entre Cu/SSZ-13 (31-64 kJ/mol) y Cu/SSZ-39 (86-100 kJ/mol) debido a sus variaciones topológicas, tipo de intercambio iónico y a su conectividad. El control por transporte de masa intrapartícula resultó en bajos valores de energía de activación para la reacción RCS-NO, con limitaciones que aumentaron con la concentración de Cu y la temperatura.

Se identificó por primera vez el efecto de compensación en la RCS-NO catalizada por Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39, sugiriendo la influencia de un intermediario común en la velocidad de reacción.

Los catalizadores Cu/SSZ-39 presentaron mayor tolerancia a la oxidación de NH<sub>3</sub> en comparación con los catalizadores Cu/SSZ-13, y los sitios de Brønsted de los catalizadores Cu/SSZ-39 pueden ser los responsables de actividad catalítica a alta temperatura hacia la reducción de NO<sub>x</sub>. Los resultados de desorción de NH<sub>3</sub> mostraron que la cantidad de NH<sub>3</sub> adsorbida aumentó al introducir Cu en las zeolitas SSZ-13 y SSZ-39, y se encontró que las principales especies NH<sub>3</sub>/Cu son complejos del tipo Cu [(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> que prevalecen a temperaturas medias en ambos catalizadores bajo condiciones oxidantes.

La técnica de UV-Vis-DRS in situ reveló cambios en la estructura de los sitios de Cu al incrementar la temperatura, en línea con ciclos de histéresis. Estos cambios están relacionados con transiciones electrónicas y coordinaciones de complejos de cobre, sensibles a variaciones de temperatura y la pérdida de agua de la esfera de coordinación. Lo cual, se observa en un aumento en la tasa de NO. Finalmente, la actividad catalítica para la reducción de NO correlaciona con especies diméricas de Cu a bajas temperaturas y con especies  $\text{Cu}^{2+}$  a temperaturas mayores de 250 °C. A pesar de esto, se observan complejos de Cu a 333 nm a 150 °C en catalizadores Cu/SSZ-39, independientemente de su contenido de cobre, que se proponen como especies espectadoras en la reacción de RCS-NO con  $\text{NH}_3$ . En todos los casos, se observó que, durante el enfriamiento, el ciclo de histéresis ocurre por debajo de la curva de calentamiento. Este fenómeno es atribuido a una menor disponibilidad del  $\text{NH}_3$  y a variaciones en la estructura del catalizador.

<b>Resumen</b>	<b>2</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>14</b>
1.1 Reacciones de la reducción catalítica selectiva con NH <sub>3</sub>	14
1.2 Catalizadores basados en zeolitas intercambiadas con Cu.	18
1.3 Catalizadores de zeolitas de poro pequeño con Cu	20
1.4 Características estructurales de zeolitas CHA y AEI.	22
1.5 Rol del Cu en la RCS NO con NH <sub>3</sub>	26
1.6 Puntos clave en la RCS de NO con NH <sub>3</sub> usando zeolitas de poro pequeño	27
<b>2. Hipótesis</b>	<b>28</b>
<b>3. Objetivo general</b>	<b>28</b>
Objetivos específicos	28
<b>4. Desarrollo experimental</b>	<b>29</b>
4.1 Síntesis de materiales	29
4.2 Selección del precursor de Cu	29
4.2.1 Zeolita SSZ-13 (Si/Al=12 y Si/Al=15)	29
4.2.2 Cu-SSZ-13	30
4.2.3 Zeolita SSZ-39 (Si/Al=10)	30
4.2.4 Cu-SSZ-39	31
4.3 Caracterización fisicoquímica de los materiales catalíticos	34
4.3.1 Difracción de Rayos-X	34
4.3.2 Espectroscopía de absorción atómica standard	34
4.3.3 Análisis elemental por fluorescencia de rayos-X	34
4.3.4 Adsorción de N <sub>2</sub>	34
4.3.5 Pruebas de reacción UV-Vis-DRS <i>in situ</i>	34

4.3.6	RMN (MAS) de $^{27}\text{Si}$ y $^{29}\text{Al}$	35
4.3.7	Microscopía electrónica de barrido y EDS	35
4.3.8	Desorción de $\text{NH}_3$ a temperatura programada ( $\text{NH}_3$ -TPD)	35
4.4	Evaluación catalítica	37
4.4.1	Pruebas estándar de reacción (RCS-NO con $\text{NH}_3$ )	37
4.4.2	Pruebas de oxidación de NO y de $\text{NH}_3$ en catalizador Cu-SSZ-13.	38
4.4.3	Cálculo de incertidumbre experimental	38
<b>5.</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>41</b>
5.1	Síntesis y caracterización de zeolitas y Cu/zeolitas.	41
5.1.1	Fases cristalinas	41
5.1.2	Tamaño de cristal de zeolitas y Cu/zeolitas	43
5.1.3	Distribución de tamaños de partículas	45
5.1.4	Resultados texturales de catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39.	47
5.1.5	Distribución de tamaño de microporos por Dubinin-Astakhov.	48
5.1.6	$^{27}\text{Al}$ y $^{29}\text{Si}$ -MAS-RMN	49
5.2	Pruebas de reacción	53
5.2.1	Reducción catalítica selectiva de NO con $\text{NH}_3$	53
5.2.2	Análisis termodinámico de las reacciones RCS-NO con $\text{NH}_3$	53
5.2.3	Efecto del Cu en la actividad catalítica	60
5.2.4	Efecto de velocidad espacial en la conversión de NO.	69
5.2.5	Obtención de parámetros cinéticos de la RCS-NO en Cu/zeolitas	73
5.2.6	Análisis de limitaciones debidas a la transferencia de masa en Cu/zeolitas.	80
5.2.7	Efecto de compensación en Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39	90
5.3	Reacciones de $\text{NH}_3$ y análisis de TPD sobre Cu/zeolitas	93
5.3.1	Oxidación de $\text{NH}_3$ en Cu/catalizadores	93
5.3.2	Adsorción -Desorción de $\text{NH}_3$	96
5.3.3	Pruebas de desorción a temperatura programada en diferentes atmosferas.	100

5.4	Histéresis de reacción en ciclos de calentamiento y enfriamiento en Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39 medidos por DR-UV-vis <i>in situ</i> .	104
5.5	Espectroscopia UV-Vis-DRS <i>in situ</i> durante reacción RCS-NO con NH <sub>3</sub> de catalizadores Cu/SZZ-13 y Cu/SSZ-39	107
5.5.1	Características generales de los espectros UV-Vis-DRS de Cu/zeolitas.	107
5.5.2	Cambios dinámicos en la coordinación de Cu bajo condiciones <i>in situ</i> y su comportamiento catalítico.	108
5.5.3	Efecto del contenido de Cu bajo condiciones de reacción <i>in situ</i>	116
<b>6.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>120</b>
<b>7.</b>	<b>Perspectivas</b>	<b>123</b>
<b>8.</b>	<b>Referencias</b>	<b>124</b>
<b>9.</b>	<b>Apéndices</b>	<b>142</b>
9.1	Catalizadores para la reducción catalítica selectiva (RCS-NO)	142
9.2	Cristalinidad y RMN de <sup>27</sup> Al y <sup>29</sup> Si.	143
9.3	Cálculos de entalpia y energía libre de Gibbs para la RCS-NO con NH <sub>3</sub>	144
9.4	Cálculos al equilibrio para la oxidación de NH <sub>3</sub>	149
9.5	Obtención de parámetros cinéticos de Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39 a diferentes velocidades espaciales	151
9.6	Criterios de transferencia de masa	152
9.6.1	Criterio de Weisz-Prater	152
9.6.2	Criterio de Mears	153
9.7	Tamaños promedios de partículas determinados por XRD para las zeolitas H/SSZ-13 con Si/Al=12 y Si/Al=15	154
9.7.1	Cálculo de tamaño de cristal por la ecuación de Scherrer	154
9.7.2	Tratamiento de datos para obtener FWHM y tamaño de cristal usando Origin 9.0	154
9.8	Deconvoluciones de catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39.	157

9.9	Transiciones d-d y LCMT _____	159
9.10	Puntos de grafica de Dubinin Astakov _____	160
9.11	DRX de SSZ-13 a Si/Al=15 _____	160
9.12	Configuración electrónica del Cu _____	161
9.13	Importancia del diagrama de Van ´t Hoff _____	161
9.14	Cálculo de tasa de desorción de NH <sub>3</sub> _____	162

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Similitudes estructurales de CHA y AEI. (Adaptado de la Asociación Internacional de Zeolitas [31]).	21
<b>Figura 2.</b> Esquema del sistema de reacción. (Adaptado de [48]).	38
<b>Figura 3.</b> Difracción de Rayos-X para las zeolitas H/SSZ-13 y Na/SSZ-39.	41
<b>Figura 4.</b> Difracción de Rayos-X de catalizadores a) Cu/SSZ-13 y b) Cu/SSZ-39	42
<b>Figura 5.</b> Tamaños promedios de partículas determinados por DRX.	44
<b>Figura 6.</b> Imágenes SEM de (a) H/SSZ-13; (b) Na/SSZ-39; y sus correspondientes histogramas de tamaños de partículas.	46
<b>Figura 7.</b> Isotermas de adsorción N <sub>2</sub> de zeolitas y Cu/zeolitas a 77 K.	47
<b>Figura 8.</b> Distribución de tamaño de poro por método Dubinin-Astakhov (DA) en catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39.	48
<b>Figura 9.</b> Resonancia magnética nuclear de estado sólido para b) <sup>27</sup> Al H/SSZ-13, b) <sup>29</sup> Si H /SSZ-13, c) <sup>27</sup> Al Na/SSZ-39 y d) <sup>29</sup> Al -Na/SSZ-39.	51
<b>Figura 10.</b> Diagrama de Van't Hoff para las principales reacciones de la RCS-NO en función de la temperatura.	56
<b>Figura 11.</b> Conversión al equilibrio de NO y NH <sub>3</sub> para la reacción standard. Calculado termodinámicamente.	57
<b>Figura 12.</b> Selectividad del N <sub>2</sub> y NO en las reacciones de oxidación de NH <sub>3</sub> . Calculado termodinámicamente.	58
<b>Figura 13.</b> Conversión de NO versus temperatura de reacción en catalizadores: a) Cu/SSZ-13 con diferentes contenidos de Cu y b) Cu/SSZ-39 con diferentes contenidos de Cu. Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH <sub>3</sub> , 2.5% Vol. de O <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> en balance.	61
<b>Figura 14.</b> Turn Over Frequency (TOF) de NO en función de la temperatura para varios contenidos de Cu a) Cu/SSZ-13 y b) Cu/SSZ-39. Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH <sub>3</sub> , 2.5% Vol. de O <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> en balance a GHSV≈80,000 h <sup>-1</sup> . El error experimental calculado fue de ±2.5%.	63
<b>Figura 15.</b> Comparación entre catalizadores Cu/SSZ-13 de la literatura [82] y nuestro grupo e investigación a GHSV ~300,000 h <sup>-1</sup> .	65
<b>Figura 16.</b> Comparación entre catalizadores Cu/SSZ-13 de la literatura [29,77,89] y nuestro grupo de investigación a GHSV=200,000 h <sup>-1</sup> .	66
<b>Figura 17.</b> Conversión de NH <sub>3</sub> versus temperatura de reacción en catalizadores: a) Cu/SSZ-13 con diferentes contenidos de Cu y b) Cu/SSZ-39 con diferentes contenidos de Cu. Condiciones de reacción: 500 ppm de NO,	

500 ppm de NH<sub>3</sub>, 2.5% Vol. de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en balance. GHSV= 80,000 h<sup>-1</sup>. El error experimental calculado fue de ±2.5%. \_\_\_\_\_ 68

**Figura 18.** Conversión de NO versus temperatura de reacción en catalizador: a) 2.1/SSZ-13, b) 2.5/SSZ-13, c) 1.4/SSZ-39 y d) 3.7/SSZ-39 a diferentes velocidades espaciales. Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 2.5% Vol. de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en balance. El error experimental calculado fue de ±2.5% para la conversión de NO. \_\_\_\_\_ 70

**Figura 19.** TOF versus temperatura de en catalizador a diferentes velocidades espaciales: c) 1.4/SSZ-39 y d) 3.7/SSZ-39 Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 2.5% Vol. de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en balance. El error experimental calculado fue de ±2.5% para la conversión de NO. \_\_\_\_\_ 71

**Figura 20.** Grafica de Arrhenius para RCS standard a baja temperatura en catalizadores con diferentes contenidos de Cu. a) Cu/SSZ-13 y b) Cu/SSZ-39. \_\_\_\_\_ 74

**Figura 21.** Estructuras de la red zeolítica de a) SSZ-13 (CHA) y b) SSZ-39 (AEI). \_\_\_\_\_ 76

**Figura 22.** Energía de activación aparente RCS estándar medida en función de las cargas de Cu. 80,000 h<sup>-1</sup>. \_ 77

**Figura 23.** Energías de activación en función de velocidad espacial. \_\_\_\_\_ 78

**Figura 24.** Transferencia de masa en una pastilla de catalizador Cu/SSZ-13. Adaptado de la referencia [109]. 81

**Figura 25.** Tasas de reacción por gramo (mol NO g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) en función de la carga de Cu a baja temperatura. a) 150 °C, b) 200 °C en Cu/SSZ-13; c) 150 °C y d) 200 °C en Cu/SSZ-39. SV=80,000 h<sup>-1</sup>. \_\_\_\_\_ 84

**Figura 26.** Transición de difusión de Knudsen a difusión configuracional en ZSM-5. Efecto de d<sub>m</sub>/d<sub>p</sub> a temperatura ambiente. Tomado de la referencia [119]. \_\_\_\_\_ 86

**Figura 27.** Relación global de catalizadores Cu/zeolitas usados en este trabajo en la RCS-NO con NH<sub>3</sub>. \_\_\_\_\_ 91

**Figura 28.** Reacciones de oxidación para Cu/zeolitas. a) 3.1/SSZ13, b) 14/SSZ-13, 1.4/SSZ-39 y d) 3.7/SSZ-39. Condiciones de reacción :500 ppm de NH<sub>3</sub>, 2.5% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> en balance. GHSV=80,000 h<sup>-1</sup>. \_\_\_\_\_ 93

**Figura 29.** Perfiles de TPD de NH<sub>3</sub> de a) zeolitas , b) Cu/zeolita y Relación de catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39 entre la temperatura máxima de desorción y la cantidad de NH<sub>3</sub> adsorbido. Condiciones de reacción: 500 ppm de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub> en balance. Condiciones de reacción: 500 ppm de NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> en balance. \_\_\_\_\_ 96

**Figura 30.** Perfiles de desorción de NH<sub>3</sub> en atmósfera de N<sub>2</sub> a) 2.5/SSZ-13 y H/SSZ-13, b) diferencia entre perfiles de NH<sub>3</sub> de H/SSZ13 y 2.5/SSZ-13, c) 3.7/SSZ-39 y Na/SSZ-39 y d) resta de N<sub>2</sub>. \_\_\_\_\_ 102

**Figura 31.** Perfiles de desorción de NH<sub>3</sub> en atmósfera de N<sub>2</sub> a) 2.5/SSZ-13 y H/SSZ-13, b) diferencia entre perfiles de NH<sub>3</sub> de H/SSZ13 y 2.5/SSZ-13, c) 3.7/SSZ-39 y Na/SSZ-39 y d) resta de N<sub>2</sub>. \_\_\_\_\_ 103

**Figura 32.** Conversión de NO durante ciclo de calentamiento y enfriamiento sobre a) 1.2/ SSZ-13, b) 2.1/SSZ-13, c) 14/SSZ-13 y d) 3.7/SSZ-39, a GHSV: 158,000 h<sup>-1</sup>; e) 0.8/SSZ-13, f) 2.5/SSZ-13, a GHSV: 300,000 h<sup>-1</sup>. Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 2.5% Vol. de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en balance. \_\_\_\_\_ 106

<b>Figura 33.</b> Espectros in situ durante reacción de RCS-NO con NH <sub>3</sub> para 1.2/SSZ-13. _____	111
<b>Figura 34.</b> Relación entre la tasa de reacción de RCS con la intensidad UV-Vis de distintas transiciones en unidades Kubelka-Munk para 1.2/SSZ-13, a) calentamiento y b) enfriamiento. _____	112
<b>Figura 35.</b> Espectros in situ durante reacción de RCS-NO con NH <sub>3</sub> para 2.1/SSZ-13. _____	112
<b>Figura 36.</b> Relación entre la tasa de reacción de RCS por gramo con la intensidad UV-Vis de distintas transiciones en unidades Kubelka-Munk para 2.1/SSZ-13, a) calentamiento y b) enfriamiento. _____	113
<b>Figura 37.</b> Espectros in situ durante reacción de RCS-NO con NH <sub>3</sub> para 1.4/SSZ-39. _____	114
<b>Figura 38.</b> Relación entre la tasa de reacción de RCS por gramo con la intensidad UV-Vis de distintas transiciones en unidades Kubelka-Munk para 1.4/SSZ-39, a) calentamiento y b) enfriamiento. _____	114
<b>Figura 39.</b> Espectros in situ durante reacción de RCS-NO con NH <sub>3</sub> para 3.7/SSZ-39. _____	115
<b>Figura 40.</b> Relación entre la tasa de reacción de RCS por gramo con la intensidad UV-Vis de distintas transiciones en unidades Kubelka-Munk para 3.7/SSZ-13, a) calentamiento y b) enfriamiento. _____	116
<b>Figura 41 .</b> Gráfica intensidad vs temperatura de reacción para a) Cu/SSZ-13 y b) Cu/SSZ-39. Las líneas punteadas corresponden al enfriamiento de la reacción. La intensidad fue obtenida en la señal de LMCT alrededor de 240 -260 nm, el punto máximo en todos los espectros. _____	118
<b>Figura 42.</b> Sistema de reducción catalítica selectiva (RCS-NO) en vehículos. _____	142
<b>Figura 43.</b> Cambios de energía de Gibbs para las principales reacciones de RCS. Calculados termodinámicamente. _____	144
<b>Figura 44.</b> Fracción mol de NH <sub>3</sub> bajo condiciones de equilibrio. _____	146
<b>Figura 45.</b> Fracción mol de NH <sub>3</sub> bajo condiciones de equilibrio. _____	146
<b>Figura 46.</b> Fracción mol de O <sub>2</sub> bajo condiciones de equilibrio. _____	147
<b>Figura 47.</b> Fracción mol de H <sub>2</sub> O bajo condiciones de equilibrio _____	147
<b>Figura 48.</b> Fracción mol de N <sub>2</sub> bajo condiciones de equilibrio. _____	148
<b>Figura 49.</b> Fracción mol de NO <sub>2</sub> bajo condiciones de equilibrio. _____	148
<b>Figura 50.</b> Fracción mol de N <sub>2</sub> O bajo condiciones de equilibrio. _____	149
<b>Figura 51.</b> Conversiones al equilibrio de NO <sub>2</sub> y NO en la oxidación de NH <sub>3</sub> _____	150
<b>Figura 52.</b> Conversiones al equilibrio de NH <sub>3</sub> en la oxidación de NH <sub>3</sub> . _____	150
<b>Figura 53.</b> Espectros UV-Vis-DRS deconvolucionados de 3.7/SSZ-39 a diferentes temperaturas durante reacción. _____	157

**Figura 54.** Espectros UV-Vis-DRS deconvolucionados de 3.7/SSZ-39 a diferentes temperaturas durante reacción (enfriamiento). \_\_\_\_\_ 158

**Figura 55.** mol NH<sub>3</sub>/min vs tiempo \_\_\_\_\_ 163

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Características estructurales de zeolitas usadas en este estudio (CHA y AEI). _____	23
<b>Tabla 2.</b> Cantidad necesaria de reactivos para síntesis de SSZ-13 a distintas relaciones Si/Al. _____	30
<b>Tabla 3.</b> Contenido elemental de Si y Al para zeolitas medidos por absorción atómica. _____	32
<b>Tabla 4.</b> Lista de catalizadores sintetizados con sus respectivas concentraciones de Cu $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . y relaciones Cu/Al y niveles de intercambio. _____	33
<b>Tabla 5.</b> Resultados texturales de los catalizadores. _____	49
<b>Tabla 6.</b> Propiedades termodinámicas de las principales reacciones de la RCS-NO con $\text{NH}_3$ a condiciones estándar (1 atm y 25 °C). _____	54
<b>Tabla 7.</b> Valores estimados del criterio de Mears en el intervalo de temperatura 150-200 °C para RCS-NO con $\text{NH}_3$ en Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39. _____	83
<b>Tabla 8.</b> Valores estimados del módulo de Weizs-Prater en el intervalo de temperatura 150-200 °C para RCS-NO con $\text{NH}_3$ en Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39. _____	89
<b>Tabla 9.</b> Resultados de la desorción a temperatura programada (TPD) de $\text{NH}_3$ para los Cu/catalizadores bajo distintas atmosferas. Atmosfera inerte: $\text{N}_2$ ; Atmosfera oxidantes: $\text{N}_2/\text{O}_2$ (2.5% Vol y $\text{N}_2$ en balance). _____	99
<b>Tabla 10.</b> Transiciones electrónicas de especies de Cu mediante espectroscopía UV-vis-DRS _____	107

# 1. Introducción

Los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) producidos por la reacción directa del oxígeno y nitrógeno a alta temperatura en los cilindros de motores de combustión interna, particularmente de los motores diésel, es un tema de gran interés en el control de emisiones contaminantes. La reducción catalítica selectiva de NO con amoníaco (RCS-NO con  $\text{NH}_3$ ) es una tecnología ampliamente utilizada para la reducción de  $\text{NO}_x$ , tanto en fuentes móviles como en fijas [1,2].

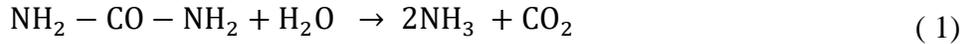
La tecnología en cuestión se basa en la reducción de NO utilizando un agente reductor selectivo como el  $\text{NH}_3$ . Este agente reacciona con el  $\text{NO}_x$  presente en los gases de combustión para formar agua y nitrógeno, en presencia de un catalizador. La corriente que se introduce en el convertidor catalítico contiene gases generados durante la combustión, como  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Además, incluye  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) y una cantidad similar o mayor de amoníaco, que proviene de la descomposición de urea. Esta urea se inyecta en forma de solución acuosa justo antes del convertidor [3–5]. En condiciones normales, la temperatura de operación oscila entre 200 y 650 °C. Es especialmente importante lograr una reducción de  $\text{NO}_x$  superior al 30% por debajo de 175 °C ( $T^\circ \text{ encendido} < 175^\circ \text{C}$ ) para minimizar las emisiones de  $\text{NO}_x$  durante el arranque en frío.

## 1.1 Reacciones de la reducción catalítica selectiva con $\text{NH}_3$

En los gases de combustión, predominan el 12-15% de  $\text{CO}_2$ , entre 500 y 1000 vppm (volumen de partes por millón) de HC y entre 100 y 3000 vppm de  $\text{NO}_x$  [6]. También se encuentra alrededor del 16% de  $\text{O}_2$  dependiendo del exceso de aire utilizado. La concentración aproximada de  $\text{NO}_x$  es de un 90% de NO, un 10% de  $\text{NO}_2$  y finalmente 5% de  $\text{SO}_2$ .

La característica principal de la tecnología RCS-NO es el uso de un agente reductor, en este caso el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), que se añade a la corriente de escape. A diferencia de otros compuestos presentes en la corriente como el CO y los hidrocarburos (HC), el amoníaco no se oxida debido al exceso de oxígeno. En cambio, actúa selectivamente reduciendo el  $\text{NO}_x$  [7].

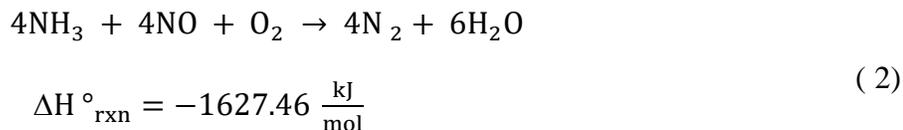
El amoníaco utilizado como agente reductor se obtiene a partir de una solución acuosa de urea, mediante una reacción química que se muestra a continuación.



$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = 132.27 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Una vez obtenido el  $\text{NH}_3$ , las reacciones que ocurren dependen de la relación  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  ( $\text{NO}:\text{NO}_2$ ) que contiene la corriente de gases. Los gases provenientes de los motores Diesel Debido a que los gases de un escape provenientes de motores Diesel están generalmente compuestos de  $> 90\%$  de  $\text{NO}$  [3], la principal reacción de la RCS- $\text{NO}$  con  $\text{NH}_3$  es la llamada reacción RCS estándar.

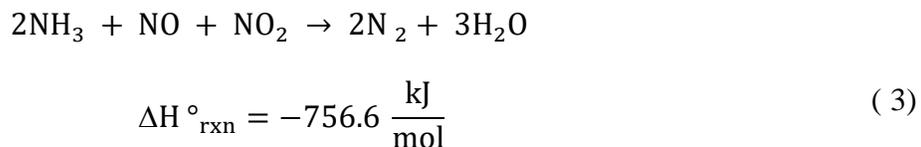
### RCS Estándar



Esta es una reacción redox de 12 electrones que convierte el  $\text{NO}$  indeseable en nitrógeno diatómico usando  $\text{NH}_3$  como agente reductor según la reacción (2). Implica también una relación estequiométrica 1:1 entre el  $\text{NH}_3$  y el  $\text{NO}$ ; además del consumo de  $\text{O}_2$ . Aquí el átomo de nitrógeno en el  $\text{NO}$ , en un estado de oxidación formal de  $+2$ , se reduce a 0, y el nitrógeno del  $\text{NH}_3$ , en un estado de oxidación de  $-3$ , se oxida a 0. Se necesita oxígeno para reequilibrar la diferencia en los estados de oxidación.

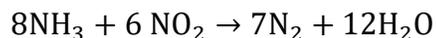
Si en la corriente de gases existen  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  ocurre la "reacción rápida".

### RCS Rápida



También existe otra posibilidad de reacción entre el  $\text{NO}$  y el  $\text{NH}_3$ . Específicamente, cuando la relación estequiométrica entre  $\text{NO}_2/\text{NO}$  es mayor que 1 (hay un mayor contenido de  $\text{NO}_2$  en la corriente), se puede producir la siguiente reacción:

### RCS Lenta o limitada



$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = -1366 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (4)$$

Esta última reacción se considera la más lenta en la RCS-NO. La velocidad de reacción es mucho más baja que la reacción rápida de la RCS-NO e incluso más lenta que la reacción estándar. En la reacción lenta de RCS-NO, el NO se oxida a NO<sub>2</sub>, lo cual es un paso que limita la velocidad y puede ser más lento que la reacción rápida de RCS-NO (Reacción 5) [8–10].

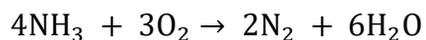


$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = -114.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Por otro lado, la reacción rápida de RCS-NO implica la reducción de cantidades iguales de NO y NO<sub>2</sub> con NH<sub>3</sub>, lo cual es más rápido inclusive que la reacción estándar de RCS-NO.

La reacción secundaria principal es la reacción de oxidación no selectiva de NH<sub>3</sub>, y los catalizadores deben reducir al mínimo su ocurrencia. Esta reacción se vuelve relevante en las reacciones de oxidación tanto del NO como del NH<sub>3</sub> en los catalizadores [11,12].

### Oxidación no selectiva de NH<sub>3</sub>



$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = -1266.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6)$$

La oxidación de amoníaco a nitrógeno no es deseable ya que consume un reactivo sin reducir la concentración de NO en la mezcla de reacción. Para esta reacción, las reacciones secundarias incluyen oxidación de NH<sub>3</sub> a NO, NO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>O.

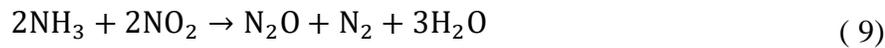


$$\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}} = -1169.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

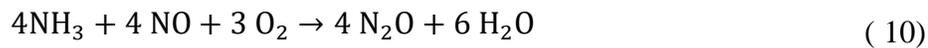


$$\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}} = -1536.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

De hecho, la oxidación de  $\text{NH}_3$  por  $\text{O}_2$  llamada oxidación parasitaria de  $\text{NH}_3$ [13], es una reacción que compite con la reacción estándar (Reacción 2). Sin embargo, estas reacciones (Reacción 9 y Reacción 10) no son relevantes a temperaturas por debajo de los  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  [10].



$$\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}} = -617.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



$$\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}} = -1070.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

La reacción entre  $\text{NH}_3$  y  $\text{NO}$  puede proceder por una ruta diferente, dando como resultado productos no deseados, por ejemplo:

La formación de nitrato de amonio sólido y formación de óxido nitroso que se presentan a continuación.

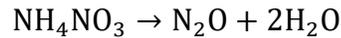
#### **Formación de nitrato de amonio**



$$\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}} = -254.51 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (11)$$

El amoníaco puede reaccionar con el  $\text{NO}_2$  presente en la mezcla de gases produciendo  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , a temperaturas inferiores a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el cual forma depósitos en los catalizadores a bajas temperaturas, bloqueando así los sitios activos [6,14].

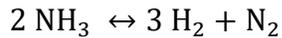
## Formación de óxido nitroso por nitrato de amonio



$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = -365.63 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (12)$$

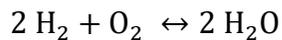
Esta reacción, por lo general no es cinéticamente importante a temperaturas inferiores a 300 °C en zeolitas que contienen Cu [15].

Por otro lado, se tiene a la descomposición de  $\text{NH}_3$ , la cual es una reacción termodinámicamente limitada a bajas temperaturas y reversible. Esta reacción en el intervalo de temperatura de interés favorece a los productos.



$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = 92.22 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (13)$$

La reacción de formación de agua a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  se vuelve de particular interés en esta investigación. Esta reacción, a temperaturas de 150 -600 °C se lleva a cabo de manera completa, es decir, todo se convierte a productos.



$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = -241.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (14)$$

### 1.2 Catalizadores basados en zeolitas intercambiadas con Cu.

El catalizador comercial usado en fuentes fijas está basado en óxidos de vanadio soportado sobre óxido de titanio y óxido de tungsteno como promotor ( $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ). Sin embargo, aunque este catalizador se encuentra en uso para vehículos Diesel desde 2005 en Europa, presenta diversos inconvenientes [14,16] como son: Alta actividad en la oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ , ventana de operación limitada entre 350 - 400 °C [17]; toxicidad de las especies de vanadio que volatilizan a temperaturas superiores a 650 °C y problemas de desactivación a temperaturas mayores a 500 °C debido una baja estabilidad térmica [3]. Por lo tanto,

catalizadores con características acordes a la RCS con  $\text{NH}_3$  y estables térmicamente son necesarios.

Los avances en el desarrollo de catalizadores para la RCS-NO con  $\text{NH}_3$  basados en zeolitas son un hecho relativamente reciente que se ha producido en los últimos 25 años. En 1986, Iwamoto et al.[18] fueron los primeros en publicar un artículo que marcó un parteaguas en el uso de zeolitas. En el artículo se reporta la actividad y estabilidad del  $\text{Cu}^{2+}$  intercambiado en la ZSM-5 para la descomposición de NO en  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ . Esto causó un aumento del interés en la investigación de la descomposición de NO que, de hecho, sería una reacción ideal para la eliminación de  $\text{NO}_x$ , sin el uso de un reductor secundario. Pero, la eficiencia de este proceso es tan baja que la aplicación práctica para la descomposición catalítica de  $\text{NO}_x$  no es probable. Schneider et al. [19] demostraron, mediante cálculos termodinámicos, que tal proceso no podía cumplir con los estándares de emisión para los motores de combustión que opera en condiciones oxidantes.

Las investigaciones de Cu-ZSM-5 como catalizador para la RCS con hidrocarburos y  $\text{NH}_3$  comenzaron a principios de la década de 1990, y el interés en estos materiales aumentó rápidamente debido al mejor desempeño del sistema Cu-ZSM-5 en comparación con los catalizadores de RCS de vanadía-titania ya comercializados [20]. En particular, el uso de hidrocarburos como reductores (RCS-HC) recibió un especial interés ya que los hidrocarburos están disponibles en los gases de escape provenientes de la combustión incompleta de combustibles. Desafortunadamente, el sistema Cu-ZSM-5 se desactivaba rápidamente bajo las condiciones hidrotérmicas típicas provenientes de un motor[21].

Posteriormente, el sistema Fe-ZSM-5 se convirtió en el siguiente foco de investigación utilizando RCS-HC. Las estabildades hidrotérmicas se vieron mejoradas, especialmente para los catalizadores basados en ZSM-5 intercambiadas con altos contenidos de Fe [22]. Sin embargo, la duración de los materiales Fe-ZSM-5 aun no era satisfactoria para aplicaciones prácticas en vehículos. En ese momento se hizo evidente que la RCS-NO usando  $\text{NH}_3$  con estos catalizadores basados en zeolita proporcionó un rendimiento significativamente mejor para la reducción de  $\text{NO}_x$  que la RCS-HC[23].

Debido a la necesidad de catalizadores basados en zeolita más duraderos, se investigaron distintos sistemas zeolíticos Beta e Y mostrando una mayor durabilidad que los catalizadores

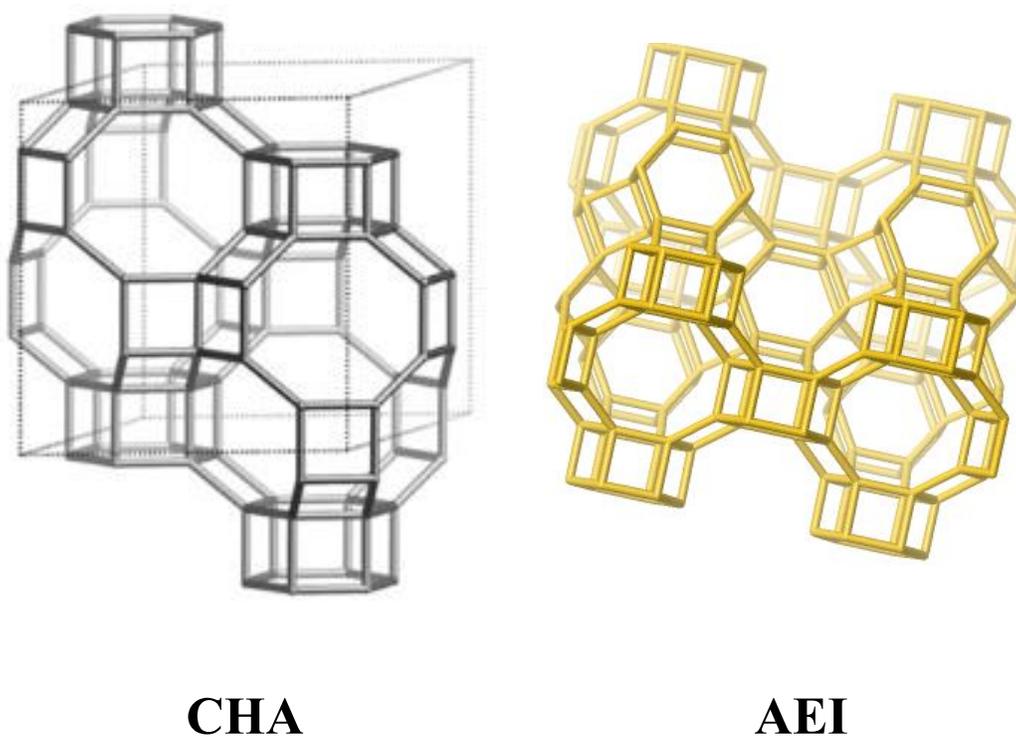
basados en ZSM-5 [24–27]. Aun así, las zeolitas Beta intercambiadas con metales no mantienen su alta actividad y no pudieron cumplir con los requisitos regulados de durabilidad (100 000 millas o más según los estándares de E. U. A.) [7]. Otra cuestión práctica con estos catalizadores candidatos en la RCS-NO se hizo evidente al realizar pruebas bajo condiciones reales de gases de escape de un motor [7]. Algunos de los hidrocarburos no oxidados provenientes de la combustión incompleta del motor envenenan el catalizador debido a que se adsorben fuertemente en las zeolitas. Esto es inevitable en el tratamiento de emisiones de vehículos, debido a que se generan cantidades significativas de hidrocarburos durante el arranque en frío. A medida que aumenta la temperatura, el calor de reacción generado por la combustión altamente exotérmica de los hidrocarburos adsorbidos, resulta en temperaturas localmente muy altas, las cuales destruyen la estructura de la zeolita, mediante procesos de desaluminación. Lo anterior limita su aplicación en el tratamiento de los gases de escape del motor Diesel [28,29].

### **1.3 Catalizadores de zeolitas de poro pequeño con Cu**

Debido a problemas con los hidrocarburos no oxidados y problema de desaluminación en las zeolitas de poro grande y mediano, el uso de materiales de poro pequeño para la RCS-NO con  $\text{NH}_3$  ha sido ampliamente investigado [30–32]. Las zeolitas de poros pequeños eliminan en gran medida estos mecanismos de desactivación debido a que los hidrocarburos con diámetros cinéticos mayores que el metano ( $3.8 \text{ \AA}$ ) tienen una difusión muy limitada en los poros [33,34]. Sumado a ello, el producto de la desaluminación ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), que tiene un diámetro cinético de ( $\sim 5.06 \text{ \AA}$ ) [33], el cual, probablemente no pueda salir de los poros durante los procesos hidrotérmicos. Actualmente las zeolitas de poro pequeño intercambiadas con Cu se presentan como catalizadores prometedores para la reducción de  $\text{NO}_x$  y se han comenzado a utilizar ampliamente en vehículos utilizando RCS-NO con  $\text{NH}_3$ .

Han sido investigadas zeolitas de poro pequeño ( $\sim 3.8 \text{ \AA}$  de diámetro de poro) intercambiadas con Cu, debido a su mayor estabilidad hidrotérmica en comparación a otros sistemas como Cu-ZSM-5 y Cu-Beta [30]. Se ha observado que logran una alta conversión de  $\text{NO}_x$  de alrededor del 90 % en una ventana de temperatura de operación amplia (150-600 °C), lo que es una condición indispensable para su aplicación en vehículos automotores, debido a que la temperatura de los gases de combustión se encuentra entre 200 °C y 300 °C [6].

Se ha reportado la efectividad de los catalizadores Cu/zeolita con estructura cristalina tipo chabazita (SSZ-13) y tipo AEI (SSZ-39), ambas con un tamaño de poro pequeño, tal como Cu/SAPO-34, Cu/SSZ-13, y Cu/SSZ-39 para la reacción RCS-NO con NH<sub>3</sub>. La característica principal de la zeolita tipo CHA es una estructura tetraédrica compuesta por anillos dobles de seis miembros (D-6R) que se conectan a una cavidad con ventanas de poros de anillo de ocho miembros. Mientras que, la estructura de la zeolita tipo AEI es similar en tamaño al diámetro de apertura de poro de la CHA (~3.8 Å), ambos materiales muestran la misma densidad de red (15.1 átomos de T/ 1000 Å<sup>3</sup>), y tienen canales tridimensionales de poro pequeño (**Figura 1**) [35].



**Figura 1.** Similitudes estructurales de CHA y AEI. (Adaptado de la Asociación Internacional de Zeolitas [31]).

Debido a las similitudes estructurales entre los sistemas CHA y AEI (Ambas estructuras contienen D6R en su estructura). Estas características sugieren la potencialidad de usar SSZ-39 como catalizador para la RCS-NO con NH<sub>3</sub>.

## 1.4 Características estructurales de zeolitas CHA y AEI.

Las principales características y similitudes estructurales de dos zeolitas con poro pequeño como la CHA y AEI fueron investigadas y se resumen en la **Tabla 1**.

Las zeolitas SSZ-13 y SSZ-39 son aluminosilicatos microporosos. Ambas tienen una estructura tetraédrica compuesta por anillos dobles de seis miembros (D-6R) en una secuencia AABBC. Estas unidades se conectan a una cavidad de ocho miembros con un radio de poro de 3.8 Å [36,37].

Cada zeolita posee un código comercial relacionado a su número de síntesis y relación Si/Al. Así, SSZ-13 fue designada por Zones [38] en la década de los ochenta y su código es CHA que proviene de la zeolita tipo Chabazita. Mientras que, la zeolita SSZ-39 y su respectivo código AEI se deriva del nombre de la primera síntesis  $\text{AIPO}_4$ -18 (**eighteen**) reportado en la asociación internacional de zeolitas (IZA) [39].

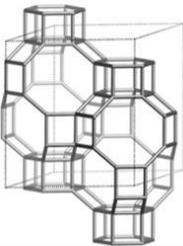
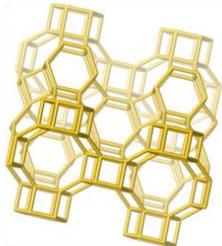
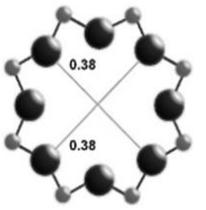
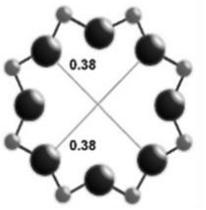
La característica principal de la zeolita tipo CHA (SSZ-13) es una estructura tetraédrica compuesta por anillos dobles de seis miembros que forman prismas hexagonales (D-6R), los cuales se conectan a una cavidad con ventanas de poros de anillo de ocho miembros (8-MR).

Las unidades dobles (D-6R) se ordenan para formar grandes jaulas de chabazita que tienen un diámetro de  $\sim 0.73$  nm, las cuales están limitadas por ventanas simétricas de 8 (8-MR) que tienen un diámetro de  $\sim 0.38$  nm. Estas características le brindan una conectividad y microporosidad tridimensional. La zeolita AEI también tiene una microporosidad tridimensional interconectada compuesta por una matriz hexagonal de unidades 6-MR parecidas a la estructura CHA, pero sus unidades vecinas D6R se giran  $180^\circ$  entre sí, como es observado en la **Tabla 1**. Las unidades D6R forman cavidades que tienen  $\sim 0.73$  nm de diámetro y están contenidas dentro de las unidades 4-MR, 6-MR y 8-MR, limitando su acceso por ventanas simétricas de 8-MR que tienen  $\sim 0.38$  nm de diámetro, como en el caso de la CHA.

Una de las principales diferencias son los sitios T. Un sitio T se denomina a cualquier elemento rodeado por cuatro oxígenos en forma de tetraedro ya sea  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{2+}$  o  $\text{Al}^{3+}$  [40,41]. En este último caso, su naturaleza aniónica se balancea por un catión, por lo general un elemento alcalino o alcalinotérreo. Las cargas ocasionadas por los sitios T, se compensan por átomos cerca de los oxígenos ubicados dentro de los canales o cavidades junto con moléculas de agua

y se denominan cationes de intercambio. La estructura CHA contiene solo un sitio tipo T y su celda unitaria contiene 36 átomos coordinados tetraédricamente (átomos T) conectados por 4-MR, 6-MR y 8-MR que se comparten entre jaulas adyacentes. En contraste, la celda unitaria AEI contiene 48 átomos T y tres sitios T cristalográficamente distintos [35–37,42]. Ambos materiales muestran la misma densidad de red (15.1 átomos T/ 1000 Å<sup>3</sup>), y tienen canales tridimensionales de poro pequeño [36,43].

**Tabla 1.** Características estructurales de zeolitas usadas en este estudio (CHA y AEI).

Estructura	CHA	AEI
Topología cristalina		
Diámetro de los poros (nm) <sup>b</sup>	 0.38 x 0.38	 0.38 x 0.38
Tamaño de la red (nm) <sup>c</sup>	0.73	0.73
Nombre comercial de la zeolita	SSZ-13 (Silica Source Zones -13)	SSZ-39 (AIPO <sub>4</sub> -18 eighteen)
Número de Sitios T	1	3
Dimensionalidad del canal <sup>a</sup>	3-D	3-D

<sup>a</sup> Información estructural obtenida de la base de datos de la Asociación Internacional de Zeolitas, <sup>b</sup> El diámetro de los poros es el diámetro máximo de una esfera ocluida dentro de la

*red.,<sup>c</sup> El tamaño de la red es el diámetro máximo de una esfera que se puede difundir a través de la red.*

El hallazgo y la posterior rápida introducción en el mercado del Cu/SSZ-13 como catalizador para la Reducción Catalítica Selectiva (RCS) de NO<sub>x</sub> en la industria del transporte, representa uno de los logros más importantes en el campo de la catálisis ambiental en los últimos años [44–46]. Estos materiales han presentado alta estabilidad frente a la desactivación hidrotérmica y son muy activos en la RCS-NO con NH<sub>3</sub> [32,33,47,48].

Las zeolitas tipo CHA se han conocido y usado desde la década de los cincuenta. Los procedimientos de síntesis para la SSZ-13 fueron desarrollados por Stacy Zones en Chevron a mediados de los años ochenta. Sin embargo, su uso como catalizador en la RCS-NO con NH<sub>3</sub> se realizó por investigadores industriales, como Kwak et al.[30] quienes por primera vez reportaron el desempeño del catalizador Cu-SSZ-13 en la reacción RCS-NO con NH<sub>3</sub>, en comparación con otras zeolitas con Cu como BEA y ZSM-5. El orden de reactividad observado fue Cu/SSZ-13 > Cu/ZSM-5 > Cu/Beta, que es el orden inverso del tamaño del poro. Al mismo tiempo Ye et al. [49] también demostraron una mayor estabilidad hidrotérmica de Cu/SSZ-13 (en forma de polvo) en comparación con los catalizadores de Cu/zeolita de poro grande y medio. Los efectos del envejecimiento hidrotérmico para catalizadores revestidos en monolitos también se informaron aproximadamente al mismo tiempo [12,50]. Algunos de estos estudios demostraron que el envejecimiento hidrotérmico causa un deterioro del rendimiento de la RCS, incluida la disminución de las tasas de reacción de reducción de NO<sub>x</sub> a baja temperatura y las selectividades de la RCS a alta temperatura [17,18,30]. Sin embargo, otros investigadores no observaron diferencias marcadas entre muestras frescas y envejecidas [28,29]. En estos primeros estudios, las composiciones de los catalizadores Cu / SSZ-13 se basaron en gran parte en pruebas catalíticas sin profundizar en detalles atómicos y/o estructurales. Como excepción, en el trabajo de Fickel et al. [33] realizó el primer esfuerzo para variar la relación Si / Al y la carga de Cu, demostrando que un catalizador con una alta carga de Cu (Cu / Al = 0.35) tiene menor estabilidad hidrotérmica que un catalizador con una carga moderada de Cu (Cu / Al = 0.28). Y basándose en estudios previos de envejecimiento hidrotérmico del sistema Cu / ZSM-5, concluyeron que altas cantidades de cobre en la zeolita hacen que la red sea inestable y, a altas temperaturas, algunas estructuras de aluminato de cobre y de óxido de cobre pueden

romper la estructura. Nam et al. [51] llevaron a cabo el primer estudio de estabilidad hidrotérmica mucho más exhaustivo en muestras con relaciones variables de Si/Al y Cu/Al. En este estudio, se utilizaron catalizadores con relaciones Si/Al de 14, 20 y 25, relaciones Cu/Al que oscilaron entre 0.15 y 0.51 y se eligieron tres temperaturas de envejecimiento hidrotérmico (650, 750 y 850 ° C). Este trabajo confirmó el descubrimiento de Fickel et al. [33] que una carga de Cu alta es perjudicial para la estabilidad hidrotérmica. Además, los autores demostraron por primera vez la diferencia de estabilidad hidrotérmica de los dos iones Cu (II) aislados.

Mientras que, Zones et al.[52] en los años noventa publicó la patente original de la síntesis de SSZ-39 junto con la descripción de la estructura de esta zeolita. Pasaron alrededor de 13 años para que el grupo de Corma et al. en 2012[47] por primera vez reportara a la Cu-SSZ-39 como un candidato prometedor para la RCS-NO con NH<sub>3</sub>. Reportando una excelente actividad y estabilidad de la zeolita Cu-SSZ-39 para la RCS-NO con NH<sub>3</sub> comparada con la zeolita tipo CHA. En 2018, Moliner et al. patentaron la zeolita SSZ-39 con Cu como un sistema para la purificación de gases de escape de un motor de combustión interna[53] . Su sistema consiste en un filtro de partículas regenerable y un catalizador que consiste en una zeolita microporosa, la cual es hidrotérmicamente estable con una estructura tipo AEI con Cu soportado en un monolito revestido de cordierita e impregnado con el catalizador. Estos resultados sugieren que el catalizador Cu/SSZ-39 es un catalizador activo para los convertidores RCS-NO con NH<sub>3</sub> en la industria automotriz.

Las zeolitas de poro pequeño han sido ampliamente utilizadas en la RCS-NO con NH<sub>3</sub>. Por ejemplo, el catalizador Cu/SSZ-39 mostró que la reducción de NO<sub>x</sub> se mantuvo un 80 % en conversión a 250 ° C en comparación a la reducción inicial. Esto, después de que el catalizador fue expuesto a una corriente de gases con 100% de H<sub>2</sub>O y a 750 ° C por 13 h donde se realizó un tratamiento hidrotérmico a 600 ° C, posterior a ello se realizó una caracterización textural mostrando que el catalizador mantuvo de un 80 a un 90% el área superficial y microporosidad inicial. La segunda prueba fue un tratamiento a 750 ° C, en el cual se observó que se mantuvo de 30 a 40% en área superficial y microporosidad inicial. De hecho, la Cu/SSZ-39 mostró mejor actividad que la Cu/CHA, sino también una mayor resistencia hidrotérmica cuando ambos catalizadores se trataron bajo condiciones de vapor muy severas (5 % H<sub>2</sub>O, 600 ° C y 750 ° C).

## 1.5 Rol del Cu en la RCS NO con NH<sub>3</sub>

Debido a su excelente desempeño en la RCS-NO con NH<sub>3</sub>, se ha suscitado un considerable interés y debate sobre las propiedades químicas y estructurales de estas zeolitas en conjunto con el Cu. El cobre es un metal de transición 3d (debido a su configuración electrónica) que exhibe interesantes propiedades fisicoquímicas. Una de ellas es su carácter polivalente, ya que forma diferentes especies: Cu<sup>0</sup>, Cu<sup>1+</sup> y Cu<sup>2+</sup>. En la catálisis esto es importante ya que podría promover diversas reacciones. Es decir, dependiendo de la reacción, las especies de cobre reducidas u oxidadas se convierten en la fase activa en los catalizadores soportados. Por ejemplo, en su forma de óxido, que normalmente existe como CuO, promueve el mecanismo de Mars-van Krevelen [54], que se ha encontrado que es esencial en las reacciones de oxidación. Como Cu<sup>+</sup> en la RCS-NO con NH<sub>3</sub> según últimos reportes se convierte a Cu<sup>2+</sup> en presencia de NO, O<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> produciendo NO<sub>2</sub>, en conjunto con nitritos y nitratos adsorbido a través de un mecanismo redox como se discutirá más adelante.[55]

Se ha llevado a cabo investigación respecto a la estabilidad de la zeolita Cu/CHA (Cu-SSZ-13) por Lobo y Fickel usando refinamiento Rietveld a temperatura variable y su relación intrínseca con el Cu [56]. Se encontró que los cationes de Cu se encuentran coordinados a tres átomos de oxígeno justo fuera de los anillos de seis miembros. Debido a la composición de la zeolita, en promedio hay un átomo de aluminio en cada anillo de seis miembros, por lo que la posición del cobre es probable que esté ligeramente fuera del eje debido a la atracción cargada negativamente de esta posición tetraédrica, lo cual puede explicar su mayor estabilidad térmica. Además, se descubrió que la estabilidad hidrotérmica de la SSZ-13 aumenta significativamente cuando se intercambia cobre comparada con la forma protónica NH<sub>4</sub>/H<sup>+</sup>SSZ-13.

Estos hallazgos han impulsado la investigación de nuevas zeolitas de poro pequeño intercambiadas con Cu en la actividad catalítica y su relación entre la estructura propia del catalizador en la RCS-NO con NH<sub>3</sub> de otras zeolitas intercambiadas con Cu de poros pequeños [33,57–60].

## 1.6 Puntos clave en la RCS de NO con NH<sub>3</sub> usando zeolitas de poro pequeño

En el contexto de la catálisis heterogénea, la tecnología de reducción catalítica selectiva (RCS) se ha establecido como la principal para cumplir con las regulaciones actuales y futuras sobre emisiones de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). Sin embargo, se requieren mejoras en los catalizadores basados en zeolitas para abordar los desafíos actuales.

El rendimiento de los catalizadores Cu-SSZ-13 y Cu-SSZ-39 está estrechamente ligado a la microestructura de las especies de cobre durante la reacción. Por tanto, resulta crucial comprender la ubicación y coordinación del cobre en las zeolitas SSZ-13 y SSZ-39 para analizar la relación entre la estructura y la actividad, así como comprender el mecanismo de la RCS. Tanto los estudios experimentales como los teóricos han investigado en gran medida este tema. Se ha propuesto que diferentes especies de cobre actúan como sitios activos en los catalizadores de RCS de Cu-Zeolitas, incluyendo iones Cu<sup>2+</sup> aislados, especies de Cu diméricas y CuO. En el caso de las zeolitas SSZ-13, las especies de cobre se encuentran principalmente en dos estados, dependiendo de la carga del cobre: los cationes Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> predominan en cargas más bajas, mientras que el CuO aparece en cargas más altas. Sin embargo, en las zeolitas SSZ-39, la especiación del cobre durante la reacción aún no está clara. Se ha propuesto que los iones Cu<sup>2+</sup> aislados son las principales especies activas en la RCS-NO con NH<sub>3</sub>, y se han utilizado diversas técnicas de caracterización para respaldar esta afirmación. Por lo tanto, se requieren enfoques experimentales in situ capaces de distinguir los sitios y especies de cobre, así como pruebas catalíticas, para establecer correlaciones rigurosas entre la estructura y la actividad.

En la presente investigación, se pone énfasis en la búsqueda de relaciones de estructura-actividad catalítica en zeolitas de poro pequeño. Además, se aborda la necesidad de estudios que analicen el efecto del tamaño de poro en las pruebas catalíticas, un aspecto crítico a considerar en el diseño de reactores y en futuros sistemas de reacción.

Se espera que los resultados obtenidos en este estudio contribuyan significativamente al conocimiento fundamental de los catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39, así como a la aplicación de la metodología espectroscópica in situ/operativa en el campo de la catálisis heterogénea.

## 2. Hipótesis

Debido a su reducido tamaño de poro y la presencia de Cu, el catalizador Cu/SSZ-13 muestra una actividad catalítica notablemente elevada y una selectividad destacada hacia el N<sub>2</sub> en el proceso de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) con NH<sub>3</sub>. Se plantea que un catalizador con un tamaño de poro comparable, como Cu/SSZ-39, mostrará un comportamiento similar en términos de actividad y selectividad. Se espera que existan diferencias significativas en la especiación del cobre, lo cual influirá en la actividad y selectividad del catalizador. Se propone que los iones Cu<sup>2+</sup> serán las principales especies activas en la reacción, pero su presencia y distribución dentro de las zeolitas SSZ-13 y SSZ-39 no serán las mismas debido a las diferencias en interconectividad de la estructura de poros. Por lo tanto, es importante determinar las principales especies de Cu para comprender y establecer relaciones estructura-actividad en estos sistemas.

## 3. Objetivo general

La aplicación de enfoques experimentales como pruebas catalíticas y la espectroscopia UV-Vis in situ permitirá obtener relaciones estructura – actividad de zeolitas de poro pequeño intercambiadas con Cu para la reducción catalítica selectiva de NO con NH<sub>3</sub> tales como actividad, tasa de reacción y conversión.

### Objetivos específicos

1. Evaluar el efecto del contenido de Cu en la actividad catalítica en catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39
2. Conocer parámetros cinéticos globales (energía de activación, constante de reacción, factor pre exponencial, etc.) para la reducción catalítica selectiva de NO con NH<sub>3</sub> sobre catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39.
3. Dilucidar los cambios estructurales de especies de Cu durante la reducción catalítica selectiva de NO con NH<sub>3</sub> sobre Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39.
4. Determinar el papel de los sitios activos de Cu y sitios activos propios de las zeolitas en el ciclo catalítico.

## 4. Desarrollo experimental

### 4.1 Síntesis de materiales

Las zeolitas H/SSZ-13 y Na/SSZ-39 se sintetizaron usando el procedimiento previamente reportado por Fickel y Lobo [61,62].

### 4.2 Selección del precursor de Cu

El acetato de cobre ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) fue seleccionado como precursor. Debido a reportes previos del grupo de investigación [63–65] y a reportes hechos por otros grupos donde se menciona una mayor eficiencia de intercambio iónico al usar el acetato de Cu [66] en comparación con otras sales de Cu.

#### 4.2.1 Zeolita SSZ-13 (Si/Al=12 y Si/Al=15)

Para obtener una relación Si/Al=12, se procedió de la siguiente manera: Se agregó 0.79 g de agua desionizada junto con 7.67 g de hidróxido de adamantium como agente director de estructura (TMAdaOH, 25 p/p %, Sachem Inc.) y 3.78 g de tetraetilortosilicato (TEOS) en un vaso de teflón y se agitó durante 2 h. Posteriormente se añadió trietóxido de Aluminio ( $\text{Al}(\text{OEt})_3$ ) para obtener una composición de gel final de  $1.0\text{SiO}_2/20\text{H}_2\text{O}/0.5\text{TMAdaOH}/0.035\text{AL}_2\text{O}_3$ . Se agitó la mezcla por 12 h en una parrilla de agitación a 200 rpm. La solución resultante fue transferida a una autoclave de acero revestido de teflón y mantenida a 150 °C bajo condiciones estáticas por 6 días, para llevarse a cabo la cristalización de la zeolita. Después de eso, la muestra se lavó con agua desionizada y se secó a 80 °C durante la noche. El producto resultante fue calcinado en aire a 550 °C por 8 h, utilizando una rampa de temperatura de 5 °C /min para así obtener la forma inicial de H/SSZ-13.

En el caso de una relación Si/Al=15, se siguió el mismo procedimiento general, pero se realizaron ajustes en las cantidades de agente directores de estructura, la fuente de silicio y la fuente de aluminio. A continuación, se muestra una tabla con las cantidades correspondientes a cada componente:

**Tabla 2.** Cantidad necesaria de reactivos para síntesis de SSZ-13 a distintas relaciones Si/Al.

	<b>TEOS (g)</b>	<b>H<sub>2</sub>O (g)</b>	<b>TMAdaOH (g)</b>	<b>Al (OEt)<sub>3</sub> (g)</b>
<b>Si/Al=12</b>	3.78	0.79	7.67	0.21
<b>Si/Al=15</b>	4.16	0.87	8.44	0.16

#### **4.2.2 Cu-SSZ-13**

Después de la calcinación, todas las muestras de zeolitas fueron intercambiadas iónicamente en una solución de Cu (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> \* H<sub>2</sub>O a distintas concentraciones. Se sintetizaron catalizadores con diferentes contenidos de Cu (0.8 a 14 % en peso). El procedimiento fue el siguiente: El pH de la solución fue ajustado a 3.5 por adición de ácido nítrico (Fisher Scientific). La zeolita H-SSZ-13 (0.500 g) fue posteriormente añadida a la solución de Cu (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> \* H<sub>2</sub>O; pH~5. Esta solución fue agitada por 12 h. La solución fue lavada y filtrada al vacío con agua desionizada. El producto Cu-zeolita fue secado a temperatura ambiente toda la noche y se calcinó a 600 °C por 18 h para eliminar restos orgánicos de la estructura. Finalmente, los catalizadores fueron tamizados con una malla 100/120 y guardados en un desecador hasta su uso.

#### **4.2.3 Zeolita SSZ-39 (Si/Al=10)**

La zeolita SSZ-39 fue sintetizada mezclando 6.69 g de hidróxido de tetrametilpiperidinium (al 20% en peso) con 17.67 g de agua desionizada, 12.84 g de una solución de silicato de sodio (37.5 % en peso, marca Sigma Aldrich) y 1.026 g de una solución 1M de NaOH y se dejó mezclar por 15 minutos. Posteriormente, se agregaron 1.283 g de NH<sub>4</sub>-USY (Zeolyst tipo CBV 712, Si/Al= 6) a la mezcla y se agitó por 30 minutos a temperatura ambiente. El gel obtenido fue transferido a una autoclave de 43 ml y calentado a 150 °C por 7 días. Los cristales de zeolita fueron filtrados y lavados con agua desionizada. El producto final fue calcinado a 560 °C (con una tasa de 5 °C/min) por 8 horas con un flujo de aire. El producto final fue una zeolita SSZ-39 en su forma sódica con una relación Si/Al= 10.

## 4.2.4 Cu-SSZ-39

### 4.2.4.1 Conversión de forma sódica a forma protonada

Para la síntesis de Cu-SSZ-39, se siguió el mismo protocolo de intercambio realizado por Ipek et al.[67] En un primer paso, se llevó a cabo un intercambio secuencial en la zeolita para transformarla desde su forma sódica a su forma amónica y, finalmente, a su forma protonada. Esta selección de procesos se realizó con el propósito de partir de una forma inicial equivalente a la de la H/SSZ-13, permitiendo una comparación más precisa entre ambas.

El procedimiento fue el siguiente: Se agregó una solución de 500 ml a 1M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a un vaso de precipitado y se adicionó 1 g de zeolita SSZ-39 en su forma sódica. pH inicial =12.19. Se le agregaron 500 ml gradualmente de  $\text{HNO}_3$  para obtener  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Se calentó a  $80^\circ\text{C}$  por 2 horas con un pH final =3.5. Se filtro y lavó con agua desionizada. Y se calcinó a una tasa de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $550^\circ\text{C}$  y manteniéndose a esta temperatura por 2 horas.

### 4.2.4.2 Intercambio iónico con cobre

Una vez que se obtuvo la zeolita en su forma protonada H-SSZ-39, se intercambió con acetato de cobre  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  El intercambio iónico se realizó de la siguiente manera: Se agregó la zeolita a un vaso de precipitado y se agregó una solución acuosa con 0.097 g de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Se monitoreó el pH y temperatura y se sometió a una agitación de 160 rpm por 24 horas. pH final= 5.52. Se calcinó por 18 horas a  $600^\circ\text{C}$ .

En la **Tabla 3** se muestran todos los catalizadores sintetizados con su respectivo contenido de Cu y concentraciones de solución de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  obtenidos por espectroscopia de absorción atómica. La zeolita en forma sódica (Na/SSZ-39) presentó una relación Si/Al=10, mientras que las zeolitas protonadas (H/SSZ-13) presentaron dos relaciones de Si/Al; una de 12 y otra de 15.

**Tabla 3.** Contenido elemental de Si y Al para zeolitas medidos por absorción atómica.

<b>Muestra</b>	<b>% Si (p/p)</b>	<b>%Al (p/p)</b>	<b>Si/Al</b>	<b>% Na (p/p)</b>
<b>H/SSZ-13_1</b>	3.27	0.29	11.43	---
<b>H/SSZ-13_2</b>	3.35	0.21	15.9	---
<b>Na/SSZ-39</b>	85.27	9.97	8.55	4.48

Se obtuvieron catalizadores con diferentes contenidos de cobre. La **Tabla 4** presenta las relaciones Cu/Al, así como sus respectivas concentraciones de Cu para cada catalizador. Se calculó el nivel de intercambio en cada caso.

**Tabla 4.** Lista de catalizadores sintetizados con sus respectivas concentraciones de Cu (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> \* H<sub>2</sub>O. y relaciones Cu/Al y niveles de intercambio.

<b>Catalizador</b>	<b>% Cu (p/p)</b>	<b>Cu Cu/Al</b>	<b>Soluciones de Cu. (M)</b>	<b>Nivel de intercambio (%) <sup>a</sup></b>
<b>Cu/SSZ-13 (Si/Al=12)</b>	1.03	0.12	0.009	25.7
	1.20	0.15	2.25x10 <sup>-3</sup>	30
	2.12	0.26	0.05	52.9
	2.52	0.69	0.02	45.7
	3.12	0.85	0.04	56.5
	14.6	1.81	0.1	363
<b>Cu/SSZ-13 (Si/Al=15)</b>	0.75	0.13	0.0045	26.5
<b>Cu/SSZ-13 (Si/Al=18)</b>	0.89	0.42	0.0025	28.8
<b>Cu/SSZ-39 (Si/Al=8)</b>	1.42	0.21	5.75x10 <sup>-6</sup>	36.13
	3.77	1.04	0.04	70.8

$$^a \text{Nivel de intercambio} = \left( \frac{\% \text{ fracc de Cu}}{\% \text{ fracc de Al}} \right) \times 2 \times 100\%$$

## **4.3 Caracterización fisicoquímica de los materiales catalíticos**

### **4.3.1 Difracción de Rayos-X**

La difracción de rayos X (DRX) se determinó mediante un difractómetro Philips X'pert, se utilizó radiación Cu-K ( $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ ), la cual fue modulada con placas de níquel. Los patrones de difracción se obtuvieron en un intervalo de barrido de  $(2\theta) 4^\circ - 40^\circ$  para las zeolitas H/SSZ-13 y Na/SSZ-39. En el caso de los catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39 de  $(2\theta) 5^\circ - 50^\circ$ . Todos con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  y 2 segundos por paso.

### **4.3.2 Espectroscopía de absorción atómica standard**

El contenido de Cu, Al, Si y Na 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. Cada muestra se dejó en reposo durante 48 h para después tomar 10 ml que se aforaron a 100 ml con agua desionizada.

### **4.3.3 Análisis elemental por fluorescencia de rayos-X**

Para determinar el contenido elemental de la zeolita se utilizó un equipo marca Rigaku modelo Supermini 200 con un generador de rayos X: Max. 50 kV, 4 mA y con un tubo de rayos X: objetivo Pd, 200 W refrigerado por aire.

### **4.3.4 Adsorción de N<sub>2</sub>**

El área superficial específica y el volumen de poro de los catalizadores se obtuvieron del análisis de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77,2 K (Autosorb-1, quantachrome). Antes de la fisisorción N<sub>2</sub>, cada muestra se desgasificó a 300 °C durante 12 h al vacío para eliminar el agua adsorbida. El área superficial y el volumen de mesoporos se determinaron utilizando la isoterma de Langmuir. El volumen de microporos se estimó utilizando la ecuación de espesor sobre el método de espesor (método de t-plot)

### **4.3.5 Pruebas de reacción UV-Vis-DRS *in situ***

Las pruebas de reacción *in situ* se llevaron a cabo en una celda de reflectancia difusa (Harrick Praying Mantis) haciendo uso de una cámara de alta temperatura con un flujo de 40 cm<sup>3</sup>/min

con una composición de 500 ppm de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 2.5 % de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en balance. Se utilizaron 50 mg de cada catalizador (1.2% Cu, 2.1% Cu y 14% Cu) y se comprimieron a 100 Kg/cm<sup>2</sup> hasta formar una pastilla, después se tamizó a un tamaño de malla de 150 para posteriormente introducirlo en la celda. La temperatura se incrementó desde 200°C hasta 400 °C tomando espectros cada 50 °C. El intervalo estudiado fue 200-2500 nm con 1 nm de resolución, y una rapidez de barrido de 600 nm/min. Se utilizó la función de Kubelka-Munk, F(R). Los espectros de las zeolitas sin Cu se restaron respectivamente de los catalizadores, para aislar las contribuciones de Cu.

#### **4.3.6 RMN (MAS) de <sup>27</sup>Si y <sup>29</sup>Al**

Se utilizó un equipo de RMN por ángulo mágico (Bruker ASX300WB) para caracterizar a los catalizadores antes y después de reacción. La medición de los espectros se efectuó sin ningún pretratamiento de los sólidos, por lo que se encontraban en su estado hidratado. Las muestras fueron rotadas a 12 kHz (<sup>29</sup>Al) y 3.5 kHz (<sup>27</sup>Si).

#### **4.3.7 Microscopia electrónica de barrido y EDS**

Las zeolitas H/SSZ-13 y Na/SSZ-39 se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido (MEB) utilizando un microscopio de la marca JEOL modelo JSM-6610LV. Las imágenes se formaron utilizando electrones retro dispersados, magnificación de 2500X, un potencial de aceleración de 20 kV y 30 Pa de presión. Las muestras fueron directamente analizadas sin previa preparación.

#### **4.3.8 Desorción de NH<sub>3</sub> a temperatura programada (NH<sub>3</sub>-TPD)**

Los análisis de desorción de NH<sub>3</sub> se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo donde se usaron 80 mg por cada experimento. Para el análisis de los reactivos y productos se utilizó un espectrofotómetro FTIR (Bruker Tensor 27) con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y 45 escaneos por muestra, equipado con una celda de gases de 190 cm<sup>3</sup>, la cual fue calentada a 120 °C durante todas las mediciones. Además, se siguió la siguiente metodología reportada por Gao et al : Se calentó la muestra a 550 °C en flujo de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (300sccm, 14 %O<sub>2</sub>) y se mantuvo a 550 °C por 30 min. Posteriormente, se detuvo el flujo de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> y luego se mantuvo el flujo de N<sub>2</sub> hasta llegar a la temperatura de adsorción de NH<sub>3</sub>. Se adsorbió NH<sub>3</sub> (500 ppm en N<sub>2</sub>) por 1 h hasta

que la concentración de salida del  $\text{NH}_3$  se mantuvo constante por 1 h, se detuvo el flujo de  $\text{NH}_3$  y se purgó con  $\text{N}_2$  por 1 h a la  $T^\circ$  de adsorción del  $\text{NH}_3$ . Se incrementó la temperatura a  $600^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) y se mantuvo a  $600^\circ\text{C}$  hasta que se completó la desorción de  $\text{NH}_3$ . Para evitar que el  $\text{NH}_3$  se adsorbiera débilmente se estableció  $100^\circ\text{C}$  como la temperatura de adsorción y purga de  $\text{NH}_3$ . Esto para la cuantificación de sitios ácidos de Brønsted en H-SSZ-13 y H-SSZ-39. Finalmente, la muestra se enfrió en flujo de  $\text{N}_2$  por 40 minutos como método de purga.

## 4.4 Evaluación catalítica

### 4.4.1 Pruebas estándar de reacción (RCS-NO con NH<sub>3</sub>)

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo. La mezcla de alimentación fue de 500 ppm de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 2.5 % de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en balance. [60] Se utilizaron 150 mg de catalizador, un flujo total de gases de 300 cm<sup>3</sup>/min y una velocidad espacial de (120,000 cm<sup>3</sup>/g\*h). La temperatura de reacción se incrementó desde 150 hasta 600 °C a una tasa de calentamiento de 5 °C/min, al llegar a 600 °C se enfrió naturalmente. Para el análisis de los reactivos y productos se utilizó un analizador de NO/NO<sub>x</sub> (CLD 70S ECO PHYSICS) conectado en línea al reactor, junto con un espectrofotómetro FTIR (Bruker Tensor 27) con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y 45 escaneos por muestra, equipado con una celda de gases de 190 cm<sup>3</sup>, la cual fue calentada a 120 °C durante todas las mediciones. Las evaluaciones catalíticas se repitieron tres veces, con buena reproducibilidad. Las reacciones presentadas son el promedio de cada una. La conversión de NO y NH<sub>3</sub> presenta una incertidumbre experimental calculada de ±2.5 % como se indicó mediante mediciones repetidas (Sección 4.4.3 Cálculo de incertidumbre experimental).

La conversión de NO y NH<sub>3</sub> se calculó de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

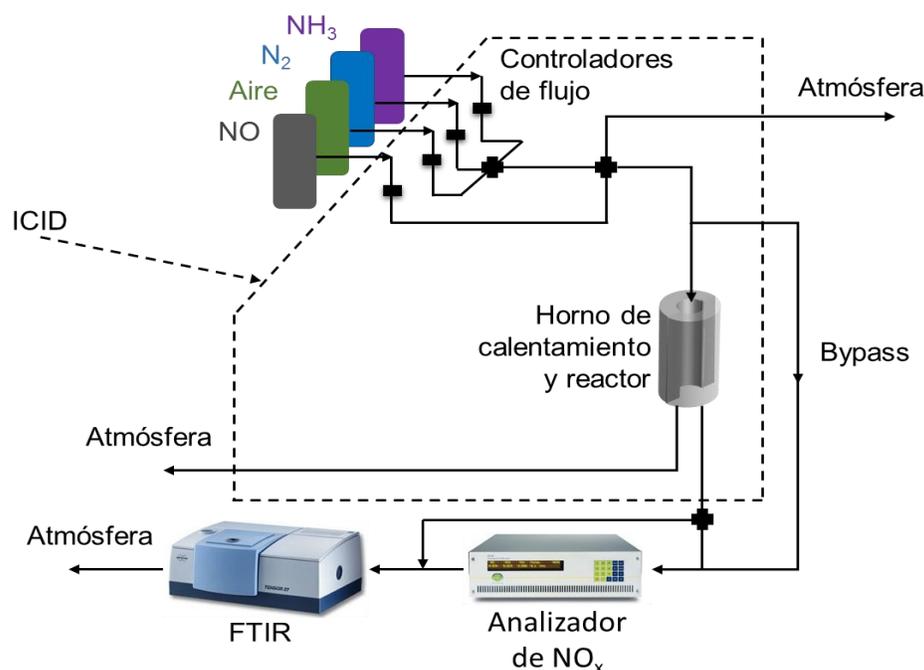
$$\text{Conversión de NO (\%)} = \frac{\text{NO}_i - \text{NO}_f}{\text{NO}_i} \times 100 \quad (15)$$

$$\text{Conversión de NH}_3 \text{ (\%)} = \frac{\text{NH}_{3i} - \text{NH}_{3f}}{\text{NH}_{3i}} \times 100 \quad (16)$$

Todas las pruebas catalíticas se llevaron cabo en el mismo sistema de reacción presentado en la **Figura 2**.

#### 4.4.2 Pruebas de oxidación de NO y de NH<sub>3</sub> en catalizador Cu-SSZ-13.

Las pruebas de oxidación de NO y NH<sub>3</sub> se realizaron en un reactor tubular de cuarzo. La mezcla de alimentación tuvo una concentración de 500 ppm de NO, 2.5 % de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en balance y respectivamente 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 2.5 % de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en balance. La temperatura de reacción en ambas pruebas se incrementó desde 150 hasta 600 °C a una tasa de calentamiento de 5 °C/min. Para el análisis de los reactivos y productos se utilizó una celda de gas acoplada a un espectrofotómetro FTIR (Bruker Tensor 27) y un analizador de NO/NO<sub>x</sub> (CLD 70S ECO PHYSICS) conectados en línea al reactor.



**Figura 2.** Esquema del sistema de reacción. (Adaptado de [48]).

#### 4.4.3 Cálculo de incertidumbre experimental

Se optó por emplear el cálculo de incertidumbre en lugar de las barras de error en nuestro análisis debido a la presencia de múltiples fuentes de variación en los parámetros involucrados en nuestro experimento. Aunque las barras de error son una representación visual común para denotar la variabilidad en los datos, en este caso en particular, se encontró que la variación no se debía únicamente a la incertidumbre instrumental, sino que también estaba influenciada por otras fuentes de incertidumbre, como la variabilidad en la naturaleza de los catalizadores y su

comportamiento dinámico. Además, de las posibles fluctuaciones en las condiciones ambientales.

Al calcular la incertidumbre total utilizando métodos de propagación de errores, se consideró la contribución de cada fuente de incertidumbre de manera más precisa. Además, este enfoque permite comprender cómo las diferentes fuentes de variación interactúan y contribuyen al resultado final. Aunque se observaron variaciones considerables en los valores individuales debido a estas fuentes de incertidumbre, se observó que los resultados seguían una tendencia general consistente en todas las repeticiones del experimento.

Por lo tanto, se decidió presentar el valor promedio de las incertidumbres totales como un valor aproximado para todos los casos. Esta elección no solo refleja la variabilidad inherente en los datos experimentales de reacción, sino que también proporciona una evaluación más completa y rigurosa de la confiabilidad de los resultados. Al hacerlo, se muestra una comprensión más sólida de las fuentes de variación y su impacto en nuestras conclusiones.

El procedimiento fue el siguiente:

La incertidumbre del equipo de medición de óxidos de NO<sub>2</sub> reportada por el fabricante fue la siguiente ±0.06 ppm. Se realizaron los experimentos por triplicado y se obtuvieron los datos de concentración y conversión de NO y NH<sub>3</sub> respectivamente. La conversión está definida por las ecuaciones ( 15) y ( 16) de la sección **Pruebas estándar de reacción (RCS-NO con NH3)**

#### 4.4.1.

$$\text{Conversión de NO (\%)} = \frac{\text{NO}_i - \text{NO}_f}{\text{NO}_i} \times 100 \quad (17)$$

$$\text{Conversión de NH}_3 \text{ (\%)} = \frac{\text{NH}_{3i} - \text{NH}_{3f}}{\text{NH}_{3i}} \times 100 \quad (18)$$

- **Identificación de Fuentes de Incertidumbre:** Incertidumbre de NO y NH<sub>3</sub>: ±0.06 ppm
- **Cuantificación de Incertidumbres:** Estos valores representan las incertidumbres asociadas con cada medición.
- **Propagación de la Incertidumbre:** Se utilizó la fórmula de propagación de incertidumbre para la división:

Si hay dos variables (X e Y) con incertidumbres ( $\sigma X$  y  $\sigma Y$ ) y se está calculando un resultado ( $Z = X / Y$ ), la fórmula para la incertidumbre en Z ( $\sigma Z$ ) es:

$$\sigma Z = |Z| * \sqrt{\left(\frac{\sigma X}{X}\right)^2 + \left(\frac{\sigma Y}{Y}\right)^2} \quad (19)$$

Aplicando esta fórmula a la conversión:

$$\sigma C_{NO} = |C_{NO}| * \sqrt{\left(\frac{\sigma NO_i}{NO_i}\right)^2 + \left(\frac{\sigma NO_f}{NO_i}\right)^2} \quad (20)$$

Para la prueba 1:

$$\sigma C_{NO} = |C_{NO}| * \sqrt{\left(\frac{\sigma NO_i}{NO_i}\right)^2 + \left(\frac{\sigma NO_f}{NO_i}\right)^2} \approx 0.033$$

Para la prueba 2

$$\sigma C_{NO} = |C_{NO}| * \sqrt{\left(\frac{\sigma NO_i}{NO_i}\right)^2 + \left(\frac{\sigma NO_f}{NO_i}\right)^2} \approx 0.0162$$

Se observó que era factible calcular el promedio de las incertidumbres totales y presentarlo como un valor aproximado para todos los casos. Por lo que, la conversión de NO y NH<sub>3</sub> presenta una incertidumbre experimental calculada de  $\pm 2.5$  % como se indicó mediante mediciones repetidas.

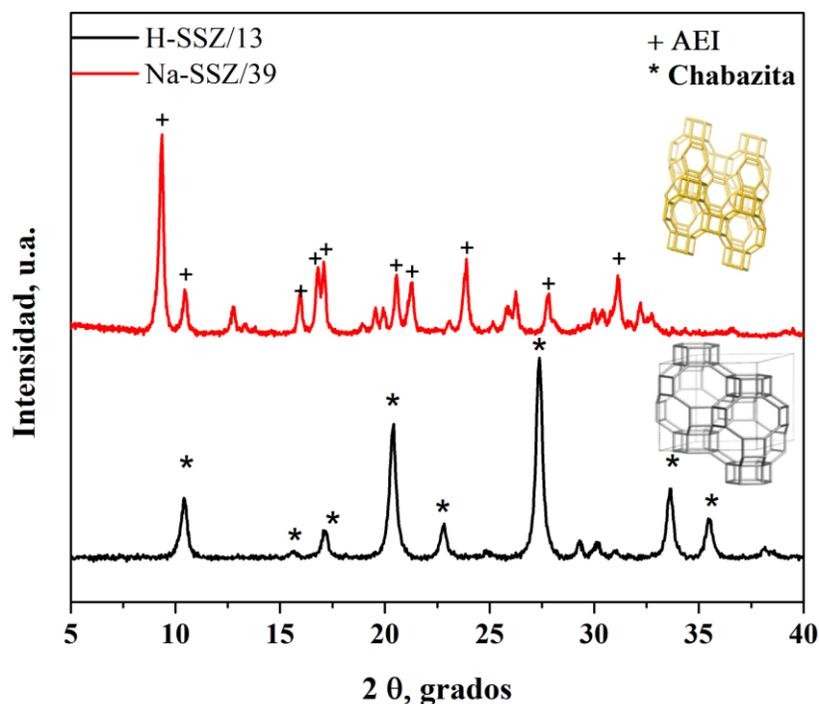
## 5. Resultados y discusión

### 5.1 Síntesis y caracterización de zeolitas y Cu/zeolitas.

#### 5.1.1 Fases cristalinas

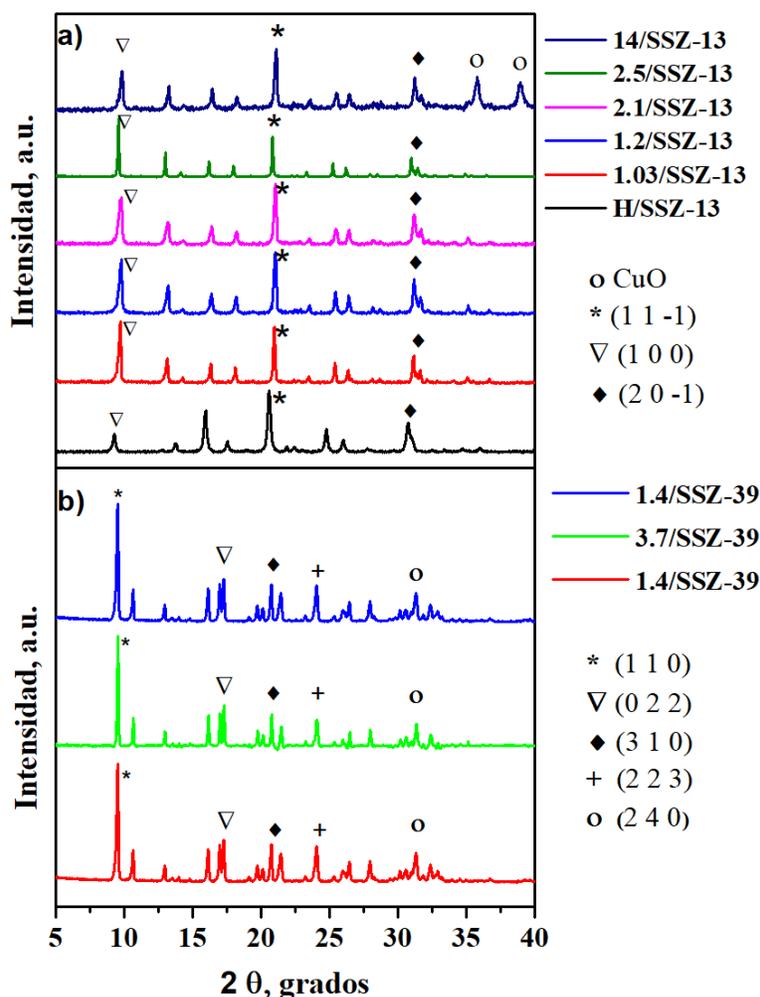
Las zeolitas H/SSZ-13 y Na/SSZ-39 fueron sintetizadas y caracterizadas mediante DRX y se presentan en la **Figura 3**. Ambas zeolitas se compararon con sus respectivas patentes y con la base de datos de DRX de la Asociación Internacional de Zeolitas [38,39,68–70].

El patrón de difracción de la H-SSZ-13 presenta los reflejos característicos de una zeolita tipo chabazita a valores de  $2\theta$  de  $\sim 9.5^\circ$ ,  $\sim 14^\circ$ ,  $\sim 16^\circ$ ,  $\sim 17.8^\circ$ ,  $\sim 20.7^\circ$ ,  $\sim 25^\circ$ ,  $\sim 26.1^\circ$  y  $\sim 30.9^\circ$  y sus picos característicos están en los planos [1 0 0], [1 1 -1], [2 0 -1] y [3 -1 -1]. Mientras que el patrón de Na/SSZ-39 tiene las reflexiones típicas de una zeolita con estructura AEI en valores de  $2\theta$  de  $\sim 9.4^\circ$ ,  $\sim 9.5^\circ$ ,  $\sim 16.8^\circ$ ,  $\sim 10.6^\circ$ ,  $\sim 20.6^\circ$  y  $\sim 27.7^\circ$  y sus picos característicos están en los planos [1 0 0], [0 2 2], [3 1 0], [2 2 3] y [2 4 0]. Las reflexiones de nuestras muestras indican una alta cristalinidad, 96% para H/SSZ-13 y 94% para Na/SSZ-39 [59].



**Figura 3.** Difracción de Rayos-X para las zeolitas H/SSZ-13 y Na/SSZ-39.

También se caracterizaron por difracción de rayos X los catalizadores con Cu, y se presentan en la **Figura 4.a)** y b).



**Figura 4.** Difracción de Rayos-X de catalizadores a) Cu/SSZ-13 y b) Cu/SSZ-39

A manera de comparación se presenta en el mismo difractograma las zeolitas sin Cu y las zeolitas con Cu después de realizar el intercambio iónico.

En términos generales, se observa que después del procedimiento de intercambio iónico las estructuras zeolíticas permanecen iguales. Sin embargo, la intensidad del pico a  $9.5^\circ$  desde el plano [1 0 0] de la estructura chabazita es mayor que la zeolita sola H/SSZ-13, lo que indica que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  se encuentran dentro de las jaulas características de una estructura CHA [34,71,72]. Además, no se observan picos característicos de especies de cobre ( $2\theta = 35.6^\circ$  y

38.8 °) en estas muestras, lo que sugiere que las especies de Cu están dispersadas. Sin embargo, este no es el caso en la muestra con mayor contenido de Cu (14/SSZ-13), donde se observan señales características de óxidos de Cu.

La **Figura 4 b)**, presenta los resultados de DRX de la zeolita SSZ-39 después del intercambio iónico con Cu. No se aprecian cambios significativos en las fases características de la zeolita, ni se observa la aparición de señales relacionadas con óxidos de Cu tras el intercambio iónico. Estos resultados indican que las especies de Cu se encuentran dispersas en la zeolita y que su estructura se mantiene estable después del proceso de intercambio iónico.

Al confirmar que la estructura de la zeolita no ha sido afectada por el intercambio iónico, se garantiza que las propiedades de la zeolita, como la porosidad, el tamaño y la forma de los poros, así como las propiedades catalíticas, permanezcan intactas. Esto es fundamental para mantener el rendimiento deseado y la selectividad de la zeolita en la RCS-NO con NH<sub>3</sub>.

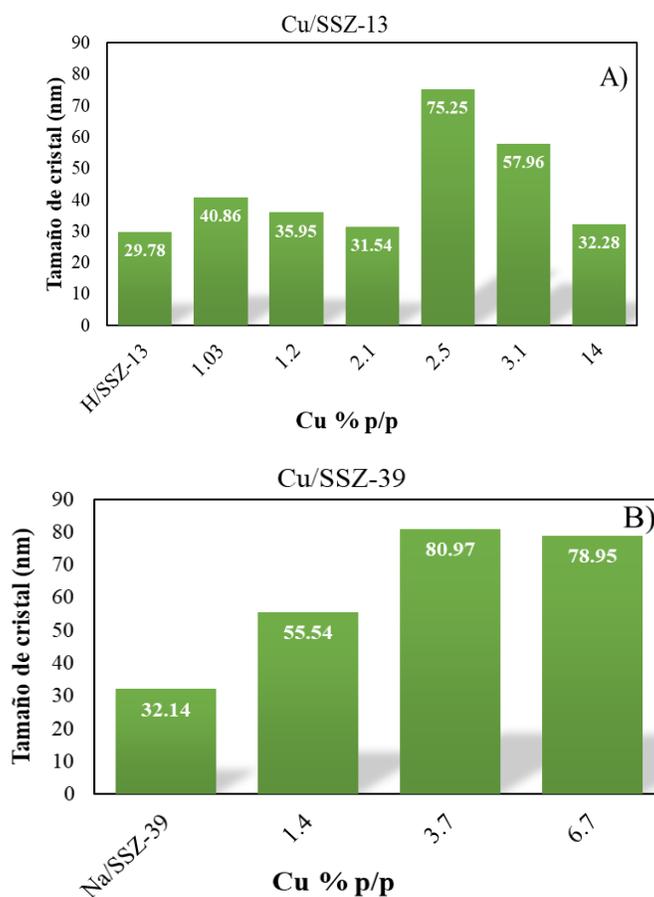
### **5.1.2 Tamaño de cristal de zeolitas y Cu/zeolitas**

Un análisis adicional mediante la ecuación de Scherrer a partir de los picos de difracción de ancho de pico de los planos [1 0 0] y [-3 1 1] a  $2\theta = 9.7^\circ$  y  $30.7^\circ$  respectivamente de H/SSZ-13 mostró que el tamaño promedio de partícula cristalina era de 36 nm. En el caso de Na/SSZ-39, con los picos correspondientes a los planos [1 1 0] y [1 1 1] entre  $2\theta = 9.3^\circ$  y  $10.4^\circ$  a  $13^\circ$  se obtuvo un tamaño promedio de partículas cristalinas de aproximadamente 32 nm. Estas observaciones concuerdan con reportes anteriores [73,74].

Después del procedimiento de intercambio iónico hubo un aumento en el tamaño de partícula en todas las muestras, presentando un orden de la siguiente manera: Na/SSZ-39 < 1.4/SSZ-39 < 3.7/SSZ-39 con un tamaño de cristal promedio que va de 55 nm a ~80 nm en orden ascendente según el contenido de Cu. Este comportamiento indica una distribución no homogénea del Cu sobre la zeolita.

Para la zeolita H/SSZ-13 se observó el mismo comportamiento de aumento de tamaño de cristal al incrementar el contenido de Cu. A bajos contenidos de Cu el promedio de tamaño de cristal es prácticamente el mismo (30-40 nm). Sin embargo, al aumentar el contenido de Cu, el tamaño de cristalito también aumenta con un promedio (55-75 nm). No es el caso, del contenido de 14%. También, se observó la aparición de dos nuevas señales relacionadas a la formación de

óxido de Cu, las cuales midieron 21 nm y 18 nm respectivamente en el catalizador 14/SSZ-13. Esto, indica que los cristales de óxido de Cu tienen un tamaño considerable que ya es posible detectar por difracción de rayos-X. Se ha mencionado anteriormente el aumento en el tamaño de cristal debido al intercambio de Cu y una modificación en la dispersión del contenido del metal en ambos tipos de zeolitas. Sin embargo, las muestras mantuvieron su cristalinidad después del tratamiento de intercambio iónico ya que no se observaron daños estructurales ni formación de fases amorfas.



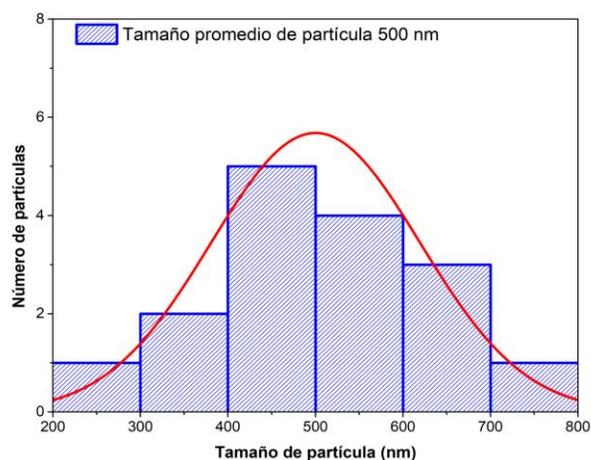
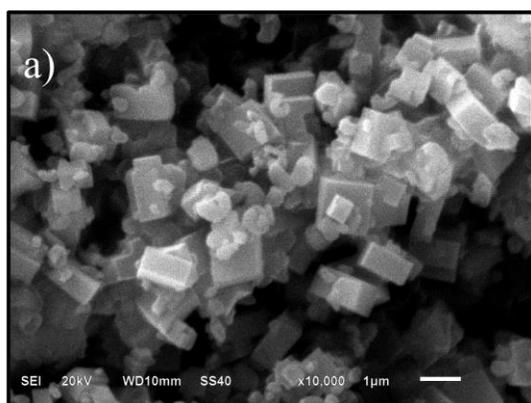
**Figura 5.** Tamaños promedios de partículas determinados por DRX.

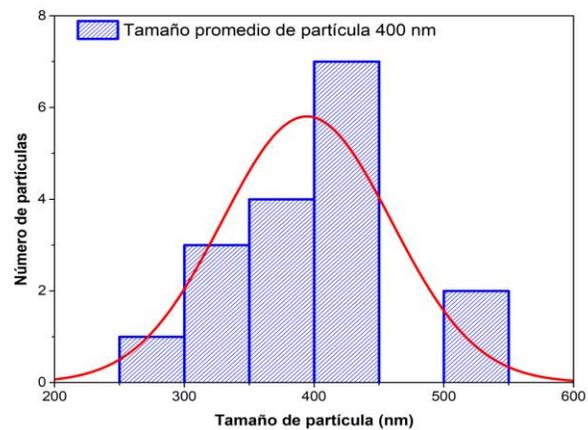
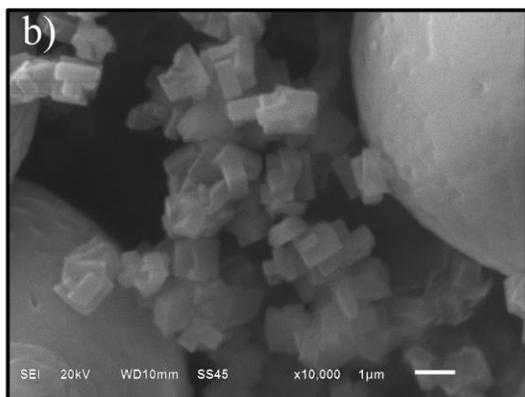
### 5.1.3 Distribución de tamaños de partículas

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido y los histogramas de distribución de tamaños de partículas para los H/SSZ-13 y Na/SSZ-39 se muestran en la **Figura 6 a)** y **Figura 6 b)**.

Las partículas son aglomerados formados por cristales individuales en forma de cubo que miden aproximadamente 500 nm ( $5 \times 10^{-7}$  m) de tamaño para la H/SSZ-13. Para el caso de la zeolita Na/SSZ-39, el tamaño aproximado es de 400 nm ( $4 \times 10^{-7}$  m). Según los informes en la literatura, el tamaño de partículas esperado de estos catalizadores se encuentra dentro del intervalo de 300 nm a 500 nm [74–77].

En cuanto a las implicaciones en la reducción catalítica selectiva de NO con  $\text{NH}_3$  (RCS-NO), se ha observado que el tamaño de partícula tiene un efecto en la estabilidad hidrotérmica a alta temperatura de las zeolitas Cu/SSZ-13. De acuerdo con Li et al. demostraron que los cristales más pequeños mejoraron la estabilidad a largo plazo de los catalizadores durante el envejecimiento hidrotérmico a alta temperatura, lo cual es un aspecto importante que debe ser evaluado [78]. De esta manera, se destaca que el tamaño de partícula juega un papel crucial en la estabilidad hidrotérmica y puede influir en el rendimiento y la durabilidad de los catalizadores Cu/SSZ-13 en la RCS-NO con  $\text{NH}_3$ .



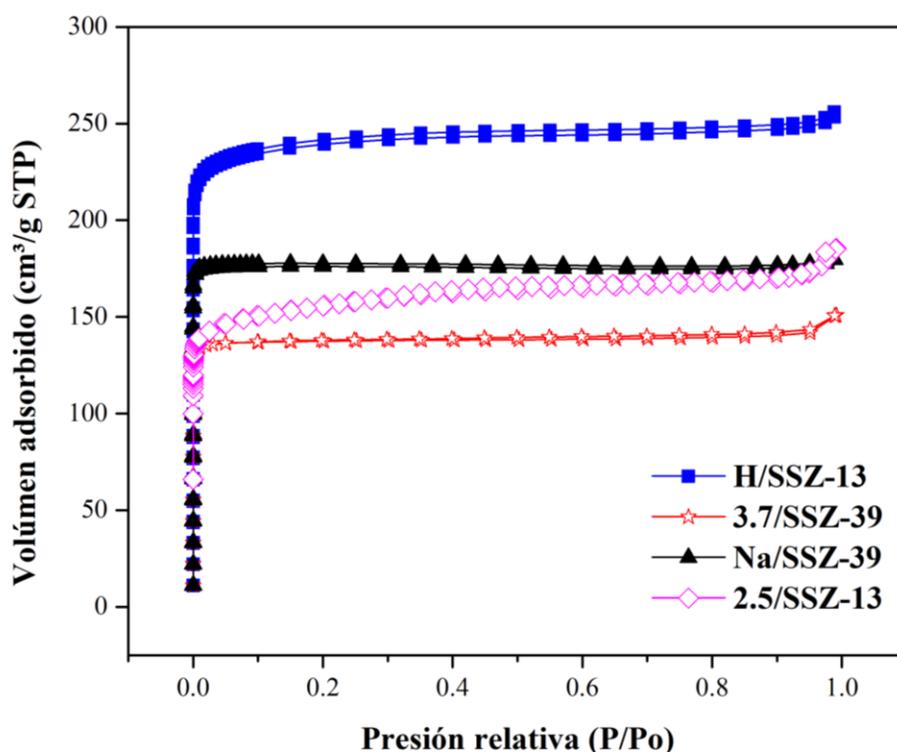


**Figura 6.** Imágenes SEM de (a) H/SSZ-13; (b) Na/SSZ-39; y sus correspondientes histogramas de tamaños de partículas.

### 5.1.4 Resultados texturales de catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39.

Las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> se presentan en la **Figura 7**. Todas las muestras exhibieron una isoterma tipo IA, típica de materiales microporosos [79]. Además, no presentaron ciclo de histéresis debido a la porosidad homogénea de estos materiales. En general, todas las muestras presentaron una alta área superficial y alta capacidad de adsorción, ver **Tabla 5**.

Las áreas superficiales iniciales de las zeolitas fueron de 715 m<sup>2</sup>/g para H/SSZ-13 y de 766 m<sup>2</sup>/g para la Na/SSZ-39; al ser intercambiadas con Cu mostraron una disminución del 10% en área superficial de la SSZ-13 y del 20% en la Na/SSZ-39. Aun así, las áreas superficiales son altas.



**Figura 7.** Isothermas de adsorción N<sub>2</sub> de zeolitas y Cu/zeolitas a 77 K.

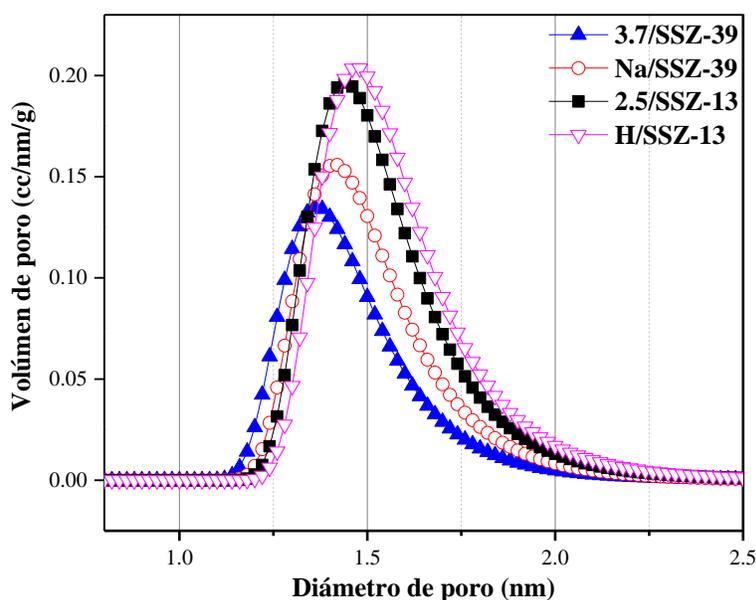
Se observó que el volumen de microporos disminuyó aproximadamente 0.05 cm<sup>3</sup>/g tras el intercambio, probablemente por un bloqueo en los poros debido el tamaño de los cationes de Cu (N<sub>2</sub> = 0.10 nm > Cu<sup>2+</sup> = 0.073 nm, Cu<sup>+</sup> = 0.077 nm). El volumen de microporos de H/SSZ-13 es mayor que el de Na/SSZ-39 (0.366 cm<sup>3</sup>/g vs. 0.270 cm<sup>3</sup>/g), mientras que el volumen de

mesoporos del H/SSZ-13 también es mayor ( $0.020 \text{ cm}^3/\text{g}$  vs.  $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). La diferencia entre volúmenes entre zeolitas se debe a sus diferencias en estructura. Por ejemplo, la zeolita SSZ-39 tiene un menor volumen de poro debido a la estructura de sus canales estrechos y sinuosos, lo que limita el acceso a los poros. Sin embargo, la presencia de estos canales intrincados también genera una alta área superficial, lo que facilita la interacción con moléculas y proporciona un amplio espacio para las reacciones químicas en su superficie.

### 5.1.5 Distribución de tamaño de microporos por Dubinin-Astakhov.

Adicionalmente, se realizó un análisis de distribución de tamaño de microporos (poros con diámetro  $< 2 \text{ nm}$ ) usando el método de Dubinin-Astakhov (DA) [80,81] en catalizadores con Cu y sin Cu para poder identificar el efecto del Cu al realizar el intercambio iónico (

**Figura 8).**



**Figura 8.** Distribución de tamaño de poro por método Dubinin-Astakhov (DA) en catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39.

Los resultados muestran que todas las zeolitas y los catalizadores con Cu tienen un tamaño de poro similar promedio de  $\sim 1.42 \text{ nm}$  como se refiere en la **Tabla 5**. Además, del análisis se obtuvo el valor del exponente “n” y las energías de adsorción correspondientes. Se observa que

el valor de “n” para todos los materiales fue de 3.4, este valor está relacionado con el grado de heterogeneidad de sistemas microporosos [81]. El cual se confirmó con el cálculo de volumen microporoso y mesoporoso, reportado en la sección anterior. Esto nos indica que los catalizadores presentan un tamaño de poro homogéneo incluso después de realizado el intercambio con Cu. Adicionalmente, se obtuvieron valores de E adsorción muy pequeñas relacionadas a la interacción del adsorbato (N<sub>2</sub>) con los materiales; la cual es muy débil ocasionado por la naturaleza propia del N<sub>2</sub> [82].

**Tabla 5.** Resultados texturales de los catalizadores.

<b>Catalizador</b>	<i>Cu/Al</i>	<i>Superficie específica (m<sup>2</sup>/g)<sup>a</sup></i>	<i>Volumen de microporo (cm<sup>3</sup>/g)<sup>b</sup></i>	<b>Dubinin-Astakhov</b>		
				<i>n<sup>c</sup></i>	<i>Tamaño de poro (nm)</i>	<i>E ads (kJ/mol)<sup>d</sup></i>
<b>H/SSZ-13</b>	-	715	0.366	3.4	1.46	7.48
<b>2.5/SSZ-13</b>	0.39	640	0.316	3.4	1.44	7.69
<b>Na/SSZ-39</b>	-	766	0.269	3.4	1.41	8.17
<b>3.7/SSZ-39</b>	0.44	601	0.205	3.4	1.37	9.11

<sup>a</sup> Área de superficie específica del método Langmuir ( $0.01 \leq p/p^0 \leq 0.05$ , intervalo de  $p/p^0$ ).

<sup>b</sup> Volumen total específico de poro en  $p/p^0 = 0.99$ .

<sup>c</sup> Exponente de la ecuación de Dubinin-Astakhov.

<sup>d</sup> Energía característica de adsorción de la ecuación de Dubinin-Astakhov.

### 5.1.6 <sup>27</sup>Al y <sup>29</sup>Si-MAS-RMN

Se utilizó RMN de <sup>27</sup>Al y <sup>29</sup>Si de estado sólido como herramienta para estudiar para determinar el entorno químico de Al y Si dentro de las zeolitas SSZ-13 y SSZ-39 y con ello la cristalinidad de los catalizadores. La cristalinidad se refiere a la regularidad y ordenamiento de la estructura cristalina de un material. En general, una alta cristalinidad en un catalizador de zeolita suele

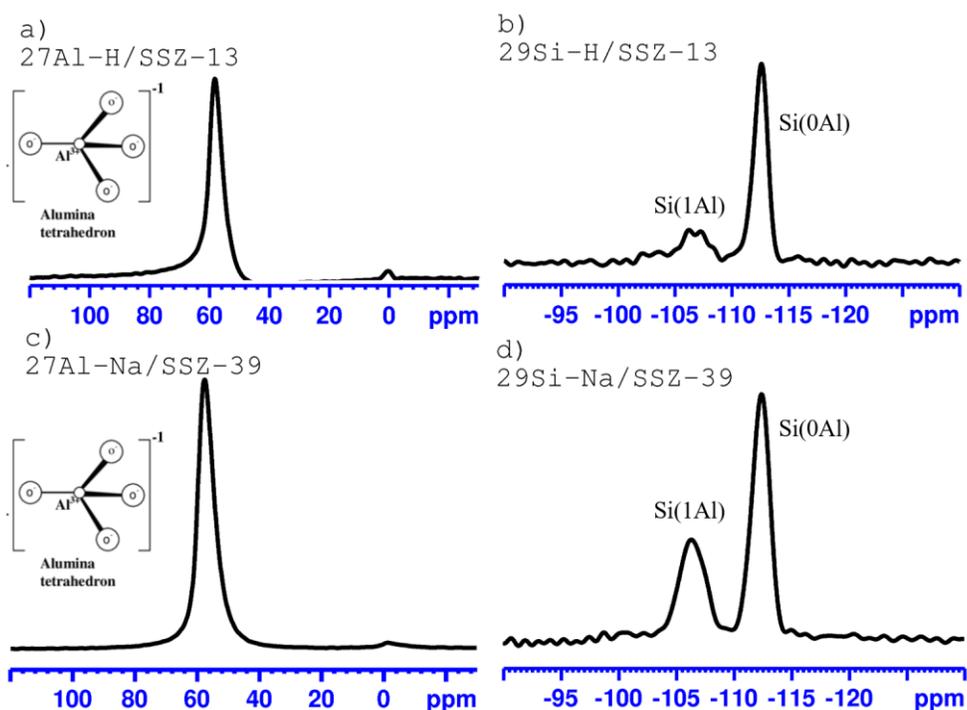
ser deseable, ya que una estructura cristalina ordenada proporciona una superficie activa más accesible para las reacciones catalíticas y una mayor estabilidad a altas temperaturas y condiciones de reacción agresivas.

La RMN de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  proporciona información sobre las posiciones químicas en la estructura cristalina del catalizador, permitiendo identificar diferentes entornos químicos y coordinaciones, como tetraédricas y octaédricas. La cristalinidad del catalizador se refleja en el ancho de línea de los picos de RMN, y la intensidad de las señales de resonancia de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  ofrece datos sobre la distribución de átomos de aluminio y silicio. Un catalizador altamente cristalino mostrará picos de RMN más nítidos y estrechos, lo que indica que los núcleos atómicos están bien ordenados y tienen una movilidad limitada. Además, la presencia de señales de RMN a  $\sim 0$  ppm sugiere fenómenos de desaluminación y amorfización, lo que puede afectar la cristalinidad del catalizador. Teniendo ese enfoque en mente, los resultados de las zeolitas sintetizadas se presentan a continuación.

En la **Figura 9 a**, se muestran los resultados de  $^{27}\text{Al}$  para la zeolita H/SSZ-13. Se observa una señal característica a  $\sim 60$  ppm que se asigna al  $\text{Al}^{3+}$  con coordinación tetraédrica en la red de la zeolita. Además, hay una señal más débil a  $\sim 0$  ppm que se atribuye a seis átomos de Al coordinados octaédricamente fuera de la estructura de la red ( $\text{Al}_f = \text{Al framework}$  o Al de la red) [83,84]. En el caso de Na/SSZ-39 (**Figura 9c**), también se observa la característica asignada a Al fuera de la red ( $\text{Al}_f$ ), pero la señal relacionada con el Al fuera de la estructura es menor que en el caso de H/SSZ-13. En ambos casos, todo el Al permanece en la red cristalina ( $\text{Al}_f$ ), lo cual está en línea con la literatura sobre este tipo de materiales [85].

La distribución de Al puede tener un impacto en la estructura y ubicación de las especies de Cu en las zeolitas, lo que a su vez afecta su actividad catalítica. Estas observaciones también están relacionadas con los fenómenos de desaluminación que ocurren en las zeolitas durante procesos de desactivación o tratamientos hidrotérmicos. Durante el proceso de desaluminación, los iones  $\text{Al}^{3+}$  son removidos de sus posiciones tetraédricas en la red de la zeolita, lo que lleva a la formación de especies fuera de la red con coordinaciones octaédricas que se observan a  $\sim 0$  ppm. Sin embargo, en este caso particular, debido al tratamiento al que se han sometido las zeolitas, como el intercambio iónico, no se observan dichos fenómenos [1,30,33,36,43,60,86].

En la **Figura 9 b** se presentan los resultados de  $^{29}\text{Si}$  para la zeolita H/SSZ-13. Se observan señales características a -110 ppm y -104 ppm, las cuales se atribuyen a Si (4Si, 0Al) y Si (3Si, 1Al) respectivamente. Por otro lado, en la **Figura 9 d** se muestran los resultados de  $^{29}\text{Si}$  para la zeolita Na/SSZ-39. Aquí, se observan dos señales distintas: una a ~105 ppm, que corresponde a la coordinación de Si (1Al-Si), y otra señal en ~111 ppm, correspondiente al Si (0Al-Si) tetraédrico. El pico a 111 ppm es más dominante, como se espera debido a la relación Si/Al de 10 [60].



**Figura 9.** Resonancia magnética nuclear de estado sólido para b)  $^{27}\text{Al}$  H/SSZ-13, b)  $^{29}\text{Si}$  H/SSZ-13, c)  $^{27}\text{Al}$  Na/SSZ-39 y d)  $^{29}\text{Si}$  Na/SSZ-39.

En conclusión, los análisis de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  en las zeolitas H/SSZ-13 y Na/SSZ-39 revelan detalles importantes sobre su estructura cristalina. Se identificaron señales características para el  $\text{Al}^{3+}$  con coordinación tetraédrica en la red de la zeolita, y señales más débiles correspondientes a átomos de Al coordinados octaédricamente fuera de la red ( $\text{Al}_f$ ). La distribución de Al afecta la ubicación de especies de Cu y, por ende, su actividad catalítica. Mientras que, los análisis de  $^{29}\text{Si}$  en las zeolitas H/SSZ-13 y Na/SSZ-39 proporcionaron información sobre la distribución de átomos de silicio y aluminio en su estructura cristalina. En H/SSZ-13, se observaron señales indicativas de Si y Al con diferentes coordinaciones en la red, lo que

sugiere una presencia de átomos de aluminio en la estructura. Por otro lado, en Na/SSZ-39, se encontraron dos señales, una de las cuales es más prominente debido a la mayor proporción de silicio con respecto al aluminio.

En general, se identificaron distintas coordinaciones de Al y Si en la estructura cristalina de las zeolitas, y ambas mostraron alta cristalinidad. Estas diferencias en entorno químico pueden influir en su comportamiento catalítico.

## 5.2 Pruebas de reacción

### 5.2.1 Reducción catalítica selectiva de NO con NH<sub>3</sub>

En la primera sección se presentan resultados del análisis termodinámico de las principales reacciones de RCS-NO con NH<sub>3</sub>. En las secciones posteriores se presentan los resultados de pruebas catalíticas donde se consideró la reacción estándar como la reacción principal ( $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ), salvo que se indique lo contrario.

### 5.2.2 Análisis termodinámico de las reacciones RCS-NO con NH<sub>3</sub>

La termodinámica y el análisis del equilibrio químico son fundamentales para comprender y explicar la importancia de la catálisis en las reacciones químicas. La termodinámica nos dice si una reacción es factible y cuánta energía se liberará o se requerirá en el proceso. Por otro lado, el análisis del equilibrio nos proporciona información sobre la dirección en la que se llevará a cabo la reacción y cómo los catalizadores pueden afectar el equilibrio. Si un catalizador favorece la formación de productos o los reactivos, esto puede afectar el equilibrio de la reacción. Sin embargo, es esencial comprender que el catalizador no afecta la constante de equilibrio K, sino que simplemente acelera el tiempo necesario para alcanzar el mismo. Estos conceptos son esenciales para el diseño y desarrollo de catalizadores eficientes que sean útiles en la RCS-NO con NH<sub>3</sub>.

En esta sección se calcularon las constantes de equilibrio (K), el cambio de energía de Gibbs y la composición al equilibrio para poder obtener información acerca de estos sistemas catalíticos. Las propiedades termodinámicas de las principales reacciones de la RCS-NO con NH<sub>3</sub> se muestran en la **Tabla 6**.

Cabe mencionar que, en la literatura previamente revisada, no se encontró un análisis termodinámico que reportara datos como K de equilibrio y composiciones al equilibrio de las principales reacciones de RCS-NO [11,87]; de ahí su importancia de mostrarlas a continuación.

**Tabla 6.** Propiedades termodinámicas de las principales reacciones de la RCS-NO con NH<sub>3</sub> a condiciones estándar (1 atm y 25 °C).

Reacción	$\Delta H^{\circ}_f$ (kJ/mol)	$K_{eq}$	Observaciones
1. Reacción standard $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	-1627.4	1E+289	Exotérmica y espontánea
2. Rápida $2\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-756.6	3.31E+138	Exotérmica y espontánea
3. Lenta $8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 \rightarrow 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	-1366	3.59E+255	Exotérmica y espontánea
4. Oxidación no selectiva de NH <sub>3</sub> $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	-1266.4	4.2E+228	Exotérmica y espontánea
5. Formación de NO <sub>2</sub> a partir de NH <sub>3</sub> $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	-1169.2	5.16E+192	Exotérmica y espontánea
6. Formación de NO a partir de NH <sub>3</sub> $2\text{NH}_3 + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1536.2	9.64E+83	Exotérmica y espontánea
7. Descomposición de NH <sub>3</sub> $2\text{NH}_3 \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{N}_2$	92.2	1.75E-06	Endotérmica y espontánea
8. Formación de H <sub>2</sub> O $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-241.9	1.11E+80	Exotérmica y espontánea
9. Formación de N <sub>2</sub> O a partir de NH <sub>3</sub> $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$	-617.5	1.06E+114	Exotérmica y espontánea
10. Formación de N <sub>2</sub> O a partir de NO $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$	-1070.9	2.2E+216	Exotérmica y espontánea

De las reacciones proporcionadas, la reacción estudiada por nosotros es la reacción estándar (Reacción 1), debido a que es la reacción principal de acuerdo con nuestra investigación previa. Además de las reacciones de oxidación del  $\text{NH}_3$  (Reacciones 4-7), de lo cual podemos concluir lo siguiente:

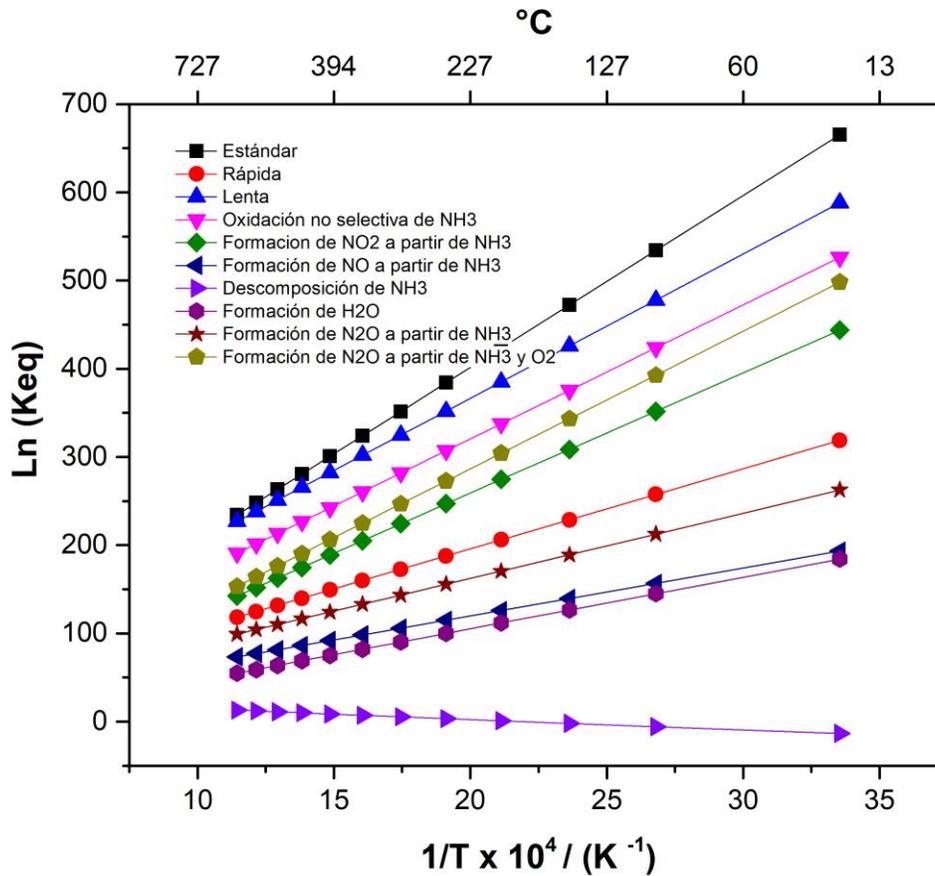
La reacción standard tiene una gran liberación de energía (-1627.4 kJ/mol) y un valor de constante de equilibrio extremadamente alto ( $1\text{E}+289$ ), lo que indica que la reacción es altamente exotérmica y espontánea. Esta reacción tiende fuertemente hacia la formación de productos. La oxidación no selectiva de  $\text{NH}_3$ , es otra reacción exotérmica y espontánea con una liberación de energía de -1266.4 kJ/mol y una constante de equilibrio alta ( $4.2\text{E}+228$ ). El término "no selectiva" indica que varios productos pueden formarse en esta reacción. En la formación de  $\text{NO}_2$  a partir de  $\text{NH}_3$ : Esta reacción es exotérmica y espontánea, liberando -1169.2 kJ/mol de energía. La constante de equilibrio es alta ( $5.16\text{E}+192$ ), lo que sugiere que la formación de  $\text{NO}_2$  es favorable. Mientras que en la formación de  $\text{NO}$  a partir de  $\text{NH}_3$ , se observa que es exotérmica y espontánea, con una liberación de energía de -1536.2 kJ/mol. Sin embargo, su valor de constante de equilibrio ( $9.64\text{E}+83$ ) es mucho menor que las reacciones anteriores, lo que sugiere que la formación de  $\text{NO}$  a partir de  $\text{NH}_3$  puede ser menos favorable en comparación con otras reacciones. En la descomposición de  $\text{NH}_3$  se observó que es la única reacción endotérmica de las proporcionadas, lo que significa que requiere una absorción de energía (92.2 kJ/mol) para llevarse a cabo.

En general, las reacciones presentadas son mayormente exotérmicas y espontáneas, lo que implica que tienden a liberar energía y formar productos. La velocidad de las reacciones puede variar según la entalpía de reacción y los valores de las constantes de equilibrio. Además, algunas reacciones son más favorables que otras en términos de formación de productos. Estos cálculos fueron hechos a condiciones estándar (1 atm y 25 °C).

Para efectos prácticos, se evaluó el comportamiento de la  $K$  de equilibrio en todo el intervalo de reacción comúnmente usado (150-600 °C) y son presentados en la **Figura 10**. El cálculo de la concentración de equilibrio se realizó minimizando numéricamente la energía libre de Gibbs de la mezcla. En principio el procedimiento es el mismo que el propuesto por W. C. Reynolds y realizado con el código STANJAN [88]. Los cálculos se llevaron a cabo usando el programa de cálculo de equilibrio químico de acceso gratuito proporcionado por Colorado State

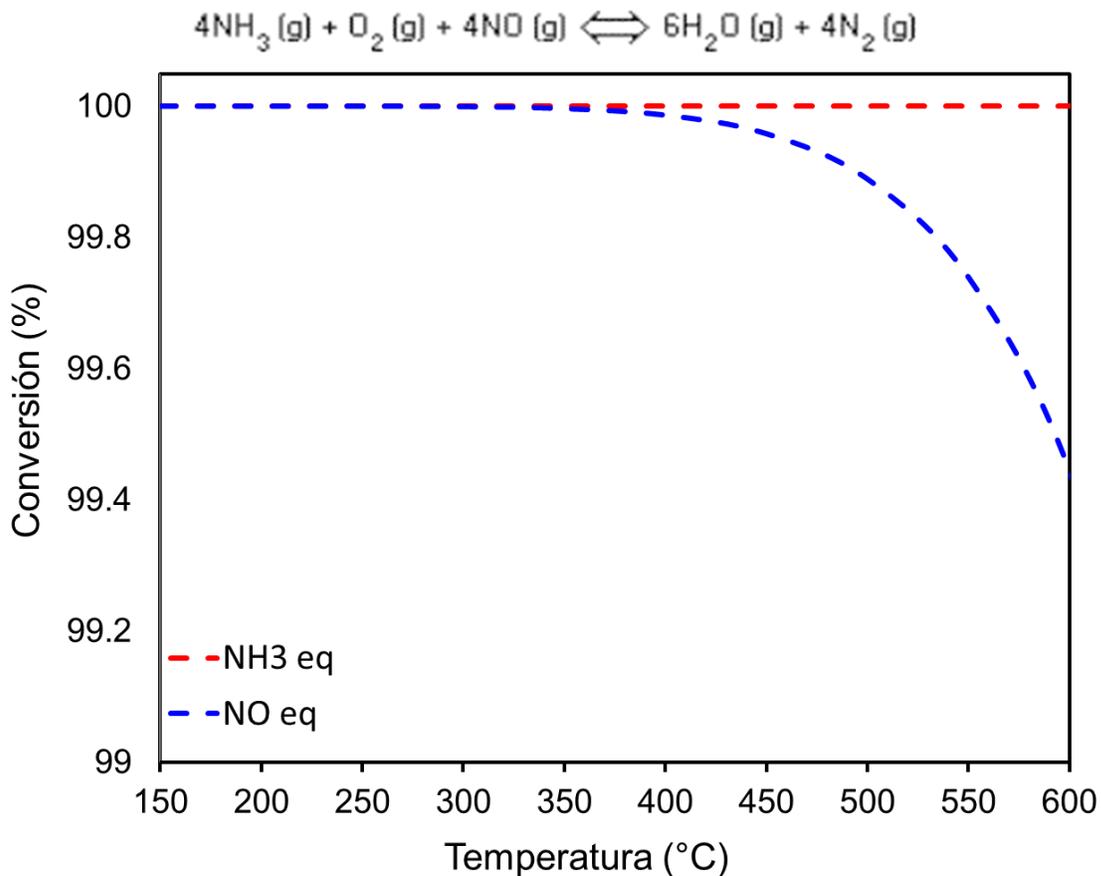
University y el programa de cálculos termodinámicos llamado Thermosolver de la Universidad de Oregón [89,90]. Las bases de cálculo y todos los cálculos termodinámicos en extenso se encuentra en la sección de anexos.

Como se observa en la **Figura 10**, al aumentar la  $T^\circ$  las concentraciones al equilibrio cambian para favorecer la presencia de reactivos, debido a que todas las reacciones son exotérmicas y la  $K$  de equilibrio disminuye.



**Figura 10.** Diagrama de Van't Hoff para las principales reacciones de la RCS-NO en función de la temperatura.

Una manera adecuada de presentar estos datos obtenidos es mostrar la conversión al equilibrio para efectos prácticos. En la **Figura 11** se presentan las conversiones al equilibrio para la reacción standard (Reacción 1).



**Figura 11.** Conversión al equilibrio de NO y NH<sub>3</sub> para la reacción standard. Calculado termodinámicamente.

Como se observa en la conversión del equilibrio de la reacción estándar, se observó que durante todo el intervalo de reacción la conversión del NH<sub>3</sub> y NO es prácticamente del 100% indicando que bajo condiciones de equilibrio todo el NH<sub>3</sub> y NO reacciona. Al llegar a una temperatura aproximada de 400 °C se observó que decaía la conversión del NO, para poder entender este comportamiento se realizó la siguiente evaluación.

Se evaluó el equilibrio termodinámico para las reacciones de oxidación del NH<sub>3</sub> como:

Oxidación no selectiva de NH<sub>3</sub>:



Formación de NO a partir de NH<sub>3</sub>:



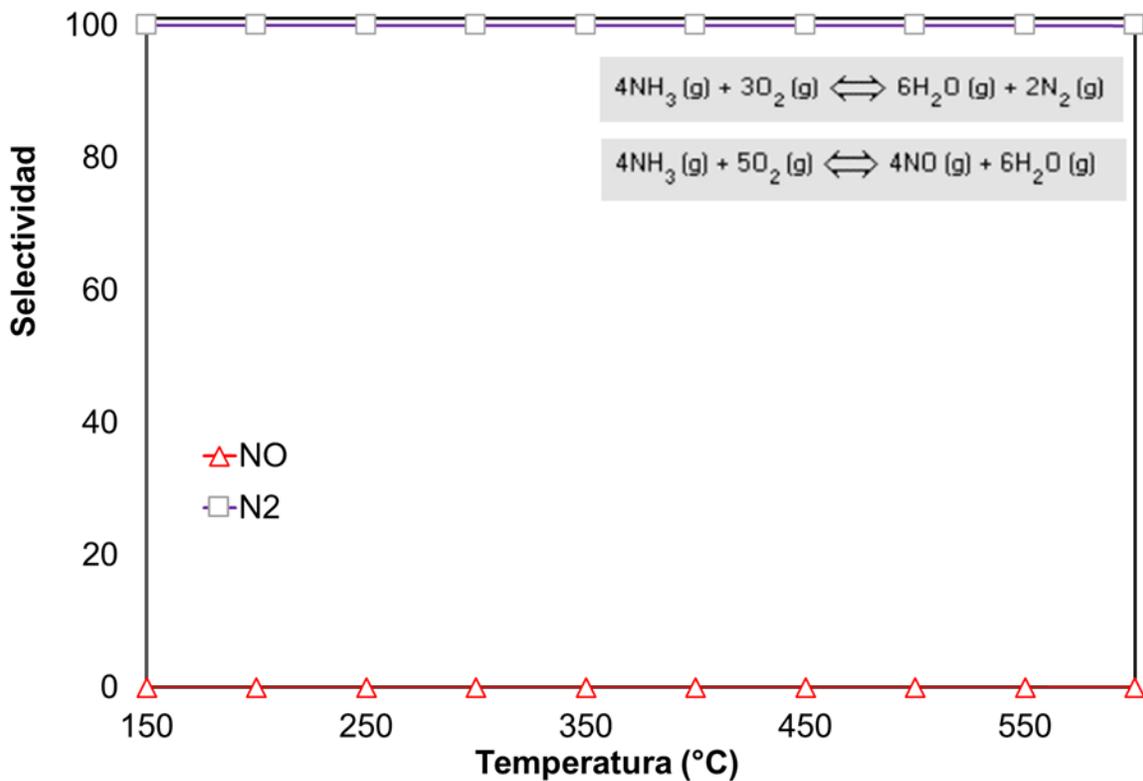
Y los resultados se presentan en la **Figura 12**, donde se muestra la selectividad del  $\text{N}_2$  para las reacciones previas.

La selectividad del  $\text{N}_2$  y del  $\text{NO}$  se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Selectividad del } \text{N}_2 = \frac{2 [\text{N}_2]_i}{[\text{NH}_3]_i - [\text{NH}_3]_s} \quad (23)$$

$$\text{Selectividad del } \text{NO} = \frac{[\text{NO}]_i}{[\text{NH}_3]_i - [\text{NH}_3]_s} \quad (24)$$

Esto, con el objetivo de entender cómo se puede explicar el decaimiento de la conversión del  $\text{NO}$  en los experimentos.



**Figura 12.** Selectividad del  $\text{N}_2$  y  $\text{NO}$  en las reacciones de oxidación de  $\text{NH}_3$ . Calculado termodinámicamente.

Al observar la selectividad de  $N_2$  en las dos reacciones de oxidación del  $NH_3$ , se pudo observar que tanto en la reacción 1 y 2, hubo un cambio de selectividad hacia la oxidación de  $N_2$ .

Estos cálculos nos permitieron explicar la caída de la conversión del  $NO$  después de  $400\text{ }^\circ C$ .

Se puede concluir que la oxidación de  $NH_3$  es favorecida después de  $400\text{ }^\circ C$  formando  $N_2$ .

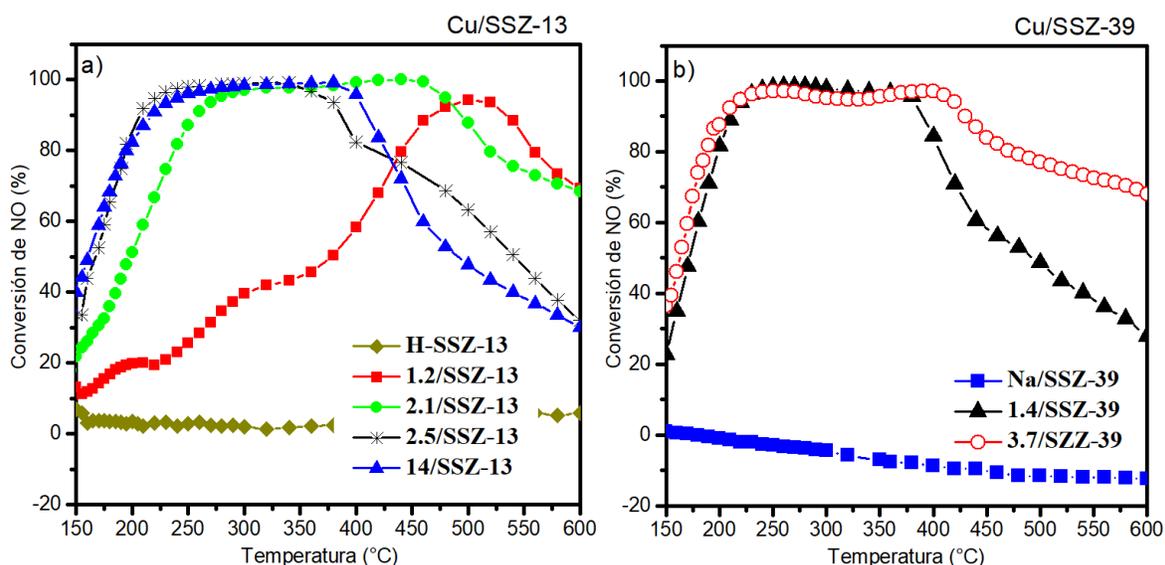
## 5.2.3 Efecto del Cu en la actividad catalítica

### 5.2.3.1 Conversión de NO

Los resultados de conversión de NO en función de la temperatura con diferentes contenidos de Cu se presentan en la **Figura 13 a** y **Figura 13 b**) Cu/SSZ-39. Los resultados a nivel general muestran que al intercambiar las zeolitas con Cu hay un aumento en la actividad catalítica en ambos tipos de zeolitas. Se observó que tanto los catalizadores Cu/SSZ-13 como Cu/SSZ-39 son muy activos en todo el intervalo de temperatura, alcanzando una conversión de NO cercana al 100% a 250 °C, y casi un 95% de conversión de NO a 400 °C. El decremento en la conversión de NO en todos los casos es causado por la activación de la reacción no selectiva de RCS-NO a altas temperaturas de acuerdo con reportes previos [13]. Se observó el efecto del contenido de Cu y la conversión de NO. El contenido de Cu muestra dos tendencias distintas en dos regiones de temperatura diferentes. A bajas temperaturas (150-200 °C) se muestra que el contenido de Cu es responsable de la conversión de NO. Sin embargo, se observó que la conversión de NO disminuye al sobrepasar el contenido de Cu de 2.5% a 14% en el caso de Cu/SSZ-13 en la zona de alta temperatura (< 350 °C).

Un fenómeno peculiar ocurre con el catalizador 1.2/SSZ-13 y con 3.7/SSZ-39. Se observa que la conversión de NO presenta una disminución seguida de un incremento en la conversión de NO alrededor de 250 °C para la 1.2/SSZ-13, mientras que, para el 3.7/SSZ-39 se observa ligeramente alrededor de 300 °C. Este comportamiento se ha llamado “efecto gaviota” y se ha observado en catalizadores Cu/SSZ-13 con bajo contenido de Cu en catalizadores comerciales

[91,92], esto concuerda con nuestras observaciones para el catalizador 1.2/SSZ-13.



**Figura 13.** Conversión de NO versus temperatura de reacción en catalizadores: a) Cu/SSZ-13 con diferentes contenidos de Cu y b) Cu/SSZ-39 con diferentes contenidos de Cu. Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 2.5% Vol. de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en balance.

Para investigar a fondo el efecto del contenido de Cu en la conversión de NO, se calculó la tasa de reacción en la región de baja temperatura (150-200 °C). A partir de la siguiente ley de potencia. (Ec. 5):

$$-r_{\text{salida}} = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}(\text{NO})^\alpha(\text{NH}_3)^\beta(\text{O}_2)^\gamma \quad (25)$$

Y considerando que, en estudios previos, a temperaturas relativamente bajas (por ejemplo, <300 °C), los órdenes de reacción son  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 0$  y  $\gamma = 0.5$  en catalizadores Cu/CHA [86,93–95].

Debido a que bajo condiciones típicas de reacción de RCS, las concentraciones de O<sub>2</sub> están en exceso en comparación con NO y NH<sub>3</sub>, los cambios en su concentración durante la reacción no alteran el orden de reacción. Por lo que, la ley de potencia presenta una dependencia de primer orden respecto al NO, quedando de la siguiente manera:

$$-r_{\text{salida}} = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}(\text{NO})^\alpha \quad (26)$$

Considerando que la operación del micro reactor se puede representar como la de un sistema perfectamente mezclado, es decir un reactor de tanque agitado (RCTA) [96].

$$-r_{\text{salida}} = \frac{X_{\text{NO}_{\text{salida}}} F_{\text{NO}_0}}{W} \quad (27)$$

Donde W representa el peso del catalizador (g),  $F_{\text{NO}_0}$  es el flujo inicial de NO (mol/s) y  $X_{\text{NO}}$  la conversión de NO a la salida. Algunos autores han considerado el uso del modelo RCFP para el cálculo de tasas de reacción  $r = \frac{F}{W} (-\ln(1 - x))$ . En este trabajo, se propone el uso de la ecuación 5, debido a las características de nuestro sistema experimental como lo es el tamaño de lecho catalítico y la composición uniforme en todos los puntos dentro y a la salida del reactor. Esto permite simplificar la ecuación (5).

Las energías de activación ( $E_a$ ) y factores pre exponenciales (A) fueron calculados usando la ecuación de Arrhenius:

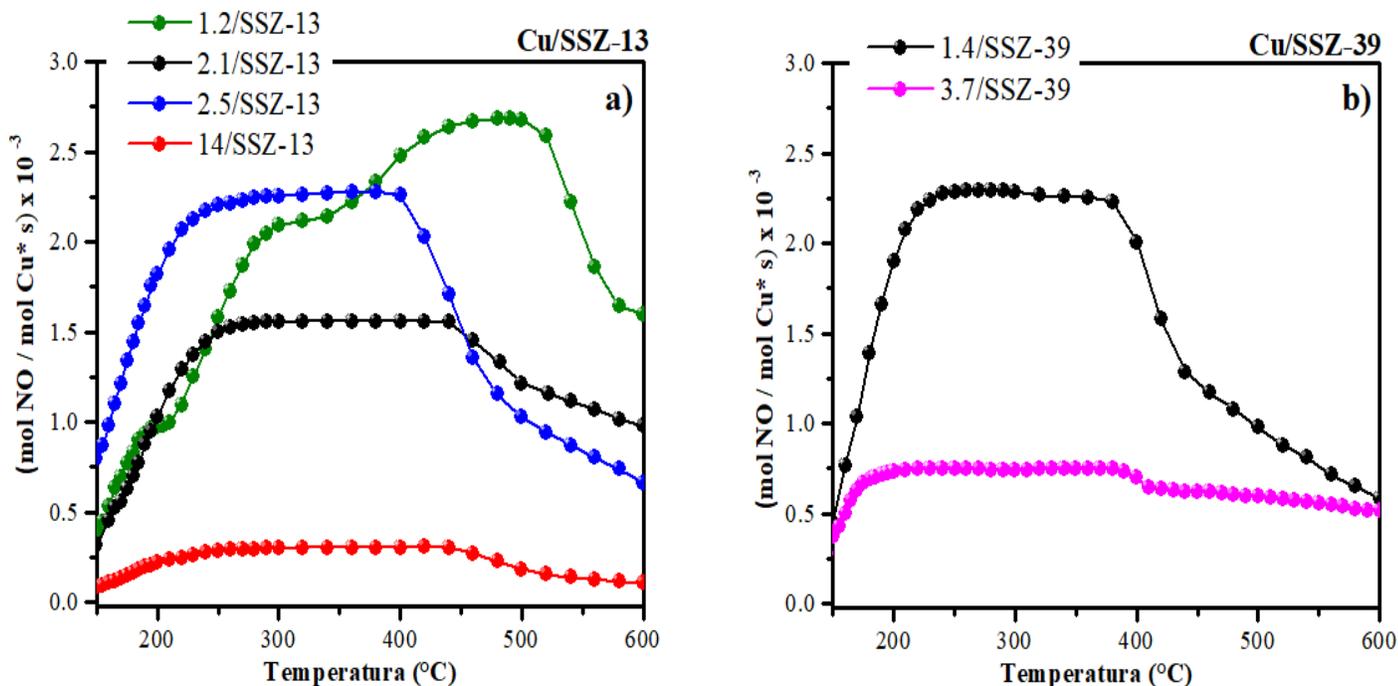
$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (28)$$

Obteniendo la siguiente expresión:

$$k_1 = \frac{-r_{\text{salida}}}{C_{A0}(1 - X_{\text{NO}})} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (29)$$

Se calcularon a partir de los datos obtenidos los TOF (Frecuencia de conversiones, *Turn Over Frequency*), dividiendo los moles de NO convertidos por segundo por mol de Cu (mol NO mol de Cu<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).

Los resultados se graficaron en función del contenido de Cu y tipo de zeolita, se presentan en la **Figura 14** a) y b).



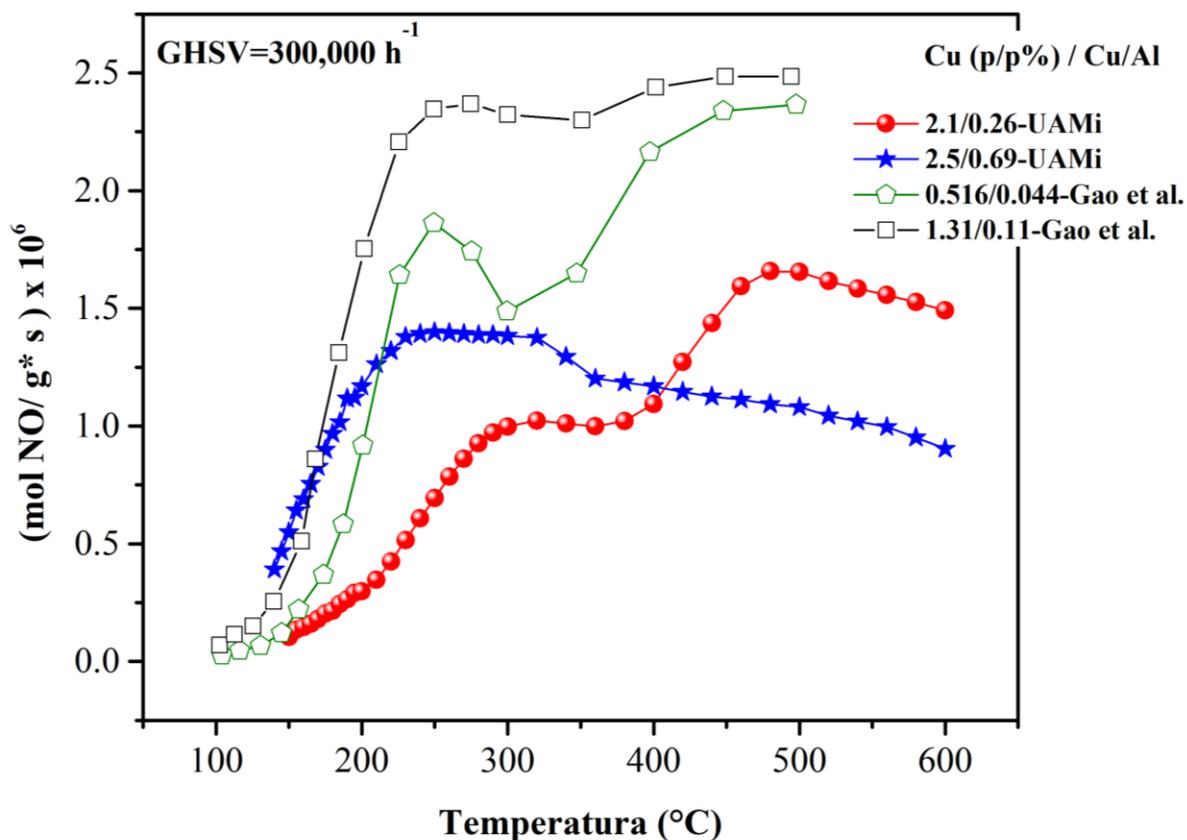
**Figura 14.** Turn Over Frecuency (TOF) de NO en función de la temperatura para varios contenidos de Cu a) Cu/SSZ-13 y b) Cu/SSZ-39. Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 2.5% Vol. de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en balance a GHSV ≈ 80,000 h<sup>-1</sup>. El error experimental calculado fue de ±2.5%.

Se puede conceptualizar el comportamiento de los catalizadores en tres zonas. La zona de baja temperatura (< 200 °C) donde se observa que el incremento en los TOF se da de forma de lineal hasta el contenido de 2.5%, y con un contenido más alto de Cu, decae la tasa abruptamente. En la zona de temperatura media (200 – 450 °C) la mayoría de los catalizadores mantienen un valor constante de TOF. En la zona de alta temperatura (> 450 °C), los TOF disminuyen con el siguiente orden 14 % < 2.5% < 2.1% < 1.2%. El mismo comportamiento se observa con catalizadores Cu/SSZ-39. Se observa que al aumentar el contenido de Cu aumenta linealmente la tasa de reacción hasta 2.5% (Cu/Al=0.69) en catalizadores Cu/SSZ-13 y de 3.7% (Cu/Al=1.04) en Cu/SSZ-13. El TOF parece estar afectado por el número de sitios de Cu. Pero, se observa que el TOF disminuye al sobrepasar el contenido de Cu de en ambas zeolitas indicando que no todo el Cu es activo para la RCS. Estos resultados sugieren que la diferencia en la actividad de NO en función de la carga de Cu solo puede explicarse por diferencias en contenidos de Cu<sup>2+</sup>, o por la formación de diferentes especies de iones Cu como se discutirá más adelante.

Se calcularon las tasas de reacción de otros grupos de investigación y se compararon con los resultados, encontrando diferencia entre ellos. En el estudio realizado por de Gao et al. [97] se muestran valores mayores de tasa de reacción para una misma temperatura (Ver **Figura 15**).

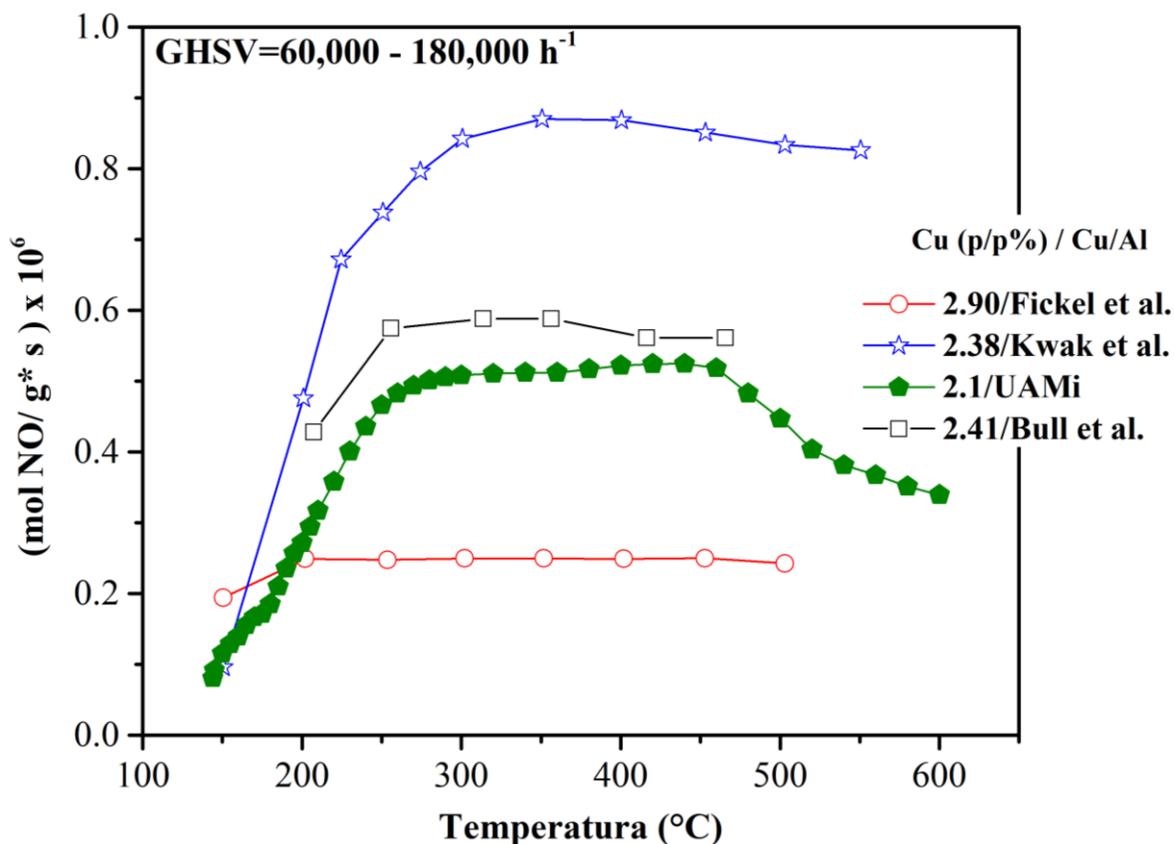
El orden de la tasa de reacción a 200 °C fue de  $1.7 \times 10^{-6}$  mol NO/ g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> para un contenido de 1.3%Cu. Nuestros catalizadores presentaron una tasa de reacción de  $1.1 \times 10^{-6}$  mol NO/ g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> para el catalizador 2.5/SSZ-13 y de  $3.4 \times 10^{-7}$  con 2.1/SSZ-13 ambas a la misma temperatura, mostrando que las tasas de reacción del grupo de Gao et al. son 1.5 veces más altas que las reportadas en este trabajo. No obstante, se puede observar que el mismo fenómeno de aumento y disminución en la tasa de reacción, conocido como el efecto "gaviota" debido a su forma, también se presenta en los catalizadores de este estudio. Este fenómeno se atribuye a cambios cinéticos o alteraciones en la naturaleza de los sitios Cu.

Una posible explicación en cuanto a las variaciones de las tasas de reacción calculadas es atribuida a diferencias en método de síntesis e intercambio de Cu dando como resultado diferentes especies de Cu, las cuales pudieran ser más activas a 200 °C bajo condiciones de reacción. En el caso de Gao et al., el precursor de Cu fue el CuSO<sub>4</sub> realizando el intercambio en dos pasos con un pH~3.5 a 80 °C. De acuerdo con reportes en la literatura se menciona que el precursor del Cu y el método de intercambio influye en la especiación del Cu [98]. Dado que se ha encontrado que los iones Cu<sup>2+</sup> aislados son los sitios activos para llevar a cabo la reacción RCS-NO, y en el mismo reporte de Gao et al. mencionan la predominancia de especies de Cu<sup>2+</sup>, todo indica que sus tasas de reacción son más altas debido a las especies de Cu intercambiadas por su método de preparación [97]. En nuestro caso, las especies predominantes encontradas por espectroscopia ultravioleta- visible por reflectancia difusa (DR-UV-Vis) han presentado predominancia en Cu<sup>2+</sup> y dímeros de Cu como se discutirá más adelante. Esto como consecuencia de un intercambio iónico diferente, donde el precursor de Cu fue Cu (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> \* H<sub>2</sub>O con un pH~5 a temperatura ambiente.



**Figura 15.** Comparación entre catalizadores Cu/SSZ-13 de la literatura [82] y nuestro grupo e investigación a GHSV  $\sim 300,000 \text{ h}^{-1}$ .

Adicionalmente se calculó las tasas de reacción a partir de los datos experimentales de otros grupos de investigación como Kwak. et al. [95], Fickel et al.[33] y Bull et al. [45] con contenidos de Cu similares a los nuestros (Ver **Figura 16**). Este último corresponde a la patente de zeolitas chabazita como catalizadores. Las tasas de reacción calculadas fueron obtenidas a partir de datos de conversión a baja velocidad espacial ( $\text{GHSV}=60,000 \text{ h}^{-1}$ ) en el caso de Bull y Fickel. Mientras que Kwak al igual que nosotros, usaron una  $\text{GHSV}=180,000 \text{ h}^{-1}$  (es decir menos catalizador).



**Figura 16.** Comparación entre catalizadores Cu/SSZ-13 de la literatura [29,77,89] y nuestro grupo de investigación a GHSV=200,000 h<sup>-1</sup>.

Como se observa en la **Figura 16**, nuestros datos presentan una tasa de reacción máxima a 200 °C de  $3.7 \times 10^{-7}$  mol NO/ g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, mientras que Kwak et al. mostró una tasa de  $4.7 \times 10^{-7}$  mol NO/ g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, siendo la más alta en comparación a la de nosotros y la de Fickel et al. de  $1.8 \times 10^{-7}$  mol NO g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> mucho más baja. Al llevar a cabo la comparación de los resultados con Kwak et al., se observó que ambos se llevaron a cabo a condiciones similares de GHSV~180,000 h<sup>-1</sup> con contenidos similares de Cu donde nuestra tasa de reacción fue 40% más baja a 200 °C. La discrepancia en los resultados puede estar relacionada a la preparación de catalizadores. En el caso de Fickel y Bull ambos usaron CuSO<sub>4</sub> como precursor de Cu, mientras que Kwak usó Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> todos los casos con un pH=3.5. Los resultados obtenidos de tasa de reacción son consistentes con los reportados por Bull et al. en el intervalo de 200 a 500 °C, mostrando valores similares con una variación del 10 al 20 % en todo el intervalo. Mientras que, los valores calculados de tasa de reacción de Fickel y Kwak son 1.3 mayores que la

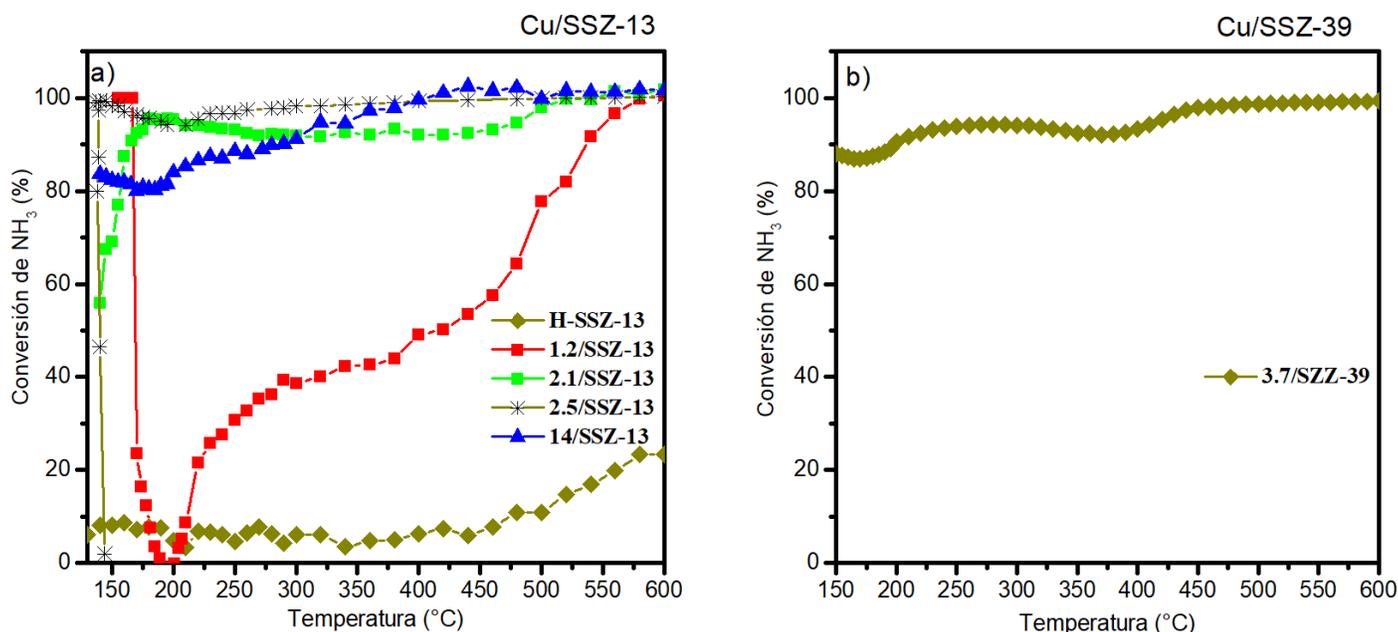
observado por nosotros a 200 °C. En la patente de Bull et al. [45] es reportado que el acetato de Cu es más eficiente al realizar el intercambio iónico que el sulfato de Cu, debido a que provee mayores contenidos de Cu usando concentraciones más bajas en solución de Cu a temperatura alrededor de 40 °C. Lo cual concuerda con nuestros resultados de intercambio iónico de Cu. En general, las diferencias en preparación de catalizadores y pruebas catalíticas causan las distintas variaciones de nuestros resultados en comparación con la literatura. Sin embargo, nuestros resultados son consistentes con la patente original.

### 5.2.3.2 Conversión de NH<sub>3</sub>

Como se muestra en la **Figura 17**, las conversiones de NH<sub>3</sub> presentan un comportamiento similar en la mayoría de los catalizadores, mostrando una conversión del 90 % a partir de 200 °C. La principal diferencia se observa a baja temperatura. Donde, se presenta adsorción de NH<sub>3</sub> y reacción en los catalizadores (130 °C-250 °C). En el caso de 1.2/SSZ-13 se muestra que hay un mayor efecto de adsorción de NH<sub>3</sub> a baja temperatura, lo cual coincide con el comportamiento de NO. Esto implica que la mayor parte del NH<sub>3</sub> reacciona con el NO.

Un caso diferente se observa con los catalizadores Cu/SSZ-39, a bajos contenidos de Cu la tasa de reacción aumenta evidenciando que el contenido de Cu aumenta la tasa de reacción al aumentar la temperatura. En este caso, al aumentar el contenido de Cu (Cu/Al=1.04) se ve disminuida la tasa de reacción.

Todos los catalizadores usados en este trabajo fueron altamente selectivos a formación de N<sub>2</sub> presentando una formación de N<sub>2</sub>O menor a 5 ppm.



**Figura 17.** Conversión de  $\text{NH}_3$  versus temperatura de reacción en catalizadores: a) Cu/SSZ-13 con diferentes contenidos de Cu y b) Cu/SSZ-39 con diferentes contenidos de Cu. Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 500 ppm de  $\text{NH}_3$ , 2.5% Vol. de  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  en balance. GHSV= 80,000  $\text{h}^{-1}$ . El error experimental calculado fue de  $\pm 2.5\%$ .

Al realizar el análisis termodinámico de las reacciones principales al equilibrio y calculando la selectividad del  $\text{N}_2$  (Reacciones standard y la oxidación de  $\text{NH}_3$  Oxidación no selectiva de  $\text{NH}_3$ :  $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , y la formación de NO a partir de  $\text{NH}_3$ :  $2\text{NH}_3 + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$ ) se observó lo siguiente:

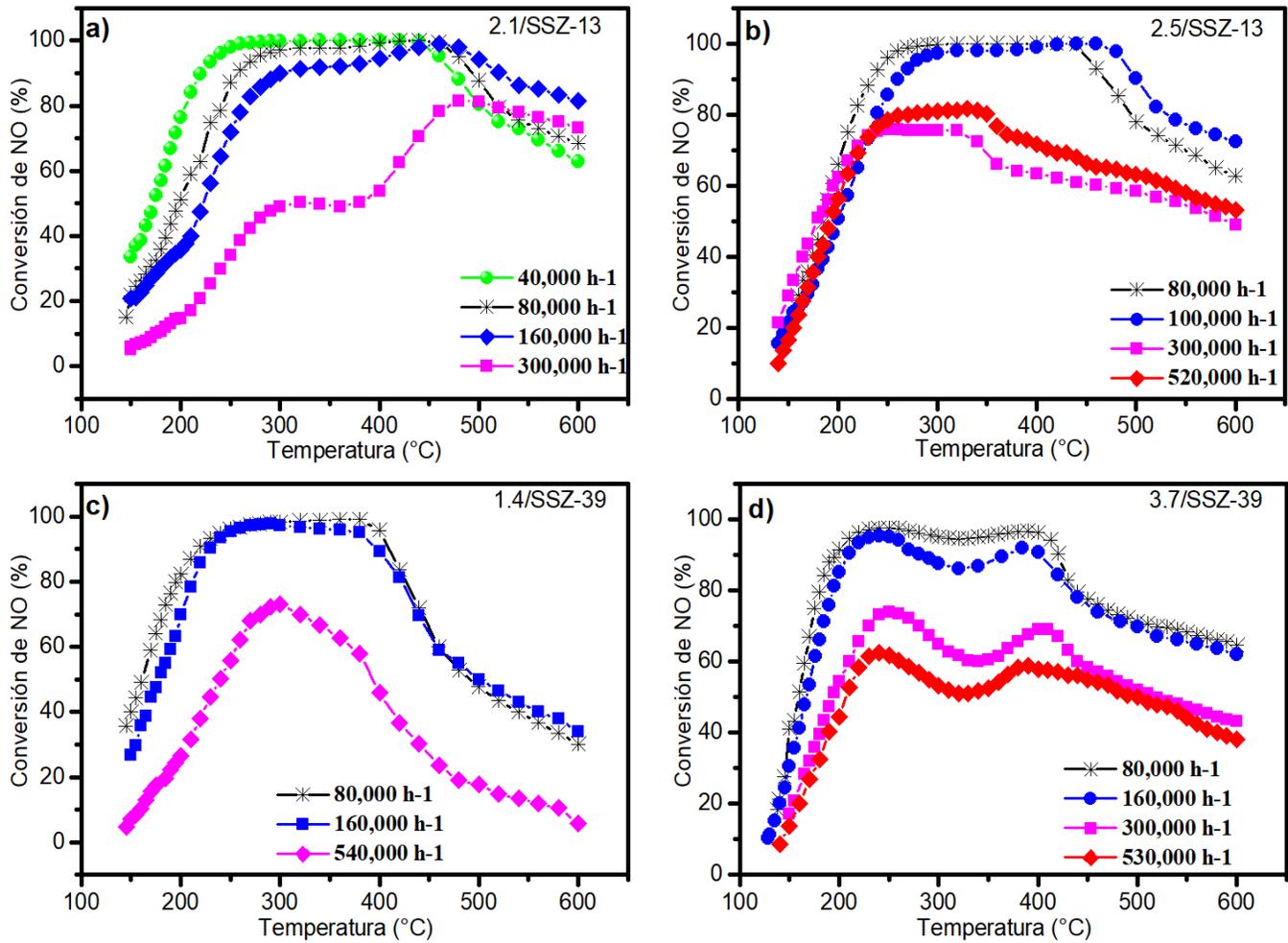
La oxidación del  $\text{NH}_3$  favorece la formación de  $\text{N}_2$  en mayor proporción que la de NO, como se ha demostrado en nuestros experimentos a temperaturas superiores a 400 °C. Esto sugiere que la reacción de oxidación no selectiva de  $\text{NH}_3$  es la predominante en lugar de la formación de NO a partir de  $\text{NH}_3$ . Al calcular la selectividad hacia el  $\text{N}_2$  (Figura 12) se observa una mayor cantidad de  $\text{N}_2$  en lugar de NO. Esto concuerda con estudios recientes que mencionan que en la oxidación de  $\text{NH}_3$  a temperaturas más altas con un catalizador de Cu/CHA, es más probable que se produzca  $\text{N}_2$  que NO. La formación de  $\text{N}_2$  ocurre a través de la descomposición de las especies de nitrato y nitrito generadas por la adsorción de NO y  $\text{O}_2$  en catalizadores Cu/CHA [99].

#### 5.2.4 Efecto de velocidad espacial en la conversión de NO.

En general, a condiciones bajas de GHSV ( $\text{GHSV} = 80,000 \text{ h}^{-1}$ ), se observan diferencias en conversión únicamente en regiones de temperaturas bajas o altas. Sin embargo, el intervalo intermedio, el cual es relevante para la operación constante de un motor, no es posible analizarse debido a que la conversión en ese punto es del 100% perdiendo así sensibilidad en el análisis. Esto regularmente no es tomado en cuenta en la mayoría de los estudios catalíticos, pasando desapercibidas variaciones en la reactividad catalítica [30,34,94].

Se realizaron experimentos a distintas velocidades espaciales ( $\text{GHSV} = 40,000\text{-}540,000 \text{ h}^{-1}$ ) disminuyendo la cantidad de catalizador a  $\sim 30 \text{ mg}$  y aumentando el flujo volumétrico. Al disminuir la cantidad de catalizador se reducen los fenómenos de transferencia de masa externo [100]. Al utilizar condiciones severas de reacción, se logró extraer información en todo el intervalo de temperatura estudiado. Se observaron diferencias evidentes en la actividad entre los catalizadores. Los resultados de reacción para cuatro diferentes catalizadores con distinto contenido de Cu se presentan en la Figura 18.

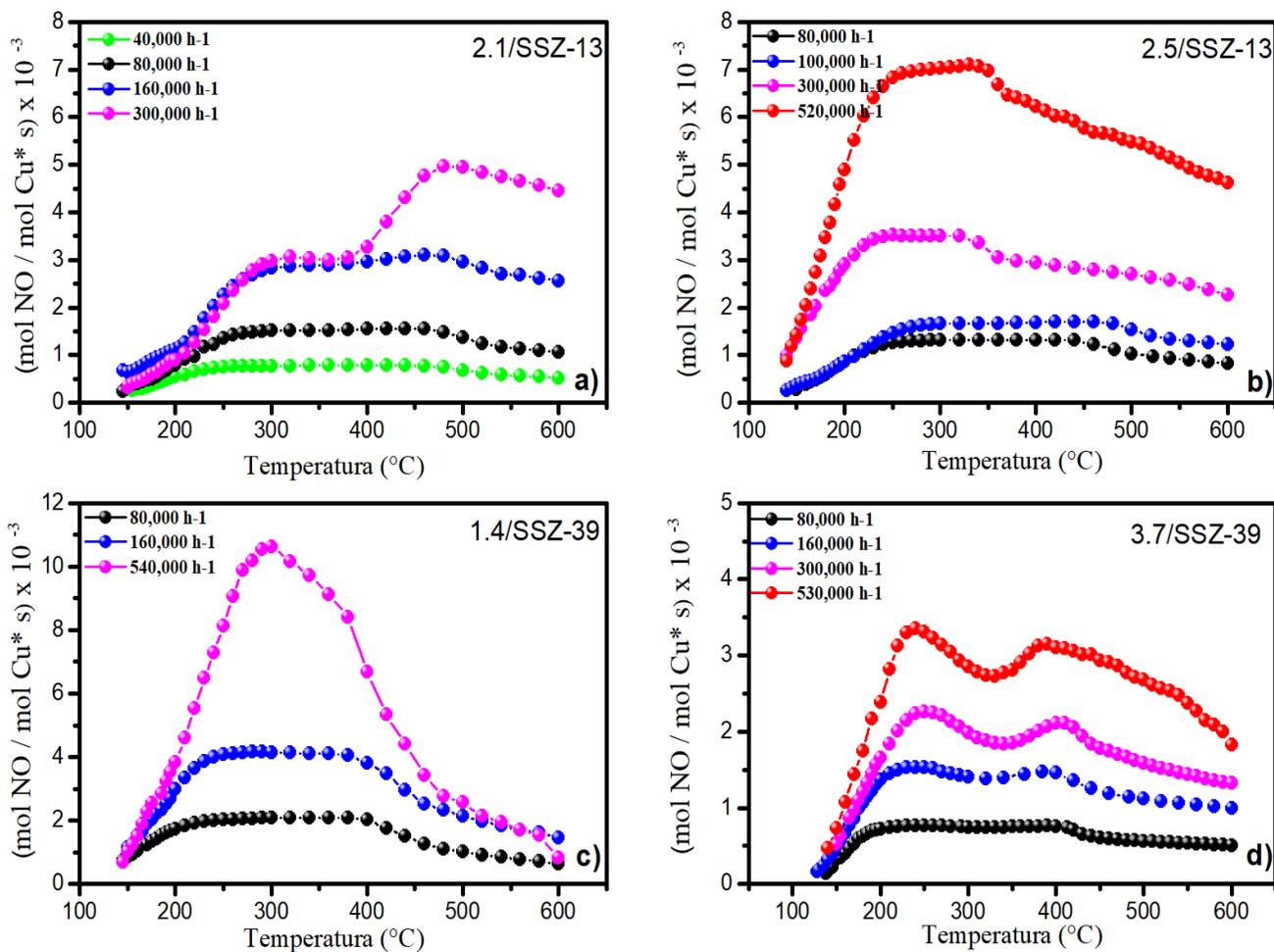
Se observa en todos los casos que, al aumentar la velocidad espacial, la curva correspondiente a la conversión de NO se desplaza hacia la derecha, lo cual es esperado y acorde a la literatura [96,100,101]. Sin embargo, en el caso de contenido de 1.2/SSZ-13 y 3.7/SSZ-39 se intensifica el efecto gaviota al aumentar la velocidad espacial. Gao et al. [91] propusieron que, a bajas y medianas cargas de Cu, los dímeros Cu se vuelven menos estables entre  $250$  y  $350^\circ \text{C}$  causando una disminución en la conversión, lo cual explicaría el "efecto gaviota". En este caso, se observaron el mismo efecto en un tipo diferente de zeolita con una estructura similar pero un mayor contenido de Cu. Esto significa que el "efecto de forma de gaviota" no se limita a un bajo contenido de Cu y puede indicar que los dímeros Cu están presentes en 3.7/SSZ-39. Nuestros resultados también muestran que un aumento en la velocidad espacial revela una notable diferencia en la actividad catalítica entre Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39.



**Figura 18.** Conversión de NO versus temperatura de reacción en catalizador: a) 2.1/SSZ-13, b) 2.5/SSZ-13, c) 1.4/SSZ-39 y d) 3.7/SSZ-39 a diferentes velocidades espaciales.

Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 2.5% Vol. de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en balance.

El error experimental calculado fue de  $\pm 2.5\%$  para la conversión de NO.



**Figura 19.** TOF versus temperatura de en catalizador a diferentes velocidades espaciales: c) 1.4/SSZ-39 y d) 3.7/SSZ-39 Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 2.5% Vol. de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en balance. El error experimental calculado fue de  $\pm 2.5\%$  para la conversión de NO.

Utilizando los resultados de alta velocidad espacial se estimaron los TOF por mol de Cu para NO y NH<sub>3</sub> para comprender el comportamiento catalítico de nuestras muestras. Estos resultados se presentan en la **Figura 19** a) y b), los cuales muestran que 2.5/SSZ-13 tiene una mayor tasa de reacción por mol de Cu que 2.1/SSZ-13 en el intervalo de temperatura completo. Esto ocurre debido a un mayor contenido de Cu, (2.5/SSZ-39, Cu/Al = 0.69 > 2.1/SSZ-13, Cu/Al = 0.26) y sugiere que podría haber una diferencia en la distribución de especies de Cu entre nuestras zeolitas, un tema que se discute en la siguiente sección.

La tasa de reacción por mol de NO y mol de Cu para catalizadores Cu/SSZ-39 se presentan en la Figura 19 c) y d). Se observó que el catalizador 1.4/SSZ-39 tiene una mayor velocidad de reacción por mol de Cu que 3.7/SSZ-39 en el intervalo completo de temperatura.

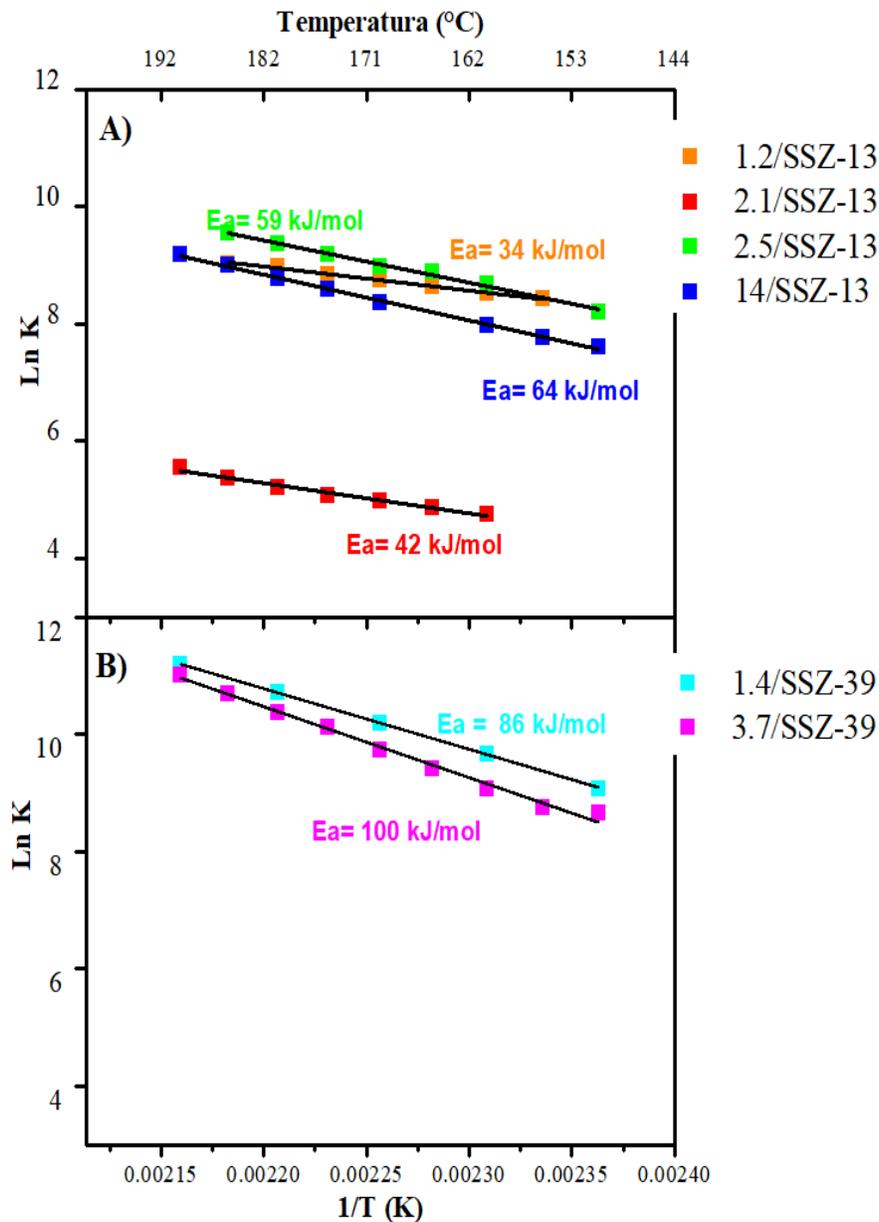
### 5.2.5 Obtención de parámetros cinéticos de la RCS-NO en Cu/zeolitas

La **Figura 20** exhibe las gráficas de Arrhenius correspondientes a los catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39 en la reacción de RCS-NO, junto con los valores de energías de activación aparentes calculadas. Se observa que los catalizadores con un contenido de Cu superior al 2% en SSZ-13 muestran líneas de ajuste paralelas entre sí ( $\ln K$  vs  $1/T$ ), al igual que los catalizadores Cu/SSZ-39. Esto sugiere una energía de activación similar entre catalizadores de la misma estructura, sin embargo, este patrón no se presenta con el catalizador 1.2/SSZ-13. De hecho, se calcula una energía de activación menor que en todos los demás catalizadores (31 kJ/mol). El grupo de investigación liderado por Gao et al.[60] identificó una energía de activación ( $E_a$ ) constante de 62 kJ/mol, incluso en presencia de catalizadores con diferentes niveles de contenido de Cu. Por otro lado, Leistner et al. [102]observaron que con concentraciones de cobre de hasta un 1.90% en peso, la  $E_a$  disminuye a  $\leq 50$  kJ/mol a temperaturas cercanas a los 200 °C. Sin embargo, a mayores concentraciones de Cu, la  $E_a$  supera los 50 kJ/mol por encima de los 200 °C. Con base a los resultados obtenidos, se propone que la principal razón de diferencias en  $E_a$  entre los catalizadores subyace en diferencias en especies de Cu.

Las energías de activación aparentes calculadas para nuestros catalizadores Cu/SSZ-13 se encuentran dentro del intervalo 31 a 64 kJ/mol. Estos valores son similares a los reportados previamente por otros grupos i.e., 43 – 75 kJ/mol [94,103].

En el caso de las energías de activación aparentes de los catalizadores Cu/SSZ-39 obtenidos se encuentran en el intervalo de 86 a 100 kJ/mol. Siendo valores mucho más altos que los reportados previamente por Shan et al. [104] y Albarracín-González et al. [42] i.e. 45-50 kJ/mol, para la SSZ-39 con contenidos de Cu de 0.7 (Cu/Al=0.12) a 1.7%Cu (Cu/Al=0.17).

A medida que aumenta el contenido de Cu, aumenta la energía de activación en el intervalo de temperatura entre 150-195 °C, esto concuerda con las observaciones anteriores hechas por nosotros donde se ha observado que la actividad catalítica mejora al aumentar los sitios activos en la zeolita.



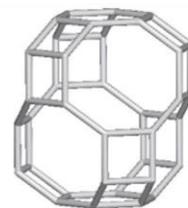
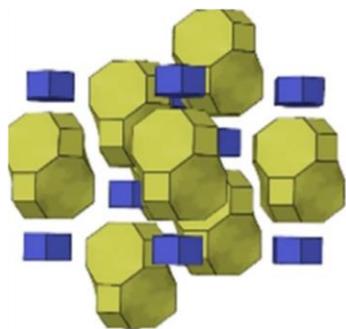
**Figura 20.** Grafica de Arrhenius para RCS standard a baja temperatura en catalizadores con diferentes contenidos de Cu. a) Cu/SSZ-13 y b) Cu/SSZ-39.

En los resultados de energía de activación aparente, se observó que los catalizadores Cu/SSZ-39 presentan una energía de activación más alta que los Cu/SSZ-13. Esto se puede explicar debido a diferencias en los sitios activos de la reacción RCS-NO. Mientras que ambas zeolitas presentan un sistema poroso tridimensional parecido, la especie de Cu presente en cada red es diferente, debido a una diferencia en sitios T de las zeolitas; este argumento será tratado más adelante en la sección de **Espectroscopia UV-Vis-DRS in situ durante reacción RCS-NO**

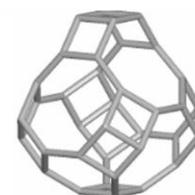
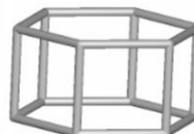
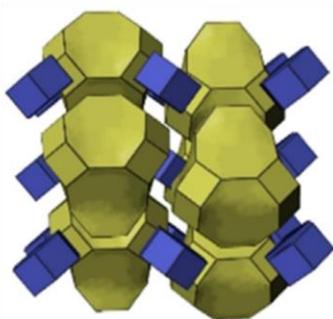
con  $\text{NH}_3$  de catalizadores **Cu/SSZ-13** y **Cu/SSZ-39** donde se mostrarán las diferencias en especies de Cu en cada catalizador. Además, las condiciones diferentes de intercambio iónico pueden impactar en la diversidad de especies de Cu. En ambas zeolitas se realizó el intercambio iónico a un  $\text{pH}=5$ , lo cual favorece un intercambio mayoritario de especies  $\text{Cu}^{2+}$  [105]. Al sintetizar el catalizador, la zeolita Na/SSZ-39 inicialmente se presenta en su forma sódica y posteriormente se remueve el ion  $\text{Na}^+$ , sustituyéndose por protones ( $\text{H}^+$ ) para finalmente obtener un catalizador Cu/SSZ-39 usando una solución de sal de Cu. Se ha mencionado en reportes previos [105] que al realizar un intercambio iónico de manera total en presencia de  $\text{Na}^+$  resulta en una carga muy alta de Cu, lo que podría explicar diferencias en  $E_a$ . Esta reportado por el grupo de Gao et al. [106] que al combinar un co-catión como el  $\text{Na}^+$  promueve la actividad RCS-NO a baja temperatura (150-200 °C), lo cual es consistente con nuestros resultados de energía de activación aparentes.

Otra posibilidad yace en las diferencias en topología de cada zeolita. Al inicio de la discusión se explicaron cuáles son las principales diferencias y similitudes entre estas zeolitas. La principal diferencia en ambas es la forma geométrica de la “gran cavidad”, mientras que la zeolita SSZ-39 presenta una topología parecida a una canasta, la SSZ-13 tiene una forma cilíndrica alargada (**Figura 21**). De acuerdo con Davis [107], ambas estructuras poseen un “anillo definitorio” en su caja más grande, lo que permite estabilizar intermediarios catiónicos en algunas reacciones como metanol a Olefinas (MTO). El tamaño del anillo definitorio puede entenderse como el número de átomos tetraédricos del anillo, 12 para la estructura SSZ-13 (Estructura CHA) y 16 para la SSZ-39 (Estructura AEI). Según estudios recientes hechos por Corma et al.[108] este anillo, puede considerarse como una elipse cuya área se puede estimar mediante cálculos de optimización de geometría donde se encontró que la SSZ-39 (AEI) tiene un área del anillo definitorio más grande que la SSZ-13 (CHA). Esto puede explicar la diferencia en energías de activación debido a tamaño y a diferencias en estabilización de reactivos a través de la red.

a)



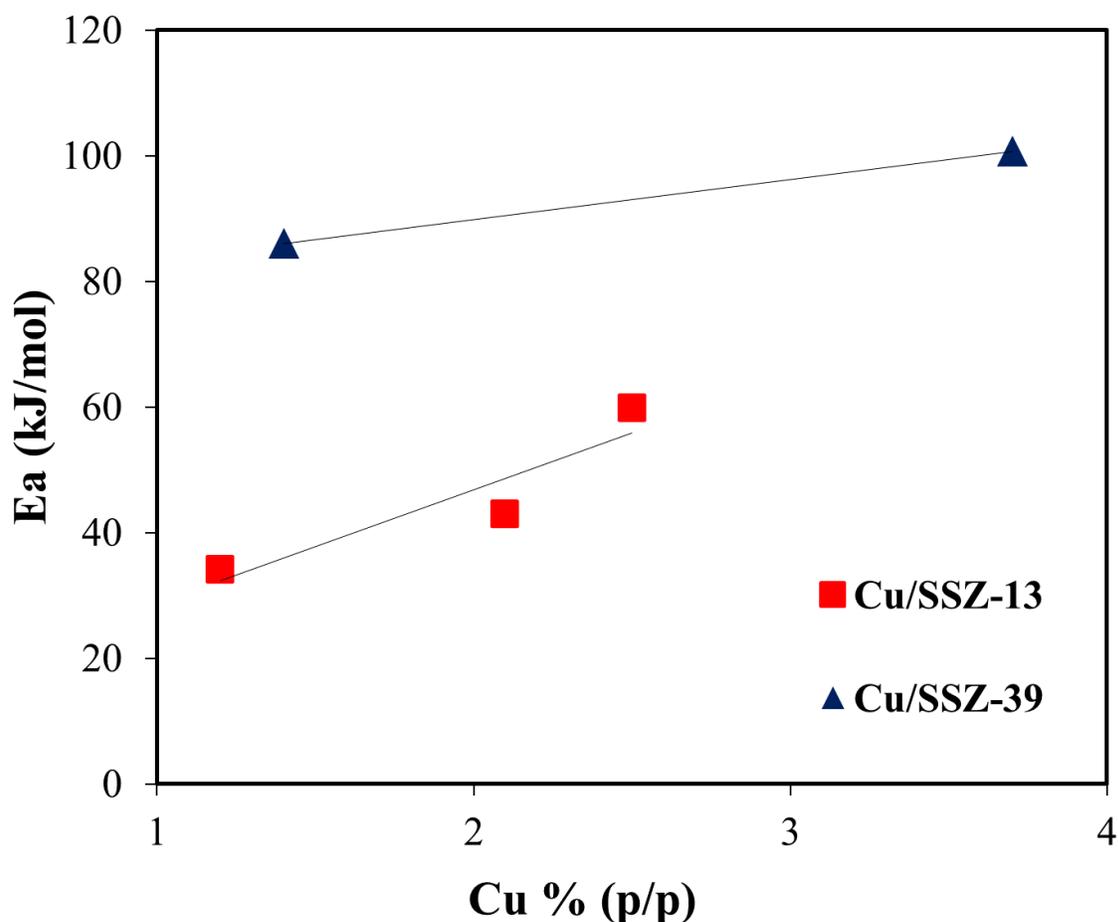
b)



**Figura 21.** Estructuras de la red zeolítica de a) SSZ-13 (CHA) y b) SSZ-39 (AEI).

En resumen, las condiciones de intercambio iónico que dan como consecuencia distintas especies y características del Cu, así como la posible presencia de co-cationes en los catalizadores y la diferencia en topología resultan en diferencias en energías de activación aparentes para un mismo intervalo de temperatura.

Hay un consenso acerca de las variaciones en energías de activación aparentes en zeolitas realizadas por diversos grupos [42,104]. Un estudio realizado por Paolucci et al.[109] reportó que la tasa limitante de la reacción RCS-NO en catalizadores Cu/SSZ-13 es la migración de Cu  $(\text{NH}_3)^{2+}$  a través de la cavidad 8MR, la cual está influenciada por la movilidad y las distancias efectivas de difusión de los iones Cu. Por lo que, las distintas distribuciones del Cu y la diferencia en topología de cada zeolita da como consecuencia diferentes limitaciones en las especies Cu  $(\text{NH}_3)^{2+}$  móviles, lo que podría explicar diferencias entre las energías de activación.



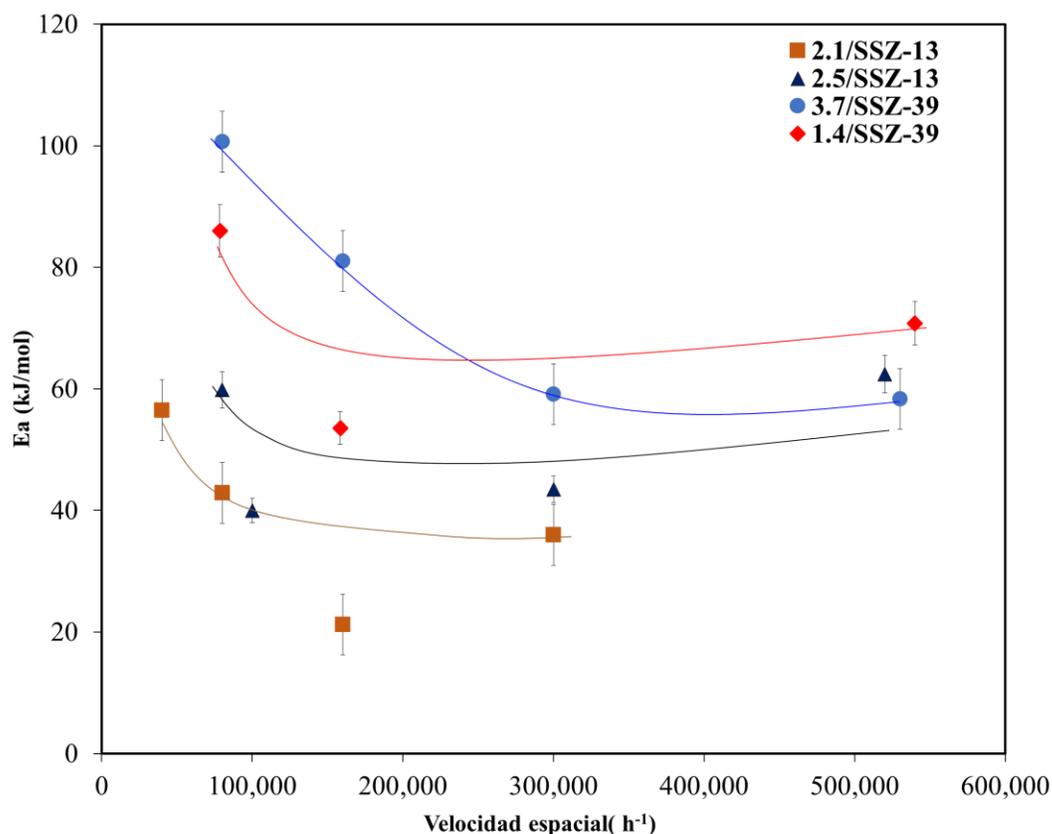
**Figura 22.** Energía de activación aparente RCS estándar medida en función de las cargas de Cu. 80,000 h<sup>-1</sup>.

Nuestros resultados mostraron que el valor de 31 kJ/mol para 1.2/SSZ-13 es mucho más bajo en comparación con otros contenidos de Cu, i. e. 2.5/SSZ-13 y 1.4/SSZ-39. Aproximadamente la mitad del valor obtenido con 2.5/SSZ-13, lo que es una característica de limitación de transferencia de masa intrapartícula. Además, este comportamiento indica que la naturaleza de los sitios activos a bajos contenidos de Cu difiere de un contenido de Cu por encima de 1.2/SSZ-13 como se muestra en la **Figura 22**.

La energía de activación de un catalizador Cu/SSZ-13 con contenido de Cu similar (Cu/Al=0.4 y Si/Al=12) para una reacción de conversión de metano a metanol es de  $142 \pm 30$  kJ/mol [110] a 250-270 °C. Si se considera que la reacción usa como reactivo el metano CH<sub>4</sub>, el cual presenta un diámetro cinético de aproximadamente 3.8 Å [86], hacer una comparación directa entre la

energía de activación de nuestro catalizador y el catalizador reportado puede ser explicativo en cuanto al entendimiento de limitaciones de transferencia de masa.

Se calcularon los valores de energía de activación ( $E_a$ ) en función de la velocidad espacial y son mostrados en la **Figura 23**.



**Figura 23.** Energías de activación en función de velocidad espacial.

Al realizar la comparación entre catalizadores con la misma zeolita, pero diferente contenido de Cu (2.1/SSZ-13 vs 2.5/SSZ-13) se observó que la  $E_a$  mayor con 2.1/SSZ-13 es de 60 kJ/mol y la menor es de 20 kJ/mol. Mientras que el catalizador 2.5/SSZ-13 su valor máximo es de 60 kJ/mol y su mínima de 40 kJ/mol. Ese comportamiento también es observado en catalizadores Cu/SSZ-39 donde el valor máximo para el contenido más bajo de Cu es 80 kJ/mol y el mínimo aproximadamente de 20 kJ/mol, cuando aumenta el contenido de Cu a 3.7/SSZ-39, el valor máximo es de 100 kJ/mol y mínimo de 60 kJ/mol. En ambos casos, se encontró que la variación de la energía de activación es menor en catalizadores con contenidos altos de Cu, mientras que, en los catalizadores con contenidos bajos de Cu, hay una disminución abrupta en la energía de

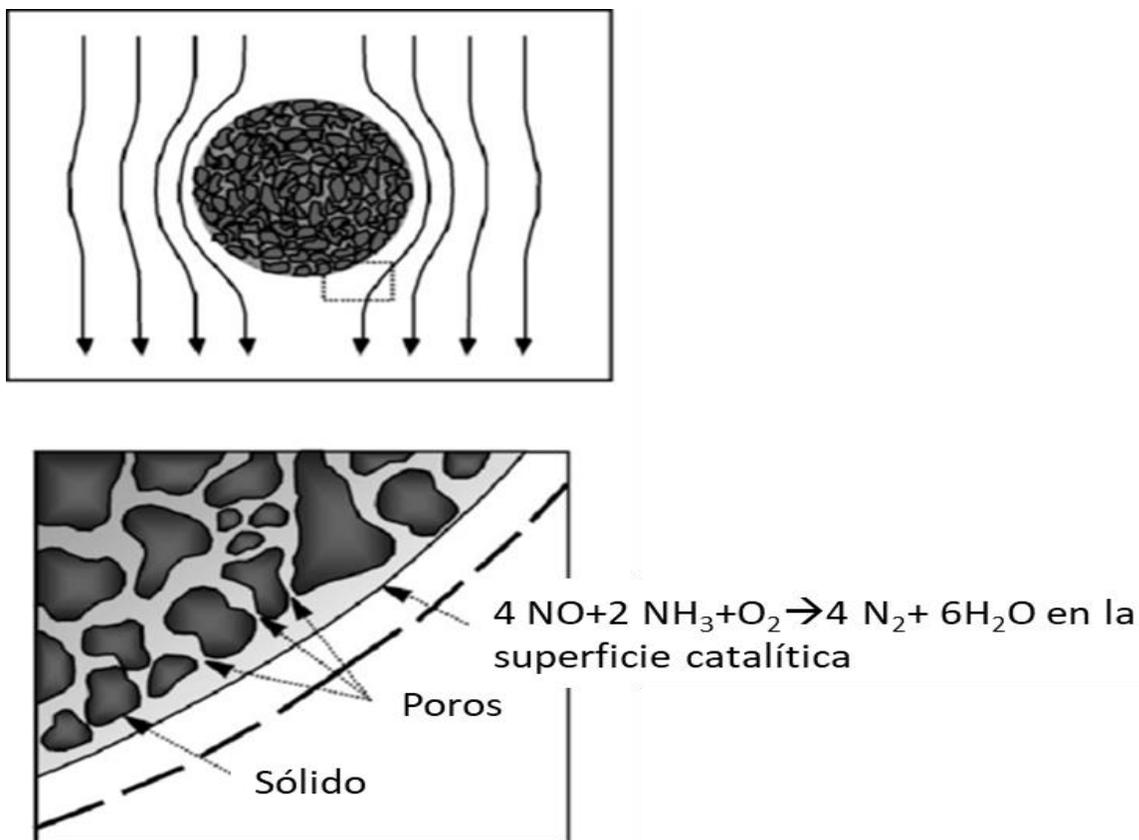
activación al aumentar la velocidad espacial. También, fue posible observar la dependencia del  $C_u$  y la energía de activación. Al aumentar el  $C_u$  aumenta la  $E_a$  en todos los casos.

## 5.2.6 Análisis de limitaciones debidas a la transferencia de masa en Cu/zeolitas.

En este trabajo se investigaron los catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39, en estos sistemas es posible la existencia de tres posibles tipos de resistencias al transporte de masa interno y externo.

La **Figura 24** proporciona un modelo estándar para reacciones gas-catalizador poroso, representando las posibles resistencias al transporte de masa en catalizadores Cu/zeolitas. Se puede observar distintos tipos de resistencias al transporte, el primero ocurre en la superficie de la partícula del catalizador, implicando la difusión de especies desde el gas hacia dicha superficie y ocurre . El segundo mecanismo involucra la difusión desde la superficie del catalizador hacia los espacios intercristalinos. La tercera modalidad es la difusión intrapartícula, que tiene lugar en los poros de los cristalitos de zeolita.

La reacción RCS-NO con  $\text{NH}_3$  presenta desafíos particulares debido a la estructura microporosa de los catalizadores utilizados. Las zeolitas empleadas en este trabajo tienen una naturaleza microporosa con una arquitectura tridimensional. El tamaño de sus poros, tanto en SSZ-13 como en SSZ-39, es cercano a las dimensiones de las moléculas reactivas que ingresan en ellos. La presencia de esta estructura microporosa puede ocasionar limitaciones en la velocidad de reacción debido a la interacción con la difusión dentro de los microporos.



**Figura 24.** Transferencia de masa en una pastilla de catalizador Cu/SSZ-13. Adaptado de la referencia [109].

En el caso de la RCS-NH<sub>3</sub> con Cu/SSZ-13, Gao et al. [57] mencionaron la posible existencia de influencias de transferencia interna de masa debido a la estructura cristalina de Cu/SSZ-13. Ellos sostienen que tal fenómeno tenía lugar basándose en la observación de la disminución en la velocidad por mol de Cu a medida que la carga de Cu aumentaba hasta el 100% de intercambio iónico, así como en el cálculo de factores de efectividad (usando módulo de Thiele) menores a uno. En un contexto similar, Metkar et al. [111] investigaron las restricciones en la difusión al variar el espesor del revestimiento en monolitos de zeolita con Cu y Fe. Ellos observaron limitaciones tanto difusión externa como interna en el revestimiento para la reacción standard en catalizadores con Fe por encima de 350 °C y con Cu por encima de 250 °C. Dado que los resultados de energía de activación aparentes obtenidos en este trabajo mostraron valores pequeños de energía, se ha considerado la existencia de limitaciones de transferencia de masa intrapartícula en los catalizadores. Ya que bajo limitaciones de difusión

intrapartícula, la cinética de reacción se ve afectada tanto por las limitaciones de reacción como de transferencia de masa.

En esta sección se evaluaron diversos módulos de transporte externo e interno en Cu/zeolitas para la RCS-NO con NH<sub>3</sub>.

#### **i. Resistencia a la transferencia de masa externa**

Inicialmente se descartó el impacto del transporte de masa externo durante la reacción, para poder así evaluar el problema de control por transporte interno. Para poder hacerlo, una estrategia viable fue minimizar la capa límite alrededor de la partícula. Esto se logró mediante el empleo de velocidades espaciales más elevadas, lo cual resultó en una disminución de las energías de activación (E<sub>a</sub>) como se presentó en la sección **5.2.4**. Con el fin de analizar las limitaciones de difusión en este comportamiento, se requirió llevar a cabo la reacción a una velocidad espacial muy alta.

Para cuantificar la influencia de la transferencia de masa externa desde el seno de la fase gaseosa hasta la superficie del catalizador, se utilizó el criterio de Mears [112] utilizando medidas observables como la tasa de reacción observada ( $-r_a$ ). Dicho criterio establece una relación entre la velocidad de reacción y la velocidad de transporte externo, como se indica en la (Ec. 28). Cuando esta relación es menor a 0.15, se puede asumir que la resistencia a la difusión externa es insignificante. Esto implica que la concentración dentro del fluido sería prácticamente idéntica a la concentración en la superficie externa del catalizador.

$$\frac{-r_{a \text{ obs}} \rho_b R n}{k_c C_{\text{NO}}} < 0.15 \quad (30)$$

Donde  $n$  = orden de reacción,  $R$  = radio de partícula del catalizador (m),  $\rho_b$  = densidad volumétrica de lecho catalítico (kg/m<sup>3</sup>),  $\epsilon = 1 - \phi \rho_c$  ( $\phi$  = porosidad),  $\rho_c$  = densidad del sólido en el lecho catalítico (kg/m<sup>3</sup>),  $C_{\text{Ab}}$  = concentración volumétrica del reactivo (mol/m<sup>3</sup>) y  $k_c$  = coeficiente de transferencia de masa (m/s).

El coeficiente de transferencia de masa se calculó a partir de la correlación de Frössling para esferas individuales [113]:

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_{NO}} = 2 + 0.6 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (31)$$

$$k_c = \frac{D_{NO}}{d_p} Sh \quad (32)$$

Para más detalle de los términos involucrados y el cálculo del coeficiente de masa, revisar apéndice **9.6.2**.

Los valores obtenidos del criterio de Mears se muestran en la tabla , donde se observa que la resistencia externa de masa no es limitante para la reacción.

**Tabla 7.** Valores estimados del criterio de Mears en el intervalo de temperatura 150-200 °C para RCS-NO con NH<sub>3</sub> en Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39.

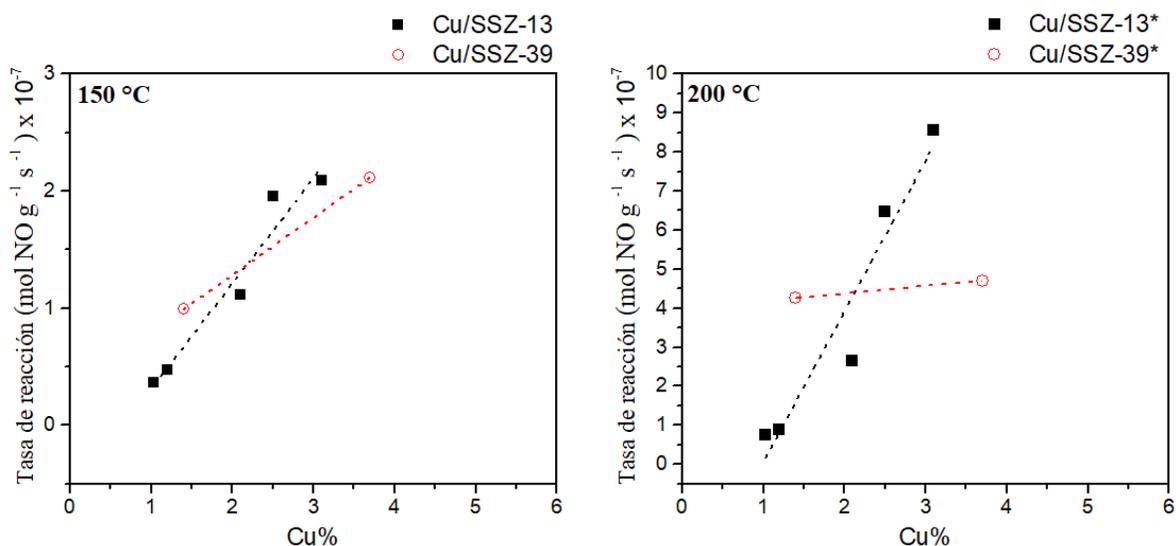
Catalizador	Velocidad espacial (h <sup>-1</sup> )	Criterio de Mears		
		150 °C	200 °C	250 °C
<b>Cu/SSZ-13</b>				
<b>2.1/SSZ-13</b>	300,000	1.012E-07	1.05807E-07	0.0003864
<b>2.5/SSZ-13</b>	530,000	4.5705E-07	6.57019E-07	1.339E-06
<b>Cu/SSZ-39</b>				
<b>1.4/SSZ-39</b>	540,000	1.71E-04	2.68E-04	8.27E-04
<b>3.7/SSZ-39</b>	530,000	2.87E-04	3.16E-04	1.33E+00

## ii. Resistencia a la transferencia de masa intrapartícula

Una vez descartado el control por transporte externo, se emplearon distintos criterios para evaluar la contribución de transferencia de masa intrapartícula en la reacción de RCS-NO. En este trabajo se utilizaron dos planteamientos: el criterio de Koros Nowak y el módulo de Weisz-Prater.

El criterio Koros-Nowak, desarrollado por Koros y Nowak en 1967 [114] , se ha utilizado extensamente como una herramienta de diagnóstico para evaluar el desempeño de catalizadores en reactores de lecho empacado. Este criterio menciona que, si se observa una relación lineal en una serie de muestras con cantidades variables del mismo sitio activo y soporte, indica que se están aprovechando todos los sitios activos, descartando así limitaciones de transporte y asegurando que el catalizador opere en un régimen cinético.

En la **Figura 25** se representa la tasa de reacción por gramo de catalizador en función del contenido de Cu, mostrando un aumento lineal desde 1.03 hasta 3.1% de Cu, con una tasa máxima  $2.3 \times 10^{-7}$  mol NO gcat<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> a 150 °C. A mayores temperaturas, la tasa máxima se incrementa a  $8.5 \times 10^{-7}$  mol NO gcat<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Esta tendencia lineal observada en ambos tipos de catalizador permite aplicar el criterio de Koros-Nowak para la transferencia de masa y calor en este rango de contenido de Cu [114,115]. Sin embargo, en el caso de los catalizadores Cu/SSZ-13, se observa una disminución en la tasa de reacción después de alcanzar el 3.1% de Cu, descendiendo de  $8.5 \times 10^{-7}$  (mol NO g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) a  $5.3 \times 10^{-7}$ (mol NO g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).



**Figura 25.** Tasas de reacción por gramo (mol NO g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) en función de la carga de Cu a baja temperatura. a) 150 °C, b) 200 °C en Cu/SSZ-13; c) 150 °C y d) 200 °C en Cu/SSZ-39. SV=80,000 h<sup>-1</sup>.

De acuerdo con este criterio, no se observan efectos significativos en el transporte hasta que se alcanzan contenidos de Cu del 3.1% y 3.7%, respectivamente. Sin embargo, al aumentar la temperatura de 150°C a 200°C, se identifican desviaciones de la linealidad en los catalizadores

con bajos contenidos de Cu (1.03% Cu a 2.1% Cu para los Cu/SSZ-13). Este comportamiento no se repite al elevar aún más la temperatura a 200°C, lo que apunta a la posibilidad de que la cinética de reacción esté siendo influenciada por limitaciones en la difusión intrapartícula o por algún cambio en la naturaleza de los sitios de Cu a bajas temperaturas.

Es importante señalar que los datos utilizados en este análisis se obtuvieron a bajas velocidades espaciales (80,000 h<sup>-1</sup>), lo que limita la capacidad de este estudio para realizar un análisis exhaustivo de las tasas de reacción debido a posibles problemas de transporte externo. En este contexto, se considera que los resultados obtenidos por Koros-Nowak no son completamente confiables bajo estas condiciones de operación. Adicionalmente, cabe destacar que existe una situación particular en la que el criterio de Koros-Nowak presenta una limitación, y es en el caso de catalizadores con una distribución microporosa, como es el caso aquí presentado, donde la difusión interna en microporos desempeña un papel significativo. Por lo tanto, el criterio de Koros-Nowak es cuestionable [115].

Una alternativa existente para la evaluación de este problema de manera más precisa es el uso del criterio Weisz-Prater. Este se basa en el módulo de Wagner-Weisz-Wheeler, también conocido como el módulo de Weisz-Prater, el cual se deriva del módulo de Thiele y el factor de efectividad, usando cantidades observables y medibles [116,117]. Este módulo proporciona la relación entre la velocidad de una reacción química y la velocidad de difusión de los reactantes.

Al igual que el módulo de Thiele, este es un número adimensional que depende de la geometría del cristal y la tasa de reacción, denotada como  $-r_a$ .

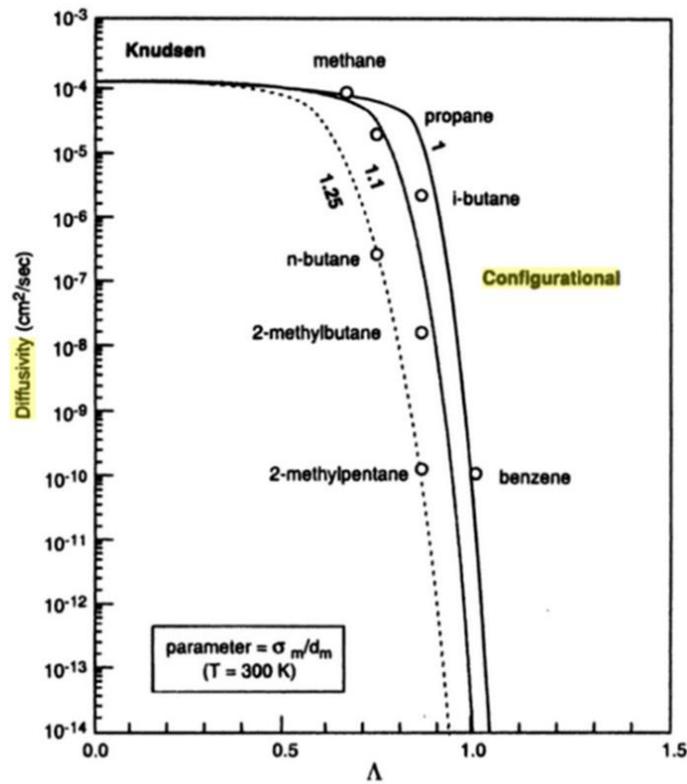
$$M_W = M_T^2 \varepsilon = \frac{L^2 (-r_{a\text{ obs}})}{C_{NO} D_e} < 0.15 \quad (33)$$

Según este criterio,  $M_w$  debe ser inferior a **0.15** para garantizar que no haya limitaciones internas en la transferencia de masa.

Las unidades de la tasa de reacción son  $\frac{\text{mol NO}}{\text{s}\cdot\text{m}^3}$ . La concentración inicial de NO, representada por  $C_a$ , se mide en  $\frac{\text{mol}}{\text{s}}$  en la mezcla de reacción, cuyo valor fue determinado para cada caso a 500 ppm. El término  $L^2$  corresponde al diámetro de partícula, que en este estudio se ha estimado

como esferas con un diámetro de  $5 \times 10^{-7}$  m para H/SSZ-13 y de  $4 \times 10^{-7}$  m para Na/SSZ-39 según las micrografías medidas en la sección anterior. La  $D_e$  representa la difusividad efectiva en  $\frac{m^2}{s}$ .

La relación entre el diámetro de la molécula ( $d_{molécula}$ ) y el diámetro del poro ( $d_{poro}$ ) proporciona información sobre el tipo de régimen de difusión que se está experimentando. Cuando  $d_m/d_p$  se acerca al cero, indica una difusión tipo Knudsen, mientras que, si se acerca o supera la unidad, de acuerdo con Weisz, se habla de “difusión configuracional” [118]. En este caso, el diámetro de poro es 3.8 Å, por lo que  $d_m/d_p = 0.84$  para el NO y  $d_m/d_p = 0.68$  para el  $NH_3$ , lo que indica que encuentra dentro del régimen de difusión configuracional como se observa en la figura 27.



**Figura 26.** Transición de difusión de Knudsen a difusión configuracional en ZSM-5. Efecto de  $d_m/d_p$  a temperatura ambiente. Tomado de la referencia [119].

Estas estimaciones obtenidas fueron empleadas como punto de partida para la justificación de diferentes datos de difusividad efectiva, así como comprender los diferentes regímenes de difusión presentes en zeolitas de poro pequeño.

Hasta donde se tiene conocimiento no hay suficientes reportes de  $D_e$  en estos sistemas de zeolitas con distintos contenidos de Cu. Para abordar este problema, se realizaron varias pruebas con datos provenientes de la literatura. En una primera aproximación, se utilizaron los informes proporcionados por Metkar et al. [120], que presentan correlaciones de la difusividad para el NO y NH<sub>3</sub> en Ar función de la temperatura. Los valores de difusividad calculados variaron entre  $6.2 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s}$  y  $1.4 \times 10^{-5} \frac{m^2}{s}$ .

Al observar los órdenes de magnitud de las difusividades obtenidas y al emplearlas en el cálculo del módulo de Wagner, se obtuvieron valores inferiores a 0.15, lo que indica la ausencia de problemas de transferencia de masa intrapartícula. Este hallazgo concuerda con los reportes de Bekkum et al. [121], donde se señala que, en el caso de catalizadores de zeolita, cuando los valores de  $D_e$  superan  $1 \times 10^{-8} \frac{m^2}{s}$ , las limitaciones de transferencia de masa para RCS-NO con NH<sub>3</sub>, se vuelven insignificantes a temperaturas por debajo de 300 °C.

Sin embargo, se ha reportado que, para zeolitas en forma de polvo, la difusividad entre partículas generalmente esta entre  $1 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s}$  y  $1 \times 10^{-8} \frac{m^2}{s}$ , lo que indica que los datos de difusividades obtenidos son referidos a difusividades moleculares. Al utilizarlos en el cálculo del módulo de Wagner, se evidencia que no hay limitaciones a la transferencia de masa interna, lo que sugiere la posibilidad de un error en la selección de los valores de difusividad.

En la búsqueda de valores óptimos de difusividad intrapartícula, se encontró que, la difusividad intrapartícula en zeolitas de poro pequeño la difusividad efectiva varía desde  $1 \times 10^{-8} \frac{m^2}{s}$  y  $1 \times 10^{-20} \frac{m^2}{s}$  para hidrocarburos [119], lo cual proporciona una idea de los valores que debería tener la  $D_e$ .

En estudios recientes hechos por Gao et al.[57] para catalizadores Cu/SSZ-13, se han encontrado estimaciones de  $D_e$ . Utilizando un método iterativo de regresión no lineal y supuestos relacionados con la naturaleza de los catalizadores, obtuvieron valores comprendidos

entre  $1 \times 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  y  $1 \times 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ . Estos valores fueron obtenidos para catalizadores con un nivel de intercambio de 23% (1.3% Cu) y 45% (2.5-3% Cu) en SSZ-13 a una temperatura de 150 °C. Dado que nuestros catalizadores se aproximan a estos niveles de intercambio y debido a la complejidad para determinar valores confiables de  $D_e$ , consideramos razonable utilizarlos en nuestro estudio.

Los valores de  $D_e$  utilizados fueron  $D_e(150 \text{ °C}) = 7.96 \times 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  para los casos de 2.1/SSZ-13, 2.5/SSZ-13 y 3.7/SSZ-39 y  $D_e(150 \text{ °C}) = 1.02 \times 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  para el caso del catalizador 1.4/SSZ-13.

Se mantuvo constante la difusividad efectiva en todo el intervalo de temperatura de 150 a 250 °C, debido a que en reportes previos hechos por Xiao et al [119] y Chen et al [122] demostraron gráficamente que el valor de difusividad no experimenta cambios significativos con relación a la temperatura, por lo cual se consideró una buena aproximación.

Los resultados son presentados en la **Tabla 8**, donde las cifras resaltadas en rojo indican resultados  $M_w > 0.15$ .

**Tabla 8.** Valores estimados del módulo de Weizs-Prater en el intervalo de temperatura 150-200 °C para RCS-NO con NH<sub>3</sub> en Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39.

Catalizador	Velocidad espacial (h <sup>-1</sup> )	Módulo de Wagner-Weisz – Prater		
		150 °C	200 °C	250 °C
<b>Cu/SSZ-13</b>				
2.1/SSZ-13	300,000	0.113	<b>0.281</b>	<b>0.653</b>
2.5/SSZ-13	530,000	<b>0.535</b>	<b>1.832</b>	<b>2.556</b>
<b>Cu/SSZ-39</b>				
1.4/SSZ-39	540,000	0.108	<b>0.404</b>	<b>0.853</b>
3.7/SSZ-39	530,000	<b>0.281</b>	<b>0.919</b>	<b>1.275</b>

A partir de los resultados, se puede concluir que a una temperatura mínima de 150°C no se aprecian limitaciones significativas en la transferencia de masa. Esto se atribuye posiblemente al nivel de ocupación del Cu en los canales de las zeolitas, corroborando las observaciones de Gao et al [57], quienes indicaron ausencia de restricciones difusionales intrapartícula a bajos niveles de Cu.

Al aumentar tanto la temperatura como el contenido de Cu, las limitaciones en la transferencia de masa se vuelven más evidentes. Este hallazgo se sustenta en nuestros datos de reacción. Se ha considerado también, basándonos en reportes previos [57,94] que, con un aumento en la carga de Cu, se incrementa la presencia de iones Cu<sup>2+</sup> cerca de los anillos de 8 miembros (es decir, en las proximidades de las aberturas de los poros). Estas especies, especialmente cuando están coordinadas con moléculas de NO/NH<sub>3</sub>, obstaculizan la difusión a altas temperaturas.

### 5.2.7 Efecto de compensación en Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39

La relación lineal entre el logaritmo natural del factor pre exponencial,  $\ln K_0$ , y la energía de activación ( $E_a$ ) se conoce como "Efecto de compensación" [123,124] , y es una correlación empírica observada en algunos sistemas catalíticos. Esta relación implica que, en ciertos casos, al aumentar la energía de activación, también se incrementa la constante de velocidad, y viceversa. En otras palabras, existe una compensación entre la energía de activación y el factor pre exponencial: un aumento en una de estas variables puede ir de la mano con un cambio compensatorio en la otra.

Esta correlación puede tener importantes implicaciones en la catálisis heterogénea, ya que influye en la velocidad de las reacciones químicas. Si se modifica un catalizador para reducir la energía de activación, esto podría ir acompañado de un ajuste en el factor pre exponencial, lo que a su vez podría afectar la velocidad total de reacción.

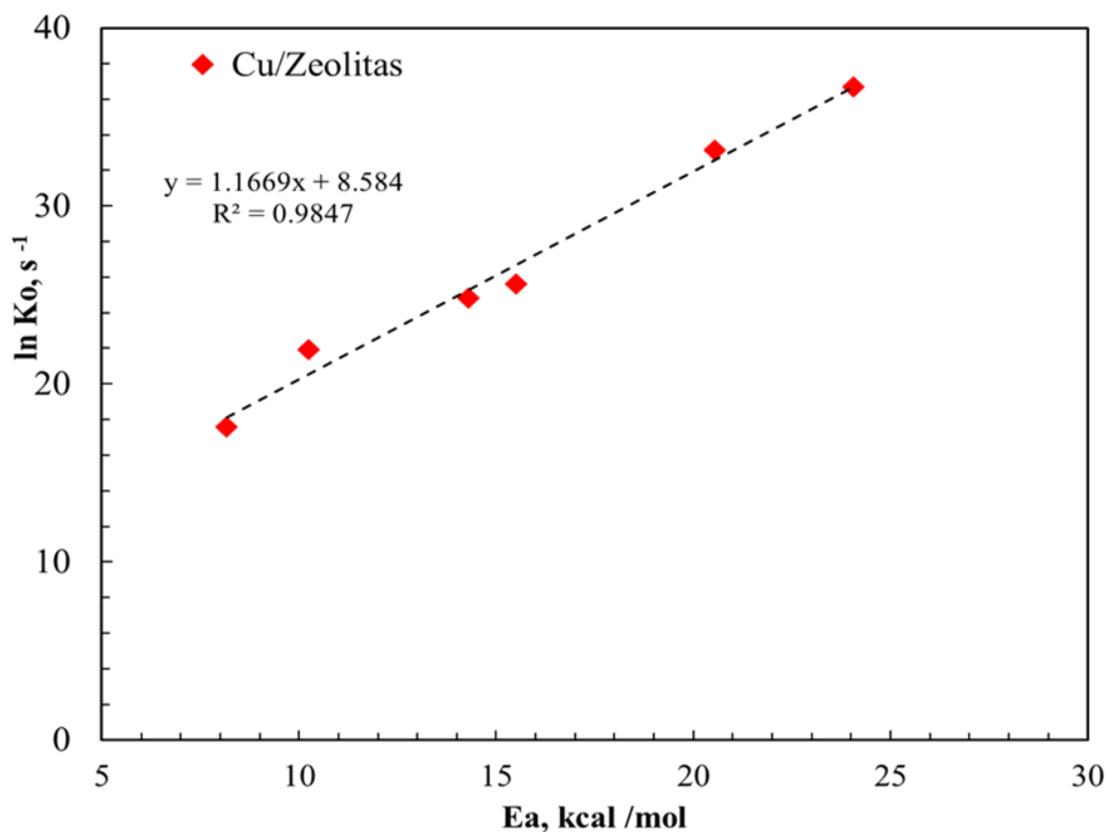
Se ha observado este tipo de tendencias lineales ocurren en diferentes fenómenos, hay casos de reacciones catalíticas heterogéneas donde está presente, como la hidrogenación y el rompimiento de aromáticos y la hidrogenólisis de alcanos [125,126]. En reacciones catalíticas, la compensación se observa al modificar el catalizador, al cambiar el reactivo y/o al ajustar las presiones de los reactivos o productos. Además, para una sola reacción, se puede encontrar más de una línea de compensación con los datos cuando se utilizan catalizadores con diferentes actividades catalíticas. A pesar de que varios estudios han intentado demostrar que este efecto surge de procesos dinámicos, su interpretación sigue siendo tema de controversia. Algunos investigadores han sugerido que el efecto de compensación podría ser resultado de errores estadísticos y experimentales [127–129] , mientras que otros argumentan que es una consecuencia directa de la ecuación de Arrhenius. Actualmente, se continúa investigando este fenómeno considerando los efectos entrópicos en zeolitas de poros pequeños.

El propósito de este estudio fue identificar la presencia del efecto de compensación en la reacción catalizada por zeolitas de poro pequeño con cobre, dado que no se tienen registros previos sobre este fenómeno en la reacción RCS-NO con  $\text{NH}_3$  en zeolitas.

Para analizar esta reacción, se estimó la constante de reacción bajo la suposición de una cinética de primer orden con respecto al NO, tomando en cuenta las consideraciones detalladas en la

Sección 5.2.3. Durante las pruebas, se varió el contenido de Cu de los catalizadores, manteniendo constante la composición de la corriente de alimentación. Los resultados obtenidos se presentan en la **Figura 27**.

La observación de una relación lineal entre la energía de activación ( $E_a$ ) y los resultados del factor pre exponencial ( $\ln K_0$ ) indica una clara presencia del efecto de compensación.



**Figura 27.** Relación global de catalizadores Cu/zeolitas usados en este trabajo en la RCS-NO con NH<sub>3</sub>.

Los valores más bajos de  $E_a$  corresponden a catalizadores con la misma estructura de tipo SSZ-13, pero con diferente contenido de Cu. Se observa que el catalizador con estructura tipo SSZ-39 y contenido 1.4%Cu presenta un valor de energía de activación mayor que la estructura CHA (26 kcal/mol), pero en la misma línea, esto se ha mencionado en reportes previos sugiriendo la existencia de una similitud mecánica [125]. Este resultado sugiere que el cambio en la concentración de los centros activos, en este caso, un aumento en el número de centros de Cu activos en el catalizador podría causar la diferencia en la energía de activación.

La presencia del efecto de compensación como resultado de cambios en el contenido de Cu (lo cual modifica la estructura) sugiere que un intermediario similar puede controlar la velocidad de la reacción según estudios realizados por Bond et al. [125]. Donde se menciona que al caer en una sola línea podría indicar que probablemente comparten el mismo tipo de estado y mecanismo de transición. Un cambio en cualquiera de los dos parámetros cinéticos, causado por la alteración de la composición del catalizador conducirá a otro, característico de un estado de transición diferente [125]. Las consideraciones hechas en este trabajo, sin embargo, siguen siendo especulativas. La pregunta central es ¿qué hace que la energía de activación cambie cuando se varía el reactivo o catalizador?

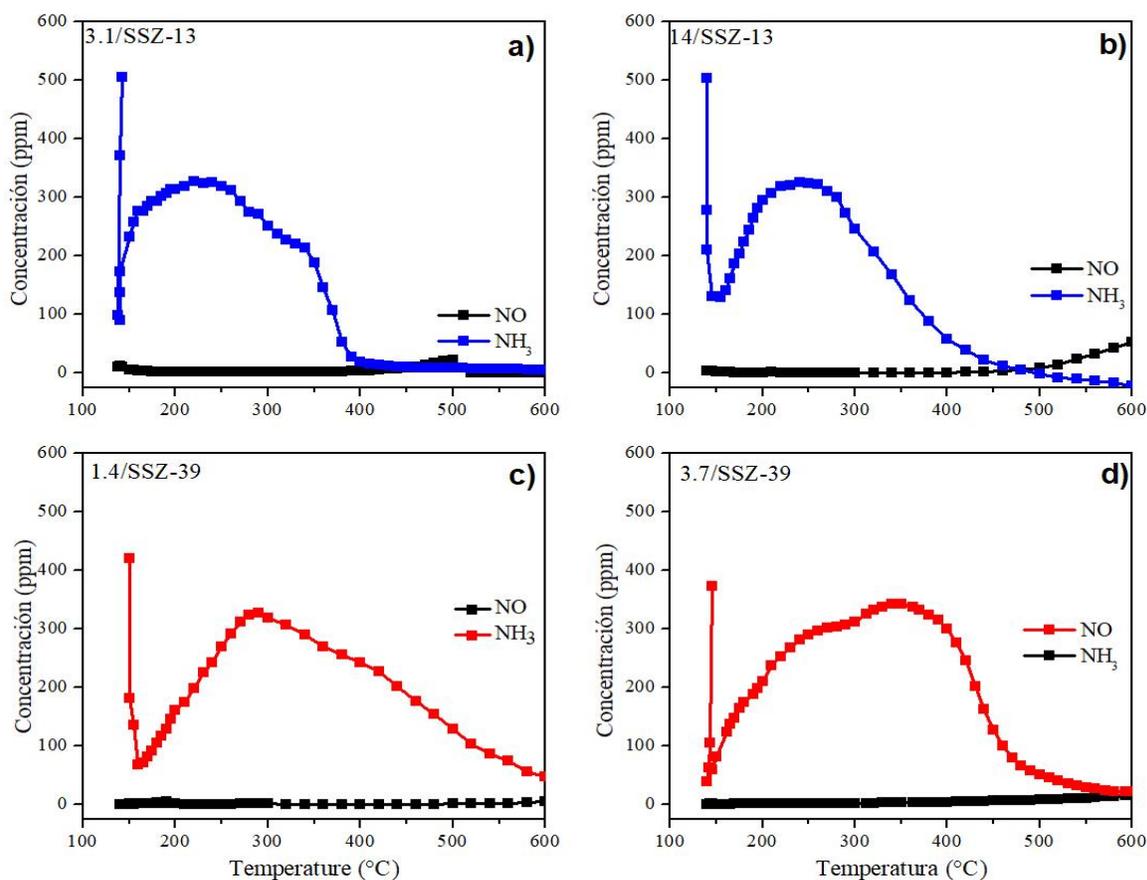
Un enfoque alternativo para explicar cómo el aumento en el número de centros activos de Cu en el catalizador puede influir en la energía de activación podría ser considerar el impacto en la dinámica de superficie y la disponibilidad de sitios reactivos. Cuando se aumenta el número de centros activos de Cu en el catalizador, se incrementa la probabilidad de interacciones entre las moléculas reactivas y estos centros. Esto podría llevar a una mayor frecuencia de colisiones efectivas y, por lo tanto, a una mayor tasa de reacción. Si las colisiones efectivas son más frecuentes, las moléculas reactivas pueden superar más rápidamente la barrera de energía de activación y participar en la reacción. Es decir, un aumento en el número de centros activos de Cu en el catalizador puede influir en la dinámica de superficie y la disponibilidad de sitios reactivos, lo que a su vez puede afectar la frecuencia de colisiones efectivas y la tasa de reacción. Esto puede explicar la diferencia en la energía de activación observada.

Este enfoque ilustra cómo los cambios en la dinámica de la superficie y la disponibilidad de sitios reactivos influyen en la relación lineal entre los parámetros cinéticos como  $\ln K_0$  y  $E_a$ . Los resultados presentados aquí indican que el efecto de compensación es sensible al contenido metálico y la estructura de los catalizadores Cu/zeolita de poro pequeño. Esto concuerda con el trabajo de Constable [123], y respalda hallazgos previos sobre el fenómeno de compensación, que sugieren que la distribución de sitios activos con reactividad variable explica la relación lineal entre  $\ln K_0$  y la energía de activación. Este descubrimiento tiene el potencial de aplicarse a otros sistemas catalíticos para comprender la interacción entre estos parámetros mencionados.

## 5.3 Reacciones de NH<sub>3</sub> y análisis de TPD sobre Cu/zeolitas

### 5.3.1 Oxidación de NH<sub>3</sub> en Cu/catalizadores

La oxidación no selectiva de NH<sub>3</sub> es una reacción secundaria en la RCS-NO que afecta la reducción de NOx. En comparación con el NO y el H<sub>2</sub>O, las interacciones entre los iones Cu y el NH<sub>3</sub> son mucho más fuertes. Hay un consenso general que, bajo condiciones de reacción RCS-NO a baja temperatura ( $T < 200$ ), los complejos Cu-NH<sub>3</sub> son abundantes y algunos de estos son intermediarios clave para la reacción RCS-NO [10,130,131]. Para entender la influencia de esta reacción y sus interacciones, se realizaron pruebas dinámicas de oxidación de NH<sub>3</sub> en zeolitas con distintos contenidos de Cu. Los resultados se presentan en la **Figura 28** a) y b) para Cu/SSZ-13 y **Figura 28** c) y d) para Cu/SSZ-39.



**Figura 28.** Reacciones de oxidación para Cu/zeolitas. a) 3.1/SSZ13, b) 14/SSZ-13, 1.4/SSZ-39 y d) 3.7/SSZ-39. Condiciones de reacción :500 ppm de NH<sub>3</sub>, 2.5% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> en balance. GHSV=80,000 h<sup>-1</sup>.

Los principales resultados se discuten a continuación:

- i. De acuerdo con nuestros resultados y reportes previos en la literatura , a baja temperatura (150-200 °C) hay adsorción en los catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39. Este comportamiento indica que ambos tipos de zeolitas adsorben NH<sub>3</sub>, y que ambas poseen sitios tipo Lewis (sitios de baja temperatura) [132]) .
- ii. En los catalizadores, el incremento en concentración de NH<sub>3</sub> después del proceso de adsorción (T ° =150 °C) indica que la superficie se encuentra saturada, evidenciando diferencias en los perfiles en función de la temperatura. Los catalizadores Cu/SSZ-13 llegan a un máximo de desorción a temperaturas entre 200-300 °C. Mientras que, los Cu/SSZ-39 alcanzan su temperatura máxima de desorción entre 300-400 °C. Esto explica porque los catalizadores Cu/SSZ-39 son más activos a alta temperatura.
- iii. La reacción de oxidación se ve favorecida por arriba de 450 °C en todos los catalizadores. Cuando el NH<sub>3</sub> presenta concentraciones que tienden a cero, el NH<sub>3</sub> se puede descomponer a N<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>O como se presenta a continuación [133]:



Todos los catalizadores muestran un incremento en la concentración de NO<sub>2</sub> después de 450 °C. Es importante destacar que el catalizador 14/SSZ-13 exhibe una formación de NO<sub>2</sub> significativamente mayor (50 ppm frente a 5 ppm) a esta temperatura en comparación con los demás catalizadores. Según nuestros resultados de DRX, se identificó la presencia de CuO en este catalizador, y estas partículas muestran una tendencia a oxidar NH<sub>3</sub> a NO<sub>2</sub> [134]. Al realizar un análisis cuantitativo, únicamente se pudo monitorear la formación de NO y NO<sub>2</sub> en concentraciones de 5 a 50 ppm después de los 450 °C. No obstante, no se descarta la posibilidad de que el NH<sub>3</sub> restante se oxide a N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O. Reportes previos han indicado la generación de un ~1% de N<sub>2</sub>O después de 500 °C en Cu/SSZ-13 , bajo condiciones similares lo cual se confirmó con

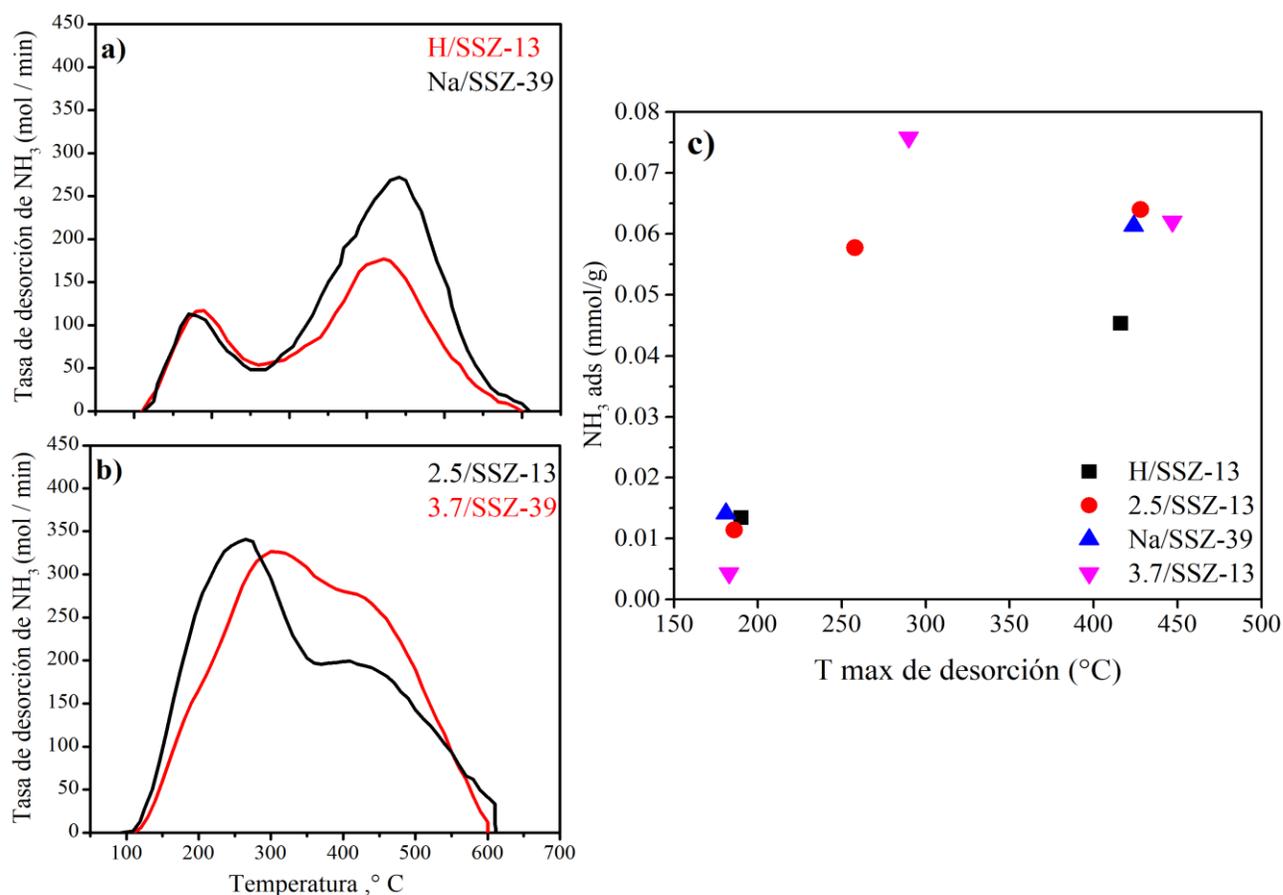
técnicas adicionales como DRIFTS in situ [135] y espectrometría de masas. Esto sugiere que la formación de  $N_2O$ , aunque es probable es poco comparable con la formación de otros productos con esta reacción.

- iv. El análisis termodinámico presentado en la sección 5.2.2 (Análisis termodinámico de las reacciones RCS-NO con  $NH_3$  establece que, en condiciones oxidantes, los catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39 muestran una selectividad hacia la formación de  $N_2$  en lugar de NO en todo el rango de temperaturas (150 - 600 °C). Sin embargo, después de alcanzar los 450 °C, la reacción de oxidación no selectiva de  $NH_3$  para formar NO se vuelve más favorable, lo que explica la disminución de  $NH_3$ .

Los resultados obtenidos con los catalizadores Cu/SSZ-39 indican que la oxidación de  $NH_3$  ocurre después de los 450 °C en contraste con lo observado en los catalizadores Cu/SSZ-13. Esto proporciona una explicación de por qué los catalizadores Cu/SSZ-39 muestran una mayor actividad en la reacción RCS-NO a altas temperaturas en comparación con los Cu/SSZ-13.

### 5.3.2 Adsorción -Desorción de NH<sub>3</sub>

Se realizaron experimentos a temperatura programada para observar la adsorción/desorción del NH<sub>3</sub>. La fuerza de los sitios ácidos viene dada por la posición relativa de los picos de desorción de amoníaco con respecto a la temperatura en los perfiles de desorción y son mostradas en la **Figura 29 a)** y **Figura 29 b)**. Las cantidades de amoníaco desorbido son representadas como el área bajo la curva respectivamente. Los detalles del cálculo se pueden encontrar en el apéndice 9.14 y los resultados son reportados en la **Tabla 9**. Los perfiles de desorción se deconvolucionaron mediante funciones gaussianas (**Figura 54**, apéndice 9.8), y los resultados están detallados en la **Tabla 9**.



**Figura 29.** Perfiles de TPD de NH<sub>3</sub> de a) zeolitas , b) Cu/zeolita y Relación de catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39 entre la temperatura máxima de desorción y la cantidad de NH<sub>3</sub> adsorbido. Condiciones de reacción: 500 ppm de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub> en balance. Condiciones de reacción: 500 ppm de NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> en balance.

Los sitios de baja temperatura (Sitios Lewis) en ambas muestras presentan aproximadamente la misma tasa de desorción de  $\text{NH}_3$ , esto indica que la cantidad de sitios Lewis son iguales, y son considerados débiles (180-190 °C). Se encontraron diferencias en las señales de alta temperatura (sitios Brønsted), donde la zeolita Na/SSZ-39 presenta mayor tasa de desorción de  $\text{NH}_3$  (1.3 veces más que la H/SSZ-13) a 420 °C. Este comportamiento se debe principalmente a la interacción del ion  $\text{Na}^+$  en la estructura de la zeolita tipo CHA [136]. De acuerdo con reportes previos, el  $\text{Na}^+$  tiene la capacidad de potenciar las propiedades ácidas de las zeolitas de aluminosilicato de poros pequeños, ya que pueden ocupar sitios de intercambio en el centro del anillo de ocho miembros, lo que conduce a una mayor capacidad de adsorción de  $\text{NH}_3$  [137].

Para el caso de los catalizadores con Cu, se observó que en ambos catalizadores los picos de desorción se localizan a las mismas temperaturas; el catalizador 2.5/SSZ-13 presenta tres picos de desorción centrados a ~190 °C, ~260 °C y ~430 °C, mientras que el catalizador 3.7/SSZ-39 a ~180 °C, ~290 °C y ~450 °C, respectivamente. Después de intercambiar el Cu en la red de las zeolitas (en ambos casos), los picos de desorción asignados a sitios Lewis entre 150-180 °C se ensanchan sugiriendo un aumento en la heterogeneidad de estos sitios después del intercambio. Esta observación encontrada en este estudio concuerda con el hecho de que los sitios Lewis se producen a partir de un catión de intercambio causando que se adsorba débilmente el  $\text{NH}_3$  [60,138,139].

Como se esquematiza en la **Figura 29 c)** después del intercambio iónico, se observó la presencia de una señal de desorción adicional a temperatura intermedia (250 - 400 °C). Encontrando que el catalizador 3.7/SSZ-13 presenta mayor cantidad de  $\text{NH}_3$  adsorbido en comparación con el catalizador 2.5/SSZ-13. Esta señal está asignada a  $\text{NH}_3$  adsorbidos en sitios de  $\text{Cu}^{2+}$  [138], lo que demuestra que el intercambio proporciona sitios adicionales de adsorción para el  $\text{NH}_3$  y, en consecuencia, un cambio en el máximo a temperaturas más altas, lo que indica, una mayor fuerza ácida de sitios Brønsted. Por lo que, el catalizador 2.5/SSZ-13 mostró una desorción de amoníaco mayor a alta temperatura (centrado a 430 °C), lo que indica principales sitios de Brønsted (sitios de alta temperatura (400-500 °C) de fuerza ácida media [138,140,141]. Este estudio sugiere que la presencia de Cu en diferentes zeolitas tiene un efecto significativo en la adsorción de  $\text{NH}_3$  y en la fuerza ácida de los sitios.

Se observó que, el catalizador 3.7/SSZ-39 absorbe mayor cantidad de  $\text{NH}_3$ , por lo que presenta mayor contenido de sitios ácidos en comparación que el catalizador 2.5/SSZ-13 ( $0.14 \text{ mmol /g de NH}_3 > 0.13 \text{ mmol / g de NH}_3$ ). Lo anterior indica que a mayor contenido de Cu mayor cantidad de sitios de adsorción para el  $\text{NH}_3$ . Estas aseveraciones están en línea con estudios hechos por Lezcano et al. [138] donde se menciona que los sitios Brønsted, son sitios de almacenamiento de  $\text{NH}_3$ , los cuales mejoran su capacidad al aumentar intercambio iónico con  $\text{Cu}^{2+}$ .

Las implicaciones en términos de reacción de RCS-NO mostraron que los sitios de Brønsted en adición con la competencia del  $\text{Na}^+$  y el  $\text{Cu}^{2+}$  de los catalizadores Cu/SSZ-39 pueden ser los responsables de actividad catalítica a alta temperatura. El catalizador 3.7/SSZ-39 en reacción mostró que la conversión de NO siguió ocurriendo hasta  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que la conversión de NO en el catalizador 2.5/SSZ-13 ocurre a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . En cuanto a la conversión del  $\text{NH}_3$ , nuestros resultados muestran que la selectividad se ve favorecida a la formación de  $\text{N}_2$ .

**Tabla 9.** Resultados de la desorción a temperatura programada (TPD) de NH<sub>3</sub> para los Cu/catalizadores bajo distintas atmosferas. Atmosfera inerte: N<sub>2</sub>; Atmosfera oxidantes: N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (2.5% Vol y N<sub>2</sub> en balance).

		N <sub>2</sub>		N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	
Catalizador	T ° máx. del pico ( °C)	NH <sub>3</sub> ads (mmol /g)	T ° máx. del pico ( °C)	NH <sub>3</sub> ads (mmol /g)	
H/SSZ-13	190	0.0134	174	0.018	
	416	0.0454	265	0.017	
			405	0.036	
<b>Total, adsorbido</b>		<b>0.0588</b>		<b>0.071</b>	
2.5/SSZ-13	186	0.0114	208	3.45	
	258	0.057	280	1.91	
	428	0.0640			
<b>Total, adsorbido</b>		<b>0.1331</b>		<b>5.36</b>	
Na/SSZ-39	181	0.014	185	0.009	
	424	0.0613	400	0.047	
			445	0.020	
<b>Total, adsorbido</b>		<b>0.075</b>		<b>0.067</b>	
3.7/SSZ-39	183	0.0043	210	0.860	
	290	0.0758	250	0.743	
	447	0.0620	290	1.972	
			375	3.128	
<b>Total, adsorbido</b>		<b>0.1421</b>		<b>6.70</b>	

### 5.3.3 Pruebas de desorción a temperatura programada en diferentes atmosferas.

En el intervalo típico de temperatura de operación de la RCS-NO con  $\text{NH}_3$  (100- 500 °C), el  $\text{NH}_3$  es una de las principales especies adsorbidas en sitios ácidos de los catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39, como se ha observado en secciones anteriores. Por lo tanto, el estudio del  $\text{NH}_3$  adsorbido es un paso clave para el entendimiento de su rol en el ciclo catalítico de la RCS-NO. Recientemente, Gao et al. [10] propuso un mecanismo a baja temperatura de adsorción de  $\text{NH}_3$  en el Cu, donde la formación de complejos Cu son un paso inicial en el ciclo catalítico. En todos los estudios reportados, las especies de  $\text{NH}_3$  adsorbidas juegan el papel de agente reductor en la RCS-NO, de ahí la importancia de identificar sus interacciones con el Cu y las especies.

Para ello se efectuaron pruebas de desorción en diferentes atmosferas ( $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2/\text{O}_2$ ) y se realizaron restas entre los perfiles de zeolitas y catalizadores con Cu con el objetivo de diferenciar interacciones Cu/ $\text{NH}_3$ . Hasta donde se tiene conocimiento, este análisis se distingue por su enfoque original y sencillo en comparación con cualquier otro estudio publicado hasta la fecha. Los resultados son presentados en las **Figura 30** a) – c) y **Figura 31** a) – c). El resultado de la integral es mostrado en la **Tabla 9**.

Lezcano et al. identificó por medio de estudios espectroscópicos XAFS, FTIR y teoría del funcional de la densidad (DFT) distintas interacciones con el  $\text{NH}_3$  y su naturaleza [138]. Por su parte, Giordanino et al. investigó mediante una combinación de FTIR, XANES y un estudio de XES su entorno [142].

De acuerdo con dichas investigaciones, se pueden clasificar las especies de la siguiente manera:

- I.  $\text{NH}_3$  enlazado con centros Cu que forman complejos tipo  $(\text{Cu} [(\text{NH}_3)_4]^{2+})$
- II.  $\text{NH}_3$  que forman iones  $\text{NH}_4^+$  en sitios Brønsted que sirven como sitios de almacenamiento de  $\text{NH}_3$ .
- III.  $\text{NH}_3$  adsorbido en especies Al y/o Al fuera de la red ( $\text{Al}_f$ ).

Las especies I y III son estables a  $T < 400$  °C, mientras que las especies II son abundantes a temperaturas más altas ( $>400$  °C).

Al realizar la comparación entre ambas zeolitas sin Cu en condiciones inertes se observó que ambas zeolitas presentan perfiles similares. Las temperaturas de desorción son prácticamente

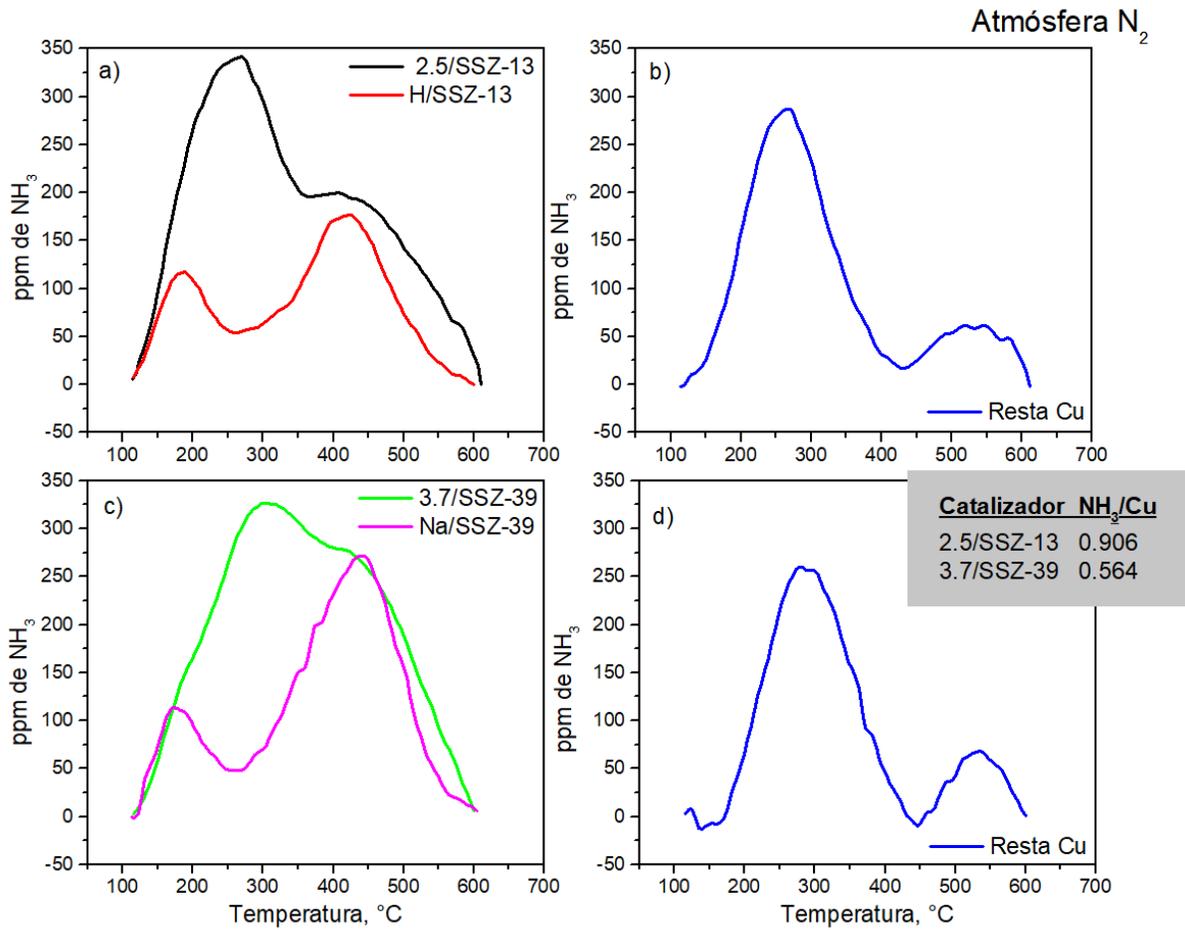
las mismas (150-170 °C y 450 °C). El resultado de las restas de los TPD-NH<sub>3</sub> entre zeolitas y catalizadores mostraron que los sitios de temperatura intermedia (200-300 °C) son sitios formados por el Cu en ambas zeolitas como se observa en el recuadro gris dentro de cada una de las **Figura 30** y **Figura 31**. Las temperaturas máximas de desorción a temperaturas intermedias y altas son las mismas (300 y 550 °C) en los perfiles de las restas de Cu.

Dado que se aislaron las contribuciones del Cu y NH<sub>3</sub> al realizar la resta entre perfiles de desorción, se puede asumir que el tipo de interacción que se observó es del tipo I (formación de complejos de Cu) y del tipo II. El análisis de NH<sub>3</sub>/Cu presentado en la muestra que el catalizador 2.5/SSZ-13 adsorbe más NH<sub>3</sub> por mol de Cu, esto implica mayores interacciones del tipo (Cu [(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> que el catalizador 3.7/SSZ-39.

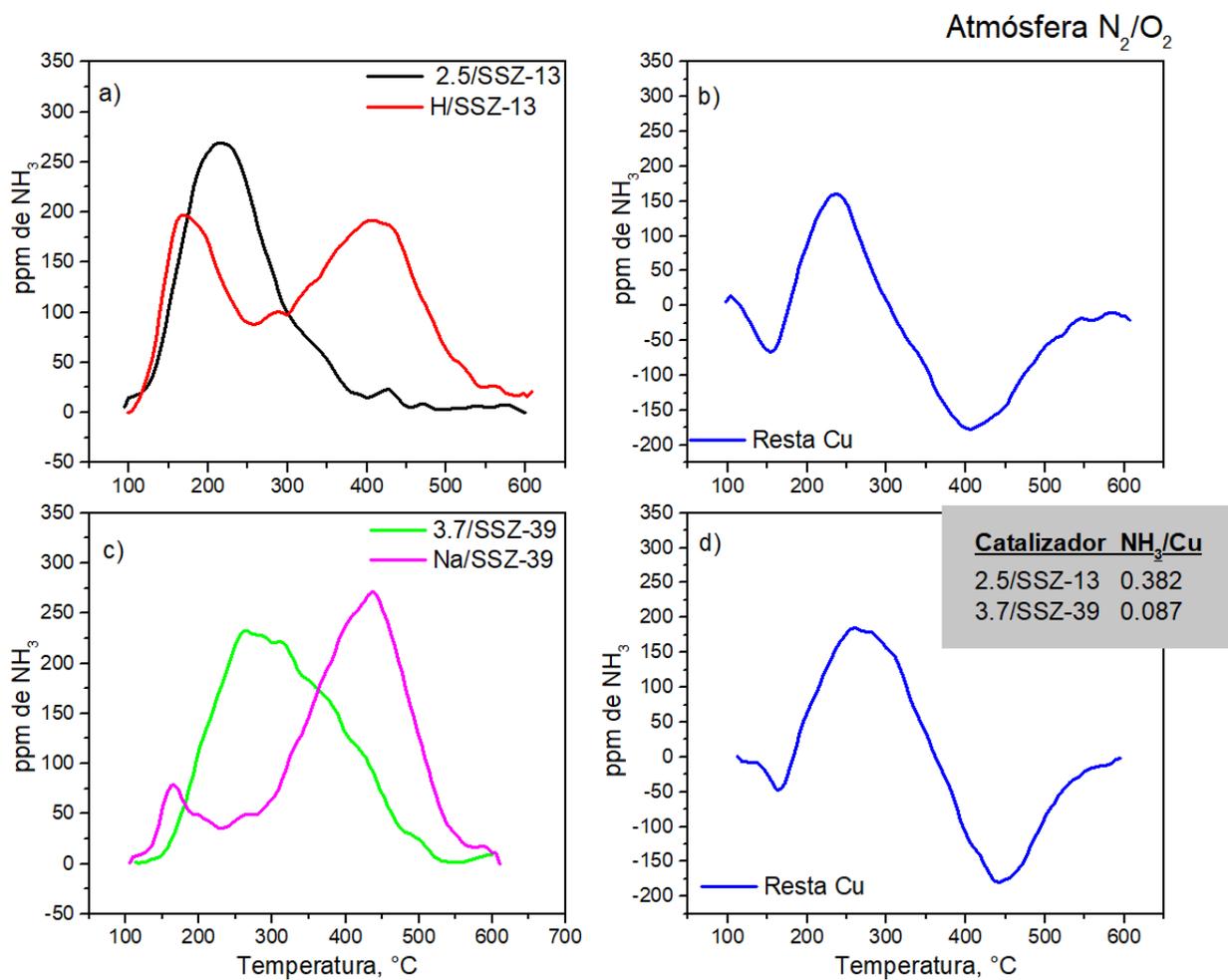
Bajo condiciones oxidantes (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) (**Figura 31**) se observó que la señal de alta temperatura (~ 400 °C) desaparece en su totalidad para los catalizadores con Cu mostrando que al introducir Cu en la red zeolítica, los sitios Brønsted desaparecen (valores de resta negativos) en ambos catalizadores [60,143,144]. Aunado a esto, se pudo observar que las especies del tipo (Cu [(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> relacionadas a sitios Lewis aumentaron en ambos casos.

El análisis comparativo de la desorción entre los perfiles revela que la zeolita H/SSZ-13 libera un 1.5 veces más de NH<sub>3</sub> que el catalizador 2.5/SSZ-13 en condiciones oxidantes. Por otro lado, la zeolita Na/SSZ-39 muestra una capacidad de adsorción un 1.1 veces más que el catalizador 3.7/SSZ-13.

Sin embargo, la desaparición de las especies de alta temperatura sugiere que el NH<sub>3</sub> sigue otra ruta, ya sea reacción con otras especies, o la descomposición a alta temperatura. Lo cual no es posible aislar en la resta de los perfiles de desorción. Aun así, este enfoque permite estimar las interacciones NH<sub>3</sub>/Cu, y se puede ver el NH<sub>3</sub> adsorbido, pero no es posible observar el NH<sub>3</sub> reaccionado.



**Figura 30.** Perfiles de desorción de NH<sub>3</sub> en atmósfera de N<sub>2</sub> a) 2.5/SSZ-13 y H/SSZ-13, b) diferencia entre perfiles de NH<sub>3</sub> de H/SSZ-13 y 2.5/SSZ-13, c) 3.7/SSZ-39 y Na/SSZ-39 y d) resta de N<sub>2</sub>.



**Figura 31.** Perfiles de desorción de  $NH_3$  en atmósfera de  $N_2$  a) 2.5/SSZ-13 y H/SSZ-13, b) diferencia entre perfiles de  $NH_3$  de H/SSZ-13 y 2.5/SSZ-13, c) 3.7/SSZ-39 y Na/SSZ-39 y d) resta de  $N_2$ .

## 5.4 Histéresis de reacción en ciclos de calentamiento y enfriamiento en Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39 medidos por DR-UV-vis *in situ*.

Se realizaron evaluaciones catalíticas con calentamiento y enfriamiento para catalizadores Cu/SSZ-13 con contenido 0.8%, 1.2%, 2.1%, 2.5% y 14%; también para catalizadores Cu/SSZ-39 con 3.7 % con el objetivo de determinar cambios en el comportamiento de la reacción.

Los experimentos se llevaron a cabo siguiendo la metodología previamente reportada en la sección 5.2.1, como parte de la sección experimental. Las pruebas fueron dinámicas en todos los casos. La mezcla de alimentación consistió en 500 ppm de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 2.5 % de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> como gas de balance. Se utilizó un catalizador de 150 mg, y el flujo total de gases fue de 300 cm<sup>3</sup>/min con una velocidad espacial de (120,000 cm<sup>3</sup>/g\*h). La temperatura de reacción se incrementó gradualmente desde 150 hasta 600 °C a una tasa de calentamiento de 5 °C/min. Una vez alcanzados los 600 °C, se permitió un enfriamiento natural.

En todos los casos, se observó alta actividad catalítica logrando conversiones de NO cerca del 90% a 250 °C, y casi 95% de conversión de NO<sub>x</sub> a 400 °C indicando que son catalizadores altamente activos en toda la etapa de calentamiento (**Figura 32**). La observación más interesante ocurre en la etapa de enfriamiento, ya que en todos los casos la conversión es menor que durante el calentamiento, presentando un ciclo de histéresis. De hecho, las curvas de calentamiento y enfriamiento solo se superponen a temperaturas bajas (< 200 °C y temperaturas altas (> 400 °C); al realizar las repeticiones correspondientes se presentan ciclos de histéresis similares. Esto sugiere que existe una modificación del tipo de coordinación de las especies activas.

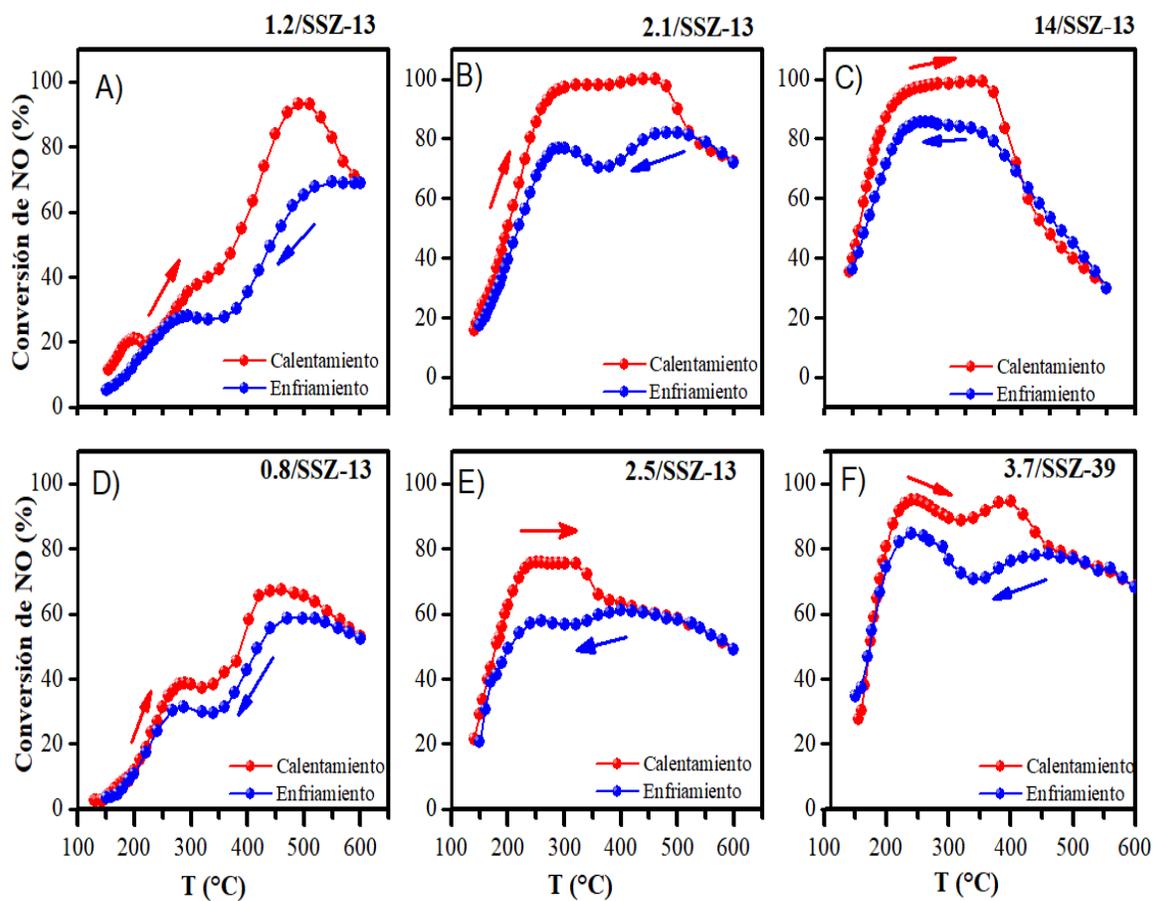
Se han mencionado distintos orígenes de tal fenómeno, abordándolo a partir de un enfoque macroscópico (por ejemplo, masa y transferencia de calor) o un enfoque microscópico (por ejemplo, cuestiones mecanísticas o estructurales). Informes anteriores mencionan que la presencia de histéresis de reacción puede ser una consecuencia de los cambios en el tamaño de la nanopartícula durante la oxidación de CO con Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/TiO<sub>2</sub> [145,146]. Grunwaldt et al. encontraron una correlación entre el tamaño de nanopartículas [145], actividad catalítica y la histéresis de oxidación de CO usando Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Con un tamaño de nanopartícula de Pt > 2nm

se presenta una histéresis inversa (curva de enfriamiento por arriba de la de calentamiento), si la nanopartícula < 2nm la histéresis se presenta de manera “normal”, es decir la curva de enfriamiento va por debajo. El aumento en tamaño de partícula influencia la temperatura de encendido de la reacción y, por lo tanto; el perfil de histéresis. En resumen, los resultados obtenidos en dicho estudio indican que el mecanismo que conduce a la aparición del perfil de histéresis típico o inverso en la oxidación de CO se rige por varios factores que están fuertemente interconectados. Principalmente, el tamaño de las partículas de Pt parece ser decisivo, ya que influye no solo en el tipo de histéresis sino también la temperatura de encendido de la oxidación de CO. Sin embargo, esa explicación no es adecuada para los sistemas catalíticos de este trabajo que son de un solo sitio y catiónicos.

Para este caso, la amplitud del ciclo de histéresis, por encima de 200 °C, la pequeña cantidad de catalizador utilizada, y la baja concentración de reactivos indica que en este caso la histéresis no es causada por un efecto térmico sobre la velocidad de reacción catalítica, sino que puede deberse a variaciones estructurales del catalizador. La formación de histéresis se plantea como una reestructuración que sufre el catalizador al enfriarse.

Los resultados apuntan a los estudios *in situ* UV-Vis-DRS, mostrando una posible redistribución de sitios de Cu como resultado de la reacción. Lo que explicaría el ciclo de histéresis.

Por otro lado, la dinámica de la temperatura es un efecto que debe considerarse en esta serie de experimentos.



**Figura 32.** Conversión de NO durante ciclo de calentamiento y enfriamiento sobre a) 1.2/SSZ-13, b) 2.1/SSZ-13, c) 14/SSZ-13 y d) 3.7/SSZ-39, a GHSV: 158,000 h<sup>-1</sup>; e) 0.8/SSZ-13, f) 2.5/SSZ-13, a GHSV: 300,000 h<sup>-1</sup>. Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 2.5% Vol. de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en balance.

## 5.5 Espectroscopia UV-Vis-DRS in situ durante reacción RCS-NO con NH<sub>3</sub> de catalizadores Cu/SZZ-13 y Cu/SSZ-39

### 5.5.1 Características generales de los espectros UV-Vis-DRS de Cu/zeolitas.

Antes de iniciar en el análisis de los resultados de espectroscopia UV-Vis-DRS in situ, es útil conocer aspectos generales de los espectros de los catalizadores basados en zeolitas. Las principales transiciones electrónicas para catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39 se resumen en la **Tabla 10**.

**Tabla 10.** Transiciones electrónicas de especies de Cu mediante espectroscopia UV-vis-DRS

Transiciones electrónicas	Longitud de onda (nm)
$O^{2-}Cu^{2+} \rightarrow O-Cu^+$	200-260 (217nm)
Cu <sup>2+</sup> o complejos de Cu (O-Cu-O y Cu-O-Cu, Cu <sub>x</sub> O <sub>y</sub> )	340 -360
Complejos Cu <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (complejos octaédricos)	280-310
Coordinación octaédrica hidratada o Cu <sub>x</sub> O <sub>y</sub> [Cu <sup>II</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	245- 260
Cu <sup>0</sup> plasmón de superficie	520-580
bis(μ-oxo) dicobre (III) especies	410
CuO	560
Transiciones d-d Cu <sup>2+</sup>	600-850
Grupos hidroxilos OH ligados a la estructura	1400-2300
Combinación del estiramiento de hidroxilo OH y SiO <sub>4</sub> / flexión de Si-OH	2212
Grupos hidroxilos OH ligados al H <sub>2</sub> O	1900

Las zeolitas con Cu presentan regularmente, transiciones d-d y bandas de transición de transferencia de carga ligando-metal (**LMCT**). En todos los espectros se observa una banda de absorción entre 200 - 300 nm, relacionada con una transición LMCT  $O^{2-}-Cu^{2+} \rightarrow O-Cu^{+}$  y una señal situada cerca de los 800 nm relacionada a transiciones d-d de campos ligantes del  $Cu^{2+}$  [147,148]. Esta señal (833 nm), también presenta algunos subcomponentes alrededor de 806, 870 y 932 nm., productos del efecto Jahn-Teller el cual causa una división en los estados excitados y basales

### **5.5.2 Cambios dinámicos en la coordinación de Cu bajo condiciones *in situ* y su comportamiento catalítico.**

Se han propuesto diferentes mecanismos, de la interacción entre el catalizador y la mezcla de reacción, se habla de la movilidad del Cu, así como el ciclo de reducción de este y como consecuencia la reestructuración dinámica y el cambio de transferencia de carga durante la reacción RCS [94,97,147].

Las siguientes **Figura 33**, **Figura 35**, **Figura 37** y **Figura 39** muestran los espectros UV-Vis-DRS para catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39 bajo condiciones de reacción *in situ* con distintos contenidos de Cu.

Con el objetivo de esclarecer los cambios de las transiciones del Cu en los catalizadores durante reacción y obtener una contribución aproximada de las especies de Cu, se realizaron comparaciones entre intensidades, longitud de onda y temperatura de reacción al inicio de la reacción y después de reacción en todos los casos. En las **Figura 34**, **Figura 36** y **Figura 38** son mostrados los resultados del monitoreo de la intensidad (F (R)) a diferentes longitudes de onda en conjunto con los resultados de tasa de reacción para cada caso. Las intensidades fueron obtenidas en los puntos máximos en todos los espectros, así como los cambios más notorios. Las condiciones estándar de RCS utilizadas fueron 500 ppm de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 2.5% Vol. de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en balance. GHSV~80,000 h<sup>-1</sup>.

Las principales características de la reacción *in situ* se pueden resumir de la siguiente manera:

- i. En todos los catalizadores se observó un aumento en la señal máxima de LMCT (230 nm), la cual también presentó un desplazamiento al rojo (efecto

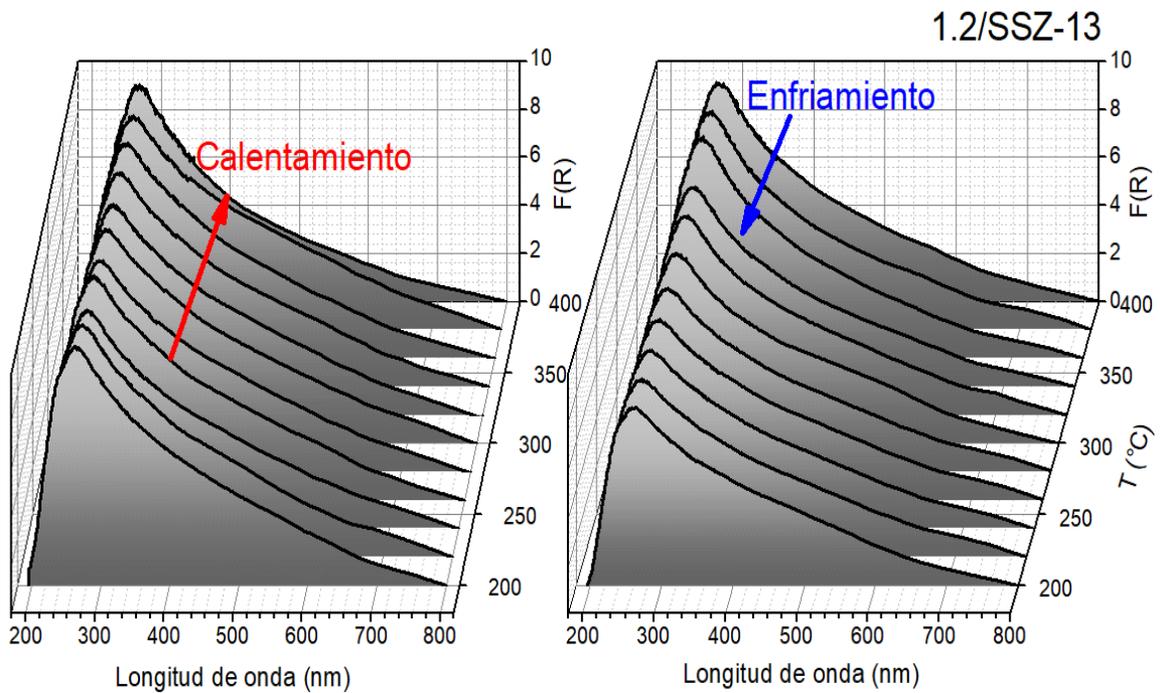
batocrómico). En términos de reacción, se observó que, al aumentar la tasa de reacción de NO por gramo, las transiciones asociadas a complejos de Cu ( $\text{Cu}_x\text{O}_y$ ), LMCT del  $\text{Cu}^{2+}$ , y asignaciones relacionadas a coordinaciones hidratadas de Cu disminuyen ligeramente. En el enfriamiento de la reacción se observó que a  $T^\circ$  menores de  $400^\circ\text{C}$  hasta los  $200^\circ\text{C}$  continua la disminución de las mismas señales. El catalizador 1.2/SSZ-13 fue el único catalizador que presentó menor intensidad en la señal LMCT (230 nm) al enfriarse. Los demás catalizadores, después del enfriamiento presentaron una mayor intensidad en la misma banda de absorción al enfriarse.

- ii. Los catalizadores 2.1/SSZ-13, 1.4/SSZ-39 y 3.7/SSZ-39 mostraron aparición de nuevas bandas d-d, al aumentar la temperatura (**Figura 35**, **Figura 37** y **Figura 39**). Para el catalizador 2.1/SSZ-13 se observaron bandas centradas alrededor de  $\sim 600$  nm, que se hicieron más intensas alrededor de  $300^\circ\text{C}$ . Los resultados mostraron que, al aumentar la tasa de reacción de NO, aumentan las transiciones electrónicas tipo d-d en los casos de 2.1/SSZ-13, mientras que al enfriarse las señales de transiciones LMCT aumentaron en Cu/SSZ-39.
- iii. El catalizador 1.4/SSZ-39, mostró la aparición de tres bandas alrededor de 575, 595 y 620 nm que se intensificaron a partir de los  $280^\circ\text{C}$ . En la **Figura 38** se observa que, al aumentar la tasa de reacción de NO, la señal a 260 nm asignada a Coordinación octaédrica hidratada o  $\text{Cu}_x\text{O}_y$  es la que aumenta en función de la tasa de reacción de NO.
- iv. Mientras que, el catalizador 3.7/SSZ-39 presentó tres bandas alrededor de 545, 570, 611 y 740 nm, las cuales no se modificaron en longitud de onda, pero si incrementaron su intensidad respectivamente. La señal de 250 nm asignada a una coordinación octaédrica hidratada de Cu ( $[\text{Cu II}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ) va en aumento proporcional al de la tasa de NO y  $\text{NH}_3$ . Las demás señales no presentaron cambios significativos. Al enfriarse, la señal a 350 nm aumento, pero las tasas de reacción de NO y  $\text{NH}_3$  disminuyeron, lo cual podría indicar que no es activa para la RCS (**Figura 39**).
- v. Ambos catalizadores Cu/SSZ-39 presentaron al enfriarse la aparición de una nueva señal alrededor de 333 nm a  $150^\circ\text{C}$ .

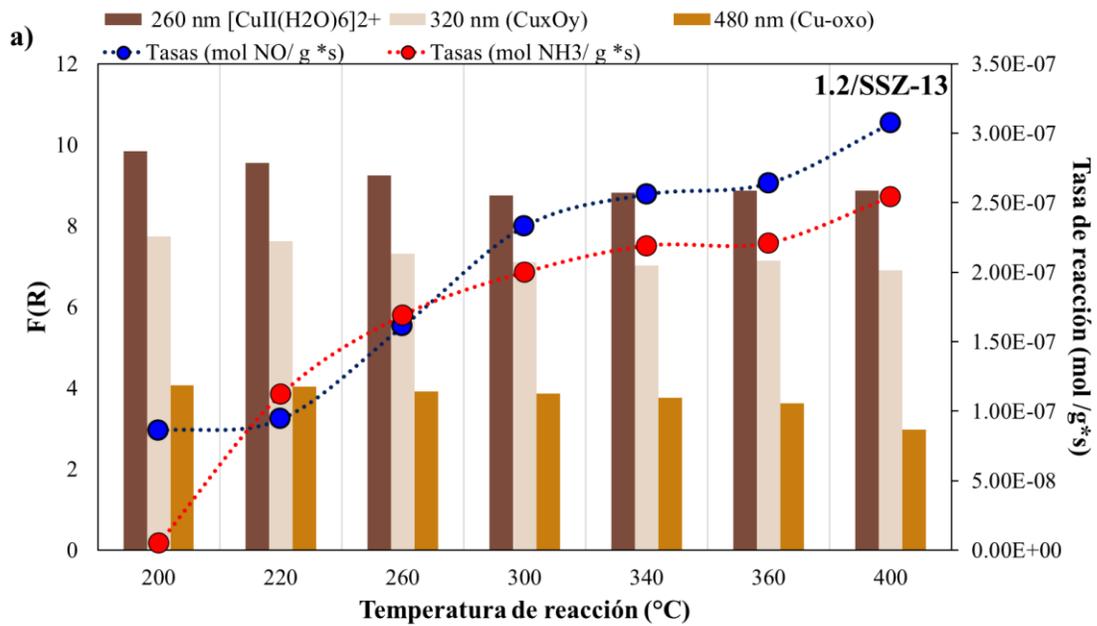
Todos estos cambios pueden atribuirse a la descomposición de complejos de agua, lo cual implica la eliminación del agua de la primera esfera de coordinación de  $\text{Cu}^{2+}$ . La eliminación de ligandos de agua permite que los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  interactúen de manera más fuerte con átomos de  $\text{O}_2$  de la red y que se establezcan fuertemente en un nuevo entorno. De acuerdo con Giordanino et al. [148], el desplazamiento al rojo de la señal de LMCT evidencia el reemplazo del agua por átomos de  $\text{O}_2$  de la red. Además, el agua como ligando genera enlaces de coordinación muy iónicos. También, el desplazamiento hacia el rojo de la señal de LMCT indica un aumento en el grado de covalencia en el enlace de ligando-metal. Por otro lado, el aumento en las señales d-d indica una mayor ocupación de sitios  $\text{Cu}^{2+}$  que de acuerdo con reportes previos se encuentran localizados en los anillos de seis miembros correspondientes a las zeolitas [147–149]. Además, las transiciones d-d son consideradas prohibidas de acuerdo con la regla de Laporte para complejos octaédricos o tetraédricos. Sin embargo, su aparición en estos espectros podría estar relacionada con una simetría altamente distorsionada y/o por la participación de orbitales moleculares centrados en el ligando [147,148,150].

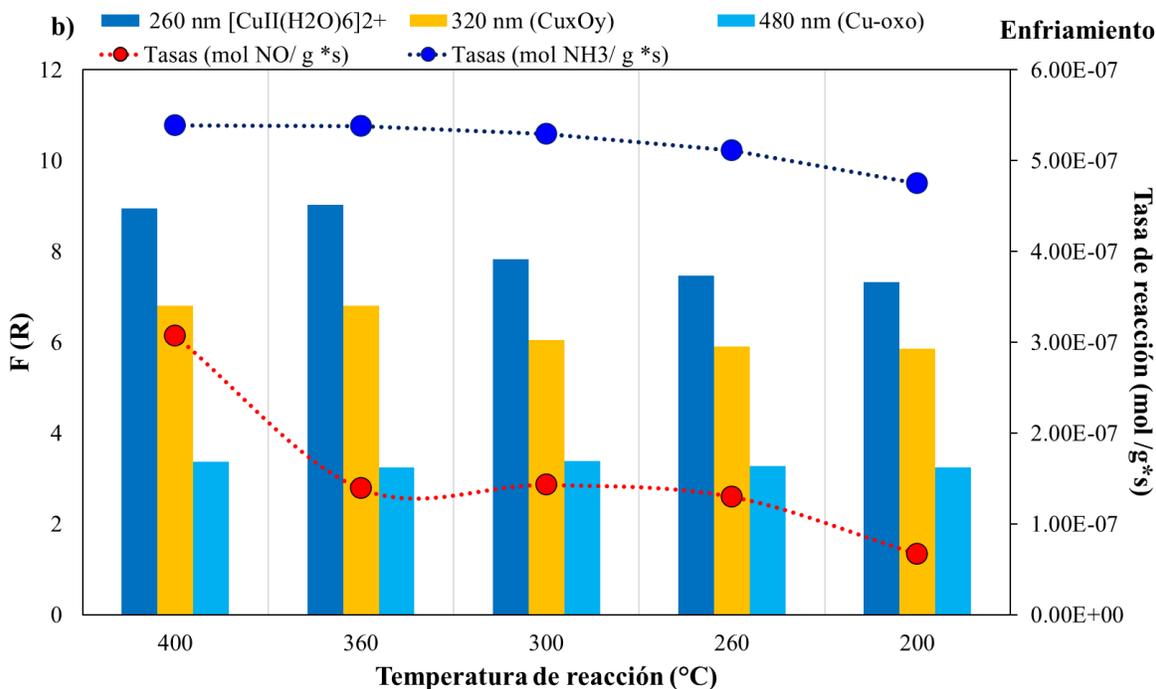
Para el caso de Cu/SSZ-39, se observó un aumento gradual en las señales d-d (500-800 nm), lo cual podría indicar la contribución de sitios  $\text{Cu}_x\text{O}_y$  o la evolución de sitios  $\text{Cu}^{2+}$  durante la formación de  $\text{Cu}_x\text{O}_y$  a temperaturas  $< 350\text{ }^\circ\text{C}$ . Para este conjunto de catalizadores, se observó una señal a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  en el enfriamiento, la cual está relacionada con complejos de Cu tipo Cu-oxo. Giordanino et al. e Ipek et al. [148,149] han sugerido que la señal a 333 nm es una especie de Cu tipo:  $(\eta^2:\eta^2)$  peroxo dicobre (II). Dichas asignaciones, se realizaron en conjunto con espectroscopia Raman en ambos casos. En este sentido, la espectroscopía Raman es muy útil y anteriormente ha sido útil para identificar dímeros de Cu en otras zeolitas [147,149,151].

Por lo que, para este caso se puede suponer que el complejo de Cu:  $(\eta^2:\eta^2)$  peroxo dicobre (II) solo está presente en catalizadores Cu/SSZ-39 a baja temperatura en mezcla de reacción. Los resultados de reacción no mostraron algún indicio de que fuera catalíticamente activo para la RCS, lo cual concuerda con reportes previos [152].

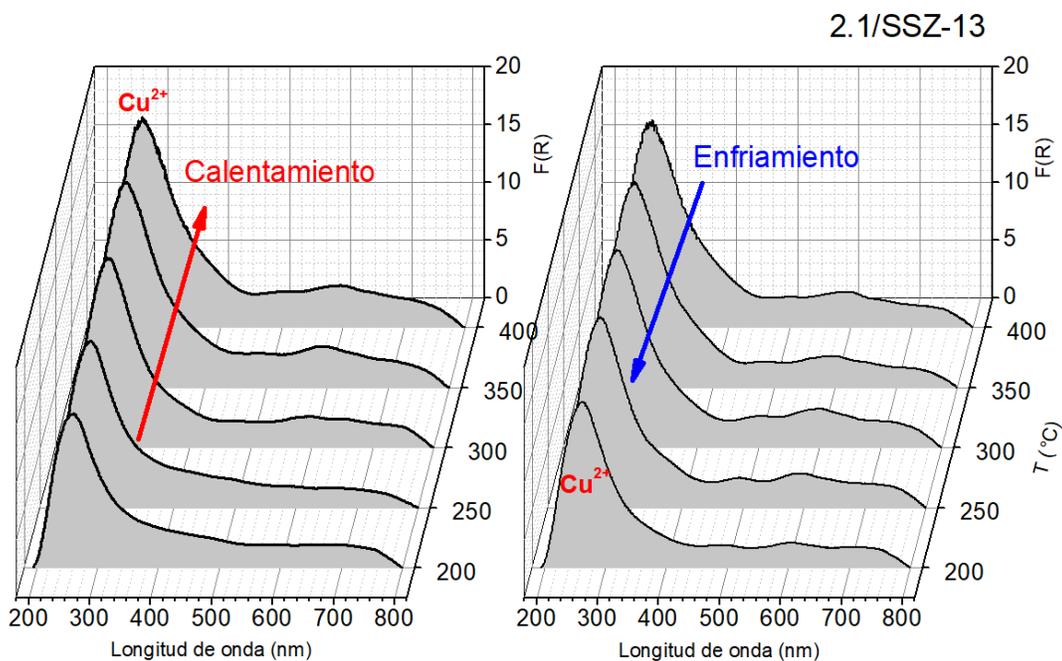


**Figura 33.** Espectros in situ durante reacción de RCS-NO con NH<sub>3</sub> para 1.2/SSZ-13.

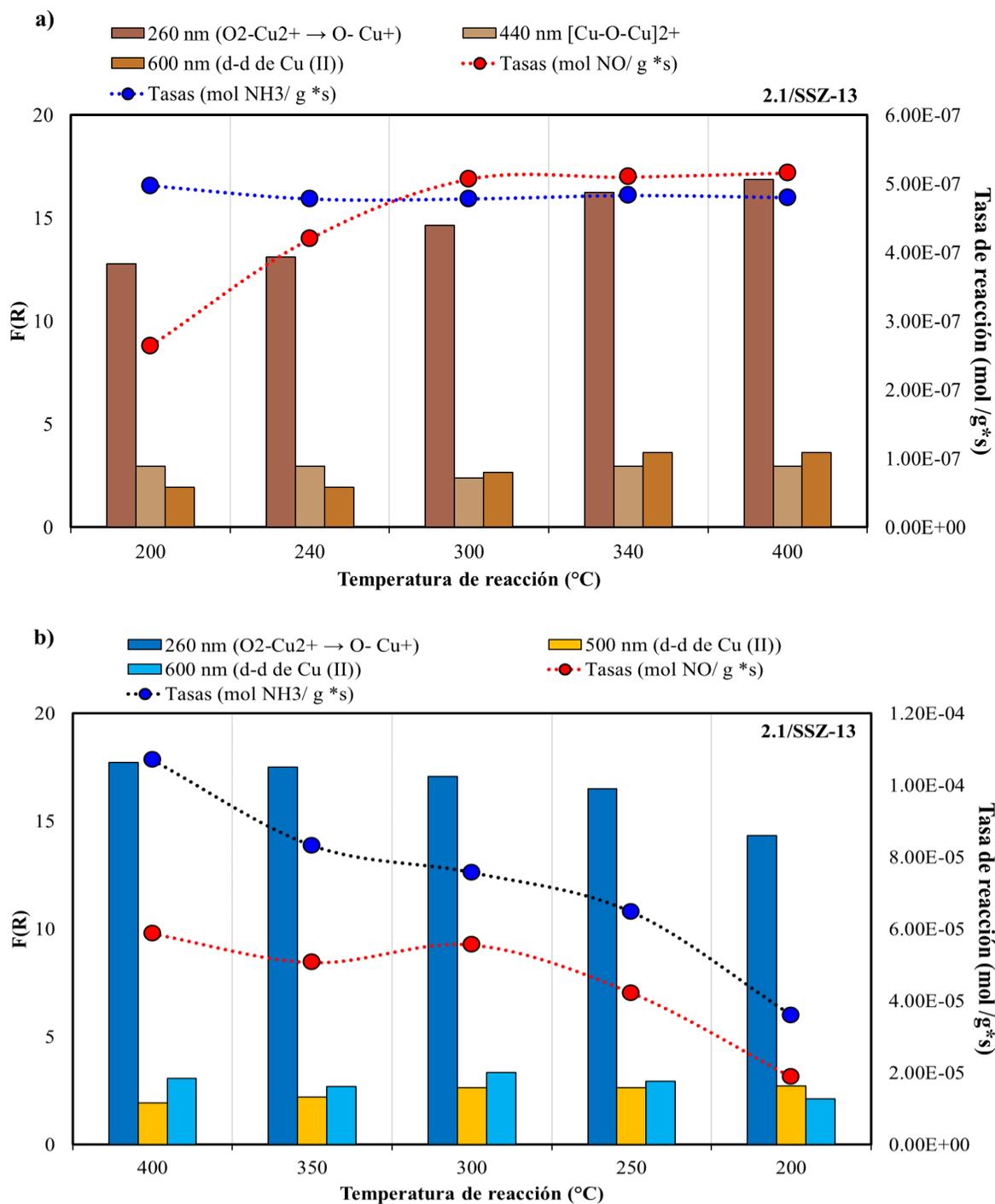




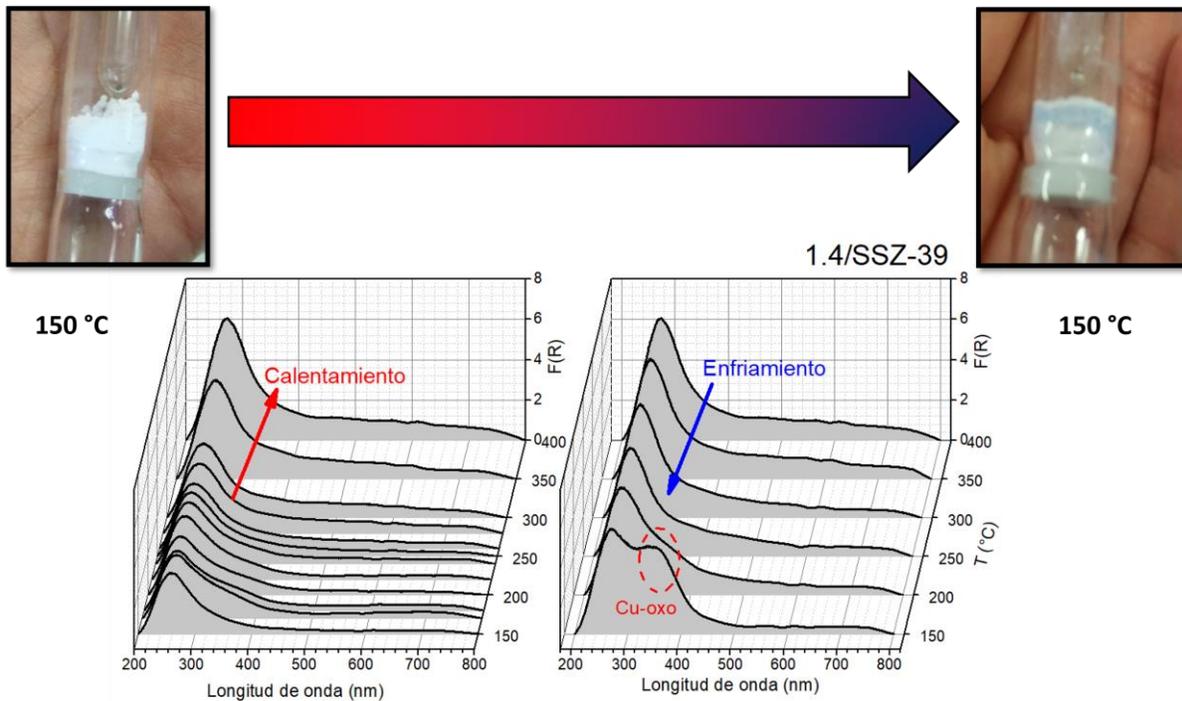
**Figura 34.** Relación entre la tasa de reacción de RCS con la intensidad UV-Vis de distintas transiciones en unidades Kubelka-Munk para 1.2/SSZ-13, a) calentamiento y b) enfriamiento.



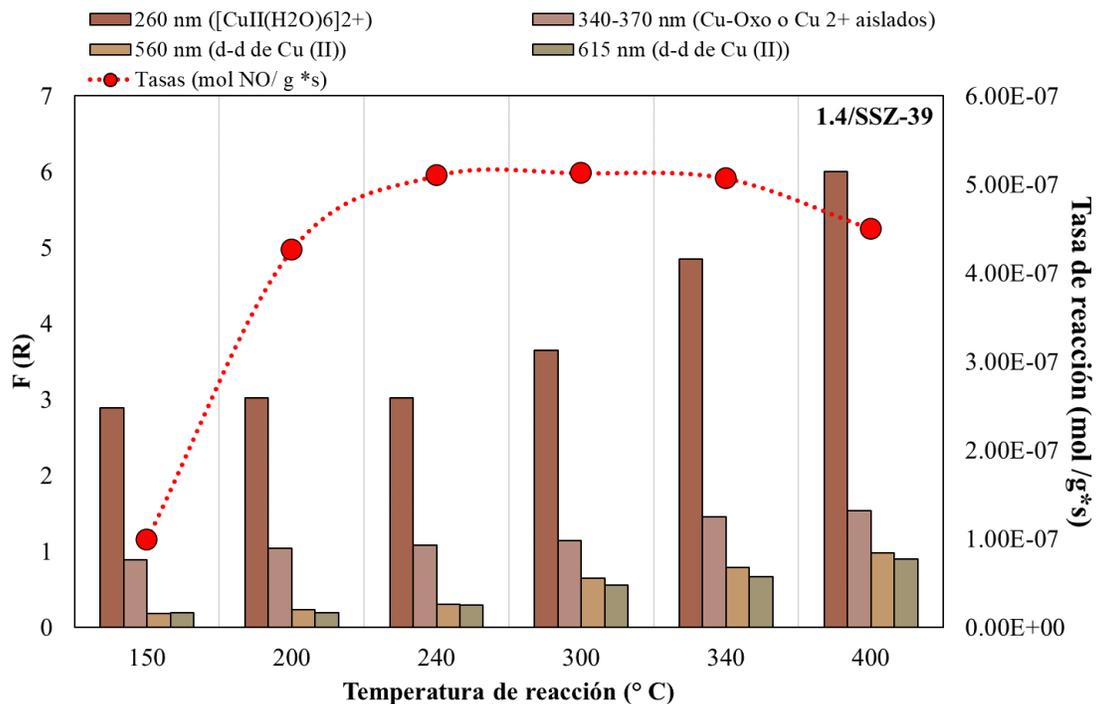
**Figura 35.** Espectros in situ durante reacción de RCS-NO con  $NH_3$  para 2.1/SSZ-13.



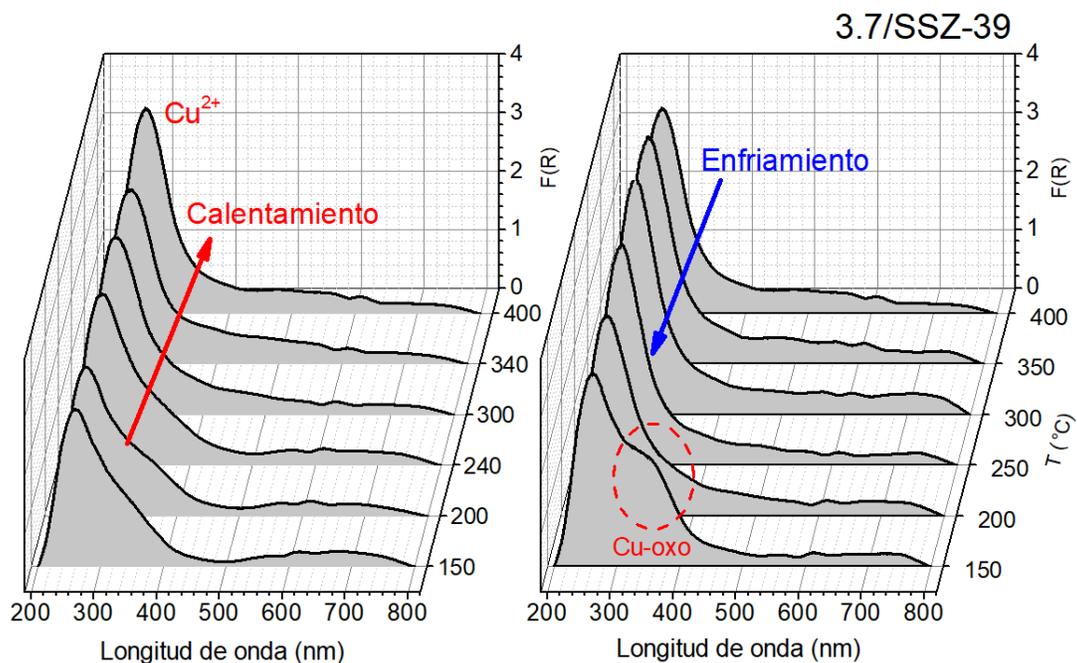
**Figura 36.** Relación entre la tasa de reacción de RCS por gramo con la intensidad UV-Vis de distintas transiciones en unidades Kubelka-Munk para 2.1/SSZ-13, a) calentamiento y b) enfriamiento.



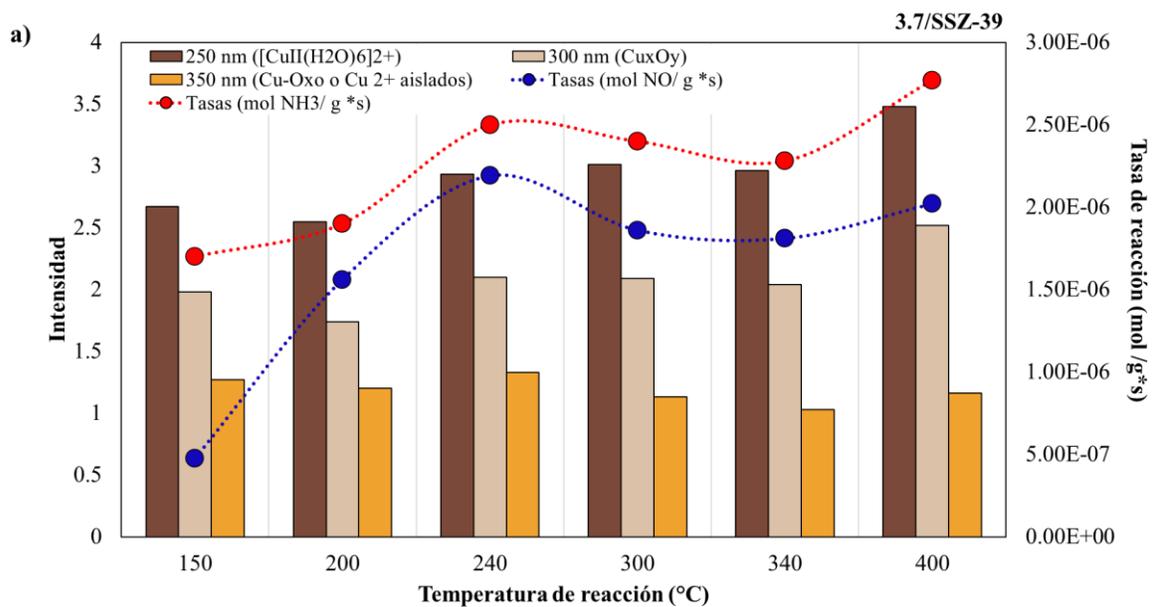
**Figura 37.** Espectros in situ durante reacción de RCS-NO con  $\text{NH}_3$  para 1.4/SSZ-39.

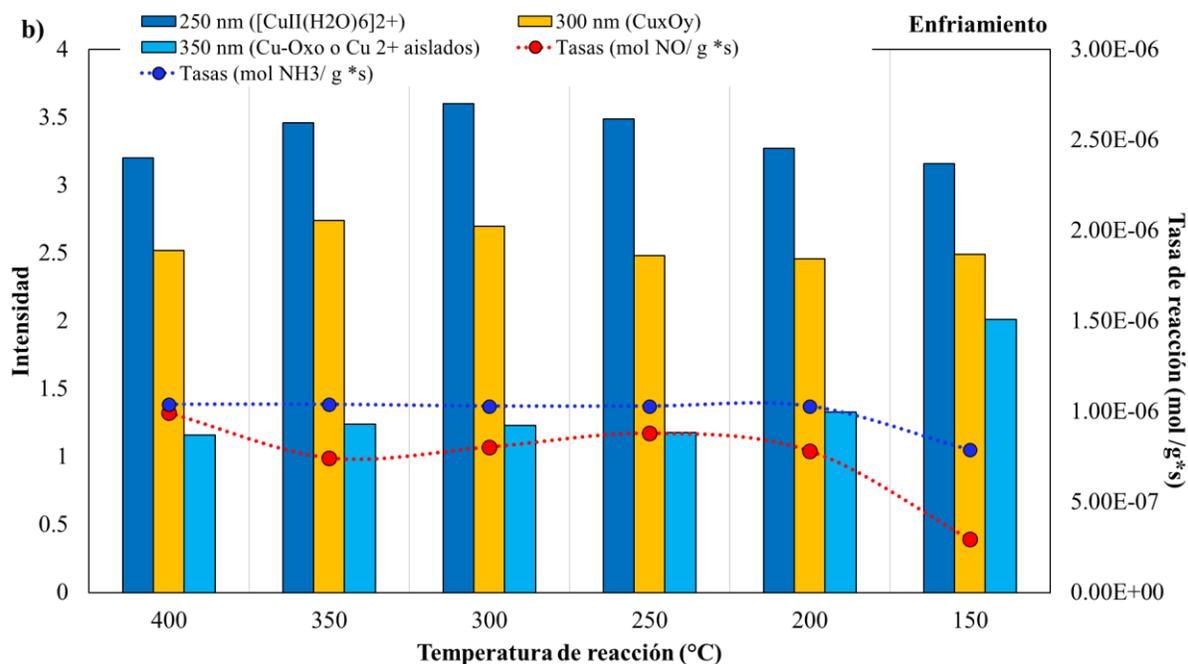


**Figura 38.** Relación entre la tasa de reacción de RCS por gramo con la intensidad UV-Vis de distintas transiciones en unidades Kubelka-Munk para 1.4/SSZ-39, a) calentamiento y b) enfriamiento.



**Figura 39.** Espectros in situ durante reacción de RCS-NO con  $\text{NH}_3$  para 3.7/SSZ-39.





**Figura 40.** Relación entre la tasa de reacción de RCS por gramo con la intensidad UV-Vis de distintas transiciones en unidades Kubelka-Munk para 3.7/SSZ-13, a) calentamiento y b) enfriamiento.

### 5.5.3 Efecto del contenido de Cu bajo condiciones de reacción in situ

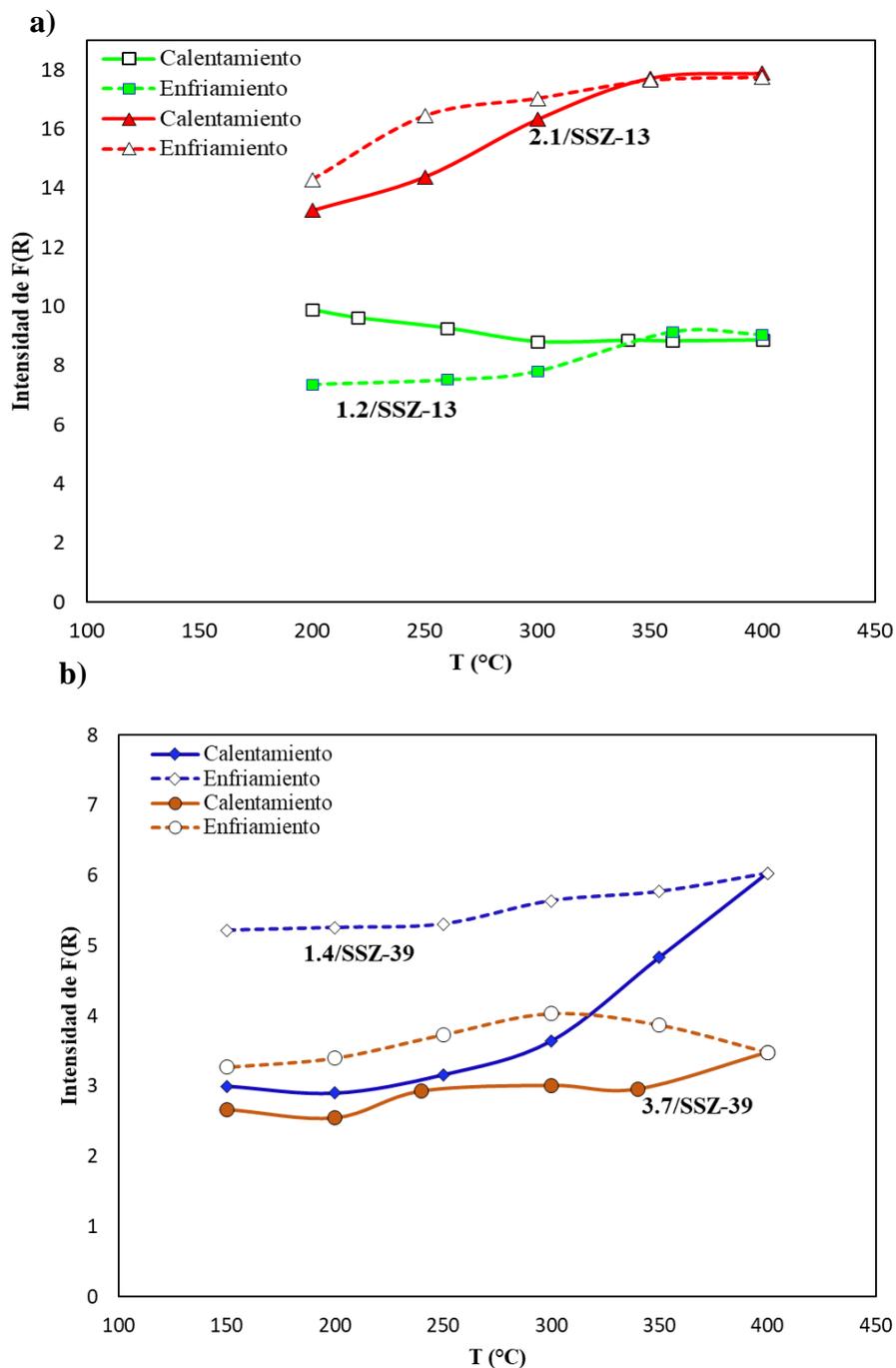
A partir de las observaciones previamente mencionadas, los catalizadores presentan diferencias significativas en especies de Cu antes, durante y al final de la reacción. Se ha mencionado en estudios previos que el aumento en intensidad en bandas de absorción indica un aumento en población de sitios. Dicho esto, se realizó un análisis de las intensidades de la LMCT alrededor de ~250 nm con el objetivo de monitorear cambios en población de sitios Cu a lo largo de la reacción. La **Figura 41** a) y b) presenta los cambios en catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39. Las líneas continuas indican el proceso de calentamiento y las punteadas indican el proceso de enfriamiento en todos los casos.

Los resultados muestran que la intensidad relativa y la posición de las señales d-d y sus subcomponentes presentan variabilidad en muestras con diferente contenido de Cu. Tal es el caso, del catalizador 1.2/SSZ-13 vs 2.1/SSZ-13, si se compara la intensidad del espectro se observa que, a mayor contenido de Cu, mayor intensidad en señales LMCT y transiciones d-d. En este caso, es el doble de la intensidad ( $18 > 8$ ). Se ha reportado en la literatura que, a niveles

más altos de intercambio iónico, también es más probable que se encuentren los dímeros de Cu (600,700 y 800 nm) [153] , además de especies de  $\text{Cu}^{2+}$  (especies activas para la RCS). Sin embargo, esto no aplica directamente para el caso de catalizadores Cu/SSZ-39. Donde esta observación no es aplicable. En este caso 1.4/SSZ-39, muestra mayor intensidad a comparación que el catalizador 3.7/SSZ-39. Esto sugiere la presencia de una distribución de sitios  $\text{Cu}^{2+}$  con un entorno local similar pero no idéntico.

Los resultados también mostraron que la intensidad de las señales en el enfriamiento es mayor que en el calentamiento solo para el catalizador 1.2/SSZ-13. Esto sugiere, que las especies de Cu en el enfriamiento han sufrido una reestructuración en el catalizador, la cual no es reversible a baja temperatura. Esta misma observación no ocurre con los demás catalizadores. Donde, en todos los casos, el calentamiento y enfriamiento coinciden en presentar mayor intensidad, indicando mayor distribución de sitios Cu al enfriarse.

Es importante considerar que, las señales no pueden ser asignadas a un solo motivo estructural o un solo tipo de especies de Cu y no es posible dar una evaluación precisa de las especies Cu-oxo formadas en estas condiciones. No obstante, los resultados aquí mostrados indican claramente una interacción entre la mezcla de reacción y la coordinación del Cu.



**Figura 41** . Intensidad vs temperatura de reacción para a) Cu/SSZ-13 y b) Cu/SSZ-39. Las líneas punteadas corresponden al enfriamiento de la reacción. La intensidad fue obtenida en la señal de LMCT alrededor de 240 -260 nm, el punto máximo en todos los espectros.

Además, bajo pruebas de reacción los catalizadores mostraron cambios en color. Inicialmente presentaron un color blanco y una vez realizada la reacción mostraron un cambio de color similar al azul. Al exponerlo finalmente, al aire adoptó el color blanco que originalmente tenía. Reportes previos hechos por Gao et al. han propuesto que dicho color se debe a las especies activas de cobre en la oxidación de NO, los cuales son probablemente dímeros de iones de Cu que se empiezan a formar en las muestras en relaciones Cu/Al mayor que 0.3. Esto, debido a que la estructura CHA/AEI puede acomodar un dímero de cobre (P. ej. un di cobre con puente de oxígeno o con doble puente de oxígeno). Gao reportó que muestras de  $\text{Cu/Al} > 0.4$  muestran buena oxidación de NO presentando un color azul oscuro con la activación con  $\text{O}_2$ , mientras que las inertes permanecieron color azul blanquecino. Cuando pierde este color es cuando se hidrata en presencia de humedad.

## 6. Conclusiones

- Las características estructurales propias de las zeolitas de poro pequeño SSZ-13 y SSZ-39 como son el área superficial, el volumen de poro en combinación con el Cu produjeron catalizadores que son activos en todo el intervalo de temperatura (150 -600 °C). La inserción de Cu en la red zeolítica mostró que la tasa de reacción por gramo incrementó linealmente con el aumento de Cu hasta 2.5%Cu en SSZ-13 y 3.7%Cu en SSZ-39. Esto muestra que los sitios Cu son los sitios disponibles para llevar a cabo la reacción de RCS.
- Las energías de activación calculadas para catalizadores Cu/SSZ-13 se encuentran dentro del intervalo 31 a 64 kJ/mol para Cu/SSZ-13 y de 86 a 100 kJ/mol para Cu/SSZ-39. Esto se debe primordialmente a diferencias en topología y conectividad entre las zeolitas.
- Los resultados de la reacción de NO revelaron que el catalizador 3.7/SSZ-39 logró una conversión de NO hasta los 450 °C, en contraste con el catalizador 2.5/SSZ-13 que alcanzó esta conversión a 400 °C. Este comportamiento se atribuye a la influencia de la estructura de la SSZ-39 y su interacción con los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cu}^+$  durante el proceso de intercambio iónico.
- Los bajos valores obtenidos de energía de activación para la reacción RCS-NO fueron consecuencia del control por transporte de masa intrapartícula. Los resultados del módulo de Weisz-Prater indicaron que hay limitaciones a la transferencia de masa intrapartícula en función del contenido de Cu y temperatura. Para contenidos bajos de Cu (menores a 1.5 %) y a 150 °C, no hay limitaciones al transporte intrapartícula. Al aumentar la temperatura aumenta las limitaciones de transferencia de masa.
- La existencia del efecto de compensación se determinó por primera vez para en la RCS-NO con  $\text{NH}_3$  catalizado por Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39. De acuerdo con nuestro análisis de datos la presencia del efecto de compensación como resultado de cambios en la

estructura sugiere que un intermediario similar puede controlar la velocidad de la reacción.

- Las reacciones de oxidación de  $\text{NH}_3$  mostraron que los catalizadores Cu/SSZ-39 presentaron sitios de Brönsted a altas temperaturas que le proporcionaron mayor actividad catalítica en la oxidación de  $\text{NH}_3$  que los Cu/SSZ-13. Estos sitios pueden ser los responsables de actividad catalítica de reducción de NO a alta temperatura. ( mayor que 400 °C).
- Los resultados de las pruebas de reacción y el análisis termodinámico demostraron que los catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39 exhiben una selectividad en la oxidación del  $\text{NH}_3$  que favorece la producción de  $\text{N}_2$  en lugar de NO.
- Los resultados de desorción de  $\text{NH}_3$  mostraron que al introducir Cu en las zeolitas SSZ-13 y SSZ-39 aumenta la cantidad adsorbida de  $\text{NH}_3$ . Por otro lado, se encontró que las principales especies  $\text{NH}_3/\text{Cu}$  son del tipo complejos  $(\text{Cu} [(\text{NH}_3)_4]^{2+})$  que prevalecen a temperaturas medias (150-300 °C) en Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39 bajo condiciones oxidantes sugiriendo que son las mismas especies.
- El uso de UV-Vis-DRS in situ reveló transformaciones sustanciales en la estructura de los sitios de Cu a medida que la temperatura aumenta. Esto concuerda con los ciclos de histéresis, donde las discrepancias entre el enfriamiento catalítico y las pruebas de calentamiento se derivan del aumento o disminución en la concentración de especies de Cu, incluyendo  $\text{Cu}^{2+}$  y complejos de Cu. Estos cambios están vinculados a las modificaciones en las transiciones electrónicas y en las coordinaciones de los complejos de cobre, los cuales son sensibles a la tasa de reacción de NO y las variaciones de temperatura. Este fenómeno está en conexión con la descomposición de complejos acuosos y la interacción metal-ligando. Para obtener una comprensión más completa del comportamiento del cobre, podría ser útil complementar estos resultados con técnicas espectroscópicas adicionales como la espectroscopia Raman o la resonancia paramagnética electrónica.

- Se encontró que la actividad catalítica de reducción de NO a bajas temperaturas correlaciona especies diméricas de Cu determinadas por DR-UV-vis in situ, y a temperaturas mayores a 250 °C, las especies activas parecen ser los Cu<sup>2+</sup>. Se observaron complejos de Cu a 333 nm a 150 °C en catalizadores Cu/SSZ-39, sin importar el contenido de Cu en cada uno. Estas especies no mostraron relación alguna con la actividad catalítica, se proponen como especies espectadoras para la reacción de RCS.

## 7. Perspectivas

- Emplear técnicas complementarias como espectroscopia de Raman y EPR con el objetivo de dilucidar las especies de Cu participantes en la reacción de RCS- NO con  $\text{NH}_3$ .
- Realizar pruebas de espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) para investigar a fondo la influencia de los parámetros de reacción y la especiación de Cu durante reacción.
- Proponer un modelo cinético que describa el efecto Gaviota en todo el intervalo de temperatura.
- Determinar la  $D_e$  y sus implicaciones en la actividad catalítica de zeolitas de poro pequeño con Cu.

## 8. Referencias

- [1] A.M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C.H.F. Peden, J. Szanyi, Recent advances in automotive catalysis for NO<sub>x</sub> emission control by small-pore microporous materials, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7371–7405. <https://doi.org/10.1039/C5CS00108K>.
- [2] J.M. Fedeyko, H.-Y. Chen, T.H. Ballinger, E.C. Weigert, H.-L. Chang, J.P. Cox, P.J. Andersen, Development of Thermally Durable Cu/SCR catalysts, *Diesel Exhaust Emission Control*, 2009. (2009) 367–373. <https://doi.org/10.4271/2009-01-0899>.
- [3] M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann, Urea-SCR: a promising technique to reduce NO<sub>x</sub> emissions from automotive diesel engines, *Catal Today*. 59 (2000) 335–345. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00299-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00299-6).
- [4] M. Kleemann, M. Elsener, M. Koebel, A. Wokaun, Hydrolysis of Isocyanic Acid on SCR Catalysts, (2000). <https://doi.org/10.1021/ie9906161>.
- [5] H.L. Fang, H.F.M. DaCosta, Urea thermolysis and NO<sub>x</sub> reduction with and without SCR catalysts, *Appl Catal B*. 46 (2003) 17–34. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00177-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00177-2).
- [6] Ronald M. Heck Robert J. Farrauto with Suresh T. Gulati, *Catalytic air pollution control*, 1994. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(94\)85006-2](https://doi.org/10.1016/0926-3373(94)85006-2).
- [7] I. Nova, E. Tronconi, Urea-SCR Technology for deNO<sub>x</sub> After Treatment of Diesel Exhausts, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-8071-7>.
- [8] M. Iwasaki, H. Shinjoh, A comparative study of “standard”, “fast” and “nO<sub>2</sub>” SCR reactions over Fe/zeolite catalyst, *Appl Catal A Gen*. 390 (2010) 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.09.034>.
- [9] S.Y. Joshi, A. Kumar, J. Luo, K. Kamasamudram, N.W. Currier, A. Yezerets, New insights into the mechanism of NH<sub>3</sub>-SCR over Cu- and Fe-zeolite catalyst: Apparent negative activation energy at high temperature and catalyst unit design consequences, *Appl Catal B*. 226 (2018) 565–574. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.076>.

- [10] F. Gao, J.H. Kwak, J. Szanyi, C.H.F. Peden, Current Understanding of Cu-Exchanged Chabazite Molecular Sieves for Use as Commercial Diesel Engine DeNO<sub>x</sub> Catalysts, *Top Catal.* 56 (2013) 1441–1459. <https://doi.org/10.2800/51626>.
- [11] B. Guan, R. Zhan, H. Lin, Z. Huang, Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> from diesel engine exhaust, *Appl Therm Eng.* 66 (2014) 395–414. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.02.021>.
- [12] S.J. Schmiege, S.H. Oh, C.H. Kim, D.B. Brown, J.H. Lee, C.H.F. Peden, D.H. Kim, Thermal durability of Cu-CHA NH<sub>3</sub>-SCR catalysts for diesel NO<sub>x</sub> reduction, *Catal Today.* 184 (2012) 252–261. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.034>.
- [13] J. Girard, R. Snow, G. Cavataio, C. Lambert, The Influence of Ammonia to NO<sub>x</sub> Ratio on SCR Performance, *SAE Technical Paper Series.* 1 (2007). <https://doi.org/10.4271/2007-01-1581>.
- [14] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, The State of the Art in Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by Ammonia Using Metal-Exchanged Zeolite Catalysts, *Catalysis Reviews.* 50 (2008) 492–531. <https://doi.org/10.1080/01614940802480122>.
- [15] S.Y. Joshi, A. Kumar, J. Luo, K. Kamasamudram, N.W. Currier, A. Yezerets, Combined experimental and kinetic modeling study of the bi-modal NO<sub>x</sub> conversion profile on commercial Cu-SAPO-34 catalyst under standard SCR conditions, *Appl Catal B.* 165 (2015) 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.060>.
- [16] M. Moreno González, Caracterización de catalizadores de cobre utilizados en la reacción de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno utilizando técnicas de resonancia magnética, Universidad Politécnica de Valencia, 2011.
- [17] J. Li, H. Chang, L. Ma, J. Hao, R.T. Yang, Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over metal oxide and zeolite catalysts-A review, in: *Catal Today*, Elsevier, 2011: pp. 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.034>.
- [18] M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S.I. Mikuriya, S. Kagawa, Copper(II) Ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct and continuous decomposition of nitrogen monoxide, *Journal of the Chemical Society - Series Chemical Communications.* (1986) 1272–1273. <https://doi.org/10.1039/C39860001272>.

- [19] C.T. Goralski, W.F. Schneider, Analysis of the thermodynamic feasibility of NO<sub>x</sub> decomposition catalysis to meet next generation vehicle NO<sub>x</sub> emissions standards, *Appl Catal B*. 37 (2002) 263–277. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00317-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00317-4).
- [20] J.W. Byrne, J.M. Chen, B.K. Speronello, Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> using zeolitic catalysts for high temperature applications, *Catal Today*. 13 (1992) 33–42. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(92\)80185-P](https://doi.org/10.1016/0920-5861(92)80185-P).
- [21] J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey, Automotive catalytic converters: Current status and some perspectives, *Catal Today*. 77 (2003) 419–449. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00384-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00384-X).
- [22] R.T. Yang, R.Q. Long, Catalytic performance of Fe-ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia, *J Catal*. 188 (2001) 332–339. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2674>.
- [23] R.Q. Long, R.T. Yang, Fe-ZSM-5 for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>: A comparative study of different preparation techniques, *Catal Letters*. 74 (2001) 201–205. <https://doi.org/10.1023/A:1016670217673>.
- [24] C.H.F. Peden, J.H. Kwak, S.D. Burton, R.G. Tonkyn, D.H. Kim, J.-H. Lee, H.-W. Jen, G. Cavataio, Y. Cheng, C.K. Lambert, Possible origin of improved high temperature performance of hydrothermally aged Cu/beta zeolite catalysts, *Catal Today*. 184 (2012) 245–251. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2011.11.008>.
- [25] R.R.R. Blakeman, Philip G., M.Burkholder, Eric, Chen Hai-Ying, Collier, Jillian E., Fedeyko Joseph M., Jobson, Hoi, The role of pore size on the thermal stability of zeolite supported Cu SCR catalysts, *Catal Today*. 231 (2014) 56–63. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2013.10.047>.
- [26] N. Wilken, R. Nedyalkova, K. Kamasamudram, J. Li, N.W. Currier, R. Vedaiyan, A. Yezerets, L. Olsson, Investigation of the effect of accelerated hydrothermal aging on the Cu sites in a Cu-BEA catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR applications, *Top Catal*. 56 (2013) 317–322. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-9973-9>.

- [27] A. Corma, V. Fornés, E. Palomares, Selective catalytic reduction of NO(x) on Cu-beta zeolites, *Appl Catal B*. 11 (1997) 233–242. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(96\)00042-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(96)00042-2).
- [28] A. Martínez-Hernández, G.A. Fuentes, S.A. Gómez, Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> using Co-ZSM5 and Co-MOR as catalysts: A model to account for the irreversible deactivation promoted by H<sub>2</sub>O, *Appl Catal B*. 166–167 (2015) 465–474. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.059>.
- [29] K.C.C. Kharas, H.J. Robota, D.J. Liu, Deactivation in Cu-ZSM-5 lean-burn catalysts, *Appl Catal B*. 2 (1993) 225–237. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(93\)80050-N](https://doi.org/10.1016/0926-3373(93)80050-N).
- [30] J.H. Kwak, R.G. Tonkyn, D.H. Kim, J. Szanyi, C.H.F. Peden, Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>, *J Catal*. 275 (2010) 187–190. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.07.031>.
- [31] M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, Synthesis strategies for preparing useful small pore zeolites and zeotypes for gas separations and catalysis, *Chemistry of Materials*. 26 (2014) 246–258. <https://doi.org/10.1021/cm4015095>.
- [32] Q. Ye, L. Wang, R.T. Yang, Activity, propene poisoning resistance and hydrothermal stability of copper exchanged chabazite-like zeolite catalysts for SCR of NO with ammonia in comparison to Cu/ZSM-5, *Appl Catal A Gen*. 427–428 (2012) 24–34. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.026>.
- [33] D.W. Fickel, E. D’Addio, J.A. Lauterbach, R.F. Lobo, The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites, *Appl Catal B*. 102 (2011) 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.022>.
- [34] F. Gao, E.D. Walter, N.M. Washton, J. Szanyi, C.H.F. Peden, Synthesis and evaluation of Cu-SAPO-34 catalysts for ammonia selective catalytic reduction. 1. Aqueous solution ion exchange, *ACS Catal*. 3 (2013) 2083–2093. <https://doi.org/10.1021/cs4004672>.
- [35] Building scheme for AEI and CHA 1. Periodic Building Unit-2. Connection mode-3. Projections of the unit cell content 4. Channels and/or cages-5. Supplementary information, n.d. <http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/AEI.pdf> (accessed August 8, 2018).

- [36] I.Z. Association, CHA: Framework Type, Europa.Iza-Structure.Org. (2007). <http://america.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=CHA> (accessed October 9, 2017).
- [37] I.Z. Association, AEI: Framework Type, (n.d.). <http://america.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=AEI> (accessed March 20, 2018).
- [38] Stacey I. Zones, Zeolite SSZ-13 and Its Method of Preparation, 4,544,538, 1985.
- [39] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, Elsevier. (2001) 13. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81382-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81382-2).
- [40] P. Bosch, S. Bulbulian, M.T. Olguin, Zeolitas naturales: características, propiedades y usos., 1st ed., Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, 2011.
- [41] V.A. Hernandez-Salgado, Evaluación de la distribución de tamaño de poro por curvas diferenciales de adsorción de zeolitas tipo clinoptilolita, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2016.
- [42] J.D. Albarracin-Caballero, I. Khurana, J.R. Di Iorio, A.J. Shih, J.E. Schmidt, M. Dusselier, M.E. Davis, A. Yezerets, J.T. Miller, F.H. Ribeiro, R. Gounder, Structural and kinetic changes to small-pore Cu-zeolites after hydrothermal aging treatments and selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia, *React. Chem. Eng.* 2 (2017) 168–179. <https://doi.org/10.1039/C6RE00198J>.
- [43] I.Z. Association, AEI: Framework Type, Europa.Iza-Structure.Org. (2007). <http://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=AEI> (accessed August 8, 2018).
- [44] Bull Ivor, Moini Ahmad, Koermer Stephen Gerald, Patchett Allan Joseph, Jaglowski Michael William, Roth Stanley, 704-07704475, US 7.704,475 B2, 2010.
- [45] I. Bull, W.-M. Xue, P. Burk, R.S. Boorse, W.M. Jaglowski, G.S. Koermer, A. Moini, J.A. Patchett, J.C. Dettling, M.T. Caudle, B.C. Llc, Copper CHA zeolite catalysts, US 7,601,662 B2, 2009. [https://www-google-com.proxy.library.uu.nl/patents/US7601662%5Cnhttp://files/1014/Bull et al. - 2008 - Copper CHA zeolite catalysts.html](https://www-google-com.proxy.library.uu.nl/patents/US7601662%5Cnhttp://files/1014/Bull%20et%20al.%20-%202008%20-%20Copper%20CHA%20zeolite%20catalysts.html).

- [46] P.J. Andersen, J.E. Bailie, L. CASCI John, H.-Y. Chen, J.M. Fedeyko, S. Foo, Rodney, Ko, R. Rajaram, Raj, Transition Metal/Zeolite SCR Catalysts, WO 2008/132452, 2008.
- [47] M. Moliner, C. Franch, E. Palomares, M. Grill, A. Corma, Cu-SSZ-39, an active and hydrothermally stable catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>, *Chemical Communications*. 48 (2012) 8264. <https://doi.org/10.1039/c2cc33992g>.
- [48] N. Martín, P.N.R. Vennestrøm, J.R. Thøgersen, M. Moliner, A. Corma, Iron-Containing SSZ-39 (AEI) Zeolite: An Active and Stable High-Temperature NH<sub>3</sub>-SCR Catalyst, *ChemCatChem*. 9 (2017) 1754–1757. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601627>.
- [49] S. Han, Q. Ye, S. Cheng, T. Kang, H. Dai, Effect of the hydrothermal aging temperature and Cu/Al ratio on the hydrothermal stability of CuSSZ-13 catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR, *Catal Sci Technol*. 7 (2017) 703–717. <https://doi.org/10.1039/c6cy02555b>.
- [50] L. Ma, Y. Cheng, G. Cavataio, R.W. McCabe, L. Fu, J. Li, Characterization of commercial Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts with hydrothermal treatment for NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> in diesel exhaust, *Chemical Engineering Journal*. 225 (2013) 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.078>.
- [51] Y.J. Kim, J.K. Lee, K.M. Min, S.B. Hong, I.S. Nam, B.K. Cho, Hydrothermal stability of Cu-SSZ13 for reducing NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>, *J Catal*. 311 (2014) 447–457. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.12.012>.
- [52] S.I.Z. Susan T. Evans, Gregory S. Lee, Yumi Nakagawa, Zeolite SSZ-39, Us5958370 a. (1999). <http://www.google.com/patents/US5958370>.
- [53] M. Moliner, C. Franch, E. Palomares, A. Corma, P.N.R. Vennestrøm, M. Grill, Kustov Arkady, J. Thogersen, System for the purification of exhaust gas from an internal combustion engine, 9,855,528, 2018.
- [54] D.G. Araiza, Bimetallic Copper- based Catalysts supported on Well- Shaped Ceria for Methanol -Involving reactions., Universidad Autónoma de México, 2021. [https://amyd.quimica.unam.mx/pluginfile.php/4025/mod\\_resource/content/10/Analisis\\_Dimensional.pdf](https://amyd.quimica.unam.mx/pluginfile.php/4025/mod_resource/content/10/Analisis_Dimensional.pdf).

- [55] M. Moreno-González, R. Millán, P. Concepción, T. Blasco, M. Boronat, Spectroscopic Evidence and Density Functional Theory (DFT) Analysis of Low-Temperature Oxidation of Cu<sup>+</sup> to Cu<sup>2+</sup>+NO<sub>x</sub> in Cu-CHA Catalysts: Implications for the SCR-NO<sub>x</sub> Reaction Mechanism, *ACS Catal.* 9 (2019) 2725–2738. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04717>.
- [56] D.W. Fickel, R.F. Lobo, Copper coordination in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-16 investigated by variable-temperature XRD, *Journal of Physical Chemistry C.* 114 (2010) 1633–1640. <https://doi.org/10.1021/jp9105025>.
- [57] F. Gao, E.D. Walter, E.M. Karp, J. Luo, R.G. Tonkyn, J.H. Kwak, J. Szanyi, C.H.F. Peden, Structure-activity relationships in NH<sub>3</sub>-SCR over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies, *J Catal.* 300 (2013) 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.020>.
- [58] T. Günter, H.W.P. Carvalho, D.E. Doronkin, T. Sheppard, P. Glatzel, A.J. Atkins, J. Rudolph, C.R. Jacob, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, Structural snapshots of the SCR reaction mechanism on Cu-SSZ-13., *Chem Commun (Camb).* 51 (2015) 9227–30. <https://doi.org/10.1039/c5cc01758k>.
- [59] F. Gao, E.D. Walter, N.M. Washton, J. Szanyi, C.H.F. Peden, Synthesis and evaluation of Cu/SAPO-34 catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR 2: Solid-state ion exchange and one-pot synthesis, *Appl Catal B.* 162 (2015) 501–514. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.029>.
- [60] F. Gao, N.M. Washton, Y. Wang, M. Kollár, J. Szanyi, C.H.F. Peden, Effects of Si/Al ratio on Cu/SSZ-13 NH<sub>3</sub>-SCR catalysts: Implications for the active Cu species and the roles of Brønsted acidity, *J Catal.* 331 (2015) 25–38. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.08.004>.
- [61] T.D. Pham, Q. Liu, R.F. Lobo, Carbon dioxide and nitrogen adsorption on cation-exchanged SSZ-13 zeolites, *Langmuir.* 29 (2013) 832–839. <https://doi.org/10.1021/la304138z>.

- [62] B. Ipek, R.F. Lobo, Catalytic conversion of methane to methanol on Cu-SSZ-13 using N<sub>2</sub>O as oxidant, *Chemical Communications*. 52 (2016) 13401–13404. <https://doi.org/10.1039/c6cc07893a>.
- [63] A. Martinez Hernandez, *Actividad y desactivación de Cu-ZSM5 en la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> en presencia de H<sub>2</sub>O*, Universidad Autonoma Metropolitana Iztapalapa, 1997.
- [64] S.A. Gómez, *Análisis de la simetria de Cu<sup>2+</sup> en Cu-ZSM-5 durante la reducción selectiva de NO<sub>x</sub>*, (2007).
- [65] J.C. López-Curiel, *Chabazita natural como trampa pasiva de NO para el control de emisiones durante el encendido en frío de motores Diesel*, Universidad Autoónoma Metropolitana, 2021.
- [66] J. Dědeček, B. Wichterlová, Role of hydrated Cu ion complexes and aluminum distribution in the framework on the Cu ion siting in ZSM-5, *Journal of Physical Chemistry B*. 101 (1997) 10233–10240. <https://doi.org/10.1021/jp971776y>.
- [67] I.H. Bahar Ipek, Matthew J. Wulfers, Hacksung Kim, Florian Göttl, and R.F.L. Joseph P. Smith, Karl S. Booksh, Craig M. Brown, Formation of [Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> and [Cu<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup> toward C–H Bond Activation in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-39, *ACS Catal.* 7 (2017) 4291–4303. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acscatal.6b03005> (accessed May 27, 2018).
- [68] S.I. Zones, Y. Nakagawa, S.T. Evans, G. S. Lee, *Zeolite SSZ-39*, 5,958,370, 1999.
- [69] I.Z. Association, AEI: XRD Pattern, (n.d.). [http://america.iza-structure.org/IZA-SC/pow\\_pat.php?STC=AEI&ID=AEI\\_0](http://america.iza-structure.org/IZA-SC/pow_pat.php?STC=AEI&ID=AEI_0) (accessed May 20, 2018).
- [70] I.Z. Association, CHA: XRD Pattern, (n.d.). [http://america.iza-structure.org/IZA-SC/pow\\_pat.php?STC=CHA&ID=CHA\\_0](http://america.iza-structure.org/IZA-SC/pow_pat.php?STC=CHA&ID=CHA_0) (accessed October 29, 2017).
- [71] L. Wang, J.R. Gaudet, W. Li, D. Weng, Migration of Cu species in Cu/SAPO-34 during hydrothermal aging, *J Catal.* 306 (2013) 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.010>.
- [72] T. Zhang, F. Qiu, H. Chang, X. Li, J. Li, Identification of active sites and reaction mechanism on low-temperature SCR activity over Cu-SSZ-13 catalysts prepared by

- different methods, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 6294–6304. <https://doi.org/10.1039/C6CY00737F>.
- [73] S. Proding, M.A. Derewinski, Y. Wang, N.M. Washton, E.D. Walter, J. Szanyi, F. Gao, Y. Wang, C.H.F. Peden, Sub-micron Cu/SSZ-13: Synthesis and application as selective catalytic reduction (SCR) catalysts, *Appl Catal B.* 201 (2017) 461–469. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.053>.
- [74] N. Martín, Z. Li, J. Martínez-Triguero, J. Yu, M. Moliner, A. Corma, Nanocrystalline SSZ-39 zeolite as an efficient catalyst for the methanol-to-olefin (MTO) process, *Chemical Communications.* 52 (2016) 6072–6075. <https://doi.org/10.1039/c5cc09719c>.
- [75] S. Proding, M.A. Derewinski, Y. Wang, N.M. Washton, Supporting Information: SUB-MICRON CU / SSZ-13 : SYNTHESIS AND APPLICATION AS SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION ( SCR ) CATALYSTS, (n.d.) 1–11.
- [76] Zeolite-SSZ-13 – 中触媒新材料股份有限公司, (n.d.). <https://www.china-catalyst.com/zeolite-ssz-13/> (accessed July 11, 2023).
- [77] Zeolite-SSZ-39 – 中触媒新材料股份有限公司, (n.d.). <https://www.china-catalyst.com/zeolite-ssz-39/> (accessed July 11, 2023).
- [78] H. Liu, M. Shen, C. Wang, J. Wang, J. Wang, G. Shen, Revealing the effect of crystal size on the high-temperature hydrothermal stability of Cu/SSZ-13 NH<sub>3</sub>-SCR catalysts, *Catal Sci Technol.* 13 (2023) 3579–3589. <https://doi.org/10.1039/d3cy00162h>.
- [79] B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H. de Boer, Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation, *J Catal.* 3 (1964) 32–37. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(64\)90089-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(64)90089-2).
- [80] M.M. Dubinin, Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores, in: Elsevier, 1975: pp. 1–70. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-571809-7.50006-1>.
- [81] A. Gil, Analysis of the Micropore Structure of Various Microporous Materials from Nitrogen Adsorption at 77 K, *Adsorption.* 4 (1998) 197–206. <https://doi.org/10.1023/a:1008821430432>.

- [82] K. Nakai, J. Sonoda, M. Yoshida, M. Hakuman, H. Naono, High resolution adsorption isotherms of N<sub>2</sub> and Ar for nonporous silicas and MFI zeolites, in: *Adsorption*, 2007: pp. 351–356. <https://doi.org/10.1007/s10450-007-9071-z>.
- [83] D.L. Bhering, A. Ramírez-Solís, C.J.A. Mota, A density functional theory based approach to extraframework aluminum species in zeolites, *Journal of Physical Chemistry B*. 107 (2003) 4342–4347. <https://doi.org/10.1021/jp022331z>.
- [84] S. Li, A. Zheng, Y. Su, H. Fang, W. Shen, Z. Yu, L. Chen, F. Deng, Extra-framework aluminium species in hydrated faujasite zeolite as investigated by two-dimensional solid-state NMR spectroscopy and theoretical calculations, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 12 (2010) 3895–3903. <https://doi.org/10.1039/b915401a>.
- [85] H.-Y. Chen, Z. Wei, M. Kollar, F. Gao, Y. Wang, J. Szanyi, C.H.F. Peden, A comparative study of N<sub>2</sub>O formation during the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> on zeolite supported Cu catalysts, *J Catal*. 329 (2015) 490–498. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.016>.
- [86] F. Gao, E.D. Walter, E.M. Karp, J. Luo, R.G. Tonkyn, J.H. Kwak, J. Szanyi, C.H.F. Peden, Structure–activity relationships in NH<sub>3</sub>-SCR over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies, *J Catal*. 300 (2013) 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.020>.
- [87] J. Wang, H. Zhao, G. Haller, Y. Li, Recent advances in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> on Cu-Chabazite catalysts, *Appl Catal B*. 202 (2017) 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.024>.
- [88] W.C. Reynolds, The element potential method for chemical equilibrium analysis: Implementatino of the Interactive Program STANJAN v3, Technical Rept. (1986) 1–49.
- [89] D. Dandy, Equilibrium Calculator, (n.d.). <http://navier.engr.colostate.edu/> (accessed February 23, 2023).
- [90] Koretsky: Engineering and Chemical Thermodynamics - Student Companion Site, (n.d.). <https://bcs.wiley.com/he-bcs/Books?action=index&itemId=0471385867&itemTypeId=BKS&bcsId=1793> (accessed July 1, 2023).

- [91] F. Gao, E.D. Walter, M. Kollar, Y. Wang, J. Szanyi, C.H.F. Peden, Understanding ammonia selective catalytic reduction kinetics over Cu/SSZ-13 from motion of the Cu ions, *J Catal.* 319 (2014) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.08.010>.
- [92] K. Kamasamudram, N. Currier, T. Szailer, A. Yezerets, Why Cu- and Fe-zeolite SCR catalysts behave differently at low temperatures, *SAE Int J Fuels Lubr.* 3 (2010) 664–672. <https://doi.org/10.4271/2010-01-1182>.
- [93] G. Delahay, S. Kieger, N. Tanchoux, P. Trems, B. Coq, Kinetics of the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> on a Cu-faujasite catalyst, *Appl Catal B.* 52 (2004) 251–257. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.008>.
- [94] C. Paolucci, A.A. Verma, S.A. Bates, V.F. Kispersky, J.T. Miller, R. Gounder, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, W.F. Schneider, Isolation of the Copper Redox Steps in the Standard Selective Catalytic Reduction on Cu-SSZ-13, *Angewandte Chemie International Edition.* 53 (2014) 11828–11833. <https://doi.org/10.1002/anie.201407030>.
- [95] J.H. Kwak, D. Tran, J. Szanyi, C.H.F. Peden, J.H. Lee, The effect of copper loading on the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over Cu-SSZ-13, *Catal Letters.* 142 (2012) 295–301. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0771-y>.
- [96] O. Levenspiel, *Ingeniería de las reacciones químicas*, 2nd ed., Editorial Reverté, 2002.
- [97] F. Gao, E.D. Walter, M. Kollar, Y. Wang, J. Szanyi, C.H.F. Peden, Understanding ammonia selective catalytic reduction kinetics over Cu/SSZ-13 from motion of the Cu ions, *J Catal.* 319 (2014) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.08.010>.
- [98] J. Wang, H. Zhao, G. Haller, Y. Li, Recent advances in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> on Cu-Chabazite catalysts, *Appl Catal B.* 202 (2017) 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.024>.
- [99] J. Abdul Nasir, J. Guan, T.W. Keal, A.W. Desmoutier, Y. Lu, A.M. Beale, C.R.A. Catlow, A.A. Sokol, Influence of Solvent on Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia over Cu-CHA Zeolite, *J Am Chem Soc.* 145 (2023) 247–259. [https://doi.org/10.1021/JACS.2C09823/SUPPL\\_FILE/JA2C09823\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/JACS.2C09823/SUPPL_FILE/JA2C09823_SI_001.PDF).

- [100] P.S. Metkar, N. Salazar, R. Muncrief, V. Balakotaiah, M.P. Harold, Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> on iron zeolite monolithic catalysts: Steady-state and transient kinetics, *Appl Catal B*. 104 (2011) 110–126. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.022>.
- [101] H.S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th ed., 2006.
- [102] K. Leistner, K. Xie, A. Kumar, K. Kamasamudram, L. Olsson, Ammonia Desorption Peaks Can Be Assigned to Different Copper Sites in Cu/SSZ-13, *Catal Letters*. 147 (2017) 1882–1890. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2083-8>.
- [103] L. Olsson, K. Wijayanti, K. Leistner, A. Kumar, S.Y. Joshi, K. Kamasamudram, N.W. Currier, A. Yezerets, A multi-site kinetic model for NH<sub>3</sub>-SCR over Cu/SSZ-13, *Appl Catal B*. 174–175 (2015) 212–224. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.037>.
- [104] Y. Shan, W. Shan, X. Shi, J. Du, Y. Yu, H. He, A comparative study of the activity and hydrothermal stability of Al-rich Cu-SSZ-39 and Cu-SSZ-13, *Appl Catal B*. 264 (2020) 118511. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118511>.
- [105] H. Zhao, G. Yang, A.J. Hill, B. er Luo, G. Jing, One-step ion-exchange from Na-SSZ-13 to Cu-SSZ-13 for NH<sub>3</sub>-SCR by adjusting the pH value of Cu-exchange solution: The effect of H<sup>+</sup> ions on activity and hydrothermal stability, *Microporous and Mesoporous Materials*. 324 (2021) 111271. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111271>.
- [106] F. Gao, Y. Wang, N.M. Washton, M. Kollár, J. Szanyi, C.H.F. Peden, Effects of Alkali and Alkaline Earth Cocations on the Activity and Hydrothermal Stability of Cu/SSZ-13 NH<sub>3</sub>-SCR Catalysts, *ACS Catal*. 5 (2015) 6780–6791. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01621>.
- [107] J.H. Kang, F.H. Alshafei, S.I. Zones, M.E. Davis, Cage-Defining Ring: A Molecular Sieve Structural Indicator for Light Olefin Product Distribution from the Methanol-to-Olefins Reaction, *ACS Catal*. 9 (2019) 6012–6019. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00746>.
- [108] P. Ferri, C. Li, R. Millán, J. Martínez-Triguero, M. Moliner, M. Boronat, A. Corma, Impact of Zeolite Framework Composition and Flexibility on Methanol-To-Olefins

- Selectivity: Confinement or Diffusion?, *Angewandte Chemie*. 132 (2020) 19876–19883. <https://doi.org/10.1002/ange.202007609>.
- [109] C. Paolucci, I. Khurana, A.A. Parekh, S. Li, A.J. Shih, H. Li, J.R. Di Iorio, J.D. Albarracin-Caballero, A. Yezerets, J.T. Miller, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, W.F. Schneider, R. Gounder, Dynamic multinuclear sites formed by mobilized copper ions in NO<sub>x</sub> selective catalytic reduction, *Science* (1979). 357 (2017) 898–903. <https://doi.org/10.1126/science.aan5630>.
- [110] M.J. Wulfers, S. Teketel, B. Ipek, R.F. Lobo, Conversion of methane to methanol on copper- containing small-pore zeolites and zeotypes, *Chem. Commun. Chem. Commun.* 51 (2015) 4447–4450. <https://doi.org/10.1039/c4cc09645b>.
- [111] P.S. Metkar, V. Balakotaiah, M.P. Harold, Experimental study of mass transfer limitations in Fe- and Cu-zeolite-based NH<sub>3</sub>-SCR monolithic catalysts, *Chem Eng Sci.* 66 (2011) 5192–5203. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.07.014>.
- [112] D.E. Mears, *Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors*, 1970. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [113] N. Frössling, Über die verdunstung fallender tropfen, *Gerlands Beiträge Zur Geophysik.* 52 (1938) 170–216.
- [114] R.M. Koros, E.J. Nowak, A diagnostic test of the kinetic regime in a packed bed reactor, *Chem Eng Sci.* 22 (1967) 470. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(67\)80134-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(67)80134-9).
- [115] R.J. Madon, M. Boudart, Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals.* 21 (1982) 438–447. <https://doi.org/10.1021/i100008a022>.
- [116] P.B. Weisz, C.D. Prater, Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis, in: 1954: pp. 143–196. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60390-9](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60390-9).
- [117] E.W. Thiele, Relation between Catalytic Activity and Size of Particle, *Ind Eng Chem.* 31 (1939) 916–920. <https://doi.org/10.1021/ie50355a027>.
- [118] P. Weisz, Zeolites-New horizons in catalysis, *Chemtech.* Aug (1973) 498–505.

- [119] J. Xiao, J. Wei, Diffusion mechanism of hydrocarbons in Zeolites- I. Theory, *Chem Eng Sci.* 47 (1992) 1123–1141.
- [120] P.S. Metkar, M.P. Harold, V. Balakotaiah, Experimental and kinetic modeling study of NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> on Fe-ZSM-5, Cu-chabazite and combined Fe- and Cu-zeolite monolithic catalysts, *Chem Eng Sci.* 87 (2013) 51–66. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.09.008>.
- [121] H. Van Bekkum, J.C. Jansen, P.A. Jacobs, E.M. Flanigen, D.M. Ruthven, M.F.M. Post, Diffusion in Zeolite Molecular Sieves, in: *Stud Surf Sci Catal*, Elsevier, 2001: pp. 525–577.
- [122] D. Chen, K. Moljord, T. Fuglerud, A. Holmen, The effect of crystal size of SAPO-34 on the selectivity and deactivation of the MTO reaction, *Microporous and Mesoporous Materials.* 29 (1999) 191–203.
- [123] F.H. Constable, The Mechanism of Catalytic Decomposition, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 108 (1925) 355–378. <https://doi.org/10.1098/rspa.1925.0081>.
- [124] E. Cremer, The Compensation Effect in Heterogeneous Catalysis, *Advances in Catalysis.* 7 (1955) 75–91. [https://doi.org/10.1016/s0360-0564\(08\)60525-8](https://doi.org/10.1016/s0360-0564(08)60525-8).
- [125] G.C. Bond, M.A. Keane, H. Kral, J.A. Lercher, Compensation Phenomena in Heterogeneous Catalysis: General Principles and a Possible Explanation, *Catalysis Reviews.* 42 (2000) 323–383. <https://doi.org/10.1081/CR-100100264>.
- [126] A.K. Galwey, Compensation behaviour recognized in literature reports of selected heterogeneous catalytic reactions: Aspects of the comparative analyses and significance of published kinetic data, *Thermochim Acta.* 294 (1997) 205–219. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(96\)03153-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(96)03153-X).
- [127] I. Mejia, R. Camposeco, M. Morán, G.A. Fuentes, On the compensation effect and SCR of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> model catalysts., in: *Proceedings - 22nd North American Meeting*, Detroit, Michigan, 2011: pp. 475–482. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.036>.

- [128] A.J. Fletcher, K.M. Thomas, Compensation effect for the kinetics of adsorption/desorption of gases/vapors on microporous carbon materials, *Langmuir*. 16 (2000) 6253–6266. <https://doi.org/10.1021/la9916528>.
- [129] I. Mejía-Centeno, S. Castillo, R. Camposeco, G.A. Fuentes, SCR of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> over model catalysts: The kinetic data-linear free energy relation, *Catal Commun*. 31 (2013) 11–15. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.10.022>.
- [130] C. Paolucci, A.A. Parekh, I. Khurana, J.R. Di Iorio, H. Li, J.D. Albarracin Caballero, A.J. Shih, T. Anggara, W.N. Delgass, J.T. Miller, F.H. Ribeiro, R. Gounder, W.F. Schneider, Catalysis in a cage: Condition-dependent speciation and dynamics of exchanged Cu cations in SSZ-13 zeolites, *J Am Chem Soc*. 138 (2016) 6028–6048. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b02651>.
- [131] A. Martini, E. Borfecchia, K.A. Lomachenko, I.A. Pankin, C. Negri, G. Berlier, P. Beato, H. Falsig, S. Bordiga, C. Lamberti, Composition-driven Cu-speciation and reducibility in Cu-CHA zeolite catalysts: A multivariate XAS/FTIR approach to complexity, *Chem Sci*. 8 (2017) 6836–6851. <https://doi.org/10.1039/c7sc02266b>.
- [132] H. Lei, V. Rizzotto, A. Guo, D. Ye, U. Simon, P. Chen, Recent understanding of low-temperature copper dynamics in Cu-chabazite NH<sub>3</sub>-SCR catalysts, *Catalysts*. 11 (2021) 1–20. <https://doi.org/10.3390/catal11010052>.
- [133] G. Madia, M. Koebel, M. Elsener, A. Wokaun, Side Reactions in the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with Various NO<sub>2</sub> Fractions, *Ind Eng Chem Res*. 41 (2002) 4008–4015. <https://doi.org/10.1021/ie020054c>.
- [134] J.H. Kwak, D. Tran, S.D. Burton, J. Szanyi, J.H. Lee, C.H.F. Peden, Effects of hydrothermal aging on NH<sub>3</sub>-SCR reaction over Cu/zeolites, *J Catal*. 287 (2012) 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.12.025>.
- [135] B. Liu, D. Yao, F. Wu, L. Wei, X. Li, X. Wang, Experimental Investigation on N<sub>2</sub>O Formation during the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Cu-SSZ-13, *Ind Eng Chem Res*. 58 (2019) 20516–20527. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03294>.

- [136] Y. Cui, Y. Wang, E.D. Walter, J. Szanyi, Y. Wang, F. Gao, Influences of Na<sup>+</sup> co-cation on the structure and performance of Cu/SSZ-13 selective catalytic reduction catalysts, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.037>.
- [137] F. Ren, W. Liu, Review of CO<sub>2</sub> Adsorption Materials and Utilization Technology, *Catalysts*. 13 (2023) 1176. <https://doi.org/10.3390/catal13081176>.
- [138] I. Lezcano-Gonzalez, U. Deka, B. Arstad, A. Van Yperen-De Deyne, K. Hemelsoet, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, B.M. Weckhuysen, A.M. Beale, Determining the storage, availability and reactivity of NH<sub>3</sub> within Cu-Chabazite-based Ammonia Selective Catalytic Reduction systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 1639–1650. <https://doi.org/10.1039/C3CP54132K>.
- [139] M. Ravi, V.L. Sushkevich, J.A. van Bokhoven, Towards a better understanding of Lewis acidic aluminium in zeolites, *Nat Mater.* 19 (2020) 1047–1056. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0751-3>.
- [140] H. Sjövall, R.J. Blint, L. Olsson, Detailed kinetic modeling of NH<sub>3</sub> SCR over Cu-ZSM-5, *Appl Catal B*. 92 (2009) 138–153. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.020>.
- [141] N.M.G.D. Martín García, Preparación de zeolitas de poro pequeño con control de sus propiedades físico-químicas para su aplicación en catálisis, Universidad Politécnica de Valencia, 2017.
- [142] F. Giordanino, E. Borfecchia, K.A. Lomachenko, A. Lazzarini, G. Agostini, E. Gallo, A. V. Soldatov, P. Beato, S. Bordiga, C. Lamberti, Interaction of NH<sub>3</sub> with Cu-SSZ-13 catalyst: A complementary FTIR, XANES, and XES study, *Journal of Physical Chemistry Letters*. 5 (2014) 1552–1559. <https://doi.org/10.1021/jz500241m>.
- [143] J.R. Di Iorio, S.A. Bates, A.A. Verma, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, J.T. Miller, R. Gounder, The Dynamic Nature of Brønsted Acid Sites in Cu-Zeolites During NO<sub>x</sub> Selective Catalytic Reduction: Quantification by Gas-Phase Ammonia Titration, *Top Catal.* 58 (2015) 424–434. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0387-8>.
- [144] S.A. Bates, A.A. Verma, C. Paolucci, A.A. Parekh, T. Anggara, A. Yezerets, W.F. Schneider, J.T. Miller, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, Identification of the active Cu site

- in standard selective catalytic reduction with ammonia on Cu-SSZ-13, *J Catal.* 312 (2014) 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.01.004>.
- [145] M. Casapu, A. Fischer, A.M. Gänzler, R. Popescu, M. Crone, D. Gerthsen, M. Türk, J.D. Grunwaldt, Origin of the Normal and Inverse Hysteresis Behavior during CO Oxidation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *ACS Catal.* 7 (2017) 343–355. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02709>.
- [146] A.R. Passos, A. Rochet, L.M. Manente, A.F. Suzana, R. Harder, W. Cha, F. Meneau, Three-dimensional strain dynamics govern the hysteresis in heterogeneous catalysis, *Nat Commun.* 11 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18622-2>.
- [147] C. Negri, M. Signorile, N.G. Porcaro, E. Borfecchia, G. Berlier, T.V.W. Janssens, S. Bordiga, Dynamic Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup> speciation in Cu-CHA catalysts by in situ Diffuse Reflectance UV–vis-NIR spectroscopy, *Appl Catal A Gen.* 578 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.03.018>.
- [148] F. Giordanino, P.N.R. Vennestrøm, L.F. Lundegaard, F.N. Stappen, S. Mossin, P. Beato, S. Bordiga, C. Lamberti, Characterization of Cu-exchanged SSZ-13: a comparative FTIR, UV-Vis, and EPR study with Cu-ZSM-5 and Cu-β with similar Si/Al and Cu/Al ratios., *Dalton Trans.* 42 (2013) 12741–61. <https://doi.org/10.1039/c3dt50732g>.
- [149] B. Ipek, M.J. Wulfers, H. Kim, F. Göldl, I. Hermans, J.P. Smith, K.S. Booksh, C.M. Brown, R.F. Lobo, Formation of [Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> and [Cu<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup> toward C–H Bond Activation in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-39, *ACS Catal.* 7 (2017) 4291–4303. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03005>.
- [150] G. Turnes Palomino, P. Fisticaro, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, C. Lamberti, Oxidation States of Copper Ions in ZSM-5 Zeolites. A Multitechnique Investigation, *Journal of Physical Chemistry B.* 104 (2000) 4064–4073. <https://doi.org/10.1021/JP993893U>.
- [151] J.S. Woertink, P.J. Smeets, M.H. Groothaert, M.A. Vance, B.F. Sels, R.A. Schoonheydt, E.I. Solomon, A [Cu<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup> core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to methanol, *Proc Natl Acad Sci U S A.* 106 (2009) 18908–18913. <https://doi.org/10.1073/pnas.0910461106>.

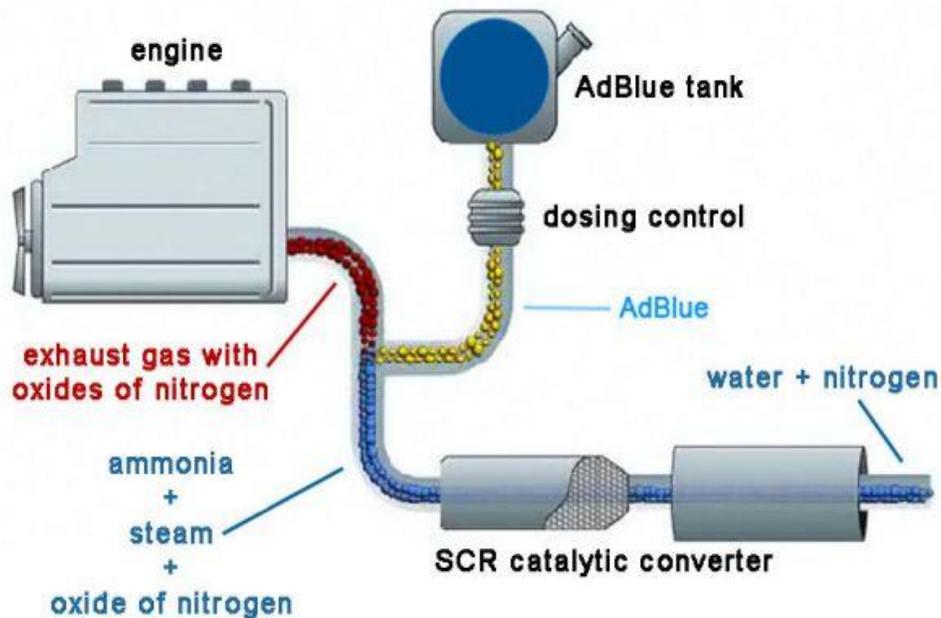
- [152] R. Oord, J.E. Schmidt, B.M. Weckhuysen, Methane-to-methanol conversion over zeolite Cu-SSZ-13, and its comparison with the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>, *Catal Sci Technol.* 8 (2018) 1028–1038. <https://doi.org/10.1039/C7CY02461D>.
- [153] R. Oord, J.E. Schmidt, B.M. Weckhuysen, Methane-to-methanol conversion over zeolite Cu-SSZ-13, and its comparison with the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>, *Catal Sci Technol.* 8 (2018) 1028–1038. <https://doi.org/10.1039/C7CY02461D>.

## 9. Apéndices

### 9.1 Catalizadores para la reducción catalítica selectiva (RCS-NO)

El sistema de control típico de emisiones de motores Diesel empleando RCS-NO también incluye un catalizador de oxidación Diesel (COD) para tratar hidrocarburos no quemados, además de monóxido de carbono (CO), y un filtro de partículas Diesel (FDP) para atrapar material particulado (PM). El FDP debe ser calentado periódicamente a altas temperaturas (650 °C) para oxidar las PMs atrapadas.

La temperatura de operación del reactor de RCS-NO oscila entre 175 °C y 650 °C, un máximo alcanzado cuando la corriente de escape del motor se calienta para reactivar el filtro de partículas que se coloca antes del reactor de RCS. Dado que el lecho de catalizador de RCS-NO y el DPF están ubicados en serie en el sistema de control de emisiones, una alta estabilidad hidrotérmica es necesaria para lograr buenos catalizadores en RCS-NO. La **Figura 42** muestra el sistema RCS-NO en vehículos.



**Figura 42.** Sistema de reducción catalítica selectiva (RCS-NO) en vehículos.

## 9.2 Cristalinidad y RMN de $^{27}\text{Al}$ y $^{29}\text{Si}$ .

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  es una técnica poderosa para estudiar la cristalinidad de un catalizador basado en zeolitas. La cristalinidad se refiere a la regularidad y ordenamiento de la estructura cristalina de un material. En el contexto de los catalizadores de zeolitas, la cristalinidad es un factor importante ya que está estrechamente relacionada con la actividad catalítica y la estabilidad del catalizador.

La relación entre la RMN de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  y la cristalinidad de un catalizador se basa en los siguientes aspectos:

Posiciones químicas en la red cristalina: La RMN de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  proporciona información sobre las posiciones químicas ocupadas por los átomos de aluminio y silicio dentro de la estructura cristalina del catalizador. Las señales de resonancia en el espectro están relacionadas con la coordinación de los átomos en la red, lo que permite identificar diferentes entornos químicos, como átomos de aluminio en coordinación tetraédrica (T-site) o átomos de silicio en coordinación tetraédrica (T-site) u octaédrica (O-site).

Ancho de línea de los picos de RMN: La cristalinidad de un catalizador se relaciona con la ordenación y movilidad de los núcleos atómicos en su red cristalina. Un catalizador altamente cristalino mostrará picos de RMN más nítidos y estrechos, lo que indica que los núcleos atómicos están bien ordenados y tienen una movilidad limitada.

Intensidad de las señales de resonancia: La intensidad relativa de las señales de resonancia de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  también puede dar información sobre la cantidad y distribución de átomos de aluminio y silicio en la estructura cristalina del catalizador.

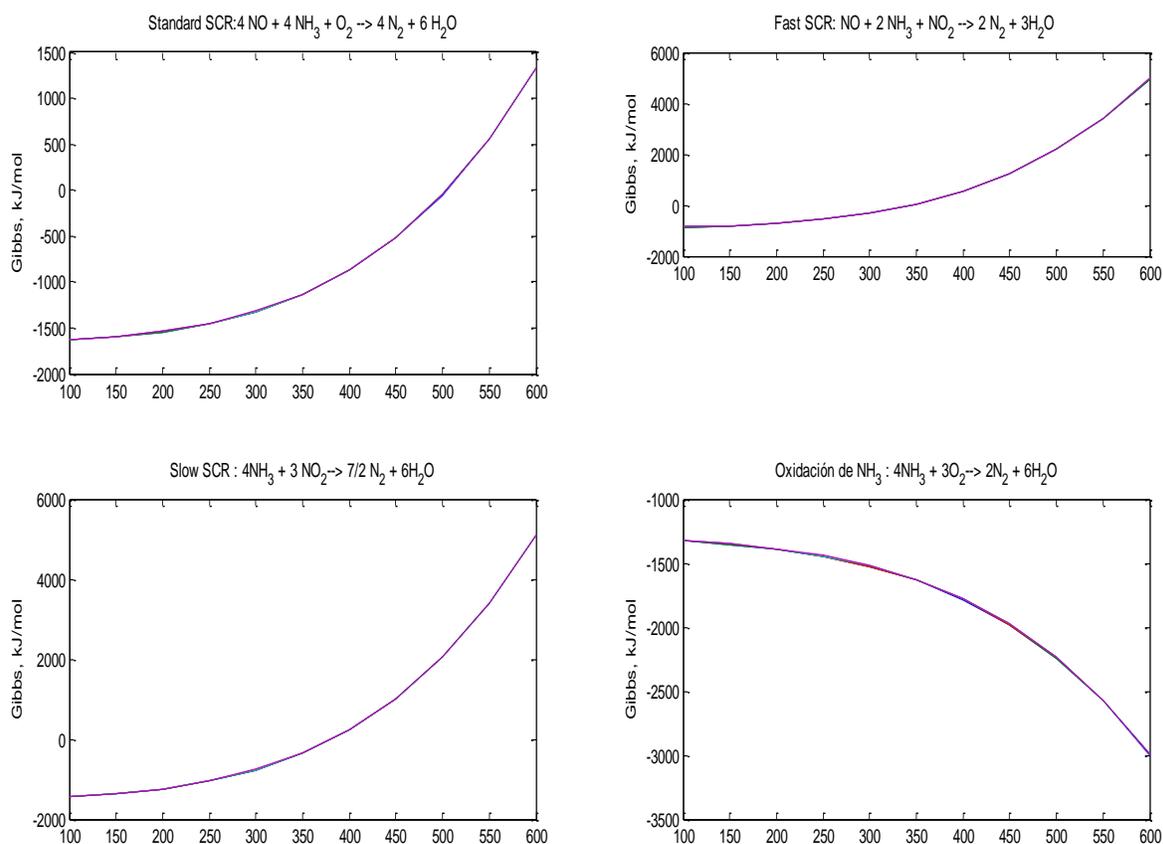
Desaluminación y amorfización: La presencia de señales de RMN de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  a  $\sim 0$  ppm puede indicar la formación de especies fuera de la red cristalina, lo que se asocia con fenómenos de desaluminación y amorfización en zeolitas, lo que podría afectar la cristalinidad del catalizador.

En general, una alta cristalinidad en un catalizador de zeolita suele ser deseable, ya que una estructura cristalina ordenada proporciona una superficie activa más accesible para las reacciones catalíticas y una mayor estabilidad a altas temperaturas y condiciones de reacción agresivas. La RMN de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  es una herramienta valiosa para evaluar la cristalinidad de un

catalizador y comprender cómo la distribución de átomos en su estructura cristalina afecta su rendimiento catalítico.

### 9.3 Cálculos de entalpía y energía libre de Gibbs para la RCS-NO con $\text{NH}_3$

Se calcularon las constantes de equilibrio (K), el cambio de energía de Gibbs y la composición al equilibrio.

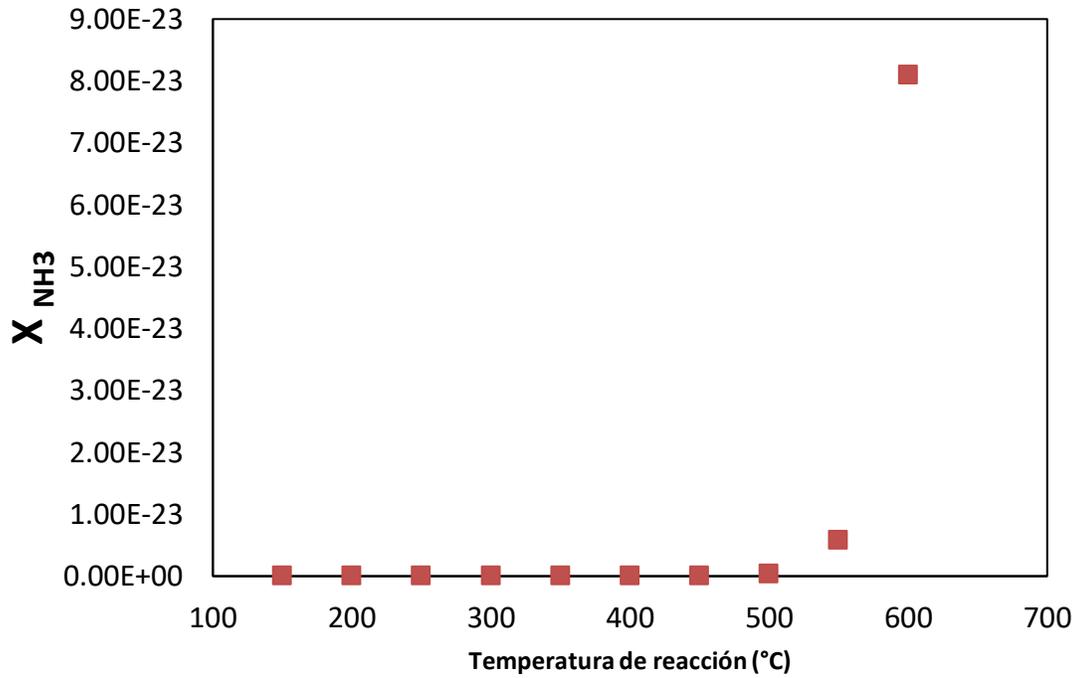


**Figura 43.** Cambios de energía de Gibbs para las principales reacciones de RCS. Calculados termodinámicamente.

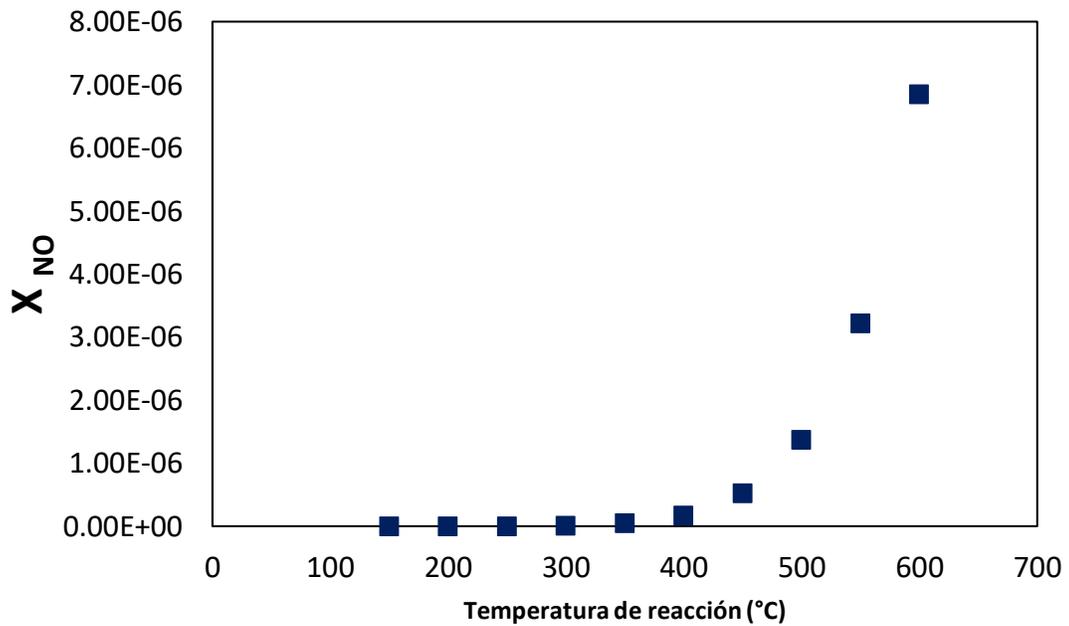
Se observó que al analizar las variaciones del delta de Gibbs en función de la  $T^\circ$  indica que para las reacciones standard, rápida y lenta aumentaron indicando que el proceso se vuelve menos espontaneo y necesita una mayor cantidad de energía para ocurrir.

Mientras que la oxidación de  $\text{NH}_3$  a  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  se vuelve más negativo, el proceso es espontaneo, es decir, se vuelve más favorable y ocurre fácilmente a temperaturas más altas.

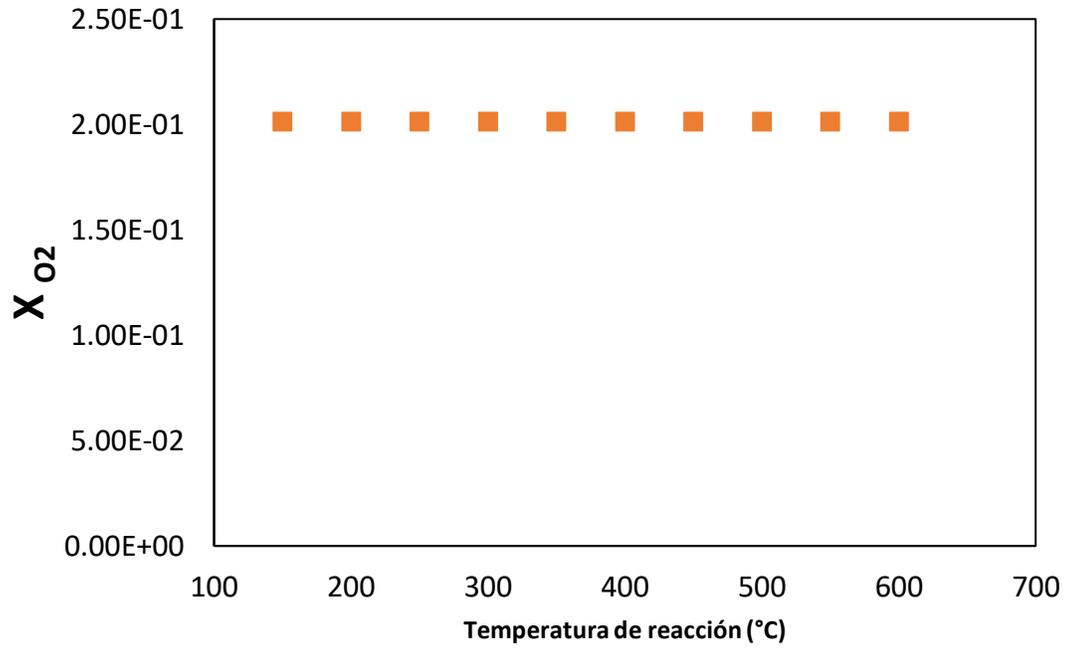
Se observa para el caso de  $\text{NO}$  y  $\text{NH}_3$  las concentraciones conforme aumenta la temperatura, se incrementan como función de la temperatura. Esto nos indica que, bajo condiciones de equilibrio a temperaturas mayores a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , se descompone el  $\text{NO}$  y el  $\text{NH}_3$  formando probablemente  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_2$  como se observa en la **Figura 45, Figura 49 y Figura 50**.



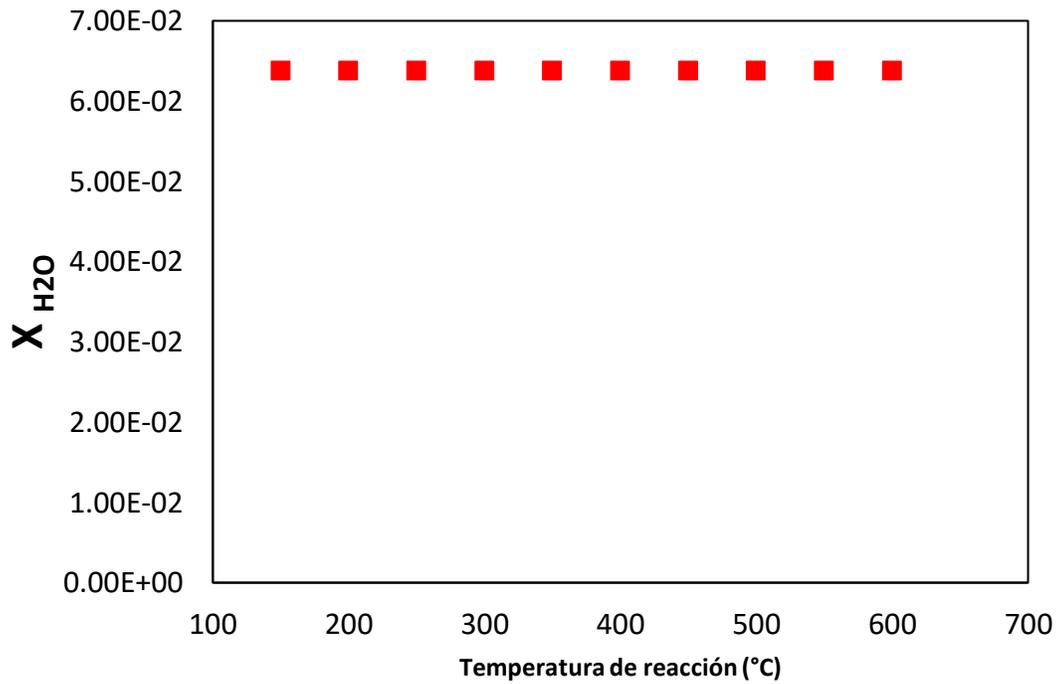
**Figura 44.** Fracción mol de  $\text{NH}_3$  bajo condiciones de equilibrio.



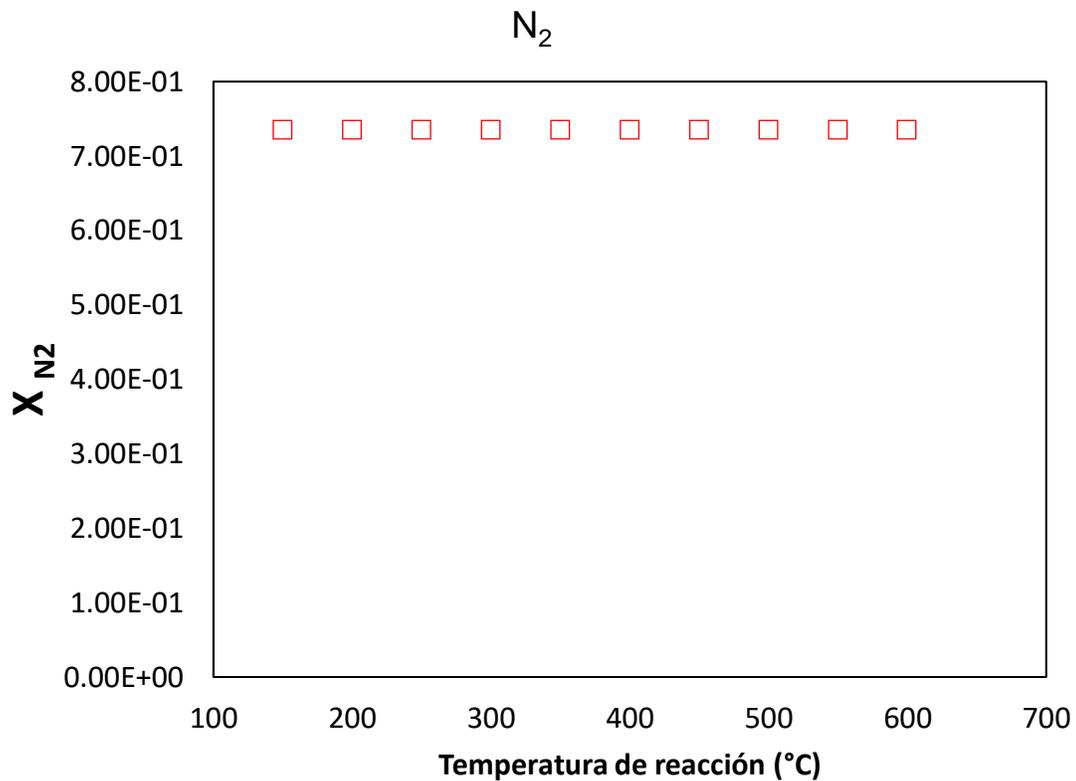
**Figura 45.** Fracción mol de  $\text{NH}_3$  bajo condiciones de equilibrio.



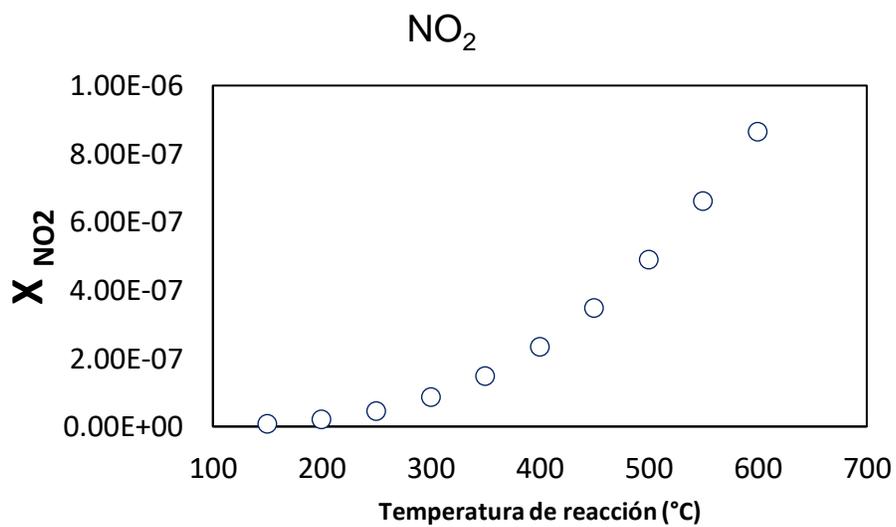
**Figura 46.** Fracción mol de O<sub>2</sub> bajo condiciones de equilibrio.



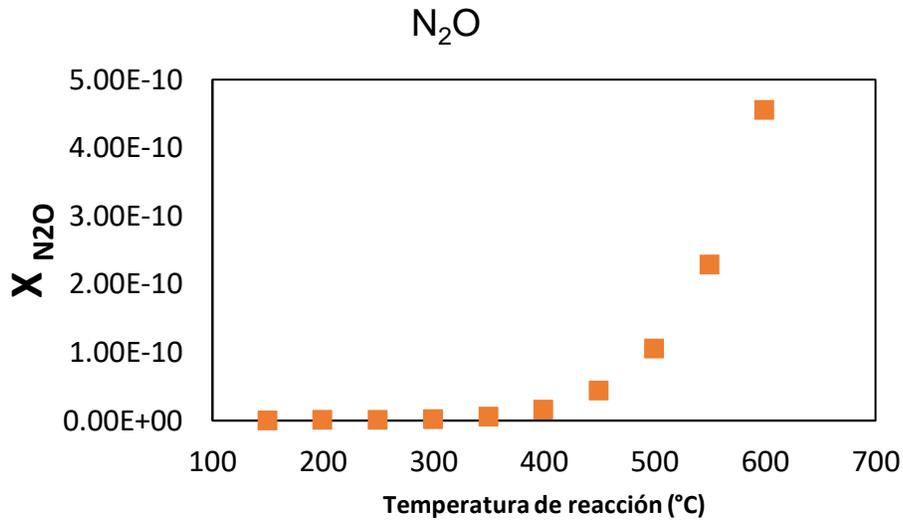
**Figura 47.** Fracción mol de H<sub>2</sub>O bajo condiciones de equilibrio



**Figura 48.** Fracción mol de  $N_2$  bajo condiciones de equilibrio.



**Figura 49.** Fracción mol de  $NO_2$  bajo condiciones de equilibrio.



**Figura 50.** Fracción mol de  $N_2O$  bajo condiciones de equilibrio.

#### 9.4 Cálculos al equilibrio para la oxidación de $NH_3$

Los cálculos realizados para conocer las composiciones de los gases de reacción en la oxidación de  $NH_3$  son presentados en las siguientes figuras. Los gases de entrada fueron  $NH_3$ ,  $N_2$ , y  $O_2$ . La  $T^\circ$  y la presión se consideraron constantes.

Para más detalles en composición revisar sección experimental.

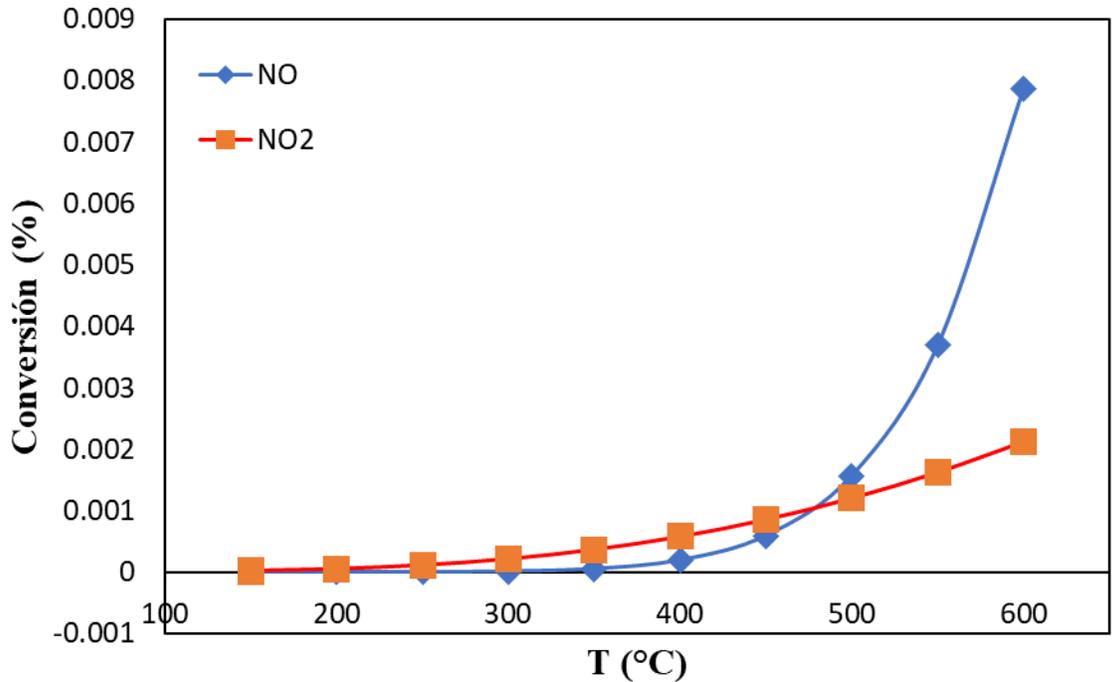


Figura 51. Conversiones al equilibrio de NO<sub>2</sub> y NO en la oxidación de NH<sub>3</sub>

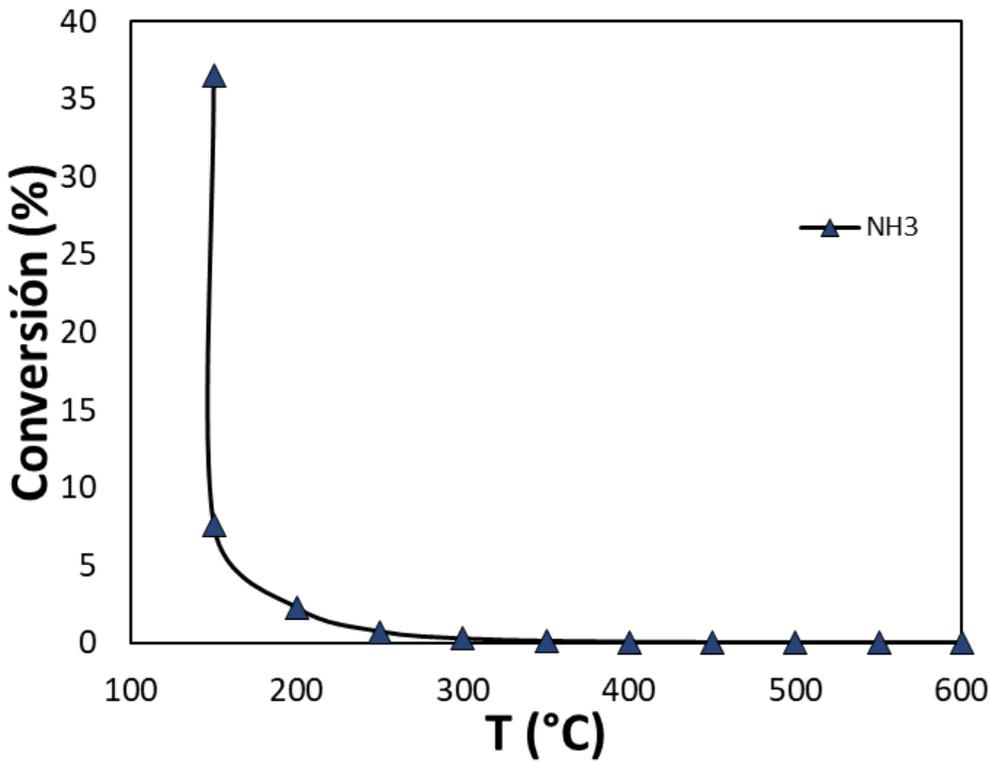
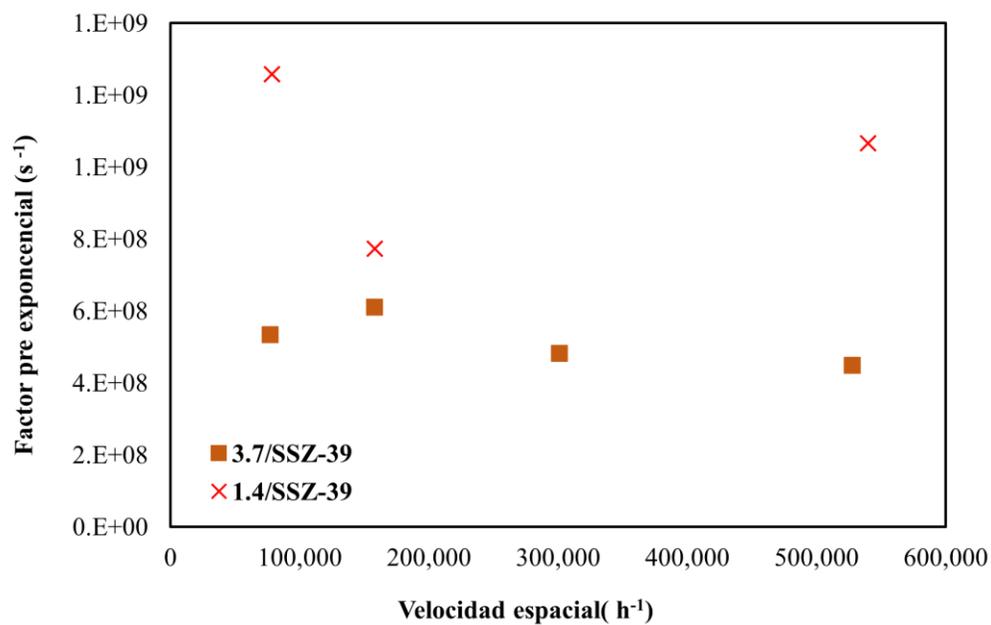
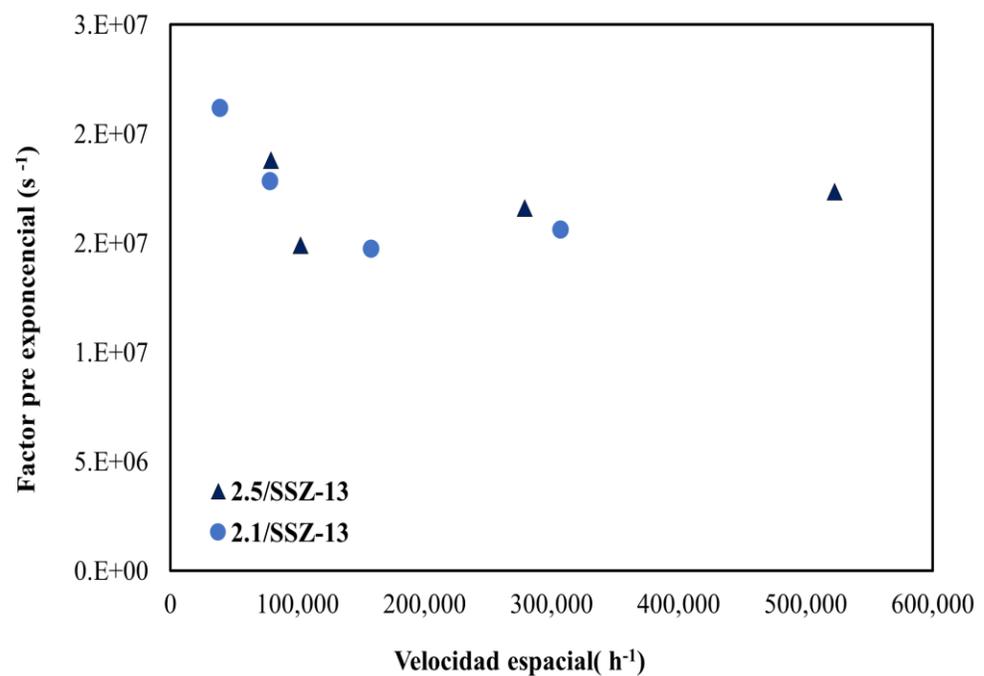


Figura 52. Conversiones al equilibrio de NH<sub>3</sub> en la oxidación de NH<sub>3</sub>.

## 9.5 Obtención de parámetros cinéticos de Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39 a diferentes velocidades espaciales



## 9.6 Criterios de transferencia de masa

### 9.6.1 Criterio de Weisz-Prater

Para la estimación del criterio Weisz-Prater se utilizó la siguiente definición de módulo de Weisz-Prater (Froment, Weisz-Prater, 1954):

$$M_W = \frac{L^2 * (-r_a)}{C_a * D_e}$$

Donde  $L^2 = 1 * 10^{-6} m$  (radio de la partícula).

La  $C_a$  corresponde a la concentración inicial de NO medida en  $\frac{mol}{s}$  en la mezcla de reacción, cuyo valor fue determinado para cada caso aproximándose a 500 ppm.

iv.  $D_e(423K) = 7.96 * 10^{-12} m^2/s$

Si  $M_W < 0.15$  ocurre cuando el reactivo penetra por completo en la partícula y baña toda la superficie, la partícula está entonces en el **régimen independiente de la difusión**.

Si  $M_W > 4$  ocurre cuando el centro de la partícula está hambriento de reactivo y no se utiliza, entonces la partícula se halla en el **régimen de poro con fuerte resistencia a la difusión**.

Se calcularon los módulos para catalizadores con diferentes cargas de Cu y también para un catalizador con un mismo contenido de Cu y diferente velocidad espacial.

Se obtuvieron gráficas que muestran que conforme avanza la temperatura el módulo de Wagner aumenta indicando fuertes restricciones a la difusión.

Para elaborar la gráfica de Eficacia vs Modulo de Wagner. Se procedió de la siguiente manera:

- i. Se usó la siguiente expresión para calcular una cinética de 1er orden con respecto al NO.
- ii. Los resultados del modelo se convirtieron a tasa de reacción (mol NO/ s\* m<sup>3</sup>).
- iii. Y se dividieron entre sí las tasas calculadas con el modelo de 1er orden y con los datos experimentales.

## 9.6.2 Criterio de Mears

El criterio de Mears menciona que cuando:

$$\frac{-r_a \rho_b R n}{k_c C_{NO}} < 0.15 \quad (37)$$

Los efectos externos de la transferencia de masa llegan a despreciarse.

Donde

$n$  = orden de reacción

$R$  = radio de partícula del catalizador, m

$\rho_b$  = densidad volumétrica de lecho catalítico,  $\text{kg/m}^3$

$$= 1 - \phi \rho_c \quad (\phi = \text{porosidad})$$

$\rho_c$  = densidad del sólido en el lecho catalítico,  $\text{kg/m}^3$

$C_{Ab}$  = concentración volumétrica del reactivo  $\text{mol/m}^3$

$k_c$  = coeficiente de transferencia de masa, m/s

El coeficiente de transferencia de masa se calculó a partir de la correlación de Frössling para esferas individuales [113]:

$$\text{Sh} = \frac{k_c d_p}{D_{NO}} = 2 + 0.6 \text{Re}^{\frac{1}{2}} \text{Sc}^{\frac{1}{3}} \quad (38)$$

$$k_c = \frac{D_{NO}}{d_p} \text{Sh} \quad (39)$$

$$\text{Re} = \frac{\rho d_p U}{\mu} = \frac{d_p U}{\nu} \quad (40)$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_{NO}} \quad (41)$$

## 9.7 Tamaños promedios de partículas determinados por XRD para las zeolitas H/SSZ-13 con Si/Al=12 y Si/Al=15

### 9.7.1 Cálculo de tamaño de cristal por la ecuación de Scherrer

La ecuación de Scherrer relaciona el tamaño de los cristalitos submicrométricos en un sólido con el ensanchamiento de un pico en un patrón de difracción. A menudo se lo denomina, incorrectamente, una fórmula para la medición o el análisis del tamaño de partículas.

La ecuación es la siguiente:

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

dónde:

L- tamaño de cristalito (nm)

K - constante de Scherrer

$\lambda$  - Longitud de onda de rayos X ( $\text{Å}$ )

$\beta$  -FWHM (Full Width at half Maximum) Ancho medio de pico

$\theta$  - posición angular de picos DRX, mitad de  $2 \theta$

Se calculó el ancho medio de pico utilizando la función Voigt. El perfil de Voigt es una distribución de probabilidad dada por una convolución de una distribución de Cauchy-Lorentz y una distribución gaussiana. A menudo se usa para analizar datos de espectroscopia o difracción.

### 9.7.2 Tratamiento de datos para obtener FWHM y tamaño de cristal usando Origin 9.0

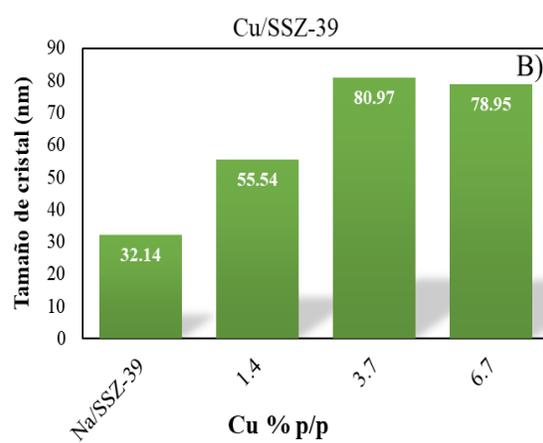
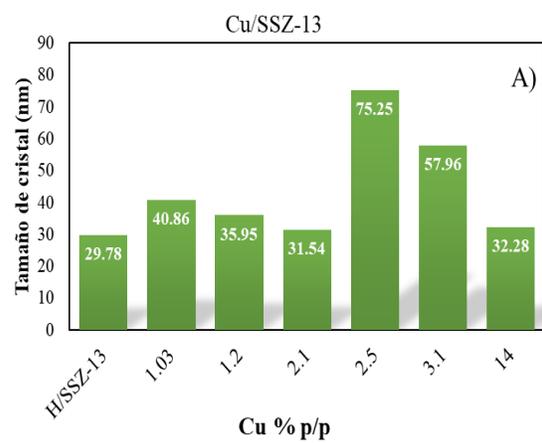
Se siguieron los siguientes pasos:

1. Se grafican los difractogramas normalizados.
2. Se usan las señales más intensas de cada difractograma (revisar reportes previos de señales más significativas) y se hace zoom en cada señal.

3. Usando la función “Fitting” del menú “Analysis” y posteriormente “NonlinearCurveFit”.
4. Function “Selection” y seleccionar la función Voigt.
5. Data Selection y “Select data in graph”. Esta opción es para delimitar la selección de los picos que se usaran para el cálculo.
6. En la opción “Advanced” se escribe el número de picos menos 1 para hacer el cálculo.
7. Es decir, si hay tres picos, se escribe dos.
8. En la opción “Parameters” por lo general se habilita “Offset” de la opción “Share” y se compila para obtener la función que permite calcular el ancho medio de pico (FWHM).
9. Se obtiene una tabla con los datos del ajuste realizado. Donde  $X_c=2\theta$ ;  $FWHM=\beta$ .
10. Los datos se pasan a una hoja de datos y se calcula “L” con la ecuación 6.1.
11. Se calculó el promedio de “L” y esto será el promedio de tamaño de cristalito.

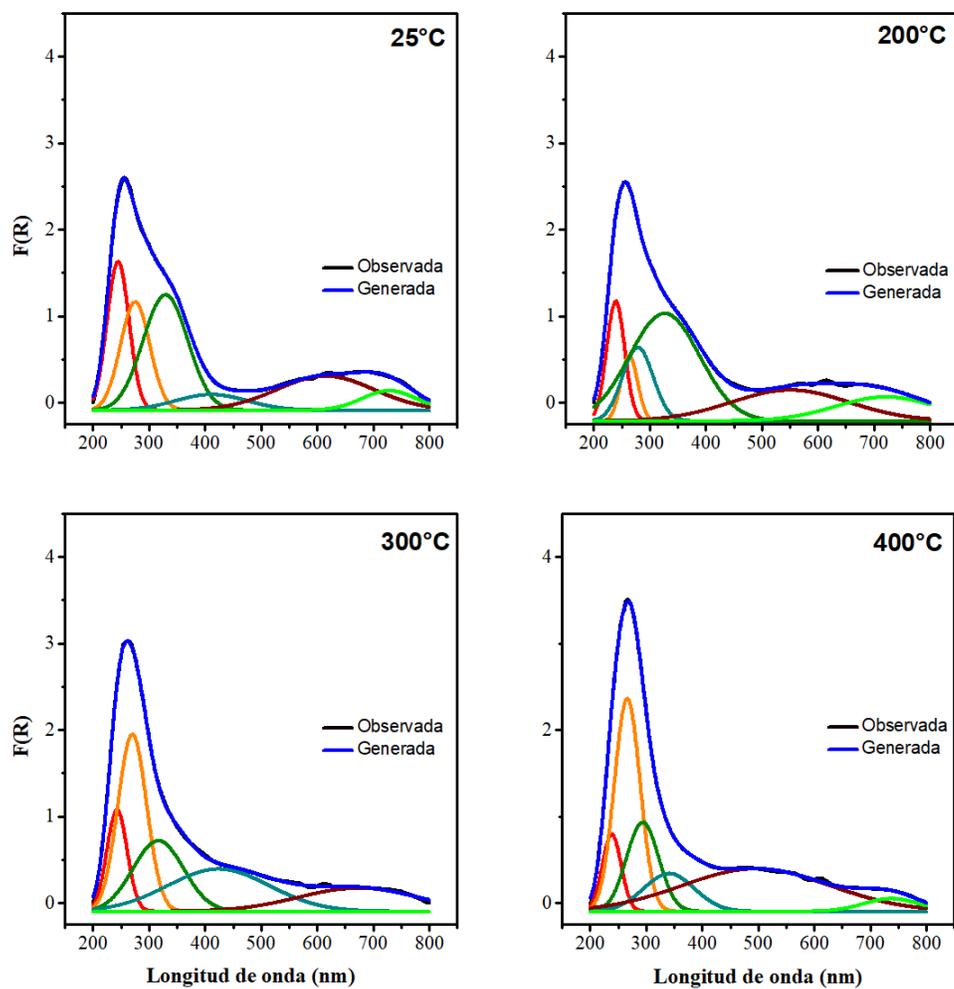
Se estimó el tamaño promedio de los cristales de todos los materiales usando la fórmula de Scherrer. Estos tamaños promedio de cristalitos se muestran en las siguientes Figs.



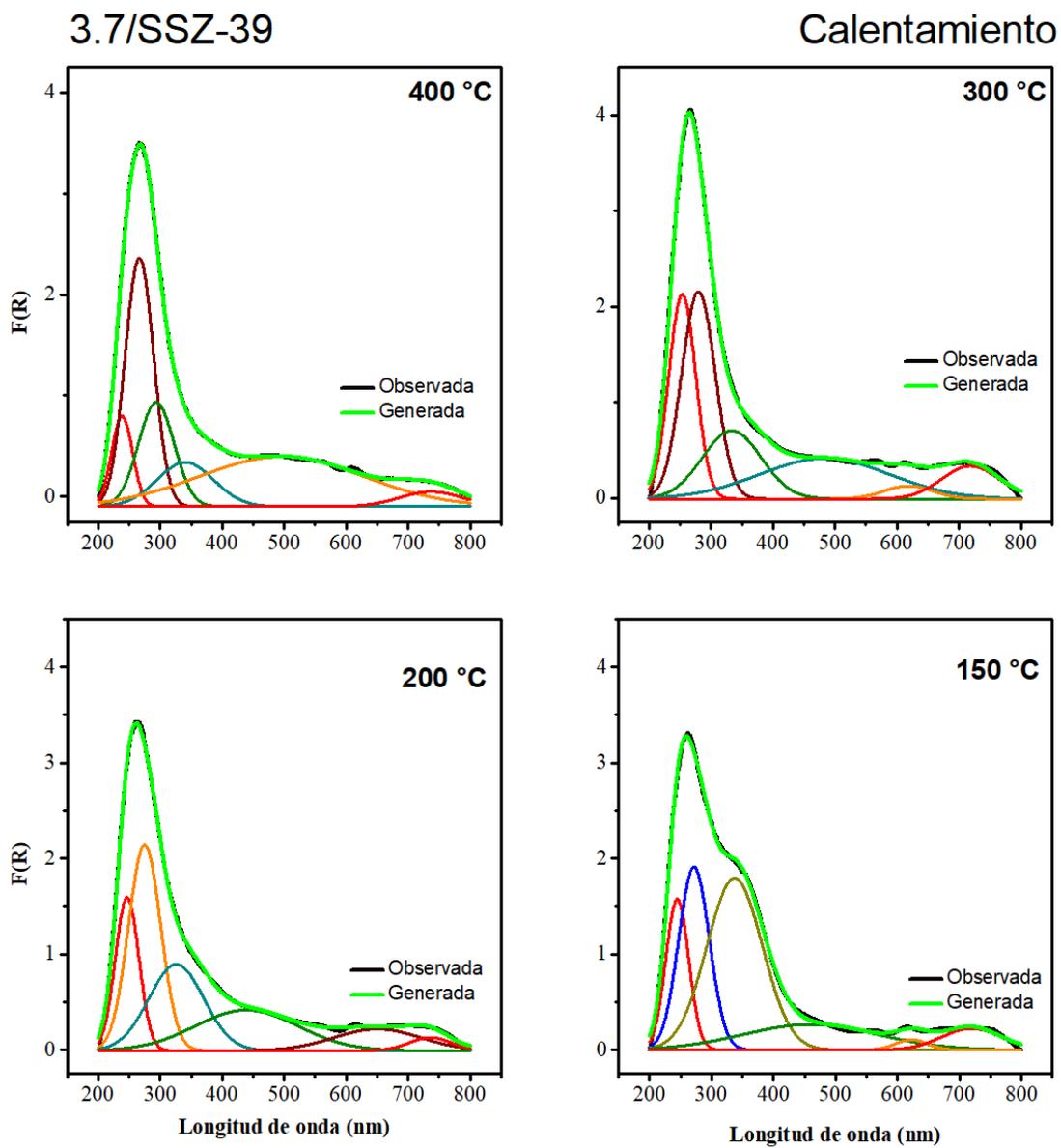


## 9.8 Deconvoluciones de catalizadores Cu/SSZ-13 y Cu/SSZ-39.

### 3.7/SSZ-39



**Figura 53.** Espectros UV-Vis-DRS deconvolucionados de 3.7/SSZ-39 a diferentes temperaturas durante reacción.



**Figura 54.** Espectros UV-Vis-DRS deconvolucionados de 3.7/SSZ-39 a diferentes temperaturas durante reacción (enfriamiento).

## 9.9 Transiciones d-d y LCMT

Los principales efectos del proceso de activación sobre los espectros de zeolita se pueden resumir de la siguiente manera:

(i) desaparición total de las señales de agua en el espectro NIR región, lo que confirma que la deshidratación es completa durante el tratamiento, (ii) un corrimiento hacia el azul y aumento de las bandas de absorción d-d, con un fenómeno de división pronunciado en el caso de Cu-SSZ-13, y (iii) un corrimiento hacia el rojo del máximo de LMCT, que ahora aparecen en rango de 42 000-40 000  $\text{cm}^{-1}$ , junto con la aparición de nuevas bandas de TC a energías más bajas en el rango de 32 000-22 000  $\text{cm}^{-1}$ . Todos estos cambios se pueden atribuir a la descomposición de los complejos acuosos, lo que induce la eliminación de agua de la primera esfera de coordinación de  $\text{Cu}^{2+}$ . Además, la eliminación de ligandos de agua permite que los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  interactúen (más fuerte) con los átomos de oxígeno del marco y se estabilicen en un entorno local distorsionado más fuerte.

El reemplazo de agua por átomos de estructura de oxígeno se evidencia por el desplazamiento hacia el rojo del máximo de LMCT.

El agua como ligando también se encuentra al principio de la serie nefelauxética, y por lo tanto forma enlaces de coordinación muy iónicos. El corrimiento hacia el rojo de la banda LMCT es una clara indicación de un aumento en el grado de covalencia en el enlace del ligando al metal. Además, la alta distorsión tetragonal de los nuevos sitios es atestiguada por la correspondiente magnificación de las intensidades de transición d-d, volviéndose menos prohibidos por Laporte que los sitios  $\text{Cu}^{2+}$  más centrosimétricos en los sistemas hidratados.

Además, un cambio azul de la banda d-d observado en el espectro Cu-SSZ-13 atestigua una división d-d más alta que sugiere la presencia de sitios de  $\text{Cu}^{2+}$  altamente distorsionados, como ya se observó en el sistema hidratado correspondiente (ver Esquema 1d, donde algunos ligandos son sustituidos por vacantes de coordinación)

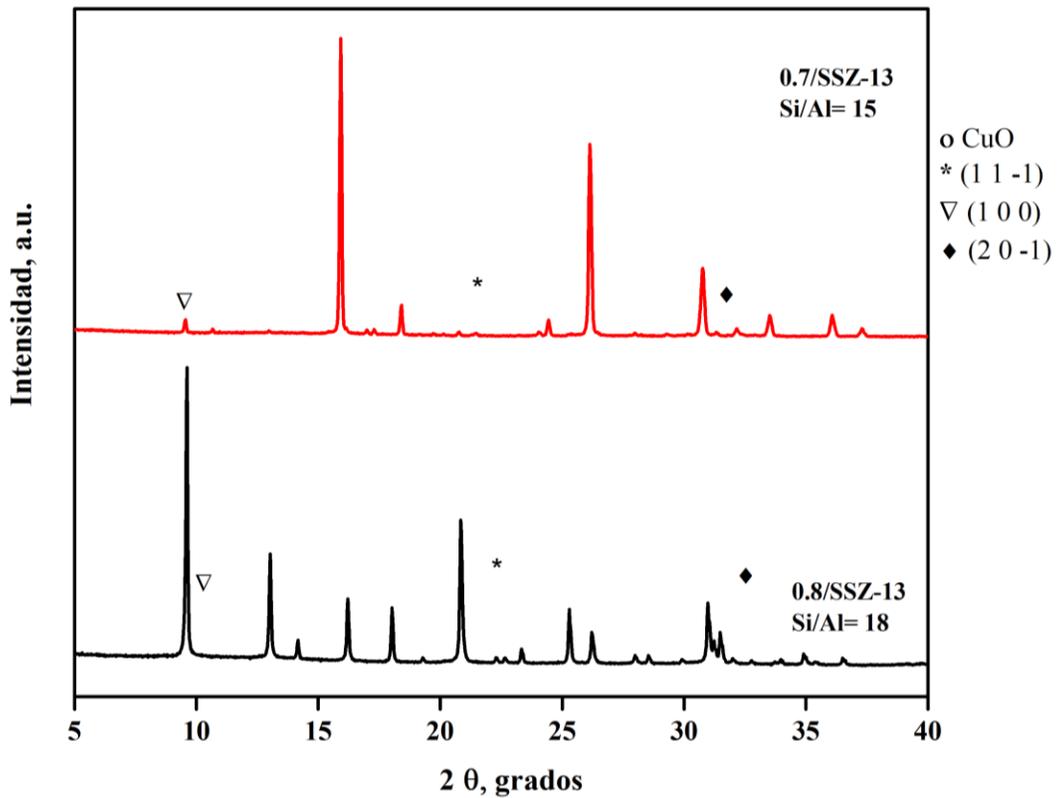
El proceso de activación en zeolitas produce varios efectos notables en sus espectros: desaparición de señales de agua en el espectro NIR (confirmación de deshidratación completa), cambios en las bandas de absorción d-d y LMCT, sugiriendo descomposición de complejos acuosos y reemplazo de agua por oxígeno. La covalencia en los enlaces ligando-metal aumenta,

evidenciada por el corrimiento rojo de la banda LMCT. Las intensidades de las transiciones d-d aumentan debido a la distorsión tetragonal de nuevos sitios de coordinación, especialmente en el sistema Cu-SSZ-13.

### 9.10 Puntos de grafica de Dubinin Astakov

- 2.5/SSZ-13=1.44,0.19
- H/SSZ-13= 1.46,0.20
- Na/SSZ-39=1.41,0.15
- 3.7/SSZ-39=1.37,0.13

### 9.11 DRX de SSZ-13 a Si/Al=15



## 9.12 Configuración electrónica del Cu

El elemento Cu, también conocido como cobre, se considera un elemento de transición 3d debido a su configuración electrónica y su posición en la tabla periódica.

La tabla periódica se divide en bloques, y los elementos de transición se encuentran en los bloques d. Estos elementos tienen electrones en sus orbitales d y muestran propiedades características de los metales de transición.

El cobre tiene una configuración electrónica de  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ . Esto significa que tiene un electrón en su orbital 4s y diez electrones en su orbital 3d. Los electrones de los orbitales d son los responsables de las propiedades químicas y físicas únicas de los elementos de transición.

## 9.13 Importancia del diagrama de Van't Hoff

La representación gráfica de las constantes de equilibrio de reacción (K) utilizando una escala logarítmica en el eje vertical y el inverso de la temperatura (1/T) en el eje horizontal es conocida como el diagrama de Van't Hoff o diagrama de energía libre de Gibbs. Esta representación tiene varias razones fundamentales:

- Ley de Arrhenius: La constante de equilibrio (K) de una reacción química está relacionada con la energía libre de Gibbs estándar ( $\Delta G^\circ$ ) mediante la ecuación de la Ley de Arrhenius:

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (42)$$

Donde:

**R** es la constante de los gases.

**T** es la temperatura en Kelvin.

Tomando el logaritmo natural de ambos lados de la ecuación, se obtiene:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (43)$$

Esto muestra una relación lineal entre  $\ln K$  y  $\frac{1}{T}$ , lo que justifica el uso de una escala logarítmica y  $\frac{1}{T}$  en el gráfico.

- Sensibilidad a la temperatura: El diagrama de Van't Hoff permite visualizar cómo la constante de equilibrio cambia con la temperatura. Las reacciones químicas son sensibles a la temperatura, y el valor de la constante de equilibrio puede aumentar o disminuir a medida que la temperatura cambia. El gráfico muestra si la reacción es endotérmica o exotérmica, lo que puede influir en la dirección en la que se desplaza el equilibrio a diferentes temperaturas.
- Determinación de  $\Delta H^\circ$ : A partir de la pendiente del gráfico (la inclinación de la línea), es posible determinar la entalpía estándar de reacción ( $\Delta H^\circ$ ). La ecuación que relaciona la pendiente con  $\Delta H^\circ$  es:

$$\text{Pendiente} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (44)$$

Al conocer la pendiente y la constante R, se puede calcular  $\Delta H^\circ$ , que es la cantidad de calor intercambiada durante una reacción a temperatura constante.

### 9.14 Cálculo de tasa de desorción de $\text{NH}_3$

Para los análisis de desorción de  $\text{NH}_3$ , fue crucial determinar la cantidad de  $\text{NH}_3$  desorbido por unidad de tiempo. Este proceso se llevó a cabo de la siguiente manera:

Los perfiles de  $\text{NH}_3$  obtenidos estaban expresados en ppm de  $\text{NH}_3$  vs  $T$  °C. Dado que conocemos la tasa de calentamiento, que fue de 5 °C/min, podemos definir el tiempo de la siguiente manera:

$$\text{tiempo} = \frac{T - T_0}{5 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}} \quad (45)$$

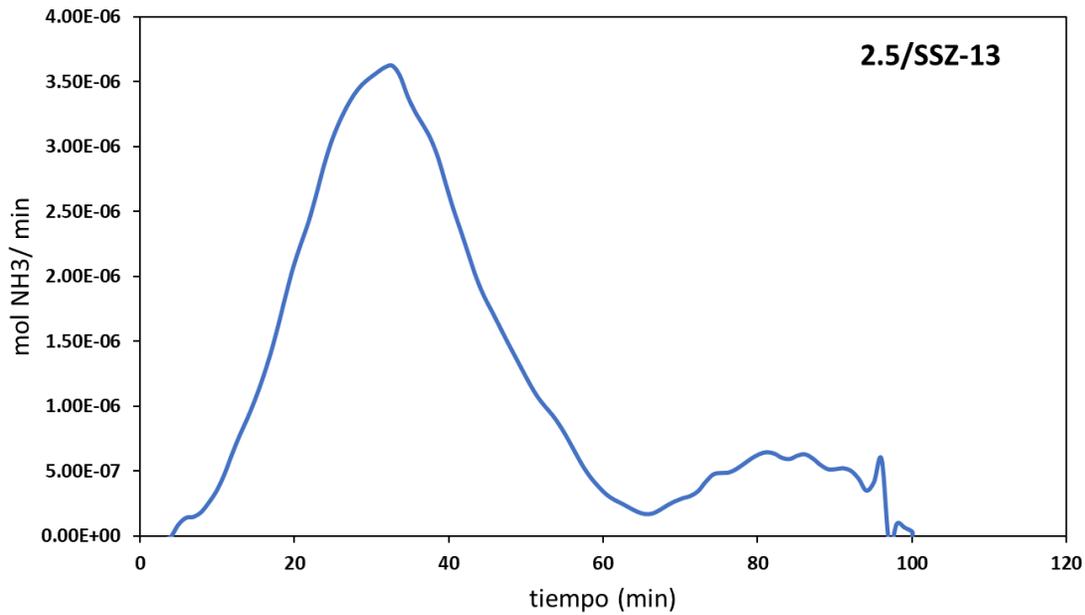
Al convertir la temperatura a tiempo (min); procedimos a convertir la concentración de  $\text{NH}_3$  (ppm) a moles  $\text{NH}_3$ . Donde los siguientes datos conocidos son:

$$ppm \left[ \frac{mg}{m^3} \right]; Q_0 = \text{Caudal total} \frac{cm^3}{min}$$

A partir de la ecuación de los gases ideales:

$$C_{NH_3} = \frac{(Y_{NH_3} * P_{total})}{RT} = \frac{mol}{L} \rightarrow \frac{mol}{cm^3} * Q_0 = \frac{mol NH_3}{min}$$

Una vez convertidas todas las unidades a mol NH<sub>3</sub>/min , se procedió a graficar mol NH<sub>3</sub>/min en función del tiempo como se muestra en la **Figura 55**.



**Figura 55.** mol NH<sub>3</sub>/min vs tiempo

Al notar que tanto en el eje X como en el eje Y se tienen unidades de tiempo, se realizó la integración utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{área total} = \frac{mol NH_3}{min} = \int_{t_1}^{t_2} dt \quad (46)$$

$$\frac{mol NH_3}{min} = t_2 - t_1 \quad (47)$$

$$\text{area} = t_2 - t_1 = \text{area total bajo la curva}$$

Esta fórmula muestra que el número total de moles de  $\text{NH}_3$  desorbidos está dado por el área bajo la curva en el gráfico de mol  $\text{NH}_3/\text{min}$  en función del tiempo. La integración para calcular el área bajo la curva se llevó a cabo utilizando el software Origin Pro, en su versión 8.2.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00093

Matrícula: 2153805275

Estudio de las relaciones estructura-actividad de zeolitas de poro pequeño intercambiadas con Cu para la reducción catalítica selectiva de NO con NH<sub>3</sub>

En la Ciudad de México, se presentaron a las 13:00 horas del día 19 del mes de octubre del año 2023 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. TOMAS VIVEROS GARCIA
- DR. JUAN CARLOS FIERRO GONZALEZ
- DR. ANGEL MARTINEZ HERNANDEZ
- DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO
- DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: GABRIELA ITZEL HERNANDEZ SALGADO

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

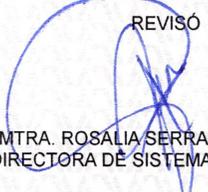
*a probar*

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



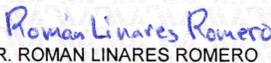
GABRIELA ITZEL HERNANDEZ SALGADO  
ALUMNA

REVISÓ



MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ  
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI



DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE



DR. TOMAS VIVEROS GARCIA

VOCAL



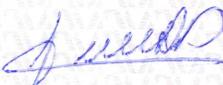
DR. JUAN CARLOS FIERRO GONZALEZ

VOCAL



DR. ANGEL MARTINEZ HERNANDEZ

VOCAL



DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO

SECRETARIO



DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES