

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Doctorado en Ciencias
en Física de Materiales**

**Reducción catalítica selectiva de NO mediante el
sistema Cu-Mordenita modificado con Ag**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Rolando Efraín Ramírez Garza

Ensenada, Baja California, México

2017

Tesis defendida por

Rolando Efraín Ramírez Garza

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza

Codirector de tesis

Dr. Inocente Rodríguez Iznaga

Codirector de tesis

Dr. Oscar Edel Contreras López

Dr. José Mario Del Valle Granados

Dr. Andrey Simakov



Dr. Sergio Fuentes Moyado

Coordinador del Posgrado en Física de Materiales

Dra. Rufina Hernández Martínez

Directora de Estudios de Posgrado

Rolando Efraín Ramírez Garza © 2017

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis

Resumen de la tesis que presenta Rolando Efraín Ramírez Garza como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Física de Materiales.

Reducción catalítica selectiva de NO mediante el sistema Cu-Mordenita modificado con Ag

Resumen aprobado por:

Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza

Codirector de tesis

Dr. Inocente Rodríguez Iznaga

Codirector de tesis

Se sintetizaron catalizadores bimetalicos Cu-Ag soportados en mordenita para la reducción de NO. Se estudió el efecto de la plata sobre la estabilidad química de las especies de cobre y sobre la actividad catalítica. La síntesis de los catalizadores monometálicos se realizó mediante intercambio iónico de mordenita sódica con cationes Cu^{+2} . Los catalizadores bimetalicos se prepararon agregando Ag^{+1} por intercambio iónico a los catalizadores monometálicos. La estabilidad química a los hidrotratamientos se probó exponiendo los catalizadores a una corriente de vapor de agua a 500 °C durante 5 ó 12 h. Los catalizadores bimetalicos mostraron una actividad catalítica superior que los catalizadores monometálicos de Cu. Los estudios por UV-Vis y FTIR evidenciaron la presencia de una mezcla de especies Cu^{+1} y Cu^{+2} . Las especies de Cu^{+1} que se asocian a una configuración similar a especies de dímeros de cobre oxo-monoligados (μ -oxo), se vinculan a la actividad catalítica mediante el ciclo red-ox $\text{Cu}^{+2} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+1}$, promovido y mejorado por la presencia de cationes de plata. Los estudios por XPS indicaron que en los catalizadores monometálicos, los cationes de cobre migraron hacia la superficie después de los hidrotratamientos, para probablemente formar, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ u CuO . Dicha migración de las especies de cobre, provocó una disminución en la actividad catalítica. La plata, además de promover y aumentar la actividad catalítica en los catalizadores bimetalicos, previene la migración de las especies de Cu^{+1} , favoreciendo su estabilidad química.

Palabras clave: cobre, mordenita, plata, óxidos de nitrógeno, reducción catalítica selectiva de NO

Abstract of the thesis presented by Rolando Efraín Ramírez Garza as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Physic of Materials.

Selective catalitic reduction of NO by the silver modified system of Cu-Mordenite

Abstract approved by:

Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza

Thesis Co-Director

Dr. Inocente Rodríguez Iznaga

Thesis Co-Director

Mordenite-supported bimetallic Cu-Ag catalysts were prepared for NO reduction. The effect of silver on chemical stability of the copper species and on the catalytic activity was studied. The synthesis of monometallic catalyst was achieved by ion exchange of Cu^{+2} with sodium-mordenite. Bimetallic catalysts were obtained adding Ag^{+1} by ion exchange with monometallic catalysts. Chemical stability to hydrotreatment was proved by exposing catalysts to a water vapor stream at 500°C during 5 or 12 h. Bimetallic catalysts exhibited a superior catalytic activity compared to monometallic Cu catalyst. FTIR and UV-Vis studies showed catalysts to contain a mixture of Cu^{+1} and Cu^{+2} species. Copper cationic species Cu^{+1} which are associated to a similar configuration of mono(μ -oxo)dicopper cores are linked to catalytic activity by completing copper cationic red-ox cycle $\text{Cu}^{+2} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+1}$, which is promoted and improved by cationic silver. XPS measurements indicated that in monometallic copper catalyst, the copper cationic species migrated to surface after hydrotreatments, where is likely to form $\text{Cu}(\text{OH})_2$ or CuO . Such copper species migration, provoked a diminishing in catalytic activity. Besides the promotion and improving on the catalytic activity, silver prevents migration of Cu^{+1} species, favoring its chemical stability.

Keywords: copper, mordenite, silver, nitrogen oxides, selective catalytic reduction of NO

Dedicatoria

A mi Padre y Madre

Agradecimientos

Agradezco atentamente a mi *Familia* que me apoyó en todo momento, como siempre lo han hecho a lo largo de mi vida.

A todos mis *Amigos* que hicieron que mi estancia en Ensenada fuera realmente como una segunda casa y familia, pero en especial, agradezco a Juan Francisco Estrada Cruz, Mario Humberto Guzmán, Amanda Nieto, Juan Jesús Velarde y Andrey Montaña, por ser grandes e inolvidables amigos.

A mis *Directores* Felipe F. Castellón Barraza, Inocente Rodríguez Iznaga y a mis *Tutores* Oscar Edel Contreras López, Andrey Simakov y José Mario Del Valle Granados, por sus valiosos comentarios y observaciones durante los avances de tesis. Así mismo le agradezco a Ángel Martínez, Mario Farías y Ricardo Valdéz, por sus valiosas aportaciones y revisiones a la tesis y artículo.

Agradezco infinitamente al personal en general del CNyN; Particularmente a Carmen Zuñiga y Ramón Espinoza, personal administrativo; A *todo el personal* de servicios generales, en especial a Efraín Mendoza y Joaquín Quezada. Agradezco las atenciones de Israel Gradilla, Eloisa Aparicio, David Domínguez, Francisco Ruíz, Hugo Tiznado, Hugo Borbón y Miguel Estrada, todos ellos de servicio técnico, que tuvieron apoyándome con la caracterización de los materiales.

Al CICESE, puntualmente a Dolores Sarracino, Citlali Martínez, Norma Fuentes, Elizabeth Avilés e Ivonne Best, por su asistencia en los trámites administrativos y a Mario Vega por su apoyo en las mediciones del ICP.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la subvención (CONACYT No. 321933) durante el doctorado, y al apoyo otorgado con los proyectos CONACYT No. 102907 y 155388. También por el soporte económico, a través de DGAPA-PAPIIT (UNAM) No. IN110713 y IN106715 y SENER-CONACyT No. 0117373.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	xii

Capítulo 1. Introducción

1.1. Importancia del estudio de la reducción de NOx.	1
1.1.1. Contaminación atmosférica por NOx	1
1.2. Reacción de formación de NOx y automóviles como fuentes de emisión	1
1.2.1. Gases de escape de los vehículos automotores	2
1.3. Procesos catalíticos para la reducción de las concentraciones de NOx .	2
1.3.1. Inicio de los procesos catalíticos	2
1.3.2. Catalizadores de tres vías (CTV) y la relación másica de aire- combustible	3
1.3.3. Reacciones químicas de los gases de combustión en los CTV . .	4
1.3.4. Características generales físicas y de elaboración los CTV	5
1.4. Reducción catalítica selectiva	6
1.5. Reducción de NOx con catalizadores de almacenamiento y reducción .	7
1.5.1. Principales problemas de los procesos catalíticos para reduc- ción de NOx	7

Capítulo 2. Antecedentes

2.1. Primeros trabajos sobre la reducción catalítica de NOx	9
2.2. Catalizadores más usados para la reducción de NOx	12
2.2.1. Catalizadores comerciales	12
2.2.2. Catalizadores de cobre	13
2.3. Catalizadores de plata	17
2.3.1. Tipos de soportes	18
2.3.1.1. Zeolitas	18
2.3.1.2. Óxidos metálicos	20
2.4. Desactivación de catalizadores	21
2.5. Propuesta de estudio	22
2.6. Hipótesis	22
2.7. Objetivo general	22
2.7.1. Objetivos específicos	23

Capítulo 3. Materiales y métodos

3.1. Síntesis de catalizadores por intercambio iónico sucesivo mediante microondas	24
---	----

Tabla de contenido (continuación)

3.2.	Pruebas actividad catalítica en la reacción de conversión de NO con una mezcla de C_3H_6/CO	25
3.3.	Tratamiento hidrotérmico (hidrotratamiento) de los catalizadores	25
3.4.	Caracterización de catalizadores	26
3.4.1.	Análisis químico elemental por espectroscopía de emisión atómica con acoplamiento de plasma inducido (ICP)	26
3.4.2.	Espectroscopía infrarroja (FTIR)	26
3.4.3.	Desorción de gases a temperatura programada	27
3.4.3.1.	Desorción de NH_3 (NH_3 -TPD)	27
3.4.3.2.	Desorción de NO (NO-TPD)	27
3.4.4.	Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS)	28
3.4.5.	Adsorción de N_2 para determinación de parámetros texturales	28
3.4.6.	Reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible (UV-Vis)	28
3.4.7.	Difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés)	29
3.4.8.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	29

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1.	Composición elemental de los catalizadores	30
4.2.	Actividad catalítica en la conversión de NO de catalizadores frescos e hidrotratados	32
4.2.1.	Efecto de la plata en los catalizadores sintetizados por intercambio iónico sucesivo	32
4.2.2.	Análisis del consumo de CO y C_3H_6 y formación de CO_2 en la actividad catalítica	34
4.2.2.1.	Consumo de CO	34
4.2.2.2.	Consumo del propeno	36
4.2.2.3.	Moles de CO_2 producidos	39
4.3.	Parámetros texturales	39
4.4.	Difracción de rayos X, (XRD)	41
4.5.	Microscopía electrónica de transmisión	43
4.6.	Desorción a temperatura programada	45
4.6.1.	Desorción de NH_3 a temperatura programada (NH_3 -TPD)	45
4.6.2.	Desorción de NO a temperatura programada (NO-TPD)	49
4.7.	Análisis de las especies cobre por espectroscopia UV-Vis	51
4.8.	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	56
4.9.	Análisis por espectroscopía en el infrarrojo (FTIR)	59
4.10.	Discusión	64
4.10.1	Estabilidad química del cobre	65
4.10.2	Influencia de la plata en la conversión de NO	70

Capítulo 5. Conclusiones

Literatura citada	78
-----------------------------	----

Apéndice A. Cálculo de concentración de metales por ICP	86
---	----

Tabla de contenido (continuación)

Apéndice B. Moles de C_3H_6 oxidados	89
--	-----------

Lista de figuras

Figura	Página
1. Diagrama de especiación del cobre obtenido del programa MEDUSA, de la simulación de una disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, representando la fracción molar de las especies químicas de este elemento en función del pH	31
2. Conversión de NO de los catalizadores frescos e hidrotratados (a) Ag(2.0) (guión punto), MOR (punteada), Cu(2.0) (guión), Cu(2.0)-5 (línea continua), Cu(2.0)-12 (guión doble punto), (b) Cu(2.4)Ag(0.5) (guión), Cu(2.4)Ag(0.5)-5 (línea continua), Cu(2.4)Ag(0.5)-12 (guión doble punto) y (c) Cu(1.5)Ag(1.5) (guión), Cu(1.5)Ag(1.5)-5 (línea continua), Cu(1.5)Ag(1.5)-12 (guión doble punto).	34
3. Moles de CO registrados a la salida del reactor, por el equipo de medición. Los catalizadores frescos e hidrotratados son a) Cu(2.0) (guión), Cu(2.0)-5 (línea continua), Cu(2.0)-12 (guión doble punto), (b) Cu(2.4)Ag(0.5) (guión), Cu(2.4)Ag(0.5)-5 (línea continua), Cu(2.4)Ag(0.5)-12 (guión doble punto) y (c) Cu(1.5)Ag(1.5) (guión), Cu(1.5)Ag(1.5)-5 (línea continua), Cu(1.5)Ag(1.5)-12 (guión doble punto).	36
4. Moles de C_3H_6 que reaccionan y se oxidan de los catalizadores frescos e hidrotratados (a) Cu(2.0) (guión), Cu(2.0)-5 (línea continua), Cu(2.0)-12 (guión doble punto), (b) Cu(2.4)Ag(0.5) (guión), Cu(2.4)Ag(0.5)-5 (línea continua), Cu(2.4)Ag(0.5)-12 (guión doble punto) y (c) Cu(1.5)Ag(1.5) (guión), Cu(1.5)Ag(1.5)-5 (línea continua), Cu(1.5)Ag(1.5)-12 (guión doble punto).	38
5. Moles totales de CO_2 producidos durante la reacción catalítica para los catalizadores frescos e hidrotratados (a) Ag(2.0) (guión punto), Cu(2.0) (guión), Cu(2.0)-5 (línea continua), Cu(2.0)-12 (guión doble punto), (b) Cu(2.4)Ag(0.5) (guión), Cu(2.4)Ag(0.5)-5 (línea continua), Cu(2.4)Ag(0.5)-12 (guión doble punto) y (c) Cu(1.5)Ag(1.5) (guión), Cu(1.5)Ag(1.5)-5 (línea continua), Cu(1.5)Ag(1.5)-12 (guión doble punto).	40
6. Comparación del patrón de difracción de rayos X de los catalizadores (a) frescos e (b) hidrotratados por 12 h.	42
7. Conteo de partículas detectadas por TEM. La variable x es el tamaño de partícula. Se contaron para cada caso, 300 partículas.	43
8. Micrografías de los catalizadores (a) Cu(2.0) y (b) Cu(2.0)-12. Las zonas y puntos oscuros de cada imagen, representan las partículas.	44
9. Micrografías de los catalizadores (a) Cu(2.4)Ag(0.5) y (b) Cu(2.4)Ag(0.5)-12. Las zonas y puntos oscuros de cada imagen, representan las partículas.	45
10. Micrografías de los catalizadores (a) Cu(1.5)Ag(1.5) y (b) Cu(1.5)Ag(1.5)-12. Las zonas y puntos oscuros de cada imagen, representan las partículas.	45

Lista de figuras (continuación)

Figura	Página
11. Desorción de NH_3 a temperatura programada de (a) Ag(2.0) (guión punto), MOR (punteada), (b) Cu(2.0) (guión), Cu(2.0)-5 (línea continua), Cu(2.0)-12 (guión doble punto), (c) Cu(2.4)Ag(0.5) (guión), Cu(2.4)Ag(0.5)-5 (línea continua), Cu(2.4)Ag(0.5)-12 (guión doble punto) y (d) Cu(1.5)Ag(1.5) (guión), Cu(1.5)Ag(1.5)-5 (línea continua), Cu(1.5)Ag(1.5)-12 (guión doble punto). Condiciones de medición: 50 mg de masa de catalizador, pretratamiento con un flujo de 100 mL/min por 2 h a 350 °C, después la adsorción de NH_3 con un flujo de 100 mL/min a 100 °C por media hora, seguido de una purga con He por media hora con un mismo flujo a temperatura ambiente. La desorción se realizó de temperatura ambiente a 500 °C con una rapidez de 20 °C/min con un flujo de 100 mL/min de He.	47
12. Desorción a temperatura programada de NO de (a) Ag(2.0) (guión punto), MOR (punteada), Cu(2.0) (guión), Cu(2.0)-12 (guión doble punto) y (b) Cu(1.5)Ag(1.5) (guión), Cu(1.5)Ag(1.5)-12 (guión doble punto). Condiciones adsorción de NO: exposición de 50 mg de catalizador a un flujo de 50 mL/min con una concentración de 2400 ppm de NO balanceado con N_2 por 1 h; y desorción con una rampa de 10 °C/min de temperatura ambiente a 500 °C.	50
13. Análisis por espectroscopia UV-vis de los catalizadores (a) frescos e (b) hidrotratados por 12 h.	53
14. Espectros de los catalizadores, libres del efecto del espectro del soporte de mordenita. Catalizadores (a) Cu(2.0) (fresco e hidrotratados) (b) Cu(2.4)Ag(0.5) (fresco e hidrotratados) (c) Cu(1.5)Ag(1.5) (fresco e hidrotratados)	54
15. Comparación de espectros XPS del pico del cobre $2p_{3/2}$ para los catalizadores (a) frescos e hidrotratados por (b) 5 h y (c) 12 h.	57
16. Espectro IR de NO fase gas, MOR y Ag(2.0). En todos los casos se varió la presión del NO de 7 a 42 mTorr y cada color de las bandas representa los siguientes valores de presión: 7 (morado), 14 (azul), 21 (verde), 28 (amarillo), 35 (guindo), 42 (rojo).	60
17. Espectro IR de los catalizadores frescos Cu(2.0), Cu(2.4)Ag(0.5) y Cu(1.5)Ag(1.5). En todos los casos se varió la presión del NO de 7 a 42 mTorr y cada color de las bandas representa los siguientes valores de presión: 7 (morado), 14 (azul), 21 (verde), 28 (amarillo), 35 (guindo), 42 (rojo).	61
18. Espectro IR de los catalizadores hidrotratados Cu(2.0)-12, Cu(2.4)Ag(0.5)-12 y Cu(1.5)Ag(1.5)-12. En todos los casos se varió la presión del NO de 7 a 42 mTorr y cada color de las bandas representa los siguientes valores de presión: 7 (morado), 14 (azul), 21 (verde), 28 (amarillo), 35 (guindo), 42 (rojo).	63

Lista de figuras (continuación)

Figura	Página
19. Esquema representativo de la adsorción de NO sobre especies de Cu^{+2} aisladas, liberándose como N_2O ó NO	67
20. Representación de las especies de dímeros de cobre monoxidados (μ -oxo)	68
21. Esquema representativo del ataque del vapor de agua a las especies de cobre	69
22. Esquema representativo del ataque del vapor de agua a las especies de cobre en los catalizadores bimetálicos	70
23. Esquema de adsorción de moléculas de NO sobre Cu^{+1} en el catalizador Cu(2.0) registrado en la banda a 1803 cm^{-1}	71
24. Esquema de adsorción de moléculas de NO sobre CuO para la formación de nitratos en el catalizador Cu(2.0) registrados en las bandas del FTIR a 1606 y 1674 cm^{-1}	72
25. Esquema de adsorción de moléculas de NO sobre $[\text{CuOCu}]^{+2}$ para la formación de dinitrosilos en el catalizador Cu(2.0) registrados en la banda del FTIR a 1713 cm^{-1}	72
26. Esquema de adsorción de moléculas de NO sobre Cu^{+1} para la formación de N_2O en el catalizador Cu(2.0) registrados en la banda del FTIR a 2141 y 2255 cm^{-1}	73
27. Esquema de reacción de moléculas de NO en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) basado en la adsorción de moléculas de NO sobre Cu^{+1} registrados en la banda del FTIR a 1809 cm^{-1}	75

Lista de tablas

Tabla		Página
1.	Composición de los gases de escape de los automóviles a base de gasolina	3
2.	Catalizadores monometálicos de Cu y Ag y bimetálicos de Cu-Ag sintetizados por intercambio iónico por microondas	25
3.	Contenido metálico de los catalizadores determinado por ICP	32
4.	Parámetros texturales de los catalizadores de cobre y cobre-plata . .	42
5.	Moles de NH_3 desorbidos para cada catalizador calculados de las área de los picos de desorción de NH_3 de la Figura 11	48
6.	Moles totales de NO desorbidos, medidos a partir del área de los picos de la Figura 12	51
7.	Energía de enlace (B_E) para los picos correspondientes al $\text{Cu}2p_{3/2}$ y a la $\text{Ag}3d_{5/2}$ y las relaciones atómicas superficiales entre el cobre, plata y silicio	58
8.	Concentración de los elementos medida por ICP	86
9.	Contenido másico de los elementos de los catalizadores	86
10.	Contenido másico de los elementos de los catalizadores	87
11.	Porcentaje másico de los elementos de los catalizadores	88

Capítulo 1. Introducción

1.1. Importancia del estudio de la reducción de NO_x.

1.1.1. Contaminación atmosférica por NO_x

Uno de los principales contaminantes atmosféricos de los gases de combustión, tanto de sistemas móviles como fijos, son los conocidos como óxidos de nitrógeno (NO_x). Se conocen como NO_x, ya que dependiendo de su fuente de generación, pueden estar compuestos por monóxido de nitrógeno (NO), dióxido de nitrógeno (NO₂) u monóxido de dinitrógeno (N₂O). Los NO_x tienen su acción en zonas específicas de la atmósfera. Por ejemplo, cuando se emite NO a la tropósfera (primera capa de la atmósfera que comprende 12 km a partir de la tierra) y éste permanece en ciudades en días soleados, se forma lo que se conoce como smog fotoquímico. Los NO y NO₂ emitidos a la tropósfera reaccionan con el agua para formar la lluvia ácida. El N₂O es muy estable y solo reacciona en la estratósfera (entre 12 km y 55 km de la atmósfera) convirtiéndose en NO y NO₂, los cuales participan en la degradación del ozono (Janssen y Santen, 1999; Hill *et al.*, 2005; Kotz *et al.*, 2012). Debido a los problemas que conlleva la formación de lluvia ácida, el smog fotoquímico y la destrucción de la capa de ozono, en los años setentas, se establecieron leyes en Estados Unidos de Norteamérica para regular las emisiones de compuestos contaminantes provenientes de los automóviles (Hagen, 2006).

1.2. Reacción de formación de NO_x y automóviles como fuentes de emisión

Los NO_x se generan cuando el nitrógeno y el oxígeno del aire están expuestos a temperaturas de 1500 °C, lo cual sucede, por ejemplo, en la combustión de combustibles fósiles. Las plantas de generación de energía eléctrica y los automóviles son las principales fuentes de emisión de NO y, en menor medida, de NO₂ (con una relación de 19:1). Las plantas de generación de energía eléctrica a partir de gas natural y a partir de destilados de petróleo se consideran más limpias en comparación con las plantas de generación de energía eléctrica a partir de carbón. Aún así, las plantas basadas en gas natural emitieron un millón de toneladas de NO_x del año 1992 a 1993 y, por lo

tanto, las regulaciones ambientales se han hecho más exigentes, a tal grado que en un futuro cercano no se permitirá emitir más de 5 ppm de NO_x (Lloyd, 2011). El N₂O se genera como subproducto, principalmente en la industria de producción del ácido nítrico mediante el proceso de oxidación no selectiva de la conversión de amoníaco. También se produce N₂O mediante la reacción de descomposición de nitrato de amonio a 250 °C. Por otro lado, el N₂O se usa como anestésico en cirugías o como vehículo propulsor en latas de diversos productos (Janssen y Santen, 1999; Kotz *et al.*, 2012).

1.2.1. Gases de escape de los vehículos automotores

Dado que una de las fuentes principales de emisión de NO_x son los automóviles (motor de combustión interna, ciclo Otto y diesel) el estudio del proceso de generación y tratamiento de NO_x en los automóviles es muy importante. Además de la generación de NO_x, la combustión incompleta de combustibles en los automóviles genera contaminantes como el monóxido de carbono (CO), hidrocarburos no quemados (HC) y otros contaminantes como el dióxido de azufre (SO₂) y compuestos de plomo, por la presencia de azufre y plomo en la gasolina (Janssen y Santen, 1999). La Tabla 1 muestra la composición típica de las emisiones de los automóviles que usan gasolina como combustible. En la flama de la combustión, también se pueden generar gases como hidrógeno (H₂) y algunos otros hidrocarburos distintos a aquellos contenidos en el combustible que se está consumiendo (Ertl *et al.*, 1999). El conjunto de los gases NO_x, CO y los HC conforman los principales gases de escape de los automóviles y para disminuir la concentración de estos gases en las emisiones, los métodos de tratamiento mediante catalizadores son los más efectivos (Larese *et al.*, 2003; Lloyd, 2011).

1.3. Procesos catalíticos para la reducción de las concentraciones de NO_x

1.3.1. Inicio de los procesos catalíticos

La purificación de corrientes gaseosas por oxidación catalítica mediante el uso de catalizadores de platino soportados en alúmina (Pt/Al₂O₃) comenzó a principios de los cuarentas en Estados Unidos. Posteriormente, para el cumplimiento de los límites de emisión de contaminantes provenientes de los automóviles, en el año 1975 en los

Tabla 1. Composición de los gases de escape de los automóviles a base de gasolina

Compuesto	Porcentaje
Nitrógeno (N_2)	71.000
Dióxido de carbono (CO_2)	18.000
Agua (H_2O)	9.300
Oxígeno y gases nobles	
Contaminantes	
Monóxido de carbono (CO)	0.850
Óxido de nitrógeno (NOx)	0.095
Hidrocarburos (HC)	0.050
Partículas	0.005

(Ertl *et al.*, 1999)

Estados Unidos, las ensambladoras de automóviles implementaron los primeros dispositivos catalíticos para la purificación de gases de escape (Hagen, 2006). A mediados de los setentas, comenzó la búsqueda e investigación para producir catalizadores más económicos y eficientes para los automóviles. En esos años, se encontró que la adición de paladio a los catalizadores de platino, mejoraba la actividad en la oxidación de CO y de los HC. Sin embargo, en ese entonces no existía una regulación para el control de las emisiones de NOx, de tal forma que, cuando comenzó su regulación a finales de los setentas, se encontró que la incorporación de rodio contribuía a la reducción de los NOx (Rothenberg, 2008; Lloyd, 2011). Debido a que los convertidores catalíticos llevan a cabo la disminución de tres componentes (NOx, HC y CO) se denominan catalizadores de tres vías (CTV) o mejor conocidos como *TWC*, por sus siglas en inglés.

1.3.2. Catalizadores de tres vías (CTV) y la relación másica de aire-combustible

En los primeros estudios sobre los CTV, los investigadores observaron que la oxidación tanto del CO como de los HC estaba en función de la cantidad de aire (oxígeno) alimentada al motor del automóvil. Con grandes cantidades de aire en el motor, queda un excedente de oxígeno sin reaccionar, presente en el efluente de los gases de escape. Este oxígeno en exceso, lleva a cabo entonces la oxidación de CO y los HC en el convertidor catalítico o catalizador. Sin embargo, cuando la cantidad de oxígeno excedente es muy alta, la disminución de la concentración de NOx difícilmente se lleva a cabo. Por lo tanto, los investigadores encontraron que existe una relación entre la masa de aire y la masa de combustible alimentada en el motor, que garantiza una mayor oxidación del CO y de los HC, así como una mayor disminución de la concentración de

NOx (Ver ecuación Ec.(1)).

$$\frac{A}{C} = \frac{\text{masa de aire en el motor}}{\text{masa de combustible en el motor}} \quad (1)$$

La Ec.(1) es una forma de medir la eficiencia del motor, y se ha determinado que un valor de A/C de 14.7 cumple con los requerimientos para que la combustión en el motor sea completa. Un valor menor a 14.7 nos indica que no se está consumiendo el combustible en su totalidad, mientras que valores mayores a 14.7 aseguran una combustión completa. La comparación de un valor de A/C real y uno estequiométrico, nos proporciona otra forma de ver las condiciones de operación del motor, de tal manera que, si el valor de A/C real está muy cerca del estequiométrico, la relación entre ambos debe ser igual a uno. A la relación del valor A/C real y estequiométrico se le conoce como λ (Ec.(2)).

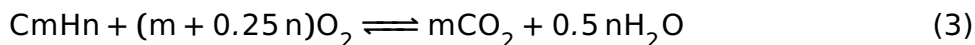
$$\lambda = \frac{A/C \text{ (real)}}{A/C \text{ (estequiométrico)}} \quad (2)$$

Valores de λ mayores a uno ($\lambda > 1$) implican que la relación A/C real es mayor que la estequiométrica y para que esto suceda la masa de aire tiene que ser mayor que la del combustible. Por lo tanto cuando $\lambda > 1$, la cantidad de oxígeno en la mezcla de los gases de escape es alta y se dice que el sistema se encuentra en condiciones *oxidantes*. Para $\lambda < 1$, la mezcla de gases de escape contiene hidrocarburos no quemados (HC) y se dice que el sistema se encuentra en condiciones *reductoras* (Ertl *et al.*, 1999; Lloyd, 2011). Aun cuando las condiciones sean reductoras, el oxígeno estará presente en la mezcla de los gases de escape, y por lo tanto se llevará a cabo la oxidación de CO y HC aunque en menor medida que bajo condiciones oxidantes.

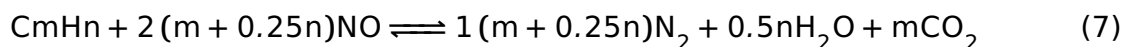
1.3.3. Reacciones químicas de los gases de combustión en los CTV

Las reacciones que se llevan a cabo en los CTV se pueden clasificar como reacciones de oxidación (CO y los HC) y de reducción (NO) y se muestran en las ecuaciones (Ec. 3-5), (Ertl *et al.*, 1999; Hagen, 2006; Lloyd, 2011).

Reacciones de oxidación



Reacciones de reducción



En los CTV, las reacciones de oxidación se llevan a cabo en el paladio y el platino, mientras que las reacciones de reducción de NO se llevan a cabo en el rodio principalmente en presencia de CO e H₂.

1.3.4. Características generales físicas y de elaboración los CTV

Los CTV se fabrican usando un monolito cerámico de aluminato con calcio/magnesio como soporte, el cual posee una estructura de canales hexagonales de 1 mm² aproximadamente. También se usan estructuras de soporte de acero inoxidable. Las temperaturas en los CTV pueden llegar hasta los 500 °C al encender el motor, por lo tanto, el

monolito sirve como material resistente al impacto térmico. Debido a que el monolito no es un material poroso, se tiene que recubrir con una capa de γ -alúmina la cual logra tener un área superficial de hasta $200 \text{ m}^2/\text{g}$. El espesor de la capa de γ -alúmina que recubre al monolito es de 20 a $60 \mu\text{m}$. Posteriormente, el monolito recubierto de alúmina se impregna con una solución de sales precursoras de platino, paladio y rodio para así depositar el catalizador sobre el soporte (Rothenberg, 2008). A pesar de ser activos para la oxidación del CO e HC y reducción de NO bajo condiciones estequiométricas, los CTV tradicionales no son tan efectivos bajo condiciones altamente oxidantes, las cuales se dan fácilmente en los motores de combustión interna modernos (Subbiah *et al.*, 2003).

1.4. Reducción catalítica selectiva

La reducción catalítica selectiva (RCS) también conocida como SCR, por sus siglas en inglés, es el proceso más importante para la disminución de emisiones de NOx en las corrientes gaseosas de salida de fuentes estacionarias, como las plantas de generación de energía eléctrica a base de combustibles fósiles. En el proceso RCS, la reducción de NOx se lleva a cabo mediante la incorporación de amoníaco en la corriente gaseosa de salida que contiene NO y O_2 . Debido a que en el proceso de RCS se introduce amoníaco, se le conoce como RCS- NH_3 (Lloyd, 2011). Los problemas que implican el uso de amoníaco en la corriente gaseosa para la reducción de NOx, son el alto grado de toxicidad del amoníaco y la formación de bióxido de carbono (Yu *et al.*, 2010).

Los catalizadores normalmente usados en el proceso RCS son de pentóxido de vanadio, modificados con promotores de MoO_3 o WO_3 y están soportados sobre TiO_2 en la fase anatasa. Sin embargo, también se han usado catalizadores a base de zeolita para la disminución NOx de fuentes estacionarias convencionales y de corta escala. Las temperaturas de operación de los catalizadores en el proceso de RCS pueden variar de 200 a 600°C dependiendo de la composición del catalizador y del gas del proceso específico que se trate. En los procesos de RCS también se puede eliminar dióxido de azufre, incluso después de haber reducido los NOx mediante el proceso SNOx (remoción de SO_2 como ácido sulfúrico) desarrollado por Haldor Topsøe. Se sabe que el azufre puede desactivar al catalizador, no obstante, en el proceso SNOx los óxidos de

azufre se recuperan en forma de ácido sulfúrico que se vende como producto industrial (Lloyd, 2011).

1.5. Reducción de NOx con catalizadores de almacenamiento y reducción

Existe un método catalítico con posibles aplicaciones en la reducción de contaminantes de los gases de escape de los automóviles, desarrollado en el año de 1994, por la compañía Toyota. Este catalizador se conoce como catalizador de almacenamiento y reducción de NOx (NSR por sus siglas en inglés) y funciona de acuerdo a dos etapas relacionadas con el motor. En una etapa, el motor trabaja con una relación combustible-aire en la cual el aire se encuentra en exceso ($\lambda > 1$). En la otra etapa, el motor trabaja con una relación rica en combustible ($\lambda < 1$). Ambas etapas se alternan por periodos, correspondiéndole el mayor tiempo de ejecución, a la etapa con exceso de aire. En la etapa de oxidación ($\lambda > 1$) el catalizador NSR que usa platino es la parte funcional, mientras que la parte funcional para la etapa de almacenamiento son compuestos de óxido de bario (BaO). En la oxidación el platino oxida tanto las especies de HC y al CO, como al NO. En los catalizadores NSR, en la oxidación el NO se convierte en NO₂ y después reacciona con el BaO para formar el compuesto Ba(NO₃)₂. En la etapa rica en combustible ($\lambda < 1$) que dura solamente unos segundos, las especies de HC en exceso provenientes del motor, reducen al compuesto Ba(NO₃)₂ para formar N₂, CO₂ y H₂O. La aplicación de este método puede ser complicada, debido a que el contenido de azufre en los combustibles debe ser extremadamente bajo, ya que contenidos altos de azufre desactivan a los catalizadores NSR. Por tal motivo, el uso de estos catalizadores se limita a ciertos países (por ejemplo Japón y Suecia) donde la gasolina y el diesel contienen concentraciones muy bajas de azufre, por debajo de las 30 ppm (Hagen, 2006).

1.5.1. Principales problemas de los procesos catalíticos para reducción de NOx

Durante la década de los noventas, las investigaciones para la reducción de NO en condiciones oxidantes, comenzaron a ser numerosas (Heck y Farrauto, 1995) y a finales de dicha década, se descubrió que los catalizadores de cobre o cobalto, soportados

sobre zeolitas, pueden ser usados para reducción de NO bajo condiciones oxidantes, usando olefinas o parafinas como agentes reductores (Janssen y Santen, 1999). El uso de metales como el cobre o cobalto puede disminuir los costos de producción de los catalizadores. Aun así el uso de metales nobles (Pt, Pd y Rh) en los catalizadores y en los CTV, es más frecuente que el uso de metales base como el Cu, Fe, Co o Ni. El mayor uso de metales nobles se debe a que los metales base, son más propensos a envenenarse con azufre formando sulfuros y a que, además, presentan una mayor dificultad para ser divididos en partículas más pequeñas que los metales nobles (Ertl *et al.*, 1999). Aun así, se han reportado resultados significativos con los metales base, y se ha visto que a mayor entendimiento del mecanismo en el proceso catalítico, se puede llegar a obtener un catalizador menos costoso y muy eficiente. Se ha encontrado que los catalizadores de cobre soportados en zeolitas son eficientes para el proceso de reducción catalítica selectiva de NO_x, y uno de los principales objetivos de esta tesis, es investigar éstos catalizadores y su futura aplicación para purificación de emisiones de gases de escape de los automóviles. Además, con esta investigación, se intenta generar conocimiento acerca de los factores que influyen en el comportamiento catalítico, y que este conocimiento sirva como base para aplicaciones, no solo orientadas a la purificación de emisiones gaseosas en automóviles, sino también de otras fuentes de emisión.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1. Primeros trabajos sobre la reducción catalítica de NOx

En la década de los ochentas se sabía que la reducción catalítica selectiva de NOx, se podía llevar a cabo sólo con amoníaco (RCS-NH₃). Sin embargo, a inicios de los noventas se descubrió que la reducción catalítica de NOx podía hacerse con hidrocarburos (HC) en condiciones similares a las que se tienen en los gases de escape de los motores de combustión interna. Por esto, al proceso de reducción catalítica selectiva de NOx mediante HC se le conoce como HC-SCR, por sus siglas en inglés. Los reportes sobre la reducción catalítica selectiva mediante HC (RCS-HC) comenzaron a ser más frecuentes; incluso los catalizadores soportados en zeolitas comenzaron a ser muy recurrentes dados sus resultados alentadores (Iwamoto *et al.*, 1991; Shin *et al.*, 1995).

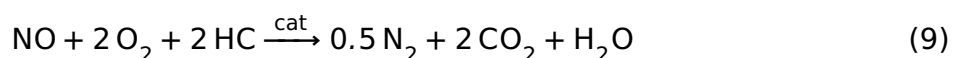
El principal interés a principio de los años noventas se centró en examinar los aspectos químicos de la actividad catalítica para la reducción de NOx, en atmósferas ricas en oxígeno, mientras que los mecanismos de difusión-adsorción, no habían sido examinados del todo. Estos mecanismos de difusión-adsorción proporcionan información sobre las interacciones fisicoquímicas entre adsorbatos y adsorbente (superficie). Las interacciones adsorbato-adsorbente fueron investigadas por Cho (1995) mediante técnicas de rastreo dinámico de moléculas, y gracias a estos trabajos pudo proponer un mecanismo de la RCS-HC.

Hasta el año de 1997, la gran mayoría de las pruebas de la RCS-HC realizadas, había sido usando catalizadores de cobre soportado en zeolitas (Cu-ZSM5) dada su alta actividad. Sin embargo, los problemas que se observaron en estos catalizadores fueron la poca resistencia hidrotérmica cuando eran probados en condiciones de exposición a corrientes gaseosas reales, así como la selectividad a la formación de compuestos indeseables como el CO y el HCN. Por tal motivo, se comenzó a probar la actividad de catalizadores de metales nobles como el platino, que habían sido poco estudiados para la RCS-HC. Los estudios existentes con platino revelaron que la temperatura a la cual se da la máxima conversión de NO era menor que la temperatura usando catalizadores de cobre (Amiridis *et al.*, 1997). Cabe mencionar, que el disminuir la temperatura de reacción, digamos a 300 °C como en el caso de los sistemas catalíticos de platino, no

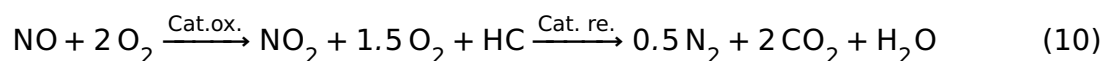
siempre es garantía de un mejor catalizador, que uno cuya temperatura de reacción sea de 400 °C. Por ejemplo, la eficiencia del catalizador de menor temperatura de reacción, podría disminuir debido la probable formación de trióxido de azufre (Lloyd, 2011). Aun así, disminuir la temperatura de reacción conlleva a grandes ahorros energéticos, lo cual siempre es bien visto en este tipo de procesos.

En las investigaciones de la RCS-HC, por lo tanto, se hacían intentos por determinar un mecanismo de reacción en la reducción de NO en metales nobles. Algunos autores, propusieron que la reacción se llevaba a cabo mediante un mecanismo de óxido-reducción similar a uno propuesto en la reducción no selectiva de NO por CO y H₂ sobre sistemas de platino. En este sistema de platino, el punto clave es que la reducción por HC se lleva a cabo en sitios de platino oxidados, para generar sitios metálicos activos. De forma continua, el NO se adsorbe y se disocia en esos sitios de platino reducidos y las especies resultantes se recombinan para liberar N₂ y N₂O, dejando al sitio de platino reoxidado (Amiridis *et al.*, 1997).

En diversas investigaciones, la reacción de reducción de NO probada en ausencia de oxígeno no proporcionaba datos confiables en cuanto a la certeza de que el HC llevara a cabo la función de reducción del NO. Debido a esto, el argumento de que el NO se adsorbiera sobre los sitios metálicos y se disociara formando N₂ no estaba fuertemente sustentado. Iwamoto *et al.* (1998), propusieron una nueva estrategia técnica para determinar el rol del HC en esta reacción. Dicha estrategia consistió en incorporar un *intermediario reductor* y más adelante se dio a conocer en el ámbito científico internacional como IAR, por sus siglas en inglés de *intermediate addition of reductant*. La técnica de IAR tiene sus bases en las investigaciones de catalizadores bifuncionales, es decir, catalizadores con un sitio de reducción y otro de oxidación. La reducción convencional de NO_x se lleva a cabo mediante la siguiente ecuación:



La reducción propuesta por Iwamoto *et al.* (1998) consistió en:



Iwamoto *et al.* (1998) comprobaron que el método IAR puede prevenir la combustión o el desperdicio de HC con oxígeno en los sitios de oxidación. Además este método ayudó a entender mejor el efecto del oxígeno a temperaturas bajas (menores a 280 °C) donde se observó la oxidación del NO.

Otros investigadores señalaban que la formación de NO₂ no era necesaria para la reducción a N₂, ya que el NO se reducía en el sitio metálico y el NO₂ era reducido por los HC (Amiridis *et al.*, 1997). Iwamoto *et al.* (1998) concluyeron que la formación de NO₂ no era necesaria para catalizadores de Cu-MFI. La diferencia entre la necesidad de formación de NO₂ para algunos catalizadores y la necesidad nula para catalizadores de Cu-MFI, pone en evidencia la importancia y el papel que tiene el soporte en la reducción de NOx. Aun así, el papel que desempeñaban los soportes de óxidos metálicos no se había entendido ampliamente en la década de los noventa debido a las pocas investigaciones realizadas hasta entonces sobre la descomposición de NO₂ a NO y O₂ en este tipo de soportes (Iwamoto *et al.*, 1998).

A principios de este nuevo milenio, se publicaron diversos trabajos concernientes al estudio de la superficie de los catalizadores. En este sentido, se pretendía comprender en qué lugar de la superficie del catalizador y cómo se adsorbían los gases. Experimentalmente, se había determinado que la presencia de los metales en los catalizadores (cobre, platino, níquel y cobalto, principalmente) era necesaria para incrementar la actividad en la reducción de NOx. Sin embargo, en el caso del cobre, por ejemplo, éste puede tener un estado de oxidación de cero, I y II. La pregunta en este caso era, en qué estado se encontraba el catalizador cuando era más activo. Ya en esas épocas, se logró un consenso general que versaba en que la conjunción de las propiedades óxido-reductoras del soporte y un número de coordinación bajo del metal depositado en la superficie del soporte, así como la formación de ciertos intermediarios como nitrosilos, son factores notables en estas reacciones de reducción de NOx (Garin, 2001; Hadjiivanov *et al.*, 2001a; Poignant *et al.*, 2001; Kuroda *et al.*, 2002; Meda *et al.*, 2002). Habiendo entendido estos factores, algunas investigaciones, también se enfocaron a las causas de la desactivación y del por qué el cobre, no obstante de ser un excelente catalizador para la reducción de NO, era inestable químicamente y después de un tiempo de reacción, se desactivaba (Despres *et al.*, 2003; Moreno-Tost *et al.*, 2004; Lucas *et al.*, 2005).

Actualmente, las investigaciones han sido orientadas al entendimiento de los mecanismos de reacción en la RCS-HC y a partir de esto, se ha tenido que discernir si la disociación o reacción de NO ocurre en las especies metálicas. En investigaciones recientes se ha observado que la oxidación de las especies de NO a NO₂ es un paso esencial para que se produzca el N₂. Algunos reportes señalan la formación de especies intermediarias como isocianatos, nitritos y nitratos como determinantes para la formación final de N₂ y CO₂. Sin duda, esto ayuda al entendimiento de los mecanismos de reacción, que son muy importantes para el diseño de catalizadores más activos, durables y menos costosos.

2.2. Catalizadores más usados para la reducción de NOx

2.2.1. Catalizadores comerciales

Los CTV actuales son muy costosos debido a que están conformados por platino, paladio y rodio (Chorkendorff I. and Niemantsverdriet J.W, 2003). A pesar de ello, los sistemas catalíticos con platino han sido de los más investigados dada su alta actividad catalítica y gran estabilidad química. Desafortunadamente el platino es un metal con alta selectividad hacia el N₂O, lo cual constituye un segundo problema al ser utilizado en esta reacción catalítica (Ioan *et al.*, 2005).

Los sistemas catalíticos monometálicos de paladio han sido investigados arduamente en los últimos años (Li *et al.*, 2010). Sin duda, la sustitución de dos de los tres metales comunes en los CTV por un sólo metal, como el paladio, disminuiría considerablemente los costos de producción. No obstante, los sistemas catalíticos bimetálicos, presentan comúnmente una mayor actividad que los sistemas catalíticos monometálicos. Es por esto que la incorporación de un segundo metal como el cobre, cromo o manganeso, es una alternativa viable para obtener mejores desempeños en cuanto a la actividad de los CTV. Particularmente esto se observa más comúnmente sobre soportes de óxidos de cerio y zirconio (Iwamoto *et al.*, 1998; Li *et al.*, 2010).

El beneficio de incorporar un segundo metal al catalizador, es que en muchos casos, se incrementa su estabilidad y actividad catalítica. Boix y Fierro (1999) encontraron que el cobalto puede reducirse sólo a temperaturas por encima de los 400 °C en los soportes de zeolitas. Sin embargo, el hecho de que el cobalto pueda reducirse

a temperaturas menores con otros soportes como los de dióxido de silicio denota la importancia del soporte en la capacidad óxido-reductora de las especies metálicas. Cuando se le añadió platino al catalizador de cobalto, el platino contribuyó a disminuir la temperatura de reducción del cobalto (Boix y Fierro, 1999). La interacción del cobalto-platino, por lo tanto, tiene un efecto sinérgico gracias a que el oxígeno puede ser distribuido a temperaturas bajas, sobre la superficie del catalizador. En una investigación acerca del rol del oxígeno en la RCS-HC, Burdeinaya *et al.* (2007) observaron que a temperaturas mayores a 150 °C, se formaban compuestos nitro-orgánicos mediante la aparición de una banda a 1760 cm^{-1} en un espectro IR y esta banda desaparecía en ausencia de oxígeno. Los catalizadores comerciales que probaron Burdeinaya *et al.* (2007) consistían de una mezcla de óxidos de cobre, óxido de zinc y óxido de aluminio, en donde la actividad se atribuyó a un efecto sinérgico entre la mezcla de metales. En un catalizador, además de buscar alta eficiencia, disminución de costos y un tiempo de vida útil largo, las investigaciones se han centrado en entender el funcionamiento de la RCS-HC para poder diseñar catalizadores más activos, menos costosos y resistentes a sustancias como azufre, fósforo y plomo (Burdeinaya *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2010).

2.2.2. Catalizadores de cobre

A pesar de un gran número de investigaciones acerca de las zeolitas como soporte para la RCS-HC, la interacción entre el cobre y las zeolitas no ha sido entendida completamente. Mediante análisis *in-situ* de espectroscopia de electrones fotoemitidos con rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés), se han podido monitorear los cambios en el estado de oxidación de las especies de Cu^{+1} a Cu^{+2} y viceversa.

El comportamiento del sistema cobre-zeolitas es muy interesante, ya que por ejemplo, un tratamiento mediante calcinación del catalizador, no implica la obtención de especies de cobre oxidadas sino por el contrario, las especies de cobre se reducen generando Cu^{+1} en mayor proporción. La proporción de especies de Cu^{+1} está en función de la relación silicio-aluminio (Si/Al) y además está en función del ión con el que se intercambia, es decir ya sea sodio (Na^{+}) o hidronio (H^{+}). En el caso de las zeolitas ácidas (H-ZSM5) intercambiadas con cobre, las especies de Cu^{+1} se encuentran en mayor proporción, mientras que en las zeolitas sódicas Na-ZSM5 existe una mezcla

de especies de Cu^{+1} y Cu^{+2} (Meda *et al.*, 2002). La facilidad de cambio de estado de oxidación de las especies de Cu^{+1} a Cu^{+2} en las zeolitas es la clave para promover la actividad catalítica del cobre mediante una reacción óxido-reducción. Incluso se sabe que el cobre en las zeolitas (por ejemplo Cu-ZSM5) es fácilmente oxidado por la adsorción de moléculas de agua a temperatura ambiente, pero como se mencionó en el párrafo anterior, al calcinar el catalizador Cu-ZSM5, el proceso se revierte. Los investigadores Meda y Cerofolini (2004), dedujeron que la cantidad de especies de Cu^{+1} depende también de la concentración del precursor de cobre. Así, en concentraciones muy altas de cobre es más probable que se tengan más especies de Cu^{+2} incluso después de la calcinación.

En las zeolitas, por lo tanto, la relación de Si/Al es muy importante cuando se intercambian con cobre. Seyedeyn-Azad y ke Zhang (2001) encontraron que la actividad de catalizadores de Cu-ZSM5 se incrementa al aumentar la relación Si/Al, es decir con bajos contenidos de aluminio, para catalizadores con cantidades similares de cobre. Éstos también observaron que la conversión de NO disminuye al incrementarse el contenido de cationes de cobre intercambiados en la zeolita en soportes con la misma relación de Si/Al. La disminución de la conversión de NO al incrementar la cantidad de cationes de cobre intercambiados en la zeolita, puede corroborar que un exceso de concentración de cobre, tiende a la formación de especies de Cu^{+2} , tal y como lo plantearon Meda y Cerofolini (2004). Inclusive, aunque menos probable, podría también estar relacionado por la obstrucción de los sitios ácidos de la zeolita, tal y como el caso ocurrido en el catalizador de Pt-ZSM-35 (Yu *et al.*, 2010). También se ha encontrado que las especies de Cu^{+1} además de presentar una fuerte adsorción de nitrógeno, también pueden adsorber moléculas de H_2 y etano, contrario a la débil interacción entre H_2 y las especies de Cu^{+2} (Kazansky y Pidko, 2005). Por tal motivo, la actividad catalítica en la RCS-HC mediante catalizadores de cobre, se atribuye a la especie de Cu^{+1} . Kazansky y Pidko (2005) sugirieron que la adsorción de H_2 puede ser débil en sitios ácidos como los de los metales alcalinos o alcalinotérreos. En cambio, en sitios ácidos de Lewis como Zn^{+2} o Cd^{+2} , el H_2 puede adsorberse fuertemente. Estos resultados se han hecho mediante la medición de espectroscopía de reflectancia difusa en la región del infrarrojo (IR) en la presencia de H_2 . Los metales alcalinos y alcalinotérreos muestran una frecuencia de vibración de $100\text{-}150\text{ cm}^{-1}$ mientras que los sitios ácidos de Lewis como los de Zn^{+2} muestran valores de hasta 220 cm^{-1} . Este valor más alto, comprueba una po-

larización del enlace de H-H y por lo tanto su subsecuente disociación. Es importante resaltar que estos valores se obtuvieron a temperaturas de nitrógeno líquido, y por lo tanto los calores de adsorción son muy bajos. En cambio para el sistema Cu-ZSM5, los valores más bajos de los modos de vibración del H-H son cercanos a 1000 cm^{-1} y estos valores, nunca habían sido reportados para ningún soporte óxido metálico ni para ningún sitio catiónico de las zeolitas en donde se llevara a cabo la adsorción de H_2 . Los modos de vibración de moléculas de H_2 adsorbidas en las superficies metálicas neutras como Ag^0 , son similares a los modos de vibración como los del H_2 sobre sitios de Cu^{+1} . Por lo que se podría pensar que en el sistema Cu^{+1} sobre zeolitas, se tiene una situación muy similar que la que se presenta en la adsorción con metales neutros.

El H_2 puede ser más efectivo que el CO para llevar a cabo la reducción de las especies de nitratos en la superficie incluso a bajas temperaturas ($<150\text{ }^\circ\text{C}$) (Szailer *et al.*, 2006). Tal y como lo sugirieron Yu *et al.* (2010), el consumo de H_2 puede generar especies NH_4^+ y observaron que al producirse éstas, se incrementó la actividad catalítica para la reducción de NOx en soportes de zeolitas. El tipo de agente reductor para la RCS de NOx es por lo tanto muy importante. Se sabe que el metano usado en la reducción catalítica de NOx (RCS- CH_4) es un agente reductor muy efectivo. El problema es que a baja temperatura su efectividad reductora no es tan fuerte (Yu *et al.*, 2006). La débil capacidad reductora del metano también se detectó, en la reacción de metano, oxígeno, agua y NO, en el catalizador de cobalto investigado por Boix y Fierro (1999) descrito anteriormente. Ellos, dedujeron que las especies de cobalto se re-oxidan a Co^{+2} bajo la mezcla de reacción. La dificultad de la reducción del Co^{+2} también la observaron Maisuls *et al.* (2001), quienes se dieron cuenta que después de un tratamiento por reducción seguido de una exposición a la mezcla de reacción a catalizadores de cobalto-platino soportados sobre ZSM-5, el cobalto permanecía como Co^{+2} . Concluyeron que probablemente se encontraba fuera de los sitios ácidos de Brönsted, liberado por una débil interacción entre el cobalto y los sitios ácidos, así como por el efecto de la reducción del catalizador, formando compuestos de óxidos de cobalto. La inestabilidad de los cationes de cobalto en los sitios ácidos, es contraproducente para la síntesis de catalizadores para RCS-HC. Sin embargo, este problema no se ha presentado al utilizar el cobre. La incorporación de cobre en soportes de zeolitas ha resultado ser más efectiva que la adición de platino, níquel y cobalto, (Gervasini, 1999; Maia *et al.*, 2010). La cantidad de cobre que puede intercambiarse en los sitios

ácidos de las zeolitas, parece tener un amplio intervalo másico, sin esperar que especies de cobre queden fuera de los sitios ácidos. En contraste, las especies metálicas formadas por platino, níquel y cobalto, no pueden ser intercambiadas en los sitios ácidos de las zeolitas, ya que se requiere de una cantidad óptima del metal, para tener intercambios mayores. Por lo tanto, la capacidad de incorporar más cobre en el soporte, además de su facilidad de ser oxidado y reducido promovida por la plata y la afinidad por agentes reductores como el C_3H_6 hacen de esta combinación (Cu-Ag) un catalizador potencialmente activo.

El efecto del agente reductor y la capacidad de incorporación del cobre en los sitios ácidos de la zeolita han sido probadas incluso bajo condiciones reales, en soportes de zeolitas incorporadas a monolitos de cordierita. Hay estudios que demuestran que los catalizadores de cobre son superiores en la conversión del NO a N_2 , comparados con catalizadores de platino, ambos soportados sobre zeolitas en substratos de cordieritas. Wang *et al.* (2011), sintetizaron un catalizador de platino, mediante inmersión de cordierita sobre una solución que contenía alúmina. A través de un tratamiento térmico formaron la alúmina-cordierita. Luego mediante la inmersión en una solución que contenía un gel formado por los precursores de la zeolita, formaron la β -zeolita-alúmina/cordierita. El platino se dispersó en el sistema mediante el método de impregnación. En la actividad catalítica solamente se alcanzó 60% un de conversión de NO de a una temperatura de 300 °C y posteriormente la actividad decreció. En el mismo artículo de Wang *et al.* (2011) un catalizador similar al β -zeolita-alúmina/cordierita, pero sin alúmina, alcanza conversiones parecidas. Mediante difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) se observó que al agregar la zeolita a la alúmina-cordierita, la intensidad de la mayoría de los picos de difracción de la zeolita disminuyen. Aunque Wang *et al.* (2011) no explican la disminución de la intensidad de estos picos de difracción, esto pudiera estar relacionado con la inhibición u obstaculización del soporte de la zeolita, y por tal motivo un catalizador sintetizado sin alúmina tiene una conversión similar. Por el contrario en la investigación de Jian-cheng *et al.* (2011) reportan un método de síntesis hidrotérmica de la zeolita *in situ* (sobre un monolito de cordierita). La cristalización de la zeolita se llevó a cabo por tiempo de síntesis y la que mejor cristalizó, fue la de mayor tiempo (60 h). Mediante un estudio de XRD, las fases cristalinas del soporte ZSM-5/cordierita eran características de la zeolita, lo cual indicó un crecimiento adecuado de ésta sobre el substrato. Luego se incorporó cobre a partir de

una sal precursora, mediante el método de impregnación o de intercambio iónico y se probó para la RCS-NH₃ obteniendo una actividad del 100 % entre 260 y 400 °C para el catalizador sintetizado por el método de intercambio. Mientras que en el catalizador obtenido por impregnación también se obtuvo un 100 % de conversión de NO en un intervalo de temperatura más estrecho. Esto demostró que la temperatura de reacción usando catalizadores de cobre soportados en zeolitas puede disminuirse. Sin duda el agente reductor juega un papel importante en el caso del catalizador de Jian-cheng *et al.* (2011) ya que comparado con el catalizador de platino de Wang *et al.* (2011), la conversión de NO es mayor y en una ventana mucho más amplia en el catalizador de cobre que el catalizador de platino.

2.3. Catalizadores de plata

El efecto de la adición de H₂ para la RCS-HC en presencia de propano también ha sido estudiado en catalizadores de plata soportados en alúmina. La actividad catalítica de estos materiales ha sido probada por Richter *et al.* (2004) quienes encontraron que la actividad mejora solamente cuando tanto el H₂ como los HC están presentes simultáneamente. Este efecto no se ha visto con otro metal soportado en alúmina y se conoce como el *efecto hidrógeno*. Este efecto se observa sólo en catalizadores de plata-alúmina. En algunos análisis hechos por espectroscopia IR, Richter *et al.* (2004) determinaron que el *efecto hidrógeno* mejora la actividad, debido a la alta concentración de especies isocianatos, las cuales están relacionadas con la oxidación del propano a acetato, cuya formación se observó como el paso determinante en la ausencia del H₂.

En otro estudio, Dorado *et al.* (2005) probaron catalizadores monometálicos de Ni y Co, así como su combinación en catalizadores bimetálicos de Ag-Ni y Ag-Co. Los catalizadores se soportaron sobre mordenita con una relación Si/Al de 7.5. Se probó el efecto de los sitios de mordenita protonada (H-Mordenita) y mordenita sódica (Na-Mordenita). Concluyeron que los sistemas Na-Co/Mordenita o Na-Ni/Mordenita exhiben una mayor conversión que los sistemas H-Co-Mordenita y H-Ni-Mordenita. Este efecto podría estar relacionado con lo observado por Gervasini (1999) acerca de que los sitios ácidos, no proporcionan una estabilidad química al metal. Incorporando plata al sistema catalítico soportado en mordenita, Dorado *et al.* (2005) encontraron una me-

joría en la actividad catalítica, gracias a que se aumentó la densidad de sitios ácidos en la mordenita y también a que la localización de las especies de plata estabilizaron el sistema de Co-mordenita y el de Ni-mordenita. De acuerdo al análisis de reducción a temperatura programada para los catalizadores bimetálicos de plata-cobalto y de plata-níquel soportados en mordenita, Dorado *et al.* (2005) lograron disminuir la temperatura de reducción de las especies de cobalto y níquel, con lo cual se mejoró la actividad catalítica gracias al efecto sinérgico de la incorporación de la plata.

2.3.1. Tipos de soportes

2.3.1.1. Zeolitas

El soporte juega un papel muy importante en las reacciones de reducción de NO_x Schauermaun *et al.* (2003). Las zeolitas son los soportes más investigados, dada su facilidad de síntesis y sus propiedades texturales extraordinarias, como alta área superficial, distribución uniforme de poros y gran volumen de éstos, además de una gran estabilidad térmica. Las zeolitas tienen sitios activos tanto en la superficie interna como en la externa y gracias a su alta área superficial permiten tener una alta dispersión de las partículas metálicas en el soporte. Además tienen una amplia variedad de estructuras cristalinas con distintas distribuciones espaciales y tamaños de poros, los cuales combinados con el método de síntesis, las condiciones de activación y el tipo de metal, definen las propiedades del catalizador y su actividad catalítica (Boix y Fierro, 1999; Lloyd, 2011).

La incorporación de metales como el níquel y cobalto, tienden a obstruir los sitios activos de la superficie interna. Gervasini (1999) observó que el área superficial de la zeolita intercambiada con cobre presentaba casi la misma magnitud de área que la zeolita sin cobre. El cobre se dispersó ampliamente en la superficie de la zeolita. Este catalizador, presentó más sitios activos que las zeolitas intercambiadas con níquel y cobalto. Kaucký *et al.* (2000) estudiaron diferentes soportes para la reducción de NO_x. Los soportes estudiados fueron ZSM-5, ferrita y mordenita. Ellos observaron, que las zeolitas con alto contenido de aluminio e intercambiadas con cobalto presentaban una menor actividad que las zeolitas con bajo contenido de aluminio con el mismo metal. La coordinación del cobalto en los sitios catiónicos de las zeolitas, también jugó un

papel muy importante. Esto debido a que, tanto para la ferrita como para la ZSM-5, la actividad no es proporcional al contenido de cobalto; cantidades no adecuadas de cobalto en el soporte, tienden a la formación de cobalto no coordinado o con una coordinación no apropiada, lo cual influye negativamente en la actividad (Kaucký *et al.*, 2000).

La capacidad de retención de HC que observó Cho (1995) en catalizadores soportados en zeolita ZSM-5, también puede explicar el rol del soporte en la adsorción de las especies de HC. Esta misma capacidad de retención de HC, la detectaron Obuchi *et al.* (1998) en catalizadores de capa múltiple en donde el catalizador de la capa superior de H-ZSM-5 resultó mejor en la actividad de conversión de NO, debido a un efecto de malla en donde se adsorbe el HC. Este efecto de retención en los sitios activos, se observó también en catalizadores de pentóxido de vanadio y trióxido de tungsteno soportados sobre dióxido de titanio (V_2O_5 - WO_3/TiO_2), sólo que en este caso el reactivo retenido fue amoníaco para la reacción RCS- NH_3 . Lo destacable de la retención de amoníaco en el catalizador de $V_2O_5 - WO_3/TiO_2$ es que cuando se evaluó el catalizador sin el vanadio, no surgió el mismo efecto de retención. Sin embargo, en catalizadores de bario y sodio sobre zeolita Y, la retención de amoníaco sí se observó, lo cual comprueba la importancia de los sitios ácidos y su localización en la zeolita para la actividad catalítica (Nova *et al.*, 2007). Una inspección exhaustiva sobre la localización de los sitios ácidos de las zeolitas se ha hecho de forma cuantitativa mediante la adsorción de H_2 a baja temperatura (Kazansky y Serykh, 2004). La cuantificación de los sitios ácidos proporciona una buena idea sobre la cantidad de sitios potencialmente activos.

Por otro lado, también se ha investigado la incorporación de platino en zeolitas por el método de impregnación. Yu *et al.* (2010) investigaron tres tipos de zeolitas, ZSM-35, ZSM-5 y Beta, con cantidades similares de platino. Se observaron dos tipos de sitios ácidos en las zeolitas que presentaron una variación de sitios ácidos fuertes a débiles en el orden de ZSM-5 > ZSM-35 > Beta. Esta variación se mantuvo incluso después de la impregnación del platino. Los resultados muestran que el H_2 incorporado a la mezcla de reacción, fue muy importante para la formación de especies NH_4^+ en los sitios ácidos de Brönsted. Las especies NH_4^+ desempeñaron un papel importante como intermediarios en la reacción cuando el H_2 se consumió completamente. También se encontró que cantidades de platino mayores al 1 % en peso, obstruían los sitios ácidos

disminuyendo la actividad del catalizador (Yu *et al.*, 2010).

Meda *et al.* (2002) proporcionan una explicación detallada sobre el mecanismo de intercambio iónico del cobre en las zeolitas, para tratar de entender el por qué en las zeolitas sódicas existe una mezcla de especies de Cu^{+1} y Cu^{+2} . Mientras que para las zeolitas protonadas existen sólo especies Cu^{+1} formadas después de la síntesis de catalizadores de cobre soportados en zeolitas. La explicación consistió en que con los precursores de cobre a partir de la sal de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ el cobre en solución acuosa se encuentra como Cu^{+2} y solvatado con algunas especies de iones hidroxilo las cuales se controlan con el pH de la solución. Estas especies hidroxilo son las que inician la interacción con los sitios ácidos de las zeolitas, y ésta, está mediada por las especies de cobre que gracias a su facilidad de oxidarse y reducirse, permite la transferencia de electrones. De esta forma la transferencia de electrones del tipo de sitio hacia el cobre se realiza de una manera más fácil si la terminación del sitio de la zeolita es más electronegativa. Debido a que la electronegatividad del H^+ es mayor que la de Na^+ es más fácil que, una vez que interactuó con los iones hidroxilo OH^- , se realice la transferencia de electrones del H^+ hacia especies de Cu^{+2} , generando sólo especies Cu^{+1} .

2.3.1.2. Óxidos metálicos

Los soportes más estudiados, además de las zeolitas son los óxidos de cerio, modificados con algún otro óxido metálico como óxido de zirconio. Dong *et al.* (2004) investigaron los soportes óxidos metálicos de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, con la misma relación atómica de Ce/Zr. Los soportes se sintetizaron bajo las mismas rutas y posteriormente se pretrataron en atmósferas oxidantes o reductoras. Los soportes pretratados en atmósferas reductoras, presentaron una distribución uniforme y homogénea de los iones de zirconio en la red del CeO_2 , y por lo tanto se observó una mayor movilidad del oxígeno del cuerpo a la superficie del soporte. La incorporación del zirconio en el caso del soporte pretratado bajo atmósfera oxidante no fue uniforme y presentaba una mezcla de fases de óxido de cerio y óxido de zirconio, lo cual se observó mediante un análisis de XRD. La mayor movilidad del oxígeno en el caso del soporte reducido aumentó la capacidad de óxido-reducción del óxido de cerio. La movilidad del oxígeno en un catalizador es muy importante, ya que de ésta, puede depender la actividad del catalizador a bajas

temperaturas, sobre todo en los casos en el que se le agrega al soporte algún metal ávido de oxígeno como lo puede ser el paladio (Li *et al.*, 2010). También la movilidad del oxígeno a la superficie aumenta la capacidad oxido-reductora de los catalizadores. Esta facilidad de aumentar la capacidad óxido-reductora por ejemplo del óxido de cerio, tiene efectos importantes ya que se ha observado que uno de los problemas por desactivación de los CTV es la pérdida de esta capacidad por envenenamiento con fósforo (Larese *et al.*, 2003). Aun así, los soportes de óxido de cerio enfrentan otro problema debido al sinterizado del soporte por exposición a altas temperaturas (1000 °C) lo cual puede ocurrir bajo condiciones reales (Li *et al.*, 2010).

2.4. Desactivación de catalizadores

La reacción de reducción de NO propuesta por Iwamoto *et al.* (1992) involucra a las especies de Cu^{+1} como las activas incluso a baja temperatura. Las especies adsorbidas en la superficie de acuerdo a los análisis por espectroscopia IR indican la formación de especies $(\text{NO}^{\delta+2})_2$ las cuales se descomponen en los sitios de Cu^{+1} , generando N_2 y N_2O . El oxígeno generado por la descomposición de NO también se adsorbe a baja temperatura oxidando a las especies de cobre, tal y como también lo demostraron Meda *et al.* (2002). Un tratamiento térmico posterior al catalizador, libera los sitios activos de cobre llevando a cabo la reducción de Cu^{+2} a Cu^{+1} debido a la desorción del oxígeno como lo demostraron Kagawa *et al.* (1981); Iwamoto *et al.* (1991); Meda y Cerofolini (2004). Aun así, las especies de Cu^{+2} pueden adsorber NO formando especies $\text{NO}^{\delta-}$ y/o $(\text{NO})_2^{\delta-}$ pero se ha encontrado que con la formación de estas especies no se produce N_2 ni N_2O en grandes cantidades debido probablemente al oxígeno adsorbido en las especies de Cu^{+2} , por lo tanto el oxígeno puede desactivar al catalizador. Químicamente se ha encontrado que el cobre no es estable. Durante la reacción de reducción de NO, el cobre puede ser atacado por el vapor de agua presente en las corrientes gaseosas de los gases de combustión Kuroda *et al.* (2002). Los soportes de zeolitas son excelentes para usarlos en la reducción de NO con catalizadores de cobre. Sin embargo, el vapor de agua también puede atacar al aluminio de la zeolita, debilitando su estructura Park *et al.* (2001).

2.5. Propuesta de estudio

Con base en un análisis de los antecedentes de este trabajo, el cobre presenta características especiales de adsorción de moléculas como H_2 . El H_2 puede modificar el mecanismo de reacción de la RCS. El H_2 puede ser incorporado a una mezcla de reacción similar a la de los gases de escape de los automóviles; sin embargo, también se ha detectado que puede formarse por la presencia de HC durante las reacciones de RCS-HC. La plata además de tener una facilidad de adsorción de HC, puede estabilizar los sistemas de metales que difícilmente se incorporan en forma catiónica, como cobalto o níquel. La plata, también podría llevar a cabo la estabilización de especies de cobre para que éstas no se oxiden fácilmente con el medio y permanezcan como Cu^{+1} , la cual es la especie activa para la reducción de NO.

Por esto, en este trabajo se estudió el sistema catalítico de cobre para la conversión de NO. Además se estudió cómo influye la plata en la actividad catalítica, en la estabilidad química del cobre, mediante pruebas hechas con catalizadores bimetálicos Cu-Ag para la reacción de conversión de NO. Como nota adicional, se eligió la reacción con NO, ya que éste, se forma en mayor proporción que el NO_2 .

2.6. Hipótesis

La presencia de plata en el catalizador bimetálico Cu-Ag proporcionará estabilidad química a las especies de Cu^{+1} promoviendo la presencia del par redox $Cu^{+2} \rightleftharpoons Cu^{+1}$, lo que favorecerá la actividad catalítica para la reducción de NO en presencia de hidrocarburo.

2.7. Objetivo general

Evaluar la actividad catalítica en la reducción de NO a N_2 en presencia de C_3H_6/CO para catalizadores bimetálicos Cu-Ag soportados en mordenita sintética y sometidos a hidrotratamientos.

2.7.1. Objetivos específicos

- Estudiar el efecto de la plata en la actividad catalítica de la conversión de NO.
- Evaluar el efecto ejercido por los hidrotratamientos en los catalizadores, sobre la conversión de NO
- Estudiar el efecto ejercido por los hidrotratamientos sobre los sólidos catalíticos
- Evaluar el efecto ejercido por los hidrotratamientos en la estabilidad química de las especies de cobre
- Estudiar la interacción Cu-Ag y la influencia de la plata sobre las especies de cobre y la actividad catalítica.

Capítulo 3. Materiales y métodos

3.1. Síntesis de catalizadores por intercambio iónico sucesivo mediante microondas

El catalizador monometálico de cobre se sintetizó partiendo de una disolución 0.17 N de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98.99 %) mezclándola con mordenita (Zeolyst) con fórmula química $\text{Na}_{6.4}\text{Al}_{6.4}\text{Si}_{41.6}\text{O}_{96}$ y una relación atómica $\text{Si}/\text{Al} = 6.5$. La mezcla entre la disolución 0.17 N y la mordenita (MOR), se realizó usando una relación de 1 g de MOR/10 mL de disolución de cobre y se vació en una autoclave especial para horno de microondas. El microondas (Synthos 3000, Anton Parr) se programó para hacer el intercambio iónico del cobre a 100 °C por 2 h con agitación magnética. Terminado el intercambio iónico, se esperó a que la autoclave se enfriara a temperatura ambiente y el sólido obtenido, se filtró y se lavó con 150 mL de agua desionizada. Finalmente el sólido se secó a 100 °C durante 4 h. El contenido de cobre nominal del catalizador resultante fue de 2.6 % masa. Se sintetizaron además 2 catalizadores bimetálicos (Cu-Ag), obtenidos a partir del catalizador monometálico de cobre, el cual se mezcló con dos soluciones de AgNO_3 (Faga Lab, 98 %) una a una concentración de 0.013 N y otra a 0.056 N, manteniendo la misma relación de 1 g de catalizador de cobre por 10 mL de disolución de plata. El intercambio iónico se llevó a cabo también via microondas, bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo usadas para la síntesis del catalizador monometálico. Después de este segundo intercambio iónico, los sólidos se lavaron con 150 mL de agua desionizada. Los catalizadores Cu-Ag obtenidos, se sintetizaron con un contenido nominal de plata de 0.7 y 2.9 % m. con respecto a las soluciones de plata y tal como se enlista en la Tabla 2. Adicionalmente, un catalizador de plata, se obtuvo usando la misma metodología y condiciones usadas para el catalizador monometálico de cobre. En este caso se usó una disolución 0.07 N de AgNO_3 . La nomenclatura de estos catalizadores se muestra en la Tabla 2. Cabe mencionar que la preparación de las soluciones de plata se realizaron en un cuarto oscuro, para evitar que la luz redujera químicamente a la plata.

Tabla 2. Catalizadores monometálicos de Cu y Ag y bimetálicos de Cu-Ag sintetizados por intercambio iónico por microondas

Muestra	Metal intercambiado		Concentración de disolución / N		Contenido teórico/% m	
	1er metal	2do metal	Sol. Cu	Sol. Ag	% Cu	% Ag
1	Cobre	–	0.017	–	2.6	0.0
2	Cobre	Plata	0.017	0.013	2.6	0.7
3	Cobre	Plata	0.017	0.056	2.6	2.9
4	Plata	–	–	0.070	0.0	2.0

3.2. Pruebas actividad catalítica en la reacción de conversión de NO con una mezcla de C_3H_6/CO

La prueba catalítica de la reducción de NO, se llevó a cabo en un reactor tubular de cuarzo con forma de "U" colocado dentro de un horno eléctrico. El catalizador se expuso antes de la reacción (pretratamiento) a un flujo oxidante de 70 mL/min de una mezcla de 3 % vol de O_2/N_2 de temperatura ambiente hasta 550 °C usando una rampa de 5 °C/min. Para las reacciones catalíticas se usaron 30 mg de catalizador y un flujo de 100 mL/min de una mezcla gaseosa compuesta por 650 ppm de NO, 550 ppm de C_3H_6 , 0.4 %v de CO y 2 %v de O_2 . La temperatura de reacción se varió desde temperatura ambiente hasta 500 °C usando una rampa de 5 °C/min. Las concentraciones de entrada y salida de NO se monitorearon con un equipo de análisis de gases *ZAI gas analyzer*. La adquisición de datos (concentración de NO) en dicho equipo se realizó de forma continua, de manera que la simbología (líneas con guiones, puntos y continuas) que se presenta en la conversión de NO con respecto a la temperatura (Figura 2) , se añadió solamente para distinguir a los catalizadores frescos e hidrotratados.

3.3. Tratamiento hidrotérmico (hidrotratamiento) de los catalizadores

Primeramente se cargaron 100 mg de catalizador en un reactor de cuarzo en forma de "U" y se colocó el reactor en el horno eléctrico. La temperatura se llevó hasta 500 °C usando una rampa de 5°C/min. Una vez que se alcanzó la temperatura, el agua se inyectó a través de una microbomba, calibrada a un flujo de 190 μ L/min y ésta se alimentó a un saturador a 120 °C para evaporarla. El saturador también era alimentado por un flujo de N_2 para el arrastre del vapor de agua. Los valores de flujo volumétrico del N_2 y del agua, se adaptaron para que la corriente mezclada tuviera una concentra-

ción de 10 % v de vapor de agua. Se fijó a un flujo de 50 mL/min de la mezcla N_2 -vapor y se alimentó al reactor de cuarzo que contenía los 100 mg de catalizador a 500 °C haciéndola pasar por 5 ó 12 h. Después del hidrotratamiento los catalizadores se reservaron para sus posteriores usos en la reacción catalítica y pruebas de caracterización. La nomenclatura de los catalizadores cambió acorde al tiempo de hidrotratamiento, tal y como se muestra en el punto 4.1. Las pruebas de actividad catalítica se realizaron de acuerdo a la descripción en el punto 3.2. Como nota adicional, en las secciones de resultados y discusión, se pueden mencionar como serie, al conjunto del catalizador fresco y a sus pares hidrotratados.

3.4. Caracterización de catalizadores

3.4.1. Análisis químico elemental por espectroscopía de emisión atómica con acoplamiento de plasma inducido (ICP)

La masa de cada elemento del catalizador se determinó mediante un análisis químico elemental por acoplamiento de plasma inducido (ICP, por sus siglas en inglés) usando un espectrómetro de emisión *Varian Liberty 110*. La presión y temperatura del plasma de argón fueron de 150 KPa y de 1500 °C, respectivamente. Las muestras se inyectaron con una velocidad de 25 rpm con un tiempo de estabilización de 15 s, un tiempo de análisis de 10 s y un tiempo de limpieza de tubería entre análisis de 30 s.

Previo al análisis por ICP, se pesaron aproximadamente 50 mg para cada muestra, las cuales se digirieron por 24 h con 2 mL de HNO_3 y 1 mL de HCl y posteriormente se aforaron a 40 mL con ácido bórico dejándolas reposar por 10 h más. La Tabla 11 del Apéndice A muestra el contenido másico de cada elemento de los catalizadores determinado como resultado de las mediciones por ICP.

3.4.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Los espectros de FTIR se obtuvieron en un equipo *Bruker Tensor 27*. Las muestras se presurizaron hasta formar pastillas delgadas. Las pastillas se colocaron en una celda de vidrio adaptada al equipo de medición. Posteriormente, se hizo vacío y se calentó a 150 °C por 3 h. Después de este pretratamiento, se midió un espectro en condiciones

de vacío y a temperatura ambiente como referencia. El NO, se dejó entrar variando la presión de 7 a 42 torr y se obtuvo un espectro cada 7 torr. A estos espectros se les substrajo el espectro de referencia.

3.4.3. Desorción de gases a temperatura programada

3.4.3.1. Desorción de NH₃ (NH₃-TPD)

Los estudios de desorción de amoníaco a temperatura programada, TPD por sus siglas en inglés (NH₃-TPD), se realizaron en un equipo *ChemBet* con un detector de conductividad térmica integrado. Se colocaron 50 mg de masa de catalizador en el reactor y se pretrataron con un flujo de 100 mL/min de He, de temperatura ambiente hasta 350 °C por 2 h. Esto con la finalidad de eliminar compuestos orgánicos y agua de la superficie del catalizador. Después de esto, se hizo pasar un flujo de 100 mL/min de NH₃ por 30 min a una temperatura de 100 °C. Luego se purgó el gas (NH₃), haciendo pasar una corriente de 100 mL/min de He. El proceso de desorción de NH₃ se llevó a cabo pasando un flujo de 150 mL/min de He de 100 hasta 500 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

3.4.3.2. Desorción de NO (NO-TPD)

Los estudios de desorción a temperatura programada de NO, se realizaron en un equipo hecho en casa, adaptado con un medidor de NO, *ZAI gas analyzer*. Se introdujeron 50 mg de catalizador a un reactor de cuarzo en forma de "U" y éste se colocó en el horno eléctrico. Primeramente se limpió y secó el catalizador con una corriente de 50 mL/min de N₂ incrementando la temperatura de 5°C/min de temperatura ambiente a 550 °C. Para la adsorción del NO, se pasó una corriente de 50 mL/min de una mezcla con 2400 ppm de NO y el resto de N₂ por una hora a temperatura ambiente. La desorción de NO se llevó a cabo, pasando una corriente de 50 mL/min de N₂ variando la temperatura con una velocidad de 5 °C/min de temperatura ambiente a 500 °C.

3.4.4. Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS)

Se usó un espectrofotómetro *SPECS*, con una presión base de 10^{-9} torr. La fuente de rayos X usada fue de 110 W de un ánodo de Al con una energía de 1486.71 eV. El área de los picos se determinó mediante un programa computacional. En los casos que la relación de señal-ruido era muy pequeña, el espectro se suavizó mediante la ecuación de Savitzky-Golay, considerando un coeficiente de correlación de R^2 siempre mayor a 0.97. La línea base se calculó substrayendo el ruido de fondo mediante el método de Shirley. La relación entre las concentraciones atómicas relativas (RAC, por sus siglas en inglés) se calcularon a partir de las áreas de los picos normalizadas usando su correspondiente factor de sensibilidad atómica (Scofield, 1976; Vulli y Starke, 1977; Corma *et al.*, 1997) mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{I_{pe_{M1}}}{I_{pe_{M2}}} = \frac{I_{M1}\sigma_{M2}\lambda_{M2}(E_{K_{M1}})^{1/2}}{I_{M2}\sigma_{M1}\lambda_{M1}(E_{K_{M2}})^{1/2}} \quad (11)$$

donde I_{M1} es el area de cierto pico de XPS del metal 1 ó 2, σ es la sección transversal de la fotoemisión, obtenida de Scofield (1976), $\lambda_{(E_K)}$ es el camino libre medio del fotoelectrón a la energía cinética (E_K) el cual se obtuvo de la función de intensidad o brillantez de Vulli y Starke (1977). Los resultados se muestran en la Tabla 7.

3.4.5. Adsorción de N_2 para determinación de parámetros texturales

Los parámetros texturales se midieron mediante adsorción de nitrógeno con el equipo *Micromeritics Vacprep 061*. Primeramente, las muestras se desgasificaron a una temperatura de 300 °C por 5 h en el equipo *Micromeritics Tristar II*. Posteriormente, la adsorción-desorción del nitrógeno se realizó inyectando N_2 a -196 °C. Para la obtención del área superficial se usó la ecuación BET y el método *t-plot* con la finalidad de obtener el volumen de los microporos.

3.4.6. Reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible (UV-Vis)

Las especies de cobre se determinaron por reflectancia difusa de ultravioleta-visible (UV-Vis) usando un equipo *Avantes MH500*. Se realizó un barrido de 800 a 200 nm y se

registraron los espectros correspondientes. Los espectros fueron graficados usando la función de absorbancia Kubelka-Munk.

3.4.7. Difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés)

Los patrones de difracción de rayos X se colectaron mediante un difractómetro Philips X'Pert usando una fuente de radiación Cu $\kappa\alpha$ con $\lambda = 0.15406$ nm y 2θ de 5 a 60°, incrementando en 0.02°s^{-1} la velocidad de paso angular.

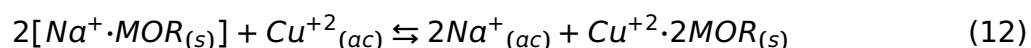
3.4.8. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las micrografías de los catalizadores frescos e hidrotratados, se obtuvieron con un equipo *JEOL JEM-2100 F* con un voltaje de aceleración de 200 kV.

Capítulo 4. Resultados y discusión

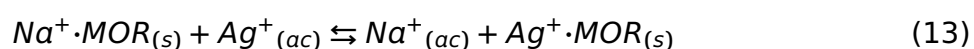
4.1. Composición elemental de los catalizadores

El cobre catiónico es muy lábil a los sitios de intercambio de la mordenita. Se esperaba que el contenido metálico real en los catalizadores preparados, fuera lo más parecido posible al contenido teórico de cobre vislumbrado en el punto 3.1. Para saber si los contenidos reales y teóricos son parecidos se determinó la concentración de cobre en los catalizadores. El cálculo de la concentración de los elementos en el catalizador, obtenido a partir de los datos del análisis por ICP, se muestra en el Apéndice A. La concentración del cobre y la plata resultantes, para los catalizadores sintetizados por intercambio iónico sucesivo por microondas según el punto 3.1, se muestra en la Tabla 3. La identificación de los catalizadores se relaciona a las concentraciones másicas (% m) del cobre y la plata. De esta forma podemos asumir, que se realizó el intercambio iónico, entre los cationes de las soluciones de síntesis y los cationes de la mordenita. Es sabido, que el cobre en disolución guarda un estado de oxidación de Cu^{+2} , por lo tanto, el intercambio entre el cobre y sodio se puede representar de la siguiente manera:



De acuerdo a la reacción de la Ec.(12), en el intercambio iónico se logró colocar al Cu^{+2} en la matriz de la zeolita, mediante la sustitución de los cationes de Na^{+1} . Durante la síntesis, el pH de la disolución de intercambio no supera el valor de 7 unidades, lo cual favoreció la presencia de cobre catiónico en la disolución de intercambio. La base de tal afirmación es el diagrama de especiación del cobre mostrado en la Figura 1, realizado con el programa computacional MEDUSA®.

En el caso del catalizador monometálico de plata el proceso de intercambio es algo similar al monometálico de cobre y la ecuación puede representarse como en la Ec.(13).



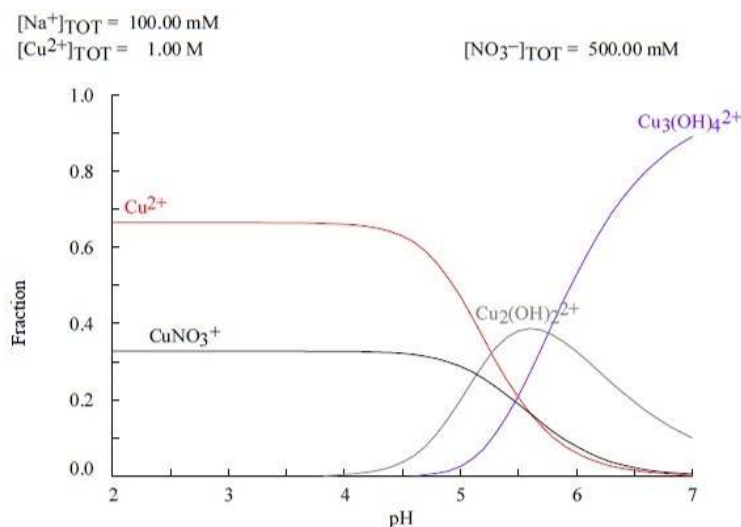
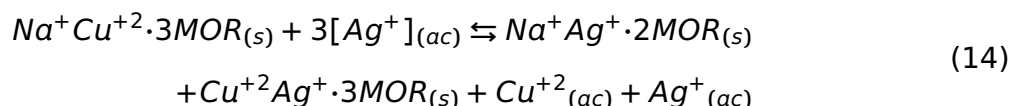


Figura 1. Diagrama de especiación del cobre obtenido del programa MEDUSA, de la simulación de una disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, representando la fracción molar de las especies químicas de este elemento en función del pH

Es importante verificar que el grado de intercambio de cationes, puede depender de la concentración de la disolución precursora de cobre. Schreier *et al.* (2005) encontraron que el intercambio entre especies catiónicas contenidas en zeolitas puede darse por un simple intercambio iónico o por adsorción de especies metálicas por una fuerza electrostática. La adsorción de iones, se da en zeolitas poco ácidas o con un número muy limitado de $[\text{AlSiO}]^{-1}$, también denominados sitios de anclaje. En el caso de la MOR en estudio, se tiene un número moderado de sitios de anclaje por lo que se podrían presentar ambos mecanismos de incorporación de cationes. Aun así según Schreier *et al.* (2005) las zeolitas con un número limitado de sitios de anclaje, podrían presentar un exceso de cationes.

En el caso de los catalizadores bimetálicos, obtenidos por intercambio iónico sucesivo del catalizador monometálico de Cu con disoluciones de Ag^{+1} (Ver punto 3.1), el intercambio de la plata puede ocurrir tanto con los cationes Cu^{+2} (Ec.(14)) tanto como con iones Na^+ remanentes que no fueron reemplazados en el primer intercambio con cobre. No obstante, es importante puntualizar que esta incorporación de la plata a la zeolita se realiza principalmente por un intercambio parcial con los cationes Cu^{+2} del catalizador monometálico (Ec. (14)).



De acuerdo a la Tabla 3, la incorporación de cobre y de plata en los catalizadores, es casi la esperada (porcentaje nominal) con excepción del catalizador Cu(1.5)Ag(1.5) el cual perdió algo de cobre durante el sucesivo interambio iónico de la plata. El contenido metálico, tanto de la plata como del cobre en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) es ligeramente más bajo que el contenido nominal. Ya que la plata fue el segundo ión intercambiado, es probable que la mayoría del Na^{+1} haya sido reemplazado con los iones de Ag^{+1} y la Ec.(13) representaría bien este caso. Esto no se observa en el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5) donde es claro que se dio un intercambio iónico entre el cobre y la plata lo que concuerda con lo representado por la Ec.(14).

Tabla 3. Contenido metálico de los catalizadores determinado por ICP

Muestras preparadas	Porcentaje teórico / %m		Porcentaje real / % m		Nombre asignado al catalizador
	Cu	Ag	Cu	Ag	
1	2.6	SSP	2.0	–	Cu(2.0)
2	2.6	0.7	2.4	0.5	Cu(2.4)Ag(0.5)
3	2.6	2.9	1.5	1.5	Cu(1.5)Ag(1.5)
4	–	2.0	–	2.0	Ag(2.0)

Cabe mencionar que una vez realizados los hidrotratamientos a los catalizadores, su nomenclatura cambió, agregando el número que representa las horas de hidrotratamiento. Por ejemplo, el catalizador Cu(2.0) fresco, hidrotratado por 5 h, cambió a Cu(2.0)-5, así también al que fue tratado por 12 h, quedó como Cu(2.0)-12.

4.2. Actividad catalítica en la conversión de NO de catalizadores frescos e hidrotratados

4.2.1. Efecto de la plata en los catalizadores sintetizados por intercambio iónico sucesivo

La conversión de NO en función de la temperatura, para los diferentes catalizadores estudiados, se presenta en la Figura 2. Los resultados del soporte de MOR y el cataliza-

dor Ag(2.0) se añadieron a la Figura 2(a) para contrastar su poca actividad catalítica, comparada con la actividad catalítica del catalizador monometálico de cobre y de los catalizadores bimetalicos. En el catalizador Cu(2.0) se presenta un hombro a 325 °C con aproximadamente el 34 % de conversión de NO. Posteriormente a 450 °C el catalizador Cu(2.0) alcanza una máxima conversión de NO de 60 % que después decrece a 55 % a 500 °C. Después de los hidrotratamientos, la conversión de NO decrece incluso mucho más, para los catalizadores Cu(2.0)-5 y Cu(2.0)-12 (Figura 2(a)). En el caso del catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) también se observó un hombro pero a una temperatura ligeramente superior (330 °C) y con una conversión de NO cerca de un 50 %, la cual es también superior a la del hombro observado en los catalizadores monometálicos de cobre. La formación de este hombro, al igual que en el catalizador monometálico, podría deberse a la existencia de dos sitios activos distintos como lo han sugerido otros autores (Margitfalvi *et al.*, 2002). Posterior a esto, la conversión de NO se incrementa hasta alcanzar un máximo de 63 % a 425 °C, para después decaer, a un ritmo similar al del catalizador Cu(2.0). La conversión de Cu(2.4)Ag(0.5)-5 es casi del mismo grado que la de su similar fresco; incluso a temperaturas altas (> 350 °C) mantiene la conversión de NO alrededor de un 60 % (Figura 2(b)).

Contrariamente, el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5) no presenta hombro alguno, lo que sugiere una mayor homogeneidad de los sitios activos para la conversión de NO (Figura 2(c)). De los catalizadores estudiados, el Cu(1.5)Ag(1.5) tiene la mayor conversión de NO (67 %) lograda a $\approx$ 400 °C (Figura 2(c)). Posterior al hidrotratamiento, el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5) disminuye su conversión de NO, pero aún se mantiene superior al monometálico de cobre hidrotratado a 5 y 12 h.

A modo general se observa que la conversión de NO es mayor en los catalizadores bimetalicos que en el monometálico de cobre. Esto demuestra el efecto positivo de la plata en la reducción del NO usando catalizadores Cu-Ag soportados en mordenita. Sin embargo, la conversión de NO a bajas temperaturas, es más evidente cuando la concentración de la plata es menor al 1.5 % en peso de plata. Por tal motivo la relación Cu/Ag juega un papel importante.

El decremento en la conversión de NO a temperaturas altas, detectada en los 3 catalizadores, podría ser atribuida a la competencia por los sitios activos entre el NO y el C₃H₆ (Corma *et al.*, 1997, 1998). Las pérdidas en la actividad de los catalizadores

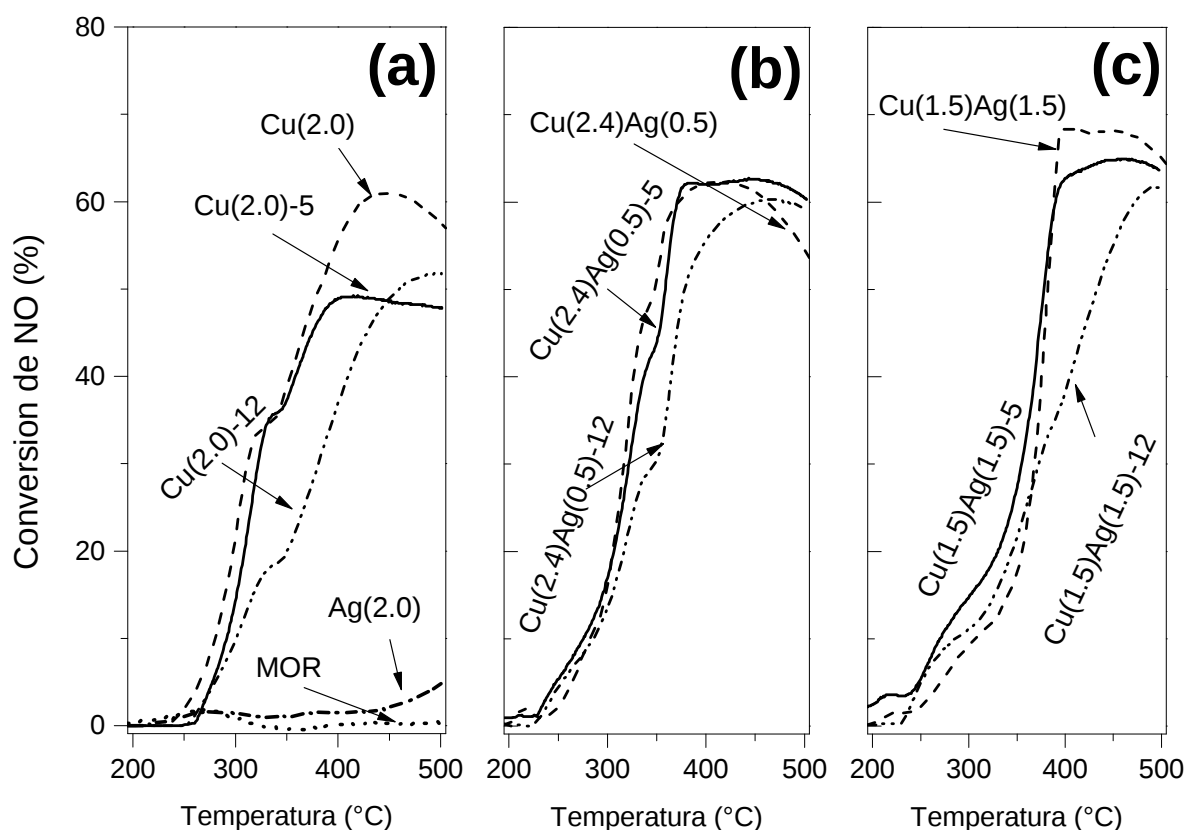


Figura 2. Conversión de NO de los catalizadores frescos e hidrotratados (a) Ag(2.0) (guión punto), MOR (punteada), Cu(2.0) (guión), Cu(2.0)-5 (línea continua), Cu(2.0)-12 (guión doble punto), (b) Cu(2.4)Ag(0.5) (guión), Cu(2.4)Ag(0.5)-5 (línea continua), Cu(2.4)Ag(0.5)-12 (guión doble punto) y (c) Cu(1.5)Ag(1.5) (guión), Cu(1.5)Ag(1.5)-5 (línea continua), Cu(1.5)Ag(1.5)-12 (guión doble punto).

después de ser hidrotratados podrían estar relacionadas con una disminución de las especies catiónicas de cobre, por formación de oxi-hidróxidos de cobre (Groothaert *et al.*, 2003).

4.2.2. Análisis del consumo de CO y C_3H_6 y formación de CO_2 en la actividad catalítica

4.2.2.1. Consumo de CO

Es posible relacionar la cantidad de moles de CO a la salida del reactor con los sitios del catalizador afines a éste. Bajo este argumento los moles de CO a la salida del reactor, indican que el catalizador no presenta sitios en donde se pudo haber adsorbido y reaccionado. En la Figura 3, se muestra la cantidad de moles de CO que salieron

del reactor, para los catalizadores frescos e hidrotratados. Al comparar los moles de CO a la entrada y salida del reactor, prácticamente no hay cambio en el intervalo del inicio de la reacción hasta unos 350 °C. En los 3 catalizadores Cu(2.0), Cu(2.4)Ag(0.5) y Cu(1.5)Ag(1.5) el consumo de CO comienza entre 350 y 400 °C, donde se aprecia un decaimiento. En la Figura 3(a), se observa un menor consumo de CO en los catalizadores Cu(2.0) y Cu(2.0)-12. Esto nos permite asumir que en este caso, el CO no participa en gran medida en la reacción, tanto para la reducción del NO como en la producción de CO₂ debido a su propia oxidación, como sí lo hace en el catalizador Cu(2.0)-5. También puede afirmarse que los sitios activos para el catalizador Cu(2.0)-5 se modifican con respecto a su par fresco. Sin embargo, para el catalizador Cu(2.0)-12 con un hidrotratamiento más prolongado, éstos llegan a perder actividad para convertir al CO. Por tal motivo, la cantidad de moles de CO en la salida, es mayor en el Cu(2.0)-12 que en el Cu(2.0).

El catalizador Cu(2.4)Ag(0.5), tanto fresco como sus pares hidrotratados, parecen consumir casi la misma cantidad de CO y además se consume casi totalmente (Figura 3(b)). Esto indica que los sitios activos de estos catalizadores se conservan mejor que en el catalizador monometálico, aunque se observa una ligera pérdida de actividad en estos sitios para el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5)-12.

Los catalizadores Cu(1.5)Ag(1.5) y Cu(1.5)Ag(1.5)-5 presentan un consumo de CO muy similar, aunque éste último parece ser más afín al CO que el primero ya que adsorbe más CO para oxidarlo a CO₂ (Figura 3(c)). Sin embargo, este catalizador se distinguió del resto debido a que las temperaturas a las cuales comienza a reaccionar el CO son mayores. No obstante, un hidrotratamiento de 12 h hace evidente la disminución en la actividad para que el CO reaccione en los catalizadores. Esto debido a que el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5)-12 es el que presenta mayor concentración de CO y por lo tanto es el menos activo para oxidarlo (Figura 3(c)).

Se deduce entonces que una concentración de CO de salida más alta, como en los casos de los catalizadores Cu(2.0), Cu(2.0)-12, Cu(1.5)Ag(1.5) y Cu(1.5)Ag(1.5)-12 implica una disminución en la conversión de NO por una probable oxidación del C₃H₆. Esto también es importante, ya que en tal caso, se asume que el CO no participa en la reacción de reducción de NO y por lo tanto se oxida directamente a CO₂ por reacción con el O₂. La diferencia entre la cantidad de moles totales de CO₂ y la producida por

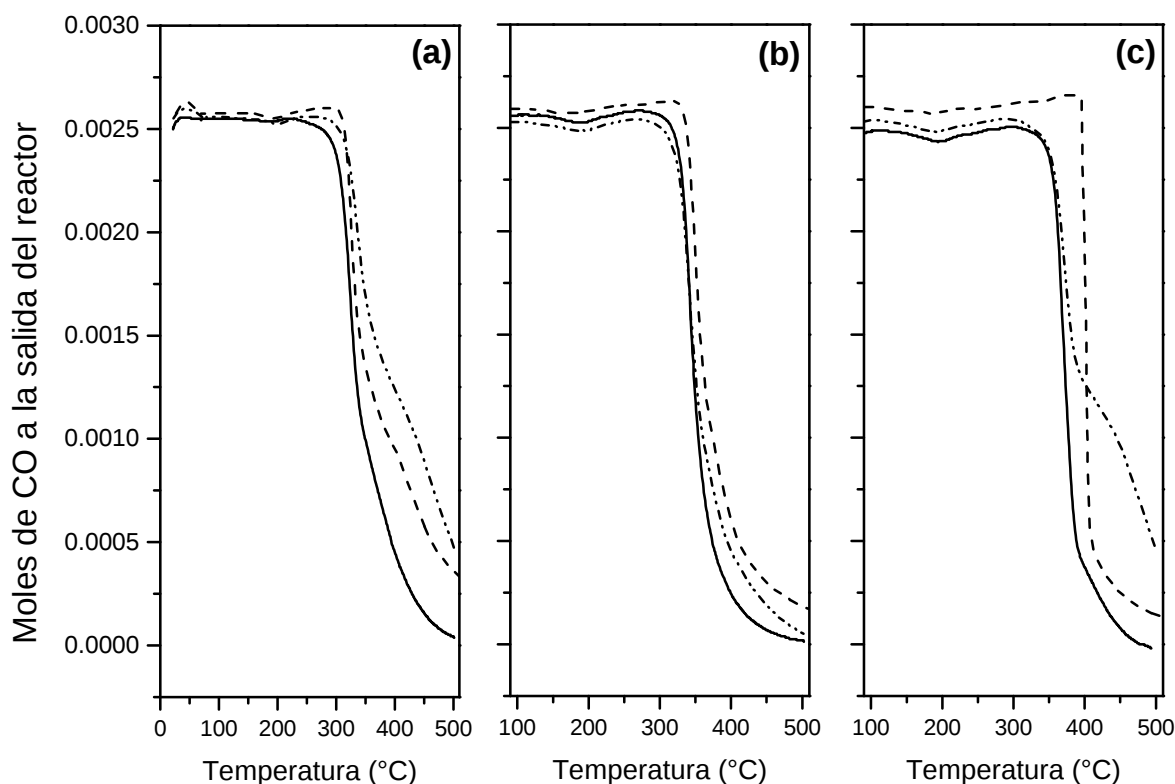


Figura 3. Moles de CO registrados a la salida del reactor, por el equipo de medición. Los catalizadores frescos e hidrotratados son a) Cu(2.0) (guión), Cu(2.0)-5 (línea continua), Cu(2.0)-12 (guión doble punto), (b) Cu(2.4)Ag(0.5) (guión), Cu(2.4)Ag(0.5)-5 (línea continua), Cu(2.4)Ag(0.5)-12 (guión doble punto) y (c) Cu(1.5)Ag(1.5) (guión), Cu(1.5)Ag(1.5)-5 (línea continua), Cu(1.5) Ag(1.5)-12 (guión doble punto).

la oxidación del CO, se debe a la oxidación del C_3H_6 .

4.2.2.2. Consumo del propeno

El equipo usado para medir la concentración de gases a la salida del reactor (Ver punto 3.2) no detecta al gas C_3H_6 . Por tal motivo, se calcularon los moles de C_3H_6 que se oxidaron a CO_2 (Apéndice B) y en la Figura 4 se muestran los resultados de estos cálculos para las muestras frescas e hidrotratadas. En general, hay una tendencia similar en cuanto a las formas o caminos de la conversión de NO y la desaparición del CO (Figuras 2 y 3, respectivamente). El aumento en la oxidación del C_3H_6 indica que los sitios activos ahora también compiten con la conversión de NO. En la Figura 2, se observa una caída en la conversión de NO tanto para los catalizadores Cu(2.0) y

Cu(2.0)-12, la cual se relaciona con la competencia por los sitios activos entre el NO y el C_3H_6 .

La relación que guardan los moles de C_3H_6 que se oxidan a CO_2 con los sitios activos, nos proporciona información de los posibles cambios de éstos. En el caso del catalizador Cu(2.0)-5 la cantidad de moles de C_3H_6 que se oxidan, es mayor que en el catalizador Cu(2.0) y Cu(2.0)-12 (Figura 4(a)). El aumento de la cantidad de moles de C_3H_6 que se oxidan, visto en el catalizador Cu(2.0)-5 aunado con la disminución en la conversión de NO con respecto al catalizador Cu(2.0) sugiere un cambio en los sitios activos que ahora son más propensos a la oxidación del C_3H_6 . En el catalizador Cu(2.0)-12 parece recobrar una configuración química casi similar a la que se tenía en el catalizador Cu(2.0) aunque notablemente degradado quizá en cantidad de sitios activos. Existe una relación estrecha en el número de sitios y las horas de hidrotratamiento que comprueban lo anterior, ya que en el caso de Cu(2.0) tiene más sitios ácidos que el catalizador Cu(2.0)-12, pero éste último, tiene más que el catalizador Cu(2.0)-5. Por lo tanto, la oxidación de C_3H_6 de la serie de catalizadores del Cu(2.0) parece tomar un rumbo cíclico en cuanto a la transformación de los sitios activos (Figura 4(a)).

La oxidación de C_3H_6 en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) también aumenta cuando es hidrotratado Cu(2.4)Ag(0.5)-5 y después disminuye moderadamente para el Cu(2.4)Ag(0.5)-12 (Figura 4(b)). No obstante, la cantidad de moles de C_3H_6 oxidados es ligeramente mayor que en los catalizadores Cu(2.0) y Cu(1.5)Ag(1.5) y sus pares hidrotratados. Podemos asumir entonces, que los sitios activos en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) y sus pares, se conservan tanto para la conversión de NO, como para la oxidación del C_3H_6 . Es muy probable que la plata en este catalizador, ayude a preservar los sitios de oxidación del C_3H_6 aun después de los hidrotratamientos, además de conservar los sitios de conversión de NO tal y como se se observó en la Figura 2. Esta es la causa por la cual el C_3H_6 no entra en competencia con el NO por los sitios en los catalizadores y la conversión de NO no cae tan abruptamente en los catalizadores Cu(2.4)Ag(0.5)-5 y Cu(2.4)Ag(0.5)-12.

El catalizador Cu(1.5)Ag(1.5) también sigue la misma forma de conversión de NO, sin embargo la cantidad de moles de C_3H_6 oxidados, es menor que los que se presentan en las series de los catalizadores Cu(2.0) y Cu(2.4)Ag(0.5) (Figura 4(c)). Esto

sugiere, que en este trabajo, el cobre no solo fue más activo para la reducción de NO, sino que también fue más activo para la oxidación de C_3H_6 ya que el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5) presenta la mayor cantidad de plata y la menor cantidad de cobre de todos. También se puede destacar que ahora los sitios para la oxidación del C_3H_6 disminuyen de acuerdo al tiempo de hidrotratamiento, contrario a los catalizadores Cu(2.0) u Cu(2.4)Ag(0.5). Existe la posibilidad, de que debido a la cantidad de plata y los hidrotratamientos, el número de sitios disponibles, haya disminuido por un efecto del decremento en el área superficial y de los microporos.

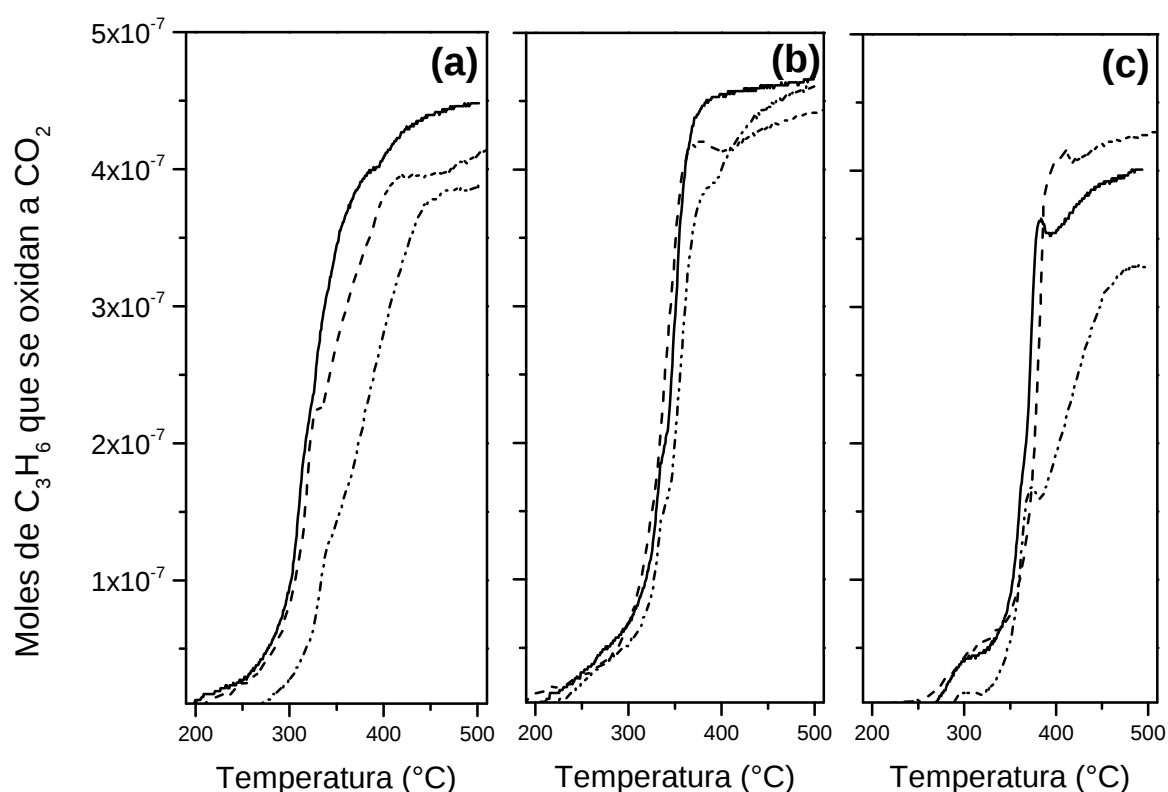


Figura 4. Moles de C_3H_6 que reaccionan y se oxidan de los catalizadores frescos e hidrotratados (a) Cu(2.0) (guión), Cu(2.0)-5 (línea continua), Cu(2.0)-12 (guión doble punto), (b) Cu(2.4)Ag(0.5) (guión), Cu(2.4)Ag(0.5)-5 (línea continua), Cu(2.4)Ag(0.5)-12 (guión doble punto) y (c) Cu(1.5)Ag(1.5) (guión), Cu(1.5)Ag(1.5)-5 (línea continua), Cu(1.5)Ag(1.5)-12 (guión doble punto).

En general, se puede afirmar que para los catalizadores hidrotratados, los sitios disponibles para la reducción de NO disminuyen y para la oxidación de C_3H_6 aumentan para los catalizadores hidrotratados a 5 h y luego disminuyen para los catalizadores hidrotratados a 12 h. Así mismo, aunque el NO y el C_3H_6 compiten por los sitios activos

en los catalizadores, los moles de C_3H_6 no llegan a oxidarse por completo y siguen participando en la reducción de NO.

4.2.2.3. Moles de CO_2 producidos

En la Figura 5 se muestra la cantidad de moles totales de CO_2 registrados a la salida del reactor, tanto para los catalizadores frescos como hidrotratados. De manera general, puede observarse una tendencia similar a la de la cantidad de moles de CO a la salida del reactor (Figura 3). De hecho, puede asumirse que la mayor parte de los moles de CO_2 registrados corresponden a la oxidación del CO, ya que de éste último se tiene una mayor concentración en la alimentación (0.4 %vol.). Esto quiere decir, que los catalizadores tienden a ser más activos, para la oxidación del CO que para la oxidación del C_3H_6 , lo cual es muy conveniente ya que se requiere del C_3H_6 como agente reductor para que se complete la conversión de NO.

Los sitios de conversión o de formación a CO_2 en la serie de Cu(2.4)Ag(0.5), se conservan ya que no se observan cambios drásticos en cuanto a la variación de los moles de salida (Figura 5(b)). En las series de los catalizadores Cu(2.0) y Cu(1.5)Ag(1.5) se tienen variaciones considerables en cuanto a la cantidad de moles de CO_2 a la salida del reactor (Figura 5(a) y (b)). Podemos deducir con esto, que la relación Cu/Ag juega un papel primordial no solo en la conversión de NO, sino en la oxidación de CO. Aunque en este trabajo la plata por sí sola no presenta conversión para el NO (Figura 2) ni para la formación de CO_2 (Figura 5(a)), se ha encontrado que bajo ciertos soportes como los fosfatos, la plata puede ser activa para la conversión de NO (Huang *et al.*, 2012), aunque con soportes porosos como las zeolitas, la plata puede adsorber tanto CO como NO (Akolekar y Bhargava, 2000).

4.3. Parámetros texturales

Para descartar una disminución en la conversión de NO por pérdida de área superficial, se realizaron estudios de los parámetros texturales. Una disminución en el área superficial del catalizador pudo haber ocurrido por la incorporación de los metales y/o los hidrotratamientos. La Tabla 4 muestra los parámetros texturales de la mordenita usada como soporte y de los catalizadores. Aquí hay que destacar dos aspectos. Por un

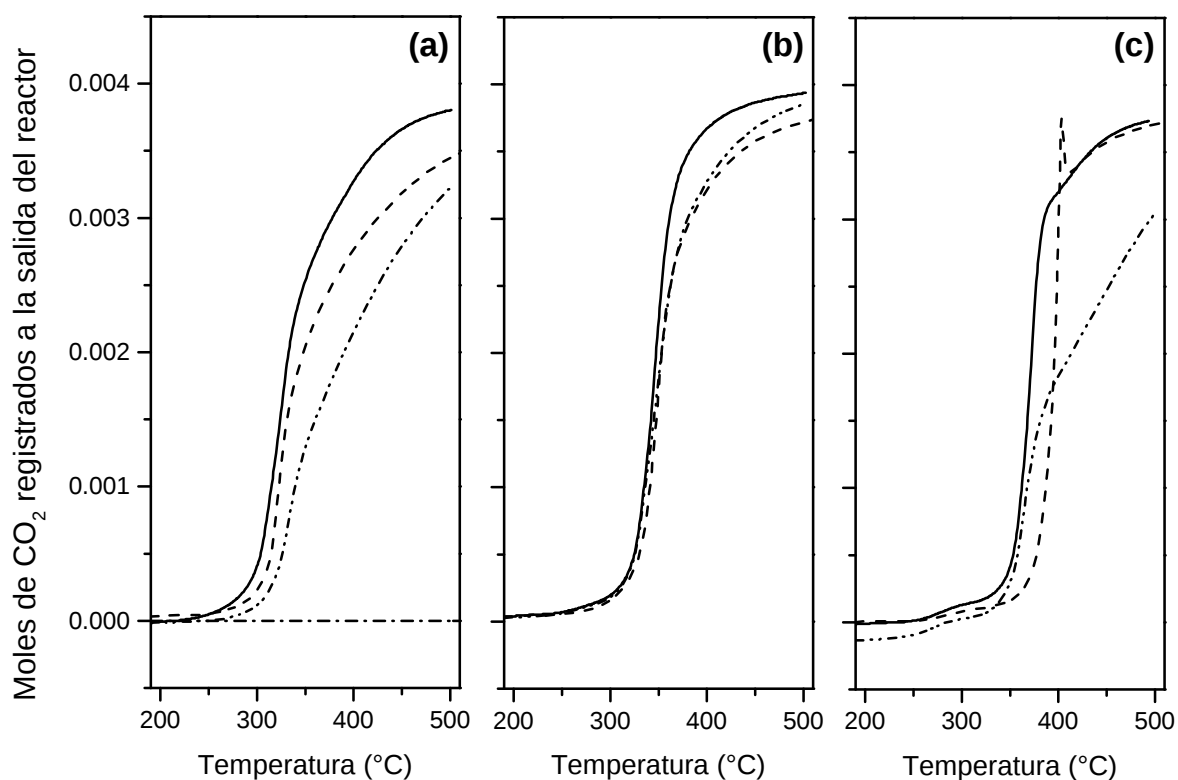


Figura 5. Moles totales de CO_2 producidos durante la reacción catalítica para los catalizadores frescos e hidrotratados (a) Ag(2.0) (guión punto), Cu(2.0) (guión), Cu(2.0)-5 (línea continua), Cu(2.0)-12 (guión doble punto), (b) Cu(2.4) Ag(0.5) (guión), Cu(2.4)Ag(0.5)-5 (línea continua), Cu(2.4)Ag(0.5)-12 (guión doble punto) y (c) Cu(1.5) Ag(1.5) (guión), Cu(1.5)Ag(1.5)-5 (línea continua), Cu(1.5)Ag(1.5)-12 (guión doble punto).

lado, el diámetro de poro se incrementa en todos los catalizadores, y también el área superficial se incrementó con respecto a la MOR, excepto en el catalizador Ag(2.0), Cu(2.0)-12 y la serie del Cu(1.5)Ag(1.5). Así también se observa un incremento en el área de los microporos y en el volumen de poros, excepto en los mismos catalizadores mencionados además del catalizador Cu(2.0)-5. Estos incrementos se deben a la eliminación de las impurezas durante el proceso de intercambio iónico y también influye la limpieza de los canales de la MOR al momento de hacer el lavado con agua desionizada. Se puede sostener que los incrementos en los parámetros medidos, no afectaría en gran medida, al menos en la difusión de los gases dentro de los poros, ya que los metales se dispersan ampliamente por la superficie de la MOR y también se descartan daños considerables por los hidrotratamientos.

Por otro lado, el decremento en los parámetros medidos, pero sobretodo en la disminución del área de los microporos en los catalizadores Cu(2.0)-5, Cu(2.0)-12 y la serie del Cu(1.5)Ag(1.5), no es significativa como para afectar el desempeño catalítico, como se vió en la conversión de NO de la Figura 2. Por lo tanto, el pobre rendimiento catalítico y la estabilidad química del cobre se debió a cambios relacionados al tipo de sitio activo, como se verá en la sección de caracterizaciones. Esta situación de cambios en el tipo de sitios activos, también se dio en la serie del catalizador Cu(1.5)Ag(1.5), sin embargo estos cambios, influyeron a su vez para la disminución en el diámetro de poro y el área superficial con respecto a la MOR. Ya que los catalizadores hidrotratados de la serie del Cu(1.5)Ag(1.5) presentan una disminución significativa en la conversión de NO esto implica que la plata no contribuye a la estabilidad química del cobre como lo hace para el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) destacando de nuevo la importancia de la relación atómica Cu/Ag. Sin embargo, las especies que aun son activas, en los catalizadores Cu(1.5)Ag(1.5)-5 y Cu(1.5)Ag(1.5)-12 sí pueden verse afectadas parcialmente por una disminución en los parámetros medidos. En este caso es muy probable que haya ocurrido una reducción parcial de los cationes Ag^{+1} formando agregados de especies plata, tal y como se muestra en los análisis XPS (Tabla 7), en los canales de la MOR o en algunas vacancias probablemente presentes en el soporte. Esto afecta el acceso a los canales de la MOR, mediante un bloqueo parcial de éstos. El hecho de que haya sido el tipo de sitio activo el que afecta la estabilidad química del cobre en los catalizadores hidrotratados de la serie de Cu(1.5)Ag(1.5) se ve demostrado gracias a que las nuevas especies metálicas que se forman no son activas para la reducción de NO. Aunque también las especies activas disminuyen en número y estan entonces parcialmente bloqueadas, dificultando el acceso de los gases.

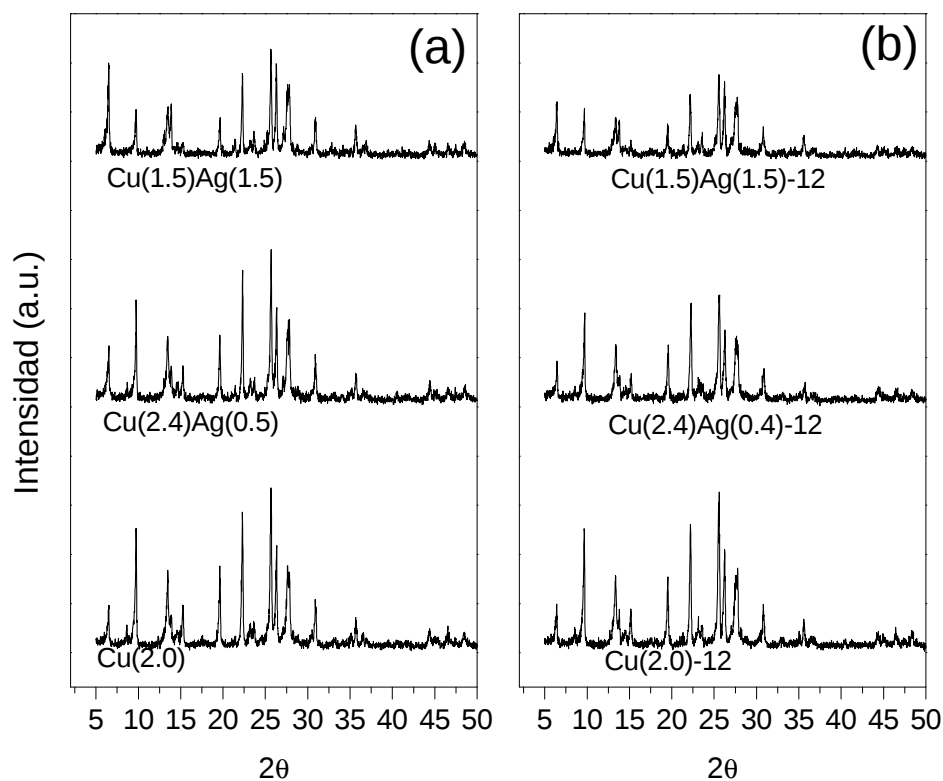
4.4. Difracción de rayos X, (XRD)

La Figura 6, presenta los patrones de difracción de rayos X de las muestras frescas e hidrotratadas. No se observan cambios significativos en los picos de difracción comparando las muestras frescas e hidrotratadas, sino sólo cambios ligeros en las intensidades de los picos de difracción. Esto sugiere que la estructura del soporte de mordenita, no se ve afectada por la radiación del microondas durante la síntesis por intercambio iónico. Además se ha encontrado que las zeolitas, pueden soportar hasta

Tabla 4. Parámetros texturales de los catalizadores de cobre y cobre-plata

	Área superficial BET /(m ² /g)	Diámetro de poro/ Å	Área de microporos/ (m ² /g)	Volumen de microporos/ (cm ³ /g)
MOR13	340	80	320	0.160
Ag(2.0)	303	125	278	0.134
Cu(2.0)	347	122	335	0.161
Cu(2.0)-5	343	136	317	0.152
Cu(2.0)-12	338	134	312	0.150
Cu(2.4)Ag(0.5)	357	136	335	0.161
Cu(2.4)Ag(0.5)-5	372	147	344	0.167
Cu(2.4)Ag(0.5)-12	350	158	323	0.155
Cu(1.5)Ag(1.5)	314	96	284	0.149
Cu(1.5)Ag(1.5)-5	303	145	276	0.134
Cu(1.5)Ag(1.5)-12	313	129	286	0.138

un 10 % de masa de Ag sin que su estructura se vea modificada (González *et al.*, 2011; Yee *et al.*, 2015).

**Figura 6.** Comparación del patrón de difracción de rayos X de los catalizadores (a) frescos e (b) hidro-tratados por 12 h.

4.5. Microscopía electrónica de transmisión

Primeramente se intentó identificar algún cambio en el tamaño de las partículas, realizando un análisis de las micrografías obtenidas por *TEM*, que pudieran dar un indicio sobre la pérdida de la estabilidad química y por lo tanto la disminución en la conversión de NO. En este sentido, el resultado esperado era que una estabilidad química debería de estar ligada a pocos cambios, por ejemplo en el tamaño de partículas, comparando los catalizadores frescos con respecto a los hidrotratados. En otras palabras, si los hidrotratamientos conllevan a cambios significativos en el tamaño de las partículas detectadas, estos cambios se asociarían inmediatamente con el desempeño catalítico. El tamaño promedio de partícula en los catalizadores se muestra en la Figura 7.

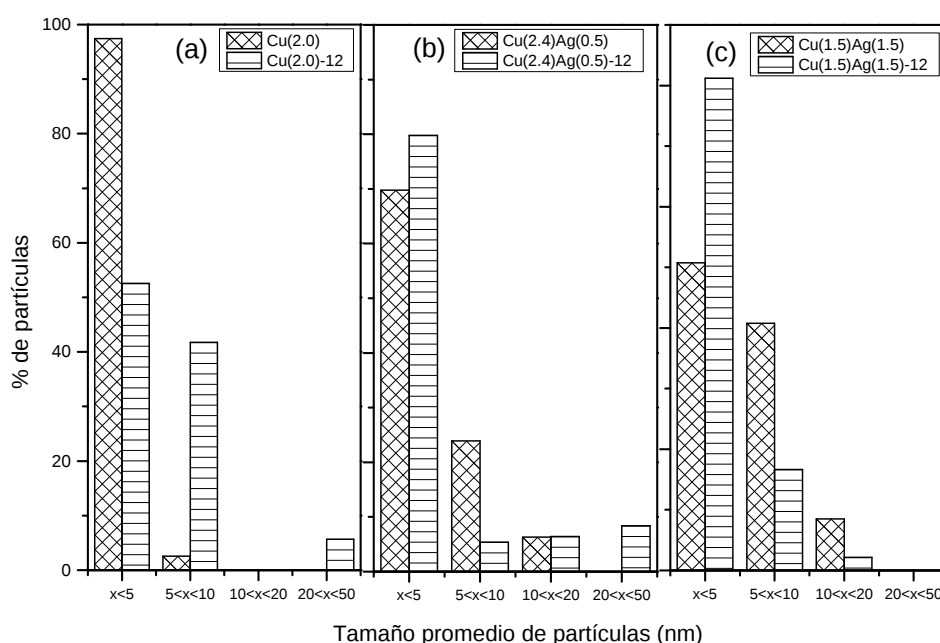


Figura 7. Conteo de partículas detectadas por *TEM*. La variable x es el tamaño de partícula. Se contaron para cada caso, 300 partículas.

En la Figura 8 se muestran las micrografías de los catalizadores Cu(2.0) y Cu(2.0)-12. En el catalizador Cu(2.0) solamente se detectaron partículas menores a 5 nm (Figura 8(a)), mientras que en el catalizador Cu(2.0)-12, las zonas más oscuras de la micrografía, indican que las partículas crecieron (Figura 8(b)). Al contabilizar éstas y otras micrografías se encontró que el catalizador Cu(2.0) en mayor porcentaje presen-

ta, partículas menores a 5 nm. Cuando éste es hidrotratado por 12 h, existe un cambio en el tamaño de partículas, reduciéndose el porcentaje de partículas menores a los 5 nm y aumentando el porcentaje de las partículas entre 5 y 10 nm (Figura 7(a)). Este cambio evidencia un ligero crecimiento de las partículas de cobre, lo cual se asocia con la disminución en la actividad catalítica de conversión de NO, vista en la Figura 2.

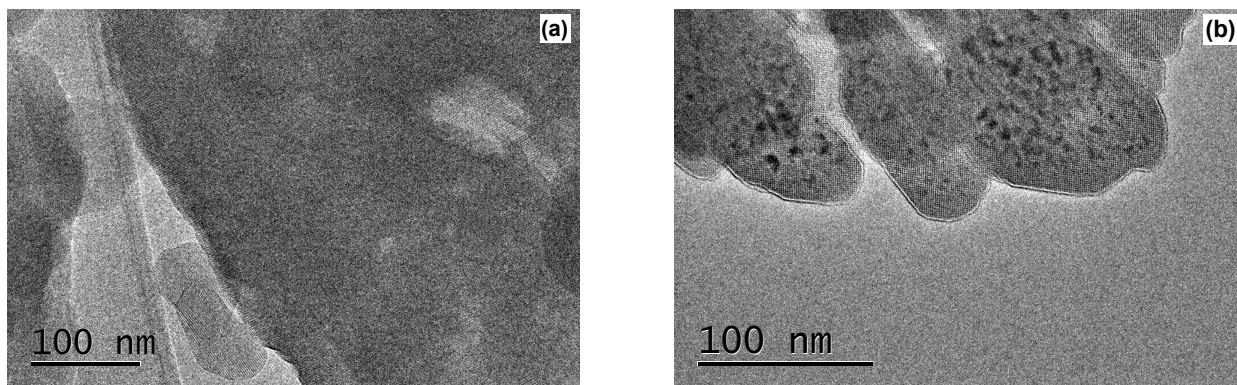


Figura 8. Micrográficas de los catalizadores (a) Cu(2.0) y (b) Cu(2.0)-12. Las zonas y puntos oscuros de cada imagen, representan las partículas.

La Figura 9, presenta las micrográficas de la serie del catalizador Cu(2.4)Ag(0.5). En ellas, se observan pocos cambios en cuanto al tamaño de partículas. En el conteo del tamaño de partículas, el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) presenta también un mayor porcentaje de partículas menores a 5 nm. Ya hidrotratado Cu(2.4)Ag(0.5)-12, no se observa un crecimiento en el tamaño de partículas entre 5 y 10 nm, sino por el contrario, hay un decremento de éstas y además un ligero crecimiento en el porcentaje de partículas menores a 5 nm (Figura 7(b)). Puede decirse que en el caso de la serie del catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) el tamaño de partículas se conserva y esto se relaciona con la estabilidad química de las especies de cobre, las cuales no se aglomeran como en el caso del catalizador monometálico.

Por último, la Figura 10 presenta las micrográficas de los catalizadores Cu(1.5)Ag(1.5) y Cu(1.5)Ag(1.5)-12. El catalizador Cu(1.5)Ag(1.5) presenta un gran número de partículas de tamaño menor a los 5 nm (Figura 10(a)). No obstante, también presenta partículas mayores a los 5 nm. En el Cu(1.5)Ag(1.5)-12 hay un ligero crecimiento en el tamaño de partículas mayores a los 5 nm (Figura 10(b)). En el conteo de partículas para estos catalizadores, el porcentaje de partículas menores a 5 nm, aumentó para el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5)-12 (Figura 7(c)). Sin embargo, el porcentaje de partículas

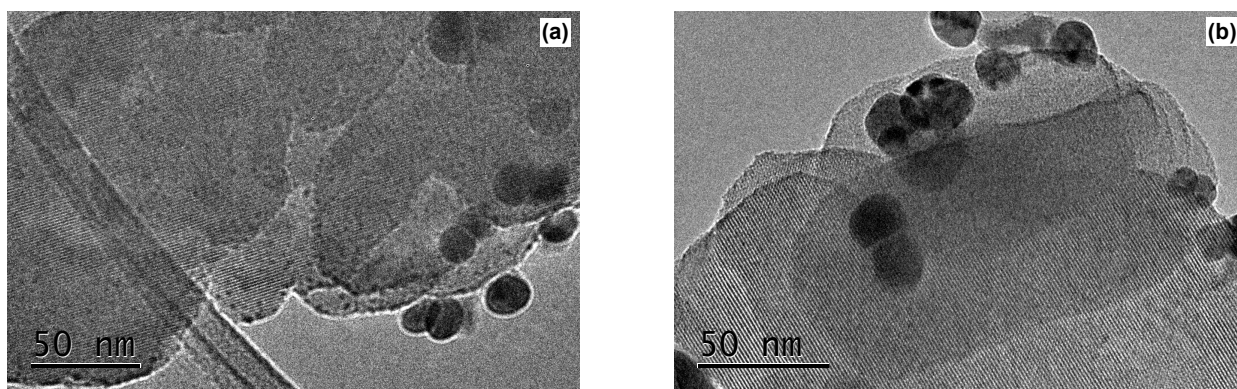


Figura 9. Micrografías de los catalizadores (a) Cu(2.4)Ag(0.5) y (b) Cu(2.4)Ag(0.5)-12. Las zonas y puntos oscuros de cada imagen, representan las partículas.

entre 5 y 10 nm quedó en un 20% aproximadamente. Esto indicaría la caída en la actividad catalítica y en la estabilidad química de las especies de cobre.

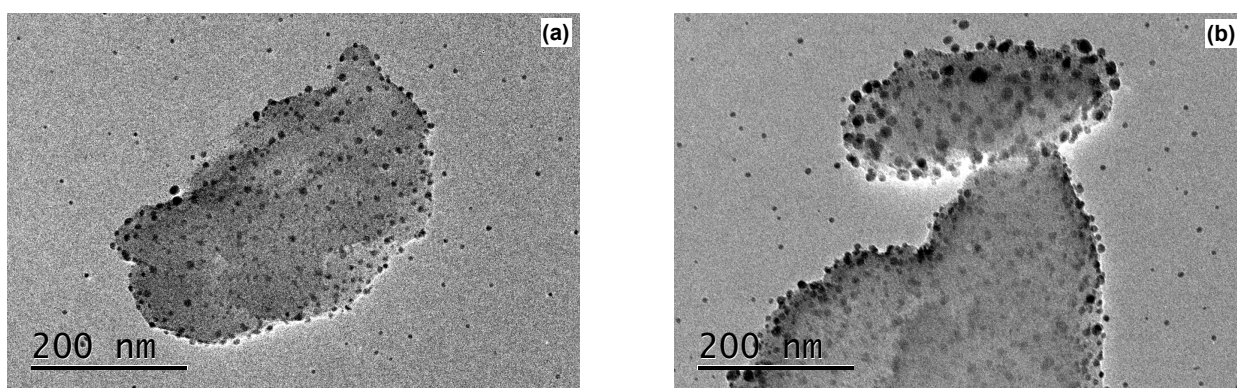


Figura 10. Micrografías de los catalizadores (a) Cu(1.5)Ag(1.5) y (b) Cu(1.5)Ag(1.5)-12. Las zonas y puntos oscuros de cada imagen, representan las partículas.

4.6. Desorción a temperatura programada

4.6.1. Desorción de NH_3 a temperatura programada (NH_3 -TPD)

Con el análisis de desorción a temperatura programada de NH_3 , se investigó la relación que existe, sobre la concentración de los sitios ácidos y la actividad catalítica. Los sitios ácidos en nuestros catalizadores, están compuestos básicamente por los cationes que se encuentran en la superficie del sólido. En este sentido, los sitios ácidos en nuestros catalizadores (ácidos de Lewis), estarían formados principalmente

de cationes como Al^{+3} , Cu^{+1} , Cu^{+2} , además de Ag^{+1} en los catalizadores bimetálicos. Así mismo, la temperatura de desorción del NH_3 en general indica la fuerza con la que se adsorbe esta molécula, lo cual también proporciona información acerca de la capacidad catalítica.

La desorción de NH_3 a temperatura programada se muestra en la Figura 11. La MOR presenta 2 picos de desorción centrados a 221 y 258 °C, atribuidos a sitios de fácil y difícil acceso, respectivamente (Figura 11a). Los sitios ácidos de fácil acceso, podrían estar localizados en los canales más grandes de la mordenita mientras que los sitios de difícil acceso para el NH_3 podrían estar localizados en los canales de menor tamaño. Debido a la disminución en el tamaño de poro en el catalizador Ag(2.0) con respecto a la MOR Tabla 4, la plata podría estar obstruyendo los sitios de acceso para el NH_3 . Si el segundo pico de la MOR se asigna a los canales de menor tamaño en el soporte, entonces la plata presenta sitios de adsorción casi a la misma temperatura que los del segundo pico de la MOR (Figura 11(a)). Por tal motivo, la plata bloquea los canales grandes, pero también algo de ésta, existe en los canales pequeños. Probablemente la plata de los canales pequeños, sea la que esté muy cerca del cobre en los catalizadores bimetálicos formando parte de los sitios activos. Esto se comprueba con la forma de la curva de desorción de NH_3 en el catalizador Ag(2.0) la cual tiene una forma de campana muy simétrica, que indica la débil interacción entre el gas NH_3 y la plata (Figura 11a).

Por otro lado, los catalizadores monometálicos y bimetálicos presentan una ventana más amplia de desorción de NH_3 , evidenciando la gran capacidad y afinidad de adsorción del NH_3 sobre el cobre y sobre cobre-plata (Figura 11(b), (c) y (d)). La desorción del NH_3 en la serie del Cu(2.0) se da a 233, 245 y 220 °C para los catalizadores Cu(2.0)-5, Cu(2.0) y Cu(2.0)-12, respectivamente (Figura 11(b)). Estas temperaturas están ligadas a la energía precisa para adsorber-desorber el NH_3 y de esta manera, los sitios ácidos del catalizador Cu(2.0)-5 desorben el NH_3 a mayor temperatura debido a la fuerte interacción entre el NH_3 y los sitios Brönsted formados probablemente durante el hidrotratamiento (Benaliouche *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2014). Los sitios ácidos en los catalizadores Cu(2.0) y Cu(2.0)-12 aparentemente son más débiles y se observa una caída abrupta en el pico de desorción, lo que indica una débil interacción entre los sitios ácidos y el NH_3 . El catalizador Cu(2.0)-5 presenta un hombro a 304 °C y los

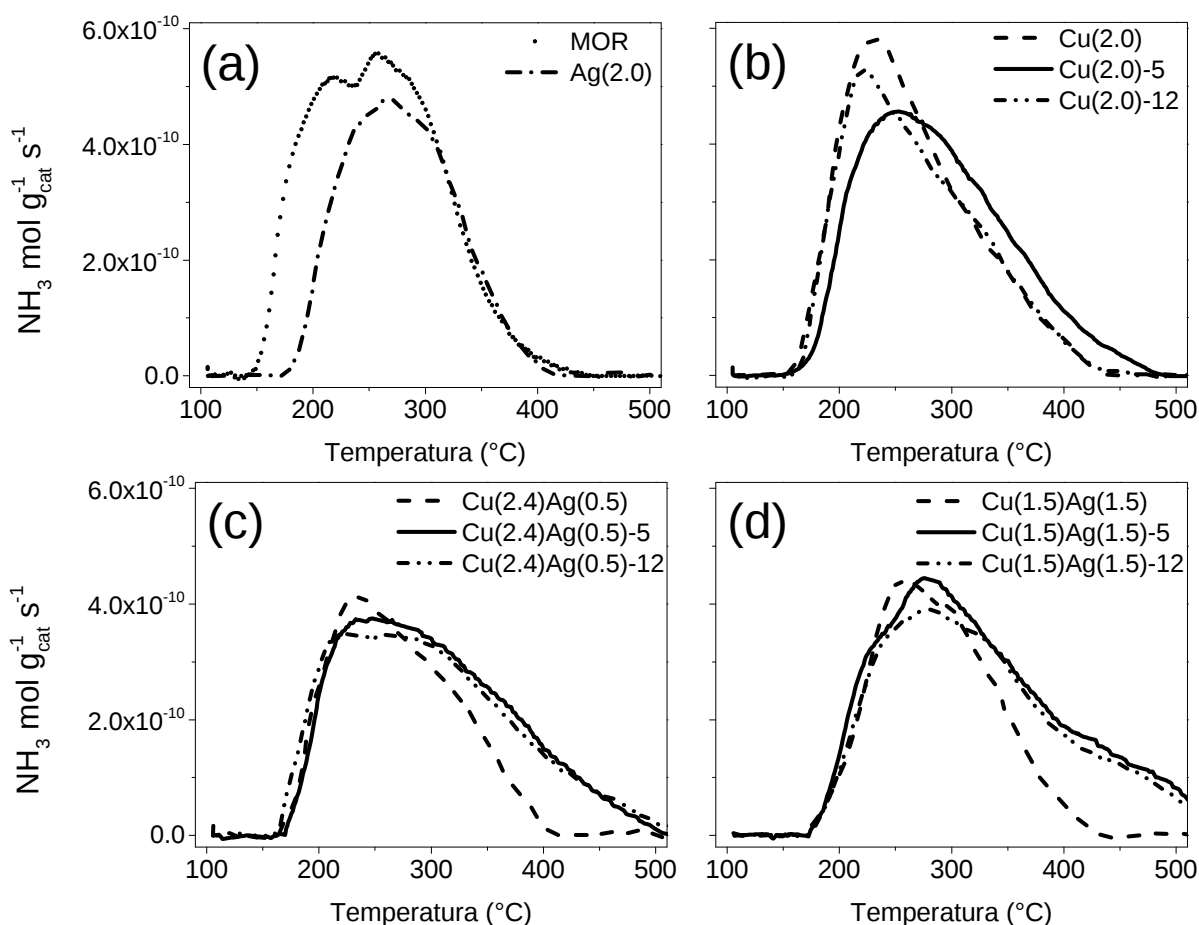


Figura 11. Desorción de NH_3 a temperatura programada de (a) Ag(2.0) (guión punto), MOR (punteada), (b) Cu(2.0) (guión), Cu(2.0)-5 (línea continua), Cu(2.0)-12 (guión doble punto), (c) Cu(2.4)Ag(0.5) (guión), Cu(2.4)Ag(0.5)-5 (línea continua), Cu(2.4)Ag(0.5)-12 (guión doble punto) y (d) Cu(1.5)Ag(1.5) (guión), Cu(1.5)Ag(1.5)-5 (línea continua), Cu(1.5)Ag(1.5)-12 (guión doble punto). Condiciones de medición: 50 mg de masa de catalizador, pretratamiento con un flujo de 100 mL/min por 2 h a 350 °C, después la adsorción de NH_3 con un flujo de 100 mL/min a 100 °C por media hora, seguido de una purga con He por media hora con un mismo flujo a temperatura ambiente. La desorción se realizó de temperatura ambiente a 500 °C con una rapidez de 20 °C/min con un flujo de 100 mL/min de He.

catalizadores Cu(2.0) y Cu(2.0)-12 presentan cada uno un hombro centrado a 315 °C. Estos hombros probablemente también sean sitios Brönsted formados en el hidrotratamiento. Estos sitios ácidos de Brönsted, se pierden cuando se incrementa el tiempo de hidrotratamiento, probablemente mediante la formación de especies de cobre dentro de los canales de la zeolita obstruyéndolos y evitando el acceso al NH_3 . La disminución en el tamaño del área superficial en el catalizador Cu(2.0)-12, con respecto al mismo catalizador fresco (Tabla 4), prueba éste hecho.

La ventana en la temperatura de desorción del NH_3 en los catalizadores Cu(2.4)Ag(0.5) y Cu(1.5)Ag(1.5) tiene una forma similar a la de sus respectivos catalizadores hidrotratados, *i.e.*, la curva de desorción del NH_3 en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) es

muy parecida en la forma y el pico centrado casi a la misma temperatura que la de los catalizadores Cu(2.4)Ag(0.5)-5 y Cu(2.4)Ag(0.5)-12, solamente difieren en intensidad (Figura 11(c)). También aproximadamente a 330 °C, se observa un hombro en el catalizador Cu(2.4) Ag(0.5). Éste, podría estar relacionado con sitios de Lewis formados por las especies de cobre y plata ubicadas en los canales de menor tamaño de la mordenita. Probablemente esto indica que la cantidad de cationes es mucho mayor en la superficie de los catalizadores bimetálicos que en la de los monometálicos. Posterior al hidrotratamiento, se presentan 2 hombros a 339 y 354 °C en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5)-5 y Cu(2.4)Ag(0.5)-12, respectivamente. Estos hombros se presentan a una mayor temperatura, confirmando la fuerte interacción entre el NH_3 y los sitios Lewis Cu^{+2} asociados con el mayor grado de conversión de NO de los catalizadores bimetálicos. Se infiere que los sitios ácidos de Lewis en estos catalizadores, se conservan gracias a la presencia de la plata evitando que se formen sitios ácidos de Brönsted durante los hidrotratamientos. Esta es la razón del decremento en el área de desorción en los catalizadores de la serie Cu(2.4)Ag(0.5) (Tabla 5).

Tabla 5. Moles de NH_3 desorbidos para cada catalizador calculados de las área de los picos de desorción de NH_3 de la Figura 11

Material	Área total de los picos ^a	
	Área	Moles x 10^7
MOR		3.268
Ag(2.0)		3.088
Cu(2.0)		3.751
Cu(2.0)-5		3.670
Cu(2.0)-12		3.511
Cu(2.4)Ag(0.5)		2.777
Cu(2.4)Ag(0.5)-5		3.560
Cu(2.4)Ag(0.5)-12		3.568
Cu(1.5)Ag(1.5)		2.884
Cu(1.5)Ag(1.5)-5		4.177
Cu(1.5)Ag(1.5)-12		1.808

La obstrucción de los microporos, después del hidrotratamiento, es otro probable motivo por la cual se presenta una disminución en el área de los catalizadores bimetálicos hidrotratados, lo cual no permite la interacción entre los sitios ácidos y el NH_3 .

A una temperatura de 425 °C se presenta un hombro en los catalizadores Cu(1.5) Ag(1.5)-5 y Cu(1.5)Ag(1.5)-12 (Figura 11(d)). La aparición de estos hombros no es tan fácil de explicar. Sin embargo, esto podría estar relacionado al incremento del

contenido de cobre en la superficie que hace que la interacción entre el NH_3 y las especies de Cu^{+2} sea más fuerte por lo que la conversión de NO solamente se puede dar a temperaturas altas (por encima de los 380 °C). Esto explica el incremento en el área de desorción de NH_3 mostrada en el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5)-5 (Tabla 5).

Debido a que en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) se tiene una disminución en el número de sitios ácidos, la razón por la que tiene una mayor actividad que el catalizador Cu(2.0) y mayor estabilidad química que la serie del Cu(1.5)Ag(1.5), debe descansar en el tipo de sitios. En otras palabras, los sitios de conversión de NO del catalizador Cu(2.4)Ag(1.5) son más activos que el Cu(2.0) y más estables que los catalizadores Cu(2.0) y Cu(1.5)Ag(1.5), presumiblemente porque son distintos. No obstante, en el caso del catalizador Cu(1.5)Ag(1.5) también el contenido de plata puede jugar un papel importante. En éste, el contenido de plata es mayor y por lo tanto la obstrucción de los canales en la mordenita, por una probable reducción de la plata durante los hidrotratamientos, debe de influir también en el grado de conversión de NO.

4.6.2. Desorción de NO a temperatura programada (NO-TPD)

Con el análisis de NO-TPD, se determinó la cantidad de sitios en donde se puede adsorber el NO. Sobre todo se verificó en primera instancia, que son las especies de cobre las que adsorben el NO y que además, éstas pueden ser modificadas con los hidrotratamientos.

Tal y como se muestra en la Figura 2(a), la baja conversión del NO en la MOR y Ag(2.0) se asocia con la ausencia de adsorción de NO en esta prueba y el catalizador Ag(2.0) solamente desorbe en menor medida comparado con el catalizador Cu(2.0) (Figura 12(a)). Este análisis indica que las especies de cobre son las responsables de la mayor adsorción del NO y por ende mayor actividad como se ha encontrado en otras investigaciones (Shimokawabe *et al.*, 1997).

Las desorciones de NO están compuestas por 2 picos principalmente (Figura 12(a)). El catalizador Cu(2.0) desorbe NO presentando un pico a 120 °C y posteriormente otro pico de desorción de NO a aproximadamente 435 °C. Estos picos también se asignan a especies de NO que se adsorben en sitios de adsorción de fácil acceso, mientras que el pico a mayor temperatura, se asocia a los sitios donde no es tan fácil el acceso al

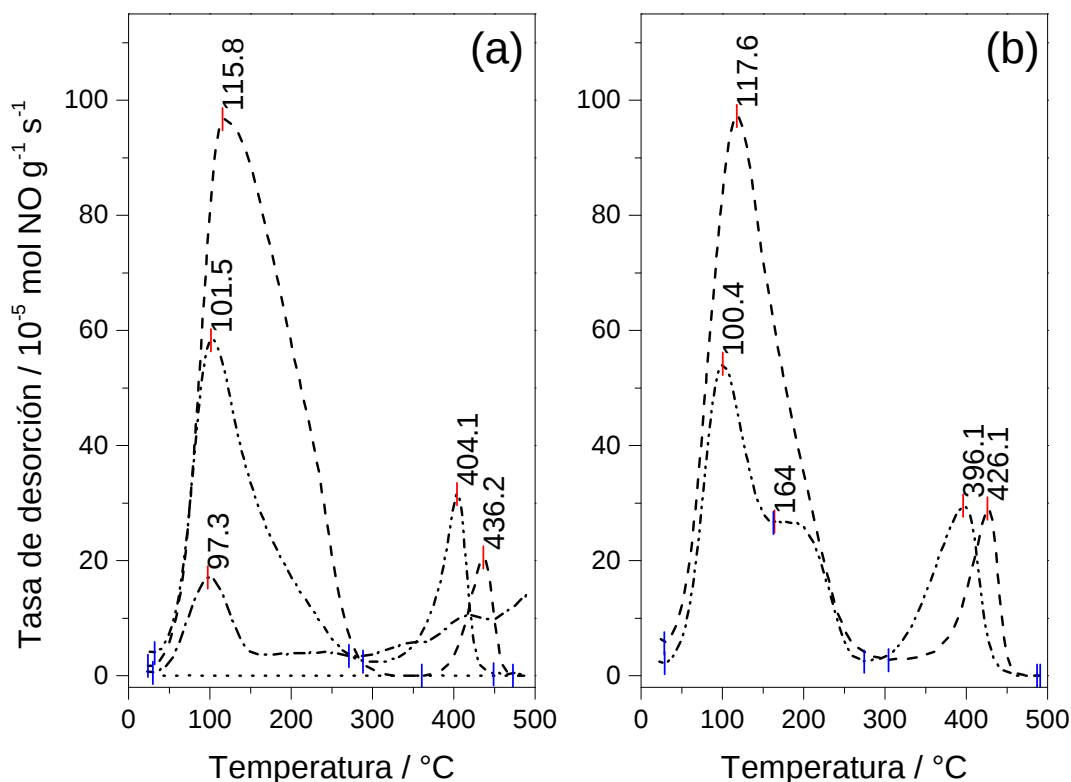


Figura 12. Desorción a temperatura programada de NO de (a) Ag(2.0) (guión punto), MOR (punteada), Cu(2.0) (guión), Cu(2.0)-12 (guión doble punto) y (b) Cu(1.5)Ag(1.5) (guión), Cu(1.5)Ag(1.5)-12 (guión doble punto). Condiciones adsorción de NO: exposición de 50 mg de catalizador a un flujo de 50 mL/min con una concentración de 2400 ppm de NO balanceado con N₂ por 1 h; y desorción con una rampa de 10 °C/min de temperatura ambiente a 500 °C.

NO. Esta es una situación similar a la que se presenta con el TPD de NH₃, sin embargo el segundo pico sale a una mayor temperatura, debido a la mayor interacción entre el NO y el sitio del adsorbato, que la que se presenta en el caso del NH₃. En el pico centrado a 115 °C del catalizador Cu(2.0), existe un ligero hombro a 190 °C aproximadamente (Figura 12(a)). Este hombro, podría asignarse a especies de NO adsorbidas sobre una especie de cobre, que podría ser Cu⁺¹ (Torre-Abreu *et al.*, 1997). Como consecuencia de lo anterior, si se asigna a este hombro a las especies de Cu⁺¹ entonces el pico de desorción a 115 °C podría estar asociado al NO adsorbido sobre especies de Cu⁺² las cuales se encuentran más expuestas y son más proclives a ser oxidadas. Adicionalmente, el segundo pico también podría estar asociado a la formación de NO₃⁻ (nitratos) adsorbidas sobre especies de Cu⁺¹ (Figura 12(a)). La formación de nitratos probablemente se dio en sitios donde había oxígeno presente, para desorberse como NO y O₂ a temperaturas por encima de los 400 °C como en este NO-TPD (Torre-Abreu

et al., 1997; Dorado *et al.*, 2006). En el catalizador Cu(2.0)-5 se observa claramente la pérdida en la tasa de desorción de NO con respecto al fresco (Figura 12(a)). Principalmente se pierde una gran parte del hombro a 190 °C del catalizador Cu(2.0). Esto pudiera indicar una pérdida en el número de las especies de Cu^{+1} y por lo tanto se manifiesta en el declive de la conversión de NO vista en el catalizador Cu(2.0)-5.

Los picos de la tasa de desorción de NO para los catalizadores Cu(1.5)Ag(1.5) y Cu(1.5)Ag(1.5)-5 (Figura 12(b)), se asignan a las mismas especies de cobre y la formación de nitratos discutida en el párrafo anterior para el catalizador Cu(2.0) y Cu(2.0)-5. Además, no se observa un cambio significativo en la posición de los picos de desorción de NO, es decir, el NO se desorbe a temperaturas muy similares tanto en el catalizador monometálico como en el bimetálico. Sin embargo, aquí se destaca que el hombro de desorción a 164 °C, atribuido a las especies de Cu^{+1} , no se pierde completamente en el caso del catalizador Cu(1.5)Ag(1.5)-5. También se observa una mayor área en el pico de desorción a 396 °C en el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5)-5 que la que presenta el catalizador Cu(2.0)-5 (Tabla 6). Esto nos dice que las especies de Cu^{+1} en el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5)-5, se conservan después de los hidrotratamientos, gracias a la presencia de la plata.

Tabla 6. Moles totales de NO desorbidos, medidos a partir del área de los picos de la Figura 12

Muestras	Moles totales de NO $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	
	Pico 1	Pico 2
Ag(2.0)	1551	0
Cu(2.0)	12570	761
Cu(2.0)-5	6011	1480
Cu(1.5)Ag(1.5)	10725	1530
Cu(1.5)Ag(1.5)-5	5961	2195

4.7. Análisis de las especies cobre por espectroscopia UV-Vis

Hasta este momento, en este trabajo se ha encontrado que las especies de cobre son las responsables de la adsorción y conversión de NO. También que la plata confiere en los catalizadores, un efecto benéfico en cuanto a la actividad catalítica y a la estabilidad química, ya que la conversión de NO se mantiene incluso en los catalizadores hidrotratados.

En el punto 4.1, se dijo que el intercambio iónico durante la síntesis se da entre

las especies de cobre Cu^{+2} con los cationes 2Na^{+} de la mordenita. Debido a que las técnicas de caracterización mostradas hasta ahora en este trabajo, demuestran que hubo cambios en los catalizadores después de haber sido hidrotratados, es conveniente analizar qué especies de cobre hay antes y después de los hidrotratamientos, lo cual se verificó con un estudio UV-Vis (Figura 13).

La banda cerca de los 220 nm, tanto en los frescos como en los hidrotratados, son las contribuciones de la transferencia de carga entre la mordenita y las especies catiónicas presentes en la mordenita (Zanjanchi y Hemmati, 2004). En la MOR y en los catalizadores frescos, se encuentra presente una banda cerca de los 336 nm (Figura 13(a)) que representa la presencia de aluminio extra-red, tal y como fue identificado por Zanjanchi y Hemmati (2004) y Wang *et al.* (2013). Sin embargo, en las muestras intercambiadas, esta banda podría tener una contribución del cobre, ya que se ha encontrado que los metales pueden formar estructuras con metales fuera de la red y con otra geometría (Wang *et al.*, 2013). Las bandas alrededor de los 820 nm (Figura 13(a)), han sido adscritas a la transición electrónica entre los orbitales *d-d* de especies de Cu^{+2} aisladas con un arreglo octahédrico (Groothaert *et al.*, 2003; Sazama *et al.*, 2016; Zanjanchi y Hemmati, 2004; Sainz-Vidal *et al.*, 2014). Las evidencias obtenidas sobre presencia de las especies de Cu^{+2} , prueba que el intercambio iónico se llevó a cabo efectivamente entre éstas y el sodio.

En los catalizadores bimetálicos hidrotratados, la banda centrada a 220 nm tiene un ligero desplazamiento a 222 nm aproximadamente (Figura 13(b)). Esto obedece a cambios en la dispersión de los cationes de cobre en la superficie (confirmado más adelante por las caracterizaciones de FTIR y XPS) Como un resultado del hidrotratamiento, el aluminio extra-red experimenta un corrimiento generando la aparición de un hombro a 347 nm en el catalizador Cu(2.0)-12 y a 346 nm en el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5)-12 (Figura 13(b)). Además, posterior a los hidrotratamientos, las bandas a 820 nm aparecen centradas a longitudes de ondas menores con valores de 786, 760 y 770 nm para Cu(2.0), Cu(2.4)Ag(0.5) y Cu(1.5)Ag(1.5), respectivamente. Esto sugiere que las especies de cobre aisladas también presentaron cambios después de los hidrotratamientos.

Para poder verificar con mayor detalle los cambios en las especies de cobre se hizo el análisis de los espectros UV-Vis, restando el efecto del soporte de la mordenita

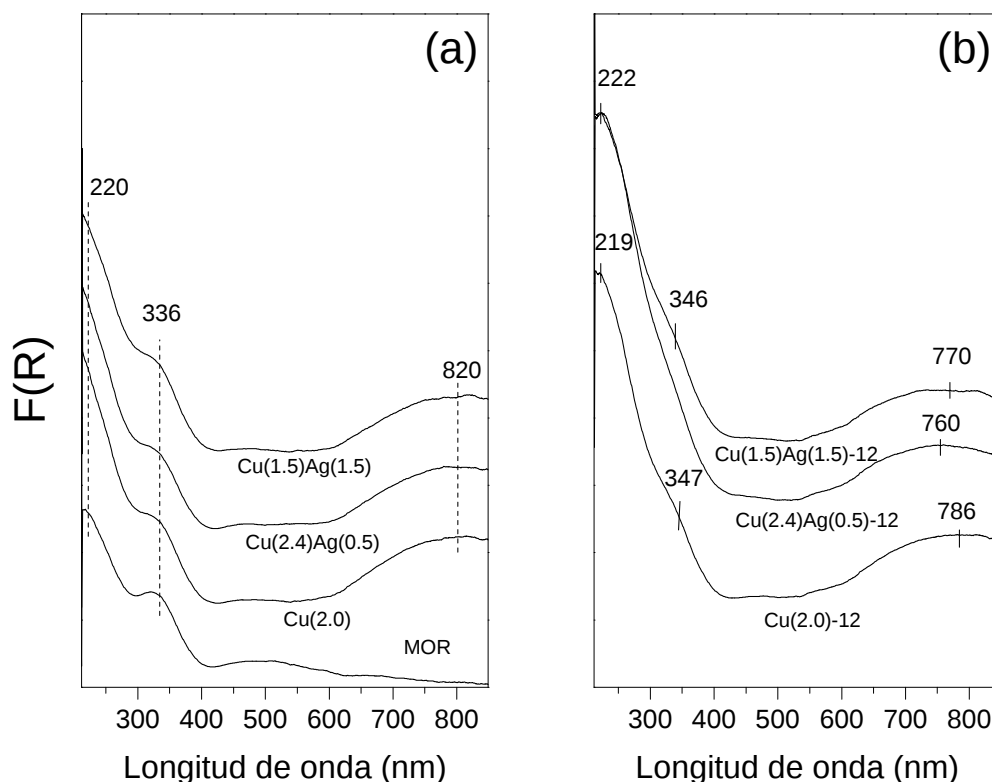


Figura 13. Análisis por espectroscopia UV-vis de los catalizadores (a) frescos e (b) hidrotratados por 12 h.

(Figura 14). Es evidente que el primer cambio, es decir de los catalizadores frescos a los hidrotratados por 5 h, hay diferencias en todas las bandas detectadas. Primero, la banda que está por debajo de los 215 nm (fuera de la escala de la figura) se desplaza a longitudes de onda mayores en el Cu(2.0)-5, a 233 nm en Cu(2.4)Ag(0.5)-5 y 224 nm en Cu(1.5)Ag(1.5)-5 (Figura 14(a),(b) y (c), respectivamente). También, aparecen bandas en todos los catalizadores en el intervalo de 394-401 nm. La banda característica del Cu^{+2} se mantiene a 824 nm, en el Cu(2.0)-5, pero sí se desplaza en los casos del Cu(2.4)Ag(0.5)-5 hacia 760 nm y en el Cu(1.5)Ag(1.5)-5 de 814 a 787 nm. Por lo tanto, el desplazamiento de esta banda, sugiere cambios que se asocian con una disminución en las especies de Cu^{+2} aisladas en estos catalizadores bimetálicos, lo que es más pronunciado en Cu(2.4)Ag(0.5)-5, que en Cu(1.5)Ag(1.5)-5 mientras que en Cu(2.0) estas especies se conservan. Prosiguiendo con el análisis de menor a mayor longitud de onda, ahora comparando los catalizadores hidrotratados a 5 y 12 h, puede observarse un cambio de 215 a 233 nm para Cu(2.0)-12; mientras que el Cu(1.5)Ag(1.5)-12

presenta un cambio mucho menor y para Cu(2.4)Ag(0.5)-12 no evidencia diferencia alguna. En las bandas cercanas a los 400 nm, el catalizador Cu(2.0)-12 presenta un desplazamiento de 394 a 381 nm y el Cu(1.5)Ag(1.5)-12 de 401 a 384 nm, mientras que el Cu(2.4)Ag(0.5)-12 presenta un cambio en mucho menor grado y hacia mayor longitud de onda de 399 a 402 nm. Por último, en las bandas de los 800 nm, el catalizador Cu(2.0)-12 va de 824 a 803 nm y el Cu(1.5)Ag(1.5)-12 de 787 a 770 nm; para el Cu(2.4)Ag(0.5)-12 se observa un cambio menor de 760 a 765 nm. Se puede deducir que estos cambios hacia longitudes de onda menores, indica la unión de las especies de cobre a ligandos de la mordenita, efecto que se ve más pronunciado en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5). Esto indica también que las especies de cobre en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) son más estables químicamente, debido a la interacción entre estas especies y los ligandos de la mordenita.

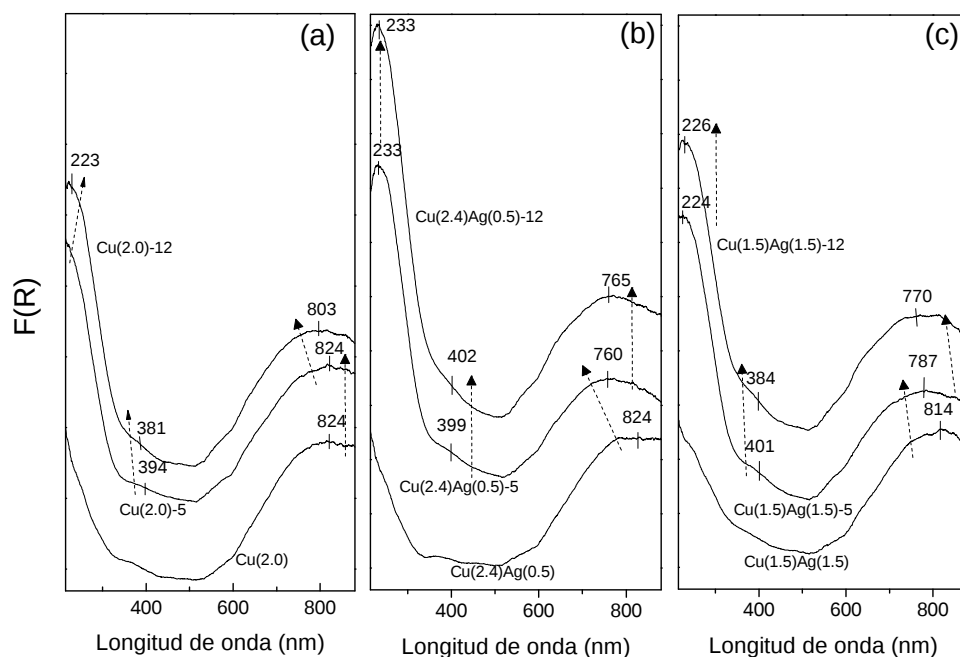


Figura 14. Espectros de los catalizadores, libres del efecto del espectro del soporte de mordenita. Catalizadores (a) Cu(2.0) (fresco e hidrotratados) (b) Cu(2.4)Ag(0.5) (fresco e hidrotratados) (c) Cu(1.5)Ag(1.5) (fresco e hidrotratados)

La tendencia del corrimiento de las bandas centradas en los ≈ 215 nm hacia longitudes de onda mayor sugiere que las transformaciones de cobre están relacionadas con la distribución de especies de Cu^{+2} llegando a convertirse en dímeros de cobre

(μ -oxo) oxo-monoligados (Groothaert *et al.*, 2003; Sainz-Vidal *et al.*, 2014). Esta transformación del cobre es más evidente en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5)-12 y ligeramente en el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5)-12, mientras que el catalizador Cu(2.0)-12 no presenta estos cambios.

La banda cercana a los 347 nm, asociada a especies de aluminio extra-red se extiende a las longitudes de onda del intervalo de 394-401 nm. Es muy probable que el incremento en la banda a 381 nm observado en la Figura 14(a) para el catalizador Cu(2.0)-12 haya sido causado por un incremento en el contenido de aluminio extra-red, mientras que en los catalizadores bimetálicos se deba más a la formación de las especies dímeros de cobre (μ -oxo) oxo-monoligados. Considerando que en el caso de los catalizadores bimetálicos esta banda se deba a la formación de dímeros de cobre (μ -oxo), esas bandas están asociadas a la transferencia de carga del oxígeno de la red de la mordenita hacia las especies de Cu^{+2} (Groothaert *et al.*, 2003).

Los cambios en las bandas cercanas a los 800 nm de la Figura 14 para los catalizadores Cu(2.4)Ag(0.5) y Cu(1.5)Ag(1.5), se atribuyen a probables cambios en los ligandos de las especies de los complejos octahédricos de cobre, estando primeramente ligadas a moléculas de agua y después habiéndose reemplazado los ligandos por oxígeno de la red de la mordenita (Sainz-Vidal *et al.*, 2014). Nuevamente, esto se asocia a la baja relación atómica Cu/Al en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5)-12 en el cual, el cobre migra hacia el interior de la mordenita y por lo tanto se presenta un cambio de 824 a 765 nm. Por otro lado, el catalizador Cu(2.0)-12 presenta una banda cercana a 830 nm, la cual ha sido asociada con la formación de especies CuO (Sazama *et al.*, 2016) lo que indica el crecimiento del tamaño de partícula mostrado en el análisis de TEM. Tal y como lo sugieren los datos de los parámetros texturales (Tabla 4), el cobre se encuentra bien disperso en el soporte de mordenita, en los catalizadores Cu(2.0) y Cu(2.4)Ag(0.5). Existen picos de XRD característicos del CuO y la γ -alúmina, detectados en los ángulos 2θ 35.5, 38.7 y 48.7 para el CuO y en el valor de 45.5 para la γ -alúmina (Kwak *et al.*, 2012; Zhang y Flytzani-Stephanopoulos, 1996; Gu *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2011). Sin embargo estos cristales, deben de ser muy pequeños y estar muy bien distribuidos en la superficie y a pesar no se detectaron en los estudios de XRD (Figura 6) sí se evidencian en los estudios por UV-Vis.

4.8. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Para conocer más el estado de oxidación del cobre, además el de la plata, y verificar el ambiente químico que rodea a estos metales, antes y después de los hidrotratamientos, se realizaron los estudios por XPS. La Figura 15, presenta los picos detectados de los espectros XPS en el intervalo de la energía de enlace (B_E , por sus siglas en inglés) del cobre $2p_{3/2}$ rodeadas de un ambiente heterogéneo (Corma *et al.*, 1997; Meda *et al.*, 2002; Huang *et al.*, 2013). Específicamente los picos centrados en la B_E a ≈ 934 eV se asignan a especies catiónicas aisladas de Cu^{+1} . Los picos detectados a una energía de enlace a ≈ 933 eV se asignan a especies de CuO (Pereda-Ayo *et al.*, 2014).

El catalizador $\text{Cu}(2.0)$ inicialmente presenta el pico correspondiente a las especies catiónicas de cobre a 934.9 eV (Figura 15(a)). Para los catalizadores $\text{Cu}(2.0)$ -5 y $\text{Cu}(2.0)$ -12, la energía de enlace disminuye a 934.2 y 933.8 eV, respectivamente (Figura 15(b) y (c)). La gran diferencia en las energías de enlace entre los catalizadores de la serie $\text{Cu}(2.0)$ se atribuyen a la movilidad del cobre en la superficie. Esto se comprueba también con la relación atómica superficial (RAS) que se incluye en la Tabla 7. La relación atómica superficial de Cu/Al , presenta un decremento en el catalizador $\text{Cu}(2.0)$ -5 lo que indica que el contenido de Al en la superficie aumenta y esto se ve reflejado en el aumento en la relación atómica Al/Si (Tabla 7). Para el catalizador $\text{Cu}(2.0)$ -12 el contenido atómico del cobre en la superficie aumenta mientras que el aluminio disminuye, con respecto al $\text{Cu}(2.0)$ -5. Esto probablemente se deba a una desincorporación del aluminio de la red de la mordenita, en el cual tanto el cobre y el aluminio parecen estar moviéndose de forma independiente sobre la superficie del soporte. Como consecuencia, la interacción entre el cobre y aluminio se debilita, generando así la transformación de los cationes a especies CuO .

Contrariamente, la diferencia en las energías de enlace entre $\text{Cu}(2.4)\text{Ag}(0.5)$ y $\text{Cu}(2.4)\text{Ag}(0.5)$ -12 no es muy grande (0.5 eV) y además se incrementa con el tiempo de hidrotratamiento de 933.5 a 934 eV (Figura 15). Las especies de cobre después de los hidrotratamientos conservan su carácter catiónico al preservar las especies de Cu^{+2} . Este ligero cambio en las energías de enlace, contrario a lo presentado en el catalizador $\text{Cu}(2.0)$ sugiere que el cobre no se mueve sobre la superficie del $\text{Cu}(2.4)\text{Ag}(0.5)$. Incluso, para la serie del catalizador $\text{Cu}(2.4)\text{Ag}(0.5)$ se presenta un decremento gradual y proporcional al tiempo de hidrotratamiento, en las RAS de Cu/Al , Al/Si y Cu/Ag .

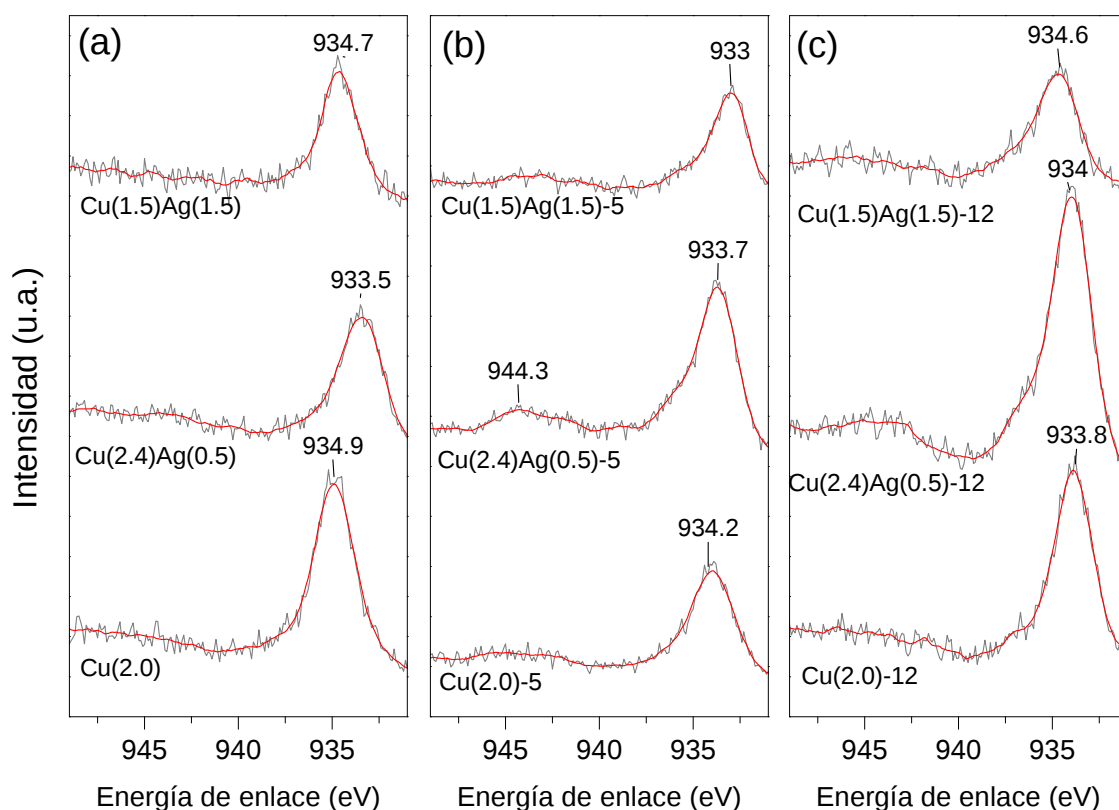


Figura 15. Comparación de espectros XPS del pico del cobre $2p_{3/2}$ para los catalizadores (a) frescos e hidrotratados por (b) 5 h y (c) 12 h.

(Tabla 7).

Existe una diferencia significativa en la energía de enlace (1.7 eV) entre el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5) y el Cu(1.5)Ag(1.5)-5 (Figura 15 (a) y (b)) probablemente debida a la reducción de las especies de plata que incluso obstruyen los canales de la mor-denita, disminuyendo el área disponible como se vio en la Tabla 4. En la Tabla 7 el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5)-5 presenta un incremento en la relación atómica Cu/Al y Cu/Ag, mientras que la relación Al/Si decrece, lo que indica una débil interacción Cu-Al y la plata no evita la migración del cobre. El cambio en la energía de enlace y la RAS del catalizador Cu(1.5)Ag(1.5) deben estar ligados entonces a la reducción de las especies de plata después de los hidrotratamientos, que debilitan también la interacción Cu-Ag.

Hay un pico muy tenue centrado a 944.3 eV en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5)-12

(Figura 15(b)) correspondiente a un pico satélite tipo "*shake-up*" el cual podría estar relacionado con las especies Cu^{+2} asociadas con la facilidad de llevar a cabo el ciclo red-ox esencial para la reducción de NO (Meda *et al.*, 2002; Meda y Cerofolini, 2004; Corma *et al.*, 1998). Esto pone en evidencia el carácter catiónico del cobre (pero también de la plata como se indica adelante) en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5)-12, después de los hidrotratamientos. Esto causa que la disminución en la capacidad de conversión del NO, sea menos drástica que en los catalizadores Cu(2.0)-12 y Cu(1.5)Ag(1.5)-12. En el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5)-12, se presenta también un pico "*shake-up*", pero con una menor intensidad y se ha encontrado que a menor contenido de cobre, la reducción de las especies de Cu^{+2} es mucho más difícil (Corma *et al.*, 1997). Por lo tanto, se infiere que la presencia de la plata, permite la conservación de las especies de cobre en estado catiónico y facilita el ciclo red-ox.

Tabla 7. Energía de enlace (B_E) para los picos correspondientes al $\text{Cu}2p_{3/2}$ y a la $\text{Ag}3d_{5/2}$ y las relaciones atómicas superficiales entre el cobre, plata y silicio

Catalizador	$\text{Cu}2p_{3/2}$ $B_E(\text{eV})$	$\text{Ag}3d_{5/2}$ $B_E(\text{eV})$	Cu/Al (% at.)	Al/Si (% at.)	Cu/Ag (% at.)
Cu(2.0)	934.9	–	0.018	0.456	–
Cu(2.0)-5	934.2	–	0.015	0.500	–
Cu(2.0)-12	933.5	–	0.019	0.483	–
Cu(2.4)Ag(0.5)	933.0	369.4	0.018	0.582	3.990
Cu(2.4)Ag(0.5)-5	933.7	369.1	0.016	0.330	1.342
Cu(2.4)Ag(0.5)-12	934.0	369.0	0.005	0.080	0.073
Cu(1.5)Ag(1.5)	934.3	369.9	0.0004	0.342	0.017
Cu(1.5)Ag(1.5)-5	933.0	369.4	0.0012	0.284	0.042
Cu(1.5)Ag(1.5)-12	934.0	370.2	0.0007	0.308	0.023

Los picos de los espectros XPS correspondientes a la plata, no son tan sensibles a los cambios en el ambiente químico de la superficie sólida. Sin embargo, se ha encontrado que, contrariamente a lo que se presenta en la mayoría de los otros elementos metálicos, cambios negativos en la energía de enlace para la plata, representan un cambio en las especies de plata, hacia un estado de oxidación mayor, mientras que cambios positivos corresponden a un estado de oxidación menor (Ferraria *et al.*, 2012; Mikhlin *et al.*, 2014). A pesar que no se observan grandes cambios en la posición del pico de la línea espectral asignada a $\text{Ag } 3d_{5/2}$ para los catalizadores bimetálicos frescos e hidrotratados, y que es posible afirmar que la plata conserva su estado de oxidación, siguiendo lo establecido en las referencias (Ferraria *et al.*, 2012; Mikhlin *et al.*, 2014), en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) pudo haber ocurrido una oxidación. Mientras que no

se descarta que la plata se haya reducido en el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5). Este último caso, se puede confirmar con la disminución del volumen de los microporos, con respecto al resto de los catalizadores (Tabla 4).

4.9. Análisis por espectroscopía en el infrarrojo (FTIR)

Los estados de oxidación encontrados en los catalizadores fueron confirmados por las técnicas principalmente de UV-Vis y XPS. Además se encontraron indicios sobre el ambiente químico que rodea al cobre. Podemos afirmar que la serie del catalizador Cu(2.4)Ag(0.5), posee una cantidad similar de sitios de adsorción de NH_3 que la serie del Cu(2.0) y más sitios que la serie del Cu(1.5)Ag(1.5). Pero la serie del catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) y el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5) tienen mayor conversión que el Cu(2.0), además que la serie del Cu(2.4)Ag(0.5) presenta la mayor estabilidad química al conservar la actividad catalítica. La respuesta debería de estar en el tipo de sitio activo para la reacción. Por lo tanto, es muy importante encontrar en términos generales cuáles especies metálicas y cómo éstas participan en la reducción de NO. Para esto se llevó a cabo un estudio de FTIR donde se pusieron en contacto el NO y el catalizador, para verificar las señales de transmitancia.

Primeramente se comprobó que la MOR y Ag(2.0) no presentan adsorción de NO en casi todo el intervalo del número de onda de la Figura 16. El NO en fase gas presenta 3 bandas características a 1852, 1875 y 1904 cm^{-1} . Estas bandas también se presentan en la MOR y Ag(2.0) variando un poco en la banda centrada a 1904 cm^{-1} , por lo que se aduce que éstos no adsorben NO. Las bandas del NO (fase gas) a 2212 y 2235 cm^{-1} se presentan en la MOR principalmente a 2235 cm^{-1} y tenuemente en el Ag(2.0) a 2239 cm^{-1} . Es posible que exista una débil interacción con la MOR (Figura 16). Así mismo, en el NO (fase gas) las bandas a 2336 y 2359 cm^{-1} , también surgen en la MOR a 2355 cm^{-1} y en Ag(2.0) a 2359 cm^{-1} . Es mucho más intensa la banda a 2355 cm^{-1} de la MOR lo que podría acentuar la interacción del NO probablemente con sitios en donde existe deficiencia de carga donde podría haber cationes como el aluminio. Las bandas a 1597 y 1639 cm^{-1} (Figura 16), aunque no aparecen en el NO (fase gas) podrían ser NO en fase gaseosa o una posible formación de NO_2 los cuales aparecen a estos números de onda (Chafik *et al.*, 1998; Pavia *et al.*, 2001). Aun así, la escasa actividad a temperaturas menores a 400 °C en el catalizador Ag(2.0) se debe principalmente a

la débil interacción de NO sobre la superficie del catalizador (Shibata *et al.*, 2004).

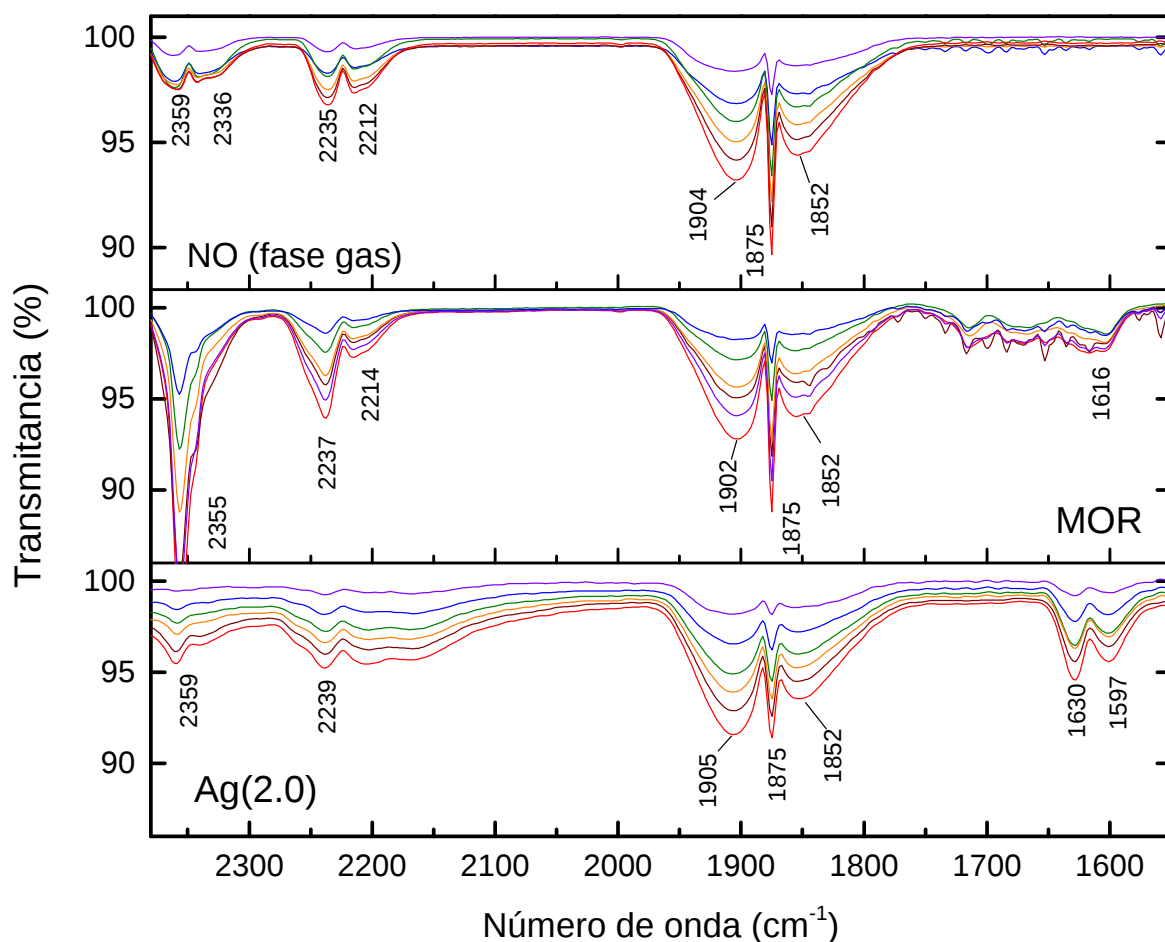


Figura 16. Espectro IR de NO fase gas, MOR y Ag(2.0). En todos los casos se varió la presión del NO de 7 a 42 mTorr y cada color de las bandas representa los siguientes valores de presión: 7 (morado), 14 (azul), 21 (verde), 28 (amarillo), 35 (guindo), 42 (rojo).

Para los catalizadores frescos, tanto monometálicos como bimetálicos, la adsorción de NO comienza a ser perceptible a partir de los 7 Torr de presión de NO y se presentan bandas intensas, centradas a 1907 cm^{-1} en el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5) y a 1910 cm^{-1} para los catalizadores Cu(2.0) y Cu(2.4)Ag(0.5) (Figura 17). Estas bandas son atribuidas al NO adsorbido sobre las especies de Cu^{+2} (Iwamoto *et al.*, 1992; Cheung *et al.*, 1996; Corma *et al.*, 1998; Broclawik *et al.*, 2000), las cuales se incorporaron en el intercambio iónico durante la síntesis de los catalizadores. Además, también se presentan bandas a 1803 , 1809 y 1805 cm^{-1} en todos los catalizadores frescos. Estas bandas se atribuyen a NO adsorbido sobre especies de Cu^{+1} (Iwamoto *et al.*, 1992; Cheung *et al.*, 1996; Corma *et al.*, 1998; Broclawik *et al.*, 2000). En los catalizadores

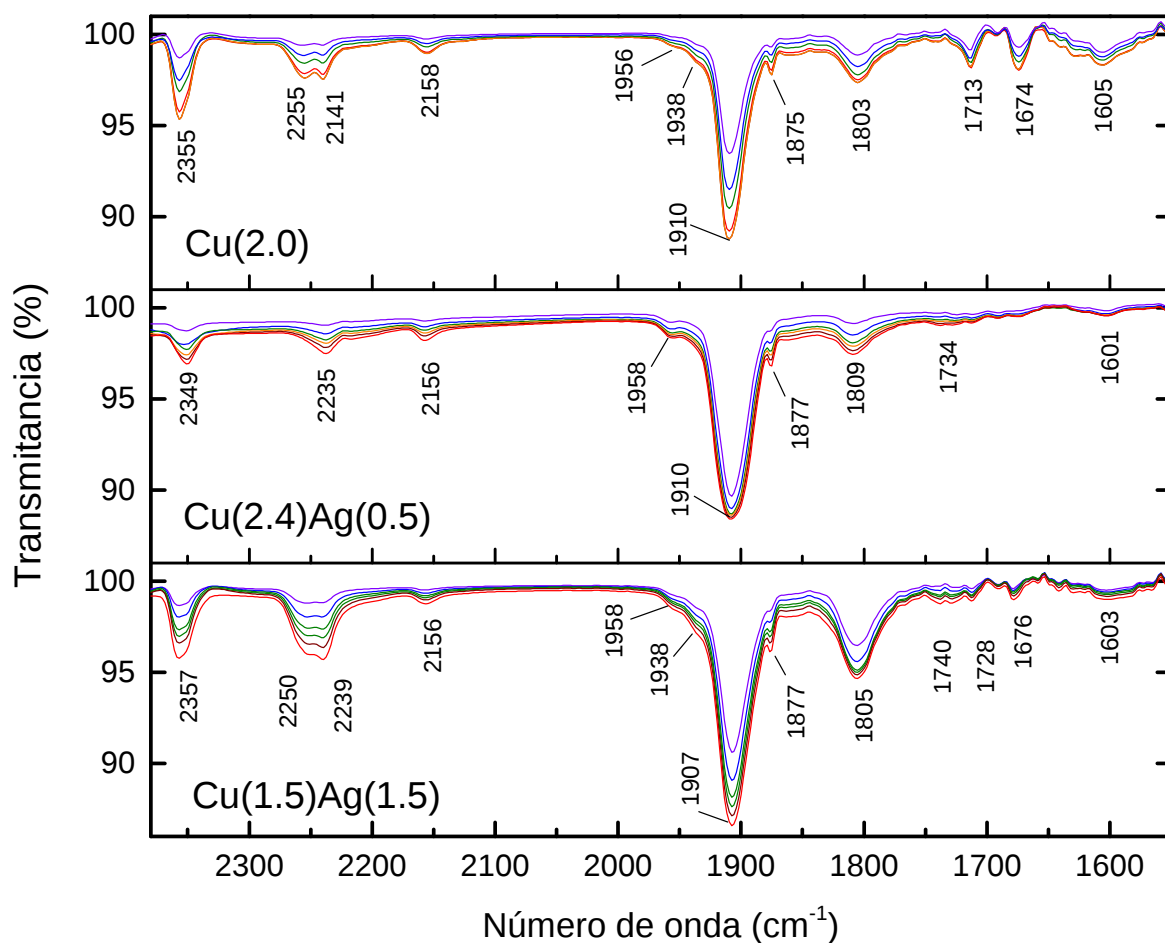


Figura 17. Espectro IR de los catalizadores frescos Cu(2.0), Cu(2.4)Ag(0.5) y Cu(1.5) Ag(1.5). En todos los casos se varió la presión del NO de 7 a 42 mTorr y cada color de las bandas representa los siguientes valores de presión: 7 (morado), 14 (azul), 21 (verde), 28 (amarillo), 35 (guindo), 42 (rojo).

bimetálicos, las bandas asignadas a NO adsorbido sobre especies de Cu^{+1} (NO-Cu^{+1}) se encuentran desplazadas hacia números de onda mayores y la de mayor intensidad corresponde al catalizador Cu(1.5)Ag(1.5). Por lo tanto la plata favorece el ambiente químico propicio, para que las especies de Cu^{+1} adsorban más fuertemente el NO. También aparecen algunos hombros a 1875 y 1938 cm^{-1} en el catalizador Cu(2.0), a 1877 y 1958 cm^{-1} en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) y a 1877 y 1938 cm^{-1} en el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5) (Figura 17), las cuales se asignan a NO en los canales de la mordenita y/o débilmente adsorbido sobre las especies Cu^{+2} (Poignant *et al.*, 2001). Esto está confirmado por las bandas que aparecen a 1852, 1875 y 1902 cm^{-1} en el soporte MOR de la Figura 16.

La banda centrada a 1734 cm^{-1} en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) y a 1740 y 1728 cm^{-1} en el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5), las cuales se asignan a especies de aniones $(\text{NO}^{-\delta})_2$ vibrando en modo asimétrico, se encuentran desplazadas con respecto a la banda 1713 cm^{-1} del catalizador Cu(2.0) (Figura 17). Además ésta última, es la de mayor intensidad.

Las bandas centradas en 1605 y 1674 cm^{-1} en el catalizador Cu(2.0) se asocian a la formación de nitratos (Figura 17). Contrariamente, las bandas en estas regiones de número de onda, son casi imperceptibles en los catalizadores bimetálicos. Esto sugiere que la formación de nitratos está limitada en los catalizadores bimetálicos frescos, con respecto al catalizador monometálico. Particularmente, la plata podría limitar la oxidación de NO a nitrato aunque en este trabajo nos inclinamos a que la plata promueve la reducción de NO a N_2 y O_2 . Las bandas alrededor de $2156\text{-}2158\text{ cm}^{-1}$ (Figura 17) pueden atribuirse a NO_2 adsorbido sobre cobre (Corma *et al.*, 1998). De acuerdo a Poignant *et al.* (2001), las bandas de 2250 a 2235 cm^{-1} se asignan a N_2O formado especialmente a temperatura baja, que no formaría N_2 y O_2 sino a temperatura alta. Las bandas centradas en 2349 , 2355 y 2357 cm^{-1} se asignan a NO adsorbido débilmente sobre el soporte de la mordenita en sitios donde se localiza el aluminio (Figura 17) tal y como se encontró en la banda a 2355 cm^{-1} en la MOR (Figura 16). Esto sugiere, que en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) los cationes Cu-Ag están más dispersos que los cationes de Cu y Cu-Ag en los catalizadores Cu(2.0) y Cu(1.5)Ag(1.5) respectivamente.

En las bandas de NO-Cu⁺¹ (1805 , 1809 y 1813 cm^{-1}) se produce un ligero desplazamiento a números de onda más altos, en todos los catalizadores hidrotratados (Figura 18), con respecto a sus correspondientes pares frescos. De forma similar, las bandas atribuidas al NO adsorbido sobre especies de Cu⁺² se encuentran desplazadas, pero a números de ondas menores (1904 , 1906 y 1902 cm^{-1}) en todos los catalizadores hidrotratados (Figura 18). Los hombros centrados en 1875 y 1938 cm^{-1} para el catalizador Cu(2.0)-12 y a 1877 y 1940 cm^{-1} para el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5)-12, indican que la mayoría del NO no fue adsorbido, tanto que las intensidades de estas bandas se incrementaron con respecto a los correspondientes catalizadores frescos. Por lo tanto, las especies de cobre de los catalizadores Cu(2.0)-12 y Cu(1.5)Ag(1.5)-12, han perdido la capacidad de adsorber fuertemente al NO. El catalizador Cu(2.4)Ag(0.5)-12 no presenta hombros perceptibles en la banda de 1902 cm^{-1} , lo que quiere decir que la

mayoría del NO se adsorbe sobre las especies de Cu^{+2} . Esto implica un crecimiento en la cantidad de estas especies acentuando la conservación de las mismas. La banda a 1902 cm^{-1} en el catalizador $\text{Cu}(2.4)\text{Ag}(0.5)$ probablemente está relacionada con la formación de dímeros de cobre μ -oxo (Groothaert *et al.*, 2003), tal y como fue propuesto en la sección de los estudios por UV-Vis (Punto 4.7).

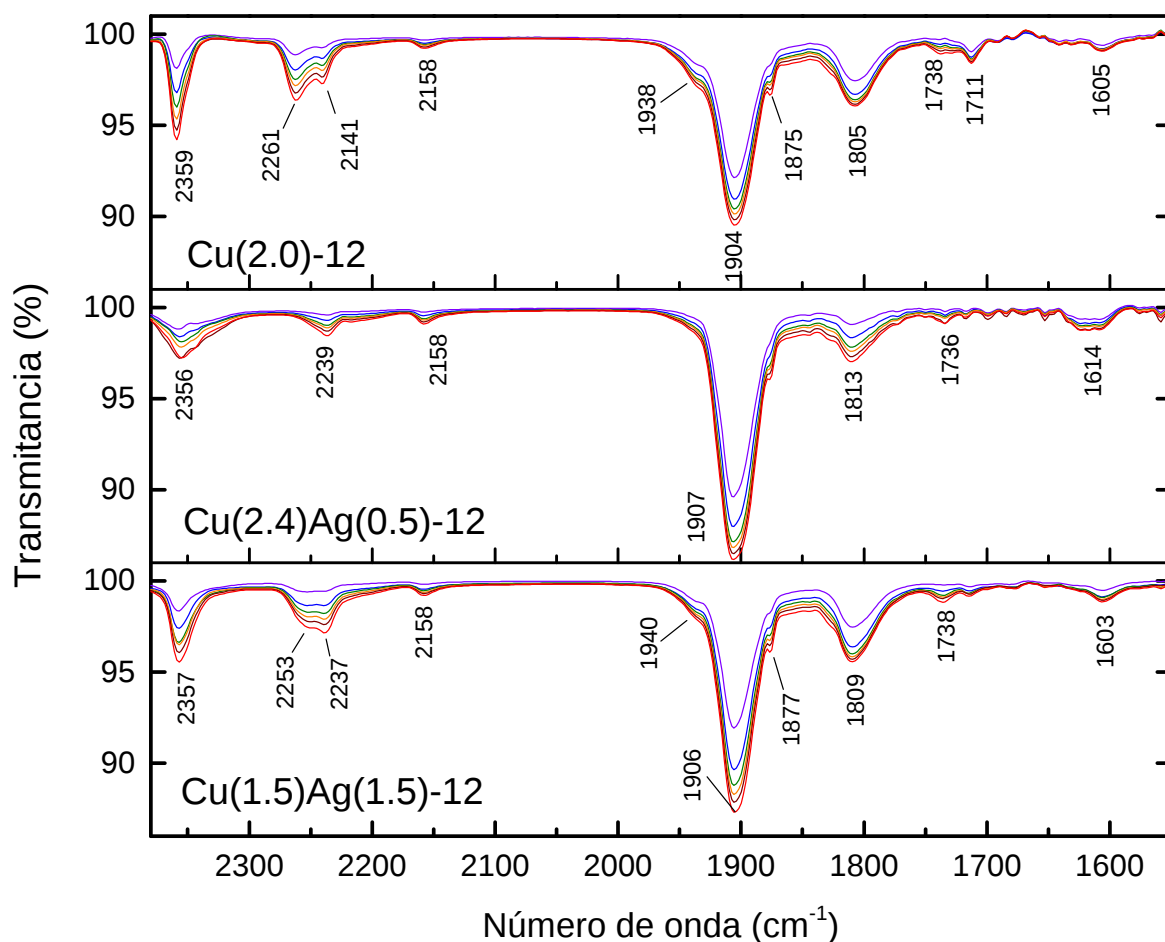


Figura 18. Espectro IR de los catalizadores hidrotratados $\text{Cu}(2.0)\text{-}12$, $\text{Cu}(2.4)\text{Ag}(0.5)\text{-}12$ y $\text{Cu}(1.5)\text{Ag}(1.5)\text{-}12$. En todos los casos se varió la presión del NO de 7 a 42 mTorr y cada color de las bandas representa los siguientes valores de presión: 7 (morado), 14 (azul), 21 (verde), 28 (amarillo), 35 (guindo), 42 (rojo).

La desaparición de las bandas 1614 y 1713 cm^{-1} en conjunto con el crecimiento de la banda de NO-Cu^{+1} en el catalizador $\text{Cu}(2.0)\text{-}12$ con respecto al $\text{Cu}(2.0)$, probablemente está relacionado con la disminución de la capacidad de reducción de NO y por lo tanto no se forman los nitratos ni las especies $(\text{NO}^{-\delta})_2$. Esta es la razón por la cual el NO se adsorbe en las especies Cu^{+1} y la intensidad de la banda a 1805 cm^{-1} se incrementa ligeramente en el catalizador $\text{Cu}(2.0)\text{-}12$ (Figura 18). La banda a

1904 cm^{-1} disminuye probablemente por la formación de especies CuO después del hidrotratamiento en el catalizador Cu(2.0)-12. Se observa una situación similar, aunque en menor medida en el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5)-12 (Figura 18). Las especies de cobre en el catalizador Cu(2.4)Ag(1.5)-12 conservan en gran medida la capacidad de reducción de NO ya que la banda NO-Cu⁺¹ se incrementa ligeramente además que se observan las bandas de la formación de nitratos, lo cual implica una parte del NO adsorbido sólo formará nitratos que no serán reducidos (Figura 18).

4.10. Discusión

Con respecto a los intercambios iónicos en la síntesis de los catalizadores, podemos afirmar que las especies de Cu⁺², fueron las que se intercambiaron con los cationes de Na⁺ de la mordenita y que la posterior incorporación de plata por intercambio, se efectuó como Ag⁺. La dispersión de los cationes se define alta ya que no se tuvieron pérdidas considerables de área y volumen de microporos en los parámetros texturales. En el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5), se tuvo un moderado decremento en estos parámetros, atribuido a un mayor contenido de plata. No obstante, hubo una reducción en el volumen de los microporos en los catalizadores Cu(2.0)-5, Cu(2.0)-12 y en los catalizadores Cu(1.5)Ag(1.5)-5 y Cu(1.5)Ag(1.5)-12 con respecto a su par fresco, la cual se atribuye a los hidrotratamientos. Esta reducción en el volumen de los microporos, no es tan evidente en los catalizadores Cu(2.4)Ag(0.5)-5 y Cu(2.4)Ag(0.5)-12. Aun así, ninguno de los catalizadores se vio afectado por los hidrotratamientos al grado de que la estructura del soporte se destruyera, tal y como lo muestran los patrones de XRD. Con esto se infiere que la disminución en los parámetros texturales así como los decrementos en la conversión de NO se debe al ataque durante los hidrotratamientos, del vapor de agua a las especies catiónicas. En los estudios por la técnica de TEM se evidenció el ataque del vapor de agua durante los hidrotratamientos a los cationes de cobre. En estos estudios, las partículas de cobre detectadas en los catalizadores Cu(2.0)-5, Cu(2.0)-12, Cu(1.5)Ag(1.5)-5 y Cu(1.5)Ag(1.5)-12 incrementaron su tamaño, con respecto a los catalizadores Cu(2.0) y Cu(1.5)Ag(1.5). En el caso de los catalizadores Cu(2.4)Ag(0.5)-5 y Cu(2.4)Ag(0.5)-12, prácticamente conservan su tamaño original. El aumento registrado en el tamaño de partícula, tampoco fue motivo para una destrucción de la red de la mordenita, como se confirma por los estudios de XRD.

Esto indica que la disminución de la conversión de NO y los cambios en la estabilidad química, se centran en el ataque directo del vapor de agua a las especies de cobre principalmente.

La plata también tiene influencia en la adsorción de NO, ya que en las pruebas de NH_3 -TPD, la desorción de NH_3 se presenta a temperaturas mayores a $\approx 270^\circ\text{C}$ y ≈ 300 para los catalizadores hidrotratados $\text{Cu}(2.4)\text{Ag}(0.5)$ y $\text{Cu}(1.5)\text{Ag}(1.5)$, respectivamente, mientras que el catalizador $\text{Cu}(2.0)$ adsorbe NH_3 débilmente. Esto prueba que la plata actúa en conjunto con el cobre y que además, la adsorción se da en sitios de difícil acceso para el NH_3 . El hecho de que la MOR y la serie del catalizador $\text{Cu}(2.0)$ presente una cantidad de sitios de adsorción de NH_3 similar con la de la serie del catalizador $\text{Cu}(2.4)\text{Ag}(0.5)$, implica que la actividad catalítica depende solamente de que el sitio donde se adsorba sea activo y de la rapidez con la que se reduzca al NO. En este sentido, la plata actúa con el cobre contribuyendo también en el proceso de reducción de NO, tal y como se ha encontrado en otros sistemas bimetálicos (Boix y Fierro, 1999; Ren *et al.*, 2002).

De acuerdo a lo anterior se resolvió que la plata contribuyó de dos formas. La primera fue preservando la estabilidad química de las especies de cobre durante los hidrotratamientos, sobre todo en el catalizador $\text{Cu}(2.4)\text{Ag}(0.5)$. La segunda, interactuando con el cobre durante la reacción de reducción de NO, en la cual facilita el proceso red-ox del cobre y mejora la actividad catalítica.

4.10.1. Estabilidad química del cobre

Los estudios UV-Vis indican que el Cu^{+2} fue el catión intercambiado por el sodio en la síntesis, pero después de los pretratamientos en atmósfera oxidante (Ver punto 3.2) se pueden formar las especies de Cu^{+1} por autoreducción, como se ha encontrado en otras investigaciones (Iwamoto *et al.*, 1998; Meda *et al.*, 2002; Meda y Cerofolini, 2004). La formación de las especies de Cu^{+1} por autoreducción también ocurrió por los hidrotratamientos, aunque este efecto se vio más claro en la serie del catalizador $\text{Cu}(2.4)\text{Ag}(0.5)$ que en los demás catalizadores. Una de las pruebas de la presencia de las especies de Cu^{+1} y Cu^{+2} se determinó con el análisis de NO-TPD. La evidencia de que la plata contribuye a la conservación de las especies de Cu^{+1} también la proporcio-

na este análisis y con esto se asume que las especies más activas para la conversión de NO son las de Cu^{+1} . En las pruebas de NO-TPD, los catalizadores fueron pretratados en atmósfera de N_2 , lo cual eliminó la humedad del catalizador y probablemente (a temperaturas por encima de los 300 °C) provocó la autoreducción parcial de especies de cobre ($\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^{+1}$). De acuerdo al estudio de NO-TPD, las especies de Cu^{+2} adsorben el NO a temperaturas más bajas (≈ 110 °C) mientras que las especies de Cu^{+1} adsorben a mayores temperaturas (> 160 °C) (Torre-Abreu *et al.*, 1997). En este análisis se observa que el pico de desorción a 164 °C en el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5)-12 atribuido a las especies de Cu^{+1} se conserva (Figura 12(b)). Por lo tanto, la plata debe contribuir a la conservación del Cu^{+1} y un modelo probable es la transferencia de carga de los iones hidroxilo del agua, pasando por las especies de cobre y plata para completar el ciclo y desorberse como vapor de agua (Figura 22). Ya que en el catalizador Cu(2.0)-12 no puede haber esta transferencia de carga, es probable que se formen especies de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Figura 21). De forma alterna o simultánea, la plata podría coordinarse con los iones hidroxilo del vapor de agua (OH^-) formando hidróxidos de plata químicamente muy estables, de manera que estos compuestos no migran (Park *et al.*, 2001). Por tal motivo la plata contribuye a la promoción de transferencia de carga y en cierto modo funciona como un escudo contra los iones hidroxilo. Por otro lado, las especies de Cu^{+2} expuestas en la superficie de la mordenita, pueden adsorber NO, pero ya que su interacción es más débil, lo desorben a menor temperatura. Esto quiere decir que las especies de Cu^{+2} no son las especies activas para la reducción de NO y como se mencionó éstas especies pueden adsorber y desorber NO o N_2O (Figura 26). En cambio, las especies de Cu^{+1} , adsorben al NO más firmemente, lo cual se asocia con una mayor actividad catalítica.

Al catalogar a las especies de Cu^{+1} como las que actúan a temperaturas más altas, de acuerdo a los estudios de NO-TPD, éstas también están relacionadas a la formación de nitratos. Específicamente en la adsorción del NO, el segundo pico de las pruebas de NO-TPD (Figura 12), se atribuye a la desorción de NO proveniente de la formación de nitratos. En la Figura 24 se presenta un esquema del modelo de la formación de nitratos. La formación de nitratos es un intermediario necesario para la reducción del NO con algún HC, como agente reductor (Poignant *et al.*, 2001). Los nitratos formados, al no ser reducidos por el C_3H_6 en el NO-TPD, son desorbidos como NO. Es muy probable que las especies de cobre, donde se llevan a cabo reacciones como la de la Figura

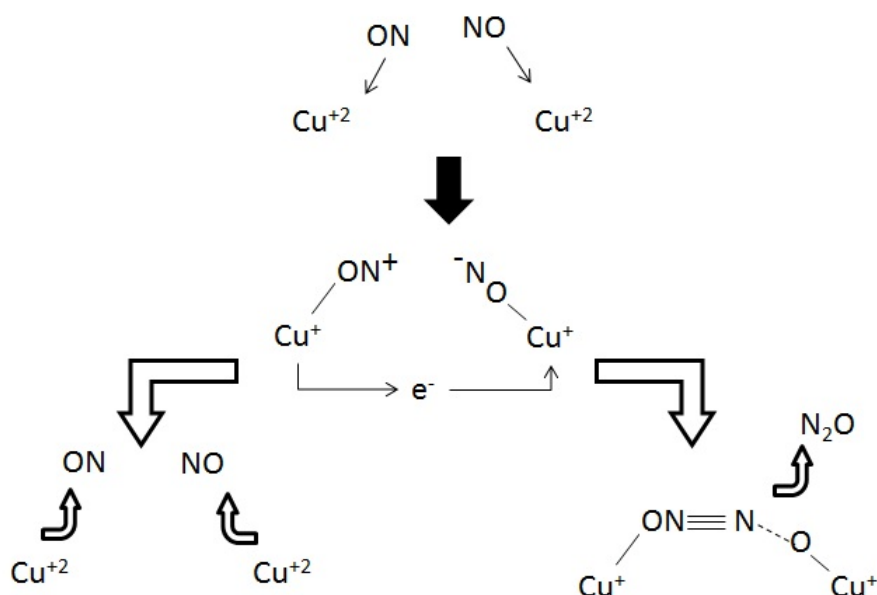


Figura 19. Esquema representativo de la adsorción de NO sobre especies de Cu^{+2} aisladas, liberándose como N_2O ó NO

24, no hayan sufrido cambios considerables ya que el segundo pico de los estudios de NO-TPD se mantiene casi intacto en ambos casos (Figura 12).

La presencia de las especies de Cu^{+2} también se corroboró con las bandas cercanas a los 800 nm de los estudios UV-Vis. Después de los hidrotratamientos, estas bandas permanecen cerca de esta longitud de onda en los catalizadores Cu(2.0)-5 y Cu(2.0)-12. De aquí se infiere que las especies de cobre aisladas en estos catalizadores permanecen en la superficie ligadas débilmente al soporte.

En los catalizadores bimetálicos hay cambios hacia el azul, ya que las bandas cercanas a los 800 nm, tienden a disminuir en longitud de onda en los catalizadores hidrotratados. Esto es más evidente en los catalizadores Cu(2.4)Ag(0.5)-5 y Cu(2.4)Ag(0.5)-12, lo que indica que en éstos, las especies de cobre están unidas a ligandos de la red de la mordenita (Sainz-Vidal *et al.*, 2014).

Las bandas centradas a ≈ 400 nm, se asignan a especies de cobre que están también ligadas a la red de la mordenita. Específicamente para los catalizadores Cu(2.4)Ag(0.5)-5 y Cu(2.4)Ag(0.5)-12, las bandas a ≈ 400 nm, se asignan a dímeros de cobre μ -oxo (Sainz-Vidal *et al.*, 2014). El arreglo de estos dímeros se representa en la Figura 20.

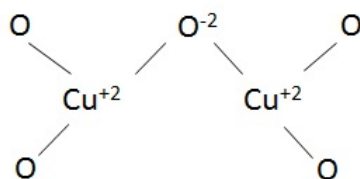


Figura 20. Representación de las especies de dímeros de cobre monoxidados (μ -oxo)

En general, tanto en los catalizadores Cu(2.0)-5 y Cu(2.0)-12 como en Cu(1.5)Ag(1.5)-5 y Cu(1.5)Ag(1.5)-12, no se aprecian bandas asociadas con estos dímeros. En los catalizadores Cu(1.5)Ag(1.5)-5 y Cu(1.5)Ag(1.5)-12 la banda se mueve en mayor medida (de 401 a 384 nm, Figura 14(c)) por lo que las especies de cobre en estos catalizadores son más propensas a migrar. Como se mencionó, la disminución en la conversión de NO se debió principalmente al ataque del vapor de agua a las especies catiónicas de cobre, sin embargo pudo haber una ligera afectación a la estructura del soporte de la mordenita en los catalizadores. En ese sentido el catalizador Cu(2.0) pudo haber sufrido el ataque del vapor de agua en el aluminio de la red de la mordenita (Park *et al.*, 2001). Por lo tanto, el cambio en la banda de 394 a 381 nm (Figura 14(a)) en los catalizadores Cu(2.0)-5 y Cu(2.0)-12 además de deberse a una movilidad de las especies de cobre, podría deberse a la formación de aluminio acumulado fuera de la red de la mordenita (Groothaert *et al.*, 2003). Esto debilita la interacción de cobre con la superficie de la mordenita, haciendo que el cobre migre como CuO u $\text{Cu}(\text{OH})_2$ al reaccionar con los hidroxilos del vapor de agua durante los hidrotratamientos.

La migración del cobre hacia la superficie en Cu(2.0)-12 y Cu(1.5)Ag(1.5)-12, fue comprobada por los resultados de XPS (Tabla 7). En el catalizador Cu(2.0)-12, existe un cambio químico en la señal de Cu $2p_{3/2}$, representado por la disminución de la energía de 934.9 a 933.5 eV, probablemente por el cambio de Cu^{+1} a Cu^{+2} expresado como CuO (Meda *et al.*, 2002). Carley *et al.* (1999) determinaron que una disminución en la energía de enlace del pico de Cu $2p_{3/2}$ de 933.3 a 932.8 eV con respecto a la relación de la intensidad entre el pico de cobre y de carbono ($I_{\text{Cu}}/I_{\text{C}}$) llevaba al cobre a un estado de mayor carácter metálico parecido al que se tiene en partículas de cobre molecular o másico. Por lo tanto, la migración de las especies de cobre en el catalizador Cu(2.0)-12 lleva a la formación de especies CuO u $\text{Cu}(\text{OH})_2$. En la Figura 21, se presenta un esquema de un modelo propuesto, con respecto al ataque del vapor de agua a las especies de cobre en este catalizador. En este esquema, el vapor de agua

interacciona directamente con 2 cationes Cu^{+1} , que al ser oxidados por un átomo de oxígeno, cambian a Cu^{+2} (dímeros de cobre μ -oxo). Este átomo de oxígeno, puede atraer a los iones hidronio del agua, mientras que los hidroxilos pueden interactuar con el Cu^{+2} . En un tercer paso, el cobre puede quedarse con los electrones que compartía con el oxígeno en el dímero, mientras que el oxígeno comparte los electrones con los iones hidronios más cercanos para formar una molécula de agua. El cobre cede los electrones a uno de los iones hidroxilo y entra en contacto con otro hidroxilo que se desprende del ión hidronio. En este punto es probable la formación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. El ión hidronio por último sustituye a los cationes de Cu^{+1} para tratar de compensar la carga perdida por la migración del cobre. El ión hidroxilo que solo entra en contacto con el cobre, podría también reaccionar con el aluminio de la red de la mordenita, debilitando la estructura y provocando la migración del éste. Este último punto ocurre en el catalizador Cu(2.0)-12 ya que registra un mayor contenido de aluminio en la superficie (Tabla 7).

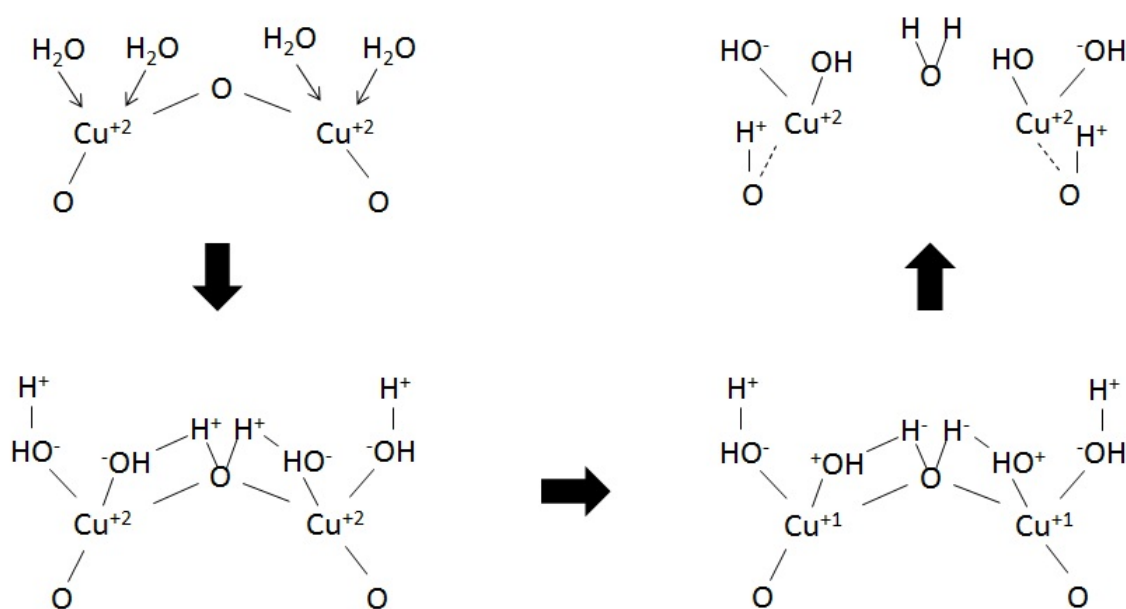


Figura 21. Esquema representativo del ataque del vapor de agua a las especies de cobre

En los catalizadores bimetálicos, la plata evita que el cobre migre, principalmente porque impide la interacción entre el ión hidronio y el oxígeno de la superficie de la mordenita, gracias a la transferencia de electrones desde las especies de cobre a la plata. El potencial de reducción de la plata es mayor que el del cobre, por lo que en esta reacción el cobre se oxida y la plata se reduce (Figura 22). Al reducirse la plata, el ión hidronio o el ión hidroxilo son atraídos por el electrón extra de la plata

para posteriormente liberarse como una molécula de agua, repitiendo el ciclo para otros iones hidroxilos adsorbidos sobre las especies de cobre (Figura 22). Es de esta manera como la plata evita el ataque del vapor de agua. Sin embargo, acorde a los estudios XPS la plata debe de estar en forma catiónica como en el caso del catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) ya que en el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5) la plata se reduce adquiriendo un carácter mayormente metálico, lo cual dificulta la transferencia de electrones y por lo tanto el cobre queda desprotegido. De acuerdo a esto, el papel que juega la relación atómica Cu/Ag, es muy importante.

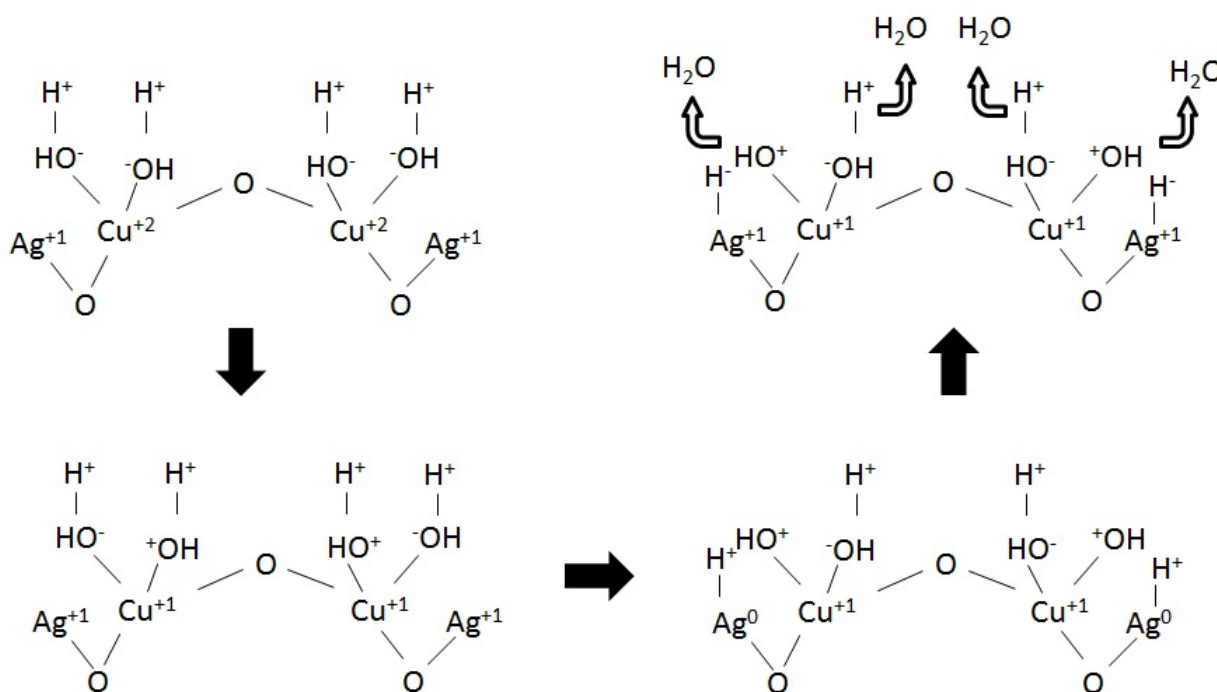


Figura 22. Esquema representativo del ataque del vapor de agua a las especies de cobre en los catalizadores bimetalícos

4.10.2. Influencia de la plata en la conversión de NO

La plata además contribuye a mejorar el desempeño catalítico. El proceso catalítico propuesto, se basa en los estudios por FTIR. Observamos que para el catalizador Cu(2.0) la conversión de NO es aceptable y casi comparable con los catalizadores bimetalícos. El NO que se reduce a N_2 , se adsorbe sobre las especies de Cu^{+1} y esto se observa en la banda a 1803 cm^{-1} . Este proceso se presenta en la Figura 23. Dos especies de Cu^{+1} que se encuentren cerca una de otra, pueden compartir uno de sus electrones con la molécula de NO para oxidarse a Cu^{+2} , en donde el oxígeno podría

completar su octeto.

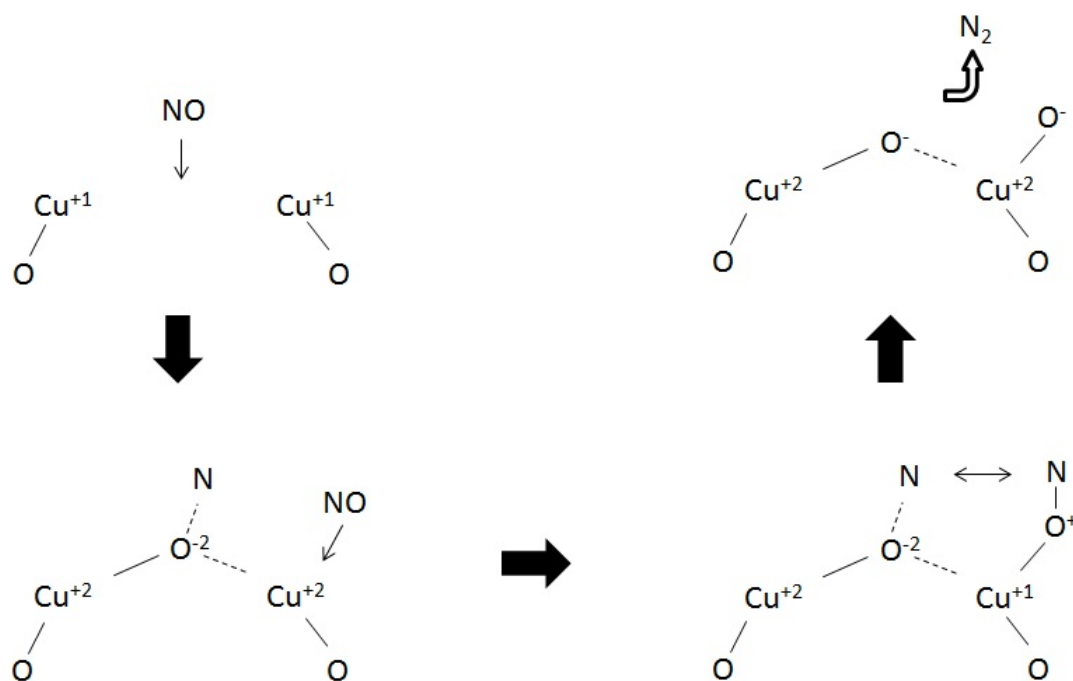


Figura 23. Esquema de adsorción de moléculas de NO sobre Cu^{+1} en el catalizador Cu(2.0) registrado en la banda a 1803 cm^{-1}

Otra molécula de NO que se adsorba sobre una de las especies de Cu^{+2} puede compartir su electrón con esta especie y así permitir que los átomos de nitrógeno reaccionen entre sí para formar nitrógeno molecular. Los átomos de oxígeno, al no poder transferir los electrones a la red de la mordenita, compartirán sus electrones con las especies de cobre, sobre la cual otra molécula de NO formará los nitratos (Figura 24) y aquí aparecerán las bandas a 1605 y 1674 cm^{-1} .

En la formación de los nitratos durante la reacción en el catalizador Cu(2.0), se requiere la presencia de un agente reductor para que las especies de cobre regresen a su estado de oxidación de Cu^{+1} (Poignant *et al.*, 2001). De esta forma se completa el ciclo de red-ox de las especies de Cu^{+1} y lo que disminuye el grado de conversión de NO, es la competencia de los sitios con el agente reductor y por el decremento en el número de especies de Cu^{+1} y la consecuente formación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Las especies de cobre que quedan oxidadas como Cu^{+2} y que no forman nitratos, pueden adsorber NO para formar las especies de dinitrosilos $(\text{NO}^{-\delta})_2$ apareciendo la banda a 1713 cm^{-1} (Figura 25).

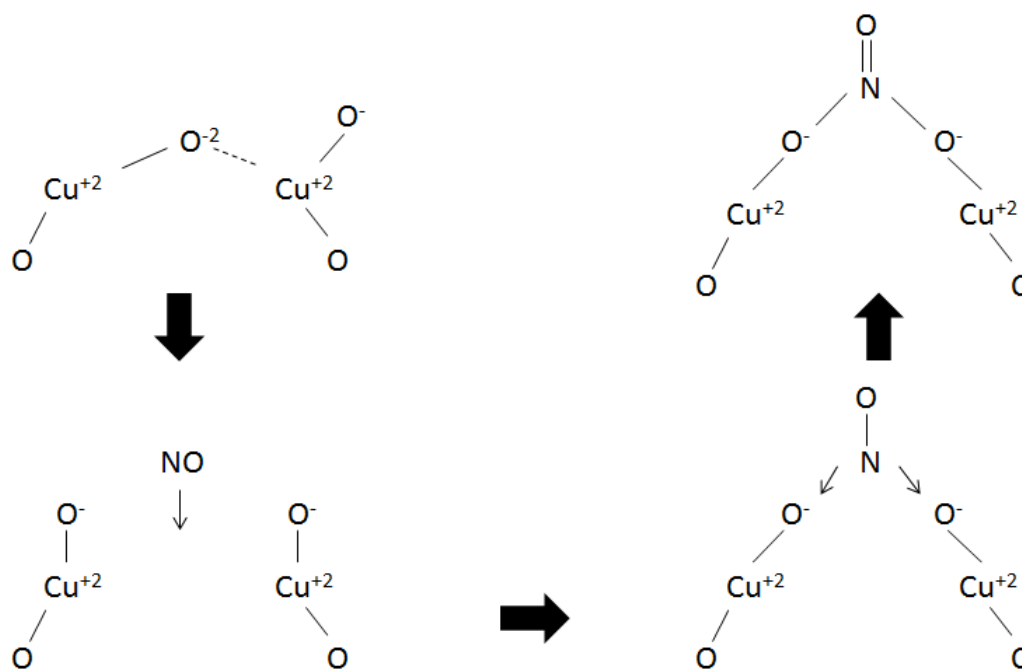


Figura 24. Esquema de adsorción de moléculas de NO sobre CuO para la formación de nitratos en el catalizador Cu(2.0) registrados en las bandas del FTIR a 1606 y 1674 cm^{-1}

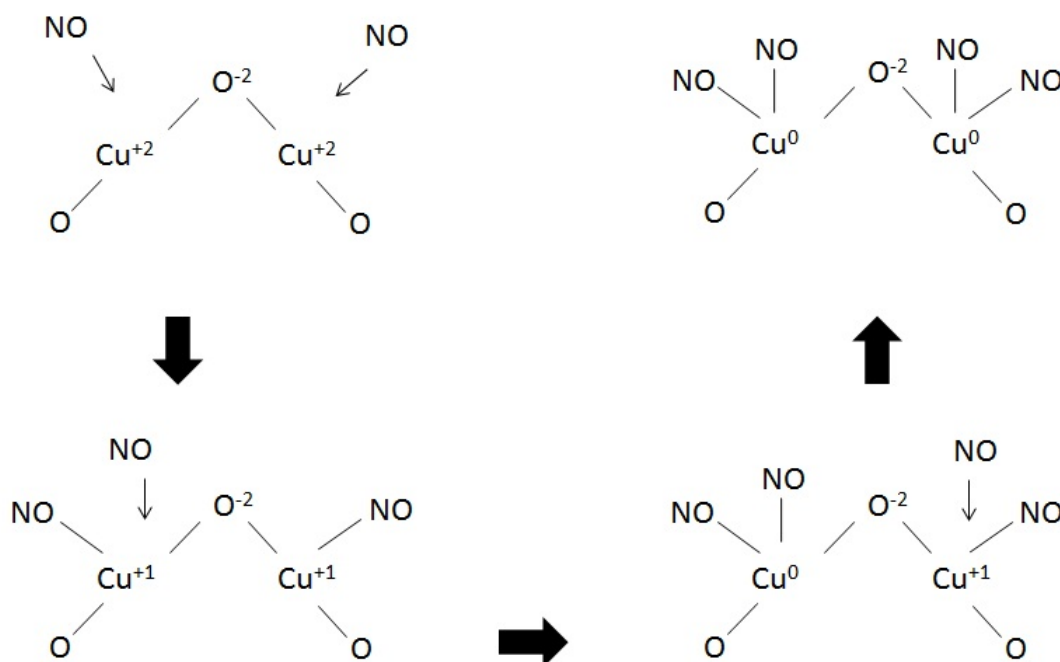


Figura 25. Esquema de adsorción de moléculas de NO sobre $[\text{CuOCu}]^{+2}$ para la formación de dinitrosilos en el catalizador Cu(2.0) registrados en la banda del FTIR a 1713 cm^{-1}

Probablemente las especies de Cu^{+1} que estén más cercanas a la superficie externa, no tengan la capacidad suficiente para reducir el NO y se formen moléculas de N_2O . Este proceso se presenta en la Figura 26.

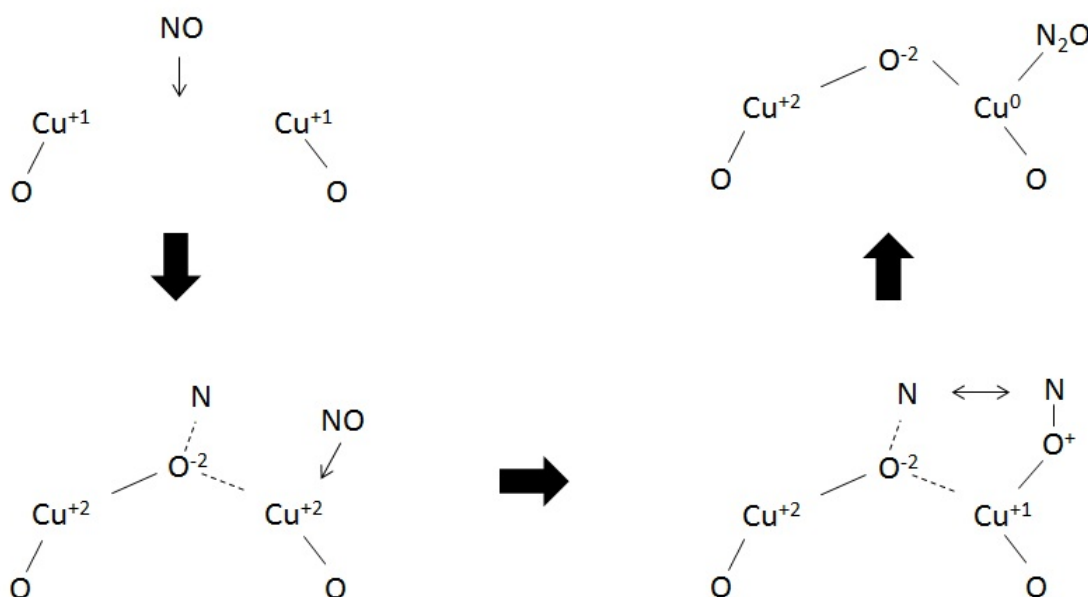


Figura 26. Esquema de adsorción de moléculas de NO sobre Cu^{+1} para la formación de N_2O en el catalizador $Cu(2.0)$ registrados en la banda del FTIR a 2141 y 2255 cm^{-1}

Las bandas de las especies de Cu^{+2} , pueden adsorber NO y reducirse a Cu^{+1} y posteriormente formar N_2O a baja temperatura (Iwamoto *et al.*, 1992) tal y como se muestra en la Figura 26. Las moléculas de N_2O que se forman en el catalizador, sólo se pueden reducir a temperaturas altas (Iwamoto *et al.*, 1992). La molécula de N_2O formada comparte los electrones con el cobre, reduciéndolo también de forma parcial a Cu^0 .

El hidrotratamiento en el catalizador $Cu(2.0)$ -12, modifica el ambiente químico de la superficie de la mordenita. El ambiente se ve afectado principalmente por el cambio de las especies de Cu^{+2} que van desde un estado catiónico hasta un estado másico como compuestos de CuO u $Cu(OH)_2$. Esto provoca que una gran cantidad de moléculas de NO , no sea adsorbida lo cual se observa en los hombros a 1875 y 1938 cm^{-1} que se atribuyen a NO sin adsorberse y presente en los canales de la mordenita. El aumento en el número de onda de 1803 a 1805 cm^{-1} en el catalizador $Cu(2.0)$ -12 se debe a un efecto electrónico entre las moléculas de NO adsorbidas sobre las especies de Cu^{+1} pero que no llegan a reducirse. En este caso, debido a la probable unión de especies de Cu^{+2} con ligandos de la superficie de la mordenita, formados después de los hidrotratamientos, podría existir una transferencia parcial de electrones lo que provocaría que una de las moléculas de NO quede con carga parcial positiva (NO^+) y esta

molécula sea atraída por otra con carga negativa provocando el aumento en la energía del número de onda. Este mismo fenómeno se estaría dando en la formación de dinitrosilos ya que uno de los hombros se sitúa a 1738 cm^{-1} además de las moléculas de N_2O formadas ya que estas bandas también se desplazan a números de onda mayores (2141 y 2261 cm^{-1}) e incluso aumentan en su intensidad. El aumento de intensidad de éstas últimas, indica que las especies de Cu^{+1} en el catalizador Cu(2.0)-12 pierden la capacidad de reducir al NO quizá por una descompensación de aluminio en la red de la mordenita, lo cual no permite la transferencia de los electrones. Esta descompensación del aluminio en la red de la mordenita para el catalizador Cu(2.0)-12 se comprobó también por la banda a 381 nm de la Figura 14(a) y la presencia de aluminio en la RAS mostrada en la Tabla 7.

La reducción de NO en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) también se puede esbozar desde los espectros FTIR. Las especies de Cu^{+1} son las responsables de adsorber al NO y éste puede oxidar a dos especies de cobre que se encuentren cerca (Figura 27). Otra molécula de NO se adsorbe sobre una de las especies de cobre y le puede ceder un electrón que será transferido, gracias a la presencia de la plata catiónica. En este punto el nitrógeno de la molécula de NO, es atraído por la alta carga electrónica del nitrógeno de la otra molécula previamente adsorbida. El cobre por lo tanto reduciría a la plata pero ésta transfiere el electrón para que reaccionen ambos nitrógenos atómicos, para formar N_2 . Así mismo, los átomos de oxígeno pueden también transferir electrones al cobre, y del cobre a la plata, para que reaccionen formando O_2 . La diferencia entonces del por qué la plata contribuye a mejorar la actividad catalítica, puede explicarse en términos de una transferencia electrónica que facilita la reducción del NO, incluso sin la presencia de un agente reductor. En los sitios en donde la plata está en forma metálica o fuera del alcance de las especies de cobre, la presencia del agente reductor es primordial y por tal motivo no se puede prescindir de éste. Esta es la razón por la cual las especies de $(\text{NO})_2^{-\delta}$ no aparecen y las bandas correspondientes a los NO_3^- se observan ligeramente en el catalizador fresco Cu(2.4)Ag(0.5).

Al igual que en el catalizador Cu(2.0)-12, el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5)-12 presenta un crecimiento en el número de onda que va desde 1809 cm^{-1} en el fresco hasta 1813 cm^{-1} para el Cu(2.4)Ag(0.5)-12. El aumento en el número de onda, se debe a la misma razón que en el catalizador Cu(2.0)-12, pero probablemente en lugar de

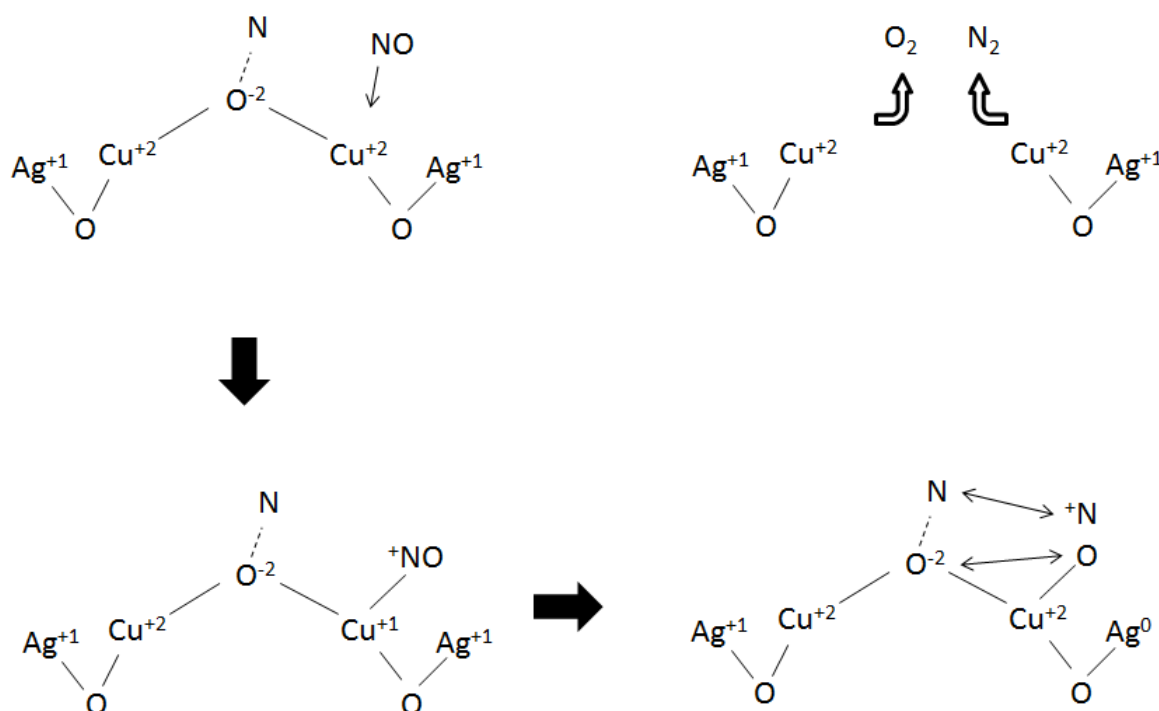


Figura 27. Esquema de reacción de moléculas de NO en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) basado en la adsorción de moléculas de NO sobre Cu^{+1} registrados en la banda del FTIR a 1809 cm^{-1}

una descompensación de aluminio en la red de la mordenita, quizá se deba a una reducción de la plata que no permite una transferencia completa de electrones. De esta manera, la molécula de ^{+}NO que se muestra en la Figura 27 es atraída a la otra molécula adsorbida, provocando su distorsión, lo cual produce un cambio en la banda del FTIR. Por esto, la pérdida en la capacidad de reducción de las moléculas de NO, para las especies de Cu^{+1} en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5)-12 es evidente, que incluso en los espectros FTIR, las bandas correspondientes a $(\text{NO})_2^{-\delta}$ y a NO_3^- aparecen tenuemente pero con mayor intensidad que en su par fresco. Aun así, se pierde un número muy reducido de especies de Cu^{+1} en este catalizador, debido a que la plata ayuda a conservar el ambiente químico y el estado de oxidación del cobre durante los hidrotratamientos, además que la plata también conserva su estado de oxidación permitiendo el ciclo red-ox del cobre.

En el catalizador Cu(1.5)Ag(1.5) ocurre un punto intermedio entre las conversiones de los catalizadores Cu(2.0) y Cu(2.4)Ag(0.5). Por un lado, el gran contenido de plata quizá permite una mayor cinética en la reducción de NO. Es por esto que es el catalizador con la mayor conversión de todos. No obstante, es también el alto contenido

de plata que se traduce en la presencia de plata metálica, lo cual no impide el ataque del vapor de agua a las especies de cobre y tampoco permite la transferencia de electrones para completar el ciclo de red-ox en los catalizadores Cu(1.5)Ag(1.5)-5 y Cu(1.5)Ag(1.5)-12. De aquí que se reitera la importancia del papel que juega la relación Cu/Ag, la cual se encuentra evidentemente entre los valores de la plata usada en los catalizadores Cu(2.4)Ag(0.5) y Cu(1.5)Ag(1.5).

Por último, si se piensa en las especies de cobre depositadas sobre un solo plano, podríamos hablar entonces de especies de cobre aisladas y dímeros de cobre con estado de oxidación de Cu^{+1} . Se podría afirmar entonces, que las especies que participan en la reacción son los dímeros de cobre con un estado de oxidación de Cu^{+1} y cuyos átomos de cobre se encuentran cercanos. En algunos dímeros de cobre, probablemente sus cationes se encuentren más distanciados que les es difícil la transferencia de electrones y por lo tanto no puedan reducir al NO y quizá formen nitratos, por lo que requerirán la presencia de un agente reductor para completar el ciclo red-ox.

Capítulo 5. Conclusiones

Los catalizadores bimetalicos Cu(2.4)Ag(0.5) y Cu(1.5)Ag(1.5) sintetizados y caracterizados, resultaron activos para la reacción de reducción de NO en presencia de C_3H_6/CO , alcanzando niveles de conversión de NO, superiores a los catalizadores monometalicos de Cu. Esta conversión superior, se atribuyó a la interacción del par bimetalico Cu-Ag, donde la plata fungió como un promotor de la reacción catalítica. La relación Cu/Ag juega un papel importante donde contenidos bajos de plata, como en el catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) comparado con el Cu(1.5)Ag(1.5), mantienen la plata en forma catiónica lo cual facilita el ciclo red-ox de las especies de Cu^{+1} identificadas como las especies activas en la reducción del NO. La actividad de los catalizadores, una vez sometidos a los hidrotratamientos, siguió siendo superior en los catalizadores bimetalicos Cu-Ag que en los monometalicos de Cu. El catalizador Cu(2.4)Ag(0.5) fue el que mostró la mayor estabilidad química y resistencia a los hidrotratamientos, resultando muy poco notable su cambio en la conversión de NO con respecto a su homólogo no hidrotratado. Los hidrotratamientos no destruyeron de forma notable la estructura de la mordenita, pero sí provocaron la disminución en la conversión de NO asociada al ataque del vapor de agua directamente a las especies catiónicas de cobre, principalmente a las de Cu^{+1} . El vapor de agua reaccionó con las especies de cobre, las cuales migraron hacia la superficie, siendo los catalizadores Cu(2.0) y Cu(1.5)Ag(1.5) los más afectados. La presencia de Ag^{+1} , localizada cerca de los dímeros de cobre oxo-monoligados (μ -oxo) evitó el ataque de los grupos hidroxilos del vapor de agua a las especies Cu^{+1} , mediante la transferencia de electrones en el par bimetalico Cu-Ag. De forma similar, la transferencia de electrones entre la plata y el cobre de las especies dímeros de cobre (μ -oxo) permitió el ciclo red-ox del cobre y facilitó la disociación de las moléculas de NO favoreciendo la actividad catalítica.

Literatura citada

- Akolekar, D. B. y Bhargava, S. K. (2000). Adsorption of and on silver-exchanged microporous materials. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **157**(1-2): 199 – 206.
- Amiridis, M. D., Roberts, K. L., y Pereira, C. J. (1997). The selective catalytic reduction of NO by propylene over Pt supported on dealuminated γ zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental*, **14**(3 - 4): 203 – 209.
- Benaliouche, F., Boucheffa, Y., Ayrault, P., Mignard, S., y Magnoux, P. (2008). NH₃-TPD and FTIR spectroscopy of pyridine adsorption studies for characterization of Ag- and Cu-exchanged X zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **111**(1-3): 80 – 88.
- Boix, A. y Fierro, J. L. G. (1999). X-ray photoelectron spectroscopy analysis of platinum- and/or cobalt-loaded zeolites relevant for selective catalytic reduction of NO_x. *Surface and Interface Analysis*, **27**(12): 1107–1113.
- Broclawik, E., Datka, J., Gil, B., Piskorz, W., y Kozyra, P. (2000). The interaction of CO, N₂ and NO with Cu cations in ZSM-5: quantum chemical description and IR study. *Topics in Catalysis*, **11-12**(1-4): 335–341.
- Burdeinaya, T., Matyshak, V., Tret'yakov, V., Glebov, L., Zakirova, A., Garcia, M. C., y Villanueva, M. A. (2007). Design of catalysts for deNO_x process using synergistic phenomenon. *Applied Catalysis B: Environmental*, **70**(1 - 4): 128 – 137.
- Carley, A., Dollard, L., y Norman, P. (1999). The reactivity of copper clusters supported on carbon studied by XPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **98-99**: 223–233.
- Chafik, T., Kameoka, S., Ukisu, Y., y Miyadera, T. (1998). In situ diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy study of surface species involved in NO_x reduction by ethanol over alumina-supported silver catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **136**(2): 203 – 211.
- Chajar, Z., Denton, P., Berthet de Bernard, F., Primet, M., y Praliaud, H. (1998). Influence of silver on the catalytic activity of Cu-ZSM-5 for NO SCR by propane. effect of the presence of water and hydrothermal agings. *Catalysis Letters*, **55**(3-4): 217–222.
- Cheung, T., Bhargava, S., Hobday, M., y Foger, K. (1996). Adsorption of NO on cu exchanged zeolites, an FTIR study: effects of Cu levels, NO pressure, and catalyst pretreatment. *Journal of Catalysis*, **158**(1): 301 – 310.
- Cho, B. (1995). Nitric oxide reduction by ethylene over Cu-ZSM-5 under lean conditions: Study of reaction dynamics by transient experiments. *Journal of Catalysis*, **155**(2): 184 – 195.
- Chorkendorff I. and Niemantsverdriet J.W (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH. p. 452.
- Christou, S., García-Rodríguez, S., Fierro, J., y Efstathiou, A. (2012). Deactivation of Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ model three-way catalyst by P, Ca and Zn deposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, **111-112**: 233 – 245.
- Corma, A., Forne's, V., y Palomares, E. (1997). Selective catalytic reduction of NO_x on Cu-beta zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, **11**(2): 233 – 242.

- Corma, A., Palomares, A., y Fornés, V. (1998). A comparative study on the activity of metal exchanged MCM22 zeolite in the selective catalytic reduction of NOx. *Research on Chemical Intermediates*, **24**(5): 613–623.
- Costilla, I. O., Sanchez, M. D., Volpe, M. A., y Gigola, C. E. (2011). Ce effect on the selective catalytic reduction of NO with CH₄ on Pd-mordenite in the presence of O₂ and H₂O. *Catalysis Today*, **172**(1): 84 – 89.
- Despres, J., Koebel, M., Kröcher, O., Elsener, M., y Wokaun, A. (2003). Adsorption and desorption of NO and NO₂ on Cu-ZSM-5. *Microporous and Mesoporous Materials*, **58**(2): 175 – 183.
- Dong, F., Suda, A., Tanabe, T., Nagai, Y., Sobukawa, H., Shinjoh, H., Sugiura, M., Descombre, C., y Duprez, D. (2004). Dynamic oxygen mobility and a new insight into the role of Zr atoms in three-way catalysts of Pt/CeO₂-ZrO₂. *Catalysis Today*, **93-95**: 827 – 832.
- Dorado, F., de Lucas, A., García, P. B., Romero, A., Valverde, J. L., y Asencio, I. (2005). SCR of NO by propene on monometallic (Co or Ni) and bimetallic (Co/Ag or Ni/Ag) mordenite-based catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**(24): 8988–8996.
- Dorado, F., de Lucas, A., García, P. B., Valverde, J. L., y Romero, A. (2006). Preparation of Cu-ion-exchanged Fe-PILCs for the SCR of NO by propene. *Applied Catalysis B: Environmental*, **65**(3-4): 175 – 184.
- Erkfeldt, S., Palmqvist, A., y Petersson, M. (2011). Influence of the reducing agent for lean NOx reduction over Cu-ZSM-5. *Applied Catalysis B: Environmental*, **102**(3-4): 547 – 554.
- Ertl, G., Knözinger, H., y Weikamp, J. (1999). *Preparation of Solid Catalysts*. Wiley-VCH. Weinheim, Germany, p. 622.
- Ferraria, A. M., Carapeto, A. P., y do Rego, A. M. B. (2012). X-ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited. *Vacuum*, **86**(12): 1988 – 1991.
- Garin, F. (2001). Mechanism of NOx decomposition. *Applied Catalysis A: General*, **222**(1-2): 183 – 219. Celebration Issue.
- Gervasini, A. (1999). Characterization of the textural properties of metal loaded ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General*, **180**(1-2): 71 – 82.
- González, M. D., Cesteros, Y., y Salagre, P. (2011). Comparison of dealumination of zeolites beta, mordenite and ZSM-5 by treatment with acid under microwave irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **144**(1-3): 162 – 170.
- Groothaert, M. H., Lievens, K., Leeman, H., Weckhuysen, B. M., y Schoonheydt, R. A. (2003). An operando optical fiber UV-vis spectroscopic study of the catalytic decomposition of NO and N₂O over Cu-ZSM-5. *Journal of Catalysis*, **220**(2): 500 – 512.
- Gu, C., Miao, J., Liu, Y., y Wang, Y. (2010). Meso-macroporous monolithic CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ catalysts and their catalytic performance for preferential oxidation of CO. *Journal of Materials Science*, **45**(20): 5660–5668.

- Hadjiivanov, K., Ivanova, E., y Klissurski, D. (2001a). Site-specified and complex-specified formation of geminal species during adsorption of small molecules on cationic sites. *Catalysis Today*, **70**(1-3): 73 – 82.
- Hadjiivanov, K., Ivanova, E., y Klissurski, D. (2001b). Site-specified and complex-specified formation of geminal species during adsorption of small molecules on cationic sites. *Catalysis Today*, **70**(1-3): 73 – 82.
- Hagen, J. (2006). *Industrial Catalysis a Practical Approach*. Wiley-VCH. Weinheim, p. 507.
- Heck, R. M. y Farrauto, R. (1995). *Catalytic Air Pollution Control Commercial Technology*. Van Nostrand Reinhold. New York, p. 206.
- Helfferrich, F. (1995). *Ion Exchange*. Dover. p. 624.
- Hill, J., Petrucci, R., McCreary, T., y Perry, S. (2005). *General Chemistry*. Pearson Prentice Hall, cuarta edición. New Jersey, p. 1073.
- Huang, C.-C., Wu, M.-S., Chen, C.-L., Li, Y.-B., Ho, K.-C., y Chang, J.-S. (2013). Preparation of silica particles doped with uniformly dispersed copper oxide nano-clusters. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **381**: 1 – 11.
- Huang, L., Yin, S., Guo, C., Huang, Y., Wang, M., Dong, Q., Li, H., Kimura, T., Tanaka, M., y Sato, T. (2012). Oleate-assisted room temperature synthesis and high photocatalytic activity of Ag_3PO_4 nanoparticles for no decomposition. *Functional Materials Letters*, **05**(02): 1–4.
- Hurst, N. W., Gentry, S. J., Jones, A., y McNicol, B. D. (1982). Temperature programmed reduction. *Catalysis Reviews*, **24**(2): 233–309.
- Ingelsten, H. y Skoglundh, M. (2006). Mechanistic study of lean NO_2 reduction by propane over HZSM-5 in the presence of water. *Catalysis Letters*, **106**(1-2): 15–19.
- Ivanov, B., Miyazaki, A., y Ichi Aika, K. (2005). On the kinetic and structure sensitivity of lean reduction of NO with C_3H_6 over nanodispersed Pt crystals. *Applied Catalysis B: Environmental*, **59**(1-2): 71 – 80.
- Iwamoto, M., Yahiro, H., y Tanda, K. (1989). Catalytic decomposition of nitrogen monoxide over copper ion-exchanged zeolites. influence of zeolite structure and aluminum content on the catalytic activity. En: T. Inui (ed.), *Successful Design of Catalysts Future Requirements and Development Proceedings of the Worldwide Catalysis Seminars, July, 1988, on the Occasion of the 30th Anniversary of the Catalysis Society of Japan*, Vol. 44 de *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, pp. 219 – 226.
- Iwamoto, M., Yahiro, H., Tanda, K., Mizuno, N., Mine, Y., y Kagawa, S. (1991). Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 1. decomposition on excessively copper-ion-exchanged ZSM-5 zeolites. *The Journal of Physical Chemistry*, **95**(9): 3727–3730.
- Iwamoto, M., Yahiro, H., Mizuno, N., Zhang, W. X., Mine, Y., Furukawa, H., y Kagawa, S. (1992). Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 2. infrared study on surface reaction of nitrogen monoxide adsorbed on copper ion-exchanged ZSM-5 zeolites. *The Journal of Physical Chemistry*, **96**(23): 9360–9366.

- Iwamoto, M., Zengyo, T., Hernandez, A. M., y Araki, H. (1998). Intermediate addition of reductant between an oxidation and a reduction catalyst for highly selective reduction of NO in excess oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental*, **17**(3): 259 – 266.
- Janssen, F. y Santen, R. (1999). *Environmental Catalysis*. Imperial College Press. London, p. 369.
- Jian-cheng, W., TIAN, D., na HAN, L., ping CHANG, L., y ren BAO, W. (2011). In situ synthesized Cu-ZSM-5/cordierite for reduction of NO. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **21**(2): 353 – 358.
- Kagawa, S., Iwamoto, M., Yokoo, S., y Sakai, K. (1981). Catalytic decomposition of nitric oxide over copper (II)-exchanged Y-Type zeolites. *Journal of Chemical Society, Faraday Trans.*, **1**(77): 1629–1638.
- Kaucký, D., Vondrová, A., Dědeček, J., y Wichterlová, B. (2000). Activity of Co ion sites in ZSM-5, ferrierite, and mordenite in selective catalytic reduction of NO with methane. *Journal of Catalysis*, **194**(2): 318 – 329.
- Kazansky, V. y Pidko, E. (2005). A new insight in the unusual adsorption properties of Cu⁺ cations in Cu-ZSM-5 zeolite. *Catalysis Today*, **110**(3-4): 281 – 293.
- Kazansky, V. y Serykh, A. (2004). A new charge alternating model of localization of bivalent cations in high silica zeolites with distantly placed aluminum atoms in the framework. *Microporous and Mesoporous Materials*, **70**(1-3): 151 – 154.
- Kim, M. H., Nam, I.-S., y Kim, Y. G. (1997). Water tolerance of mordenite-type zeolite catalysts for selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, **12**(2-3): 125 – 145.
- Kim, M.-S., Lee, C.-Y., y Ha, B.-H. (1992). TPR study on differently prepared copper mordenites. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **9**(2): 53–59.
- King, D. y Woodruff, D. (1983). *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, Vol. 2. Elsevier. Amsterdam, p. 384.
- Kotz, J., Treichel, P., y J.R., T. (2012). *Chemistry and chemical reactivity*. Brooks/Cole.
- Kuroda, Y., Kumashiro, R., y Nagao, M. (2002). Prominent redox feature of copper ion exchanged in ZSM-5-type zeolite. *Applied Surface Science*, **196**(1-4): 408 – 422.
- Kwak, J. H., Tran, D., Burton, S. D., Szanyi, J., Lee, J. H., y Peden, C. H. (2012). Effects of hydrothermal aging on NH₃-SCR reaction over Cu/zeolites. *Journal of Catalysis*, **287**: 203 – 209.
- Lambrou, P. S., Savva, P. G., Fierro, J. L. G., y Efsthathiou, A. M. (2007). The effect of Fe on the catalytic behavior of model Pd-Rh/CeO₂-Al₂O₃ three-way catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **76**(3-4): 375 – 385.
- Larese, C., Galisteo, F., Granados, M., Mariscal, R., Fierro, J., Furió, M., y Ruiz, R. (2003). Deactivation of real three way catalysts by CePO₄ formation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **40**(4): 305 – 317.

- Li, G., Zhao, B., Wang, Q., y Zhou, R. (2010). The effect of Ni on the structure and catalytic behavior of model Pd/ Ce_{0.67} Zr_{0.33} O₄ three-way catalyst before and after aging. *Applied Catalysis B: Environmental*, **97**(1-2): 41 – 48.
- Liu, S. X., Guo, H. F., Hao, X. Y., y Zhang, C. (2011). A Novel Approach to Disperse CuO onto the Zeolites Mordenite and Beta. En: *Materials and Design*, 9. Trans Tech Publications, Vol. 284 de *Advanced Materials Research*, pp. 58–64.
- Lloyd, L. (2011). Environmental catalysts. En: *Handbook of Industrial Catalysts*. Springer US, Fundamental and Applied Catalysis, pp. 439–470.
- Lucas, A. D., Valverde, J., Dorado, F., Romero, A., y Asencio, I. (2005). Influence of the ion exchanged metal (Cu, Co, Ni and Mn) on the selective catalytic reduction of NO_x over mordenite and ZSM-5. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **225**(1): 47 – 58.
- Maddox, R. y Hines, A. (1987). *Transferencia de Masa, Fundamentos Y Aplicaciones*. Prentice Hall Hispanoamericana. México, p. 569.
- Maia, A., Louis, B., Lam, Y., y Pereira, M. (2010). Ni-ZSM-5 catalysts: Detailed characterization of metal sites for proper catalyst design. *Journal of Catalysis*, **269**(1): 103 – 109.
- Maisuls, S., Seshan, K., Feast, S., y Lercher, J. (2001). Selective catalytic reduction of NO_x to nitrogen over Co-Pt/ZSM-5: Part A. characterization and kinetic studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, **29**(1): 69 – 81.
- Margitfalvi, J., Fási, A., Hegedűs, M., Lónyi, F., Gőbölös, S., y Bogdanchikova, N. (2002). Au/MgO catalysts modified with ascorbic acid for low temperature CO oxidation. *Catalysis Today*, **72**(1-2): 157 – 169.
- Masel, R. (2001). *Chemical Kinetics and Catalysis*. John Wiley and Sons. p. 952.
- Masel, R. I. (1996). *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. John Wiley & Sons, Inc. New York, p. 804.
- Meda, L. y Cerofolini, G. F. (2004). A decomposition procedure for the determination of copper oxidation states in Cu-zeolites by XPS. *Surface and Interface Analysis*, **36**(8): 756–759.
- Meda, L., Ranghino, G., Moretti, G., y Cerofolini, G. F. (2002). XPS detection of some redox phenomena in Cu-zeolites. *Surface and Interface Analysis*, **33**(6): 516–521.
- Metkar, P. S., Balakotaiah, V., y Harold, M. P. (2012). Experimental and kinetic modeling study of NO oxidation: Comparison of Fe and Cu-zeolite catalysts. *Catalysis Today*, **184**(1): 115 – 128.
- Mikhlin, Y. L., Nasluzov, V. A., Romanchenko, A. S., Shor, A. M., y Pal'yanova, G. A. (2014). XPS and DFT studies of the electronic structures of Ag₃AuS and Ag₃AuS₂. *Journal of Alloys and Compounds*, **617**: 314 – 321.
- Mnasri, N., Charnay, C., de Ménorval, L.-C., Moussaoui, Y., Elaloui, E., y Zajac, J. (2014). Silver nanoparticle-containing submicron-in-size mesoporous silica-based systems for iodine entrapment and immobilization from gas phase. *Microporous and Mesoporous Materials*, **196**: 305 – 313.

- Moreno-Tost, R., Santamaria-González, J., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Autié, M. A., González, E., Glacial, M. C., y las Pozas, C. D. (2004). Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over Cu-exchanged Cuban natural zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, **50**(4): 279 – 288.
- Nova, I., Ciardelli, C., Tronconi, E., Chatterjee, D., y Weibel, M. (2007). NH_3 -NO/ NO_2 SCR for diesel exhausts after treatment: mechanism and modelling of a catalytic converter. *Topics in Catalysis*, **42-43**(1-4): 43–46.
- Obuchi, A., Kaneko, I., Uchisawa, J., Ohi, A., Ogata, A., Bamwenda, G. R., y Kushiya, S. (1998). The effect of layering of functionally different catalysts for the selective reduction of NOx with hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, **19**(2): 127 – 135.
- Orellana-Rico, M. J., Moreno-Tost, R., Jiménez-López, A., Rodríguez-Castellón, E., Peñíguez, R., Caballero, A., y Pedro-Holgado, J. (2010). Study of nanoporous catalysts in the selective catalytic reduction of NOx. *Catal. Today*, **158**: 78–88.
- Palomares, A., Franch, C., y Corma, A. (2011). Determining the characteristics of a Co-zeolite to be active for the selective catalytic reduction of NOx with hydrocarbons. *Catalysis Today*, **176**(1): 239 – 241.
- Park, G. G., Chae, H. J., Nam, I.-S., Choung, J. W., y Choi, K. H. (2001). Deactivation of mordenite-type zeolite catalyst by HCl for the reduction of NOx with NH_3 . *Microporous and Mesoporous Materials*, **48**(1-3): 337 – 343.
- Pavia, D., G.M., L., y G.S., K. (2001). *Introduction to spectroscopy*. Thomson Learning.
- Pereda-Ayo, B., Torre, U. D. L., Illán-Gómez, M. J., Bueno-López, A., y González-Velasco, J. R. (2014). Role of the different copper species on the activity of Cu/zeolite catalysts for SCR of NOx with NH_3 . *Applied Catalysis B: Environmental*, **147**: 420 – 428.
- Petranovskii, V., Gurin, V., Bogdanchikova, N., y Sugi, Y. (2003). Controlling copper reducibility in mordenites by varying the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio. *Materials Letters*, **57**(12): 1781 – 1785.
- Poignant, F., Freysz, J., Daturi, M., y Saussey, J. (2001). Mechanism of the selective catalytic reduction of NO in oxygen excess by propane on H-Cu-ZSM-5: Formation of isocyanide species via acrylonitrile intermediate. *Catalysis Today*, **70**(1–3): 197 – 211. A tribute to Jean-Claude Lavalley.
- Ren, L., Zhang, T., Liang, D., Xu, C., Tang, J., y Lin, L. (2002). Effect of addition of Zn on the catalytic activity of a Co/HZSM-5 catalyst for the SCR of NOx with CH_4 . *Applied Catalysis B: Environmental*, **35**(4): 317 – 321.
- Richter, M., Bentrup, U., Eckelt, R., Schneider, M., Pohl, M.-M., y Fricke, R. (2004). The effect of hydrogen on the selective catalytic reduction of NO in excess oxygen over Ag/ Al_2O_3 . *Applied Catalysis B: Environmental*, **51**(4): 261 – 274.
- Roque-Malherbe, R. M. (2007). *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. Tylor & Francis Group.
- Rothenberg, G. (2008). *Catalysis*. Wiley-VCH.

- Sainz-Vidal, A., Balmaseda, J., Lartundo-Rojas, L., y Reguera, E. (2014). Preparation of Cu-mordenite by ionic exchange reaction under milling: A favorable route to form the mono-(μ -oxo) dicopper active species. *Microporous and Mesoporous Materials*, **185**: 113 – 120.
- Sang, S., Chang, F., Liu, Z., He, C., He, Y., y Xu, L. (2004). Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. *Catalysis Today*, **93-95**(0): 729 – 734.
- Sazama, P., Pilar, R., Mokrzycki, L., Vondrova, A., Kaucky, D., Plsek, J., Sklenak, S., Stastny, P., y Klein, P. (2016). Remarkably enhanced density and specific activity of active sites in Al-rich Cu-, Fe- and Co-beta zeolites for selective catalytic reduction of NOx. *Applied Catalysis B: Environmental*, **189**: 65 – 74.
- Schauermann, S., Johánek, V., Laurin, M., Libuda, J., y Freund, H.-J. (2003). Low temperature decomposition of NO on ordered alumina films. *Chemical Physics Letters*, **381**(3-4): 298 – 305.
- Schreier, M., Teren, S., Belcher, L., Regalbuto, J. R., y Miller, J. T. (2005). The nature of 'overexchanged' copper and platinum on zeolites. *Nanotechnology*, **16**(7): S582.
- Scofield, J. (1976). Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **8**(2): 129 – 137.
- Seyedeyn-Azad, F. y ke Zhang, D. (2001). Selective catalytic reduction of nitric oxide over Cu and Co ion-exchanged ZSM-5 zeolite: the effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio and cation loading. *Catalysis Today*, **68**(1-3): 161 – 171.
- Shibata, J., Takada, Y., Shichi, A., Satokawa, S., Satsuma, A., y Hattori, T. (2004). Influence of zeolite support on activity enhancement by addition of hydrogen for SCR of NO by propane over Ag-zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, **54**(3): 137 – 144.
- Shimokawabe, M., Itoh, K., y Nobutsune, T. (1997). Comparative studies of TPD and TPR of the adsorbed NO₃ species formed on copper oxide and ion-exchanged copper mordenite from nitrogen dioxide. *Catalysis Today*, **36**: 65–70.
- Shin, H. K., Hirabayashi, H., Yahiro, H., Watanabe, M., y Iwamoto, M. (1995). Selective catalytic reduction of NO by ethene in excess oxygen over platinum ion-exchanged MFI zeolites. *Catalysis Today*, **26**(1): 13 – 21.
- Subbiah, A., Cho, B. K., Blint, R. J., Gujar, A., Price, G. L., y Yie, J. E. (2003). NOx reduction over metal-ion exchanged novel zeolite under lean conditions: activity and hydrothermal stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, **42**(2): 155 – 178.
- Szailer, T., Kwak, J. H., Kim, D. H., Hanson, J. C., Peden, C. H., y Szanyi, J. (2006). Reduction of stored NOx on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃ catalysts with H₂ and CO. *Journal of Catalysis*, **239**(1): 51 – 64.
- Torre-Abreu, C., Ribeiro, M., Henriques, C., y Ribeiro, F. (1997). Copper-exchanged mordenites as active catalysts for NO selective catalytic reduction by propene under oxidising conditions: Effect of Si/Al ratio, copper content and brönsted acidity. *Applied Catalysis B: Environmental*, **13**(3-4): 251 – 264.

- Vennestrom, P. N., Janssens, T. V., Kustov, A., Grill, M., Puig-Molina, A., Lundegaard, L. F., Tiruvalam, R. R., Concepción, P., y Corma, A. (2014). Influence of lattice stability on hydrothermal deactivation of Cu-ZSM-5 and Cu-IM-5 zeolites for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃. *Journal of Catalysis*, **309**(0): 477 – 490.
- Vulli, M. y Starke, K. (1977). Experimental determination of the analyser brightness of a photoelectron spectrometer. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, **10**(2): 158.
- Wang, J., Xia, H., Ju, X., Feng, Z., Fan, F., y Li, C. (2013). Influence of extra-framework Al on the structure of the active iron sites in Fe/ZSM-35. *Journal of Catalysis*, **300**: 251 – 259.
- Wang, T., Yang, S., Sun, K., y Fang, X. (2011). Preparation of pt/beta zeolite-Al₂O₃/cordierite monolith for automobile exhaust purification. *Ceramics International*, **37**(2): 621 – 626.
- Wen, Y., Huang, W., Wang, B., Fan, J., Gao, Z., y Yin, L. (2012). Synthesis of cu nanoparticles for large-scale preparation. *Materials Science and Engineering: B*, **177**(8): 619 – 624.
- Yashnik, S. A., Ismagilov, Z. R., y Anufrienko, V. F. (2005). Catalytic properties and electronic structure of copper ions in Cu-ZSM-5. *Catalysis Today*, **110**(3-4): 310 – 322.
- Yee, M. S.-L., Khiew, P. S., Tan, Y. F., Chiu, W. S., Kok, Y.-Y., y Leong, C.-O. (2015). Low temperature, rapid solution growth of antifouling silver-zeolite nanocomposite clusters. *Microporous and Mesoporous Materials*, **218**: 69 – 78.
- Yu, Q., Richter, M., Kong, F., Li, L., Wu, G., y Guan, N. (2010). Selective catalytic reduction of NO by hydrogen over Pt/ZSM-35. *Catalysis Today*, **158**(3-4): 452 – 458.
- Yu, S.-S., Wang, X.-P., Wang, C., y Xu, Y. (2006). Using acetylene for selective catalytic reduction of NO in excess oxygen. *Chinese Journal of Chemistry*, **24**(5): 598–602.
- Zanjanchi, M. y Hemmati, M. (2004). Verification of extra-framework aluminum in zeolite L by acetylacetone. *Materials Chemistry and Physics*, **85**(2–3): 334 – 339.
- Zhang, R., Yang, W., Luo, N., Li, P., Lei, Z., y Chen, B. (2014). Low-temperature NH₃-SCR of NO by lanthanum manganite perovskites: Effect of A-/B-site substitution and TiO₂/CeO₂ support. *Applied Catalysis B: Environmental*, **146**: 94 – 104.
- Zhang, Y. y Flytzani-Stephanopoulos, M. (1996). Hydrothermal Stability of Cerium Modified Cu-ZSM-5 Catalyst for Nitric Oxide Decomposition. *Journal of Catalysis*, **164**(1): 131 – 145.

A. Cálculo de concentración de metales por ICP

Para hacer el cálculo de la concentración de los elementos del análisis de ICP se requirieron los resultados directos obtenidos del equipo. Los resultados fueron los siguientes:

Tabla 8. Concentración de los elementos medida por ICP

Muestras	Identificación inicial (contenido nominal)	Análisis por ICP/ ppm				
		Si	Al	Cu	Ag	Na
1	Cu(2.6)	342.9	53.2	27.2	-	35.1
2	Cu(2.6)Ag(0.7)	359.8	60.4	33.6	7.4	35.3
3	Cu(2.6)Ag(2.9)	324.5	50.7	20.4	20.7	24.6
4	Ag(2.0)	325.8	50.7	-	27.4	39.4
5	MOR	371.8	58.5	-	-	70.4

Para calcular la concentración de cada elemento, se multiplica por el volumen total de la solución que fue de 40 cm^3 ,

$$Xmg_E = (\text{Concentración de ICP en ppm})(40 \text{ cm}^3/\text{ppm})(1000 \text{ mg/cm}^3) \quad (15)$$

donde Xmg_E son los mg obtenidos del elemento E asumiendo una densidad de 1000 mg/cm^3 de la solución. De esta manera la masa en mg de cada elemento calculada se presenta en la siguiente Tabla.

Tabla 9. Contenido másico de los elementos de los catalizadores

Muestras	Identificación inicial (contenido nominal)	Contenido másico / mg				
		Si	Al	Cu	Ag	Na
1	Cu(2.6)	13.7	2.13	1.1	-	1.4
2	Cu(2.6)Ag(0.7)	14.4	2.4	1.3	0.3	1.4
3	Cu(2.6)Ag(2.9)	13.0	2.0	0.8	0.8	1.0
4	Ag(2.0)	13.0	2.0	-	1.1	1.6
5	MOR	14.9	2.3	-	-	2.8

Para calcular la concentración metálica en el catalizador, en % m, necesitamos considerar al catalizador incluyendo al oxígeno de la red de la MOR para tener una aproximación más exacta. Podemos partir de la celda unitaria de la MOR que estamos usando la cual se presentó en el punto 3.1 y es la siguiente:



El porcentaje que representa cada elemento en la formula química de la MOR de la ecuación 16 es el siguiente:

Tabla 10. Contenido másico de los elementos de los catalizadores

	Fórmula	Masa atómica	Total	% m.
Silicio	41.6	28.085	1168.3	38.6
Oxígeno	96.0	15.999	1535.9	50.8
Aluminio	6.4	26.982	172.7	5.7
Sodio	6.4	22.990	147.1	4.9

Considerando que el peso del cobre y de la plata no alteran en gran medida a la masa total de la MOR, podemos decir que el oxígeno de la MOR representa el 50% p del total de la masa del catalizador. Ahora podemos definir que si M representa la masa total de nuestro catalizador, entonces:

$$M = \frac{\sum Xmg_E}{0.5} \quad (17)$$

donde $\sum Xmg_E$ representa la sumatoria de los elementos mostrados en la Tabla 11 para cada catalizador. Ya que el resultado de la ecuación 17 serían los miligramos totales de catalizador, el porcentaje másico (% m) para cada elemento, estaría dado por:

$$\%m = \left(\frac{Xmg_E}{M} \right) (100) \quad (18)$$

El resultado del % m para cada elemento E obtenido de la ecuación 18 se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 11. Porcentaje másico de los elementos de los catalizadores

Muestras	Identificación final	Contenido másico / mg				
		Si	Al	Cu	Ag	Na
1	Cu(2.0)	24.9	3.9	2.0	–	2.6
2	Cu(2.4)Ag(0.5)	26.2	4.4	2.4	0.5	2.6
3	Cu(1.5)Ag(1.5)	23.6	3.7	1.5	1.5	1.8
4	Ag(2.0)	23.7	3.7	–	2.0	2.9
5	MOR	27.0	4.3	–	–	5.1

B. Moles de C_3H_6 oxidados

A continuación se describen los pasos de los cálculos realizados para determinar la oxidación del C_3H_6 a partir de la oxidación del CO y el número de moles de CO_2 . Algunas consideraciones fueron:

- ♦ Se asumió que todo el CO reacciona solo para oxidarse a CO_2 , pero no para la reducción de NO (Ver punto 4.2.2.1).

Cálculos:

⇒ Con el número de moles de CO a la salida del reactor (Figura 3) se calculan los moles de CO_2 usando la (Ec.19).



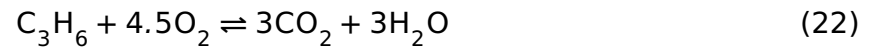
⇒ Posteriormente se consideraron los datos del volumen del CO_2 registrados en el equipo de medición *ZAI gas analyzer* (Ver punto 3.2). El equipo analizador de gases, arroja el resultado en porcentaje en volumen de CO_2 por lo que hubo que transformarlos a mililitros de CO_2 (Ec.20).

$$Volumen\ de\ CO_2\ en\ mL = (\% \text{ en volumen de } CO_2) \left(\frac{\text{Flujo total de gas}}{100\%} \right) \quad (20)$$

⇒ Una vez obtenido el volumen de CO_2 se calculan los moles de éste a partir de la ecuación de estado de los gases ideales (Ec.21).

$$n_{CO_2} = \frac{PV}{RT} \quad (21)$$

donde P es la presión de los gases en atmósferas (la alimentación se hizo a presión atmosférica, $P = 1\ atm$), V es el volumen del CO_2 calculado a partir de la (Ec.20) y T es la temperatura del gas (la alimentación salió a temperatura ambiente, $T = 298\ K$).



⇒ Con los moles de CO_2 , calculados a partir de la Ec.(21) se calculan los moles de C_3H_6 con la Ec.(22), usando la siguiente relación.

$$\text{Moles de } \text{C}_3\text{H}_6 = (\text{Moles de } \text{CO}_2) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{C}_3\text{H}_6}{3 \text{ moles de } \text{CO}_2} \right) \quad (23)$$