

**Síntesis, caracterización y evaluación
del comportamiento catalítico de Cu-
SSZ-13 en la RCS-NO con NH₃ para
motores Diesel**

**Tesis que presenta
I.Q. Gabriela Itzel Hernández Salgado
Para obtener el grado de
Maestra en Ciencias (Ingeniería Química)**

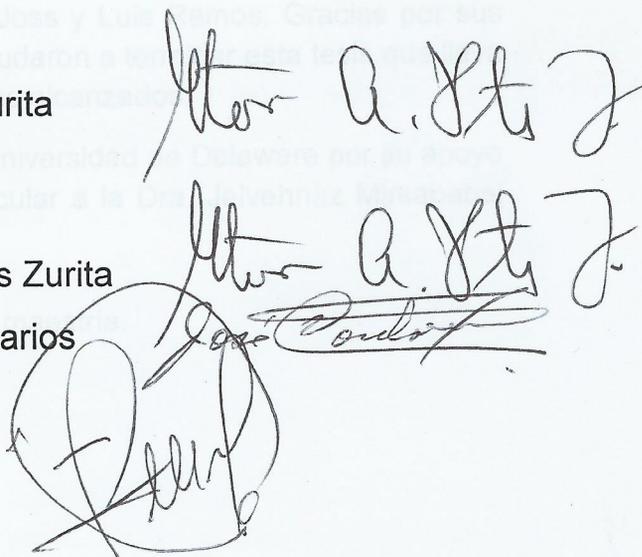
Asesor: Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita

Jurado calificador:

Presidente: Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita

Secretario: Dr. José Luis Contreras Larios

Vocal: Dr. Isidro Mejía Centeno



Two handwritten signatures of Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita are visible, one above the other. Below them is a large, circular handwritten signature, likely of the thesis advisor or a jury member.

Ciudad de México, diciembre 2017.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00119

Matrícula: 2153805275

Síntesis, caracterización y evaluación del comportamiento catalítico de Cu-SSZ-13 en la RCS-NH₃ de NO_x para motores Diesel

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 14 del mes de diciembre del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

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



GABRIELA ITZEL HERNANDEZ SALGADO
ALUMNA

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

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: GABRIELA ITZEL HERNANDEZ SALGADO

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

APROBAR

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

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

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. GUSTAVO ARIEL FUENTES ZURITA

VOCAL

DR. ISIDRO MEJIA CENTENO

SECRETARIO

DR. JOSE LUIS CONTRERAS LARIOS

Agradecimientos

Al Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita le agradezco la oportunidad de participar en este proyecto, además sus enseñanzas, críticas, consejos y sobre todo, su apoyo.

A la Universidad Autónoma Metropolitana porque realmente es una casa abierta al tiempo. Además, de la beca otorgada de difusión de investigación en ciencia y tecnología.

A los miembros del jurado, Dr. Jose Luis Contreras Larios y Dr. Isidro Mejia Centeno por sus valiosas observaciones, las cuales han sido muy importantes para la realización de la tesis.

A mis padres, Martha y Miguel, por siempre creer en mi y alentarme a luchar por mis sueños, esto también es de ustedes.

A mi hermana Ame, porque a pesar de estar lejos, siempre te siento cerca, gracias por tus sabios consejos.

A Summer, por tu gran apoyo y paciencia en momentos difíciles, nada de esto habría sido posible sin ti, te lo agradezco infinitamente.

A mis amigos del laboratorio T-256, Julio, María Eugenia, Mara, Enrique, Magno, Abraham, y a mis amigos de generación de la maestría 2015-2017, Roel, Nacho, Victoria, Luis Eduardo, Fili, Haydee, Ulises, Joss y Luis Ramos. Gracias por sus ideas, afecto y sugerencias, las cuales me ayudaron a terminar esta tesis que lleva consigo esfuerzo, dedicación y muchos sueños alcanzados.

Agradezco al grupo del Dr. Raúl Lobo de la Universidad de Delaware por su apoyo en la síntesis de la zeolita SSZ-13, en particular a la Dra. Jelvehnaz Mirsababei por su ayuda y amistad.

A CONACYT por la beca otorgada durante la maestría.

Resumen

En el presente trabajo se estudió la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno (NO_x) a N_2 mediante reacción con amoníaco (NH_3) utilizando como catalizador Cu-SSZ-13. Se utilizaron condiciones similares a las encontradas en los gases de escape de motores diesel.

Se sintetizaron muestras de zeolita SSZ-13 con relaciones Si/Al de 12 y 15, utilizando un método hidrotérmico, y posteriormente se caracterizaron mediante DRX, FRX y fisisorción de N_2 . Las zeolitas fueron altamente cristalinas, sin trazas de impurezas. La zeolita con Si/Al=12 presentó un área específica de $640 \text{ m}^2/\text{g}$ y volumen de microporos de $0.330 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Los catalizadores se prepararon por intercambio de Cu y se varió el contenido de Cu. La cantidad de Cu en cada catalizador fue determinada por absorción atómica obteniéndose muestras con 1.2%, 2.12% y 14 % en peso.

Con los diferentes catalizadores Cu-SSZ-13, la máxima conversión de NO fue prácticamente de 100 %, desde 275°C hasta 450°C , donde se observó que la conversión de NO disminuye, lo que se atribuye a la oxidación del NH_3 .

Se observó que la actividad catalítica es función del contenido de Cu. Al operar a una velocidad espacial de $120,000 \text{ cm}^3/\text{gcat}\cdot\text{h}$, el catalizador 1.2%Cu-SSZ-13 encendió después de los 230°C , y la conversión de NO fue de 94% entre 480°C y 520°C . El catalizador 2.1%-Cu-SSZ-13 encendió a 180°C , y alcanzó una conversión alrededor de 100 % entre 260 y 460°C . Finalmente, el catalizador 14%-Cu-SSZ-13 encendió a 150°C , y la conversión fue de 90 % entre 260°C y 400°C . Al utilizar la muestra con bajo contenido de Cu se observó que la conversión aumentó siguiendo una trayectoria escalonada. El primer escalón se observó a 225°C y el siguiente a 300°C . En los otros casos, la conversión de NO aumentó de manera monótonica. Este comportamiento se debe, posiblemente a variaciones en la estructura de las especies de Cu intercambiadas en SSZ-13.

Durante las pruebas catalíticas se analizó también el comportamiento del NH_3 . A baja temperatura (150 - 200°C), el NH_3 se adsorbe en los catalizadores y/o reacciona. En el intervalo de 200 - 400°C , el NH_3 no se adsorbe de manera apreciable, y sólo reacciona con NO. A temperaturas altas (400 - 600°C), el NH_3 se consume totalmente debido, además de la reacción con NO, a que se activa la reacción con O_2 formando N_2 , NO y/o NO_2 .

Se estudió el efecto de la velocidad espaciales con los catalizadores 1.2 y 2.12% Cu. Se utilizaron dos velocidades espaciales diferentes ($60,000 \text{ cm}^3/\text{gcat}\cdot\text{h}$ y $120,000 \text{ cm}^3/\text{gcat}\cdot\text{h}$) para el catalizador 1.2%Cu, y para el catalizador 2.12%Cu se utilizaron cuatro velocidades espaciales diferentes ($60,000 \text{ cm}^3/\text{gcat}\cdot\text{h}$, $120,000 \text{ cm}^3/\text{gcat}\cdot\text{h}$, $240,000 \text{ cm}^3/\text{gcat}\cdot\text{h}$ y $480,000 \text{ cm}^3/\text{gcat}\cdot\text{h}$). Para el caso del catalizador con contenido de cobre de 2.12%, a altas velocidades espaciales, el comportamiento siguió la misma tendencia. Sin embargo, a la velocidad más alta, de $480,000 \text{ cm}^3/\text{gcat}\cdot\text{h}$, el catalizador tuvo el mismo comportamiento del catalizador 1.2% Cu al formar escalones a diferentes temperaturas, esto podría estar relacionado con la disposición de distintas especies de Cu responsables de la actividad a diferentes temperaturas, o con dos sitios diferentes donde se encuentra localizado una misma especie de Cu.

Se realizaron pruebas de reacción bajo condiciones drásticas, con 50% H_2O , 265 ppm de NH_3 , 265 ppm de NO y 1.3 $\text{O}_2\%$. Se observó que no había un efecto importante debido a las variaciones en contenido de Cu, manteniéndose la actividad en cada caso. Lo anterior muestra la adecuada estabilidad hidrotérmica de los catalizadores Cu-SSZ-13.

Se calcularon las energías de activación (1.2%Cu con $E_A = 41.42 \text{ KJ/mol}$, 2.12%Cu con $E_A = 65.35 \text{ KJ/mol}$ y 14%Cu $E_A = 57.10 \text{ KJ/mol}$) y se encontró una similitud en velocidades de reacción para catalizadores tipo CHA.

Por medio de espectrofotometría UV-Vis se detectó que las especies predominantes en los catalizadores Cu-SSZ-13 son Cu^+ y Cu^{2+} . Estas especies parecen ser las responsables de la actividad catalítica. Después de la reacción se presentaron señales asociadas a las especies diméricas de Cu como Cu-O-Cu y O-Cu-O en ambos catalizadores. Esto podría sugerir que son especies formadas después de la RCS. Sin embargo, aunque hay reportes previos en la literatura de este comportamiento, aun no hay resultados concluyentes.

Los resultados por UV-Vis para catalizadores sometidos a reacción a diferentes velocidades espaciales presentaron un comportamiento peculiar debido al incremento en la intensidad de las bandas proporcional a la velocidad espacial empleada. Estos resultados, son consecuencia de condiciones de operación desiguales y como resultado las conversiones de NO son diferentes y por lo tanto distintas concentraciones de NO , NH_3 y O_2 .

El análisis por UV-VIS *in situ* de la deshidratación entre 200 y 2500 nm permitió observar cambios en las especies de Cu involucradas en la reacción RCS y al mismo tiempo cambios en los iones OH presentes en la zeolita en función de la temperatura. Los resultados mostraron que, al eliminar el agua de la estructura zeolítica (400°C), las señales asociadas a Cu⁺ y Cu²⁺ se intensificaron, sugiriendo que los iones Cu quedan aislados y dispuestos para realizar la reacción de RCS-NO con NH₃. En la temperatura de 400°C es donde se observó una mayor intensidad, la cual a su vez es la temperatura donde todos los catalizadores presentan mejor conversión de NO.

El análisis de UV-VIS *in situ* en reacción de 200 a 800 nm permitió observar el comportamiento del Cu durante la reacción, así como la presencia de especies diméricas a ciertas temperaturas. Todos los catalizadores presentaron cambios en intensidad como función del aumento de la temperatura, en la señal asociada al Cu⁺. Sin embargo, el catalizador 2.12%Cu fue el que presentó ligeros corrimientos en la señal del Cu⁺, aumento en las señales del plasmón de Cu y dímeros de Cu. Esto muestra la participación del Cu en la actividad catalítica.

Contenido

Resumen	II
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	IX
Capítulo 1 - Introducción	1
1.1 Fuentes de NO _x	1
1.2 Normas reguladoras de emisiones	1
1.3 Tecnologías de control de emisiones en automóviles	2
1.4 Catalizadores de reducción catalítica selectiva (RCS).....	3
1.5 Catalizadores Cu/zeolitas.....	5
1.6 Catalizador Cu-SSZ-13	5
Capítulo 2 – Reducción catalítica selectiva de NO con NH₃ usando zeolita tipo CHA	7
2.1 Química de la reducción catalítica selectiva con NH ₃	7
2.2 Parámetros que influyen en la actividad y desempeño del catalizador Cu-SSZ-13 para la RCS-NO ₃ con NH ₃	9
2.3 Zeolita tipo CHA (SSZ-13 y Chabazita natural).....	11
2.4 Hipótesis.....	16
2.5 Objetivo	16
2.5.1 Objetivos específicos.....	16
Capítulo 3 - Desarrollo experimental	17
3.1 Síntesis de materiales	17
3.1.1 Zeolita SSZ-13.....	17
3.1.2 Cu-SSZ-13.....	17
3.2 Caracterización	18
3.2.1 Difracción de rayos X.....	18
3.2.2 Adsorción de nitrógeno.....	18
3.2.3 Análisis elemental por fluorescencia de rayos X	18
3.2.4 Absorción Atómica.....	18
3.3 Evaluación catalítica	19
3.3.1 Pruebas estándar de reacción sin H ₂ O.....	19

3.3.2 Pruebas de oxidación de NO/NH ₃ en catalizador Cu-SSZ-13.	19
3.3.3 Pruebas a diferentes velocidades espaciales.....	20
3.3.4 Pruebas de reacción en exceso de H ₂ O.....	20
3.4 Espectroscopia UV-VIS	21
3.4.1 Ex-situ.....	21
3.4.2 In situ	22
3.4.2.1 Prueba de deshidratación en condiciones inertes a diferentes temperaturas con N ₂ <i>in-situ</i>	22
3.4.2.2 Prueba de reacción estándar <i>in-situ</i>	22
Capítulo 4 - Resultados y discusión.....	23
4.1 Caracterización por rayos X de catalizadores SSZ-13.....	23
4.2 Resultados texturales de catalizadores SSZ-13.....	23
4.3 Resultados de contenido elemental por absorción atómica.....	24
4.4 Difracción de rayos X de catalizadores con Cu.	24
4.5 Pruebas de actividad catalítica.....	25
4.5.1 Reacciones de encendido RCS-NO con NH ₃	25
4.5.2 Efecto del contenido de Cu en la zeolita SSZ-13 en condiciones de reacción de encendido.....	26
4.5.3 Tasas de reacción para catalizadores con diferentes contenidos de Cu	28
4.5.4 Efecto de la oxidación de NO en catalizador 14%Cu	29
4.5.5 Oxidación de NH ₃ con el catalizador 14%	30
4.5.6 Efecto de la velocidad espacial (GHSV) en catalizadores Cu-SSZ-13 en condiciones de reacción de encendido.....	31
4.5.7 Efecto de H ₂ O en RCS-NO con NH ₃ bajo condiciones drásticas de operación.....	34
4.6 Comparación con catalizadores Cu-SSZ-13.....	36
4.7 Energía de activación y factor pre exponencial.....	37
4.8 Efecto de compensación.....	39
4.9 Espectroscopia UV-VIS ex situ antes y después de reacción de RCS-NO con NH₃	41
4.9.1 Estado del Cu en catalizador Cu-SSZ-13.....	41
4.9.2 Efecto de la operación a diferentes velocidades espaciales sobre el espectro UV-Vis.....	44

4.10 Efecto de la deshidratación de catalizadores Cu-SSZ-13 en las regiones UV-vis-NIR mediante espectroscopia in situ	45
4.11 Espectroscopia UV-VIS in situ durante reacción RCS-NO con NH₃ de catalizadores Cu-SZZ-13	50
4.11.1 Catalizador 1.2%Cu.....	51
4.11.2 Catalizador 2.12%	52
4.11.3 Catalizador 14%Cu.....	53
5. Conclusiones.....	56
6. Bibliografía	58
Anexos	66
A. Óxidos de Nitrógeno	66
B. Fuentes de óxidos de nitrógeno	67
C. Medidas de control de emisiones: IMECA	68
D. Resumen de las asignaciones de bandas espectrales de UV medidas en diferentes catalizadores de cobre	69
E. Plasmón de superficie.	71
F. Energía de activación y factor pre exponencial.....	72

Índice de figuras

<i>Figura 1 - Sistema de reducción catalítica selectiva (RCS) en vehículos [16].</i> ____	4
<i>Figura 7. Conversión de NO a N₂ sobre Cu / zeolitas después del envejecimiento hidrotérmico (alimentación: 350 ppm de NO, 350 ppm de NH₃, 14% de O₂, 10% de H₂O en balance con N₂) [42].</i> _____	14
<i>Figura 8 - Esquema del sistema de reacción utilizado</i> _____	21
<i>Figura 11. Reacción homogénea con NO y NH₃ (Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 2.5%Vol de O₂ y N₂ en balance. El flujo total de gases fue de 300 cm³/min).</i> _____	26
<i>Figura 12. Efecto del contenido de Cu en la zeolita SSZ-13 en condiciones de reacción de encendido (Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 2.5%Vol de O₂ y N₂ en balance. Velocidad espacial 120,000 cm³/gcat*h y un peso de catalizador de 150 mg)</i> _____	27
<i>Figura 13- Rapidez de reacción para los catalizadores Cu-SSZ-13.</i> _____	28

<i>Figura 14- Oxidación de NO en catalizador de 14%Cu (Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 2.5%Vol de O₂ y N₂ en balance. Velocidad espacial 120,000 cm³/gcat*h y un peso de catalizador de 150 mg)</i>	29
<i>Figura 15. Oxidación de NH₃ en catalizador 14%Cu (Condiciones de reacción: 500 ppm de NH₃, 2.5%Vol de O₂ y N₂ en balance. Velocidad espacial 120,000 cm³/gcat*h y un peso de catalizador de 150 mg)</i>	30
<i>Figura 16- RCS de NO sobre el catalizador 1.2%Cu a 60,000 cm³/g*h y a 120,000 cm³/g*h. Condiciones de reacción: 500 ppm de NH₃, 500 ppm de NO, 2.5%Vol de O₂ y N₂ en balance. Velocidad espacial 60,000 a 120,000 cm³/gcat*h</i>	32
<i>Figura 17- a) Tasas de reacción promedio para catalizadores con diferentes velocidades espaciales; b) RCS de NO con catalizadores 2.12% a diferentes velocidades espaciales. Condiciones de reacción: 500 ppm de NH₃, 500 ppm de NO, 2.5%Vol de O₂ y N₂ en balance. Velocidad espacial 60,000 a 480,000 cm³/gcat*h</i>	33
<i>Figura 19 - a) RCS de NO con catalizadores 2.12%Cu-SSZ-13, 2.38%-Cu-SSZ-13, 2.41%Cu- SSZ-13 y 2.90%Cu-SSZ-13; b) Tasas de reacción promedio para catalizadores 2.12%Cu-SSZ-13, 2.38%-Cu-SSZ-13, 2.41%Cu- SSZ-13 y 2.90%Cu-SSZ-13.</i>	36
<i>Figura 20. Datos de conversión experimental contra modelo de catalizadores 1.2%Cu SSZ-13, 2.12%Cu- SSZ-13 y 14%Cu- SSZ-13</i>	39
<i>Figura 21. Compensación en RCS-NO con Cu-SSZ-13.</i>	40
<i>Figura 22. Compensación en RCS-NO con Cu-SSZ-13 y Cu-CHA.</i>	41
<i>Figura 23 - Espectros de UV-VIS para catalizadores Cu-SSZ-13 antes y después de reacción RCS-NO con NH₃ de NO. VS=120,000 cm³/gcat*hr.</i>	43
<i>Figura 24. Espectros de UV-VIS para un catalizador 2.12% Cu-SSZ-13 antes y después de reacción RCS-NO con NH₃ de NO a diferentes velocidades espaciales.</i>	44
<i>Figura 25 - UV-Vis in situ con atmósfera inerte a diferentes temperaturas de catalizador 1.2%Cu SSZ-13.</i>	46
<i>Figura 26. Región NIR in situ con atmósfera inerte a diferentes temperaturas de catalizador 1.2%Cu SSZ-13.</i>	46
<i>Figura 27. UV-Vis in situ con atmósfera inerte a diferentes temperaturas de catalizador 2.12 %Cu SSZ-13.</i>	47
<i>Figura 28. Región NIR in situ con atmósfera inerte a diferentes temperaturas de catalizador 2.12%Cu SSZ-13.</i>	47
<i>Figura 29 . UV-Vis in situ con atmósfera inerte a diferentes temperaturas de catalizador 14 %Cu SSZ-13.</i>	49
<i>Figura 30. Región NIR in situ con atmósfera inerte a diferentes temperaturas de catalizador 14 %Cu SSZ-13.</i>	49

<i>Figura 31. Diferencia de cobre reaccionado a diferentes temperaturas del catalizador 1.2 CuSSZ-13</i>	51
<i>Figura 32. Diferencia de cobre reaccionado a diferentes temperaturas del catalizador 2.12 %CuSSZ13</i>	52
<i>Figura 33. Diferencia de cobre reaccionado a diferentes temperaturas del catalizador 14 %CuSSZ13</i>	54

Índice de tablas

<i>Tabla 1 Límite de emisiones NO_x para vehículos Diesel. [3,5,6]</i>	2
<i>Tabla 2 Resultados texturales y elementales de la SSZ-13</i>	24
<i>Tabla 3 Contenido metálico en catalizadores Cu-SSZ-13</i>	24
<i>Tabla 4. Valores de energía de activación y factor pre exponencial calculados</i>	38
<i>Tabla 5. Energía de activación aparente de los catalizadores de Cu-SSZ-13 en la reacción de NH₃-SCR.</i>	38
<i>Tabla 6 - Asignación de especies de Cu en espectroscopia UV-Vis</i>	42
<i>Tabla 7. Óxidos de Nitrógeno (NO_x)</i>	66

Capítulo 1 - Introducción

1.1 Fuentes de NO_x

Los óxidos de nitrógeno, NO_x (NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₅ y N₂O) se generan principalmente por reacción directa del oxígeno y nitrógeno atmosféricos a alta temperatura en los cilindros de motores de combustión interna y en calderas de plantas de potencia. El anexo A muestra los diferentes óxidos que forma el nitrógeno debido a sus estados de valencia; los más dañinos son el NO y NO₂. El óxido nítrico (NO) se oxida en la atmósfera para formar NO₂ y reacciona con compuestos orgánicos volátiles (COV) produciendo ozono troposférico, componente principal del smog. También el NO₂ reacciona con agua formando ácido nítrico (HNO₃), el cual forma la lluvia ácida [1]. Por ello, los NO_x se encuentran entre los principales contaminantes atmosféricos provocando una serie de problemas en la calidad del aire y, en consecuencia, en la salud de los seres vivos.

El sector transporte es el que emite la mayor cantidad de NO_x en la zona metropolitana del Valle de México (ZMVM). Por lo tanto, ofrece el mayor potencial de reducción de emisiones. Durante el año 2014, se emitieron alrededor de 138000 toneladas de óxidos de nitrógeno, de los cuales los vehículos automotores (Diesel o gasolina), son los que aportan cerca de 78% de las emisiones totales, el 13% se debe a las emisiones de motores diésel [1].

Es evidente que la remoción de NO_x provenientes de motores de automóviles o camiones es un requisito prioritario para el control de la contaminación atmosférica en centros urbanos.

1.2 Normas reguladoras de emisiones

En la ciudad de México, la calidad del aire es de regular a mala, por lo que las normas respecto a las emisiones contaminantes de aire se han ido haciendo más estrictas. El anexo B muestra la medición de la calidad del aire IMECA, que es un algoritmo que se calcula con las mediciones de O₃, SO₂, NO₂, CO y PM₁₀. La norma emergente que aplica desde Junio del 2016 (NOM-EM-167-SEMARNAT-2016) implanta medidas regulatorias para los vehículos con motor diésel.[2-4]

En la tabla 1 se muestran las diferencias anuales entre los límites de emisiones de NO_x para vehículos diesel, en esta se observa que los límites de emisiones son cada vez más restrictivos, en consecuencia se han implementado medidas tecnológicas que pueden disminuir las emisiones de los contaminantes a niveles aceptables.

Tabla 1 Límite de emisiones NO_x para vehículos Diesel. [3,5,6]

Año y modelo vehicular	2015 (NO _x ppm)	2016 (NO _x ppm)
≤1993	2500	1000
1994 – 2005	1500	1000
≥2006	1500	250

1.3 Tecnologías de control de emisiones en automóviles

Dado que los vehículos automotores contribuyen mayoritariamente a las emisiones de NO_x, en los últimos años se han hecho grandes esfuerzos para controlar la emisión de dichos contaminantes a través de aplicación generalizada de los métodos disponibles y / o mediante el desarrollo de nuevas tecnologías.

En el caso de motores a gasolina existen los convertidores catalíticos de tres vías (CCTV). Los CCTV reducen simultáneamente NO_x a N₂, CO a CO₂ e hidrocarburos a CO₂ y H₂O [7]. En México esta tecnología se implementó de manera obligatoria en automóviles a gasolina a partir de 1993 [8]. Para su óptimo funcionamiento, el CCTV debe trabajar en un intervalo muy estrecho de la relación aire/combustible ($A/C = 14.6$). Desafortunadamente, la tecnología de convertidor catalítico de tres vías no es adecuada para su aplicación en los denominados motores de "combustión pobre", incluidos los motores de vehículos con motor diesel. Esto es debido a que el CCTV usa CO y HC no quemados para reducir NO_x sobre un catalizador de rodio. La clave de esta tecnología es el control de la mezcla de gases. Es necesario tener una mezcla casi estequiométrica, en donde la mezcla de aire - combustible sea ideal y contenga poco exceso de oxígeno. Si hay oxígeno en el escape, el CO y los HC reaccionarán con él en lugar de con los NO_x, provocando una concentración de NO_x alta a la salida del escape, la cual es emitida a la atmosfera [9].

Los motores diesel son más eficientes energéticamente y consumen menor cantidad de combustible, debido que funcionan a relaciones aire/combustible mayores ($A/C > 15$). La mezcla de gases de combustión es oxidante y por tanto la conversión de CO y HC a CO₂ y H₂O es máxima. Sin embargo, la concentración

de NO_x es alta. Los automóviles diesel y los vehículos que operan en condiciones de combustión pobre, en general, son una fuente importante de óxidos de nitrógeno, sobre todo en centros urbanos.

Para cumplir con las estrictas normas para el control de emisión de motores diesel, se han estudiado varias alternativas, como la catálisis de tres vías [10], el almacenamiento y la reducción de NO_x (NSR) y la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x con amoníaco para reducir las emisiones de NO_x . Entre estas técnicas, la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x con NH_3 se considera que es la tecnología más eficiente para limitar la emisión de NO_x en presencia de exceso de oxígeno, debido a la selectividad del NH_3 hacia el NO a diferencia de otros agentes reductores, además de su bajo costo y eficiencia. [11]

El material $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ (MoO_3) / TiO_2 se ha utilizado comercialmente como catalizador en NH_3 -RCS en plantas termoeléctricas durante varios años. Sin embargo, su uso en automotores presenta ciertas limitaciones. Entre ellas, se encuentra que el intervalo de operación de temperatura es reducido, solo es aplicable de 300-400°C, tiene alta actividad de oxidación de SO_2 y presenta problemas de toxicidad de V_2O_5 [12]. Por lo tanto se requieren nuevos catalizadores con características ambientalmente benignas y alto rendimiento de RCS en un amplio rango de temperatura.

1.4 Catalizadores de reducción catalítica selectiva (RCS)

El sistema de control típico de emisiones de motores Diesel empleando RCS 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 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 SCR. Dado que el lecho de catalizador de RCS 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 [13]. La figura 1 muestra el sistema RCS en vehículos.

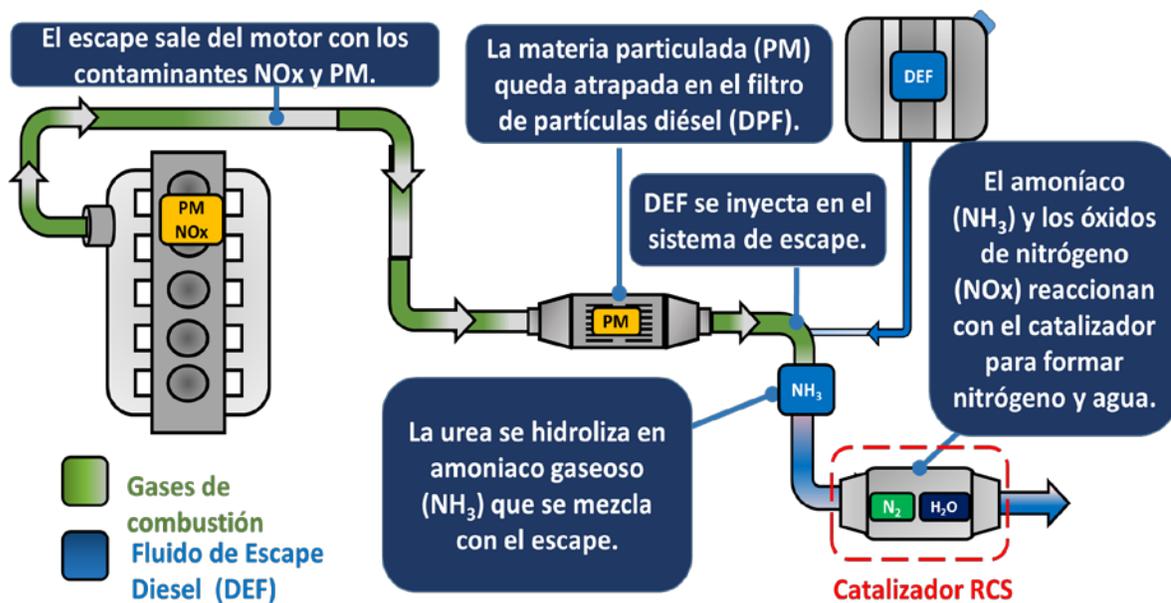


Figura 1 - Sistema de reducción catalítica selectiva (RCS) en vehículos [14].

El gas que entra en contacto con el reactor RCS contiene predominantemente nitrógeno (80%), oxígeno (~ 10-15%), dióxido de carbono (5-10%) y agua (1.4-7%) La corriente también contiene NO_x (NO + NO₂) (350 – 1000 ppm), y una cantidad similar de amoníaco, usualmente mayor. El NH₃ proviene de la descomposición de urea, que se inyecta en una solución acuosa justo antes del convertidor. El dióxido de carbono es inerte bajo condiciones prácticas de reacción [15,16]. En condiciones normales, el rango de temperatura de operación está entre 200 y 600 °C. También se desea una buena actividad RCS por debajo de 175 °C (T_{Encendido}<175°C), para minimizar las emisiones de NO_x durante el arranque en frío.

La Reducción Catalítica Selectiva de NO_x es utilizada en la reducción de las emisiones de NO_x en fuentes fijas, utilizando como catalizador óxidos de vanadio soportado sobre óxido de titanio y óxido de tungsteno como promotor (V₂O₅-WO₃/TiO₂). Sin embargo, aunque este catalizador se encuentra en uso para vehículos Diesel desde 2005 en Europa, tiene diversos inconvenientes [17,18]:

- Alta actividad en la oxidación de SO₂ a SO₃, precursor del ácido sulfúrico por reacción con agua.
- Actividad y selectividad del catalizador solo a temperaturas entre 350-400°C [19].
- Toxicidad de las especies de vanadio que volatilizan a temperaturas superiores a 650°C.

- No pueden permanecer activos en intervalos de temperaturas de ~ 500 ° C debido a la transformación de fase del soporte TiO₂ (anatasa a rutilo), que da como resultado la desactivación del catalizador [20].

1.5 Catalizadores Cu/zeolitas

Desde el descubrimiento del catalizador Cu-ZSM-5 para la remoción de NO_x hecho en 1986 por Iwamoto et al.[21], las zeolitas intercambiadas con Cu tales como ZSM-5, BEA y Zeolita tipo Y han sido investigadas [22–24]. Sin embargo, la deficiente estabilidad hidrotérmica del Cu intercambiado en los catalizadores limita su aplicación en el tratamiento de los gases de escape del motor Diesel [25,26].

Recientemente se observó la efectividad de los catalizadores Cu/zeolita con estructura cristalina tipo chabazita (CHA) y con un tamaño de poro pequeño, tal como Cu-SAPO-34 y Cu-SSZ-13, para la reacción RCS-NO con NH₃, debido a que tienen alta estabilidad frente a la desactivación durante operación hidrotérmica extrema y son muy activos [27].

1.6 Catalizador Cu-SSZ-13

Las zeolitas tipo CHA intercambiadas con Cu son de especial interés, debido a que logran una alta conversión de NO_x en una ventana de temperatura amplia. Estos catalizadores zeolíticos tienen la ventaja de ser activos a bajas temperaturas, lo cual es una condición indispensable para su aplicación en vehículos automotores, puesto que la temperatura de los gases de combustión se encuentra alrededor de 200°C y 300°C [28].

Los catalizadores ofrecen otras ventajas frente al catalizador convencional de vanadio, las cuales se pueden resumir como sigue:

1. Propiedades ácidas
2. Capacidad de intercambio iónico (metales de transición)
3. Alta área específica y tamaño de poro pequeño
4. Estabilidad hidrotérmica

La chabazita por ejemplo, de origen sintético (SSZ-13) intercambiada con Cu ha demostrado ser altamente eficiente para llevar a cabo la RCS, debido a que alcanza conversiones de NO_x muy cercanas a 100% entre 200 y 400°C. Muestra también elevada actividad en presencia de agua y mayor estabilidad hidrotérmica

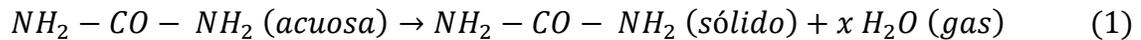
que las zeolitas ZSM-5 [27,29]. Debido a esto, es importante entender y estudiar sus características que permitan un buen funcionamiento en la RCS-NO con NH_3 para eliminar NO_x .

Capítulo 2 – Reducción catalítica selectiva de NO con NH₃ usando zeolita tipo CHA

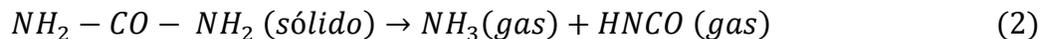
2.1 Química de la reducción catalítica selectiva con NH₃

La reducción catalítica selectiva consiste en la reducción de NO usando un agente reductor selectivo al NO, como lo es el NH₃, para formar agua y nitrógeno en presencia de un catalizador. Debido a que el NH₃ es selectivo al NO [30], la reacción tiene lugar con cantidades estequiométricas y no es necesario un exceso del mismo. El problema del NH₃, para su uso en fuentes móviles, es la dificultad de almacenaje, por lo que se utiliza urea como fuente de NH₃ por razones de seguridad y toxicidad [20]. La urea se utiliza generalmente como una solución acuosa, su atomización se realiza de manera controlada en la corriente caliente de gases de escape. Esta reacción se lleva a cabo en tres etapas:

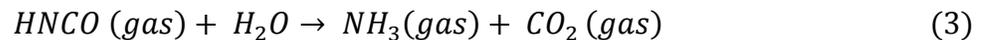
El primer paso es la evaporación del agua, lo que lleva a formación de urea sólida o fundida.



El siguiente paso es la descomposición térmica de urea en amoníaco (NH₃) y ácido isocianico (HNCO) que ocurre a lo largo del tubo de escape antes del catalizador.



Y por último la hidrólisis del ácido isocianico, que sucede en la superficie del catalizador [31].



Los tres pasos corresponden a la descomposición global de la solución de urea para producir NH₃ según la siguiente reacción global:

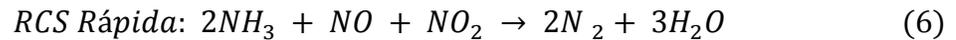


Los gases de un escape provenientes de motores diesel están generalmente compuestos de >90% de NO. Por lo tanto, la principal reacción de la RCS con NH₃ es la llamada reacción RCS estándar, la cual es una reacción redox de 12

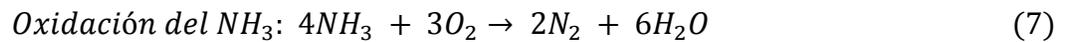
electrones que convierte el NO indeseable en nitrógeno diatómico usando NH₃ como agente reductor según la reacción (5).



Aquí el átomo de nitrógeno en el NO, en un estado de oxidación formal de +2, se reduce a 0, y el nitrógeno del NH₃, en un estado de oxidación de -3, se oxida a 0. Se necesita oxígeno para reequilibrar la diferencia en los estados de oxidación. Además, hay una "reacción rápida de RCS" donde los óxidos de nitrógeno están presentes como NO y NO₂.

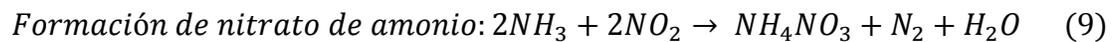


También hay reacciones no deseadas que los catalizadores deben minimizar: la oxidación de amoníaco, la formación de óxido nitroso y formación de nitrato de amonio sólido.



Evidentemente, la oxidación de amoníaco a nitrógeno no es deseable porque consume un reactivo sin disminuir la concentración de NO_x en el gas. Sin embargo, por lo general no es cinéticamente importante a temperaturas inferiores a 300 °C en zeolitas que contienen Cu [32].

El amoníaco también puede reaccionar con el NO₂ presente en la mezcla de gases produciendo NH₄NO₃, a temperaturas inferiores a 200 °C, el cual forma depósitos en los catalizadores a bajas temperaturas, bloqueando así los sitios activos, de acuerdo a la siguiente reacción [17,28]:



2.2 Parámetros que influyen en la actividad y desempeño del catalizador Cu-SSZ-13 para la RCS-NO₃ con NH₃

La actividad del catalizador depende de varios factores, que se resumen a continuación [18]:

1. Relación Si/Al: Influye en la estabilidad del catalizador, así como en el número de sitios activos. Parece ser que una baja relación Si/Al aumenta la actividad del catalizador, probablemente debido al aumento en el número de centros ácidos Brønsted o en el metal de transición (Cu) tras el intercambio [27,29]. No obstante, disminuye la estabilidad hidrotérmica del material.
2. Relación Cu/Al: este factor es importante, dado que la naturaleza de los centros activos depende del grado de intercambio catiónico. La actividad catalítica aumenta con porcentajes de intercambio de Cu. Para relaciones Cu/Al entre ~ 0.18 y 0.25, las cantidades entre iones de cobre y sitios ácidos de Brønsted son aproximadamente iguales y son las más estables hidrotérmicamente [27]. Existe una cantidad óptima de cobre que debe intercambiarse en las zeolitas de poro pequeño como es la SSZ-13 para que presenten mayor estabilidad hidrotérmica en un determinado lapso de tiempo, pero también debe tener suficientes iones metálicos tales que su actividad en la RCS sea alta. Sin embargo, a altas cantidades de cobre en la zeolita (Cu/Al > 0.25), la estructura es inestable, a altas temperaturas se forma aluminato de cobre y especies de óxido de cobre que pueden romper la estructura zeolítica [27].
3. El método de intercambio catiónico (en disolución, en fase sólida, en fase gaseosa, etc.): determina el grado de agregación de los iones metálicos y su localización dentro de la estructura zeolítica. Existen cuatro sitios catiónicos en la estructura CHA (Figura 2, [33]). El sitio I está ubicado en los anillos de 6 miembros en la cavidad elipsoidal. El sitio II se coloca cerca del centro de la cavidad elipsoidal. El sitio III está en el centro de la cara del prisma hexagonal. El sitio IV se conecta a la ventana de anillo de 8 miembros [34]. Diferentes métodos de intercambio también dan como resultado diferentes ubicaciones de los iones Cu en la estructura de zeolita tipo CHA e influyen en la estabilidad hidrotérmica de los catalizadores.

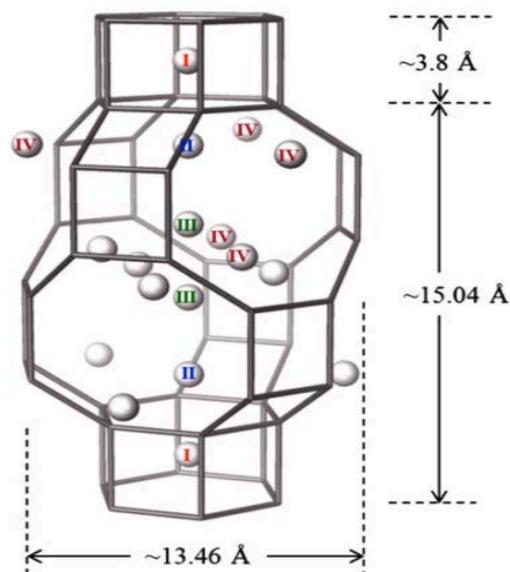


Figura 2 - Posibles posiciones de catión en la estructura de CHA. Tenga en cuenta que la posición I está dentro de los anillos de doble 6 miembros y las posiciones II-IV se encuentran dentro de las cavidades grandes de CHA.

4. Tamaño de poro: Según la bibliografía [29,35], la utilización de zeolitas de tamaño de poro pequeño, como la chabazita, mejora la actividad catalítica. Tal es el caso de la SSZ-13. El poro más grande tiene una apertura de 3.8 Å (anillo de 8 miembros). Por el contrario, ZSM-5 tiene aberturas de poro de tamaño mediano (~5.5 Å, anillo de 10 miembros), mientras que la zeolita beta tiene los poros más grandes (~7 Å, anillo de 12 miembros) [29]. Esta diferencia estructural es significativa para mejorar la estabilidad de SSZ-13: (1) para los materiales zeolíticos, la desaluminación es la principal causa de daño estructural y pérdida de actividad. El producto de la desaluminación es el $\text{Al}(\text{OH})_3$, el cual tiene un diámetro cinético de ~5.03 Å [35]. Por lo tanto, es posible que el aluminio no pueda escapar de los poros SSZ-13 durante los tratamientos hidrotérmicos; de hecho si se produce una reacción de desaluminación, puede volver a insertarse en el marco durante el enfriamiento (es decir, la desaluminación reversible) para mantener la integridad de la estructura de la zeolita [35]. (2) Las zeolitas de poro medio y grande adsorben grandes cantidades de hidrocarburos a bajas temperaturas. Esto es inevitable en los tratamientos de emisión de vehículos, debido a que se generan cantidades significativas de hidrocarburos durante el arranque en frío. A medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, el calor de reacción generado por la combustión de estas moléculas puede destruir térmicamente las zeolitas. Nuevamente, la SSZ-13 de poros pequeños elimina en gran medida este mecanismo de

desactivación debido a que los hidrocarburos con diámetros cinéticos mayores que el metano (3.8 Å) tienen una difusión muy limitada en los poros [35,36].

2.3 Zeolita tipo CHA (SSZ-13 y Chabazita natural)

La zeolita SSZ-13 es un aluminosilicato, con poros pequeños que tienen una estructura tetraédrica compuesta por anillos dobles de seis miembros (D-6R) en una secuencia AABBC (Figura 3). Estas unidades se conectan a una cavidad de ocho miembros con un radio de poro de 3.8 Å [37].

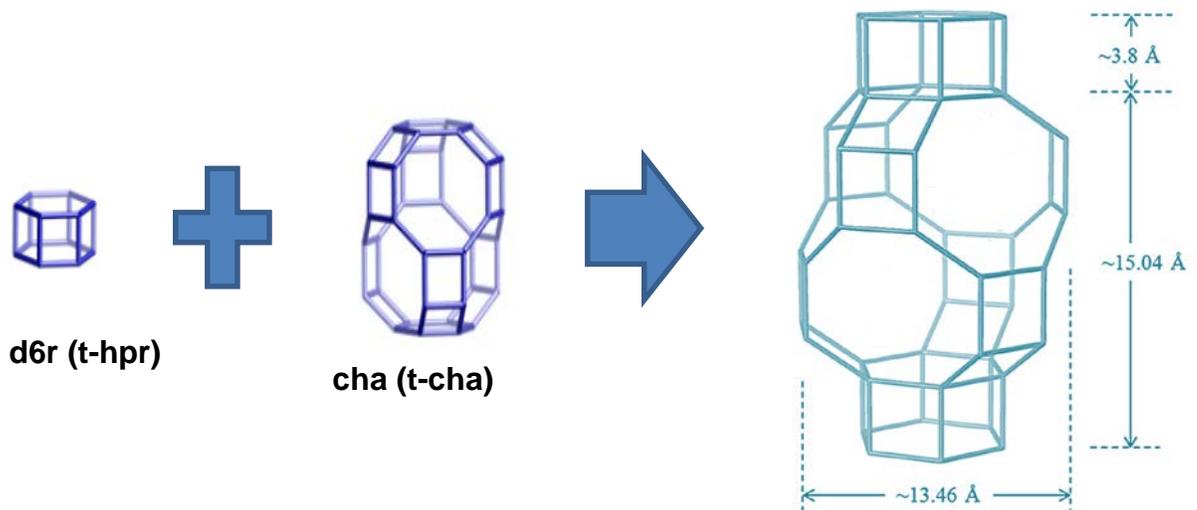


Figura 3. Estructura tetraédrica compuesta por anillos dobles de seis miembros [37].

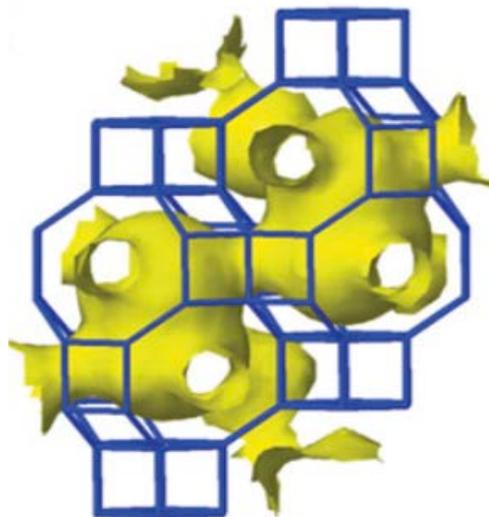


Figura 4. Estructuras tridimensionales de poros y canales para zeolitas tipo CHA [13].

Las zeolitas tipo CHA (el modelo estructural se muestra en las Figura 3 y 4) se han conocido desde la década de los 50 [38]. Los procedimientos de síntesis viables para SSZ-13 fueron desarrollados por Stacy Zones en Chevron a mediados de 1980 [39]. Informes recientes hablan respecto a su buen rendimiento para la reacción de RCS-NO en comparación con la zeolita ZSM-5 y la zeolita beta [24,29] intercambiadas con cobre , por lo que se ha suscitado un considerable interés y debate sobre las propiedades químicas y estructurales de estas zeolitas.

Recientemente, la zeolita SSZ-13 intercambiada con Cu [40] se presenta como un catalizador con alta estabilidad hidrotérmica y actividad para la reacción de RCS-NO con NH₃ en condiciones oxidantes. Esto, fue descubierto por investigadores industriales, como Kwak et al. [29] quienes por primera vez reportaron el desempeño del catalizador Cu-SSZ-13 en la reacción RCS-NO con NH₃, en comparación con datos de zeolitas Cu-BEA y Cu-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.

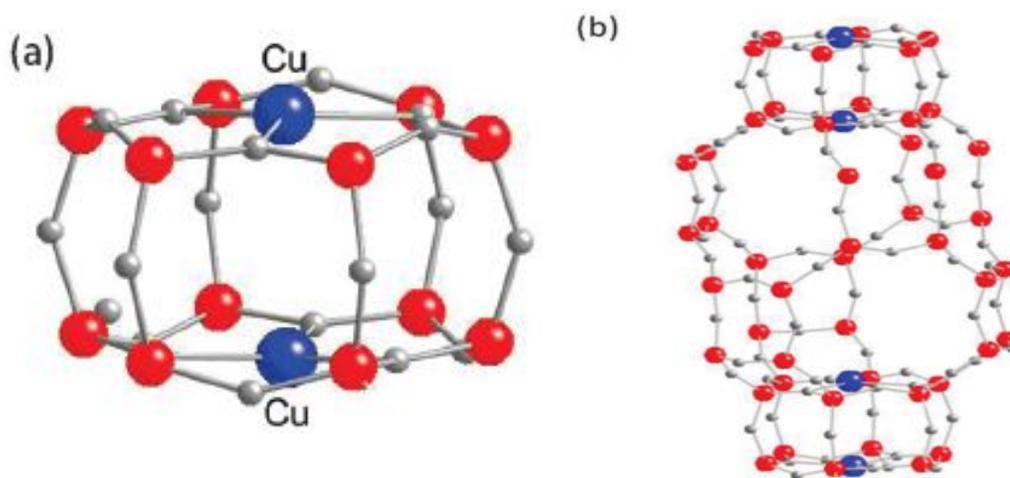


Figura 5. Ubicación de los iones de cobre en el catalizador Cu-SSZ-13: (a) vista lateral y (b) jaula entera [43].

Además, la estabilidad térmica mejorada del catalizador Cu-SSZ-13 se ha atribuido a la ubicación de iones de cobre dentro de la jaula; es decir, justo fuera de los anillos de seis miembros de la estructura de la zeolita, como lo demuestra el análisis DRX (Figura 5a y 5b).

Los estudios hechos mediante refinamiento de Rietveld [41] han sugerido que los cationes de Cu se encuentran coordinados a tres átomos de oxígeno justo fuera de los anillos de seis miembros, como se muestra en la figura 5(a) y 5(b). 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.

Por otro lado, el grupo de Kwak et al. [27] realizó pruebas con diferentes zeolitas como SSZ-13, ZSM-5, Zeolita tipo Y y Beta en la reacción RCS-NO con NH_3 . Todas las zeolitas fueron intercambiadas con Cu. Las condiciones de reacción fueron: 350 ppm NO_x , 350 ppm NH_3 , 14% O_2 , and 10% H_2O . La velocidad espacial fue de $30,000 \text{ h}^{-1}$ entre 150 y 550 °C.

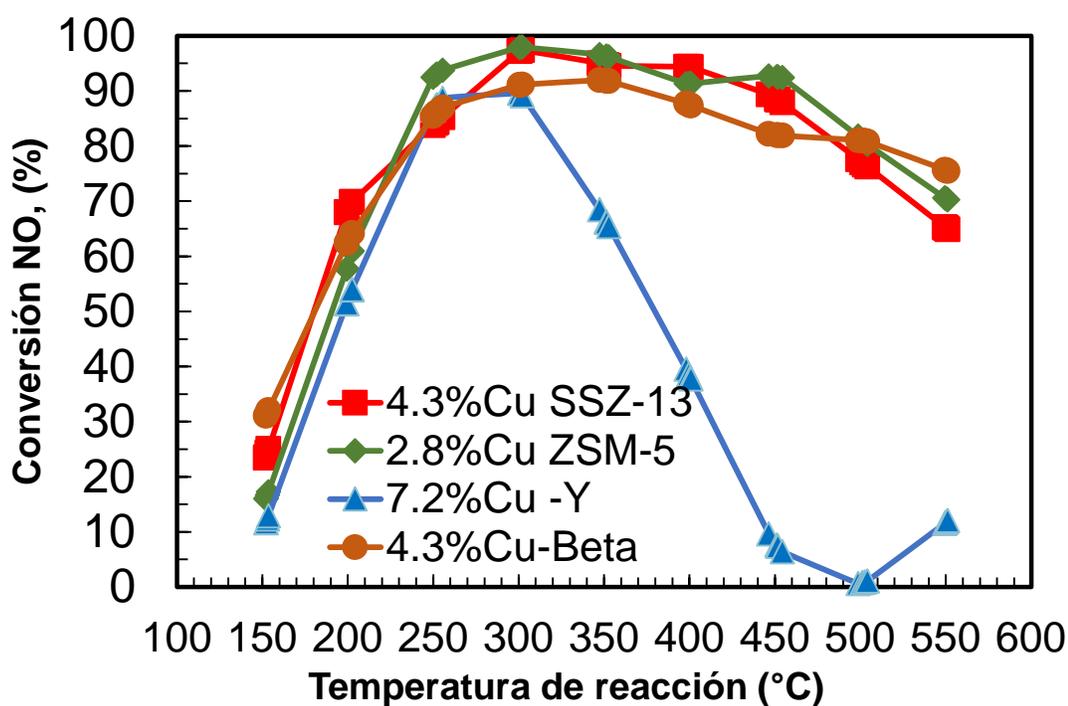


Figura 6 – Conversión de NO a N_2 sobre catalizadores frescos con diferentes zeolitas intercambiadas con Cu. (Alimentación: 350 ppm NO, 350 ppm NH_3 , 14% O_2 , 10% H_2O y N_2 en balance [27]).

Como se muestra en la Figura 6, se obtuvo una actividad de reducción de NO excelente para todos los catalizadores frescos de Cu / zeolita. Por ejemplo, la actividad de reducción de NO aumentó con el aumento de la temperatura, alcanzando 85-95% a 250 ° C. A temperaturas más altas, la actividad de reducción de NO estuvo limitada por la disponibilidad de amoníaco a medida que la reacción de oxidación de amoníaco a NO_x se volvía significativa.

Como se mencionó anteriormente, los catalizadores de la reacción RCS-NO continuamente se exponen a temperaturas muy altas (> 650 ° C), por ejemplo, durante los procesos de regeneración del filtro de partículas que se encuentra antes del convertidor catalítico. Como tal, una alta estabilidad hidrotérmica es esencial para la implementación práctica de la tecnología RCS-NO con NH₃. Para probar la estabilidad hidrotérmica, los catalizadores de Cu / zeolita se trataron adicionalmente con H₂O al 10% en aire a 800 ° C durante 16 h para investigar los efectos del envejecimiento hidrotérmico sobre la actividad catalítica.

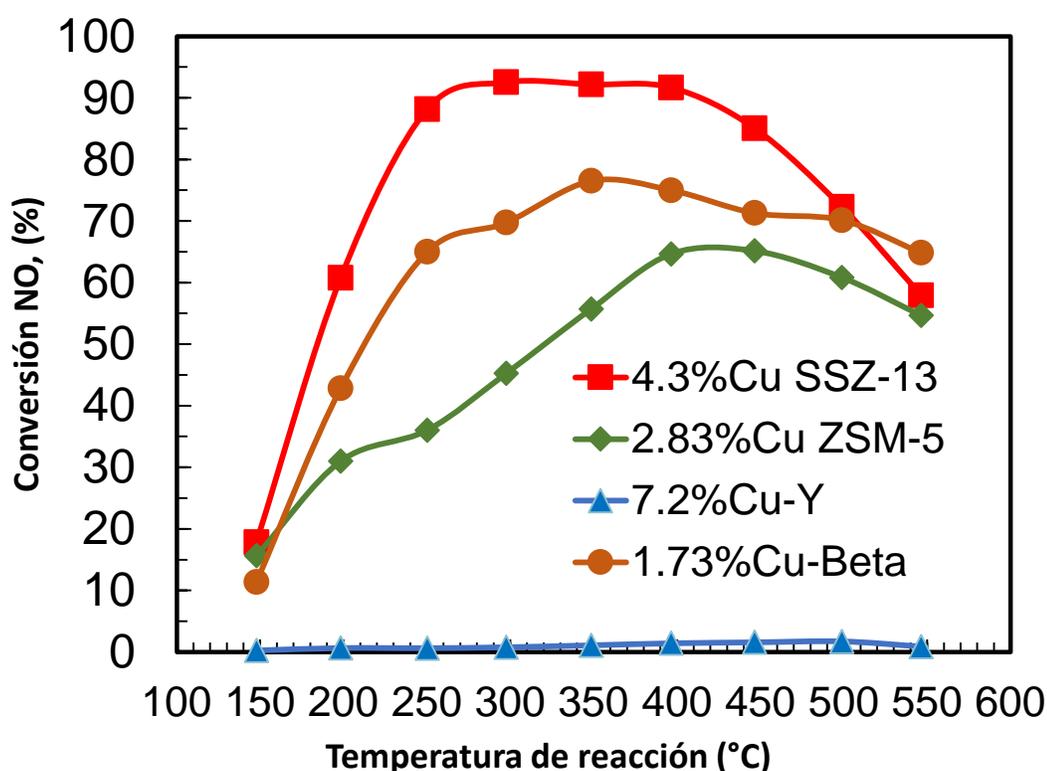


Figura 7. Conversión de NO a N₂ sobre Cu / zeolitas después del envejecimiento hidrotérmico (alimentación: 350 ppm de NO, 350 ppm de NH₃, 14% de O₂, 10% de H₂O en balance con N₂) [42].

Después de este tratamiento hidrotérmico, se observó una pérdida significativa de actividad de reducción de NO, en un intervalo variable, para la mayoría de los catalizadores de Cu / zeolita (mostrados en la Figura 7). Mientras que se encontró que el catalizador Cu-SSZ-13 esencialmente no mostró cambios en la actividad de reducción de NO, el catalizador Cu-Y perdió completamente su actividad. Además, se encontró que Cu-ZSM-5 y Cu-beta pierden actividad de reducción de NO principalmente a baja temperatura, pero mantienen una actividad razonable a temperaturas elevadas (> 350 ° C).

Como se ha presentado anteriormente, los avances en la eliminación de NO_x por RCS con NH₃ en catalizadores tipo CHA han sido revisado por distintos grupos de investigación, tal es el caso de Kwak et al [29,42], Fickel et al. [27,41] , Beale et al. [43] y Moliner et al. [44]. Ellos, han discutido principalmente los hallazgos claves, síntesis, método y trabajo de caracterización sobre catalizadores con estructura CHA. Sin embargo, aún quedan preguntas que son necesarias responder, para así entender el buen desempeño que tienen estos catalizadores en la RCS-NO con NH₃, asimismo su estabilidad hidrotérmica.

En este trabajo, se presentan resultados experimentales de reducción de NO con NH₃ sobre catalizadores Cu-SSZ-13 en pruebas catalíticas con una composición típica de un motor diesel. También, se obtuvieron parámetros cinéticos, como energía de activación y factor pre exponencial. Los catalizadores se caracterizaron por DRX, absorción atómica, fisisorción de N₂ y UV-VIS *ex e in-situ*, para esclarecer una posible correlación actividad-estructura de catalizadores Cu-SSZ-13 durante la RCS-NO con NH₃.

2.4 Hipótesis

La combinación de una zeolita de poro pequeño y buena estabilidad hidrotérmica como la SSZ-13 con Cu intercambiado en la red de la zeolita permitirá obtener altas conversiones de NO utilizando NH₃ como reductor en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO.

2.5 Objetivo

Sintetizar, caracterizar y evaluar el comportamiento catalítico del sistema Cu-SSZ-13 en la RCS-NO con NH₃.

2.5.1 Objetivos específicos

1. Determinar el efecto del contenido de Cu en catalizadores Cu-SSZ-13 en RCS-NO con NH₃.
2. Determinar el comportamiento de reacciones de oxidación de NO y NH₃ en catalizadores Cu-SSZ-13 durante la RCS en un reactor de flujo continuo.
3. Determinar el efecto de la velocidad espacial en catalizadores Cu-SSZ-13 durante la RCS en un reactor de flujo continuo.
4. Estudiar y evaluar el comportamiento catalítico durante la RCS-NO con NH₃ con H₂O y sin H₂O en la alimentación al reactor.
5. Analizar el efecto de compensación en catalizadores Cu-SSZ-13.
6. Analizar las posibles especies activas de cobre en la RCS en reacciones *in situ* y *ex situ* por espectroscopia de UV-VIS durante la reacción RCS-NO con NH₃.

Capítulo 3 - Desarrollo experimental

3.1 Síntesis de materiales

3.1.1 Zeolita SSZ-13

La zeolita SSZ-13 se sintetizó usando el procedimiento reportado por Fickel y Lobo [33].

1. Se agrega 0.79 g de agua desionizada en un vaso de teflón.
2. Se agrega 7.67 g de hidróxido de adamantium como agente director de estructura (TMAdaOH, 25 p/p %, Sachem Inc.) y 3.78 g de tetraetil ortosilicato (TEOS).
3. Se mezcla en un vaso de teflón durante 2 h.
4. Se agrega 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 agita la mezcla por 12 h en una parrilla de agitación a 200 rpm.
5. La solución resultante es transferida a un 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.
6. Una vez transcurrido el tiempo de síntesis, la muestra es lavada con agua desionizada y secada a 80°C .
7. El producto resultante es calcinado en aire a 550°C por 8 h, utilizando una rampa de temperatura de 5 K/min para así obtener la zeolita H-SSZ-13.

3.1.2 Cu-SSZ-13

Después de la calcinación, todas las muestras de zeolitas fueron intercambiadas iónicamente en una solución de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a distintas concentraciones. Se sintetizaron tres catalizadores con diferentes contenidos de Cu (1.2%-Cu-SSZ-13, 2.12%-Cu-SSZ-13 y 14%-Cu-SSZ-13).

1. El pH de la solución fue ajustado a 3.5 por adición de ácido nítrico (Fisher Scientific).
2. La zeolita H-SSZ-13 (0.500 g) fue posteriormente añadida a la solución de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Esta solución fue agitada por 12 h.
3. La solución fue 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.

4. Finalmente, los catalizadores fueron tamizados con una malla 100/120 y guardados en un desecador hasta su uso.

3.2 Caracterización

3.2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) se determinó mediante un difractómetro Philips Xpert, 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 (2θ) $4^\circ - 40^\circ$ para la zeolita SSZ-13 y de (2θ) $5^\circ - 50^\circ$, para los catalizadores Cu-SSZ-13. Todos con un tamaño de paso de 0.02° y 2 segundos por paso.

3.2.2 Adsorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción se obtuvieron mediante un analizador automatizado de fisorción y quimisorción de marca Micromeritics ASAP 2010 a 77K usando N_2 como el adsorbato. El estudio de la textura de las muestras como superficie específica, volumen de poros, distribución de poros, y el volumen de microporos se hizo empleando el método T. Antes de la adsorción, los materiales fueron desgasificados a 623 K durante 24 h a una presión inferior a 1×10^{-6} torr.

3.2.3 Análisis elemental por fluorescencia de rayos X

Para determinar el contenido elemental de la zeolita se utilizó un equipo marca Rigaku modelo Supermini200 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.

3.2.4 Absorción Atómica

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

3.3 Evaluación catalítica

3.3.1 Pruebas estándar de reacción sin H₂O

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo. Se utilizaron 150 mg de catalizador, un flujo total de gases de 300 cm³/min y una velocidad espacial de (120,000 cm³/g*h). La mezcla de alimentación contenía 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 2.5 % de O₂ y N₂ en balance. La temperatura de reacción 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 un analizador de NO/NO_x (CLD 70S ECO PHYSICS) conectado en línea al reactor, junto con un espectrofotómetro FTIR (Bruker Tensor 27) con una resolución de 4 cm⁻¹ y 45 escaneos por muestra, equipado con una celda de gases de 190 cm³, la cual fue calentada a 120°C durante todas las mediciones. Las evaluaciones catalíticas se repitieron tres veces, con muy buena reproducibilidad.

La conversión de NO se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión de NO (\%)} = \frac{NO_i(\text{ppm}) - NO_f(\text{ppm})}{NO_i(\text{ppm})} * 100 \quad (10)$$

3.3.2 Pruebas de oxidación de NO/NH₃ en catalizador Cu-SSZ-13.

La prueba de oxidación de NO se realizó en un reactor tubular de cuarzo. Se utilizaron 150 mg de catalizador y una velocidad espacial de 120,000 cm³/gcat*h. La mezcla de alimentación contenía 500 ppm de NO, 2.5 % de O₂ y N₂ en balance. La temperatura de reacción 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_x (CLD 70S ECO PHYSICS) conectados en línea al reactor y cada experimento se realizó por duplicado. Las pruebas de oxidación de NH₃ se realizaron en un reactor tubular de cuarzo. Se utilizaron 150 mg de catalizador y una velocidad espacial de 120,000 cm³/gcat*h. La mezcla de alimentación contenía 500 ppm de NH₃, 2.5 % de O₂ y N₂ en balance. La temperatura de reacción 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_x (CLD 70S ECO PHYSICS) conectados en línea al reactor y cada experimento se realizó por duplicado.

3.3.3 Pruebas a diferentes velocidades espaciales

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor tubular de cuarzo. Se utilizaron 150 mg de catalizador y diferentes velocidades espaciales (SV: 60,000-480,000 cm³/g*h). La mezcla de alimentación contenía 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 2.5 % de O₂ y N₂ en balance. La temperatura de reacción se incrementó desde 150 hasta 600 °C. Para el análisis de los reactivos y productos se utilizó un espectrofotómetro FTIR (Bruker Tensor 27) y un analizador de NO/NO_x (CLD 70S ECO PHYSICS) conectados en línea al reactor, cada experimento se hizo por duplicado.

3.3.4 Pruebas de reacción en exceso de H₂O.

La prueba a condiciones drásticas con H₂O se llevó a cabo en un reactor tubular de cuarzo. Se utilizaron 150 mg de catalizador y una velocidad espacial de 226,000 cm³/g*h. La mezcla de alimentación contenía 2 ppm de NH₃, 265 ppm de NO, 1.3 O₂%, 50% de H₂O y N₂ en balance. La temperatura de reacción 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_x (CLD 70S ECO PHYSICS) conectados en línea al reactor. La conversión de NO se calculó mediante la ecuación 5 y cada experimento se realizó por duplicado. En la figura 8 se presenta el esquema de reacción utilizado en los experimentos.

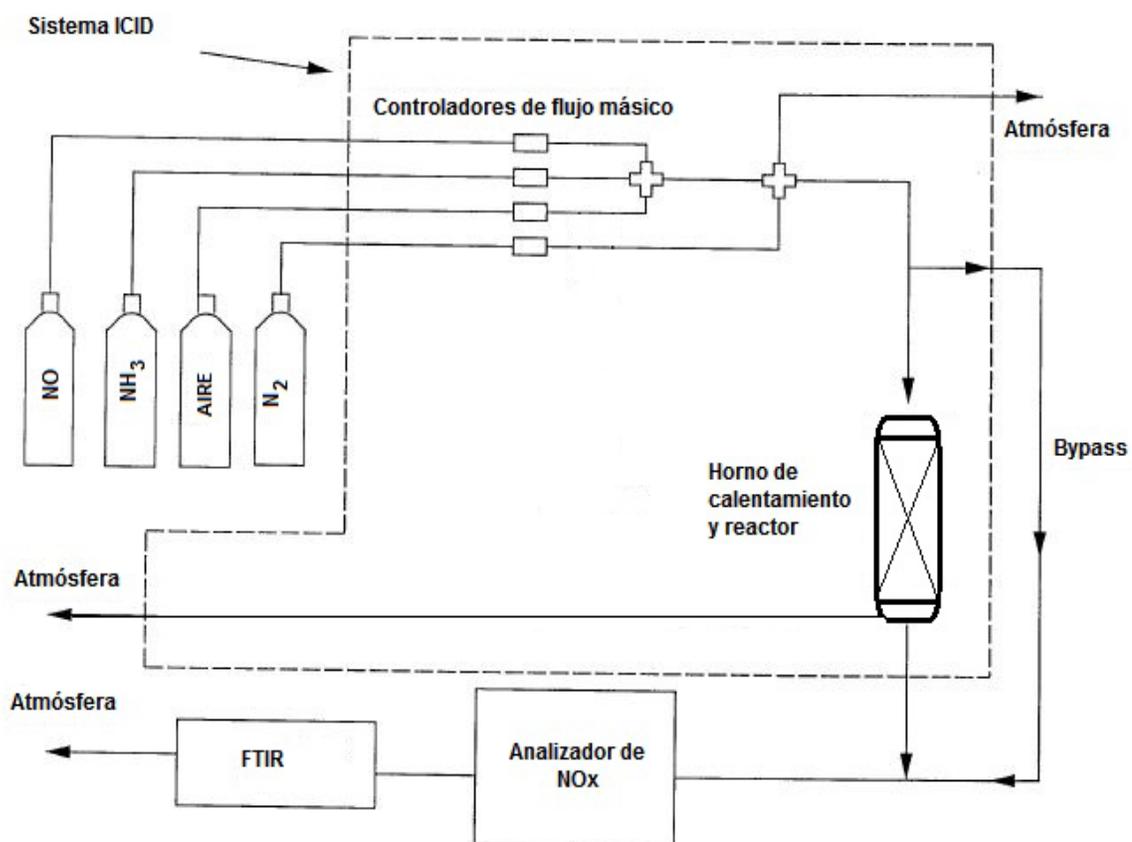


Figura 8 - Esquema del sistema de reacción utilizado

3.4 Espectroscopia UV-VIS

3.4.1 Ex-situ

Las especies de Cu en los catalizadores frescos y en los catalizadores después de la reacción de RCS-NO fueron identificadas por UV-Vis ex-situ (Cary 5000 Agilent) bajo condiciones ambientales. El rango estudiado fue 200-2500 nm con 1 nm de resolución, y una rapidez de 600 nm/min. Se utilizó la función de Kubelka-Munk, $F(R)$. El tratamiento de datos se realizó mediante el programa de Excel para eliminar brincos en los espectros debido a los cambios de espejo durante las mediciones, y el programa Peak Fit para suavizar datos y dejar fuera el ruido. Los espectros de las zeolitas sin Cu se restaron respectivamente de los catalizadores, para aislar las contribuciones de Cu.

3.4.2 In situ

3.4.2.1 Prueba de deshidratación en condiciones inertes a diferentes temperaturas con N₂ *in-situ*

Las pruebas de deshidratación *in situ* se llevaron a cabo en una celda de reflectancia difusa (Harrick Praying Mantis) haciendo uso de una cámara de alta temperatura conectada a un controlador (Watlow serie 98) con un flujo de aire y nitrógeno de 40 cm³/min para las deshidrataciones. Se utilizaron 50 mg de cada catalizador (1.2% Cu, 2.12% Cu y 14% Cu) y se comprimieron a 100 Kg/cm² hasta formar una pastilla, esta se pulverizó a un tamaño de malla de 150 para posteriormente introducirlo en la celda. La mezcla de alimentación contenía N₂ en balance. La temperatura se incrementó desde 200°C hasta 400 °C tomando espectros cada 100 °C. El rango estudiado fue 200-2500 nm con 1 nm de resolución, y una rapidez de 600 nm/min. Se utilizó la función de Kubelka-Munk, F(R). El tratamiento de datos se realizó mediante el programa de Excel para eliminar brincos en los espectros debido a los cambios de espejo durante las mediciones, y el programa Peak Fit para suavizar datos y dejar fuera el ruido

3.4.2.2 Prueba de reacción estándar *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 conectada a un controlador (Watlow serie 98) con un flujo de 40 cm³/min con una alimentación de 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 2.5 % de O₂ y N₂ en balance. Se utilizaron 50 mg de cada catalizador (1.2% Cu, 2.12% Cu y 14% Cu) y se comprimieron a 100 Kg/cm² hasta formar una pastilla, después se tamizo 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 rango estudiado fue 200-2500 nm con 1 nm de resolución, y una rapidez de 600 nm/min. Se utilizó la función de Kubelka-Munk, F(R). El tratamiento de datos se realizó mediante el programa de Excel para eliminar brincos en los espectros debido a los cambios de espejo durante las mediciones, y el programa Peak Fit para suavizar datos y dejar fuera el ruido. Los espectros de las zeolitas sin Cu se restaron respectivamente de los catalizadores, para aislar las contribuciones de Cu.

Capítulo 4 - Resultados y discusión

4.1 Caracterización por rayos X de catalizadores SSZ-13

Las muestras de zeolita utilizadas en este trabajo fueron altamente cristalinas según se determinó por DRX, y no se detectaron impurezas. Se comparó con la base de datos JCPDS: 47-0762 correspondiente a la zeolita SSZ-13 (Figura 9). Las reflexiones con mayor intensidad son las de la chabazita, y sus picos característicos están en los planos [1 0 0], [1 1 -1], [2 0 -1] y [3 -1 -1] que aparecen en $\sim 9.4^\circ$, $\sim 15.9^\circ$, $\sim 20.4^\circ$ y $\sim 30.4^\circ$ (2θ) [40,45].

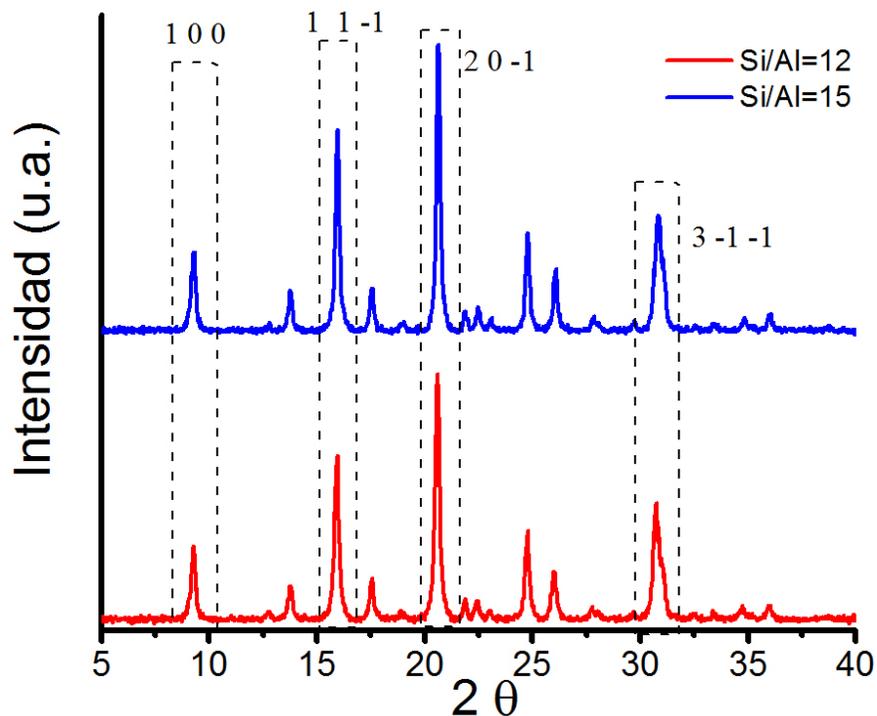


Figura 9. Difracción de rayos X para las zeolitas SSZ-13.

4.2 Resultados texturales de catalizadores SSZ-13

Los resultados de las áreas superficiales específicas, los volúmenes de poro obtenidos de la fisisorción de N_2 y la comparación con la literatura se resume en la Tabla 2. Las isotermas de adsorción de N_2 muestran que los catalizadores tienen volúmenes de microporos y falta de mesoporosidad, consistente con la estructura de la zeolita,. El volumen de microporos, así como su superficie

específica concuerdan con reportes previos [46]. Es importante mencionar que solo se calculó parámetros de textura para la SSZ-13 con una relación Si/Al=10.9, por lo que solo se reporta esa zeolita.

Tabla 2 Resultados texturales y elementales de la SSZ-13

Material	Relación Si/Al	Superficie específica (m ² /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)
H-SSZ-13-1	10.9	640 m ² /g	0.330 cm ³ /g
Na-SSZ-13	10	611 m ² /g	0.292 cm ³ /g [46]

4.3 Resultados de contenido elemental por absorción atómica

Se sintetizaron tres catalizadores con diferentes contenidos de cobre. La tabla 3 presenta las relaciones Cu/Al, así como sus respectivas concentraciones para cada catalizador.

Tabla 3 Contenido metálico en catalizadores Cu-SSZ-13

	Catalizador	%Cu p/p	Cu/Al
1	1.2%-Cu-SSZ-13	1.20	0.12
2	2.1%-Cu-SSZ-13	2.12	0.34
3	14%-Cu-SSZ-13	14.85	2.39

4.4 Difracción de rayos X de catalizadores con Cu.

El análisis por difracción de rayos X indica que la chabazita sintética SSZ-13 no pierde cristalinidad al realizar el intercambio de Cu (Figura 10). Las reflexiones con mayor intensidad son las de la chabazita, y sus picos característicos están en los planos [1 0 0], [1 1 -1], [2 0 -1] y [3 -1 -1] que aparecen en ~9.4°, ~15.9°, ~20.4° y ~30.4° (2 θ) [40,45]

El patrón de difracción del catalizador 14%Cu presenta dos reflexiones diferentes de aquellas relacionadas a la zeolita SSZ-13, que corresponden a nanopartículas de CuO de acuerdo con la literatura [47,48], las reflexiones se observaron en 2 θ =

35.6° [002] y $2\theta = 38.8^\circ$ [111], y se atribuyen a la formación de la fase cristalina monoclinica CuO.

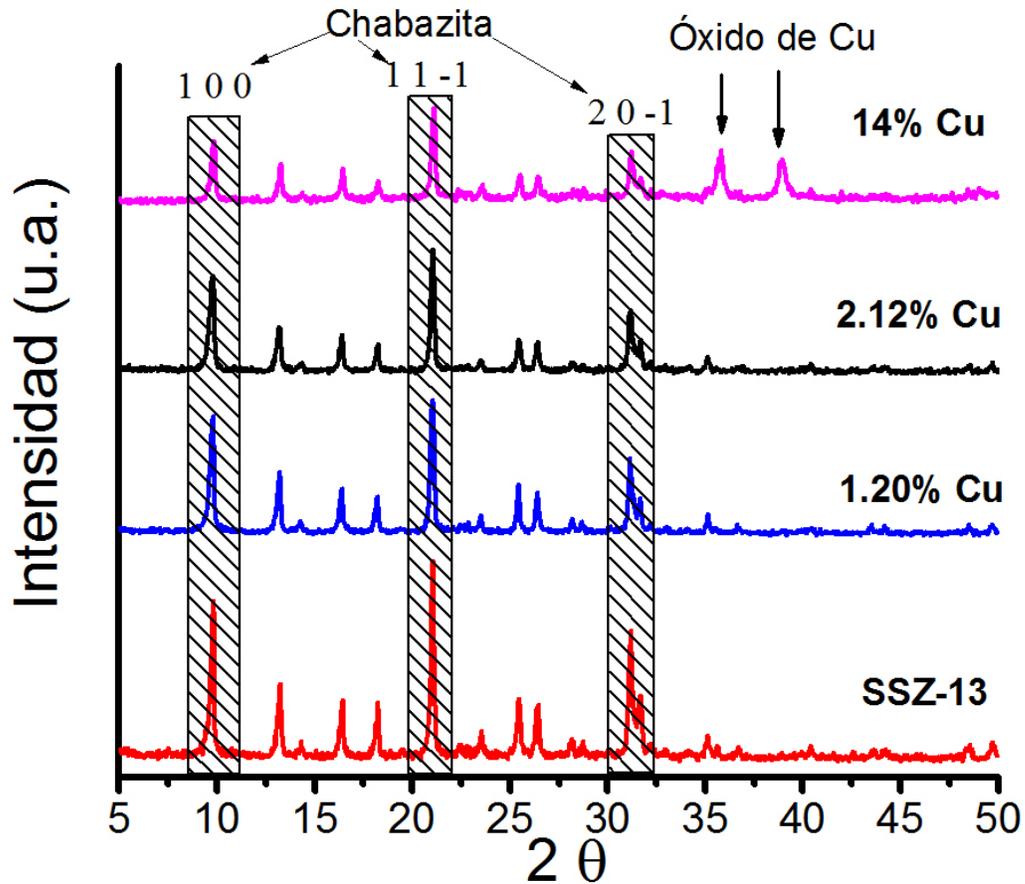


Figura 10. DRX de catalizadores con contenidos diferentes de Cu

4.5 Pruebas de actividad catalítica

4.5.1 Reacciones de encendido RCS-NO con NH₃

4.5.1.1 Reacción homogénea.

Se realizó una prueba de reacción sin catalizador para verificar si la reacción homogénea del NO y NH₃ se lleva a cabo en un rango de temperatura de 150-600 °C como se observa en la figura 11. La composición de gases fue 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 2.5%Vol de O₂ y N₂ en balance. El flujo total de gases fue de 300 cm³/min.

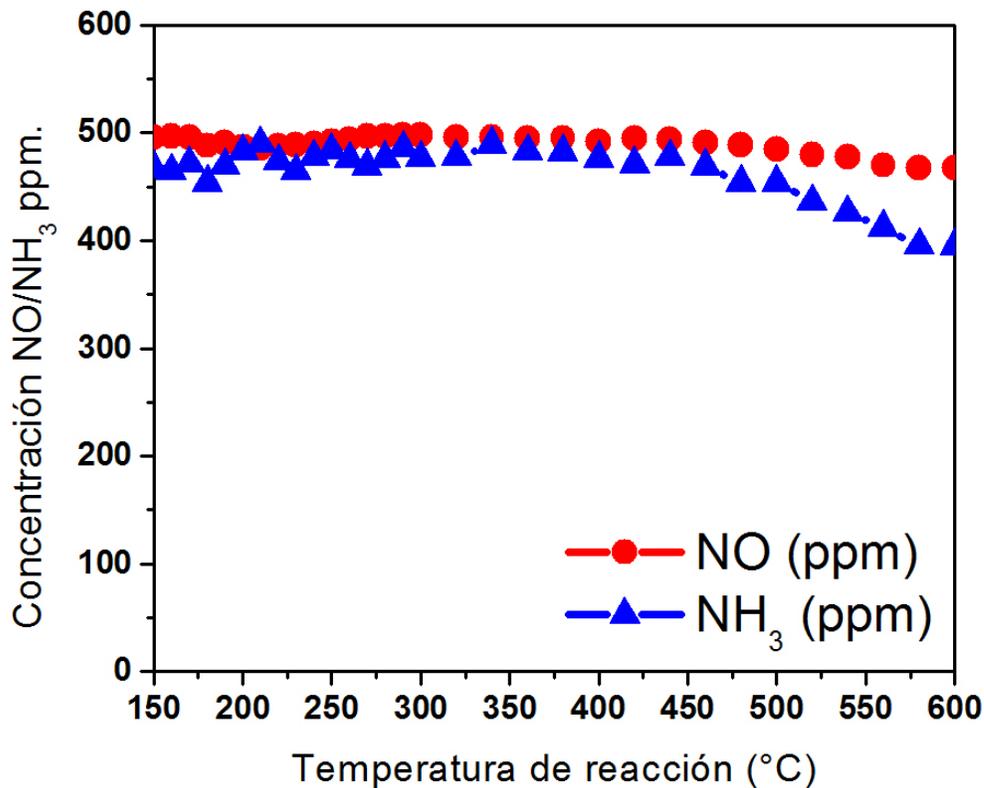


Figura 11. Reacción homogénea con NO y NH₃ (Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 2.5%Vol de O₂ y N₂ en balance. El flujo total de gases fue de 300 cm³/min).

La concentración de NO se mantuvo constante en todo el rango de temperatura, mientras que la concentración de NH₃ disminuyó después de 450 °C, esto sugiere que el NH₃ probablemente está reaccionando con oxígeno. El NH₃ podría estar formando NO, aunque la concentración de NO se mantuvo constante durante la reacción. Entonces, los posibles productos son N₂, N₂O y/o NO₂. Sin embargo, al monitorear la concentración de NO₂, no se presentó formación del mismo durante todo el intervalo de la reacción.

4.5.2 Efecto del contenido de Cu en la zeolita SSZ-13 en condiciones de reacción de encendido

En la figura 12 se observa que la zeolita H-SSZ-13 no presenta actividad catalítica. Al intercambiar Cu en la zeolita SSZ-13 se observa que hay actividad catalítica significativa.

Los resultados muestran que el catalizador con 2.1 % Cu es el que tiene un mejor desempeño para la reacción de RCS, lo que concuerda con la literatura [49,50].

Por el contrario, el catalizador con 14%Cu presenta un decaimiento en la conversión alrededor de 400°C. Este comportamiento se relaciona con el límite de intercambio, al sobrepasarlo tenemos un exceso de cobre, lo cual se confirma con el análisis de rayos X (Figura 10), debido a que está presente como óxido de cobre. Este catalizador en particular exhibe una menor estabilidad hidrotérmica a altas temperaturas, debido a que el aumento del contenido de Cu, favorece la formación de la especie CuOx que acelera el colapso de la estructura de la zeolita [51,52]. Además, estudios confirman que la presencia de óxido de cobre en la superficie y favorece la oxidación de NH₃ [52].

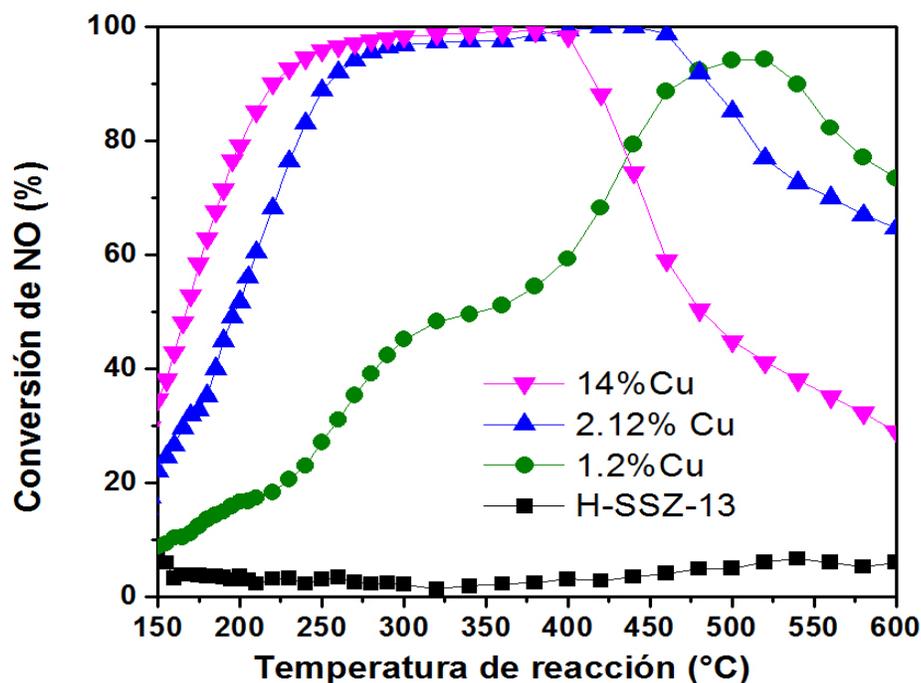


Figura 12. Efecto del contenido de Cu en la zeolita SSZ-13 en condiciones de reacción de encendido (Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 2.5%Vol de O₂ y N₂ en balance. Velocidad espacial 120,000 cm³/gcat*h y un peso de catalizador de 150 mg)

Sin embargo, el catalizador 1.2% Cu presentó un comportamiento peculiar, no reportado en la literatura. La conversión de NO fue mayor de 90% entre 480 y 520 ° C, pero se observó que la curva de encendido presenta tres máximos a 210°C, 320°C y 500°C, lo que podría indicar cambios en el catalizador. Este comportamiento podría sugerir que diferentes especies de Cu están reaccionando, las cuales a las temperaturas donde aparecen los hombros cambian. Gao et al. [53] afirman que para catalizadores con bajo nivel de intercambio (como el de 1.2%Cu), la especie mayoritaria es exclusivamente Cu²⁺ aislado en los sitios del anillo de 6 miembros. No obstante, estos máximos durante la reacción RCS

podrían explicarse como una consecuencia del tipo de intercambio iónico y a su vez en las especies de Cu intercambiadas dentro de la zeolita SSZ-13. Más adelante hablaremos de las diferentes especies de Cu presentes en cada uno de los catalizadores.

4.5.3 Tasas de reacción para catalizadores con diferentes contenidos de Cu

Con el objetivo de entender la relación entre el contenido de Cu y su desempeño en la reacción RCS-NO con NH_3 , se obtuvieron tasas de reacción promedio en el reactor, que representa una medida aproximada de la actividad. Sus unidades son (mol NO convertido/mol Cu – minuto). Los resultados se presentan en la figura 13.

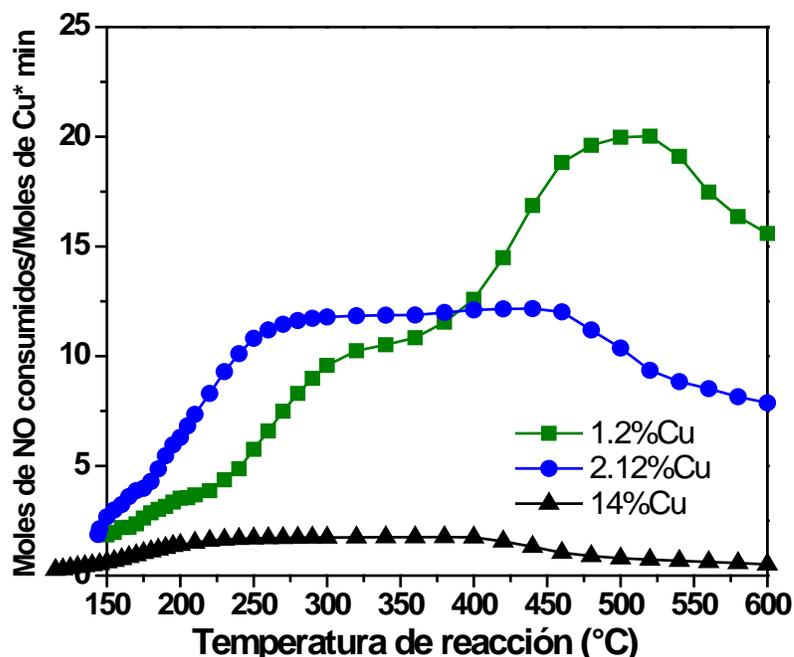


Figura 13- Rapidez de reacción para los catalizadores Cu-SSZ-13.

En la región de baja temperatura, el catalizador 2.12%Cu presenta mayor rapidez de reacción. Se mantiene hasta 400°C, con la misma velocidad de reacción durante un amplio rango de temperatura, lo cual es un criterio necesario para su aplicación en la reacción de RCS. De 400 a 600°C la rapidez de reacción mayor fue la del catalizador 1.2%Cu. Sin embargo, la conversión de NO con este catalizador fue menor comparada con los otros catalizadores. El catalizador 14%Cu tuvo la más baja tasa de reacción, lo que sugiere que parte del Cu aunque está presente, no es activo para la reacción de RCS de NO_x . De hecho, el exceso

de Cu, se presenta en forma de óxido de Cu (como se observa en los DRX, Figura 10), el cual favorece la reacción de oxidación del NH_3 y no es deseable.

Asimismo, este resultado revela que catalizadores con alto contenido de Cu también funcionan en la reacción de RCS-NO. No obstante, catalizadores con alto contenido de Cu (>6% p/p de Cu), tienden a comprometer su estabilidad térmica. La razón de la baja estabilidad térmica de muestras altamente intercambiadas probablemente está relacionada con los mecanismos de migración de cobre que se han observado en catalizadores como Cu-ZSM-5 [54]. Las altas cantidades de cobre en la zeolita hacen que la estructura sea inestable y a altas temperaturas se forma aluminato de cobre y especies de óxido de cobre que pueden romper la red zeolítica. Por el otro lado, los catalizadores con contenido de Cu bajo (1.2%) tienen una buena rapidez de reacción en la región de alta temperatura (400-600°), pero no tienen un buen desempeño a temperaturas bajas (150 -250°). Finalmente, el catalizador 2.12%Cu tuvo un buen desempeño en un amplio rango de temperatura, lo que confirma su relevancia en la RCS-NO con NH_3 .

4.5.4 Efecto de la oxidación de NO en catalizador 14%Cu

La figura 14 presenta la oxidación de NO sobre el catalizador 14%Cu, esto se realizó con el objetivo de determinar el efecto que tiene la oxidación de NO en un catalizador con alto contenido de cobre.

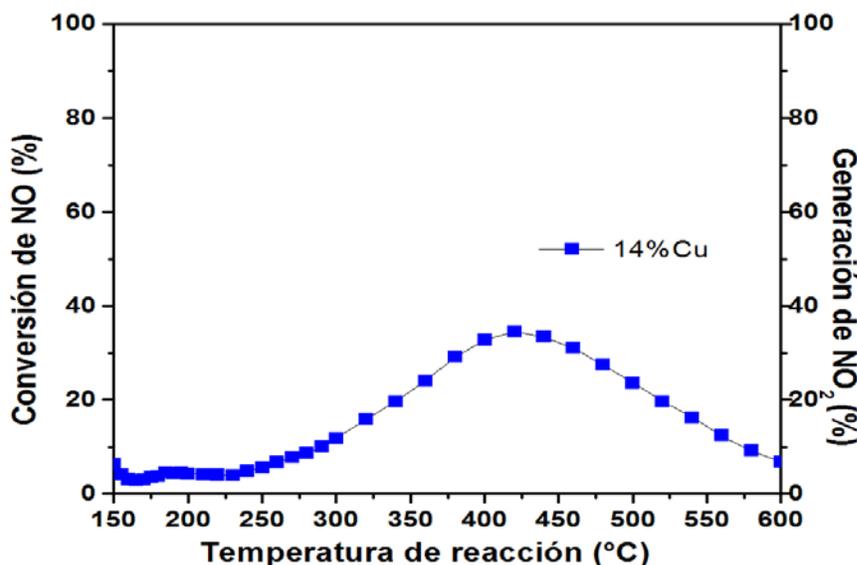


Figura 14- Oxidación de NO en catalizador de 14%Cu (Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 2.5%Vol de O_2 y N_2 en balance. Velocidad espacial 120,000 $\text{cm}^3/\text{gcat}\cdot\text{h}$ y un peso de catalizador de 150 mg)

La figura 14 muestra un incremento en la conversión de NO a partir de 300°C hasta 450°C. Además, exhibe generación de NO₂, lo cual es un problema debido a que el NO₂ es un importante precursor del smog fotoquímico. Esta prueba confirma lo reportado por Gao et al.[49] y Verma et al. [55]. Ellos mencionan la oxidación de NO a alta temperatura como un problema de catalizadores con un exceso de Cu, argumentando que el exceso de Cu está presente como óxido de Cu y probablemente dímeros de Cu, los cuales funcionan como sitios activos para el O₂, favoreciendo la siguiente reacción [43].



4.5.5 Oxidación de NH₃ con el catalizador 14%

En la figura 15, se observa la oxidación de NH₃ en ausencia de NO sobre el catalizador 14%Cu. Esto se investigó para determinar el alcance de posibles reacciones secundarias indeseables como resultado del exceso de NH₃. La oxidación de NH₃ compete con la RCS-NO con NH₃.

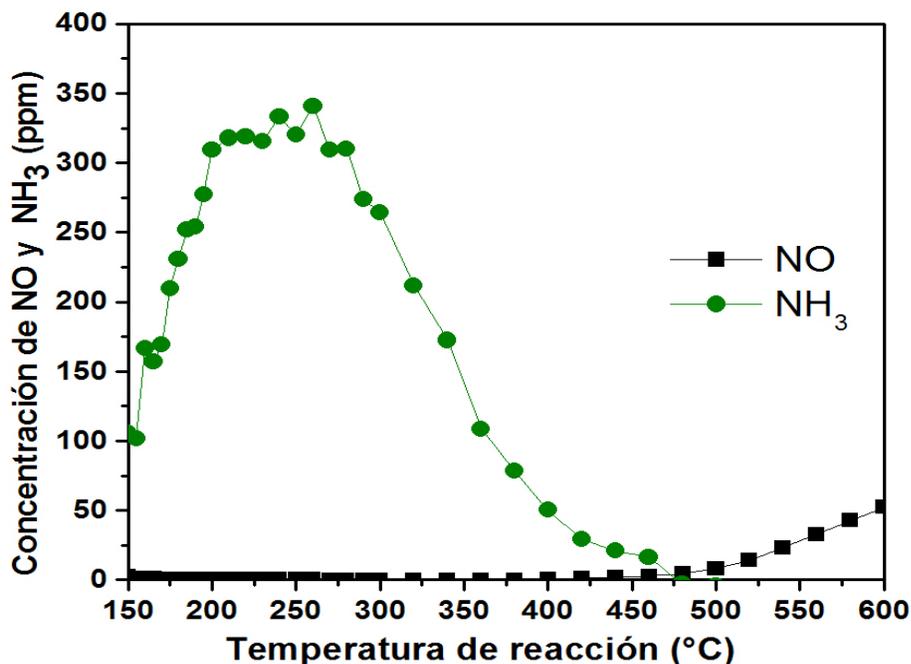


Figura 15. Oxidación de NH₃ en catalizador 14%Cu (Condiciones de reacción: 500 ppm de NH₃, 2.5%Vol de O₂ y N₂ en balance. Velocidad espacial 120,000 cm³/gcat*h y un peso de catalizador de 150 mg)

La oxidación de NH₃ ocurre a temperaturas superiores a 500 ° C, entonces las propiedades oxidantes indeseables de los catalizadores SCR se vuelven prominentes como se muestra en la reacción (9), que representa la oxidación de NH₃ a NO, limitando así la conversión máxima de NO_x [56–58].



A partir de estos resultados experimentales, parece que la oxidación de NH₃ se ve afectada por la temperatura.

Además, basado en el análisis de DRX, se encontró que este catalizador en particular presenta CuO. Basados en la literatura, los catalizadores Cu-CHA intercambiados con Cu presentan CuO, el cual coexiste con iones aislados de Cu²⁺. El CuO no contribuye a la actividad de RCS en el rango de baja temperatura, además disminuye el rendimiento en el rango de alta temperatura como resultado de la oxidación de NH₃ [36,59].

En las pruebas de encendido, una de las preguntas más importantes que se hizo fue, por qué la concentración del NO después de 500°C decaía, inicialmente se pensó en que pudiera ser controlada debido a la termodinámica de reacción. Sin embargo, como se puede apreciar en la figura 15 , después de 500° C la reacción sigue produciendo NO.

Por lo que después de 500° aproximadamente se observa un aumento en la concentración de NO, es decir, el NH₃ produce NO. Además, es importante considerar que existe también un efecto de adsorción de NH₃.

Debido a que el NH₃ es una molécula que presenta facilidad para adsorberse a bajas temperatura (150-200°C), forma parte muy importante en la RCS-NO con NH₃, debido a que el NH₃ compite entre reaccionar y adsorberse (Figura 15), por eso a temperaturas más altas podemos observar una curva de desorción mínima, a su vez ha sido importante considerar su participación como un intermediario en la reacción.

4.5.6 Efecto de la velocidad espacial (GHSV) en catalizadores Cu-SSZ-13 en condiciones de reacción de encendido

La actividad de los catalizadores 1.2%Cu y 2.12% Cu se examinó utilizando un gas de alimentación que contenía 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 2.5% de O₂ y N₂ en balance con una velocidad espacial de 60,000 a 120,000 cm³/gcat*h para el

caso del 1.2%Cu y de 60,000 a 480,000 $\text{cm}^3/\text{gcat}^*\text{h}$ para el de 2.12%Cu, ambos llevados a cabo entre 150 y 600 ° C.

Como se aprecia en la figura 16, el catalizador 1.2-Cu-SSZ-13 alcanzó conversiones de NO mayores a 90% en el rango de 400-520 °C a 60,000 cm^3/g ; al aumentar la SV a 120,000 $\text{cm}^3/\text{g}^*\text{h}$ la conversión de NO disminuyó ligeramente a 80-90% en el rango 460-560 °C. Sin embargo, la mayor conversión en ambos casos se obtuvo a temperatura >400 °C lo que es un inconveniente de este catalizador debido a que lo deseable es que tenga actividad a baja temperatura ~200 °C. Además, en ambos casos se observan tres bandas (a 200, 300 y 500 °C) este comportamiento posiblemente es provocado por el cambio de la especie de Cu durante la RCS. Con el incremento de la velocidad espacial, las bandas de conversión se desplazaron ligeramente a temperaturas más altas, este tipo de comportamiento tan peculiar no se ha reportado previamente.

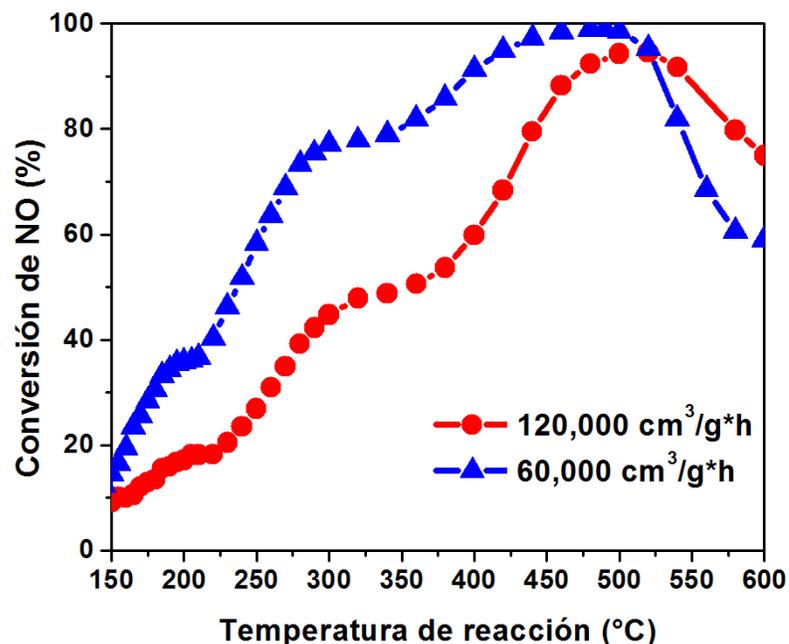


Figura 16- RCS de NO sobre el catalizador 1.2%Cu a 60,000 $\text{cm}^3/\text{g}^*\text{h}$ y a 120,000 $\text{cm}^3/\text{g}^*\text{h}$. Condiciones de reacción: 500 ppm de NH_3 , 500 ppm de NO, 2.5%Vol de O_2 y N_2 en balance. Velocidad espacial 60,000 a 120,000 $\text{cm}^3/\text{gcat}^*\text{h}$

Como se muestra en la figura 16, para el catalizador con un contenido de cobre de 2.12% Cu, la actividad del catalizador aumentó obteniendo conversión de NO de 100% entre 250-450 °C a SV de 60,000 $\text{cm}^3/\text{g}^*\text{h}$. Al evaluar el catalizador a SV mayores la conversión de NO fue disminuyendo ligeramente y el rango de mayor

conversión se desplazó ligeramente a alta temperatura. Sin embargo, cuando la SV fue de 480,000 $\text{cm}^3/\text{g}^*\text{h}$, la conversión disminuyó considerablemente. La máxima conversión de NO fue de 70 y 80% entre 440-600 $^{\circ}\text{C}$. La actividad a baja temperatura también se incrementó notablemente. Se observó alta conversión de NO (70%) desde 200 $^{\circ}\text{C}$ a 60,000 $\text{cm}^3/\text{g}^*\text{h}$. En general, se obtuvieron eficiencias de reducción de NO muy altas (95-100%) entre 250 y 500 $^{\circ}\text{C}$ a condiciones de 60,000-280,000 $\text{cm}^3/\text{gcat}^*\text{h}$. No obstante, al incrementar la SV se observó que la temperatura de encendido se desplazó a mayores temperaturas (Figura 17a).

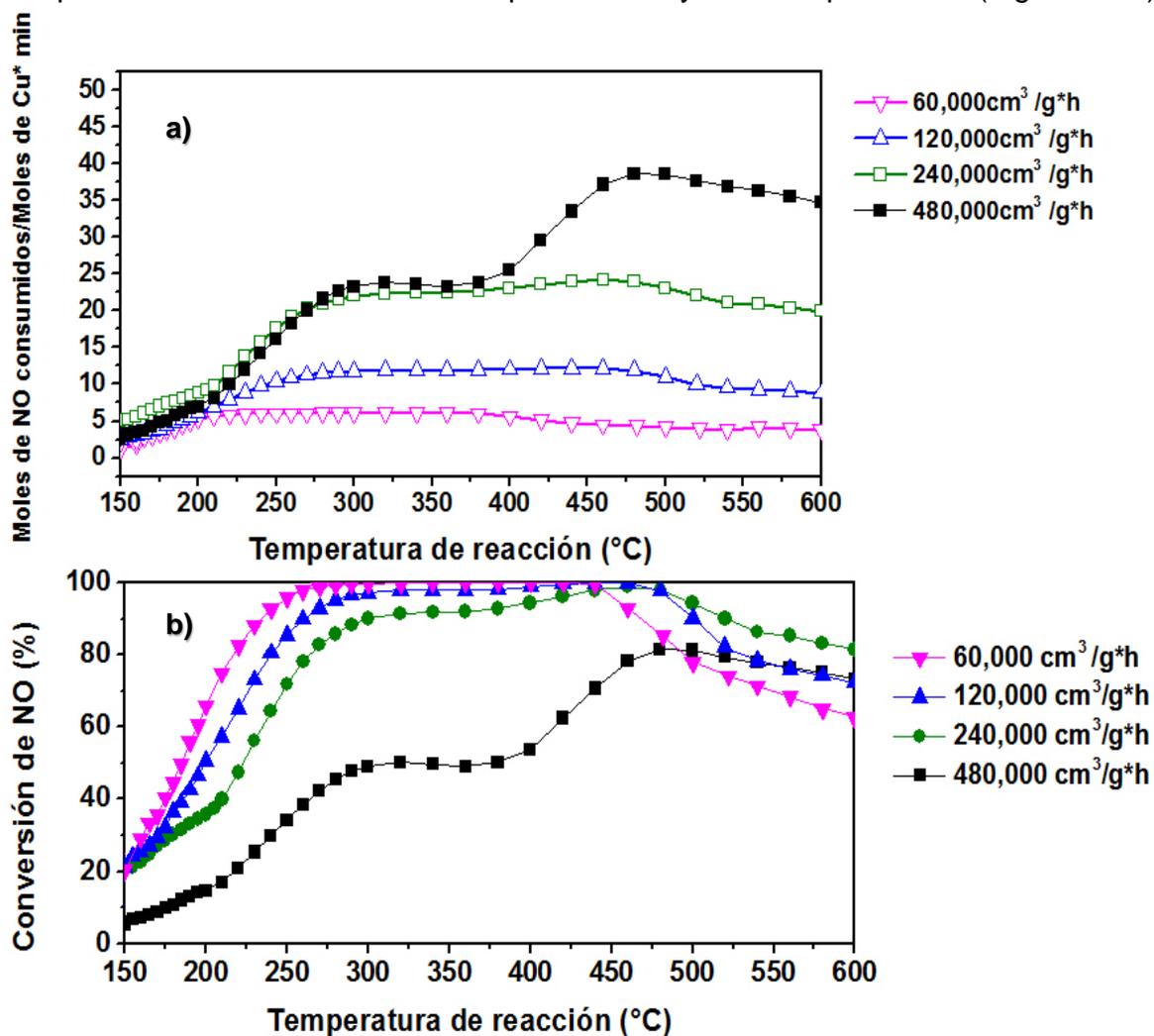


Figura 17- a) Tasas de reacción promedio para catalizadores con diferentes velocidades espaciales; b) RCS de NO con catalizadores 2.12% a diferentes velocidades espaciales. Condiciones de reacción: 500 ppm de NH_3 , 500 ppm de NO, 2.5%Vol de O_2 y N_2 en balance. Velocidad espacial 60,000 a 480,000 $\text{cm}^3/\text{gcat}^*\text{h}$

Respecto a las bandas identificadas anteriormente, solo fueron observadas 2 bandas en 300 y 500 °C, estas señales se aprecian mejor a SV altas (480,000 cm³/g*h), en este caso no se aprecia la banda a 200 °C esto podría deberse a la presencia de diferentes especies de Cu cuando se intercambia 2.12 % de Cu. . A temperaturas superiores a 400 ° C, la actividad de reducción de NO estuvo limitado por la disponibilidad del reductor de NH₃, porque la oxidación de NH₃ no selectiva por O₂ se vuelve significativa a estas temperaturas.

Bajo estas condiciones de reacción se presentan similitudes en dos bandas en las gráficas de conversión a bajos contenidos de Cu y velocidades espaciales estándar de 60,000-120,000 cm³/gcat*h y a contenidos intermedios de Cu y a velocidades espaciales altas 480,000 cm³/gcat*h. Para la explicación de estas pruebas se propone lo siguiente: En el caso de catalizador 1.2%Cu, que presenta una carga de Cu baja, los sitios de Cu son insuficientes para alcanzar una conversión del 100% en la reacción de RCS debido probablemente a que están intercambiados en diferentes posiciones la misma especie de Cu. La otra propuesta es que existen diferentes especies de Cu de las cuales cada una es responsable de conversión de NO a baja y alta temperatura. En el caso del catalizador de 2.12%Cu existen suficientes sitios de Cu disponibles para llevarse a cabo la RCS. No obstante, la velocidad es tan alta que solo reacciona ciertos sitios de Cu de una misma especie. La otra propuesta es que existen diferentes especies de Cu responsables de la reducción de NO a diferentes temperaturas. Sin embargo, los resultados de espectroscopia UV-VIS muestran que existen de dos a tres especies distintas de Cu.

En trabajos previos de diferentes grupos de investigación [35,50], la realización de estas pruebas solo se llevan a cabo hasta 200,000 h⁻¹ mientras que nuestro estudio permitió una evaluación más amplia mostrando su efecto a tal velocidad espacial, lo cual es una importante aportación al campo de RCS-NO con NH₃. No obstante, aunque estos resultados aún no son concluyentes, estamos contemplando el uso de técnicas complementarias para llegar a un mejor entendimiento de este comportamiento característico.

4.5.7 Efecto de H₂O en RCS-NO con NH₃ bajo condiciones drásticas de operación.

En la literatura se ha estudiado la estabilidad hidrotérmica sometiendo a los catalizadores a diferentes esquemas de envejecimiento con diferentes mezclas de gases. Sin embargo, no se ha estudiado el efecto del vapor de agua cuando se

está llevando a cabo la reacción, por lo que se propuso un experimento con condiciones drásticas, con un exceso de agua para determinar un efecto en los catalizadores Cu-SSZ-13.

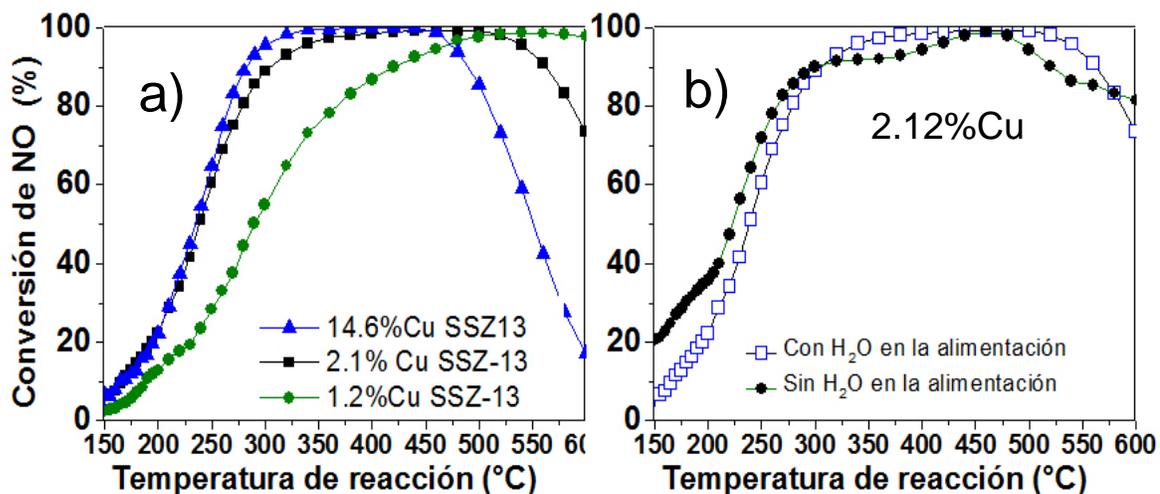


Figura 18 – Reacciones de RCS con H₂O a) catalizadores con diferentes contenidos de Cu y b) Catalizador 2.12%Cu con H₂O y sin H₂O. Condiciones de reacción: 50% H₂O 260 ppm de NH₃, 260 ppm de NO, 1.3%Vol de O₂, N₂ en balance

En la figura 18a, se presentan las reacciones de encendido con agua, se aprecia que el agua retarda el encendido, y reduce la actividad a altas temperaturas alrededor de 500-550 °C.

Para el caso del catalizador 2.12%Cu (figura 18b) se utilizaron velocidades espaciales similares en ambas pruebas. Se observa que la presencia de agua durante la operación favoreció el encendido de la reacción, la actividad se mantuvo durante 150-500 °C, a temperaturas superiores a 500 °C, la actividad de reducción de NO se limitó por la disponibilidad del reductor de NH₃, porque la oxidación de NH₃ no selectiva por O₂ se vuelve significativa a estas temperaturas.

Con este catalizador de 2.12%Cu se encontró que esencialmente no mostraron cambios que pudieran relacionarse con la pérdida de actividad de reducción de NO_x debidos al H₂O, por el contrario pareciera que mejora la conversión. Sin embargo, esto está relacionado con la velocidad espacial usada de 226,000 cm³/g*h.

Estos resultados son consistentes con hallazgos previos y los datos de la literatura que muestran alta actividad de reducción de NO con Cu-SSZ-13 en presencia de H₂O. No obstante, esta prueba es la primera reportada con esa

cantidad de agua [42], proporcionando un buen rendimiento bajo las condiciones del motor Diesel.

4.6 Comparación con catalizadores Cu-SSZ-13

Trabajos previos han reportado catalizadores de SSZ-13 intercambiados con Cu. A continuación se comparó el catalizador 2.12%Cu SSZ-13, sintetizado en este trabajo con catalizadores de ~2 % de Cu intercambiado en zeolitas SSZ-13 (Figura 19a).

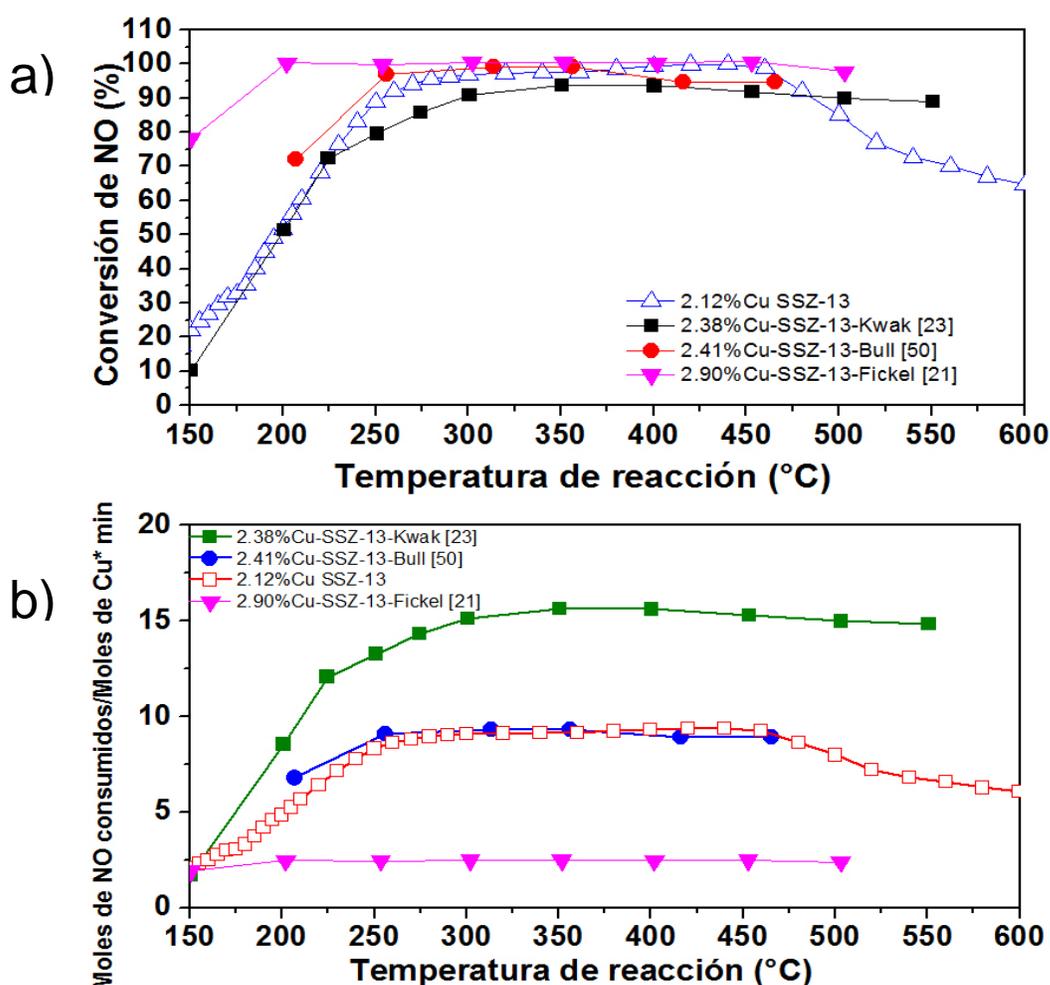


Figura 19 - a) RCS de NO con catalizadores 2.12%Cu-SSZ-13, 2.38%-Cu-SSZ-13, 2.41%Cu-SSZ-13 y 2.90%Cu-SSZ-13; b) Tasas de reacción promedio para catalizadores 2.12%Cu-SSZ-13, 2.38%-Cu-SSZ-13, 2.41%Cu-SSZ-13 y 2.90%Cu-SSZ-13.

Kwak et al. [29] sintetizaron un catalizador con un contenido 2.38%Cu, el cual en el encendido tuvo similitud con el catalizador 2.12%Cu sintetizado en este proyecto. Sin embargo, alrededor de 70% de conversión la diferencia se hizo notable al separarse los máximos de conversión donde el catalizador 2.12%Cu tuvo una conversión superior al de Kwak. Una vez alcanzado el máximo de conversión dentro del intervalo 250-450°C los catalizadores sintetizados por Bull et al. [60] y Fickel et al.[27] presentaron un comportamiento similar. Los resultados de conversión de NO obtenidos en este trabajo son consistentes con hallazgos anteriores y datos de la literatura que mostraron una alta conversión de reducción de NO con catalizadores Cu-SSZ-13. No obstante, esta comparación y sus variaciones en la conversión se deben probablemente al tipo de intercambio iónico realizado en cada uno de los catalizadores, además de las soluciones precursoras de Cu para cada catalizador y también a las diferentes velocidades espaciales para cada uno. Para el caso de Fickel et al. , utilizaron Cu (II) SO₄, el intercambio se realizó con zeolita en forma amónica y con una GHSV de 21,250 h⁻¹; mientras que para Kwak et al. , usaron Cu (NO₃)₂, también se utilizó forma amónica y una GHSV 200,000 h⁻¹: por ultimo para el caso de Bull et al., emplearon también Cu (II) SO₄, forma amónica y una GHSV de 400,000 h⁻¹. En el presente trabajo el intercambio se realizó con la zeolita en su forma protonada y con solución de Cu (CH₃COO)₂ * H₂O y se trabajó con una velocidad espacial de 120,000 cm³/gcat*h (60,000 h⁻¹).

Dado que las pruebas de reacción fueron realizadas a diferentes velocidades espaciales, es necesario calcular la tasa de reacción, para así comparar la actividad de cada catalizador, figura 19b.

Se observó que la velocidad de reacción es similar con el catalizador 2.41%Cu-SSZ-13 de Bull et al., en cuanto a la velocidad de reacción del catalizador 2.9%Cu-SSZ-13 es notoriamente inferior esto se debe probablemente a la velocidad espacial a la que llevaron el experimento, además del contenido de Cu es mayor. Dicho esto es importante mencionar que las evaluaciones catalíticas de diferentes grupos hacen uso de velocidades espaciales pequeñas (~25000h⁻¹) en la cual la manera de operar en el reactor hace que el mismo esté sobrediseñado y a su vez no permita apreciar cambios en el desempeño de catalizadores.

4.7 Energía de activación y factor pre exponencial

Con objeto de obtener los parámetros cinéticos, se calcularon las energías de activación y el factor pre exponencial para cada catalizador, para esto se utilizaron

datos a baja conversión y se supuso que el reactor funciona como un reactor diferencial, con cinética de pseudoprimer orden. Utilizando la ecuación de Arrhenius se obtuvo la siguiente ecuación (Anexo B):

$$\frac{X_A}{(1 - X_A)} = \frac{k_0}{M} e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad (13)$$

Se linealizó la expresión (13) y con los datos de conversión se calcularon los valores de E_A y k_0 .

Tabla 4. Valores de energía de activación y factor pre exponencial calculados

Catalizador	E_A kcal/mol	E_A Kj/mol	k_0	$\text{Ln}k_0$
1.2 %Cu	9.89	41.42	6.43	1.86
2.12 % Cu	15.60	65.35	8419.72	9.03
14 %Cu	13.63	57.10	1792.43	7.49

Las energías de activación correspondiente al catalizador con menor contenido de cobre, concuerda a lo reportado por la literatura (Tabla 5) para catalizadores Cu-SSZ-13.

Tabla 5. Energía de activación aparente de los catalizadores de Cu-SSZ-13 en la reacción de NH_3 -SCR.

Referencias	Catalizador	Temperatura	$E_A(\text{Kj/mol})$
Gao et al. [49]	Cu-SSZ-13	110-200°C	40
Kwak et al. [50]	Cu-SSZ-13	150-200°C	41

La energía de activación más baja podría está relacionada con el efecto de confinamiento. Si tenemos un máximo confinamiento y mínima adsorción disminuye la energía de activación y se mejora el rendimiento de la reacción catalítica.

En el anexo B se muestra el ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto para los valores de conversión y temperatura de cada reacción.

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

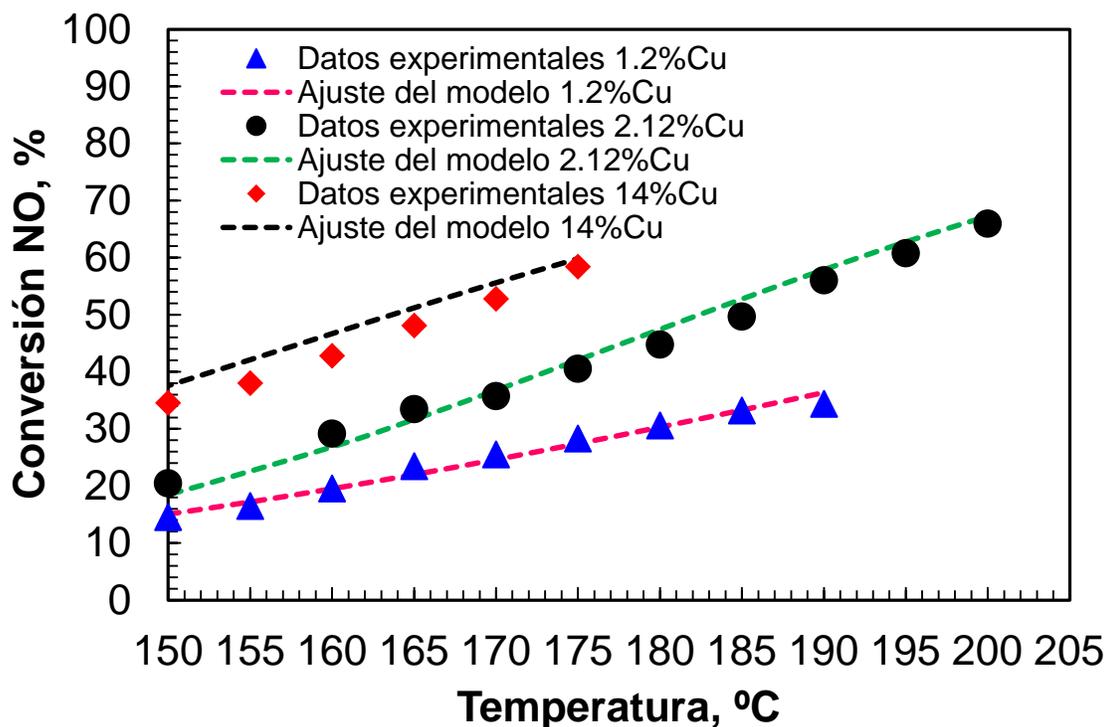


Figura 20. Datos de conversión experimental contra modelo de catalizadores 1.2%Cu SSZ-13, 2.12%Cu- SSZ-13 y 14%Cu- SSZ-13

El modelo tiene un buen ajuste con los datos experimentales para el catalizador 1.2-Cu- SSZ-13 hasta conversión de 34%. Mientras para el catalizador 2.12%Cu-SSZ-13, el modelo propuesto permite un buen ajuste de los datos experimentales hasta una conversión de 65%. Finalmente el modelo propuesto tiene un buen ajuste con los datos experimentales hasta conversión de 58% para el catalizador 14%-Cu-SSZ-13.

4.8 Efecto de compensación

Las energías de activación y los valores del factor pre exponencial no son constantes y presentan similitudes a valores encontrados anteriormente en el grupo de investigación. [61] Esto se ha explicado debido al efecto de compensación. Los resultados se encuentran en revisión para ser publicados [43].

La presencia de compensación en la catálisis se remonta al año 1908 [43]. Se presenta generalmente como una correlación lineal entre el logaritmo del factor pre exponencial y la energía de activación, obtenidas de velocidad de reacción tipo

Arrhenius. Aunque hay discusión acerca de su existencia, parece ser una realidad en muchos casos, incluyendo fenómenos fuera de la catálisis [43]

En los últimos años se ha informado que la compensación se produce en una variedad de reacciones, tales como craqueo, formación de NH_3 , oxidación de propano en catalizadores de Pt, etc. [43].

En la figura 21 se presentan los resultados en catalizadores Cu-SSZ-13, en donde se observa que el comportamiento de tales catalizadores siguen una tendencia lineal lo que sugiere que hay similitud en el proceso de la reacción RCS-NO con NH_3 . mecanismo similar de control de la velocidad.

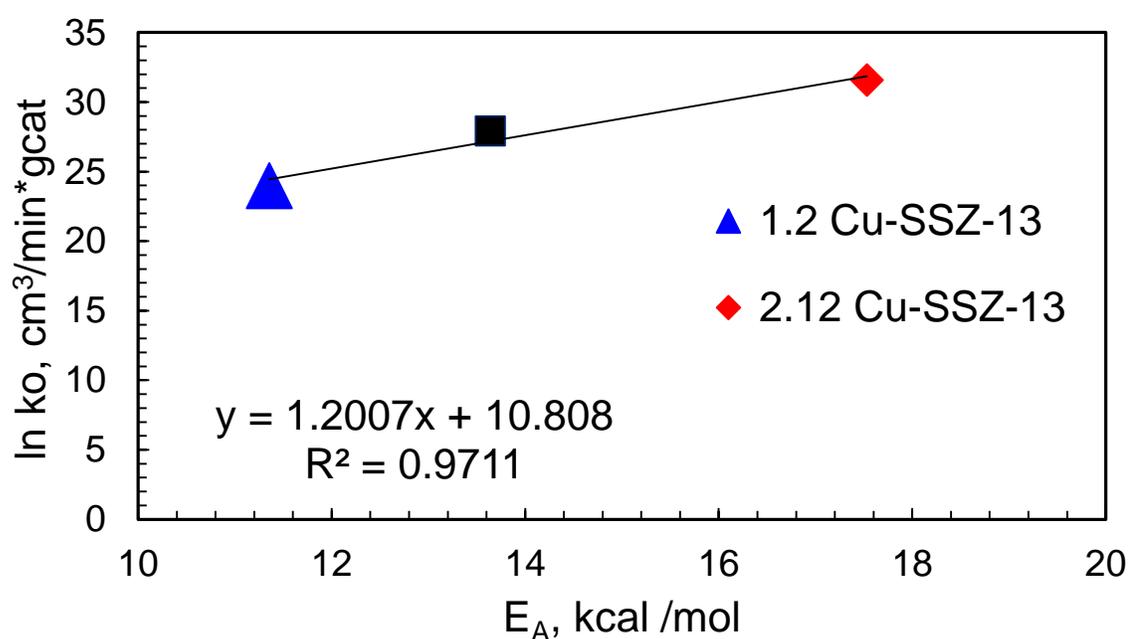


Figura 21. Compensación en RCS-NO con Cu-SSZ-13.

En la figura 22 se incluyen datos obtenidos previamente en el grupo utilizando CHA natural [61] y los correspondientes a SSZ-13.

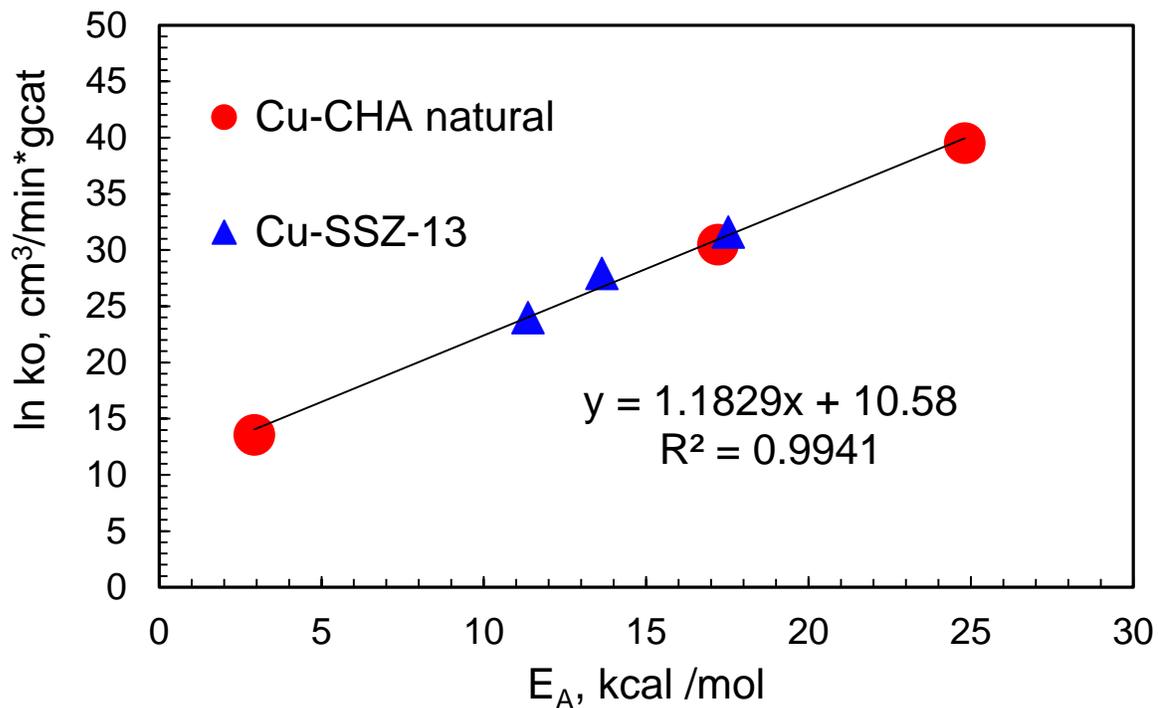


Figura 22. Compensación en RCS-NO con Cu-SSZ-13 y Cu-CHA.

Los resultados obtenidos demuestran una similitud en el proceso de RCS-NO con NH₃ con catalizadores Cu-CHA.

4.9 Espectroscopia UV-VIS ex situ antes y después de reacción de RCS-NO con NH₃.

4.9.1 Estado del Cu en catalizador Cu-SSZ-13.

Es importante mencionar antes de entrar al análisis de resultados con esta técnica, que tanto la intensidad de las bandas, como la presencia de éstas, son función del tamaño de partícula así como del pre tratamiento de la muestra. Por ello es muy difícil la cuantificación y en ocasiones el análisis de especies observadas en los espectros, lo que ya se ha discutido en la literatura [62].

La espectroscopia UV-Vis es una técnica poderosa en catálisis que se ha empleado con para identificar diferentes tipos de especies de Cu involucradas en el ciclo catalítico SCR. Además, el rendimiento del catalizador Cu-SSZ-13 depende en gran medida del estado químico de Cu durante la reacción [63–66]. Para los catalizadores es importante identificar las transiciones electrónicas

involucradas en la RCS-NO con NH₃, por lo que se realizó un análisis para el catalizador fresco, y posteriormente un análisis después de reacción, esto se llevó a cabo para cada catalizador.

A continuación, se hace una revisión de las especies contenidas en los catalizadores ya mencionados. La tabla 6 muestra las bandas características asignadas para cada especie de Cu presente en la zeolita de acuerdo a la literatura [22,67–72] .

Tabla 6 - Asignación de especies de Cu en espectroscopia UV-Vis

Especies de Cobre	Longitud de onda (nm)
Cu ⁺	250
O-Cu-O y Cu-O-Cu	320-440
Cu ⁰ plasmón de superficie	520-580
Cu ²⁺	620-850
CuO	560
Grupos hidroxilos OH ligados a la estructura	1400-2300
Combinación de estiramiento del grupo hidroxilo OH y vibraciones de SiO ₄ / combinación de estiramiento OH y flexión de Si-OH	2212
Grupos hidroxilos OH ligados al H ₂ O	1900

En la figura 23 se observan los resultados obtenidos mediante el análisis UV-VIS *ex situ*, los cuales muestran que si hay cambios en las especies de Cu, antes y después de reacción para los catalizadores 1.2%Cu y para el 2.12%Cu.

El catalizador 1.2% Cu presenta cambios después de la reacción, debido a que aparecieron señales de dímeros de Cu y una disminución de la señal del plasmón de Cu. Estos resultados concuerdan con la hipótesis referida a los dímeros de Cu, los cuales son el resultado de una reestructuración en el catalizador [36,64] y a su vez participan como intermediarios de reacción. Al relacionar estos resultados con su actividad catalítica durante la reacción de RCS-NO con NH₃, la aparición de hombros durante la reacción pudiera estar relacionados con diferentes especies de Cu.

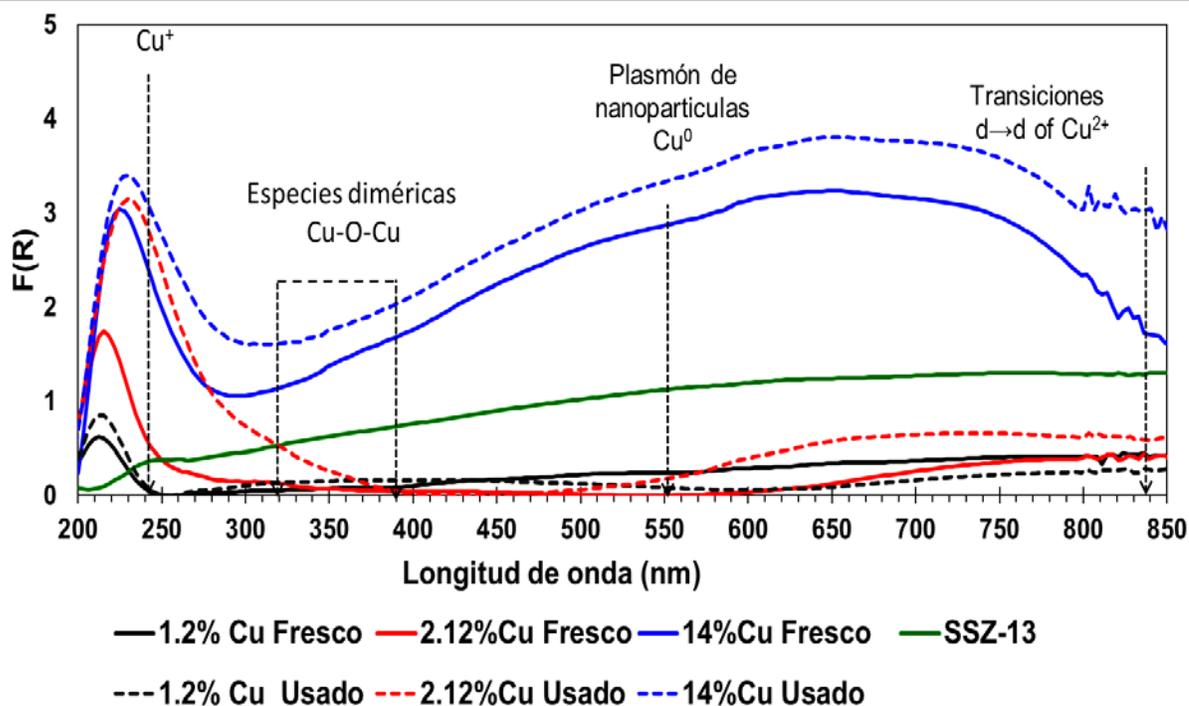


Figura 23 - Espectros de UV-VIS para catalizadores Cu-SSZ-13 antes y después de reacción RCS-NO con NH_3 de NO. $\text{VS}=120,000 \text{ cm}^3/\text{gcat}\cdot\text{hr}$.

Por otro lado para el catalizador de 2.12%Cu, los resultados después de reacción mostraron un desplazamiento correspondiente a la especie de Cu^+ . En el intervalo asignado a las especies diméricas, no presentaron cambios, estas especies, como ya se mencionó anteriormente se identifican como especies intermediarias, lo que podría estar asociada al buen desempeño que tuvo este catalizador durante la RCS.

Finalmente, el catalizador 14%Cu no presentó cambios considerables antes y después de la reacción, pero cabe destacar que para este catalizador aparece la señal asociada a la fase de CuO , lo cual concuerda con los análisis de DRX.

Los resultados fueron altamente reproducibles y concuerdan con las asignaciones en la literatura [55,70]. No obstante, estamos contemplando estudios complementarios como TPR y XANES para confirmar la relación actividad y estados de oxidación de Cu, además de ubicación de iones de Cu en la estructura.

4.9.2 Efecto de la operación a diferentes velocidades espaciales sobre el espectro UV-Vis

Basado en las reacciones de RCS-NO con NH_3 , el catalizador 2.12% mostró un buen desempeño en la reducción de NO, por lo que fue seleccionado para la realización de pruebas *ex situ* a diferentes velocidades espaciales. Estas pruebas se realizaron utilizando el mismo catalizador sometido a diferentes velocidades espaciales.

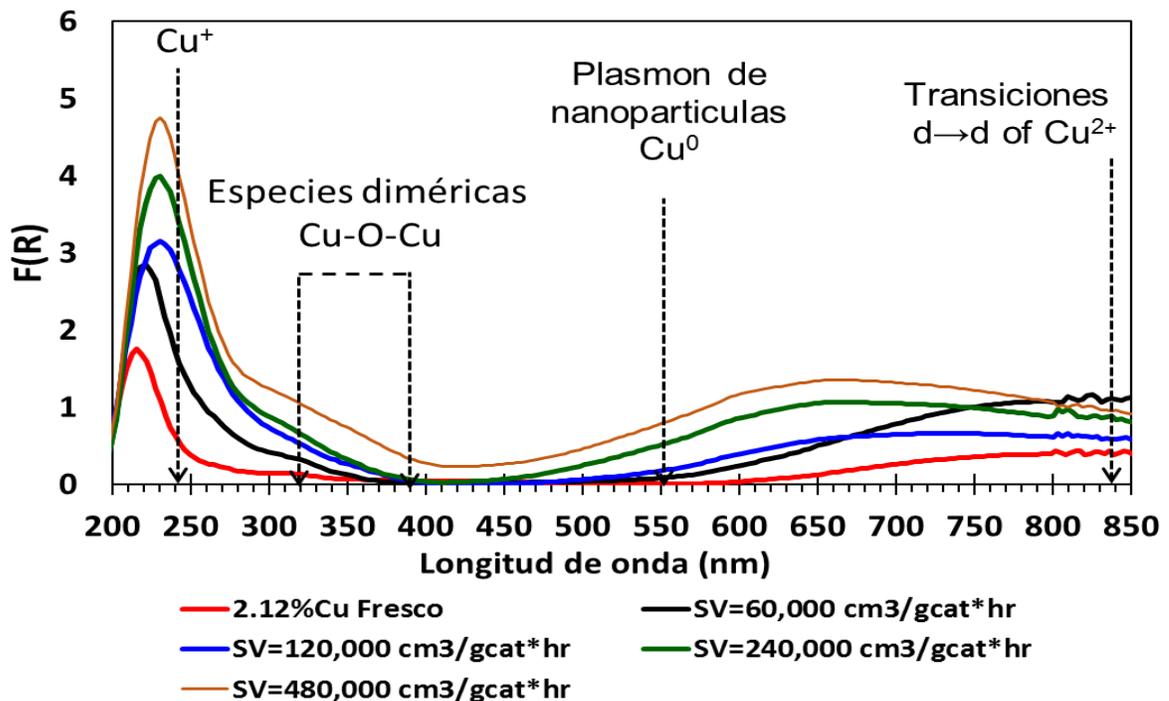


Figura 24. Espectros de UV-VIS para un catalizador 2.12% Cu-SSZ-13 antes y después de reacción RCS-NO con NH_3 de NO a diferentes velocidades espaciales.

En la figura 24 se puede observar el aumento en las bandas de las especies Cu^+ , así como en las señales asociadas a las especies diméricas a las velocidades espaciales de $480,000 \text{ cm}^3/\text{gcat} \cdot \text{hr}$ y $240,000 \text{ cm}^3/\text{gcat} \cdot \text{hr}$. Por otra parte, para el caso del plasmón de nanopartículas, esta se intensificó en comparación con la velocidad espacial de $120,000 \text{ cm}^3/\text{gcat} \cdot \text{hr}$ y $60,000 \text{ cm}^3/\text{gcat} \cdot \text{hr}$.

Es decir, a bajas velocidades espaciales ($60,000 \text{ cm}^3/\text{gcat} \cdot \text{hr}$ y $120,000 \text{ cm}^3/\text{gcat} \cdot \text{hr}$) las señales asociadas a las especies Cu^+ están bien definidas, la diferencia entre sí, son las intensidades, para el caso de las especies diméricas inicialmente no presentan una señal notoria. Sin embargo, conforme se aumenta

la velocidad espacial se hace evidente el aumento en la señal en función de la velocidad espacial. Lo mismo sucede para la señal asociada al plasmón de nanopartículas. La señal no es apreciable a baja velocidad espacial, pero se intensifica al trabajar a alta velocidad espacial.

Estos resultados se obtuvieron bajo condiciones de operación desiguales y como consecuencia las conversiones de NO son diferentes y por lo tanto diferentes concentraciones de NO, NH₃ y demás compuestos.

4.10 Efecto de la deshidratación de catalizadores Cu-SSZ-13 en las regiones UV-vis-NIR mediante espectroscopia in situ

Con la intención de entender los posibles cambios en la estructura de los catalizadores debido a temperatura y H₂O, se realizaron estudios de deshidratación.

A continuación, se investigó los cambios de Cu y la deshidratación de agua dentro de las cavidades de los catalizadores Cu-SSZ-13 con un gas inerte (N₂) mediante espectroscopia UV Vis-NIR in situ.

En las figura 25 y 26 se observa el proceso de deshidratación a diferentes temperaturas para el catalizador 1.2% Cu. A temperatura ambiente (25°C), el catalizador presenta en la región del Cu⁺ y Cu²⁺ señales débiles. Sin embargo, a temperaturas mayores no ocurre lo mismo. Para la temperatura de 400° C la señal asociada al Cu⁺ (250 nm) es notablemente más intensa en comparación a las demás temperaturas, por otro lado la banda asociada al Cu²⁺ (840 nm) se genera.

En la figura 26 se observan grupos OH del agua (1900 nm) y de la estructura zeolítica (1400 nm) que van desapareciendo. Éstos también están asociados a los cambios presentados en la zona UV-Vis. Estudios realizados por Verma et al. [55] sugieren que las señales asociadas a los iones Cu se intensifican como función de la deshidratación a altas temperaturas de catalizadores Cu-SSZ-13.

Se ha reportado que al eliminar agua de la estructura del catalizador, las especies de Cu²⁺ son más activas o participan en reacciones en la RCS-NO con NH₃, como la reacción estándar [55,73]. En este caso particular, las señales asociadas al Cu⁺ y Cu²⁺ se intensifican como función de la deshidratación.

Además, existe una señal a ~2200 nm que se le asignan a una combinación del estiramiento del grupo hidroxilo y el movimiento del Si-OH, además de vibraciones de SiO₄ [74]. Sin embargo, aún no se ha confirmado del todo.

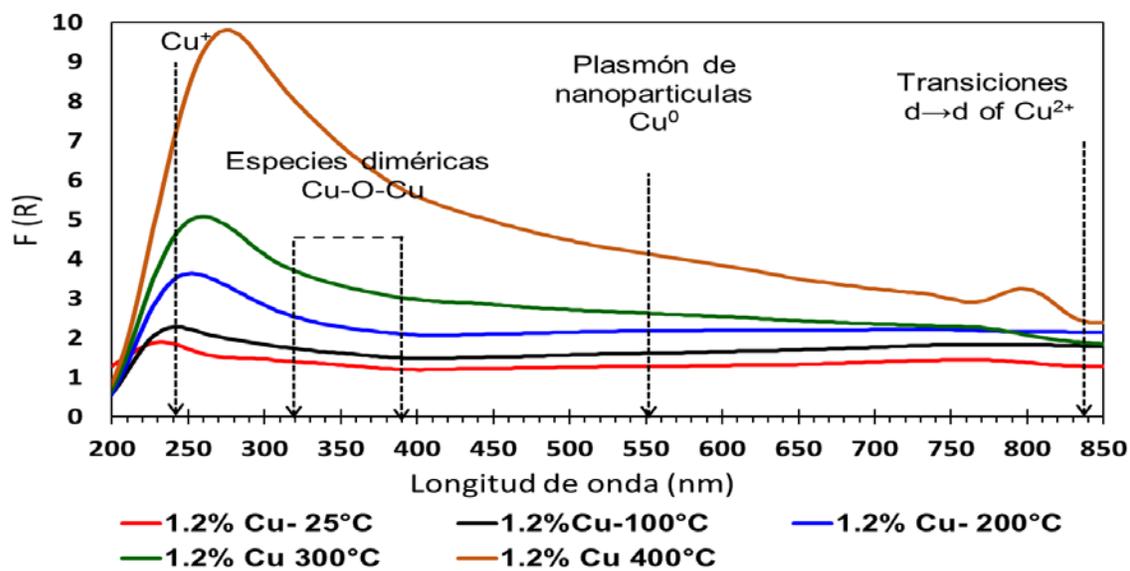


Figura 25 - UV-Vis *in situ* con atmósfera inerte a diferentes temperaturas de catalizador 1.2%Cu SSZ-13.

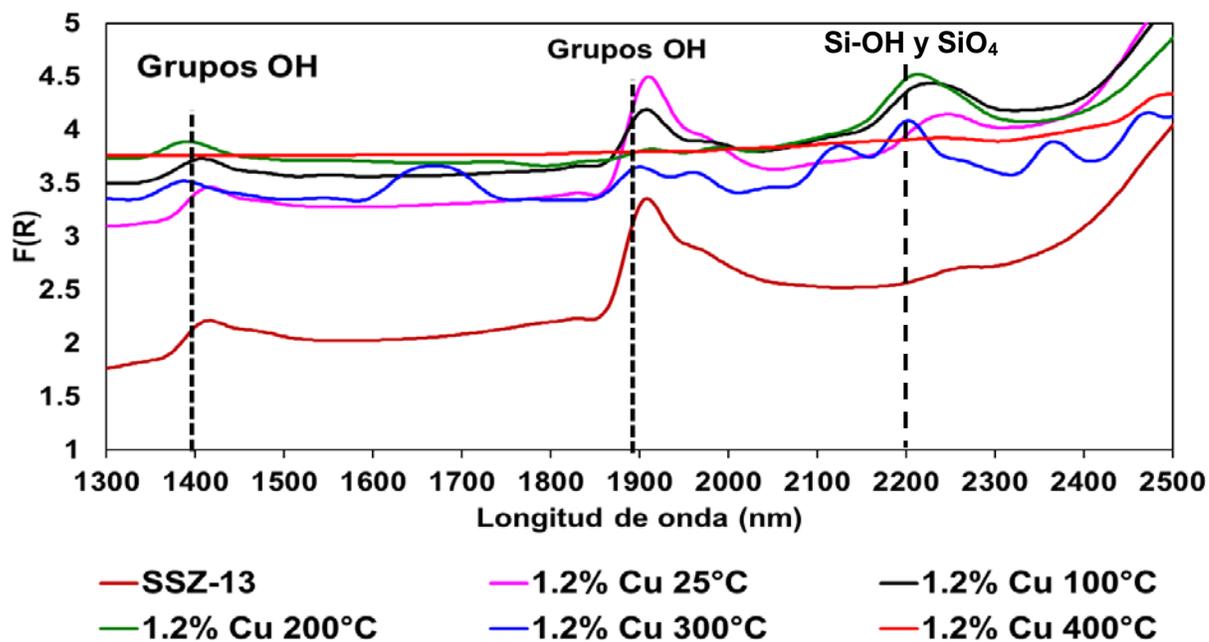


Figura 26. Región NIR *in situ* con atmósfera inerte a diferentes temperaturas de catalizador 1.2%Cu SSZ-13.

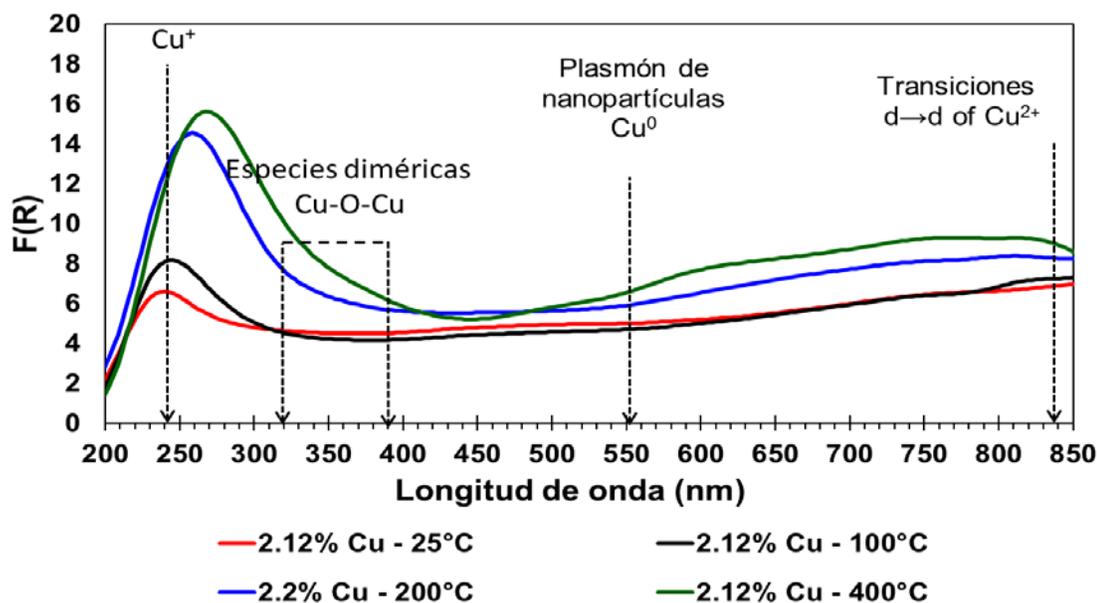


Figura 27. UV-Vis *in situ* con atmósfera inerte a diferentes temperaturas de catalizador 2.12 %Cu SSZ-13.

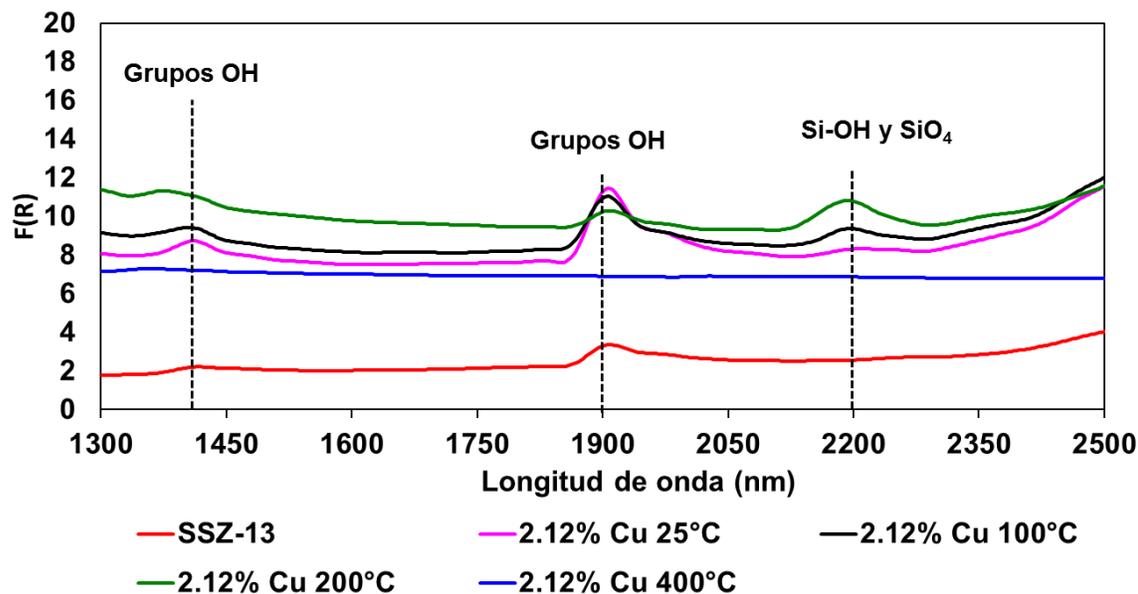


Figura 28. Región NIR *in situ* con atmósfera inerte a diferentes temperaturas de catalizador 2.12%Cu SSZ-13.

En la figura 27 se observa que el catalizador de 2.12% Cu a temperatura ambiente presenta señales en la banda del Cu^+ . Sin embargo, a diferencia del catalizador 1.12%, la señal correspondiente al Cu^{2+} hidratado se hace notable (800 nm) a

temperatura ambiente y después del calentamiento a 100°C. La señal asociada al Cu^+ (250 nm) aumenta en intensidad considerablemente a 200°C. Por otro lado, la banda asociada al plasmón de nanopartícula al aumentar la temperatura incrementa su intensidad, así como las señales características del Cu^{2+} deshidratado (~714 nm) se comienzan a observar.

Es importante notar que a 400°C aparece una señal tenue alrededor de 714 nm asociado, según la literatura, a la señal de Cu^{2+} deshidratados, los cuales según Verma y Bates [55], son los responsables de la reacción estándar de RCS. También dentro de la zona de transiciones de Cu^{2+} (620-850 nm) se incrementa la intensidad así como los dímeros de Cu.

En la figura 28 se observa el proceso de deshidratación a diferentes temperaturas para el catalizador 2.12% Cu, se observa como los grupos OH del agua (1900 nm), estructura zeolítica (1400 nm) y grupos SiO_4 (~2200nm) que sufren cambios asociados a la deshidratación. Además, aunque los otros espectros presentan un comportamiento similar a distintas temperaturas, se puede inferir que a 400°C ya no hay presencia de señales asociadas a los grupos OH. Estas observaciones también están asociadas a los cambios presentados en la zona UV-Vis. Al igual que en el caso del catalizador de 1.2%Cu, estudios realizados por Verma y et al. [55] sugieren que las señales asociadas a los iones Cu se intensifican como función de la deshidratación a altas temperaturas de catalizadores Cu-SSZ-13.

En la figura 29 se observa que el catalizador 14% Cu a temperatura ambiente presenta señales características del CuO (650 nm) propias de este catalizador, así como en la región del Cu^+ y el plasmón de superficie. Se puede observar que a mayor temperatura las señales del plasmón y/o Cu^{2+} deshidratados se hacen evidentes. Es importante mencionar que a partir de la temperatura 200°C la señal asociada al Cu^{2+} (800 nm) se genera.

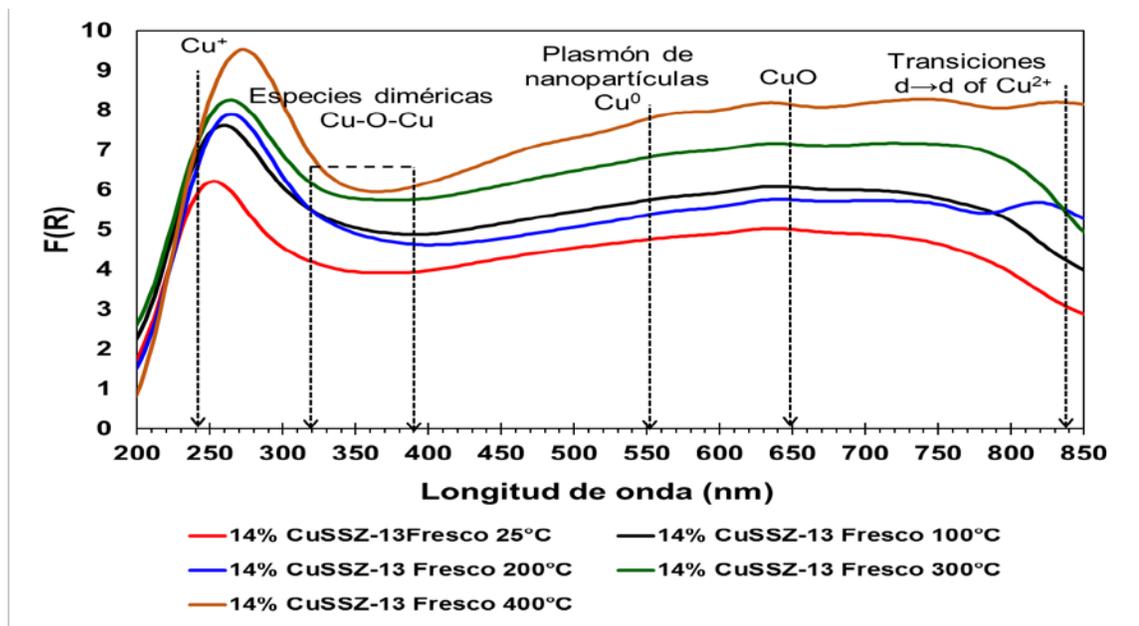


Figura 29 . UV-Vis *in situ* con atmósfera inerte a diferentes temperaturas de catalizador 14 %Cu SSZ-13.

En la figura 30 se observa que el catalizador 14% Cu a temperatura ambiente presenta señales características del CuO (650 nm) propias de este catalizador, así como en la región del Cu⁺ y el plasmón de superficie. Se puede observar que a mayor temperatura las señales del plasmón y/o Cu²⁺ deshidratados se hacen evidentes.

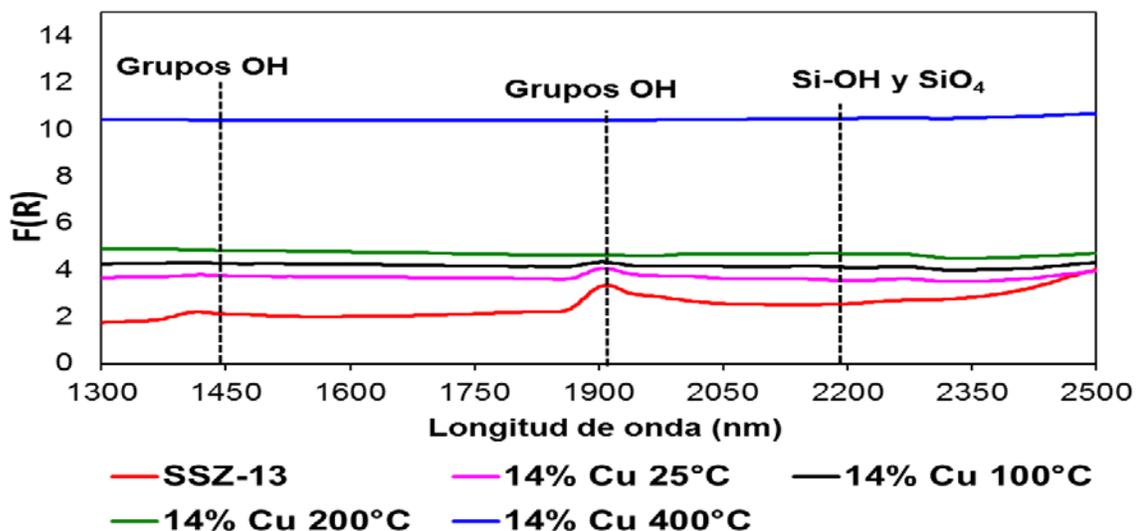


Figura 30. Región NIR *in situ* con atmósfera inerte a diferentes temperaturas de catalizador 14 %Cu SSZ-13.

Es importante mencionar que a partir de la temperatura 200°C la señal asociada al Cu^{2+} (800 nm) se genera.

En la figura 30 se observa el proceso de deshidratación a diferentes temperaturas para el catalizador 14% Cu, en donde se observa como los grupos OH del agua (1900 nm) y de la estructura zeolítica (1400 nm) sufren cambios asociados a la deshidratación. Además, aunque los otros espectros presentan un comportamiento similar a distintas temperaturas se muestra que a 400°C ya no hay presencia de grupos OH.

En este catalizador en particular la señal de 2200 nm que aparecía en los otros catalizadores ya no fue detectada, podría estar relacionada con el alto contenido de Cu en el catalizador. Debido al exceso de Cu que tiene el catalizador pudiera explicar por qué no se observan las especies diméricas.

Las especies de Cu observadas en estas pruebas de deshidratación *in situ* mostraron señales más intensas correspondientes al Cu^+ en temperaturas de 400°C. Además de que están relacionadas con la pérdida de H_2O a esa temperatura. Esto concuerda con las pruebas de reacción para todos los catalizadores, donde se obtuvieron conversiones cercanas al 100% de NO.

Existe una relación entre H_2O , Cu^+ y conversiones máximas de NO, cuando el agua es retirada de los catalizadores a temperaturas altas, las especies de Cu^+ parecieran quedar aisladas y disponibles para ser sitios activos en la RCS-NO con NH_3 por lo que la actividad mejora a temperaturas cercanas a 400°C.

4.11 Espectroscopia UV-VIS *in situ* durante reacción RCS-NO con NH_3 de catalizadores Cu-SSZ-13

Aunque el catalizador Cu-SSZ-13 ya se ha comercializado, el mecanismo de reacción y la estructura de los sitios activos todavía son motivo de discusión. Por lo que el estudio en condiciones *in situ* presenta una gran alternativa para observar variaciones o cambios en transferencia de carga.

Se han propuesto diferentes mecanismos, de la interacción entre el catalizador y la mezcla de reacción, en el particular caso se habla de la movilidad del Cu, así como el ciclo de reducción del mismo y como consecuencia la reestructuración y el cambio de transferencia de carga durante la reacción RCS. Además de que se sabe que son móviles, cambian dinámicamente su estructura, los dímeros de Cu menos activos se pueden formar a temperaturas intermedias [49].

4.11.1 Catalizador 1.2%Cu

En la figura 31 se presenta la parte de calentamiento durante la reacción RCS-NO con NH_3 para el catalizador 1.2%Cu, el cual se realizó a partir de 200°C para evitar adsorción de NH_3 a bajas temperaturas.

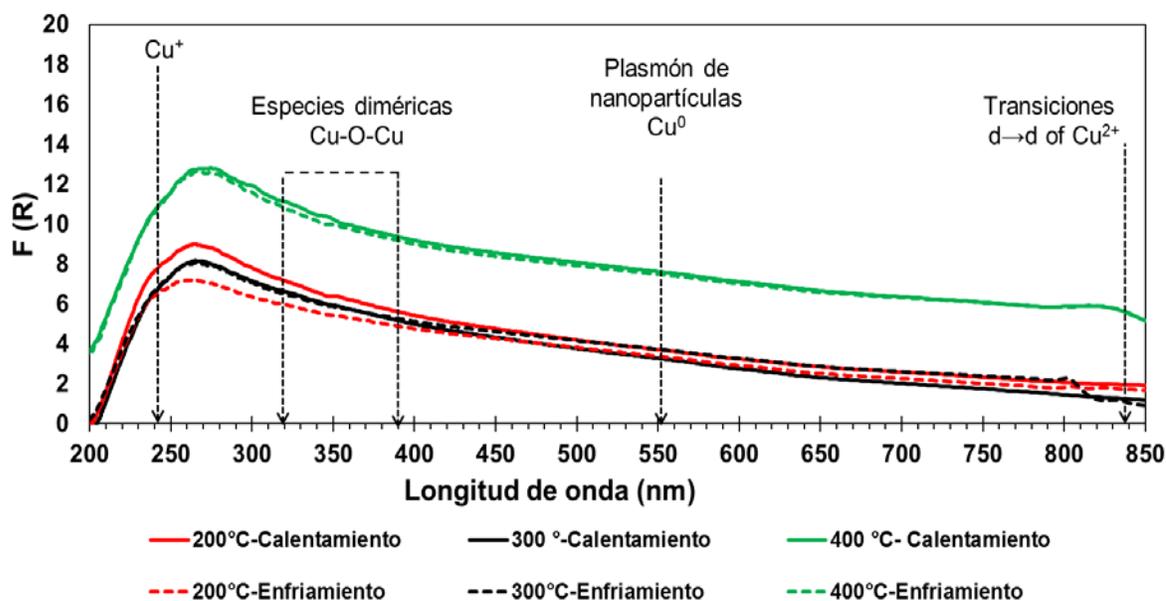


Figura 31. Diferencia de cobre reaccionado a diferentes temperaturas del catalizador 1.2 CuSSZ-13

Se puede observar en ambas rampas tanto enfriamiento como calentamiento un comportamiento similar en cada una. Por ejemplo, la banda asociada al Cu^+ aparece en todos los casos. Sin embargo, para una temperatura de 400°C la banda relacionada a Cu^{2+} se observa, esto podría estar relacionado con un cambio o reestructuración de iones Cu a lo largo de la reacción, debido a que la literatura reporta una reestructuración en función de la temperatura [49]. En general para este catalizador no se aprecian cambios significativos durante la RCS a las temperaturas de 200 y 300°C durante la RCS. Los cambios aparecen a alta temperatura, indicando una reestructuración relacionada a iones Cu .

Este comportamiento se menciona en estudios previos, donde se dice que a 200°C los iones Cu^{2+} se vuelven altamente móviles, y se inmovilizan nuevamente tras una deshidratación extensa (a 250°C). (Figura 31), mencionado esto se puede observar que después de 200°C las señales de Cu permanecen constantes, cuando se modifican de nuevo hasta alcanzar 400°C .

Gao et al.[49] mencionan que para cargas de cobre de bajo a intermedio ($\text{Cu} / \text{Al} < 0.22$), los dímeros de Cu transitorios son los sitios activos relevantes a las temperaturas de reacción de 300°C para reacciones de SCR estándar. Aunque sus estructuras detalladas aún no se han determinado, estas especies dimeras están en equilibrio con dos complejos monoméricos de Cu en condiciones de reacción. Entre 250°C y 350°C , estos remanentes se vuelven menos estables y provocan una disminución de las velocidades de reacción. A temperaturas superiores a 350°C y a bajas cargas de Cu, los dímeros Cu se disocian completamente para regenerar los monómeros Cu^{2+} aislados; estos son los centros catalíticos de alta temperatura para la oxidación de NH_3 y RCS estándar.

En este catalizador solo se observan cambios a 400°C , donde aparece la señal de Cu^2 , además los cambios son reversibles

4.11.2 Catalizador 2.12%

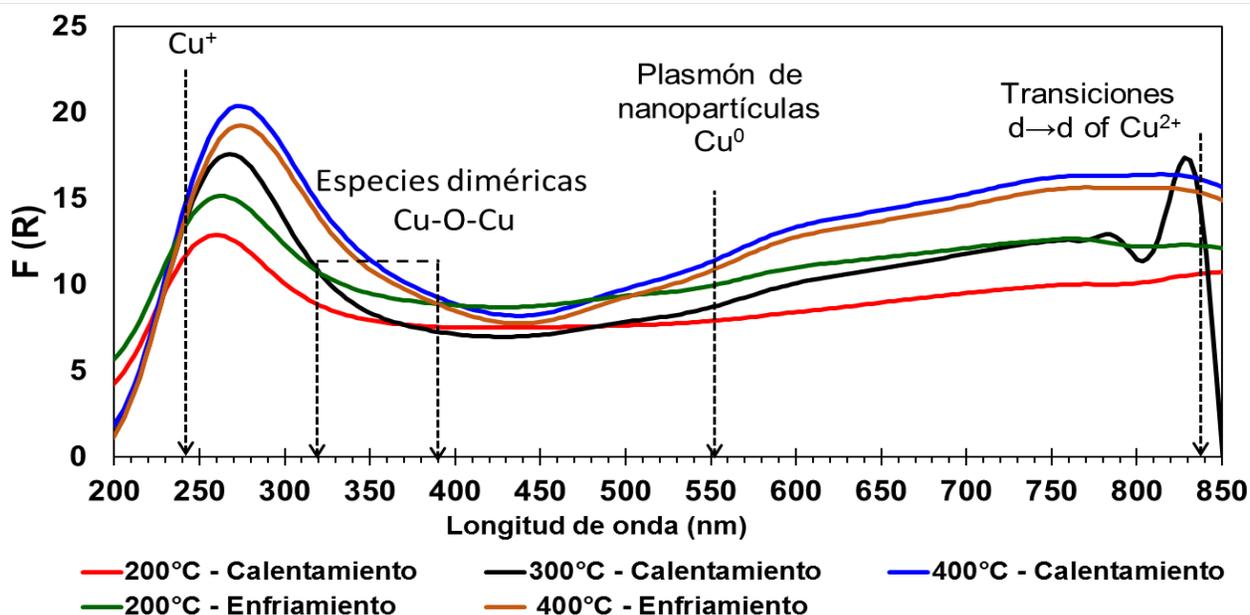


Figura 32. Diferencia de cobre reaccionado a diferentes temperaturas del catalizador 2.12 %CuSSZ13

Para el caso del catalizador 2.12% Cu, se presentó un comportamiento diferente al catalizador con bajo contenido de Cu. En primer lugar, en la rampa de calentamiento a la temperatura de 200°C solo se observa la señal asociada al Cu^+ (Figura 32). No obstante, al aumentar la temperatura (300°C) se aprecia un

incremento en la señal asignada al plasmón de Cu y hay cambios a~ 840 nm, lo cual indica un cambio en la transferencia de carga del Cu.

Esta generación de señal asociado al Cu^{2+} apunta que a alta temperatura esta especie esta interactuando de manera importante en la reacción de RCS. Sin embargo, para la temperatura de 400°C la señal asociada al Cu^{2+} ya no se observa, mientras que las señales asociadas al plasmón de nanopartículas y dímeros de Cu se intensifican ligeramente. A su vez una vez alcanza la temperatura de 400°C, en la rampa de enfriamiento se observa que la movilidad aparente de los iones cobre vuelve a llevarse a cabo.

Los ya mencionados dímeros según Gao et al [49] podrían ser dímeros Cu transitorios. Ellos mencionan que en el caso de cargas intermedias de Cu ($0.032 < \text{Cu}/\text{Al} < 0.22$), los monómeros de iones Cu^{2+} ubicados junto a los anillos de 8 miembros se convierten en sitios activos relevantes para el SCR estándar a temperaturas superiores a 350 ° C, estos son los centros catalíticos de alta temperatura para la oxidación de NH_3 y SCR estándar.

Obsérvese que este catalizador presento cambios en las especies de Cu durante la reacción a comparación del primero, además fue el catalizador que obtuvo la mejor actividad y como consecuencia la mejor conversión que fue 98% de NO donde a 450°C disminuyo su actividad. Parece indicar que existe una relación estructura, actividad y estados de oxidación del Cu en los catalizadores Cu-SSZ-13 como resultado de este trabajo.

4.11.3 Catalizador 14%Cu

Como se ve en la figura 33, en la rampa de calentamiento a la temperatura inicial se observan las señales típicas del Cu^+ , los dímeros y el plasmón de Cu, una vez que inicia la rampa, a temperatura de 300°C, se forma la señal propia del Cu^{2+} , una vez que alcanza la temperatura de 400°C, esta pareciera desaparecer para formar tres nuevas señales como la señal asociada al oxido de Cu a ~650 nm, las especies diméricas de 320 a 440 nm y el plasmón de superficie. Esta generación de señal asociado al Cu^{2+} apunta que a alta temperatura esta especie esta interactuando de manera importante en la RCS.

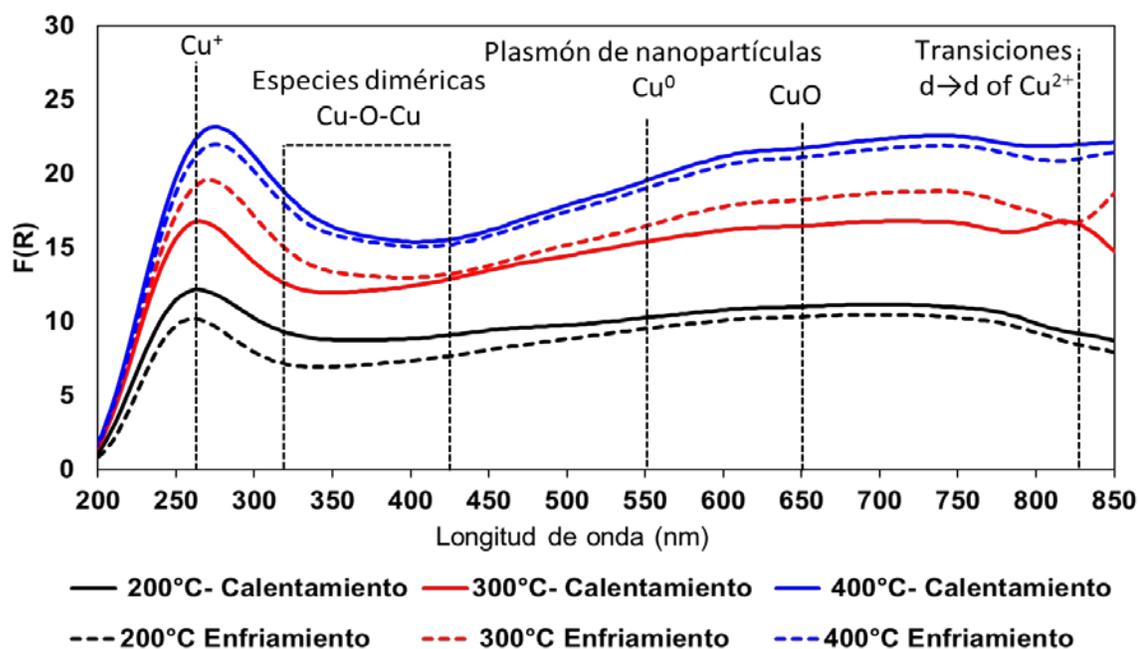


Figura 33. Diferencia de cobre reaccionado a diferentes temperaturas del catalizador 14 %CuSSZ13

Una vez alcanzada la temperatura de 400°C, en la rampa de enfriamiento se observa que los cambios en de las señales de Cu no son reversibles, debido a que existe una diferencia considerable en las temperaturas de 300°C calentamiento y 300°C enfriamiento.

A su vez en el espectro tomado a 300°C en el calentamiento y en el enfriamiento se presentan la aparición de nuevas señales en la zona cercano al infrarrojo (800 a 2000 nm). La literatura menciona que a altas cargas de Cu (es decir, más de un ion Cu^{2+} en cada celda unidad), se forman dímeros de Cu estables y se mantienen unidos a temperaturas superiores a 350 °C [49]. Estos dímeros ocupan el espacio de la gran cavidad de la estructura CHA y bloquean las aberturas de los poros, lo que provoca una disminución de la eficiencia de los catalizadores.

Además, los excesos de Cu son altamente activos para catalizar las reacciones de oxidación de NO y NH_3 . A su vez, los dímeros de Cu son muy estables y provocan que las selectividades SCR disminuyan por encima de 450°C. Los ya mencionado dímeros según Gao y colaboradores [49] podrían ser dímeros Cu transitorios.

Obsérvese que con este catalizador se obtuvo buena actividad, aunque se podría descartar como un catalizador potencial para la reacción RCS debido a su elevado contenido de Cu y la formación de NO a alta temperatura (como consecuencia de

la oxidación del NH_3), pero también se presenta como un catalizador con potencial para seguir descubriendo interacciones Cu y reacción RCS.

Finalmente aunque este sistema catalítico Cu-SSZ-13 ha sido investigado arduamente aún quedan muchas preguntas que son motivo de discusión, en este trabajo se usa por primera vez UV-Vis *in situ* en reacción y UV-Vis *in situ* en deshidratación. Los estudios realizados en este trabajo son una importante contribución al campo de investigación de la RCS-NO utilizando NH_3 para catalizadores SSZ-13.

5. Conclusiones

En este trabajo se estudió la actividad catalítica y se realizaron estudios de catalizadores de cobre intercambiado en SSZ-13 en la RCS-NO con NH_3 . Las pruebas catalíticas se enfocaron a la determinación del efecto del contenido de Cu, el efecto de la velocidad espacial, el efecto de la oxidación NO/ NH_3 y el efecto del vapor de agua. Se identificaron las especies presentes en los catalizadores Cu-SSZ-13 y especies que presentaron cambios durante las pruebas *in situ*, así mismo se determinaron algunas especies que sugieren ser responsables de la actividad catalítica de la reducción de NO. A partir de los estudios realizados se obtienen las siguientes conclusiones:

1. Los catalizadores Cu-SSZ-13 fueron evaluados catalíticamente mostrando actividad a bajas y altas temperaturas lo cual está ampliamente relacionado con las especies de Cu lo que hacen posible su excelente desempeño en una ventana de operación amplia.
2. Al intercambiar Cu en la SSZ-13 la actividad catalítica aumentó de manera importante debido a la presencia del metal, probablemente aumentando el número de sitios disponibles para llevar a cabo la reacción de RCS. Sin embargo, al sobrepasar el límite de intercambio, la oxidación de NH_3 se ve favorecida.
3. El catalizador 2.12%Cu presentó una mejor conversión de NO bajo condiciones de reacción similares a un motor diesel.
4. Pruebas catalíticas a diferentes velocidades espaciales con los catalizadores 1.2%Cu y 2.12%Cu manifestaron bajo estas condiciones de reacción, similitudes en dos bandas en las gráficas de conversión a bajos contenidos de Cu y velocidades espaciales de 60,000-120,000 $\text{cm}^3/\text{gcat}\cdot\text{h}$ y a contenidos intermedios de Cu y a velocidades espaciales altas 480,000 $\text{cm}^3/\text{gcat}\cdot\text{h}$. Por lo que pudieran tener diferentes especies de Cu responsables de la actividad para bajas y altas temperaturas o la otra propuesta es que existe una misma especie de Cu dispuesta en dos o más sitios diferentes.
5. La presencia de agua durante la operación retardo la temperatura de encendido de los catalizadores de SCR Cu-SSZ-13 debido a la velocidad espacial usada. Los catalizadores aun operando con un exceso de agua, mantuvieron su actividad, lo cual comprueba que estos catalizadores son hidrotérmicamente estables.

6. El efecto de compensación en catalizadores Cu-SSZ-13 demostró una similitud en el proceso de la reacción de RCS-NO con NH₃ con catalizadores Cu-CHA.
7. Las especies de Cu observadas en estas pruebas de deshidratación *in situ* mostraron señales más intensas correspondientes al Cu⁺ a la temperatura de 400°C para todos los catalizadores, además de que están relacionadas con la pérdida de H₂O a esa temperatura. Esto concuerda con las pruebas de reacción para todos los catalizadores, donde se obtuvieron conversiones cercanas al 100% de NO alrededor de 400°C. Por lo que probablemente existe una relación entre H₂O, Cu⁺ y conversiones máximas de NO, cuando el agua es retirada de los catalizadores a temperaturas altas, las especies de Cu⁺ parecieran quedar aisladas y disponibles para ser sitios activos en la RCS-NO con NH₃ por lo que la actividad mejora a temperaturas cercanas a 400°C.
8. El análisis UV-Vis *in situ* en reacción se reporta por primera vez en la RCS-NO con NH₃ con catalizadores Cu-SSZ-13 donde se observaron especies de Cu (Cu⁺, Cu²⁺ y algunos dímeros de Cu) las cuales se proponen como especies responsables de la actividad en RCS-NO con NH₃. Las especies de Cu en el catalizador 2.12% presentaron cambios durante la reacción notables e irreversibilidad en su comportamiento en comparación con los otros catalizadores. Esto sugiere que el Cu cambia dinámicamente su estructura, los dímeros de Cu menos activos se pueden formar a temperaturas intermedias (Cu-O-Cu) durante la reacción RCS-NO con NH₃.
9. Existe una correlación entre la estructura-actividad y estado de oxidación del Cu en catalizadores Cu-SSZ-13, según resultados de los estudios catalíticos y estudios espectroscópicos UV-VIS *in situ*.

6. Bibliografía

- [1] C.A.T.C. (MD-12), I.T. and P.I. Division, O. of A.Q.P. and Standards, U.S.E.P. Agency, Óxidos de Nitrógeno (NO_x), ¿ Por Qué y Cómo Se Controlan ?, 1999. <http://www.epa.gov/ttn/catc1/dir1/fnoxdocs.pdf>.
- [2] SEMARNAT, Verificación Vehicular, 2016.
- [3] Diario Oficial de la Federación, Norma Oficial Mexicana NOM-041-SEMARNAT-2015, Que establece los límites máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible., 2015.
- [4] Diario Oficial de la Federación, Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-167-SEMARNAT-2016, Que establece los límites máximos permisibles de emisión de contaminantes para los vehículos automotores que circulan en las entidades federativas Ciudad de México, Hidalgo, Estado de México, 2016.
http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5467194&fecha=26/12/2016 (accessed November 1, 2017).
- [5] DOF - Diario Oficial de la Federación, Norma Oficial Mexicana de Emergencia NOM-EM-167-SEMARNAT-2016, Que establece los niveles de emisión de contaminantes para los vehículos automotores que circulan en la Ciudad de México, Hidalgo, Estado de México, Morelos, Puebla y Tlaxcala; los métodos de, n.d.
http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5440157&fecha=07/06/2016 (accessed November 1, 2017).
- [6] SEMARNAT, Norma ambiental para el distrito federal nadf-009-aire-2006, que establece los requisitos para elaborar el índice metropolitano de la calidad del aire, 2006.
<http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/monitoreo/normatividad/NADF-009-AIRE-2006.pdf> (accessed November 1, 2017).
- [7] J. Wang, H. Chen, Z. Hu, M. Yao, Y. Li, A review on the Pd-based three-way catalyst, Catal. Rev. - Sci. Eng. 57 (2015) 79–144.
doi:10.1080/01614940.2014.977059.
- [8] M. Mancera, T. Müller, J. Sarmiento, Inventario de emisiones de la CDMX, CDMX, 2016.
<http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/flippingbook/inventario-emisiones-cdmx2014-2/mobile/IE-CDMX-2014.pdf> (accessed November 1, 2017).

- [9] M. V. Twigg, Urea-SCR Technology for deNO_x After Treatment of Diesel Exhausts, 2015. doi:10.1007/978-1-4899-8071-7.
- [10] J. Wang, H. Chen, Z. Hu, M. Yao, Y. Li, A Review on the Pd-Based Three-Way Catalyst, *Catal. Rev.* 57 (2015) 79–144. doi:10.1080/01614940.2014.977059.
- [11] G. Busca, Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review, *Appl. Catal. B Environ.* 18 (1998) 1–36. doi:10.1016/S0926-3373(98)00040-X.
- [12] J. Li, H. Chang, L. Ma, J. Hao, R.T. Yang, Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts-A review, *Catal. Today.* 175 (2011) 147–156. doi:10.1016/j.cattod.2011.03.034.
- [13] 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_x Catalysts, *Top. Catal.* 56 (2013) 1441–1459. doi:10.2800/51626.
- [14] Selective Catalytic Reduction | How it works - Tersus Diesel Exhaust Fluid
Tersus Diesel Exhaust Fluid, (n.d.).
<http://www.tersusdef.com/about/how-selective-catalytic-reduction-scr-works/>
(accessed December 3, 2017).
- [15] R.F. Lobo, Understanding the Reaction Mechanisms of Ammonia SCR Cu-Zeolite Catalysts, (n.d.) 1–19.
- [16] J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey, Automotive catalytic converters: Current status and some perspectives, *Catal. Today.* 77 (2003) 419–449. doi:10.1016/S0920-5861(02)00384-X.
- [17] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, The State of the Art in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia Using Metal-Exchanged Zeolite Catalysts, *Catal. Rev.* 50 (2008) 492–531. doi:10.1080/01614940802480122.
- [18] 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, Universida Politecnica de Valencia, 2011.
- [19] J. Li, H. Chang, L. Ma, J. Hao, R.T. Yang, Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts-A review, in: *Catal. Today*, Elsevier, 2011: pp. 147–156. doi:10.1016/j.cattod.2011.03.034.
- [20] M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann, Urea-SCR: a promising technique to

- reduce NO_x emissions from automotive diesel engines, *Catal. Today*. 59 (2000) 335–345. doi:10.1016/S0920-5861(00)00299-6.
- [21] M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya, S. Kagawa, Copper(II) ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct and continuous decomposition of nitrogen monoxide, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 1272. doi:10.1039/c39860001272.
- [22] 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 NH₃-SCR applications, *Top. Catal.* 56 (2013) 317–322. doi:10.1007/s11244-013-9973-9.
- [23] 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. doi:10.1016/J.CATTOD.2013.10.047.
- [24] E. Corma, A., Forne, V., Palomares, Selective catalytic reduction of NO_x on Cu-beta zeolites, *Appl. Catal. B Environ.* 11 (1997) 233–242. doi:10.1016/S0926-3373(96)00042-2.
- [25] A. Martínez-Hernández, G.A. Fuentes, S.A. Gómez, Selective catalytic reduction of NO_x with C₃H₈ using Co-ZSM5 and Co-MOR as catalysts: A model to account for the irreversible deactivation promoted by H₂O, *Appl. Catal. B Environ.* 166–167 (2015) 465–474. doi:10.1016/j.apcatb.2014.11.059.
- [26] K.C.C. Kharas, H.J. Robota, D.J. Liu, Deactivation in Cu-ZSM-5 lean-burn catalysts, *Appl. Catal. B, Environ.* 2 (1993) 225–237. doi:10.1016/0926-3373(93)80050-N.
- [27] 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 Environ.* 102 (2011) 441–448. doi:10.1016/j.apcatb.2010.12.022.
- [28] Ronald M. Heck Robert J. Farrauto with Suresh T. Gulati, *Catalytic air pollution control*, 1994. doi:10.1016/0926-3373(94)85006-2.
- [29] 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_x with NH₃, *J. Catal.* 275 (2010) 187–190. doi:10.1016/j.jcat.2010.07.031.
- [30] P. Forzatti, Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis, *Appl. Catal. A Gen.* 222 (2001) 221–236. doi:10.1016/S0926-860X(01)00832-8.

- [31] H.L. Fang, H.F.M. DaCosta, Urea thermolysis and NO_x reduction with and without SCR catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 46 (2003) 17–34. doi:10.1016/S0926-3373(03)00177-2.
- [32] 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_x conversion profile on commercial Cu-SAPO-34 catalyst under standard SCR conditions, *Appl. Catal. B Environ.* 165 (2015) 27–35. doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.060.
- [33] J. Xue, X. Wang, G. Qi, J. Wang, M. Shen, W. Li, Characterization of copper species over Cu/SAPO-34 in selective catalytic reduction of NO_x with ammonia: Relationships between active Cu sites and de-NO_x performance at low temperature, *J. Catal.* 297 (2013) 56–64. doi:10.1016/j.jcat.2012.09.020.
- [34] and L.K. Maggie Zamadies, Xinhua Chen, Study of Cu(II) Location and adsorbate interaction in CuH-SAPO-34 molecular sieve by electron spin resonance and electron spin echo modulation spectroscopies, (n.d.). <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100185a048> (accessed December 4, 2017).
- [35] 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 Environ.* 102 (2011) 441–448. doi:10.1016/j.apcatb.2010.12.022.
- [36] 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 NH₃-SCR over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies, *J. Catal.* 300 (2013) 20–29. doi:10.1016/j.jcat.2012.12.020.
- [37] CHA: Framework Type, (n.d.). <http://america.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=CHA> (accessed October 10, 2017).
- [38] L.S. DENT, J. V. SMITH, Crystal Structure of Chabazite, a Molecular Sieve, *Nature.* 181 (1958) 1794–1796. doi:10.1038/1811794b0.
- [39] Stacey I. Zones, Zeolite SSZ-13 and Its Method of Preparation, U S Pat. (1985) 4,544,538.
- [40] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, Elsevier. (2001) 13. doi:10.1016/S0166-9834(00)81382-2.
- [41] D.W. Fickel, R.F. Lobo, Copper coordination in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-16 investigated by variable-temperature XRD, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 1633–1640. doi:10.1021/jp9105025.
- [42] J.H. Kwak, D. Tran, S.D. Burton, J. Szanyi, J.H. Lee, C.H.F. Peden, Effects

- of hydrothermal aging on NH₃-SCR reaction over Cu/zeolites, *J. Catal.* 287 (2012) 203–209. doi:10.1016/j.jcat.2011.12.025.
- [43] A.M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C.H.F. Peden, J. Szanyi, Recent advances in automotive catalysis for NO_x emission control by small-pore microporous materials, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7371–7405. doi:10.1039/C5CS00108K.
- [44] M. Moliner, C. Mart, A. Corma, D. Valencia, C. Superior, D.I. Cientí, Synthesis Strategies for Preparing Useful Small Pore Zeolites and Zeotypes for Gas Separations and Catalysis, (2013). doi:10.1021/cm4015095.
- [45] I.Z. Association, CHA: XRD Pattern, (n.d.). http://america.iza-structure.org/IZA-SC/pow_pat.php?STC=CHA&ID=CHA_0 (accessed October 29, 2017).
- [46] A. Shishkin, H. Kannisto, P.-A. Carlsson, H. Härelind, M. Skoglundh, Synthesis and functionalization of SSZ-13 as an NH₃-SCR catalyst, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 3917–3926. doi:10.1039/C4CY00384E.
- [47] A.S. Lanje, S.J. Sharma, R.B. Pode, R.S. Ningthoujam, Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles, *Library (Lond.)* 1 (2010) 36–40.
- [48] R. Etefagh, Azhir E., Shahtahmasebi N., Synthesis of CuO nanoparticles and fabrication of nanostructural layer biosensors for detecting *Aspergillus niger* fungi - ScienceDirect, (n.d.). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1026309813000977> (accessed July 18, 2017).
- [49] 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. doi:10.1016/j.jcat.2014.08.010.
- [50] 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. doi:10.1007/s10562-012-0771-y.
- [51] Y.J. Kim, J.K. Lee, K.M. Min, S.B. Hong, I.S. Nam, B.K. Cho, Hydrothermal stability of CuSSZ13 for reducing NO_x by NH₃, *J. Catal.* 311 (2014) 447–457. doi:10.1016/j.jcat.2013.12.012.
- [52] J. Wang, H. Zhao, G. Haller, Y. Li, Recent advances in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ on Cu-Chabazite catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 346–354. doi:10.1016/j.apcatb.2016.09.024.

- [53] 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 NH₃-SCR over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies, *J. Catal.* 300 (2013) 20–29. doi:10.1016/j.jcat.2012.12.020.
- [54] S. a. Gómez, A. Campero, A. Martínez-Hernández, G. a. Fuentes, Changes in Cu²⁺ environment upon wet deactivation of Cu-ZSM-5 deNO_x catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 197 (2000) 157–164. doi:10.1016/S0926-860X(99)00546-3.
- [55] A.A. Verma, S.A. Bates, T. Anggara, C. Paolucci, A.A. Parekh, K. Kamasamudram, A. Yezerets, J.T. Miller, W.N. Delgass, W.F. Schneider, F.H. Ribeiro, NO oxidation: A probe reaction on Cu-SSZ-13, *J. Catal.* 312 (2014) 179–190. doi:10.1016/j.jcat.2014.01.017.
- [56] B.K. Yun, M.Y. Kim, Modeling the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over a Vanadia-based catalyst from heavy duty diesel exhaust gases, in: *Appl. Therm. Eng.*, Pergamon, 2013: pp. 152–158. doi:10.1016/j.applthermaleng.2012.05.039.
- [57] G. Madia, M. Koebel, M. Elsener, A. Wokaun, Side Reactions in the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Various NO₂ Fractions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4008–4015. doi:10.1021/ie020054c.
- [58] B. Guan, R. Zhan, H. Lin, Z. Huang, Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NO_x from diesel engine exhaust, *Appl. Therm. Eng.* 66 (2014) 395–414. doi:10.1016/j.applthermaleng.2014.02.021.
- [59] L. Xie, F. Liu, L. Ren, X. Shi, F.S. Xiao, H. He, Excellent performance of one-pot synthesized Cu-SSZ-13 catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 566–572. doi:10.1021/es4032002.
- [60] 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, 2008. [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-%20Copper%20CHA%20zeolite%20catalysts.html).
- [61] J.C. Lopez Curiel, Universidad Autónoma Metropolitana, Universidad Autónoma Metropolitana, 2016. http://www.vinculacion.uam.mx/index.php?option=com_wrapper&view=wrapper&Itemid=294%0Ahttp://www.uam.mx/.
- [62] W. Nicholas Delgass, G.L. Haller, R. Kellerman, J.H. Lunsford, *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, 1979. doi:10.1227/01.NEU.0000028680.51299.00.

- [63] U. Deka, A. Juhin, E.A. Eilertsen, H. Emerich, M.A. Green, S.T. Korhonen, B.M. Weckhuysen, A.M. Beale, Confirmation of isolated Cu²⁺ ions in SSZ-13 zeolite as active sites in NH₃-selective catalytic reduction, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 4809–4818. doi:10.1021/jp212450d.
- [64] J. Wang, H. Zhao, G. Haller, Y. Li, Recent advances in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ on Cu-Chabazite catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 346–354. doi:10.1016/j.apcatb.2016.09.024.
- [65] A.M. Beale, I. Lezcano-Gonzalez, W.A. Slawinski, D.S. Wragg, Correlation between Cu ion migration behaviour and deNO_x activity in Cu-SSZ-13 for the standard NH₃-SCR reaction, *Chem. Commun. Chem. Commun.* 6170 (2016) 6170–6173. doi:10.1039/c6cc00513f.
- [66] 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, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53 (2014) 11828–11833. doi:10.1002/anie.201407030.
- [67] L. Gang, J. van Grondelle, B.G. Anderson, R.A. van Santen, Selective Low Temperature NH₃ Oxidation to N₂ on Copper-Based Catalysts, *J. Catal.* 186 (1999) 100–109. doi:10.1006/jcat.1999.2524.
- [68] S. Kieger, G. Delahay, B. Coq, Influence of co-cations in the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over copper exchanged faujasite zeolites, *Appl. Catal. B Environ.* 25 (2000) 1–9. doi:10.1016/S0926-3373(99)00112-5.
- [69] C. Liang, X. Li, Z. Qu, M. Tade, S. Liu, The role of copper species on Cu/γ-Al₂O₃ catalysts for NH₃-SCO reaction, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3738–3743. doi:10.1016/j.apsusc.2011.12.017.
- [70] A.N. Pestryakov, V.P. Petranovskii, A. Kryazhov, O. Ozhereliev, N. Pfänder, A. Knop-Gericke, Study of copper nanoparticles formation on supports of different nature by UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 385 (2004) 173–176. doi:10.1016/j.cplett.2003.12.077.
- [71] F. Boccuzzi, S. Coluccia, G. Martra, N. Ravasio, Cu / SiO₂ and Cu / SiO₂ – TiO₂ Catalysts, *J. Catal.* 184 (1999) 316–326.
- [72] R.A. Schoonheydt, UV-VIS-NIR spectroscopy and microscopy of heterogeneous catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 5051–5066. doi:10.1039/C0CS00080A.
- [73] 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. doi:10.1039/c3dt50732g.

- [74] L. Yu, E. Bonnell, D. Homa, G. Pickrell, A. Wang, P.R. Ohodnicki, S. Woodruff, B. Chorpening, M. Buric, Observation of temperature dependence of the IR hydroxyl absorption bands in silica optical fiber, *Opt. Fiber Technol.* 30 (2016) 1–7. doi:10.1016/j.yofte.2016.01.004.
- [75] D. Price, R. Birnbaum, R. Batiuk, M. McCullough, R. Smith, Nitrogen oxides: Impacts on public health and the environment, 1997. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockey=2000DM8Q.PDF> (accessed October 26, 2017).
- [76] C.T.C. Service, Air Pollution Control Technologies Profile - Japan, (2006).
- [77] G.D. Lei, B.J. Adelman, J. Sárkány, W.M.H. Sachtler, Identification of copper(II) and copper(I) and their interconversion in Cu/ZSM-5 De-NO_x catalysts, *Appl. Catal. B, Environ.* 5 (1995) 245–256. doi:10.1016/0926-3373(94)00043-3.
- [78] F. Boccuzzi, S. Coluccia, G. Martra, N. Ravasio, Cu/SiO₂ and Cu/SiO₂–TiO₂ Catalysts: I. TEM, DR UV-Vis-NIR, and FTIR Characterisation, *J. Catal.* 184 (1999) 316–326. doi:http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1999.2428.
- [79] M.A. Garcia, Plasmones de superficie en nanopartículas metálicas - csic.es, (n.d.). http://www.csic.es/web/guest/buscar?p_p_state=maximized&p_p_id=contentviewerservice_WAR_alfresco_packportlet&_contentviewerservice_WAR_alfresco_packportlet_nodeRef=workspace://SpacesStore/8e14255b-3879-4e74-ad8d-00ea22556b00 (accessed October 18, 2017).

Anexos

A. Óxidos de Nitrógeno

El nitrógeno molecular diatómico (N_2) es un gas relativamente inerte que interviene en alrededor del 80% del aire que respiramos. El elemento químico nitrógeno (N), en forma monoatómica, puede ser reactivo y tiene niveles de ionización (llamados estados de valencia) desde más uno a más cinco. Por esto el N_2 puede formar varios óxidos diferentes.

Los NO_x representan una familia de siete compuestos (Tabla 7). Cada uno tiene diferente grado de toxicidad. No obstante, los más abundantes en el aire son: NO, NO_2 y N_2O . En particular el dióxido de nitrógeno (NO_2) dentro de esta familia de compuestos es la forma más prevalente de NO_x en la atmósfera generada por actividades antropogénicas (humanas).

El NO_2 no solo es un importante contaminante del aire primario, sino que, al reaccionar en la atmósfera, también es un contaminante secundario. El NO_2 reacciona con el agua en la atmósfera para formar lluvia ácida. Además, el NO_2 puede reaccionar con el aire en presencia de luz ultravioleta (UV) para formar ozono y óxido nítrico (NO). Entonces, el NO puede reaccionar con radicales libres, creados por la irradiación UV de VOC, formando PAN (nitrato de peroxiacetilo)

La exposición breve al NO_2 puede provocar irritación del sistema respiratorio y ocular, a largo plazo, los principales efectos pueden ser un desarrollo pulmonar más lento en los niños y la aparición de enfermedades respiratorias crónicas y cerebrovasculares. Aunque toda la población esté expuesta a los contaminantes atmosféricos, no afectan igual a todo el mundo. Los niños, los ancianos y las personas con problemas de salud (como asma, enfermedades del corazón y pulmonares) pueden sufrir más efectos [75].

Tabla 7. Óxidos de Nitrógeno (NO_x)

Formula	Nombre	Propiedades	Estados de valencia
N_2O	Óxido nitroso	Incoloro, soluble en agua	1
NO	Óxido nítrico	Gas incoloro, ligeramente soluble en agua	2
N_2O_2	Dióxido de dinitrógeno		
N_2O_3	Trióxido de dinitrógeno	Sólido negro, soluble en	3

		agua, se descompone en agua
NO₂	Dióxido de nitrógeno	Gas rojo-marrón, muy 4
N₂O₄	Tetróxido de dinitrógeno	soluble en agua, se descompone en agua
N₂O₅	Pentóxido de dinitrógeno	Sólido blanco, muy 5 soluble en agua, se descompone en agua

B. Fuentes de óxidos de nitrógeno

Las fuentes móviles contribuyen aproximadamente al 50% de las emisiones totales de NO_x. Las calderas de plantas de energía eléctrica producen alrededor del 40% de las emisiones de NO_x de fuentes estacionarias [76].

Otras emisiones importantes provienen de calderas industriales, incineradores, turbinas de gas, encendido por chispa y motores diesel en fuentes fijas, fábricas de hierro y acero, fabricación de cemento, fabricación de vidrio, refinerías de petróleo y fabricación de ácido nítrico. Las fuentes biogénicas o naturales de óxidos de nitrógeno incluyen rayos, incendios forestales, incendios de pastos, árboles, arbustos, pastos y levaduras.

Los óxidos de nitrógeno se pueden agrupar de la siguiente manera según sus procesos de formación durante la combustión.

NO_x térmico: la concentración de "NO_x térmico" está controlada por las concentraciones molares de nitrógeno y oxígeno y la temperatura de combustión. La combustión a temperaturas muy por debajo de 1300 ° C forma concentraciones relativamente bajas de NO_x térmico.

NO_x de combustible: los combustibles que contienen nitrógeno (por ejemplo, carbón) crean "NO_x de combustible" que resulta

de la oxidación del nitrógeno ya ionizado contenido en el combustible.

NO_x instantáneo: NO_x instantáneo se forma a partir de nitrógeno molecular en la combinación de aire con combustible en condiciones de combustible rico, que existen, en cierta medida, en toda la combustión. Este nitrógeno luego se oxida junto con el combustible y se convierte en NO_x [76]

C. Medidas de control de emisiones: IMECA

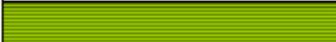
En 1982 se diseñó el Índice Metropolitano de la Calidad del Aire (IMECA), cuya metodología transforma a una escala adimensional las concentraciones de los contaminantes criterio. Su fundamento es el Índice Estándar de Contaminantes (Pollutant Standard Index o PSI por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos de América (EUA), un indicador basado en una función lineal segmentada y las normas primarias de calidad del aire, y las normas mexicanas de protección a la salud vigentes, de forma tal que establece en 100 puntos el límite de protección a la salud para cada contaminante. A partir de enero de 1986 el IMECA se empezó a difundir a la población a través de diversos medios.

Intervalos de concentración para asignación de colores:

IMECA	O ₃ [ppm] (15)	NO ₂ [ppm] (20)	SO ₂ [ppm] (19)	CO [ppm] (21)	PM ₁₀ [µg/m ³] (22)	PM _{2.5} [µg/m ³] (22, 23)
0 – 50	0.000 - 0.055	0.000 – 0.105	0.000 - 0.065	0.00 – 5.50	0 – 60	0 – 15.4
51 – 100	0.056 - 0.110	0.106 – 0.210	0.066 - 0.130	5.51 - 11.00	61 – 120	15.5 – 40.4
101 – 150	0.111 - 0.165	0.211 - 0.315	0.131 - 0.195	11.01 - 16.50	121 – 220	40.5 – 65.4
151 – 200	0.166 - 0.220	0.316 - 0.420	0.196 - 0.260	16.51 – 22.00	221 – 320	65.5 – 150.4
> 200	>0.220	> 0.420	> 0.260	> 22.00	>320	> 150.4

Los calificativos de la calidad del aire son: buena, regular, mala, muy mala y extremadamente mala, y se refieren a la importancia del riesgo que implica la concentración de un contaminante atmosférico criterio. El uso del calificativo malo o muy malo, implica que la población debe estar atenta a los niveles de concentración del contaminante atmosférico criterio y su evolución en el tiempo, así como a los mensajes de prevención. En la siguiente tabla se indican los colores de calidad del aire y el calificativo correspondiente.[6]

Calificación asociada al color de la calidad del aire **

Color	Calificativo de la calidad del aire
	Buena
	Regular
	Mala
	Muy Mala
	Extremadamente Mala

** Al momento de elaborar la presente norma el grupo de trabajo mantuvo la discusión acerca del uso de calificativos para informar a la población. Se considera que esta situación debe motivar una revisión técnica y fundamentarse en estudios de caso para la Ciudad de México.

D. Resumen de las asignaciones de bandas espectrales de UV medidas en diferentes catalizadores de cobre

Longitud de onda de absorción	Especies de cobre	Soporte	Referencia
840 nm	Iones Cu ²⁺	Zeolite Y	[67]
740–750 nm	Fase tipo CuAl ₂ O ₄ o especies [Cu–O–Cu] ²⁺	Al ₂ O ₃ , Zeolite Y	
650 nm	Fase CuO	No support or Al ₂ O ₃	
560 nm	Fase metálica Cu ⁰	No support or Zeolite Y	
210 nm	Estructura de Zeolita		[68]
250 nm	Cu ⁺		
330	Especies de Cu ²⁺		
426 nm	Transiciones de Cu ²⁺ en tetragonal OH		[69]
600-800 nm	Relacionado con la transición de Cu ²⁺ en octaedro Oh más o menos tetragonalmente distorsionado		
250 nm	Especies aisladas de		[22]

	Cu ⁺		
600–800 nm	Especies de Cu ²⁺		
740 nm	CuAl ₂ O ₄ o (Cu–O–Cu) ₂ .		
320 y 440 nm	Especies diméricas de cobre. Que son el resultado de la deshidratación de dímeros con puente hidroxilo.		
650 nm	Se sugirieron bandas relacionadas con CuO del bulk.		
320 and 440 nm	Se han informado estudios de UV-VIS de reflectancia difusa sobre Cu / ZSM-5, que muestran picos de absorción que se atribuyeron a la especie Cu-O-Cu Por lo tanto, el color verde de la muestra calcinada indica que existe una cantidad significativa de cobre como el dímero puenteado con oxígeno, que se ha formado por la deshidratación del dímero puenteado con hidroxilo, detectado en la muestra fresca. Se ha demostrado que la especie de cobre con puente de oxígeno [13] se reduce con hidrógeno a temperatura ambiente: (Cu-O-Cu) ₂ + H ₂ → 2Cu + + +		[77]

	H ₂ O		
320-370 nm y 400-440 nm	Bandas de transferencia de carga de los complejos O-Cu-O y Cu-O-Cu	Cu/corundum	[70]
520-580 nm	Resonancia de plasmón Cu	Cu/corundum	[70]
620-850 nm	d-d transitions in Cu ²⁺ ions	Cu/corundum	[70]
250 nm	Cu+	Cu/corundum	[70]
555nm	Absorción plasmónica de partículas de cobre metálico producidas por reducción.		[78]
1400-1450 nm	OH		[72]
2200nm	Combinación de estiramiento OH fundamental y vibraciones fundamentales de SiO ₄ / combinación de estiramiento OH fundamental y flexión de SiOH		[74]

E. Plasmón de superficie.

Obsérvese que la aparición de la señal asignada a plasmón de superficie de nano partículas en todos los catalizadores Cu-SSZ-13 es importante debido a que los plasmones de superficies son uno de los fenómenos más notables que tienen lugar en nanopartículas metálicas. Consisten en una oscilación colectiva de los electrones de conducción al ser iluminados con luz de la longitud de onda apropiada que concentra el campo eléctrico de la luz en el entorno la nanopartícula, amplificándolo varios ordenes de magnitud. Por ello, los plasmones de superficie confieren a las nanopartículas algunas propiedades ópticas difíciles de obtener con los materiales ópticos tradicionales como semiconductores, moléculas fluorescentes o pigmentos. Además, pueden utilizarse para mejorar las propiedades de otros materiales. [79]

F. Energía de activación y factor pre exponencial.

Se supuso que opera como un reactor diferencial:

$$-r_{A dif} = \frac{F_{A0}}{W} X_A \quad (1)$$

$$\frac{F_{A0}}{W} X_A = k(T) C_{NO} (1 - X_A) \quad (2)$$

Si se supone cinética de pseudoprimer orden:

$$k(t) = k_0 e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad (3)$$

$$\frac{F_{A0}}{C_{NO} W} \frac{X_A}{(1 - X_A)} = k_0 e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad (4)$$

Donde

$$M = \frac{F_{A0}}{C_{NO} W}$$

Entonces

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

Linealizando

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

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