



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

IZTAPALAPA

**ACTIVIDAD Y DESACTIVACION DE
Cu-ZSM5 EN LA REDUCCION CATALITICA
SELECTIVA DE NO_x CON C₃H₈ EN
PRESENCIA DE H₂O**

***TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA***

Presenta: ANGEL MARTINEZ HERNANDEZ

Asesor: Dr. GUSTAVO A. FUENTES ZURITA

Junio/1997

AGRADECIMIENTOS

*Dedico este trabajo a mis padres y a Miriam
quienes han tenido el amor y
la paciencia para apoyarme siempre
en la realización de mis metas.*

Al Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita le agradezco sus comentarios, así como la dirección y la confianza otorgada durante la realización de esta tesis.

Quiero agradecer a todos mis amigos, compañeros y a todas las personas que hicieron posible la realización de este trabajo. A quienes con su afecto, ideas y sugerencias, me dieron aliento para llevar a buen término esta tesis que carga consigo muchos sueños y anhelos, así como la esperanza de ser y hacer mi trabajo cada vez mejor. Quienes sin necesidad de nombre ocuparan por siempre un lugar especial para mí. A todos ellos va mi más sincero agradecimiento.

Asimismo, deseo agradecer al M. en IQ. Sergio A. Gómez Torres por su apoyo en todo momento. A la Dra. Margarita Viniegra Ramirez y al Dr. Erick D. Gamas Castellanos por participar como jurado en el exámen y por sus valiosos comentarios acerca del contenido de esta tesis, mismos que me serán muy útiles y que aplicaré en mi trabajo futuro.

Agradezco el apoyo otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, proyecto 400200-5-3420A), y por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP, FIES No. 95F-140-III), para la compra de material, reactivos y por el soporte financiero a través de la beca-crédito que me fue proporcionada durante la realización del trabajo. A la JICA por su apoyo en equipo y por brindarme la oportunidad de asistir al curso de "Ciencia Catalítica" en Japón.

Resumen.

En este trabajo se muestra el efecto del H₂O durante la Reducción Catalítica Selectiva de NO con C₃H₈ (RCS-C₃H₈) llevada a cabo sobre el catalizador Cu-ZSM-5, incluyendo su efecto sobre la desactivación catalítica. Se encontró que el H₂O tiene dos efectos importantes:

- i) Inhibe las principales reacciones de la RCS-HC,
- ii) Causa la desactivación de Cu-ZSM5.

La presencia del H₂O en la corriente de alimentación al reactor causó un decaimiento inmediato de la conversión de NO a N₂, y de C₃H₈ a CO₂ y H₂O atribuido a la adsorción competitiva del H₂O con los compuestos de la mezcla de reacción (NO, C₃H₈, O₂). Este decaimiento en las conversiones de NO y C₃H₈ fue función de la cantidad de H₂O alimentada; de esta manera la caída en la conversión de NO por ejemplo, fué de 75 y 60% para contenidos de H₂O en la alimentación de 0 y 5%.

Por otro lado, la desactivación del catalizador Cu-ZSM5 presentó dos rasgos importantes. A tiempos cortos de reacción (≤ 720 min.) hubo una caída en la actividad que correlacionó linealmente con el tiempo. Mientras que a tiempos mayores se observó una caída rápida de la actividad que fue asociada a la presencia de un fenómeno de estado sólido, conduciendo a una concentración crítica de sitios activos. Esta idea se vio reforzada por los resultados de TPR, lo cuales mostraron que la relación de las especies de Cu (Cu²⁺/Cu⁺) no correlacionaron con la actividad mostrada por los catalizadores. Además, los resultados de TPR después de reacción mostraron un corrimiento hacia mayor temperatura de la banda de reducción atribuida a la especie Cu⁺, corrimiento que fue mas pronunciado en los catalizadores desactivados que en los activos. Este corrimiento sugiere la existencia de migraciones de especies Cuⁿ⁺ (muy probablemente en forma de [Cu(OH)]⁺) dentro de la zeolita hacia sitios diferentes en los cuales adquiere mayor estabilidad hacia la reducción por H₂.

Asimismo, los resultados de caracterización por RMN e IR no mostraron diferencias estructurales significativas entre los catalizadores activos y desactivados, con lo cual las causas de desactivación de Cu-ZSM5 fueron atribuidas sólo a cambios de las especies del Cu. Se propone un esquema para la desactivación de Cu-ZSM5 en base a los resultados obtenidos.

INDICE

Resumen	i
Capitulo 1. INTRODUCCION	.
1.1 Fuentes y efectos de los óxidos de nitrógeno (NO _x).	1
1.2 Tecnologías de Control.	2
1.3 Reducción catalítica selectiva (RCS).	4
1.4 Reducción catalítica selectiva con hidrocarburos (RCS-HC).	5
1.5 Rutas de reacción propuestas para la RCS de NO con HC.	8
1.6 Características de la RCS-HC con Cu-ZSM5.	12
1.7 Efecto de H ₂ O en la RCS-HC sobre Cu-ZSM5.	13
Capitulo 2. METODOS EXPERIMENTALES.	
2.1 Preparación de catalizadores.	17
2.2 Reacción a temperatura programada (TPReac).	18
2.3 Reacción a temperatura constante (RTC).	18
2.4 Reducción con H ₂ a temperatura programada (TPR).	20
2.5 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).	20
2.6 Resonancia magnética nuclear (RMN) de ²⁷ Al y ²⁹ Si.	20
Capitulo 3. RESULTADOS Y DISCUSION.	
3.1 Reacción a temperatura programada (TPReac).	21
3.2 Reacción a temperatura constante (RTC).	27
3.2.1 RTC: Comportamiento de los catalizadores con la temperatura y bajo operación prolongada.	37
<i>Caracterización estructural.</i>	
3.3 Reducción a temperatura programada (TPR).	42
3.4 Espectroscopía infrarroja (FT-IR).	55
3.5 Resonancia magnética nuclear (RMN)	
3.5.1 ²⁷ Al-MAS-RMN	58
3.5.2 ²⁹ Si-MAS-RMN	58

3.6 Probable mecanismo de la RCS-C ₃ H ₈ .	61
3.7 Probable mecanismo de desactivación.	65
Capitulo 4. CONCLUSIONES	70
BIBLIOGRAFIA	72
APENDICE A. Características Estructurales de la Zeolita ZSM-5	
APENDICE B. Intercambio iónico de Na-ZSM-5.	
APENDICE C. ²⁹ Si-MAS-RMN.	

CAPITULO 1

INTRODUCCION

1.1 FUENTES Y EFECTOS DE LOS NO_x.

El quemado de combustibles fósiles, aceites y carbón en las diferentes industrias provoca la emisión constante de cenizas, polvos, hidrocarburos (HC), óxidos de azufre (SO_x) y óxidos de nitrógeno (NO_x) a la atmósfera. En caso de los automotores las emisiones más peligrosas son el CO, HC, SO_x y NO_x, los cuales son emitidos a la atmósfera en concentraciones importantes. En el caso particular de las emisiones del NO_x el monóxido de nitrógeno (NO) forma aproximadamente el 95% de estas emisiones. Por ejemplo, en todo el mundo son emitidos a la atmósfera mas de 30 millones de toneladas al año de NO_x [1]. El smog fotoquímico (precursor de O₃) se origina en las reacciones de varios de los compuestos emitidos en las emisiones de los vehículos motorizados y chimeneas industriales, además de los del transporte aéreo. Estos gases son dañinos para la salud y ocasionan problemas ambientales como la lluvia ácida y la formación de ozono en la biosfera.

El smog fotoquímico y la lluvia ácida, son causados por emisiones de especies químicamente activas como SO₂, NO_x y algunos hidrocarburos. En el caso de los NO_x, las fuentes móviles (vehículos motorizados) contribuyen entre 45 y 60 % del total de emisiones [2,3]. Aunque hay un nivel base debido a emisiones naturales, la concentración de NO_x en las grandes ciudades es diez veces mas alta que la concentración generada naturalmente.

Existen siete óxidos de nitrógeno, NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄ y N₂O₅, pero las emisiones de NO_x consisten principalmente de NO (90 - 95 %) y NO₂, producidos por la oxidación del N₂ del aire y de los compuestos nitrogenados contenidos en los combustibles [3].

En el ecosistema, el NO es precursor de NO₂, HNO₂ y HNO₃ (Figura 1.1), los cuales desaparecen de la atmósfera por deposición seca y húmeda (lluvia ácida) [3,4,5]. Las reacciones que se han propuesto son:



Otro efecto importante de los NOx en la atmósfera es la formación fotoquímica de ozono [3, 6]:



en donde $M = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$

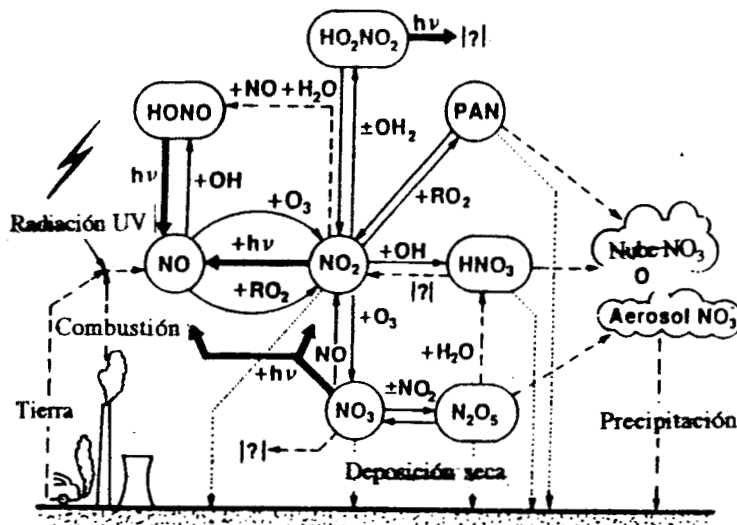


Figura 1.1 Reacciones químicas del NO en la atmósfera [7].

Además de los anteriores problemas, el NO afecta el sistema respiratorio dañando las estructuras y funciones básicas de los alvéolos [3]. Se ha reportado que concentraciones de $300 \mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$ pueden causar daños permanentes a la salud, provocando enfermedades como bronquitis, neumonía, infecciones vírales y alteraciones del sistema inmunológico [7].

1.2 TECNOLOGÍAS DE CONTROL.

Las tecnologías de control de NOx pueden clasificarse en dos grupos: el primero consiste en la aplicación de Medidas Primarias o Técnicas Limpias, mientras que el segundo utiliza Medidas Secundarias [3,4,7].

Las Medidas Primarias o Técnicas Limpias se refieren a tecnologías que tratan de evitar la formación de NOx. La mayoría de las medidas primarias se enfocan a controlar la

emisión de NOx durante la combustión, ya sea por la disminución del nivel de O₂ o bien reduciendo la temperatura máxima de combustión y el tiempo de residencia de los gases en la zona de combustión. Esto requiere la modificación física de los equipos, es decir, de los quemadores y hornos [3, 4]. Otra opción es la combustión catalítica, la cual se espera que sea una técnica disponible para evitar la formación de NOx. La ventaja principal de usar un catalizador en la combustión, es la posibilidad de tener un intervalo amplio de operación en la relación Aire/Combustible a temperaturas menores de 1300°C [4]. El principal problema es el material catalítico, ya que debe tener resistencia térmica y mecánica a elevadas temperaturas.

El grupo de las llamadas Medidas Secundarias, abarca tecnologías de limpieza que remueven los NOx antes de ser emitidos a la atmósfera, mediante el tratamiento de los gases de desecho [3,4,7] (un ejemplo claro de este tipo de tecnología son los convertidores catalíticos colocados en los automóviles).

Se han desarrollado varios procesos catalíticos que se aplican industrialmente para el control de emisiones contaminantes. Por ejemplo, en Estados Unidos desde 1975 las emisiones de los vehículos automotores a gasolina se han controlado por convertidores catalíticos localizados en el sistema de escape. La primer generación de este tipo de convertidores convertía solo CO e HC a CO₂. Después de varios años, se introdujo el convertidor llamado de tres vías. Este activa de manera simultánea la reducción de NOx a N₂ (Figura 1.2), y la oxidación de CO e HC a CO₂ y H₂O.

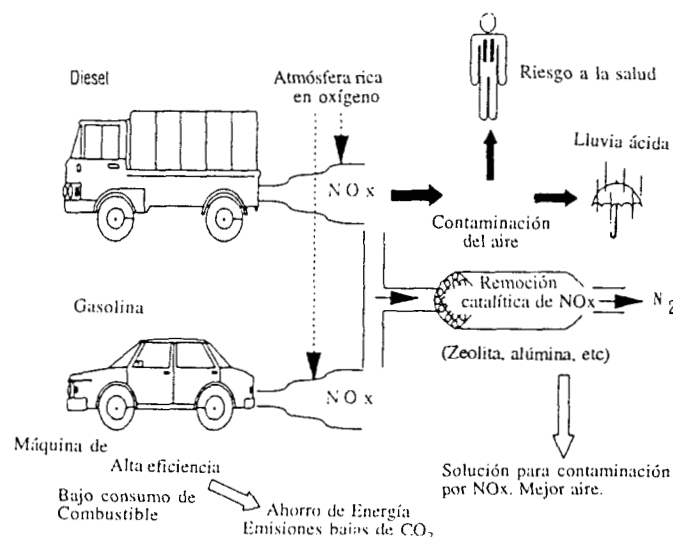
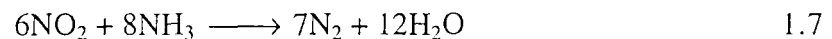
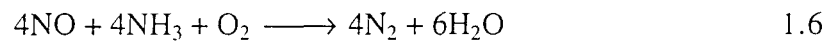


Figura 1.2 Fuentes móviles de producción de NO y su dispositivo catalítico para la remoción de NO.

En el caso de las chimeneas industriales se ha desarrollado el proceso de reducción selectiva de NO_x adicionando un agente reductor a la corriente de desecho que reacciona con los NO_x sobre catalizadores del tipo V₂O₅-TiO₂. El agente reductor utilizado ha sido el NH₃. Sin embargo, el NH₃ tiene desventajas debido a que su transporte, almacenaje y manejo son costosos y peligrosos.

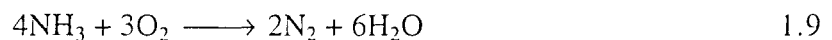
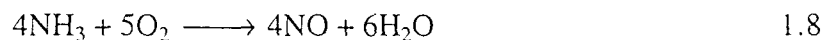
1.3 REDUCCIÓN CATALITICA SELECTIVA (RCS)

La reacción de reducción de NO puede llevarse a cabo sobre un catalizador en forma selectiva, en presencia de un agente reductor como NH₃, CO, H₂, e HC. De estos, el NH₃ es el agente reductor que reacciona con mayor selectividad con los NO_x aún en presencia de O₂, H₂O y CO₂, por lo que resulta aplicable en el tratamiento de gases de chimeneas industriales [3, 7]. Las reacciones globales que ocurren en este caso son [3]:



Debido a que la mayoría de las emisiones de NO_x en las fuentes estacionarias, tales como plantas químicas, turbinas de gas, quemadores industriales, etc., contienen de 90 a 95% de NO, la reacción predominante es la primera [3,4,5,7,8].

El NH₃ puede también consumirse por las reacciones de oxidación que ocurren en paralelo a la RCS (dando como resultado un gran consumo de NH₃ y una baja eficiencia en la reducción de los NO_x a T>550°C):



Debido a que las reacciones de oxidación son mucho más sensibles a la temperatura que la reacción de reducción de NO_x, existe un intervalo de temperatura en el cual se encuentra el óptimo para lograr la máxima conversión de los NO_x. Este depende también de la capacidad del catalizador para promover la oxidación del NH₃ a NO y N₂O [6].

Como se mencionó anteriormente, la flexibilidad de la RCS está limitada por el efecto de la temperatura, por lo que continua la búsqueda de catalizadores que minimicen la cantidad de NH₃ sin reaccionar y maximice la reducción de NO_x.

Actualmente, la mayoría de los sistemas comerciales de RCS utilizan catalizadores basados en vanadio/titania, sin embargo, arriba de 425°C existe una importante pérdida en la selectividad hacia la reducción de NO debido a la activación de la oxidación del NH₃ [6].

Los resultados de nuevas investigaciones sugieren que las zeolitas, debido a su estructura y resistencia hidrotérmica, resultan materiales altamente selectivos para la RCS a temperaturas entre 300 y 600°C. Desafortunadamente, la mayor parte de la información se encuentra aún en patentes por lo que resulta difícil realizar comparaciones [9].

1.4 REDUCCION CATALITICA SELECTIVA CON HIDROCARBUROS (RCS-HC).

En el caso de los automóviles, la reducción selectiva con catalizadores del tipo Rh/Pt/Ce/Soporte sólo es posible a bajas concentraciones de O₂, mientras que la reducción selectiva con NH₃ no es aplicable a fuentes móviles (tales como motores diesel y vehículos en general). Por ejemplo, los convertidores catalíticos actuales (catalizadores de tres vías), trabajan en una relación Aire/Combustible muy pequeña, además de necesitar dispositivos sofisticados para controlar la entrada de O₂ al motor a fin de permitir el óptimo desempeño del convertidor. En la Figura 1.3 se muestran el funcionamiento del convertidor catalítico de tres vías junto con el desempeño que requieren los nuevos catalizadores

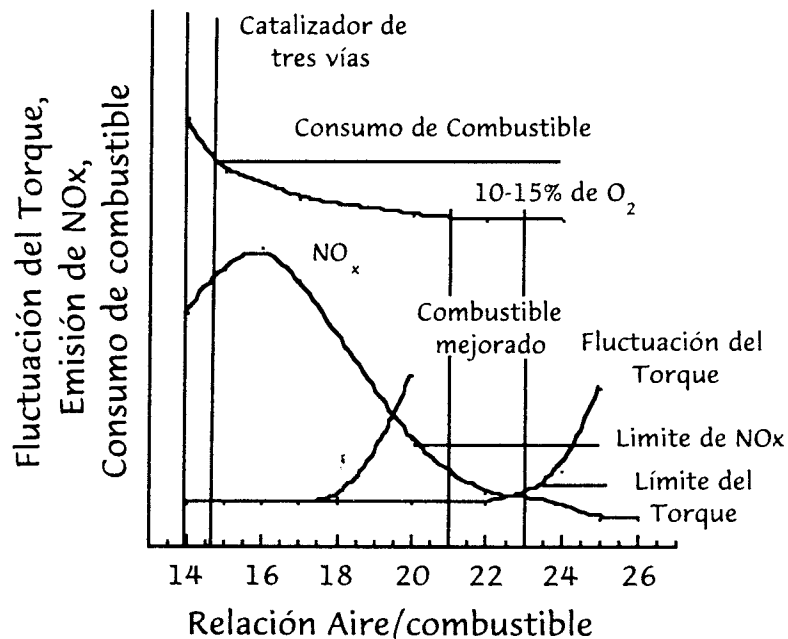


Figura 1.3 Intervalo de operación del catalizador de tres vías actual y los requerimientos a futuro que deberán tener los nuevos catalizadores [37].

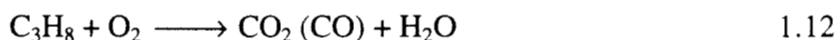
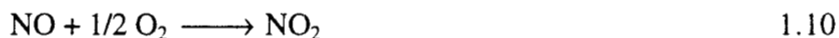
Como se observa en la Figura 1.3, los catalizadores en un futuro deberán operar en atmósferas ricas en O₂ (10-15%) para que su aplicación en los vehículos automotores, tanto de gasolina como diesel llegue a ser viable y puedan cumplir con las normas ambientales que se plantean para el futuro.

El descubrimiento de la efectividad de la zeolita Cu-ZSM5 para la descomposición de NO por Iwamoto et al. en 1986 [10] y la reducción de éste con hidrocarburos en atmósferas oxidantes hecho por Iwamoto et al. y Held et al. en 1990. [11,12] respectivamente, abrió nuevas perspectivas para la formulación de catalizadores adecuados para la eliminación de NO. De esta forma se rompió con la idea de que el NH₃ era el único agente reductor selectivo para el NO en presencia de O₂.

Se ha encontrado que los hidrocarburos utilizados como agentes reductores se pueden clasificar en dos grupos: los selectivos, como C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈ y C₃H₈, que son efectivos en atmósferas oxidantes y con los cuales la conversión a nitrógeno en la reducción depende de la concentración del agente reductor; y los no selectivos, como H₂, CO, CH₄, C₂H₆, que operan fundamentalmente en atmósferas reductoras [14].

La reducción de los NOx, esta aparentemente asociada con la acidez del catalizador. Por ejemplo, la actividad de la zeolita del tipo H-ZSM5 es mayor que la Na-ZSM5 o SiO₂ [13]. Armor en 1992 [7] reportó que H-ZSM5 es un buen catalizador para la reducción de NO con C₃H₆ a 300°C y 10% de O₂. Además, el uso de propeno en lugar de propano disminuyó la temperatura de encendido de la reacción a 200°C.

Se ha encontrado que para los casos en los cuales se utilizan hidrocarburos, el O₂ es un componente esencial para la reducción selectiva, ya que cuando se alimentan sólo NO e HC al reactor, la conversión de NO a N₂ al igual que la oxidación del hidrocarburo no ocurren en ausencia de O₂. Hamada et al. [15] sugirieron que el NO₂ actúa como intermediario y plantearon el siguiente esquema de reacción, en el cual la segunda reacción es altamente selectiva:



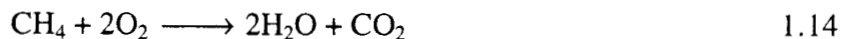
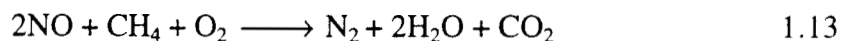
Sin embargo, se desconoce la naturaleza del sitio activo para la reducción. Se ha encontrado que sílica-alúmina, titania y zirconia catalizan la reducción con hidrocarburos [13,14].

Por otra parte, recientemente se ha comenzado el estudio del efecto del SO₂ en los catalizadores debido a que en los gases de escape es inevitable la presencia de éste. Por

ejemplo, la actividad de Cu-ZSM5 en la reducción selectiva de NO con C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈ y C₃H₈ en presencia de O₂ decrece por la adición de SO₂ [7]. Se ha comprobado que para la zeolita ZSM5 no existe desactivación permanente de los sitios activos debido al SO₂ cuando se expone el catalizador a tiempos cortos de reacción. La causa de la disminución en la actividad es atribuida al cambio de estado de oxidación del Cu por la adsorción de SO₂, dado que el catalizador recupera totalmente su actividad al eliminar el SO₂ de la corriente de alimentación [16]. Sin embargo, Feeley et al. [63] reportan que hay desactivación irreversible al exponer el catalizador a largos tiempos de operación.

Zhang et al. [17] reportaron un catalizador Pt/soporte para la reducción selectiva de NOx con C₃H₆, así como los efectos del O₂ y SO₂. Sus resultados muestran conversiones máximas a 200°C y detección de N₂O en todas las pruebas. El efecto del O₂ es similar al reportado para Cu-ZSM-5, es decir, hasta concentraciones de 2% tiene un efecto promotor en la reducción del NO, mientras que a concentraciones mayores y altas temperaturas el O₂ tiene un efecto inhibitor, principalmente por la competencia entre la oxidación del HC y la reducción del NO, sin embargo, con NO₂ se reportan resultados contradictorios a los de Hamada et al. [18,19] y Yuu et al. [20], pues la adición de O₂ promueve la competencia entre la oxidación del HC y la reducción del NO₂. Zhang et al. [17] sugieren que la importancia del oxígeno radica en activar al hidrocarburo y convertir el NO a NO₂, además sugieren que la adición de SO₂ mejora la actividad reductora y disminuye la formación de N₂O, asimismo argumentan que el SO₂ inhibe la combustión del propeno, favoreciendo entonces la reacción entre éste y las especies de NOx.

Iwamoto et al. [16] reportaron que Fe-ZSM5 resulta activo para la reducción con etileno en presencia de oxígeno, mientras que Li y Armor [21] aseguran que Co-ZSM5 es realmente un buen catalizador para la reducción de NOx, ya que reduce selectivamente al NO con CH₄ y minimiza la combustión. Se sugiere que las siguientes reacciones propuestas están en competencia durante la reacción de reducción:



Estas ecuaciones, aunque proponen en esencia la misma situación que 1.10-1.12, tienen la particularidad de ocurrir sobre Co-ZSM5, predominando 1.13 sobre 1.14. Este catalizador es el único en el que el CH₄ tiene una alta selectividad hacia la reducción de NO en comparación con otros sistemas catalíticos [21,77].

menor cantidad de coque sobre el catalizador. Lo anterior sugiere que los depósitos carbonaceos pueden ser activos para la RCS, pero esto no implica que su formación deba ser necesaria durante la operación de los catalizadores.

Takeda e Iwamoto [24] propusieron un esquema de reacción para la reducción selectiva con hidrocarburos, más específico que el propuesto por Iwamoto y Mizuno [14] (Figura 1.5). En este esquema ellos proponen la existencia de dos rutas de reacción para el hidrocarburo, una de ellas en donde el HC es activo para la reacción (etapa A) y otra en la cual es inactivo para la misma (etapa B). En presencia de O_2 el hidrocarburo inerte se puede activar para reaccionar con NO_x o con O_2 , quedando además una parte de éste depositado en el catalizador. Esa fracción sólo podría ser removida por la reacción de combustión con O_2 a alta temperatura (etapa K). Asimismo, plantean la formación de intermediarios nitrogenados que al reaccionar con NO_x y O_2 forman N_2 , CO_2 y H_2O . Por otra parte, como se verá en la sección de resultados, nosotros observamos que el HC se consume totalmente, con lo cual la parte del HC inerte quedaría descartada. Además, la formación de depósitos carbonaceos (etapa K) tal como la proponen implicaría la desactivación con respecto al tiempo de los catalizadores, lo cual como se verá más adelante no sucede.

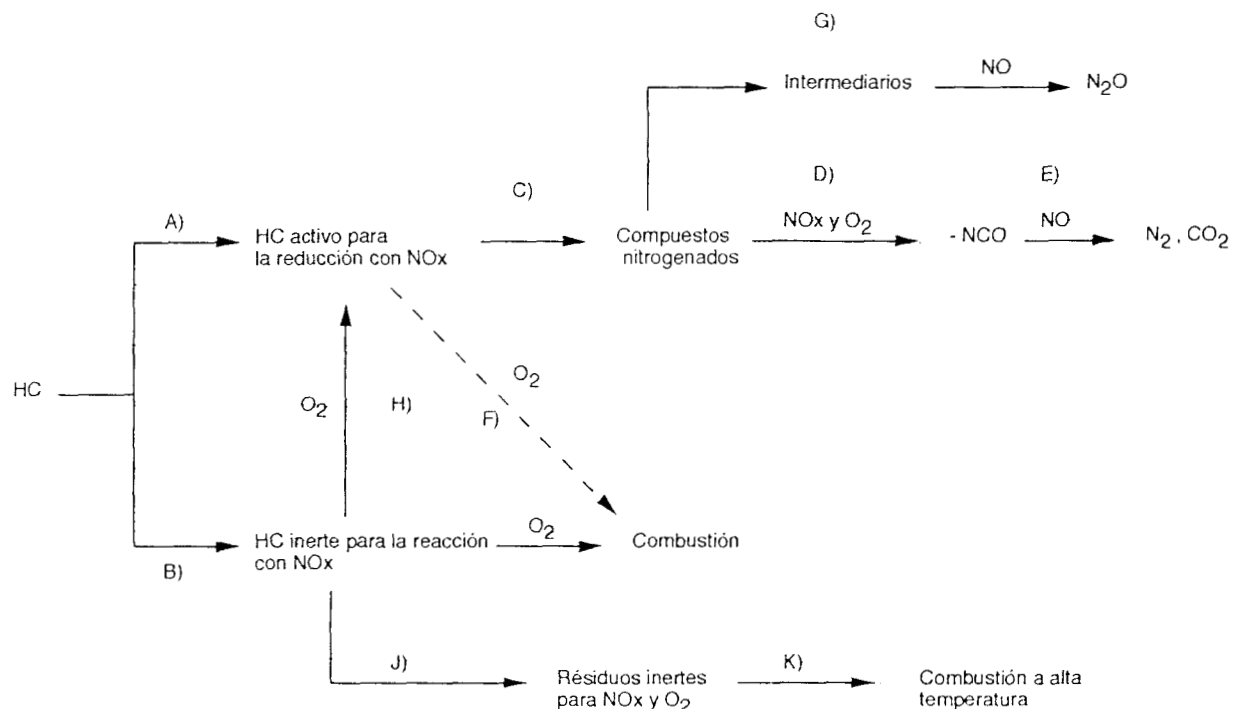


Figura 1.5 Esquema de reacción para el HC en la RCS de NO sobre Cu-MFI [24].

Smits e Iwasawa [25] en base a una revisión de la literatura, proponen un mecanismo para la reacción de reducción de NO en fase heterogénea complementado con reacciones orgánicas conocidas (Figura 1.6). En este esquema, se propone la existencia de compuestos que han sido observados por espectroscopia infrarroja, tales como compuestos orgánicos nitro y nitrato sobre Pt/SiO₂ [26]. Ellos argumentan que los intermediarios que proponen y que no han sido observados podrían tener una vida demasiado corta como para ser detectados. Sin embargo, uno de los principales problemas de este mecanismo es el paso V, en el cual se propone la producción de NO₂. Este NO₂ producido debería ser entonces un compuesto no adsorbido. De ser cierto, entonces debería detectarse NO₂ a la salida del reactor, lo que hasta este momento no ha sido encontrado durante las investigaciones realizadas para éste tipo de reacción usando Cu-ZSM-5 como catalizador [47,28].

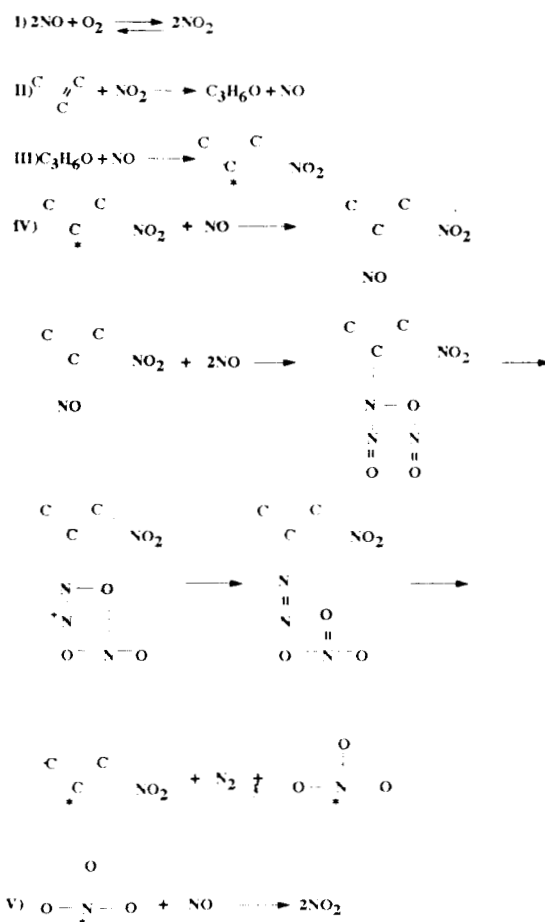


Figura 1.6 Mecanismo de reacción propuesto para la reducción de NO [25].

Por otro lado, otros autores han postulado al NO_2 como intermediario clave para la reducción de los NO_x [17,19, 73,41]. Ellos proponen que el NO_2 es formado durante la oxidación homogénea del NO , reaccionando posteriormente con el hidrocarburo para oxidarlo. Su propuesta se basa en el hecho de que la alimentación de NO_2 en lugar de NO conduce a altas conversiones, así como a menores temperaturas de reducción del NO_2 a N_2 sobre varios catalizadores, incluyendo alúmina, H-ZSM5 [18] y Cu-ZSM5 [18,22]. Sin embargo, esto contradice lo discutido en el párrafo anterior y lo encontrado en este trabajo, lo cual se verá en la parte de resultados.

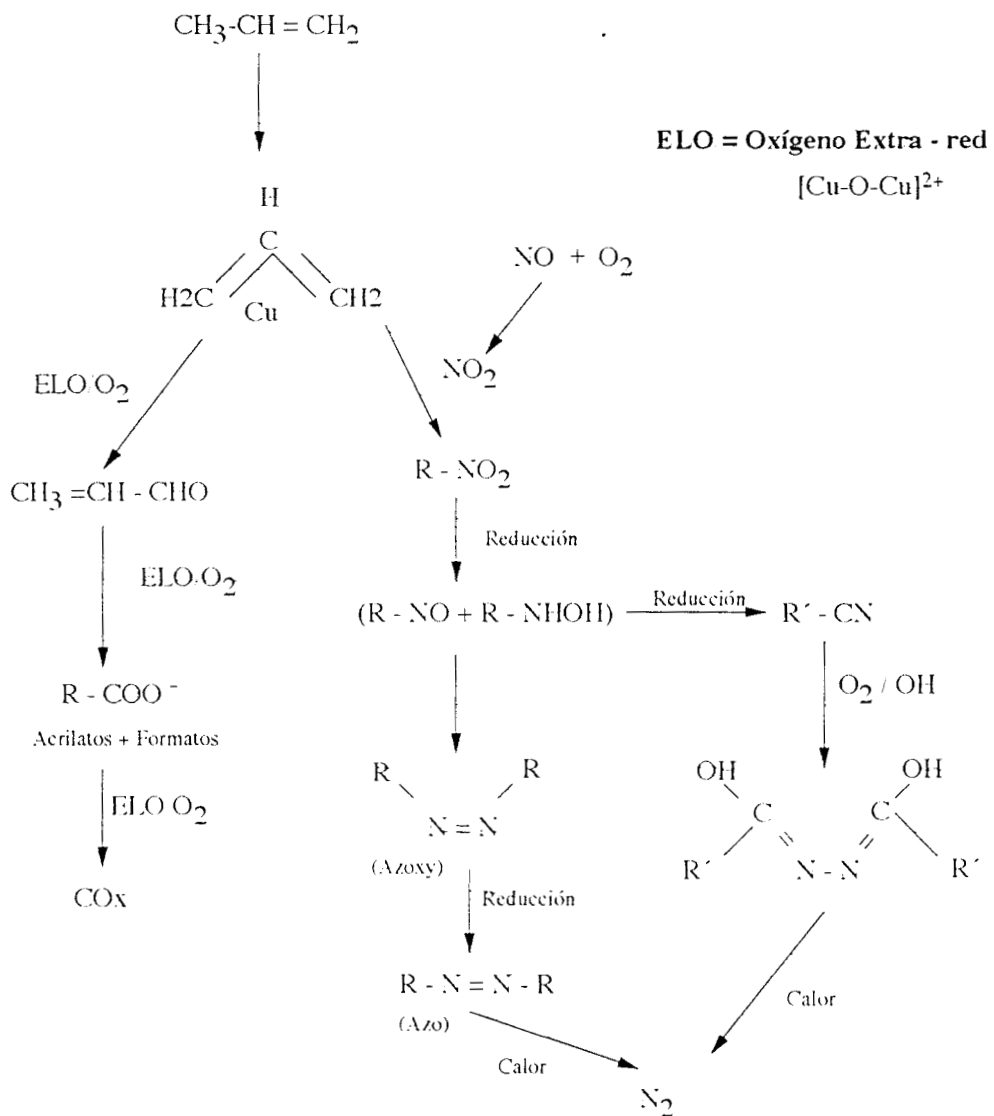


Figura 1.7 Mecanismo de reacción propuesto para la reducción de NO sobre Cu-ZSM5 [64].

Hayes et al. [64], por otra parte, sugirieron al igual que Smits e Iwasawa [25] un mecanismo de reacción sobre Cu-ZSM5 basado en mediciones de espectroscopía infrarroja y reacciones conocidas en química orgánica (Figura 1.7). De esta manera, en base a resultados obtenidos adsorbiendo por pulsos NO, C₃H₆ y O₂ en diferentes combinaciones, encontraron que el O₂ extra-red (llamado así por provenir del enlace del oxocación [Cu-O-Cu]²⁺ [76]) puede jugar un papel importante. Al adsorber NO y C₃H₆ observaron la formación de un compuesto nitrogenado, así como especies representativas de la adsorción del C₃H₆ solo (compuesto alílico, ácido carboxílico, acroleína adsorbida y óxidos de carbono). Al exponer el compuesto nitrogenado a mayor concentración de C₃H₆ observaron la formación de una especie del tipo nitrilo. De esta manera, proponen una ruta de descomposición del compuesto nitrogenado para producir N₂. Asimismo, proponen que los compuestos del tipo nitrilo sólo son producidos en una atmósfera reductora, pero que pueden descomponerse a N₂ por la presencia de O₂.

De manera general, podemos concluir que la reducción selectiva de NO con hidrocarburos en presencia de O₂ es catalizada por diversas zeolitas, tales como la Mordenita y zeolita Y intercambiadas con cationes de metales de transición como Cu, Co, Pt, Fe, entre otros. En el caso de Cu intercambiado en ferrierita (Si/Al=6.2), mordenita (Si/Al=5.3), zeolita L (Si/Al=3.0), zeolita Y (Si/Al=2.8) y ZSM5 (Si/Al=11.7), se encontró que la zeolita ZSM5 tuvo la mayor actividad entre los materiales intercambiados, mientras la zeolita Y presentó la menor actividad [27,14]. Es posible que el centro metálico en los catalizadores sea importante para la reducción, sin embargo el soporte es crucial, ya que por ejemplo se sugiere que en la zeolita ZSM5 el catión intercambiado es capaz de ocupar un sitio en el cual permanece en un estado aparentemente activo para la reacción [21].

1.6 CARACTERISTICAS DE LA RCS-HC CON Cu-ZSM-5.

Desde el descubrimiento por Iwamoto et al y Held et al. en 1990 [11,12] de la gran actividad del catalizador Cu-ZSM-5 en la eliminación de NO_x con hidrocarburos, se ha sucedido una serie de estudios dirigidos hacia la comprensión y optimización del sistema (en el apéndice A se muestran algunas características generales de la zeolita ZSM5). Se sabe que el porcentaje de Cu intercambiado, acidez de la zeolita, la naturaleza del HC, la relación HC-NO, concentración de O₂, vapor de H₂O y de SO₂, son algunos de los factores importantes que determinan la conversión global de los NO_x así como la temperatura del máximo de conversión. Por ejemplo, se ha encontrado que un incremento en la cantidad de Cu en ZSM5 causa una mayor actividad en la conversión de NO [16], llegando al límite

cuando el nivel de intercambio es del orden del 100% (ver apéndice B). Por otro lado, se ha encontrado que entre los hidrocarburos efectivos para la reducción de NO sobre Cu-ZSM5 están: C₃H₈, C₃H₆, C₂H₄, C₂H₆, C₄H₁₀ y aromáticos [14].

Asimismo, se ha encontrado que moléculas tales como O₂, SO₂, y H₂O tienen efecto contrario sobre la velocidad de reacción. Mientras que el SO₂ y H₂O [16,12] causan inhibición, el O₂ promueve la reacción [16, 19]. De hecho, sin O₂ las conversiones son muy pequeñas, siendo despreciables aún a temperaturas mayores a 300°C [11].

Los estudios que se han realizado tienen por único fin la comprensión del fenómeno que hace al catalizador Cu-ZSM5, uno de los más activos entre todos los ahora conocidos bajo condiciones secas, sin embargo, el H₂O es un componente inseparable de los efluentes de los automóviles y chimeneas. La influencia de éste compuesto sobre los catalizadores usados para la remoción de NO_x es de suma importancia, en especial para Cu-ZSM5, pues es un promotor de su desactivación en condiciones reales de operación. La comprensión de los fenómenos que pudieran estar involucrados durante la reacción y desactivación de este catalizador puede conducir al diseño de nuevos catalizadores resistentes a la desactivación y/o la optimización de los ya existentes.

1.7 EFECTO DE H₂O EN LA RCS-HC SOBRE Cu-ZSM5.

Aunque se ha reportado que el H₂O inhibe y también desactiva los catalizadores durante la RCS-HC [14,28,29,70,71], no existe aún una explicación totalmente aceptada sobre la forma en que interviene el H₂O en la reacción y el efecto que tiene sobre el catalizador.

Se ha encontrado que una concentración de H₂O de 1-2% en la corriente de alimentación causa sólo un decaimiento reversible en la conversión de NO_x [14,28,62]. Una vez que se elimina el H₂O de la corriente, la conversión regresa nuevamente a su valor inicial. En este tipo de pruebas se ha caracterizado al catalizador después de reacción, encontrándose que no hubo modificación de su estructura. En otras palabras, tanto la estructura de la zeolita como el estado de Cu en la misma permaneció sin cambios. De lo anterior, se sugirió [65,66] que el abatimiento de la actividad se debió únicamente a la competencia de NO_x y H₂O por adsorberse sobre los sitios activos. Las pruebas anteriores se han efectuado con diversos hidrocarburos, encontrándose que este tipo de comportamiento es similar con cualquiera de ellos.

Sin embargo, el comportamiento antes descrito no corresponde a lo encontrado para contenidos de H₂O cercanos o mayores a 10%. Por ejemplo, Grinsted et al. [32] encontraron que la relación Si/Al y el grado de intercambio iónico en Cu-ZSM5 son

determinantes para la desactivación. Observaron que una zeolita (Si/Al=30) con 43% de intercambio iónico conservó mayor actividad en comparación a otro con 147% de intercambio (Si/Al=80). Ellos trabajaron a 700°C y encontraron que la desactivación del catalizador con 147% de intercambio implicó pérdida de actividad tanto para la oxidación del hidrocarburo (C₃H₈) como para la reducción de NO. Sin embargo, no encontraron la causa de la desactivación, pues la caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Difracción de rayos X (DRX) para el catalizador fresco y desactivado resultó muy similar. Pese a esto, sugirieron la posible existencia de dos tipos de sitios activos en el catalizador, uno de los cuales estaría relacionado con los sitios ácidos tipo Brønsted, sugiriendo además que estos son los responsables de la activación del hidrocarburo.

En ese mismo año, Kharas et al. [33] encontraron que trabajando a altas temperaturas (600-800°C) el catalizador se desactiva aún después de breves periodos en presencia de 10% de H₂O. Sugirieron que la desactivación se debía a la formación de especies no activas para la RCS, tales como CuO o Cu₂O, ya que encontraron evidencia de estas especies por Difracción de Rayos X (DRX). Además, observaron pérdida de microporosidad como resultado de las altas temperaturas. Ellos proponen que durante la desactivación hay un crecimiento de cristales de CuO dentro de la zeolita, que al llegar al tamaño crítico impuesto por la estructura, llegan a destruirla al continuar su crecimiento. Esto último trae como consecuencia la desactivación irreversible del catalizador. Sin embargo, en éste estudio se utilizaron temperaturas demasiado altas, con lo cual se favorecen fenómenos de estado sólido, así como las reacciones en fase homogénea del HC con el O₂, [70,71].

Flytzani et al. [34] usaron Cu-ZSM5 y Mg+Cu-ZSM5 como catalizadores en la descomposición de NO, tratados en una corriente de 20% de H₂O y 4% O₂ en helio a 500°C, antes de la reacción. Al realizar esto observaron pérdida de actividad respecto a los catalizadores que no habían sufrido el tratamiento, y atribuyeron la desactivación a la desaluminación de la zeolita y/o desactivación de los sitios de Cu por migración de éste dentro de la zeolita, además de la formación de CuO. Por otra parte, observaron un efecto “estabilizante” por la presencia de un co-cation, en este caso el Mg. Posteriormente, Zhang et al. [35] realizaron una prueba con el mismo tipo de catalizadores, pero tratando primero la zeolita pura (Na-ZSM5) con la misma mezcla gaseosa que Flytzani et al. [34] pero a 500, 600 y 750°C. Los resultados obtenidos por ellos indican que en la zeolita tratada a 500°C no existió desaluminación, dado que el volumen microporoso se conservó después del tratamiento, pero sí la hubo a las otras dos temperaturas. Las pruebas de actividad las realizaron entonces a 500°C con una alimentación consistente en 2% de NO bajo condiciones secas y húmedas (20% de H₂O) en función del tiempo. El catalizador

Mg+Cu-ZSM5 presentó mayor actividad inicial que Cu-ZSM5, 70% y 55%, respectivamente, en condiciones secas. Después de 6 horas de reacción iniciaron el flujo de H₂O, cayendo bruscamente la conversión de ambos catalizadores hasta 10% para ambos. A las 25 h. de reacción eliminaron el H₂O de la corriente, y observaron que sólo el catalizador Mg+Cu-ZSM5 recuperó ligeramente su actividad, alcanzando un 25% de conversión. De esta forma, ellos concluyeron que la causa de desactivación del catalizador se debía a la modificación de los sitios activos de Cu.

Tabata et al. [36], realizaron un estudio para tratar de esclarecer si ocurre o no la desaluminación en condiciones normales de reacción durante la RCS con hidrocarburos. Ellos propusieron que a las temperaturas a las cuales operan los convertidores catalíticos (450-550°C) no es factible que exista tal fenómeno. Sugirieron que la desactivación se debe a la formación de cúmulos de CuO promovida por la migración de los cationes de Cu. Para demostrar tal afirmación prepararon dos catalizadores con diferentes grados de intercambio, 106% y 678% (ver apéndice B). El contenido de H₂O en la mezcla de reacción fue 9%. Al llevar a cabo la reacción observaron un mayor decaimiento en la actividad por parte del catalizador con 678% de intercambio. Al caracterizar los catalizadores después de la reacción con difracción de rayos X (DRX) encontraron que el catalizador con mayor grado de intercambio presentó señales de CuO, mientras que el otro no presentó dicha señal. Sin embargo, este estudio es bastante refutable, ya que las concentraciones de Cu a las cuales llevaron a cabo los estudios (intercambio iónico de 678%) son demasiado elevadas y de esta manera no puede saberse con certeza si lo observado es realmente el fenómeno presente en la desactivación de catalizadores con contenidos de Cu razonables (p.ej. 100% de intercambio).

Por su parte, Matsumoto et al. [37] estudiaron el comportamiento de un catalizador con 2.8% en peso de Cu usando una mezcla simulada de gases de escape de los automóviles. Determinaron que no hubo colapso de la estructura de la zeolita aún después de un tratamiento hidrotérmico a 800°C, y tampoco observaron señales de CuO, Cu₂O o Cu(OH)₂ por DRX, por lo que concluyeron que no había formación de ningún tipo de agregado del Cu. Sin embargo, encontraron por Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR por sus siglas en inglés) la existencia de varias especies de Cu²⁺, algunas de las cuales parecen ya no ser activas para la reacción. Esto lo atribuyeron a la migración forzada del Cu²⁺ hacia sitios de la zeolita en los cuales se estabiliza e inactiva. Este tipo de migración, parece verse favorecida por el tratamiento hidrotérmico a 700°C.

Tanabe et al. [38] encontraron que la desactivación de Cu-ZSM5 está acompañada por la desaluminación de la zeolita cuando ésta se usa arriba de 600°C. No encontraron evidencia de formación de cúmulos de Cu, y observaron que los cationes permanecían

dispersos en la zeolita aún en el catalizador desactivado. Los resultados de EPR mostraron diferencia que fueron atribuidas a la migración de los cationes Cu^{2+} en los catalizadores desactivados. Ellos sugirieron que la causa de tal migración fue la desaluminación de la zeolita; esta migración conduciría a los cationes de Cu a sitios en la zeolita en los cuales las moléculas reactantes ya no tienen acceso.

Por su parte, Yan et al. [39] detectaron la existencia de desactivación a 400°C , la temperatura más baja de las hasta ahora mencionadas. El catalizador fue sometido a una mezcla conteniendo 10% de H_2O y 160 horas de reacción. Una vez más no se encontraron indicios de desaluminación, sin embargo por las técnicas de EPR y Reducción a Temperatura Programada (TPR por sus siglas en inglés) detectaron la posible existencia de dos especies aisladas de Cu^{2+} en dos diferentes ambientes de coordinación. Ellos sugirieron que la causa de la desactivación es la desaluminación de la zeolita, aunque esta no fue detectada por ellos. De esta manera, de sus resultados de TPR proponen la existencia de especies del tipo CuAl_2O_4 y Cu interaccionando con Al_2O_3 proveniente de la desaluminación de la zeolita. Tal asignación fue hecha al realizar la reducción con H_2 de mezclas tipo CuAl_2O_4 y mediciones de EPR de muestras de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Asimismo, propusieron que la ruta de desactivación de Cu-ZSM5 involucra la migración del Cu de los sitios de intercambio hacia otros en donde adquieren mayor estabilidad, dejando en su lugar a protones. La existencia de este tipo de sitios protónicos favorecería entonces la desaluminación de la zeolita, dando como resultado la desactivación del catalizador y la aparición de los aluminatos de Cu antes mencionados.

De lo mencionado hasta este momento se observa lo que parece ser un comportamiento diferente del catalizador Cu-ZSM5 según la cantidad de H_2O contenida en la corriente de alimentación. Además, aún existen dudas y discrepancias respecto al efecto del H_2O en el mecanismo de reacción y la desactivación del catalizador en presencia de H_2O durante la RCS-HC. Esto muestra la necesidad de prestar más atención a este fenómeno para tratar de aclarar el papel que juega el H_2O dentro de la reacción, ya que de esto depende el poder desarrollar catalizadores que puedan ser utilizados bajo condiciones de operación reales.

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto del H_2O sobre la reacción de reducción de NO con C_3H_8 sobre Cu-ZSM5. Para ello se utilizaron diferentes cantidades de H_2O en la alimentación. Se estudió asimismo el efecto que tiene el H_2O sobre la estructura del catalizador. Por otra parte, en base a los resultados experimentales junto con los reportes de la literatura, se propone un esquema que representa las reacciones más probables durante la RCS-HC, así como un esquema de la desactivación de Cu-ZSM5 en presencia de H_2O .

CAPITULO 2

METODOS EXPERIMENTALES

2.1 PREPARACION DE CATALIZADORES

Para la preparación de los catalizadores se utilizó como material de partida la zeolita Na-ZSM-5 (Zeocat Pentasil PZ-2/54 Na, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=24.3$) obtenida de Chemie Uetikon AG, usada para los intercambios iónicos con Cu sin ningún tratamiento previo. El intercambio iónico se realizó poniendo en contacto a la zeolita con una solución de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (J.T. Baker).

Se prepararon dos catalizadores del tipo Cu-ZSM5. La cantidad resultante de Cu intercambiado y el Na remanente en el catalizador se midió por de la técnica de absorción atómica. Uno de los catalizadores se preparó realizando un solo intercambio ionico, utilizando una solución 0.044 M, obteniéndose un catalizador con 2.6% en peso de Cu (Cu-ZSM5-2.6). El segundo catalizador se preparó por medio de dos intercambios sucesivos con una solución 0.009 M; entre los intercambios se lavó el sólido con agua desionizada y se secó a 120°C , obteniéndose al final del procedimiento un material con 2.3% en peso de Cu (Cu-ZSM5-2.3). El porcentaje de Na que conservaron ambos catalizadores fue del orden de 7.5% en peso, lo cual indica que el intercambio iónico efectuado no llegó a ser el 100%. Los intercambios iónicos se efectuaron a temperatura ambiente dejando la mezcla en agitación por 24 h. por cada intercambio.

El catalizador Cu-ZSM5-2.6 fue secado de manera súbita, es decir, se le introdujo húmedo en una estufa a 120°C , mientras que Cu-ZSM5-2.3 se secó elevando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 120°C a $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

También se realizó el intercambio de regreso para el catalizador Cu-ZSM5-2.3 para llevarlo a la forma H-ZSM5, para lo que se intercambiò este catalizador con una solución de NH_4Cl (0.019 M) dos veces a temperatura ambiente, agitando la mezcla por 24 h. en cada intercambio y lavando el sólido entre cada intercambio con agua desionizada, quedando al final un remanente de 0.41% en peso de Cu. Este catalizador conservó el 6% en peso de Na, lo cual indica que prácticamente los únicos cationes intercambiados fueron los pertenecientes a Cu^{n+} por H^+ . Queda de manifiesto que el intercambio de Na^+ por H^+ a temperatura ambiente es bastante difícil de llevar a cabo. Después del intercambio se calcinó a 500°C por 5 horas para llevar al catalizador de la forma amónica ($\text{NH}_4\text{-ZSM5}$) a la protónica (H-ZSM5).

2.2 REACCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPReac)

Para estas pruebas se cargaron 25 mg de catalizador en el micro-reactor de cuarzo de un equipo multitareas automatizado (ISRI RIG-100) y en un equipo similar al anterior previamente montado. La alimentación al reactor consistió de 1650 ppm de NO, 3467 ppm de C₃H₈ y 4.1% de O₂. La concentración de H₂O en la alimentación al reactor se varió entre 1.6 y 10% introduciendo la corriente de aire previamente en un saturador conteniendo agua desionizada, el cual se mantuvo a temperatura constante. Para contenidos de 20% de H₂O se utilizó un micro-alimentador (Furue Science JP-V), alimentando el agua en forma líquida y vaporizándola al momento de llegar a la corriente de reacción. El flujo total de la mezcla de reacción fue de 150 cm³/min. Bajo estas condiciones la velocidad espacial (Γ)¹ fue igual a 180,000 h⁻¹. El barrido de temperatura se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 650°C en presencia de la mezcla de reacción, usando una rampa de temperatura de 3°C/min.

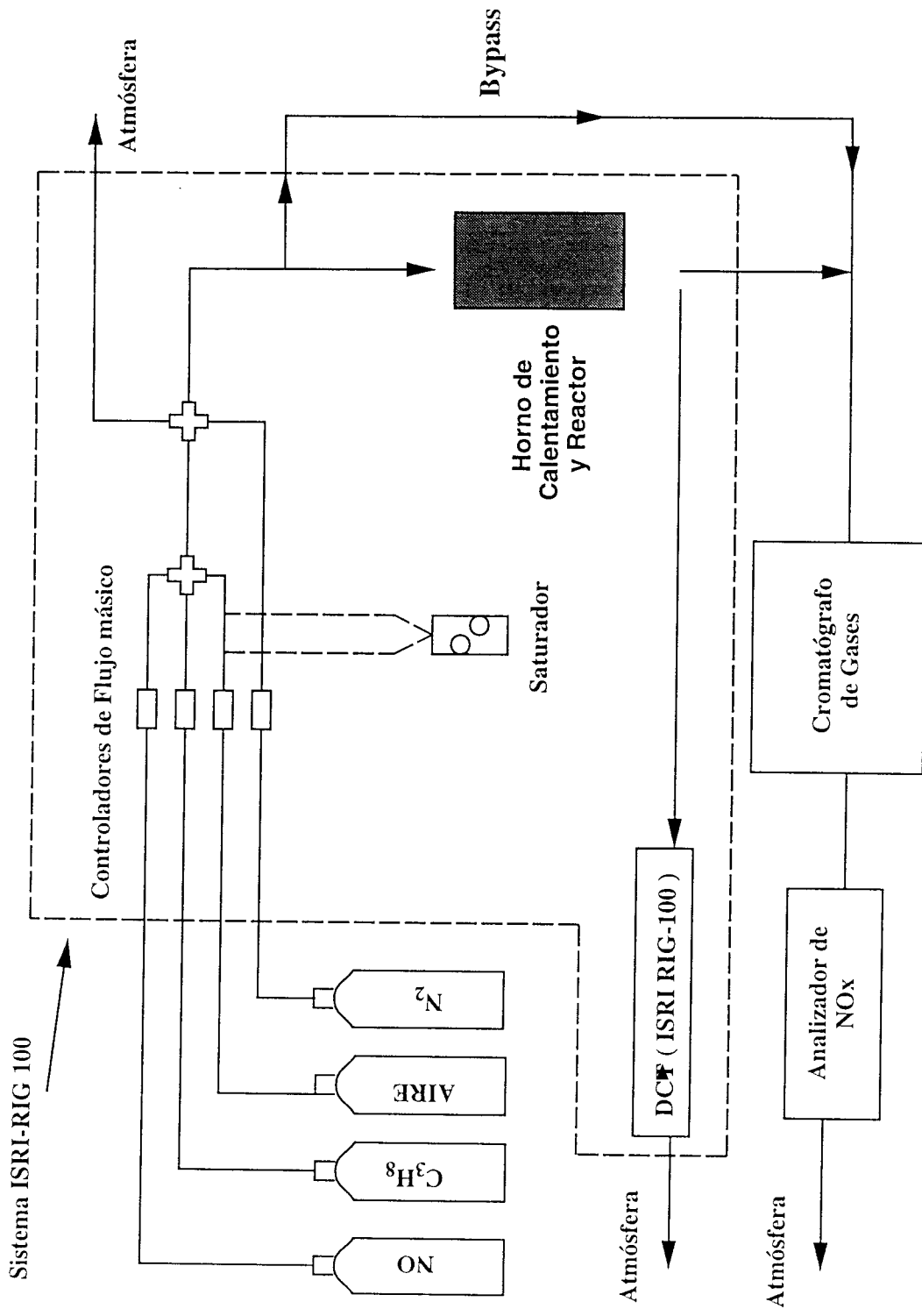
El análisis de la alimentación del reactor y los productos de reacción se efectuó por medio de un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC-12A) equipado con un detector de conductividad térmica y una columna cromatográfica (Porapak Q), así como un analizador de NO_x (Rosemount 951A), conectados ambos en línea al reactor, tal como se ilustra en el esquema de la Figura 2.2-1.

2.3 REACCION A TEMPERATURA CONSTANTE (RTC).

Para esta prueba se utilizó la misma mezcla de reacción y el mismo flujo que en la sección 2.2. La cantidad de catalizador en el reactor fue de 25 o 200 mg de catalizador, por lo cual Γ fue de 180,000 h⁻¹ y 22,000 h⁻¹, respectivamente. En este caso, la temperatura se elevó desde temperatura ambiente hasta la temperatura requerida (400, 550 ó 650°C) a una velocidad de 6°C/min en atmósfera de N₂, a menos que se indique lo contrario. Una vez alcanzada la temperatura deseada se dejó estabilizar térmicamente el sistema antes de iniciar la prueba de reacción. El análisis de los reactivos y productos fue análogo al de la TPReac.

De aquí en adelante se denominará a los catalizadores frescos (antes de reacción) como Cu-ZSM5-2.3-F y Cu-ZSM5-2.6-F, mientras que a los utilizados para reacción se les cambiara la letra F por U (usado).

¹ Velocidad Espacial= Γ = Flujo total / (masa de catalizador*volumen específico del catalizador) en condiciones de STP.



2.2-1 Esquema del sistema de Reacción utilizado en la pruebas de TPRreac, RTC y TPR .

2.4 REDUCCION CON H₂ A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).

Esta prueba sólo fue efectuada para los catalizadores que operaron a 400°C y a la velocidad espacial de 180,000 h⁻¹. Los catalizadores fueron analizados antes y después de reacción, siendo la masa de catalizador o de estándares de 25 mg. La composición del gas reductor fue 10% de H₂ en balance de Ar. El flujo de gas utilizado en todas las pruebas fue 25 cm³/min. La velocidad de calentamiento fue 10°C/min. Se determinó la reducción por medio de un detector de conductividad térmica integrado al equipo ISRI RIG-100, tal como se muestra en el esquema 2.2-1. La temperatura y corriente del detector fueron 100°C y 100 mV respectivamente. Antes de efectuar el TPR de los catalizadores frescos, éstos fueron secados a 150°C por una hora en flujo de 30 cm³/min de N₂.

Para la caracterización *in situ* de los catalizadores después de reacción se siguió el siguiente procedimiento: se cortó la alimentación de la mezcla de reacción y se enfrió el sistema hasta temperatura ambiente en flujo de N₂; una vez estabilizada la temperatura se inició el TPR.

2.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

La medición de los espectros de FT-IR (por sus siglas en ingles) se llevó a cabo en un espectrómetro Bruker IFS 66, utilizando la técnica de reflectancia difusa, para lo cual se diluyeron las muestras de los catalizadores en KBr (previamente secado) en proporción de 1 a 9 respectivamente. El mezclado fue mecánico, para lo que se mezcló KBr en polvo con el catalizador y se homogeneizó moliendo suavemente en un mortero de ágata. Cabe mencionar que esta técnica se utilizó únicamente para observar los cambio de la estructura de la zeolita, dado que existe interacción del KBr con los cationes presentes en dicho material.

2.6 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) DE ²⁷Al Y ²⁹Si.

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

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 REACCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPReac).

Los resultados de reacción a Temperatura programada (TPReac) muestran que la conversión de NO a N₂ llega a un máximo que depende inversamente de la cantidad de vapor de H₂O que se adicione al sistema. Se observa además un corrimiento del encendido de la reacción hacia mayor temperatura conforme se incrementa la cantidad de H₂O (Figura 3.1). Las conversiones máximas que se encontraron en esta prueba fueron 73%, 69% y 62% para contenidos de H₂O en la alimentación de 0%, 1.6% y 5% respectivamente. El intervalo de temperatura donde se encuentra la máxima conversión está entre 398 y 430°C, el cual se encuentra dentro de lo reportado en la literatura [44].

Al realizar un ciclo de calentamiento-enfriamiento con 5% de H₂O en la alimentación, la actividad del catalizador se conservó aun después de llegar hasta la temperatura de 650°C (Figura 3.2). La diferencia entre los máximos de conversión que se observan en el ciclo, 62% en el calentamiento y 67% en el enfriamiento, se debe a un problema en el control de temperatura del horno.

En la Figura 3.3 se muestra el comportamiento de la reacción catalítica del C₃H₈ (HC) durante la RCS (NO+C₃H₈+O₂), junto con la reacción catalítica sin NO (C₃H₈+O₂), así como la reacción homogénea de la alimentación de la RCS. Es claro que la reacción catalítica del C₃H₈ es muy similar en presencia o ausencia de NO en la alimentación, habiendo sólo una diferencia de temperatura en el inicio de la reacción. La conversión en ambos casos se igualó al alcanzar los 500°C, temperatura en la cual se obtiene 100% de conversión por cualquiera de las rutas.

La reacción de oxidación del NO a NO₂ puede llevarse a cabo catalíticamente sobre el catalizador Cu-ZSM5 y otros materiales preparados con ZSM-5 [40,41], pues a pesar de que la reacción en fase homogénea es favorecida por la termodinámica, su cinética es lenta a menos de 400°C, tal como se ilustra en la Figura 3.4. La capacidad oxidante de los siguientes compuestos sigue la secuencia: NO₂ > O₂ > NO. De hecho se ha encontrado que el uso de NO₂ en lugar de NO disminuye la temperatura de reducción a N₂ [42,43]. Sin embargo, parece ser que la reacción *homogénea* del C₃H₈ se da predominantemente con el O₂, dado que de los compuestos presentes en la mezcla de alimentación el oxígeno es el más oxidante, y no se produce NO₂ a 600°C.

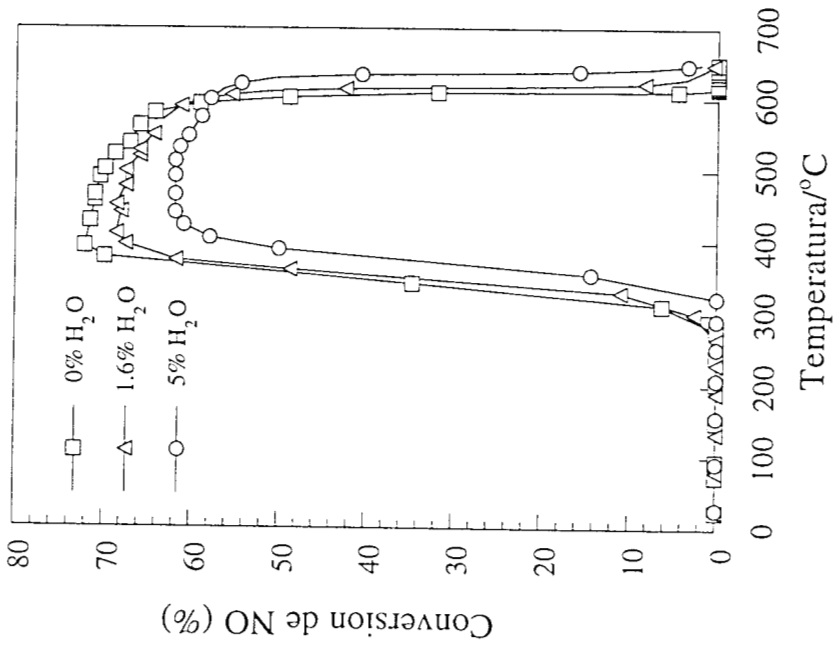


Figura 3.1 Conversión de NO bajo diferentes contenidos de H₂O en la alimentación. $\Gamma=180,000 \text{ h}^{-1}$.

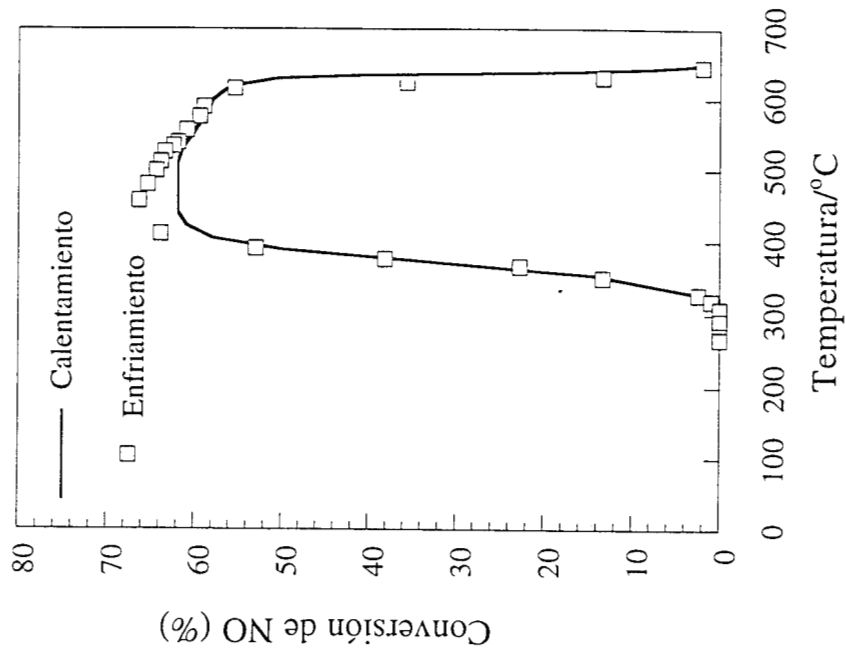


Figura 3.2 Ciclo de calentamiento-enfriamiento en la reducción de NO con 5% de H₂O en la alimentación. $\Gamma=180,000 \text{ h}^{-1}$.

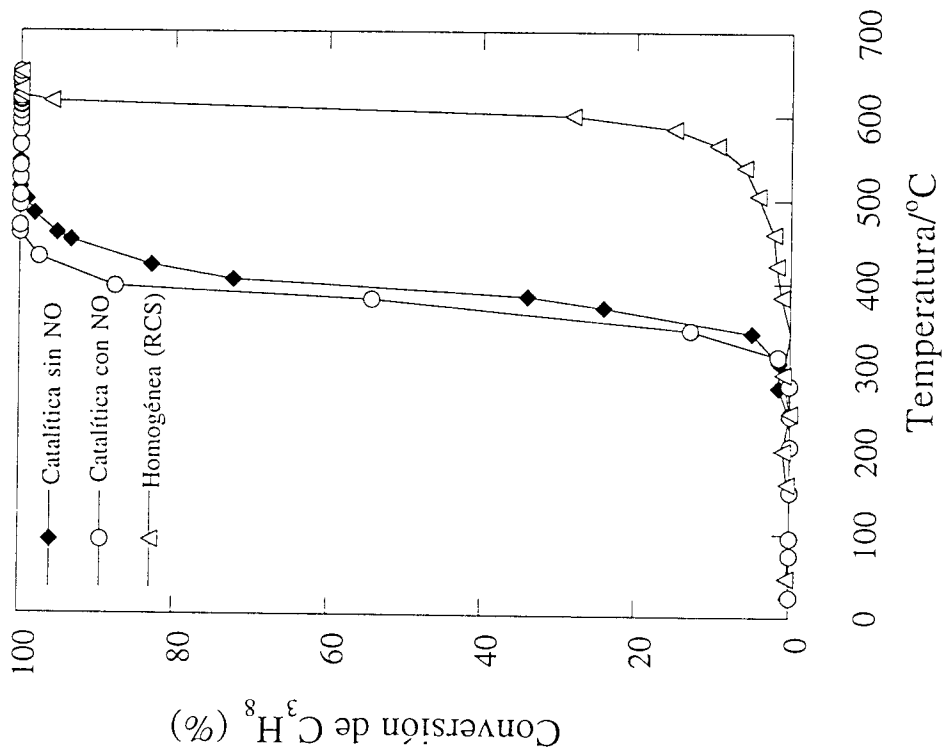


Figura 3.3 Comparación entre la conversión catalítica de C₃H₈ durante la RCS (C₃H₈+NO+O₂), oxidación catalítica (C₃H₈+O₂) y reacción homogénea (C₃H₈+NO+O₂). $\Gamma=180,000 \text{ h}^{-1}$.

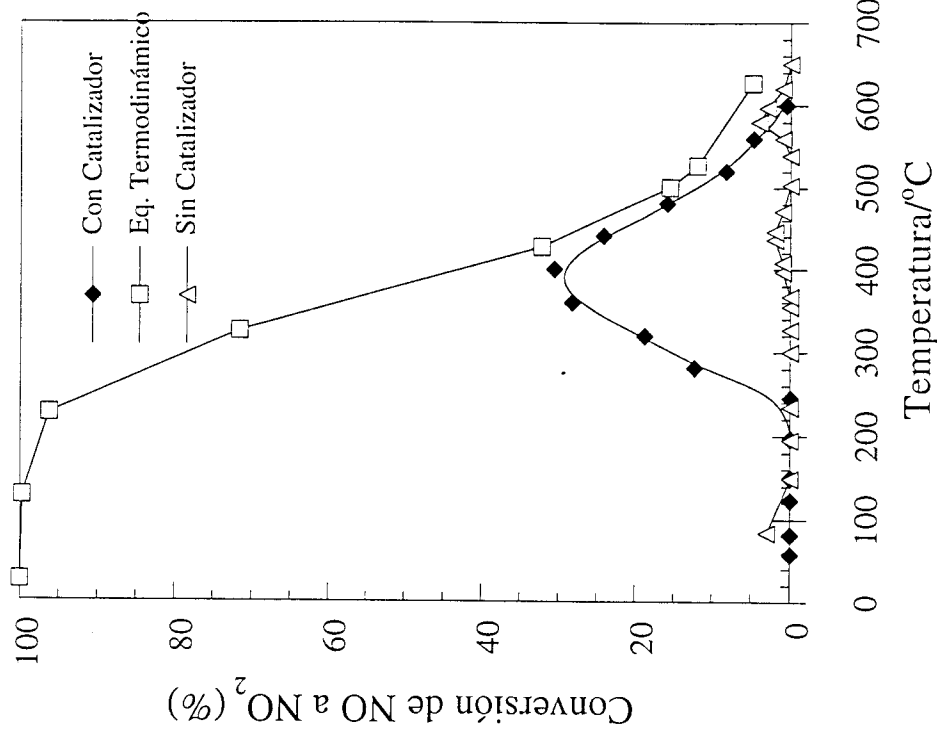


Figura 3.4 Conversión de NO a NO₂ sobre Cu-ZSM5, sin catalizador, y en equilibrio termodinámico. $\Gamma=180,000 \text{ h}^{-1}$.

El corrimiento de la temperatura de encendido de la RCS mostrado en la Figura 3.1 parece deberse a la adsorción del H_2O sobre los sitios activos del catalizador, inhibiendo de esta manera las reacciones que se llevan a cabo sobre él. En la Figura 3.5 se presenta la relación que existe entre las conversiones de NO y C_3H_8 durante la RCS. Se puede observar que éstas están directamente relacionadas. Es decir, la oxidación del C_3H_8 sobre el catalizador se presenta como la reacción clave para la reducción del NO sobre Cu-ZSM5 tal como se ha venido reportando desde hace ya varios años [32,23].

En la Figura 3.6 se muestra el comportamiento de la oxidación del NO a NO_2 sobre Cu-ZSM5-2.3, junto con la reducción del NO y la oxidación del C_3H_8 sobre este mismo catalizador. Se puede ver que la reducción del NO inicia cuando la oxidación de éste (en ausencia de HC) comienza a ser apreciable, alcanzando ambas reacciones el máximo en conversión a $400^\circ C$. Esto sugiere que el NO_2 puede ser un intermediario en la RCS-HC.

Por otro lado, se ha encontrado que la producción de NO_2 sobre materiales del tipo de M-ZSM5 (M= catión metálico) decae después de llegar al máximo de conversión, siguiendo la curva de equilibrio termodinámico, tal como lo muestra la Figura 3.4. Este comportamiento no explicaría la alta conversión en la reducción de NO arriba de $400^\circ C$ observada en este trabajo y por otros autores [44,70]. Otra explicación plausible para justificar al NO_2 como un intermediario, es que éste quedara como un compuesto adsorbido sobre los sitios activos del catalizador, con algún tipo de carga que le permitiera interactuar con el C_3H_8 o un compuesto activado proveniente de este último, suceso que algunos autores han tratado de buscar por la técnica de espectroscopia infrarroja (IR), encontrando que existen especies tipo NO_2^+ y NO_2^- sobre el catalizador, o especies tipo $Cu^{2+}-NO$ [16,45,46]. Sin embargo, estas mismas especies no se detectan a temperaturas arriba de $350^\circ C$, lo cual hace difícil el proponerlos como intermediarios directos de reacción.

Por otra parte, se realizó con fines de comparación la RCS con el catalizador H-ZSM5 (ver intercambio de regreso). Se observa que el comportamiento de este catalizador es muy diferente al observado con Cu-ZSM5-2.3, ya que el NO empieza a reaccionar a los $400^\circ C$, temperatura a la cual Cu-ZSM5-2.3 alcanza el máximo de conversión (Figura 3.1). Con fines de una mejor comparación se expresa en la Figura 3.7 la velocidad de reacción (r) definida como $r=(\text{moles consumidos} \cdot \text{flujo molar} / \text{Peso del catalizador})$ junto con la relación molar C_3H_8 consumido/NO no consumido. Como se observa, la velocidad de reacción del NO sobre Cu-ZSM5-2.3 llega a ser casi dos veces mayor al máximo encontrado para H-ZSM5, además de que a $400^\circ C$ Cu-ZSM5-2.3 llega al máximo, mientras que H-ZSM5 tiene su máximo justo antes de que ocurra la reacción homogénea

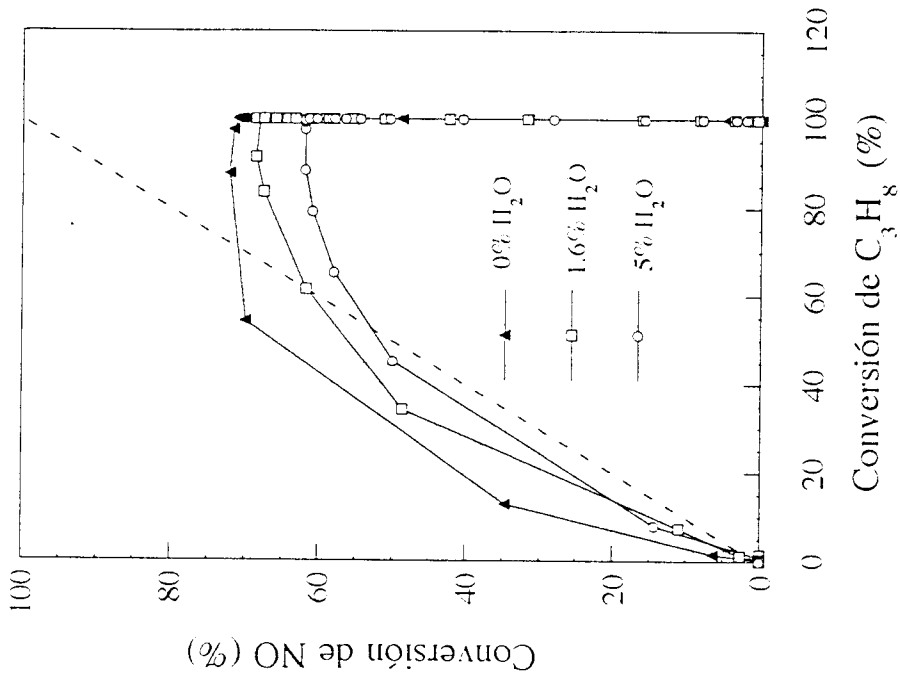


Figura 3.5 Relación entre la evolución de la conversión de C_3H_8 con la conversión de NO con la conversión de C_3H_8 . $\Gamma=180,000 \text{ h}^{-1}$.

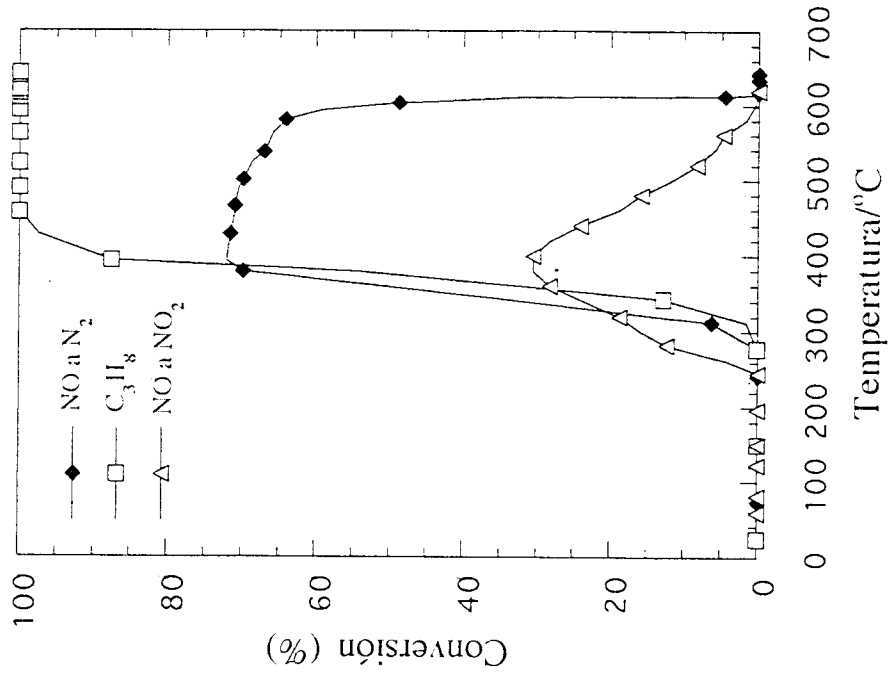


Figura 3.6 Evolución de las conversiones de NO y C_3H_8 (RCS) y la oxidación de NO a NO_2 ($NO+O_2$). $\Gamma=180,000 \text{ h}^{-1}$.

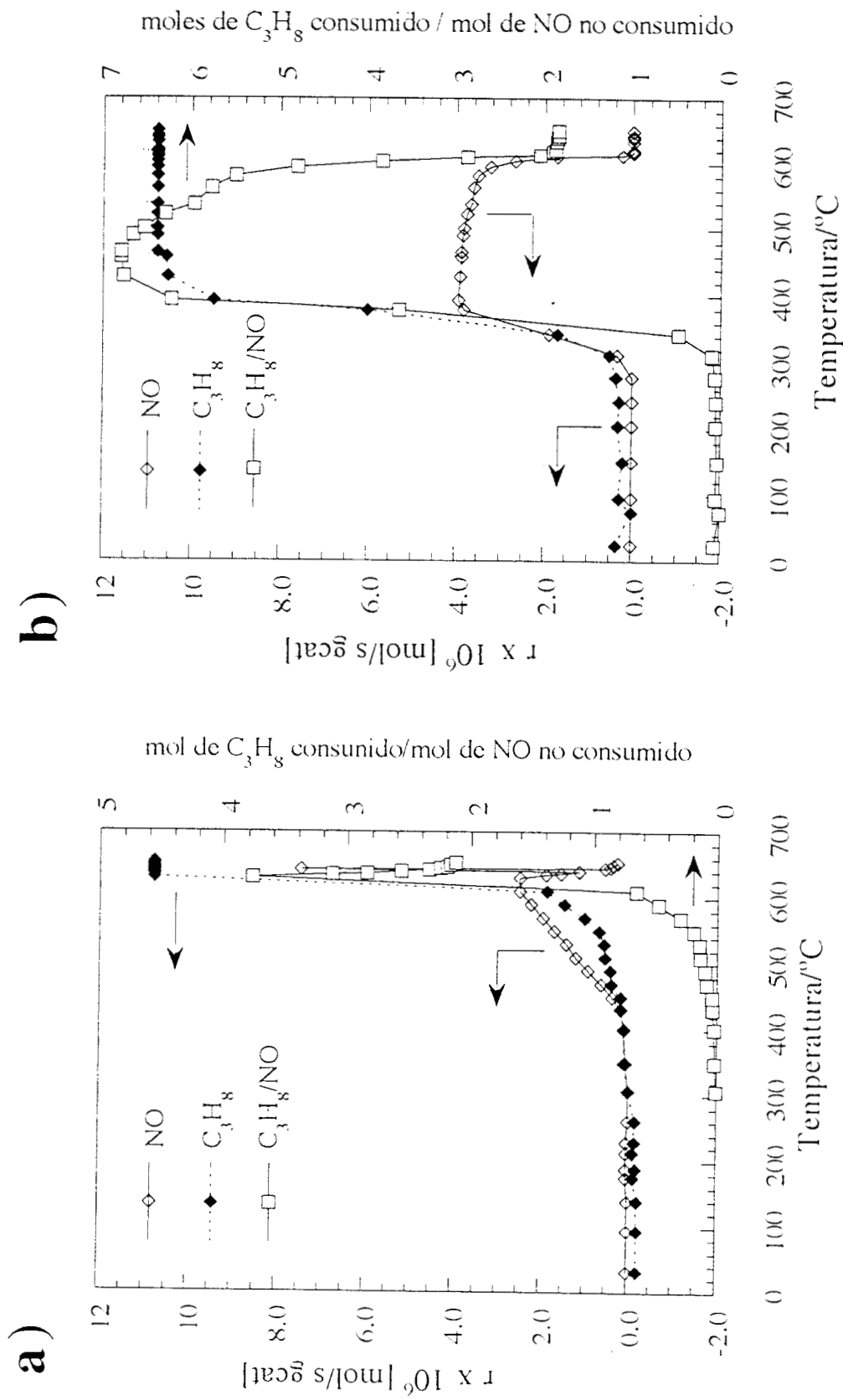


Figura 3.7 Reducción de NO sobre: a) H-ZSM5 obtenido del intercambio de regreso de Cu-ZSM5-2.3 y b) Cu-ZSM5-2.3. $\Gamma = 180,000 \text{ h}^{-1}$.

del C_3H_8 , es decir, casi a $600^\circ C$. En el caso del C_3H_8 se ve que el consumo de éste sobre Cu-ZSM5-2.3 comienza desde $300^\circ C$ alcanzando casi el máximo a $420^\circ C$, mientras que sobre H-ZSM5 la reacción catalítica empieza a ser apreciable a $560^\circ C$, terminando a $600^\circ C$ cuando se enciende la reacción homogénea.

El uso de la relación molar C_3H_8 consumido/NO salida, permite observar que en el caso de Cu-ZSM5-2.3 existe fuerte reactividad por parte del C_3H_8 y de NO desde los $300^\circ C$, además de observar nuevamente que una baja reactividad del HC repercute directamente en la reducción del NO, tal como se observa en el caso del catalizador H-ZSM5.

Al finalizar la prueba de RCS sobre H-ZSM5, se observó que el catalizador adquirió una coloración negra, probablemente debido a la deposición de compuestos carbonáceos. Por otra parte, se detectó producción de N_2O desde los $400^\circ C$, la cual aumentó con el incremento de temperatura. Esto indica que sobre H-ZSM5 hay reacciones paralelas del NO que conducen a la formación de N_2 y/o N_2O . La concentración de este último no pudo ser determinada por limitaciones analíticas.

Con esta prueba se demuestra que la H-ZSM5 es activa aún sin la presencia de Cu, dejando en este caso a los sitios ácidos tipo Brønsted como posibles sitios activos.

3.2 REACCIÓN A TEMPERATURA CONSTANTE (RTC).

Las pruebas de RTC se efectuaron a $400^\circ C$, ya que correspondió a la temperatura de mayor conversión. Se analizó el efecto de Γ sobre la reacción a diferentes contenidos de H_2O en la alimentación. El trabajar a $400^\circ C$ permite atribuir los cambios de actividad a cambios en el estado de los cationes de Cu principalmente, ya que la desaluminación de la zeolita ocurre generalmente a partir de temperaturas iguales o superiores a $600^\circ C$ [32,34]. Las velocidades espaciales utilizadas en esta parte fueron $180,000\ h^{-1}$ y $22,000\ h^{-1}$.

En la Figura 3.8 y 3.9 se muestra la conversión de NO a $400^\circ C$ y $\Gamma = 180,000\ h^{-1}$ como función del tiempo para los catalizadores Cu-ZSM5-2.3 y Cu-ZSM5-2.6 respectivamente. Se observa que ambos catalizadores tienen conversiones muy cercanas, aunque Cu-ZSM5-2.6 presenta en términos generales una conversión mayor que Cu-ZSM5-2.3. Por su parte, este catalizador tiene una caída de actividad ligeramente mayor.

En la Figura 3.10 se presenta la relación entre la velocidad de reacción (r) final del C_3H_8 y del NO a $400^\circ C$ para el catalizador Cu-ZSM5-2.3, respecto al contenido de H_2O en la alimentación. Como se puede observar, la velocidad de reacción que decrece más con el contenido de H_2O es la del NO, siguiendo una relación prácticamente lineal con el

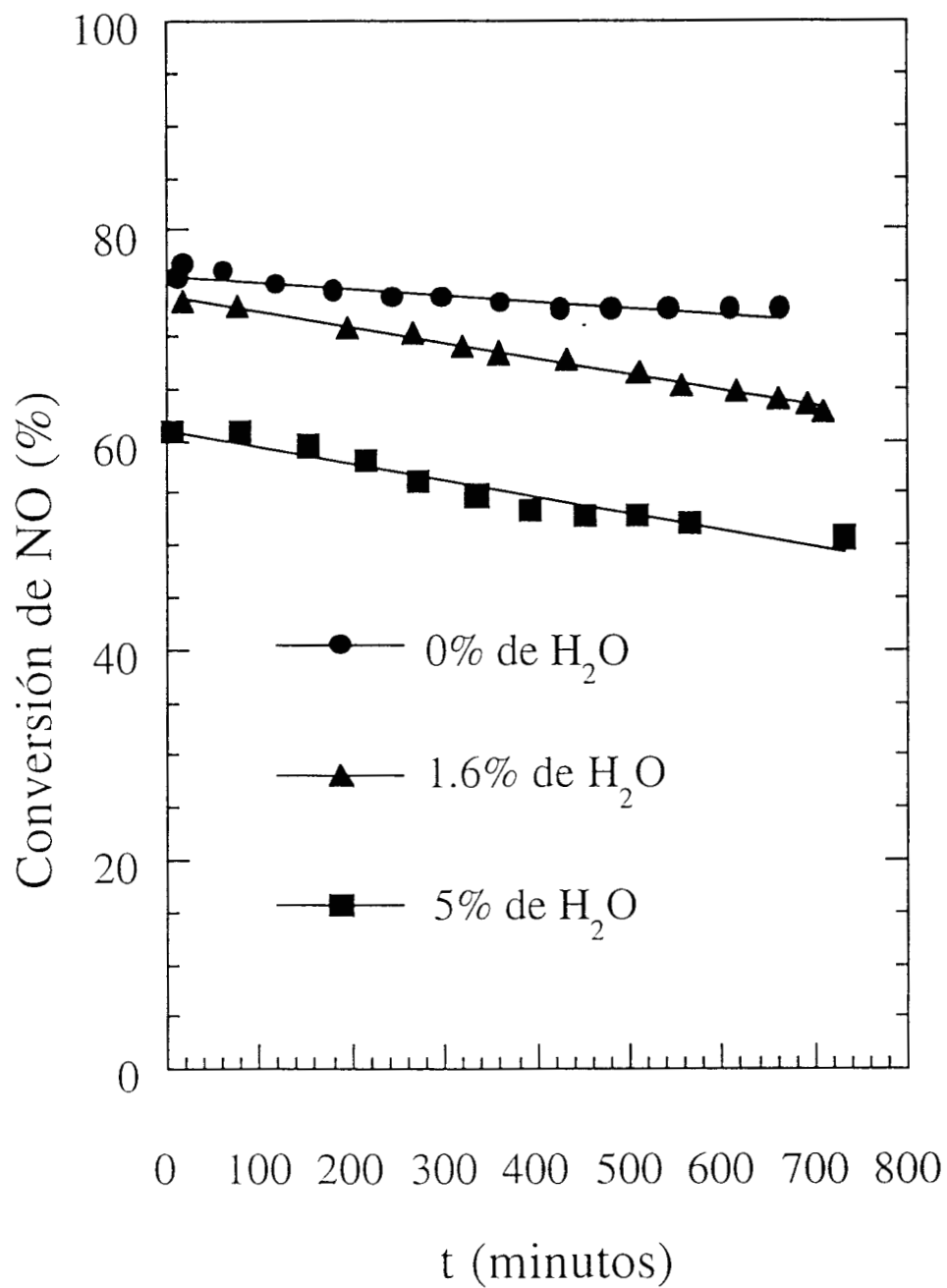


Figura 3.8 Conversión de NO sobre Cu-ZSM-5-2.3 a 400°C y $\Gamma=180,000 \text{ h}^{-1}$. A t=0 se inició el paso de los reactantes al reactor.

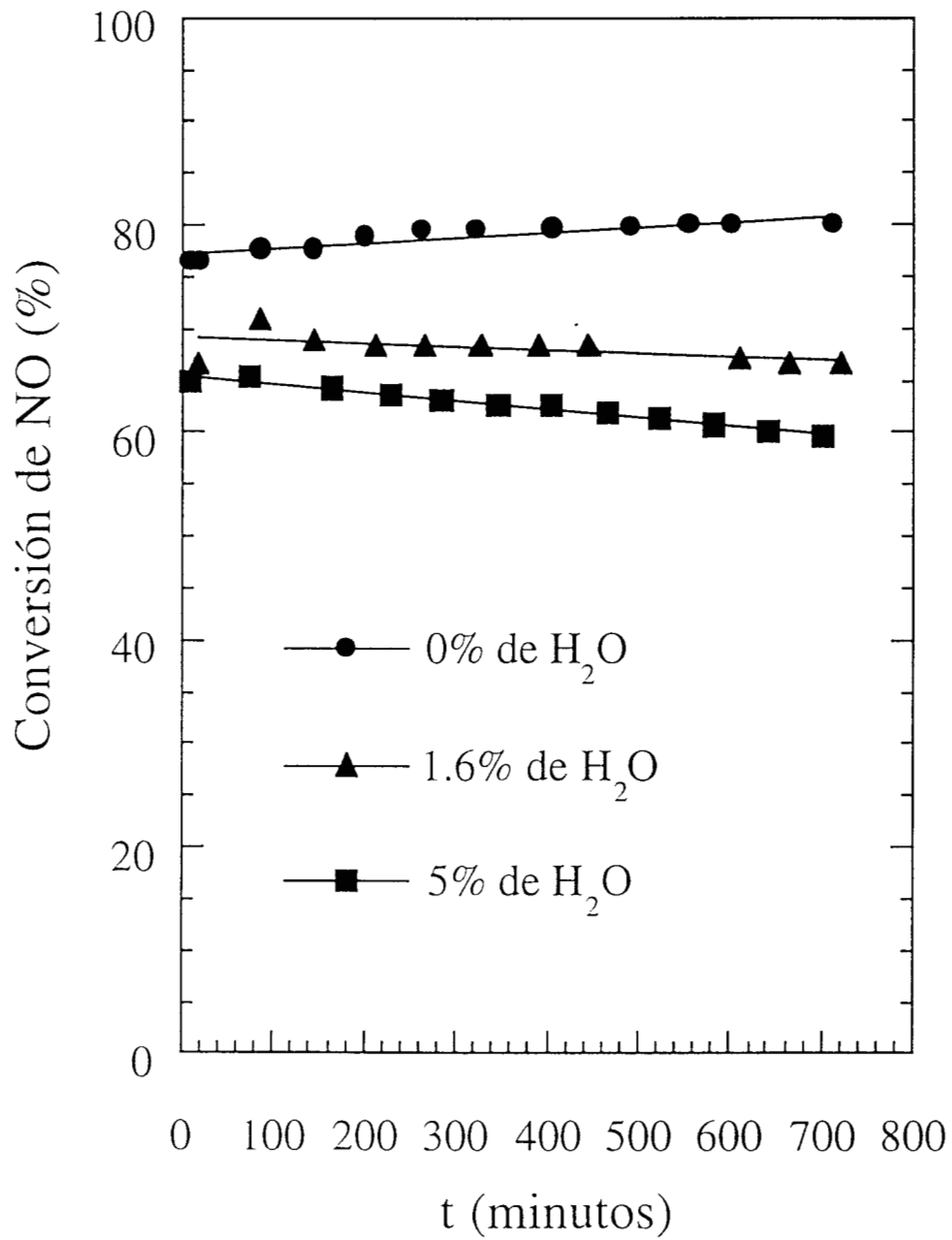


Figura 3.9 Conversión de NO respecto al tiempo sobre Cu-ZSM5-2.6 a 400°C y $\Gamma=180,000 \text{ h}^{-1}$. A $t=0$ se inició el paso de los reactantes al reactor.

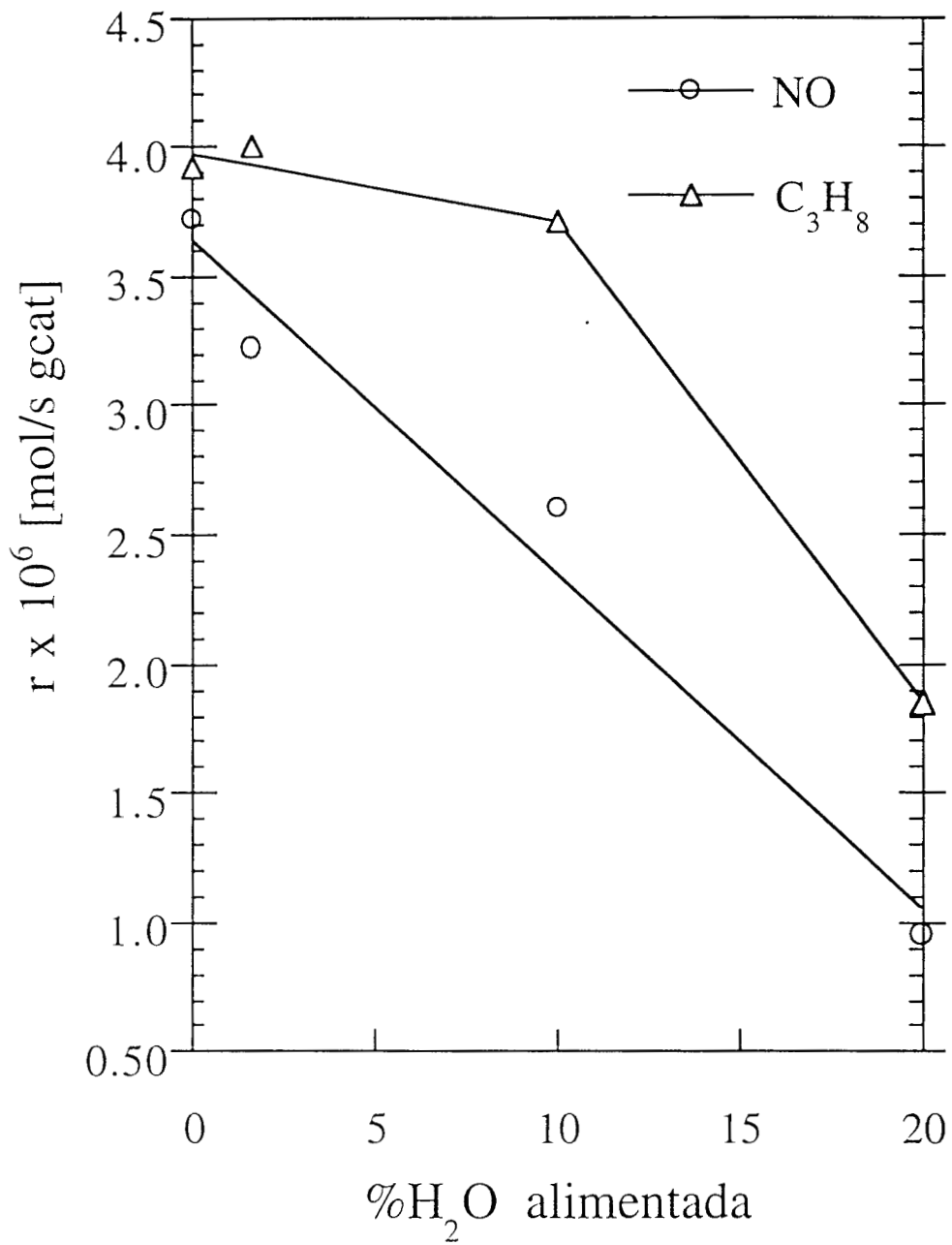


Figura 3.10 Velocidad de reacción (r) de NO y C_3H_8 para Cu-ZSM5-2.3 con respecto al contenido de H_2O en la alimentación a $400^\circ C$ y $\Gamma=180,000 h^{-1}$.

contenido de H₂O en la alimentación, mientras que la velocidad de reacción para el C₃H₈ tiene una relación no lineal con el H₂O alimentada.

En la Figura 3.11 se muestran los resultados obtenidos a $\Gamma = 22,000 \text{ h}^{-1}$ para la actividad del catalizador Cu-ZSM5-2.3 en función de la temperatura y del contenido de H₂O en la alimentación. La actividad hacia la reducción del NO depende inversamente del contenido de H₂O. Parece ser que las concentraciones de H₂O que hacen disminuir la actividad de una manera importante son aquellas que exceden el 10% en volumen de la alimentación.

Comparando las Figuras 3.11 y 3.1 se encuentra que existe una diferencia en cuanto a la caída de la actividad a temperaturas cercanas a 650°C; es decir, en la prueba de TPReac la actividad hacia la reducción del NO decae a mayor temperatura conforme se incrementa el contenido de H₂O en la alimentación, mientras que en la RTC sucede lo opuesto. Al parecer, esta diferencia se debe a un problema experimental en la medición de temperatura o por la inhibición de alguna de las reacciones principales. Es decir, en la prueba de TPReac pudo haberse conjuntado la influencia del H₂O con el hecho de que el sistema se encontraba en condiciones dinámicas, dando como resultado de esto un corrimiento aparente hacia mayor temperatura en la caída de la conversión de NO.

Se puede entonces presumir que el mecanismo que gobierna el proceso a 400 y 550°C es el mismo, dado que no hay influencia de la reacción homogénea, y únicamente está influenciado por la cantidad de H₂O presente. Asimismo, la conversión de NO a 650°C es casi independiente de la cantidad de H₂O presente en la alimentación, ya que todos los valores de conversión caen en una región muy estrecha.

Por otra parte se encontró que a $\Gamma = 22,000 \text{ h}^{-1}$, la caída en la conversión de NO tiene una correlación de segundo orden respecto a la concentración de H₂O hasta un contenido de 10% en el intervalo 400-650°C (Figura 3.12). Esto sugiere la existencia de competencia por sitios activos entre los reactantes y el H₂O. esto mismo se observa al graficar la velocidad de reacción inicial (r_0) a 400°C y 180,000 h⁻¹ para contenidos de H₂O desde 0 hasta 10% (Figura 3.13).

Lo encontrado aquí esta de acuerdo con el trabajo realizado por Li et al. [62] para un catalizador Co-ZSM5. Ellos proponen un modelo cinético para la reducción de NO_x del tipo Langmuir-Hinshelwood, en el cual el término del H₂O se encuentra como un agente no activo en la reacción pero que sin embargo se adsorbe sobre los sitios activos, encontrando que este modelo ajusta bien a sus datos. Sin embargo, Li et al. [62] solo validaron su modelo para concentraciones de H₂O menores e iguales a 2%. De nuestros resultados se ve que es posible proponer un modelo similar (quizá tipo Eley-Rideal como se vera más adelante) para concentraciones de H₂O tan altas como 10%.

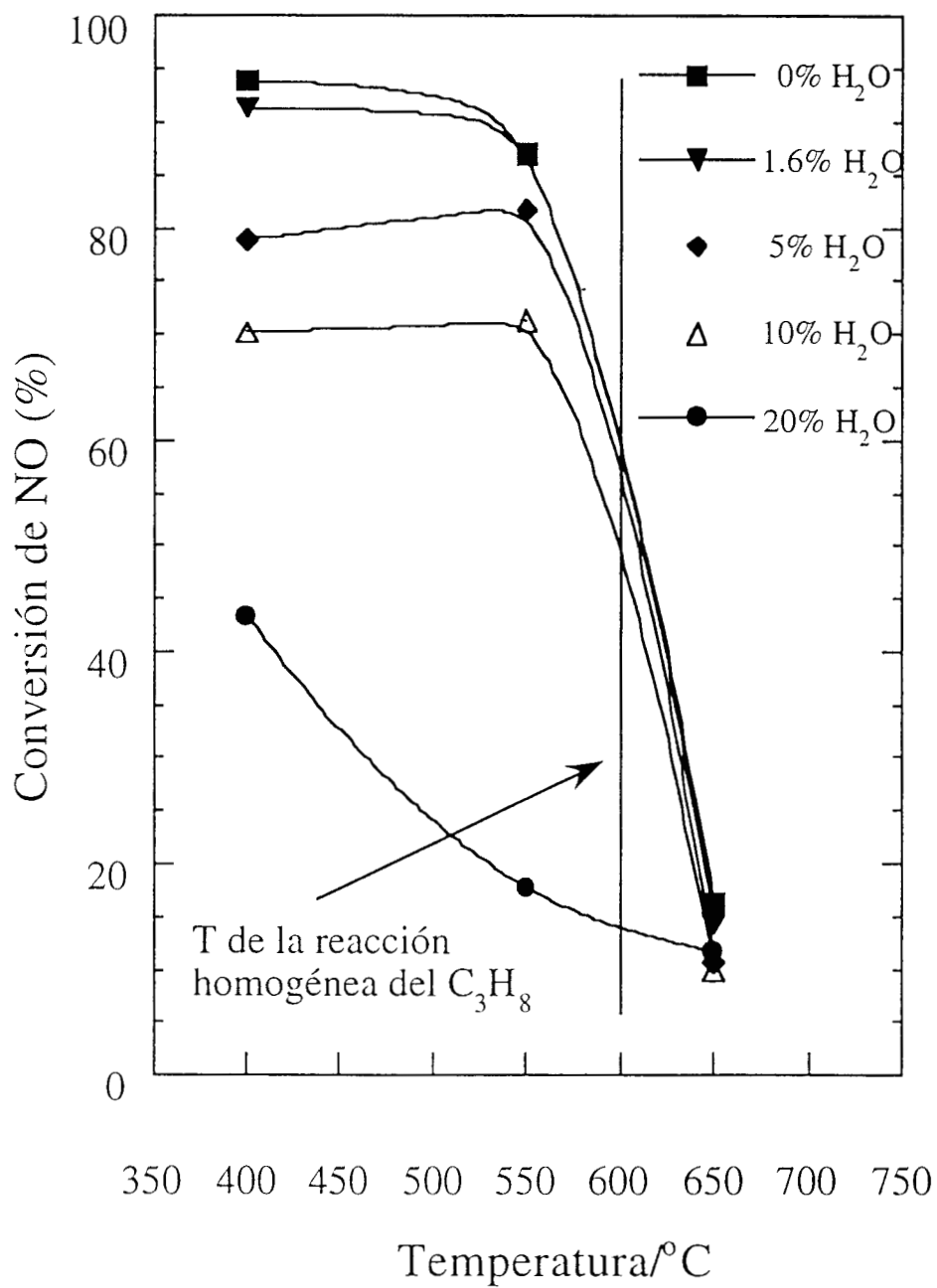


Figura 3.11 Conversión de NO en función de la temperatura y de la concentración de H₂O. Catalizador: Cu-ZSM-5-2.3, $\Gamma=22,000 \text{ h}^{-1}$.

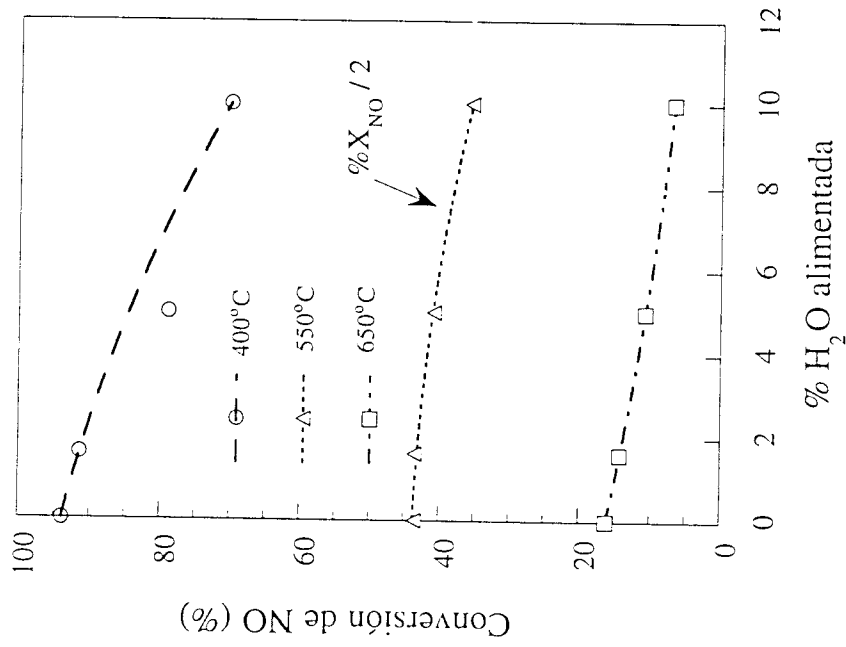


Figura 3.12 Conversión de NO a diferentes temperaturas de reacción en función de la concentración de H₂O alimentada. Catalizador: Cu-ZSM5-2.3, $\Gamma=22,000 \text{ h}^{-1}$.

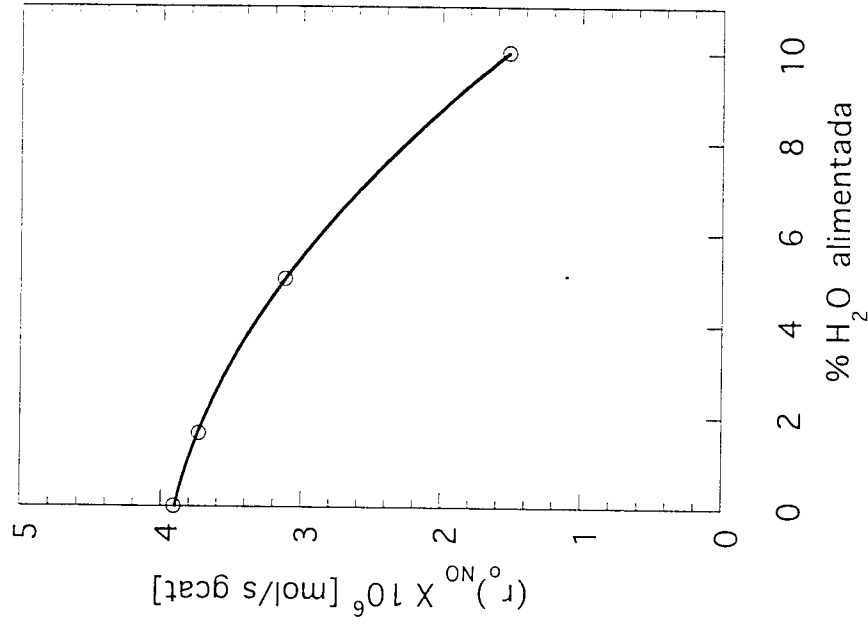


Figura 3.13 Velocidad de reacción inicial de NO (r_0) respecto al contenido de H₂O en la alimentación sobre Cu-ZSM5-2.3. $T=400^\circ\text{C}$, $\Gamma=180,000 \text{ h}^{-1}$.

En la Figura 3.14 se muestra el comportamiento de las 170 ppm del NO_2 alimentadas en la mezcla de reacción en función de la cantidad de H_2O alimentada al reactor. Se puede ver que a 400 y 550°C el consumo de NO_2 disminuye conforme se incrementa el contenido de H_2O en la alimentación. A 650°C se observa que la concentración de NO_2 sigue una tendencia opuesta a lo observado a las otras dos temperaturas, pues disminuye más conforme se incrementa la cantidad de H_2O en la alimentación. Este comportamiento quizá está indicando que el NO_2 reacciona de alguna forma durante o con los componentes resultantes de la reacción homogénea, pues se ha encontrado que la presencia de NO_2 favorece la formación de compuestos tales como C_2N_2 y HCN [67] así como HNCO [68]. Además, la alta concentración de agua así como la temperatura pueden ayudar a la formación de estos compuestos. Sin embargo, analíticamente no nos fue posible comprobar esta teoría.

Por otra parte, la concentración total de NO_2 en el efluente de reacción nunca rebasó la cantidad inicial alimentada. Si el NO_2 jugase un papel definitivo dentro de la RCS se esperaría que éste se agotara totalmente, oxidando a un posible intermediario proveniente del C_3H_8 , o se adsorbiera directamente sobre el catalizador para formar una especie activada del tipo NO_2^+ o NO_2^- , también llamados NO_y [31] y reaccionar después fácilmente. Al suceder lo anterior, se esperaría que la concentración de NO_2 a la salida del reactor, al menos a 400°C y de 0-1.6% de H_2O , llegara a ser cero o muy cercana a este valor. Aunque existe un consumo considerable de NO_2 , se puede llegar a la conclusión de que la formación de este compuesto no necesariamente es una limitante de la RCS, además de que la mayor reactividad que presenta cuando es directamente alimentado a la mezcla de reacción se debe a su alta capacidad oxidante. De esta manera, los resultados indican que no hay generación de NO_2 en forma de gas, tal como ha sido reportado anteriormente [47].

Se necesitan más argumentos para descartar la formación del NO_2 como un intermediario necesario de la RCS-HC o para poder hacer una afirmación respecto a la función de éste dentro de la RCS. Un marcaje isotópico de esta molécula en reacciones del tipo de las realizadas aquí sería de gran ayuda para realizar un seguimiento de la reacción, pues esto aportaría indicios del camino que sigue el NO y/o NO_2 durante la reacción. Se hace necesario entonces complementar estos estudios con otros *in situ* (por ejemplo IR).

En la Figura 3.15 se muestra el comportamiento de la tasa de reacción de NO a 400°C respecto a Γ . En esta Figura se observa que la tasa de reacción a 22,000 h^{-1} es mucho menor que la obtenida a 180,000 h^{-1} . Además, la conversión de NO nunca alcanza el 100% a pesar del incremento en la cantidad de catalizador utilizado, no así la conversión de C_3H_8 pues a 22,000 h^{-1} alcanza el 100%. Por otra parte, el que la reducción del NO no

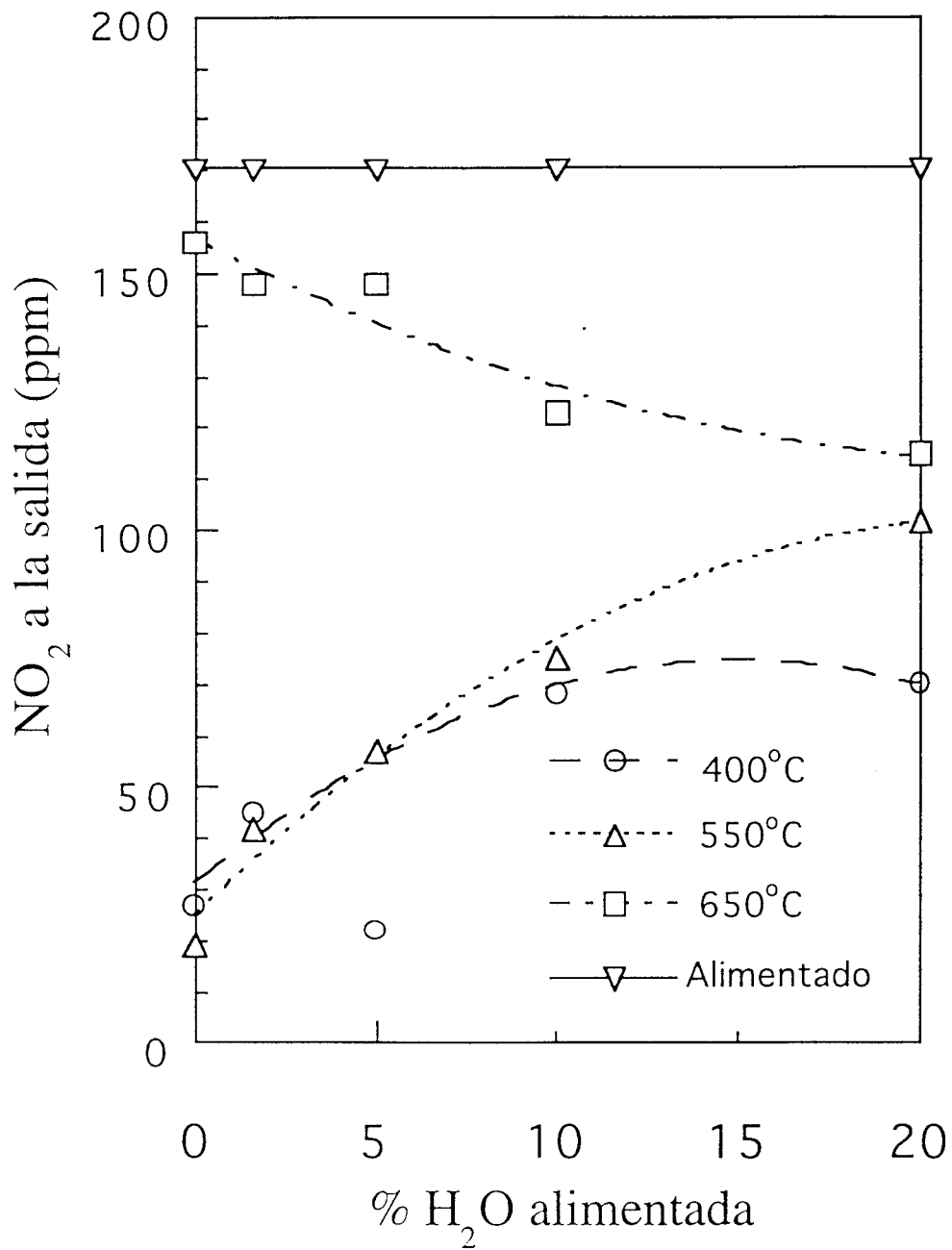


Figura 3.14 Concentración a la salida del reactor en función de la concentración de H₂O alimentada y de la temperatura. Catalizador: Cu-ZSM5-2.3, $\Gamma=22,000 \text{ h}^{-1}$.

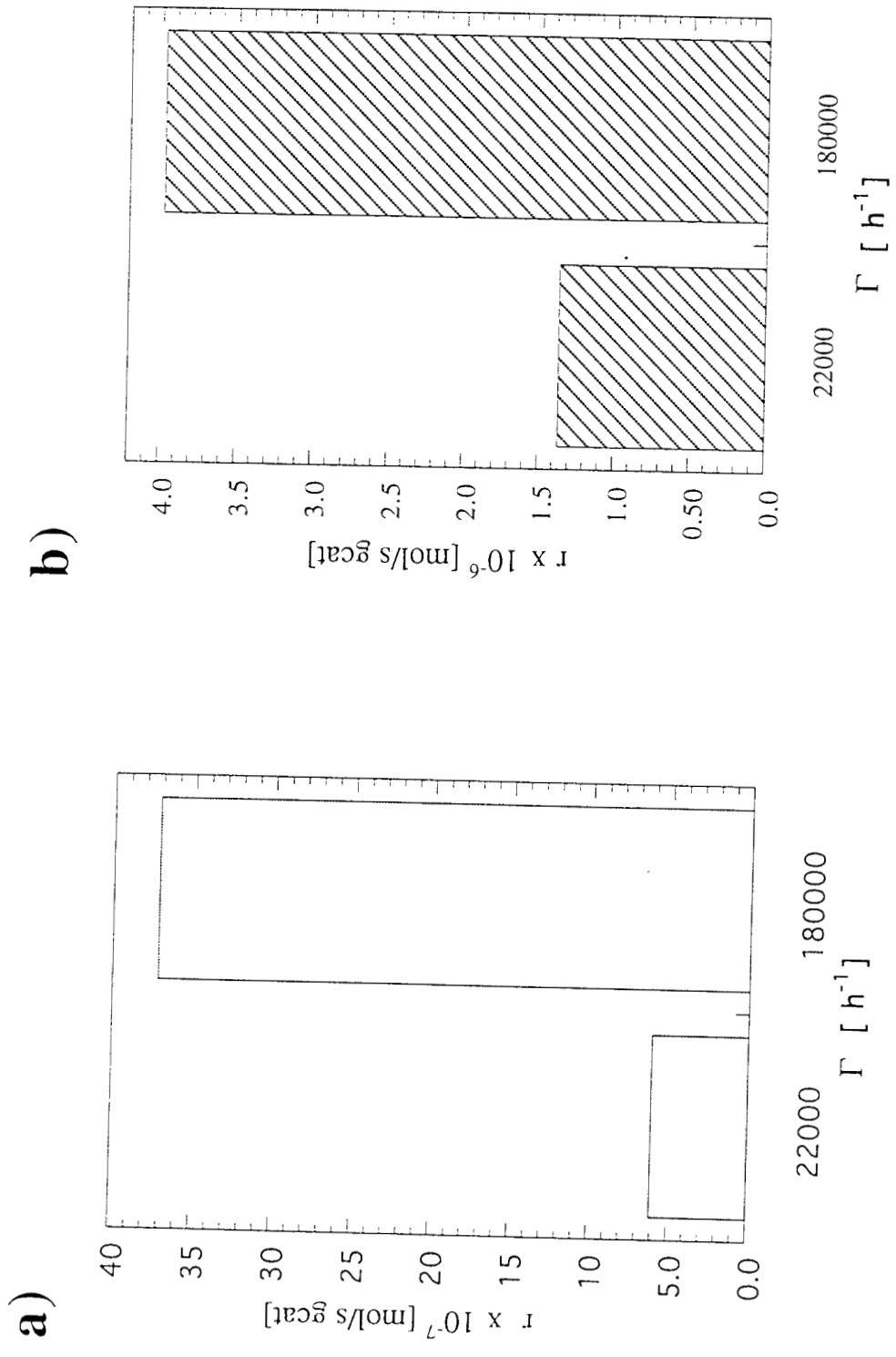


Figura 3.15 Comparación entre las velocidades de reacción (r) de: a) NO y b) C_3H_8 , a 400°C con respecto de las dos velocidades espaciales (Γ) utilizadas.

llegue a ser del 100% aún sin contener H₂O la alimentación, e independientemente de la velocidad espacial utilizada, pudiera ser debido a que el H₂O generada en la oxidación del C₃H₈ inhiba la reducción completa del NO, adsorbiéndose sobre los sitios activos del catalizador [71]. Matsumoto et al. [37] por su parte, proponen que la causa de que el NO no se reduzca completamente se debe a un problema de selectividad del HC en la cual compiten el NO y el O₂ en reacciones paralelas.

3.2.1 RTC: COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES CON LA TEMPERATURA Y BAJO OPERACIÓN PROLONGADA: $\Gamma = 180,000 \text{ h}^{-1}$.

La actividad del catalizador Cu-ZSM5-2.6 fue probada bajo reacción (RCS) en condiciones secas (corrida No. 1), posteriormente se redujo (TPR) y después de esto se oxidó nuevamente con un flujo de 30 cm³/min de aire seco aumentando la temperatura desde la ambiente hasta 400°C. A esta temperatura se volvió a hacer reacción en condiciones secas (corrida No. 2), para realizar nuevamente el proceso de reducción-oxidación en las mismas condiciones que las anteriores, verificando nuevamente la actividad en condiciones secas (Corrida No. 3). El tiempo de reacción fue de 6 h. Los resultados de reacción se muestran en la Figura 3.16.

Tal como se observa en la Figura 3.16, la conversión de NO permaneció prácticamente constante en 80% en todas las corridas, aún después de reducir y reoxidar el catalizador. Sin embargo, la conversión del C₃H₈ cayó de 84% en la primera corrida a 63% en la segunda y 58% en la tercera. Esto indica que los cambios que sufrió el catalizador durante las reducciones y oxidaciones alteraron más la interacción del hidrocarburo con el catalizador que la que sufrió el NO. Dicho de otra manera, las transformaciones del catalizador apuntan más hacia la pérdida de actividad en la oxidación del C₃H₈ que para la reducción del NO. El paso controlante de la reacción de reducción pareció no verse afectado por estos ciclos sucesivos, o quizá es un indicio de que la cantidad de sitios activos que actúan en la reacción no necesariamente son todos los que están presentes inicialmente.

Con base en los resultados de reacción mencionados arriba, se probó el catalizador Cu-ZSM5-2.3 bajo condiciones estacionarias de reacción usando el siguiente esquema: i) reacción a 400°C sin H₂O, ii) reacción con 10% de H₂O a 650°C y iii) reacción nuevamente a 400°C sin H₂O. El calentamiento de 25 a 400°C y 400 a 650°C, así como el enfriamiento de 650 a 400°C se realizó en presencia de un flujo de 30 cm³/min de N₂. Este experimento se realizó con el fin de estudiar la actividad del catalizador bajo condiciones forzadas. Los resultados de la reacción se muestran en la Figura 3.17. Se observa que la actividad hacia

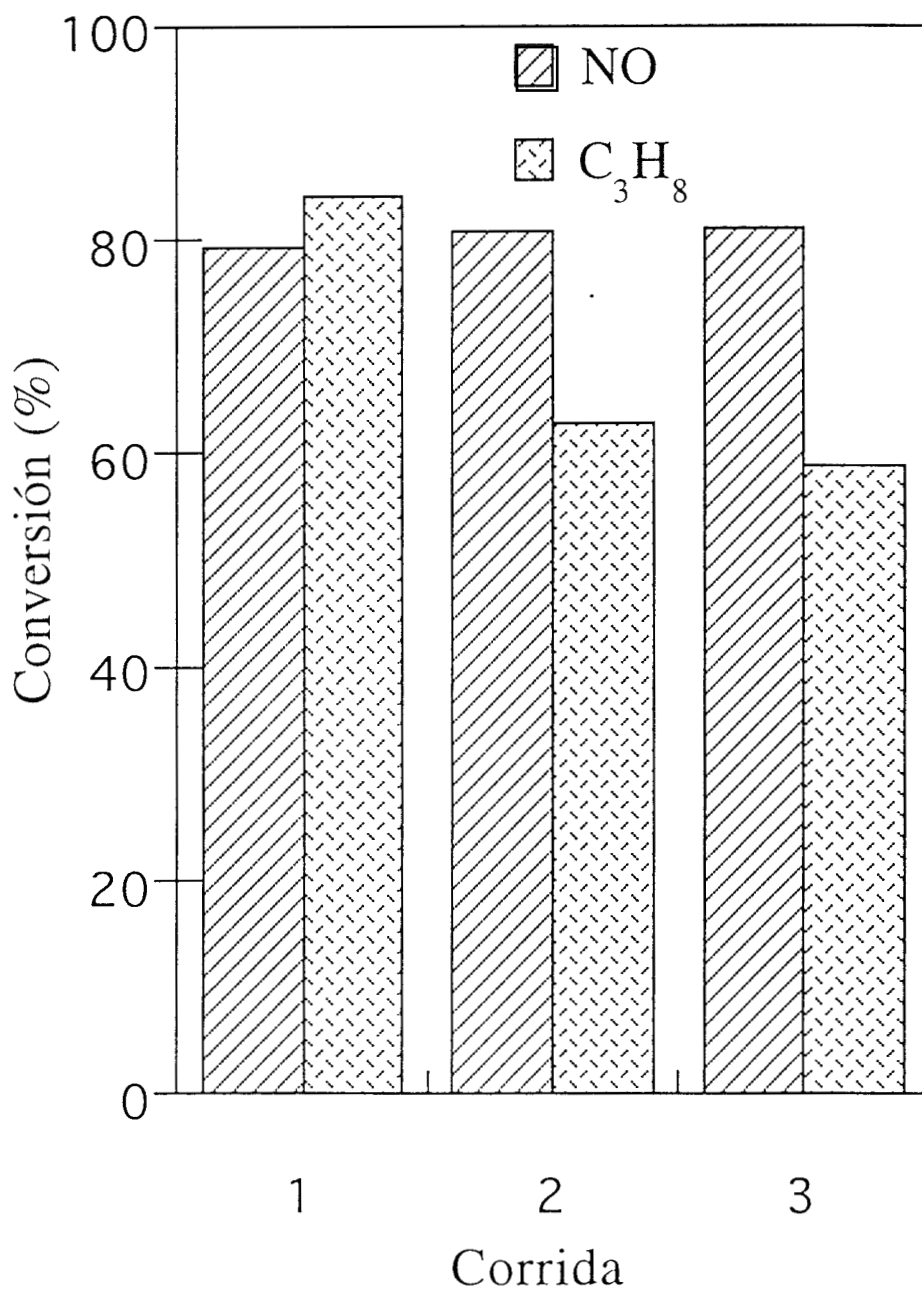
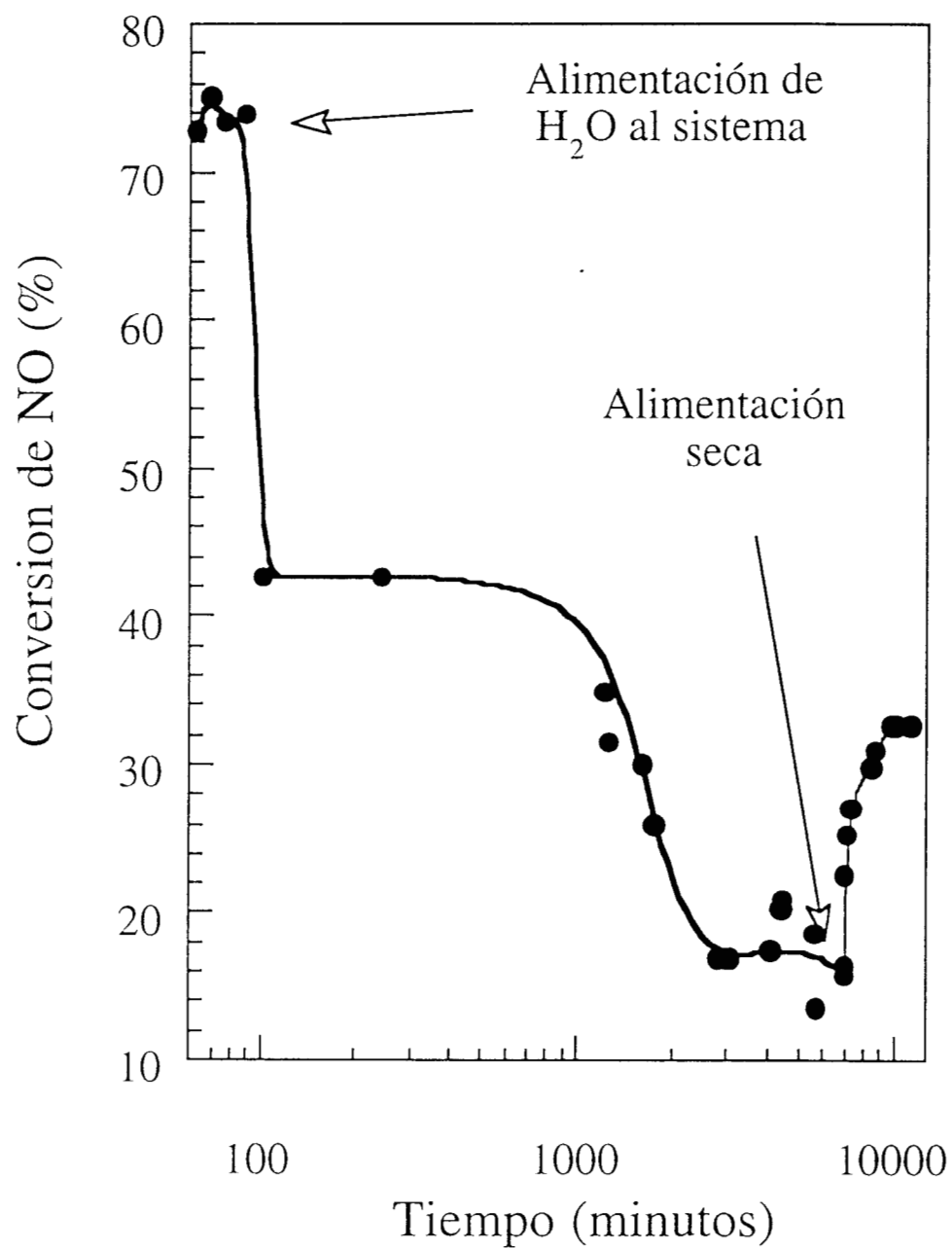


Figura 3.16 Dependencia de la Conversión de NO y C₃H₈ respecto a los tratamientos del catalizador: Corrida; 1) fresco, 2) después de TPR-oxidación, 3) Después de un segundo ciclo de TPR-oxidación. La reacción en todos los casos se hizo con Cu-ZSM-5-2.3 a 400°C y $\Gamma=180,000 \text{ h}^{-1}$. 0% de H₂O alimentada.

la reducción de NO en condiciones secas decae de una conversión inicial de 80% hasta 30% después de haber realizado la reacción a 650°C en presencia de 10% de H₂O. Por otra parte, la conversión de C₃H₈ también decae, pero en una forma mucho más drástica que la del NO; la conversión decae de 48% a 9% después de la reacción con H₂O a 650°C. La pérdida de actividad de este catalizador con respecto a la actividad inicial fue de 63% para el NO y de 81% para el C₃H₈. El C₃H₈ fue de nuevo el compuesto más afectado por los cambios que sufrió el catalizador durante el ciclo de prueba. Parece razonable pensar que la pérdida de actividad del catalizador está asociada con la incapacidad del mismo para activar al HC y formar, en conjunto con el NO, el complejo activado necesario para la reducción de los NOx. Sin embargo, parece ser que la activación del HC hacia la oxidación y hacia la reducción del NO son etapas diferentes, pues los resultados de la Figura 3.16 muestran que la oxidación del C₃H₈ disminuye sin tener efecto sobre la reducción del NO. Esto podría sugerir que el sitio metálico es el encargado de oxidar el HC, siendo otro sitio del catalizador el responsable de la reducción del NO. Algo parecido a esto ha sido encontrado al utilizar SO₂ en la alimentación al reactor durante la RCS-CH₄ sobre Co-ZSM5 [75].

Para indagar sobre la posibilidad de aplicación de este tipo de catalizadores, se llevó a cabo una corrida a tiempos de operación mayores de 720 minutos con el catalizador Cu-ZSM5-2.3 a 400°C y 10% de H₂O (Figura 3.18). El calentamiento del reactor se hizo desde temperatura ambiente en presencia de la mezcla de reacción. Al alcanzar los 400°C se estabilizó la operación del reactor e inmediatamente después se introdujo H₂O a la alimentación. Esto causó un descenso rápido en la conversión de NO desde 76% hasta 42%. El catalizador perdió en aproximadamente 1500 minutos un tercio de la actividad inicial (en presencia de H₂O en la alimentación), alcanzando la conversión de NO un valor estacionario de 18% después de 3000 min. de reacción.

El patrón de desactivación fue bastante singular, ya que la actividad se mantuvo aproximadamente constante por 1100 minutos, tiempo después del cual la actividad comenzó a decaer rápidamente, hasta alcanzar un estado pseudo-estacionario alrededor de los 2500 minutos de operación. Después de 7000 minutos de reacción en condiciones húmedas se eliminó el H₂O de la alimentación, con lo cual la actividad del catalizador aumentó de manera gradual hasta alcanzar una conversión estable de NO de 35%. Como resultado de este ciclo de operación el catalizador perdió el 53% de su actividad inicial en condiciones secas, tal como se observa en la Figura 3.18. Yan et. al [39] han reportaron una caída en la actividad similar al utilizar 10% de H₂O en la alimentación, sin embargo, sus mediciones fueron realizadas en condiciones secas después de un cierto periodo de reacción en presencia de H₂O. Por otro lado, ellos no reportan la recuperación gradual de la



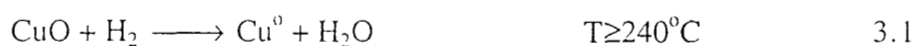
actividad observada en este trabajo, por lo que al parecer no detectaron los estados pseudo-estacionarios en la actividad observados aquí.

Este singular comportamiento sugiere que sólo una fracción de los sitios activos son responsables de llevar a cabo la reducción de los NO_x. La presencia de una caída rápida en la actividad después de un cierto tiempo de reacción (1000 min.) parece indicar la existencia de una concentración crítica de sitios activos.

Otra posible explicación, es que la pérdida de los sitios activos durante la RCS se dé gradualmente, de tal manera que la pérdida de los sitios no pueda ser detectada en base a la conversión debido al efecto de inhibición que presenta el H₂O. En otras palabras, el H₂O hace disminuir las conversiones del NO y C₃H₈, con lo cual la pérdida de los sitios que pudieran actuar en ausencia de ella no es observada. Por tanto, se llevaría a cabo la desactivación irreversible del catalizador de una manera casi imperceptible inicialmente, hasta que la pérdida de sitios activos finalmente alcance también a los que están interviniendo en la reacción.

3.3 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).

Para determinar los cambios sufridos por los catalizadores durante reacción, estos se caracterizaron *in situ* por medio de la técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR por sus siglas en ingles). Se estudiaron únicamente los catalizadores usados a 180,000 h⁻¹ y 400°C. La asignación de las especies se realizó de acuerdo al siguiente esquema de reducción, el cual coincide con otros de la literatura [59,78]



Las ecuaciones 3.1 - 3.3 representan al CuO, Cu²⁺ y Cu⁺ dentro de la estructura del catalizador Cu-ZSM5.

Se encontró una variación en el estado de las especies de Cu en los dos catalizadores frescos. El catalizador Cu-ZSM5-2.3-F presentó dos bandas atribuidas a las especies Cu²⁺ y Cu⁺, mientras que el catalizador Cu-ZSM5-2.6-F presentó sólo una banda atribuida a la especie Cu²⁺. Después de reacción en presencia de diferentes contenidos de H₂O se detectó en el catalizador Cu-ZSM5-2.3-U un incremento en la relación Cu²⁺/Cu⁺ al aumentar la cantidad de H₂O en la alimentación (Figura 3.19).

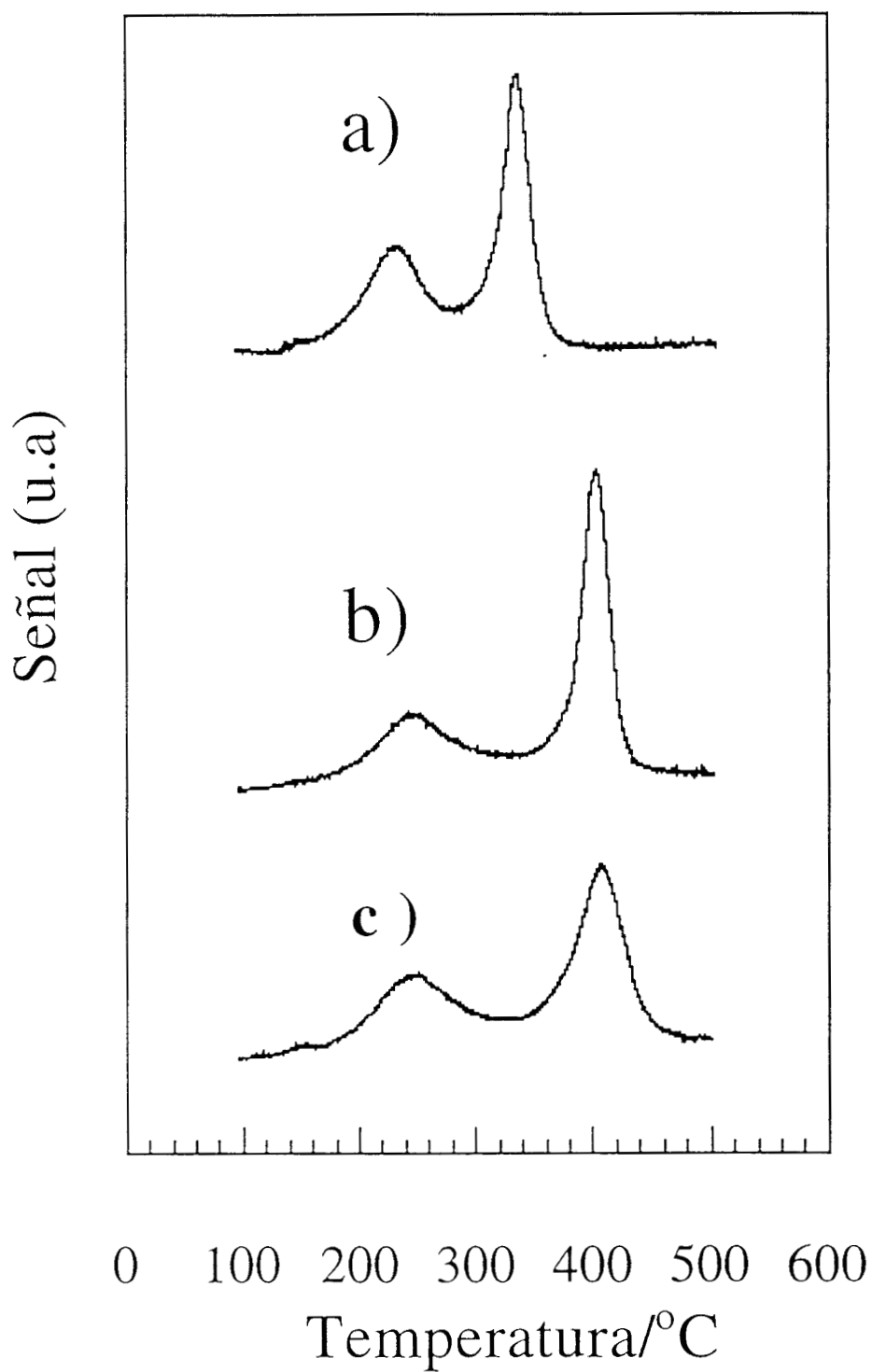


Figura 3.19 Patrones de TPR del catalizador Cu-ZSM-5-2.3, a) Catalizador fresco, después de reacción a 400°C con: b) 0% de H₂O en la alimentación y c) 10% de H₂O en la alimentación.

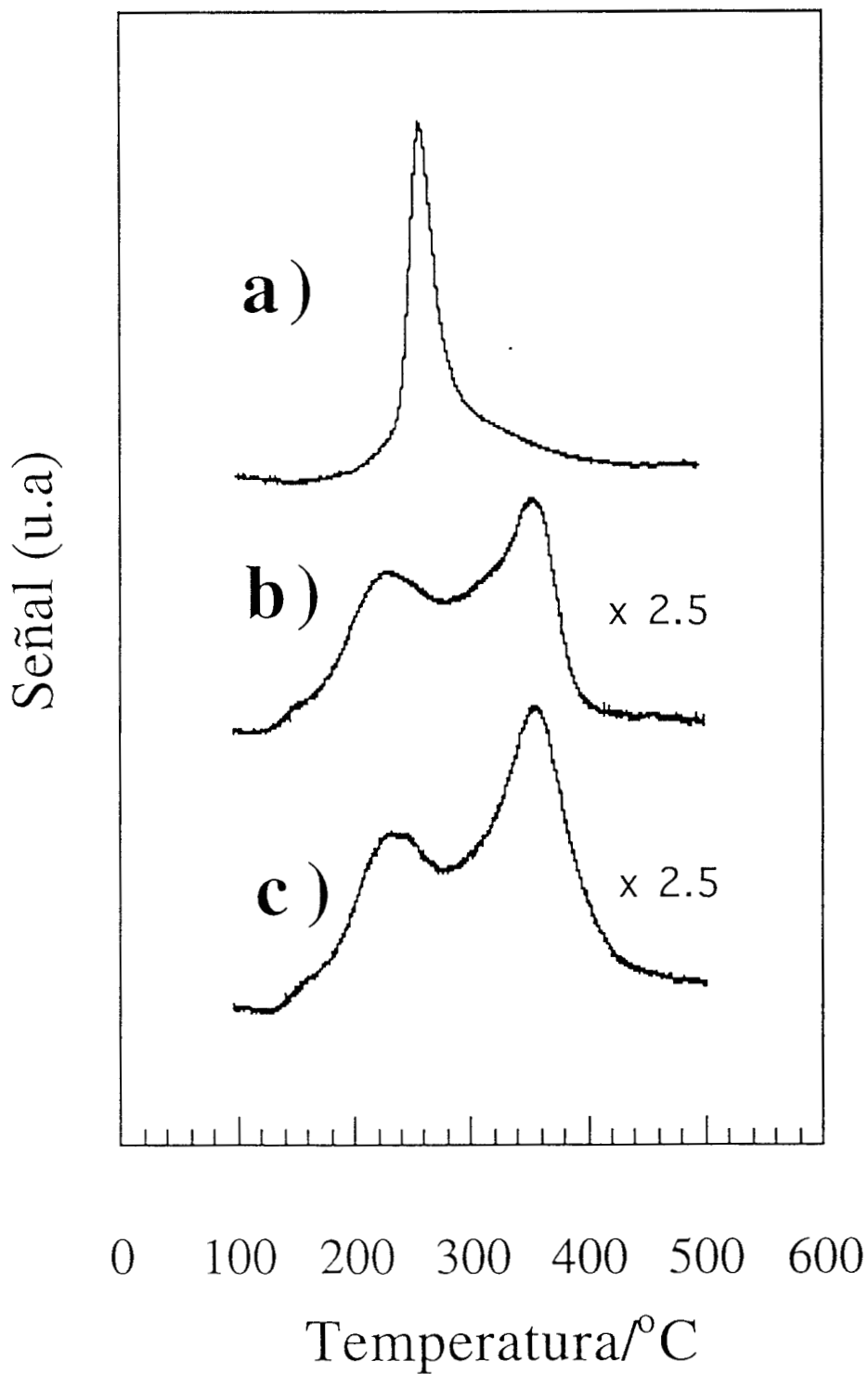


Figura 3.20 Patrones de TPR del catalizador Cu-ZSM-5-2.6, a) Catalizador fresco, después de reacción a 400°C con: b) 0% de H₂O en la alimentación y c) 10% de H₂O en la alimentación.

En el caso del catalizador Cu-ZSM5-2.6-U se detectó la aparición de la banda atribuible a la presencia de la especie Cu^+ después de llevar a cabo la reacción con 0% de H_2O en la alimentación. Esta banda se volvió más definida cuando se incrementó la cantidad de H_2O en la mezcla alimentada al reactor (Figura 3.20). En la Figura 3.21 se presenta la dependencia de la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ con respecto a la cantidad de H_2O alimentada para el caso del catalizador Cu-ZSM5-2.3-U. Como se aprecia en dicha Figura, el valor de la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ se incrementa al aumentar el contenido de H_2O en la alimentación. El ajuste de los datos está dado por la siguiente ecuación:

$$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ = 0.47048 - 72.448 \times 10^{-4} * [\text{H}_2\text{O}] + 29.311 \times 10^{-4} * [\text{H}_2\text{O}]^2 \quad 3.4$$

Es posible que la aparente existencia de una sola especie en el catalizador Cu-ZSM5-2.6-F, se deba al hecho de haberlo secado súbitamente (ver sección 2.1). Esto podría haber favorecido la estabilización de los cationes del Cu en forma de Cu^{2+} .

La banda atribuida a la reducción de la especie de Cu^+ sufrió un corrimiento después de reacción hacia mayor temperatura conforme se incrementó la cantidad de H_2O en la alimentación. Este fenómeno también ha sido observado por otros autores con TPR [39]. Esto muy probablemente significa que existen migraciones de Cu^{n+} dentro de la zeolita hacia sitios donde adquieren una mayor estabilidad, ya que la temperatura de reducción es mayor. El incremento de estabilidad en la reducción ha sido propuesto por otros autores [37,39], sin embargo, ellos utilizaron otras técnicas (EPR, TPD-NO).

Por otra parte, de las ecuaciones 3.2 y 3.3 se desprende que el consumo de H_2 para la reducción de Cu^{2+} a Cu^+ y de Cu^+ a Cu^0 tiene que ser el mismo, por tanto las áreas de reducción en cada una de las señales tiene que ser proporcional. En otras palabras, la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ = 1$ para el caso en el que solo esta presente la especie Cu^{2+} , siguiendo el esquema de reducción $\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^+ \longrightarrow \text{Cu}^0$. De la Figura 3.21 se aprecia que esto no se cumple para los catalizadores Cu-ZSM5-2.3 usados en reacción con contenidos de 0-10% de H_2O en la alimentación, pues la relación de las especies de Cu es menor a la unidad. Aún el catalizador fresco presenta una relación mucho menor a la unidad. Estos resultados indican que la especie Cu^+ está inicialmente presente en el catalizador de forma independiente, coexistiendo con la especie Cu^{2+} . Además, la cantidad de Cu^+ inicialmente es mucho mayor a la de Cu^{2+} . Esta situación cambia ligeramente al efectuar la reacción en presencia de H_2O , tal como se discutió previamente. En el caso de Cu-ZSM5-2.6 se observa que ambas especies comienzan a coexistir después de efectuar la reacción aún con 0% de H_2O en la alimentación.

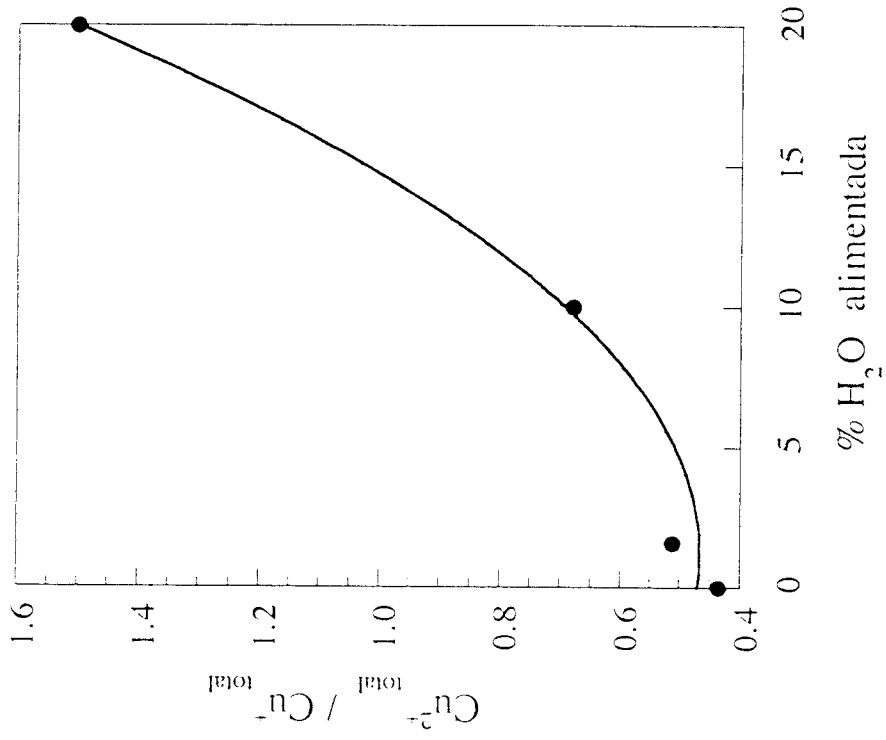


Figura 3.21 Variación de la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ para Cu-ZSM-5-2.3 después de reacción a 400°C en función de la concentración de H_2O en la alimentación.

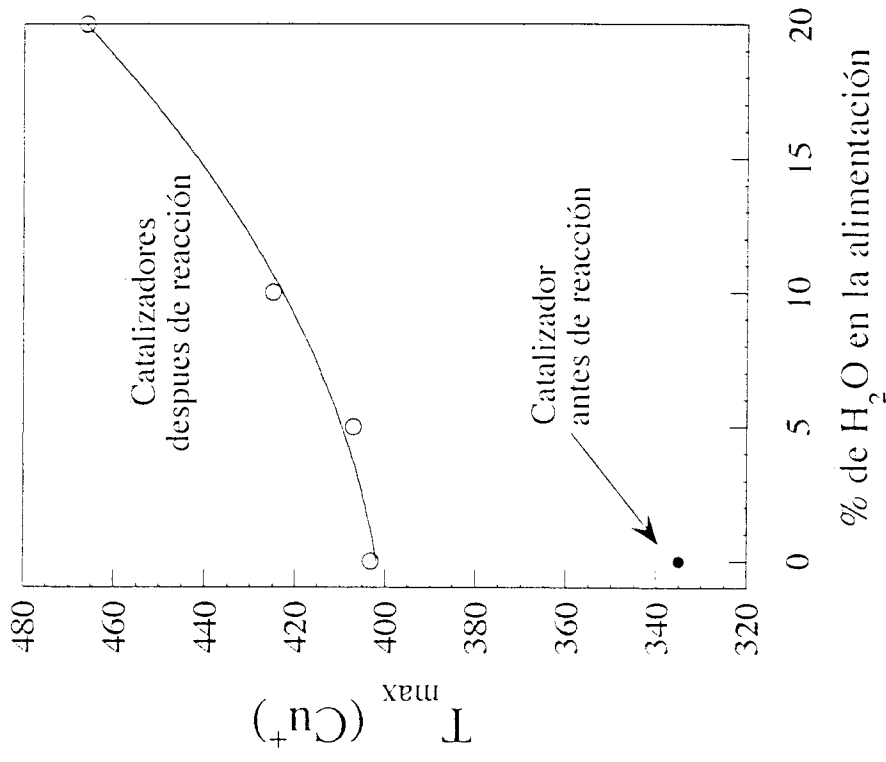


Figura 3.22 Relación entre la temperatura del máximo del pico de reducción de Cu^{+} en función del H_2O alimentada al sistema. Catalizador Cu-ZSM5-2.3.

Asimismo, se encontró que la temperatura del máximo de la banda de reducción de Cu^+ correlaciona con la cantidad de H_2O presente en la alimentación. En la Figura 3.22 se muestra tal correlación, observándose que corresponde a una correlación del mismo tipo (segundo orden) que la encontrada para la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ con el H_2O alimentada. Del análisis de los patrones de TPR se deduce que existe una correspondencia entre la actividad del catalizador y los corrimientos hacia mayor temperatura de la banda de Cu^+ .

Por otro lado, el catalizador Cu-ZSM5-2.6-U sometido a ciclos de reacción y reducción-oxidación, del cual se mostraron los resultados de reacción en la Figura 3.16, mostró una diferencia notoria entre los patrones de TPR de la primera corrida con respecto al de la segunda (Figura 3.23). El área de la banda asignado a especies Cu^{2+} se incrementó en la segunda corrida con respecto a lo obtenido en la primera, mejorando también la resolución de las bandas. El patrón de TPR de la tercera corrida no varió apreciablemente en su forma con respecto al de la segunda, pero si hubo un corrimiento hacia menor temperatura en la banda correspondiente a la especie Cu^+ . Esto pareció no tener ningún efecto sobre la reacción global. Aquí probablemente se este manifestando el efecto del soporte (zeolita ZSM5) sobre la reacción, pues el estado de los cationes de Cu cambia muy apreciablemente sin que la actividad del catalizador se modifique drásticamente, o quizá esto sugiera también que sólo una fracción del Cu participa en la reacción.

En la Figura 3.24 se muestran los patrones de TPR del catalizador desactivado Cu-ZSM5-2.3-U utilizado en pruebas de RTC a 400-650-400°C con 0-10-0% de H_2O en la alimentación, cuyos resultados de reacción se muestran en la Figura 3.17, junto con el TPR de otro catalizador usado con 20% de H_2O a 400°C (desactivado). Se puede observar que el catalizador Cu-ZSM5-2.3-U desactivado a 650°C presentó un patrón de TPR diferente al observado en los catalizadores que operaron a 400°C con diferentes cantidades de H_2O en la alimentación. Ambos patrones de TPR muestran la aparición de una banda cercana a los 320°C, junto con las ya conocidas a 240 y 350-490°C. Cabe mencionar que el catalizador con el cual se realizó la RCS con 20% de H_2O en la alimentación adquirió una apariencia grisácea después de reacción, lo cual puede ser indicación de que se formó CuO en el catalizador; mientras que el catalizador desactivado a 650°C mantuvo la coloración azul claro original.

La banda (320°C) que aparece después de reacción posiblemente provenga de la reducción de Cu^{2+} estabilizado en alguna posición diferente a la inicial dentro de la zeolita. Yan et al. [39] encontraron también por TPR una banda para sus catalizadores desactivados similar a la que nosotros encontramos a 320°C para los catalizadores desactivados bajo operación prolongada utilizando 10% de H_2O en la alimentación. Ellos atribuyeron su banda de TPR a la reducción de un aluminato de cobre resultante de la interacción del

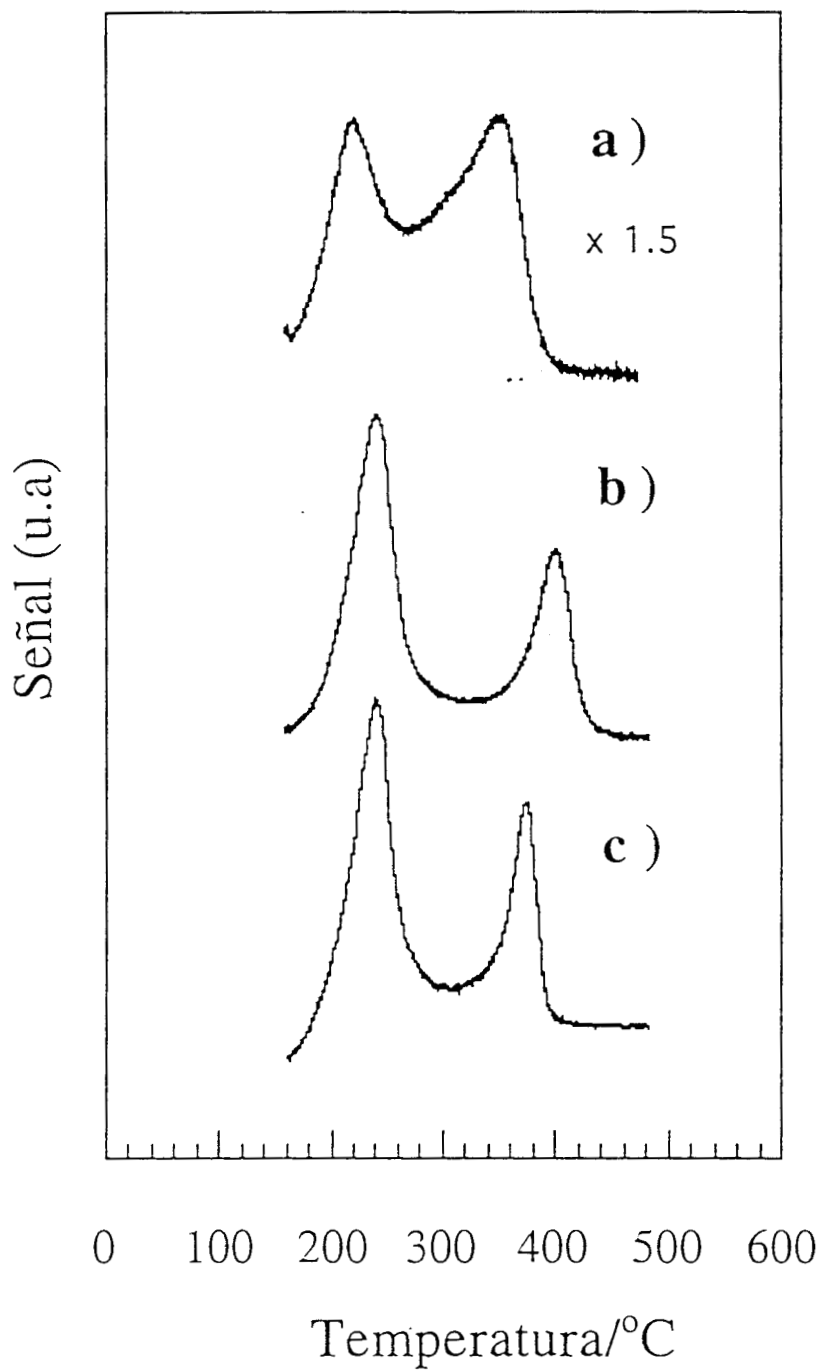


Figura 3.23 Patrones de TPR del catalizador Cu-ZSM-5-2.6 después de los ciclos de reacción mostrados en la figura 4.16: a) Catalizador después de reacción, b) después de TPR-oxidación, c) después de un segundo ciclo de TPR-oxidación.

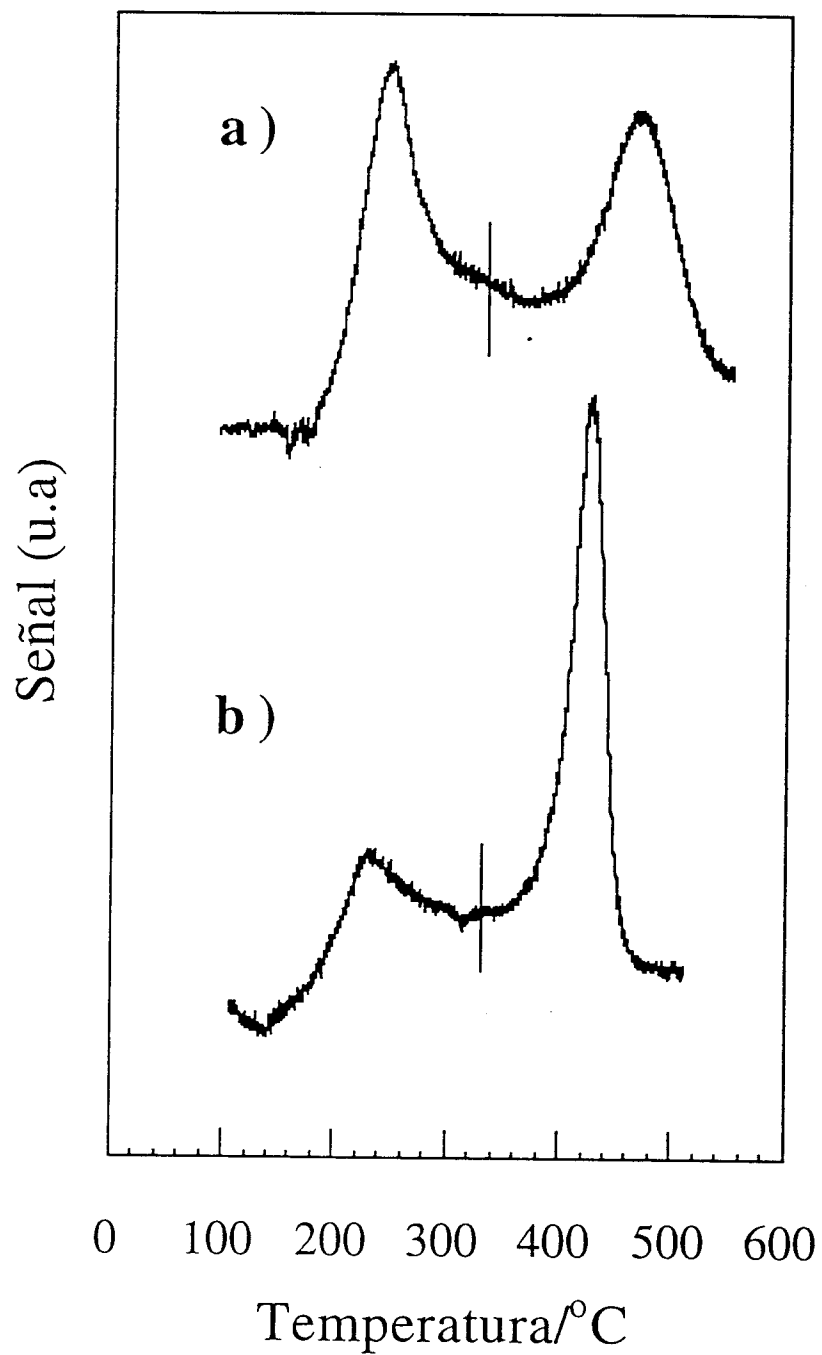


Figura 3.24 Comparación de los patrones de TPR del catalizador Cu-ZSM-5-2.3 después de reacción a 400°C. a) desactivado en presencia de 20% de H₂O y b) un catalizador sometido a desactivación acelerada (ver figura 3.17).

aluminio extra red (producido por la desaluminación de la zeolita) con el Cu presente en el catalizador. Nosotros no estamos de acuerdo en que esta banda se deba a un aluminato de Cu, pues como se verá mas adelante, nosotros no encontramos indicios de desaluminación de la zeolita.

La migración de Cu^{n+} hacia otros sitios parece verse favorecida al trabajar a altas temperaturas, $T \geq 600^\circ\text{C}$, o por la presencia de H_2O en la alimentación, principalmente a altas concentraciones (10%). Los resultados muestran que existe una relocalización (migración) de los cationes de Cu aún a temperaturas del orden de 400°C y en ausencia de agua, tal como se observa en el corrimiento de la banda de reducción de Cu^+ cuando se efectúa la reacción en condiciones secas (ver Figura 3.19). Otro punto a considerar es que al someter al sistema a $T_{1/2\text{Hom}}$ ($T_{1/2\text{hom}} = T_{50\% \text{ de conversión}}$) se favorece la reacción homogénea del C_3H_8 , por lo que se expone el catalizador a una atmósfera mucho más oxidante que la existente a 400°C . De esta manera, la mayoría de los compuestos que llegan a la superficie del catalizador son O_2 , H_2O , CO_2 , NO y N_2 , existiendo la posibilidad de que los cationes del Cu adquieran el estado Cu^{2+} preferentemente, debido a que no existe un agente reductor en la atmósfera de reacción

Para tratar de encontrar una posible explicación a la banda de 320°C en los patrones de TPR de los catalizadores desactivados, se procedió a efectuar la reducción de CuO y una mezcla consistente de 2% en peso de Cu con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La mezcla se denominará $\text{CuO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$ dado que se utilizó CuO directamente para la mezcla. Los patrones de reducción se muestran en la Figura 3.25. Se aprecia en dicha Figura que el CuO presenta sólo una banda de reducción a 310°C , lo que está de acuerdo con la ecuación 3.1, mientras que $\text{CuO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$ presenta dos bandas, una a 310°C y un hombro a 390°C . La segunda de estas bandas parece deberse a la interacción del CuO con los grupos superficiales de la alúmina, como se propone en el Esquema de la Figura 3.26. Se puede apreciar que el patrón de reducción para CuO corresponde bien a la ecuación 3.1, ya que reduce en un solo paso. Sin embargo existe una diferencia de aproximadamente $+70^\circ\text{C}$ en la reducción del CuO másico respecto a la indicada en dicha ecuación. Esta diferencia de temperatura puede deberse al hecho de que el CuO está presente en un estado electrónico diferente en la zeolita, situación que altera la temperatura de reducción de este material, en este caso hacia una temperatura menor.

Para comprobar esta suposición se impregnó el catalizador Cu-ZSM5-2.3 con acetato de Cu a fin de alcanzar 6% en peso de Cu, este sólido se denominó Cu-ZSM5-6 . Con esta cantidad de Cu en el catalizador y por la forma de preparación se asegura la presencia de CuO en las cavidades de la zeolita. Asimismo, se realizó la impregnación de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con acetato de cobre (2% en peso de Cu) y posteriormente se calcinó a 500°C , el

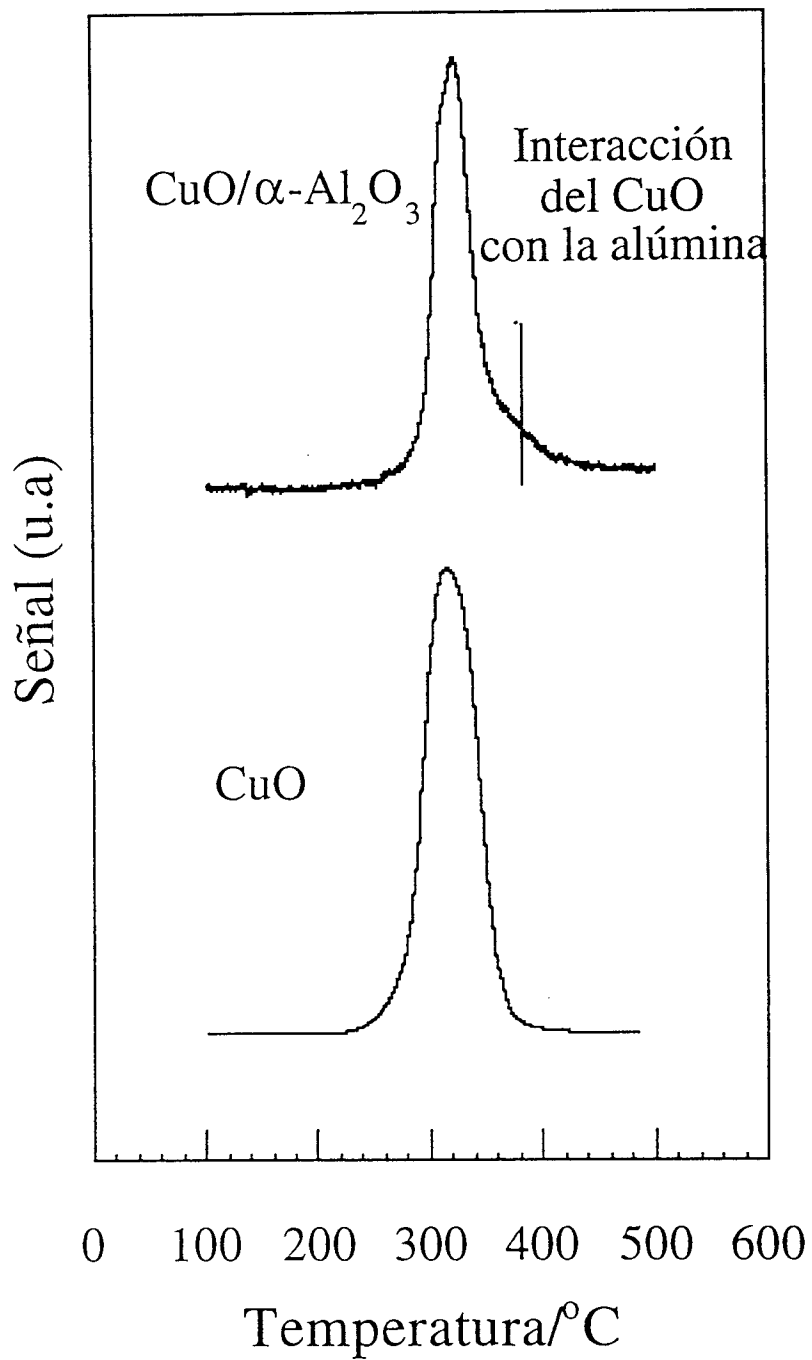


Figura 3.25 Comparación entre los patrones de TPR para CuO puro y CuO mezclado mecánicamente con α -Al₂O₃. El contenido de Cu en la mezcla fue 2%.

sólido resultante se denominó $\text{CuO-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$. Esto último se realizó con el fin de comprobar la existencia de la interacción del CuO con la alúmina. Los patrones de TPR de los sólidos impregnados se muestran en la Figura 3.27.

De estos patrones de TPR de la Figura 3.27 se desprende que efectivamente, existe una disminución en la temperatura de reducción del CuO cuando se encuentra en la estructura de la zeolita. Cu-ZSM5-6 presenta una banda de reducción intensa centrada en 245°C y un hombro centrado en 290°C . La banda a 245°C se asoció con la reducción de CuO dentro de los canales de la zeolita, mientras que el hombro fue asociado a cúmulos de CuO dentro de los canales de la zeolita, mientras que el hombro fue asociado a cúmulos de CuO interaccionando con menor fuerza dentro de la estructura de la zeolita. De igual manera, la reducción de $\text{CuO-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$ muestra un ensanchamiento de la banda de reducción, así como un hombro a 340°C , con lo cual se comprueba que existe una interacción entre el CuO y la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Entonces, dado que sabemos que la diferencia en la temperatura de reducción del CuO varía de acuerdo al ambiente en que se encuentre, y tomando en cuenta la diferencia de temperatura en su reducción en forma másica y dentro de la zeolita, podemos ver que las bandas de reducción del CuO solo y CuO interaccionado con un sitio de la zeolita conteniendo Al (como se verá mas adelante, un probable sitio ácido tipo Lewis) correspondera a la temperatura de 240°C y 320°C respectivamente. Además, la intensidad de la banda de 320°C es mucho menor en el catalizador desactivado a 650°C que en el usado a 400°C con 20% de H_2O . Aquí cabe mencionar nuevamente que la apariencia de este último fue de color grisáceo, lo que sería consistente con la existencia de CuO .

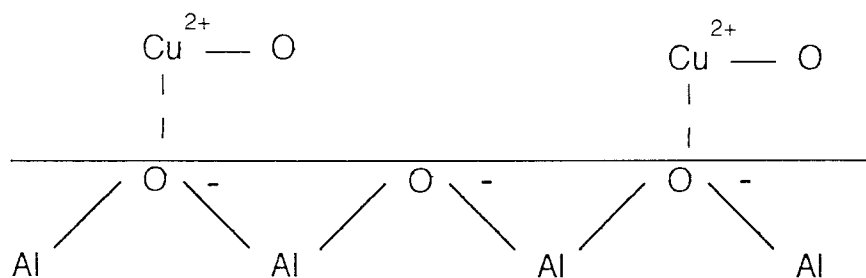


Figura 3.26. Interacción electrostática entre CuO y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ al mezclarse mecánicamente.

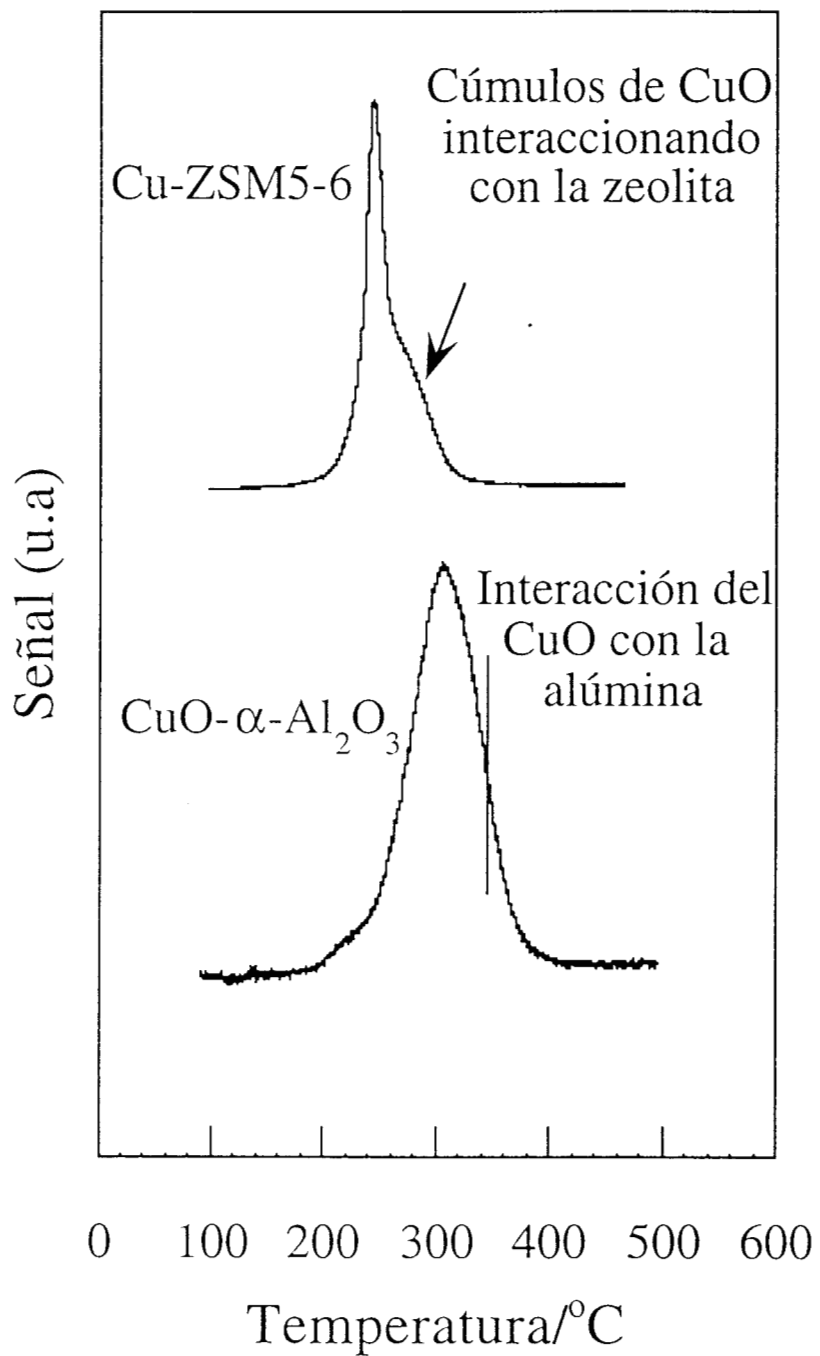


Figura 3.27 Patrones de TPR de Cu-ZSM5-6 y CuO- α -Al₂O₃.

En el caso del catalizador Cu-ZSM5-2.3 desactivado a 650°C, se observa una relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ parecida al catalizador fresco, mientras que la banda de 320°C es muy pequeña. Esto sugiere que en este catalizador sólo hay una ligera formación de CuO durante la reacción. Se puede ver entonces que durante la desactivación de Cu-ZSM5-2.3 a 400°C y 10% de H₂O en la alimentación existió solo formación de trazas de CuO, produciendo como resultado la banda a 320°C. De esto, se concluye que la desactivación de Cu-ZSM5 no involucra necesariamente la formación de CuO como lo han sugerido otros autores [33].

Por otra parte, ha sido demostrado que los hidrocarburos utilizados en las pruebas de RCS pueden ser activados sobre H-ZSM5, tal como lo muestra el trabajo de Halasz et al. [60], quienes utilizaron C₃H₈ como agente reductor. En otras palabras, parece no ser necesario el papel Redox que aportaría el Cuⁿ⁺ para activar el HC y reducir de esta manera los NO_x [23], aunque hay que aclarar que la región de temperatura en la cual es activo el catalizador H-ZSM5 es mucho mayor que en Cu-ZSM5. La pérdida de actividad entonces, estaría relacionada a un cambio del catalizador debido entre otras cosas, a la posible generación de especies tales como sitios ácidos Brønsted. La formación de estos sitios puede obedecer a la necesidad de compensar la carga que dejaría vacante el Cuⁿ⁺, ocurriendo un procedimiento análogo al mostrado en el apéndice B. Como se puede ver en la Figura 3.7 el catalizador H-ZSM5 no es tan activo como Cu-ZSM5-2.3, lo que sugiere que este proceso puede ser factible.

Otro punto importante, es que la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ para el catalizador desactivado a 650°C con 10% de H₂O en la alimentación es cercana a la encontrada para el catalizador fresco de la Figura 3.21, lo que indica que la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ no correlaciona necesariamente con la actividad del catalizador, esto a sido reportado ya por Martínez et al. [71]. Esto último se puede observar también en los patrones de TPR de la Figura 3.23, pues la relación entre las especies de Cu cambia apreciablemente sin detrimento de la actividad del catalizador.

Sin embargo, el aparente incremento en la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ observado en la Figura 3.23 presumiblemente sea debido a la formación de CuO dentro de los canales de la zeolita y no al incremento de la especie Cu²⁺, pues la posibilidad de formar CuO dentro de la zeolita a partir de Cu⁰ es muy alta. No hay que olvidar que a estos catalizadores se les aplicó un tratamiento de reducción-oxidación.

El comportamiento altamente activo de los catalizadores mostrados en la Figura 3.25 apoya también la hipótesis propuesta con los resultados de reacción mostrados en la Figura 3.18, respecto a que solo una fracción de los sitios presentes en el catalizador intervienen durante la reacción.

Matsumoto et al [37] propusieron que la desactivación del catalizador Cu-ZSM5 se debía a la migración de Cu^{n+} hacia sitios en los cuales pierde actividad. Ellos sugieren especies del tipo Cu^{2+} observadas por EPR como las inactivas, pues los catalizadores desactivados mostraron especies Cu^{2+} en un estado electrónico diferente al mostrado en los catalizadores activos. Nuestros resultados de TPR sugieren también migración, sólo que nosotros observamos como indicio de éste fenómeno un corrimiento en la banda de reducción de Cu^+ . Sin embargo, en las mediciones de EPR que Matsumoto et al. realizaron, sometieron al catalizador a un tratamiento a alta temperatura (500°C) en vacío, con lo cual la muestra se encuentra totalmente deshidratada. En nuestro caso, sólo fue eliminado el exceso de H_2O de la muestra (H_2O adsorbida) con lo cual se esperaría que las especies de Cu^{n+} se hallasen aún hidratadas, quizá en forma de $\text{Cu}(\text{OH})^+$. Con estas diferencias, se puede ver que los resultados de Matsumoto et al. [37] y los nuestros son equivalentes.

3.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR).

Las bandas representativas de la estructura cristalina de la zeolita no sufrieron cambios drásticos aún después de trabajar en reacción a 650°C y 20% de H_2O por 12 h. Estas corresponden a **Al-O**, **Si-O-Al** y **Si-O-Si** y aparecen a longitudes de onda de 770, 1110, y 1240 cm^{-1} respectivamente. Asimismo, la banda a 960 cm^{-1} correspondiente a vibraciones asimétricas de **Si-O-Si** y **Si-O-Al**, permaneció también casi sin alteraciones (Figura 3.28). Se ha reportado que las bandas desde 1240 hasta 400 cm^{-1} sufren desplazamientos con respecto a su posición inicial cuando existe desaluminación de la zeolita, disminuyendo también la intensidad de estas bandas [61]. En la Figura 3.29 se muestra un ejemplo de la desaluminación de la zeolita Y. En la región de absorción de los hidróxilos, las bandas correspondientes a los enlaces Si-OH (3750 cm^{-1}) y a Si-OH-Al (3605 cm^{-1}), presentan un ligero incremento en su intensidad. La banda de 3750 cm^{-1} está asociada a la presencia de defectos estructurales o grupos Si-OH en la superficie externa (terminales) [61]. El aumento en la intensidad de esta banda indica que la estructura de la zeolita está sufriendo modificaciones en las que aumenta la concentración de este tipo de grupos. Esto a su vez explicaría la ruptura de enlaces en la estructura de la zeolita, dejando sin embargo a los átomos de aluminio en el mismo lugar, pues la posición de las bandas de 1250 a 400 cm^{-1} así lo demuestra.

En otras palabras, parece no haber desaluminación de la zeolita a las condiciones usadas, aunque parecen existir cambios estructurales en la zeolita que causan la aparición de grupos Si-OH.

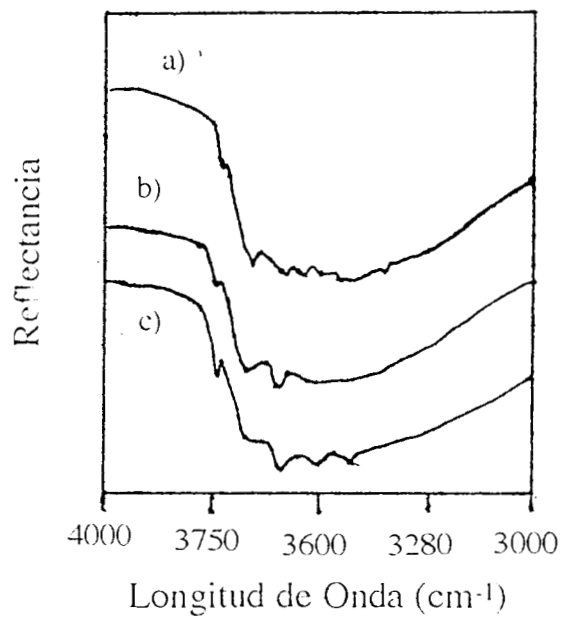
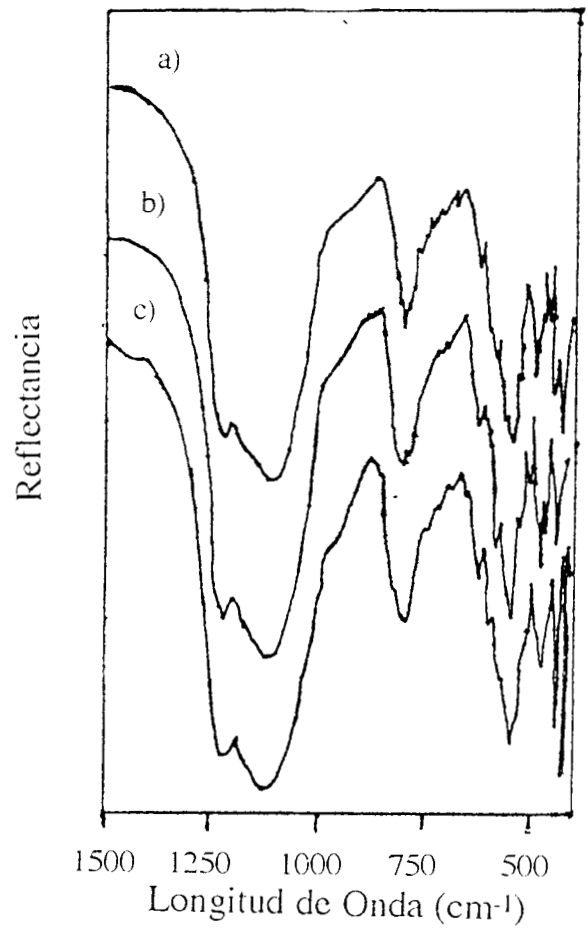


Figura 3.28 Espectros de FT-IR para Cu-ZSM-5-2-3 después de reacción. a) Fresco, b) 10% H₂O, Treac=400°C y c) 20% H₂O, Treac=650°C.

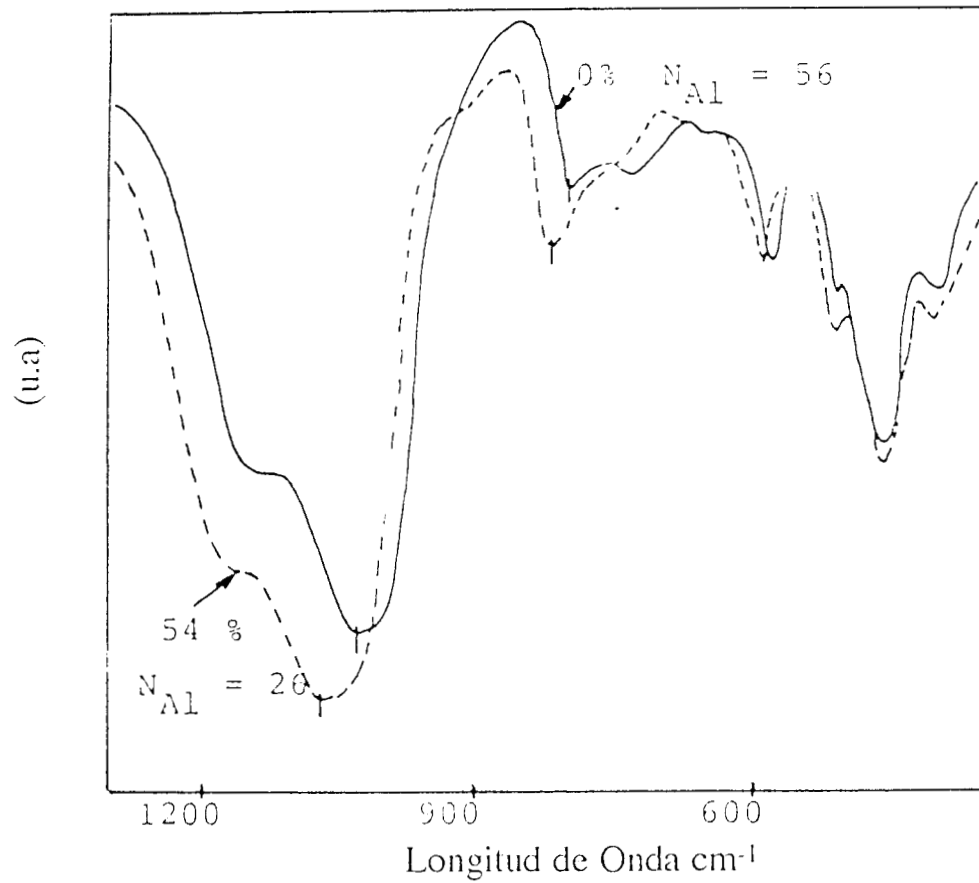


Figura 3.29 Espectro de FT-IR mostrando el comportamiento de las bandas entre 1300-400 cm^{-1} cuando ocurre la desaluminación de la zeolita Y [61].

3.5 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN).

3.5.1 ^{27}Al -MAS-RMN.

Se observó que la banda correspondiente al aluminio coordinado tetrahedralmente en la red de la zeolita mantiene su intensidad aún después de haber utilizado 20% de H_2O en la reacción a 400°C (Figura 3.30). Esto indica que no hubo desaluminación aún con altos contenidos de H_2O en la mezcla de alimentación. Sin embargo, en este análisis hay una posible interferencia por parte del Cu, ya que éste es un elemento paramagnético, lo que pudo causar un ensanchamiento de la señal. Este ensanchamiento pudo haber encubierto los cambios que pudieran haber sufrido los catalizadores. Debido a la masa tan pequeña de catalizador utilizada para la reacción, no fue posible realizar el intercambio de los catalizadores con NH_4^+ para eliminar la interferencia. A pesar de esto, consideramos que el análisis en este caso es cualitativamente satisfactorio.

3.5.2 ^{29}Si -MAS-RMN.

Al analizar los catalizadores descritos en la sección 3.5.1 se observan dos picos, uno a -115 ppm correspondiente a 0Al-Si y otro correspondiente a 1Al-Si en -107 ppm (Figura 3.31). La intensidad de ambos picos se mantuvo casi constante aún después de reacción con 20% de H_2O en la alimentación. En base a estos resultados se realizaron cálculos de la relación Si/Al (ver apéndice C). Los valores obtenidos para las diferentes temperaturas de reacción y diferentes concentraciones de H_2O se muestran en la Tabla 3-1:

Como se puede apreciar, los valores de la relación Si/Al no demuestran la existencia de desaluminación. La relación Si/Al de la Na-ZSM5 utilizada en el intercambio iónico con Cu fue 24.3, por lo que nuestros datos sugieren que prácticamente no hay cambios en la naturaleza de los enlaces de Si en la red de la zeolita y por consiguiente, la estructura de la zeolita no cambió apreciablemente durante la reacción bajo las condiciones de operación utilizadas.

Tabla 3-1 Relación Si/Al en función de la temperatura de reacción y el contenido de H_2O en la alimentación

$\text{H}_2\text{O}\%$	Temperatura $^\circ\text{C}$	Si/Al
0	400	28
4	400	23
20	400	22
0	650	32
10	550	30
10	650	22

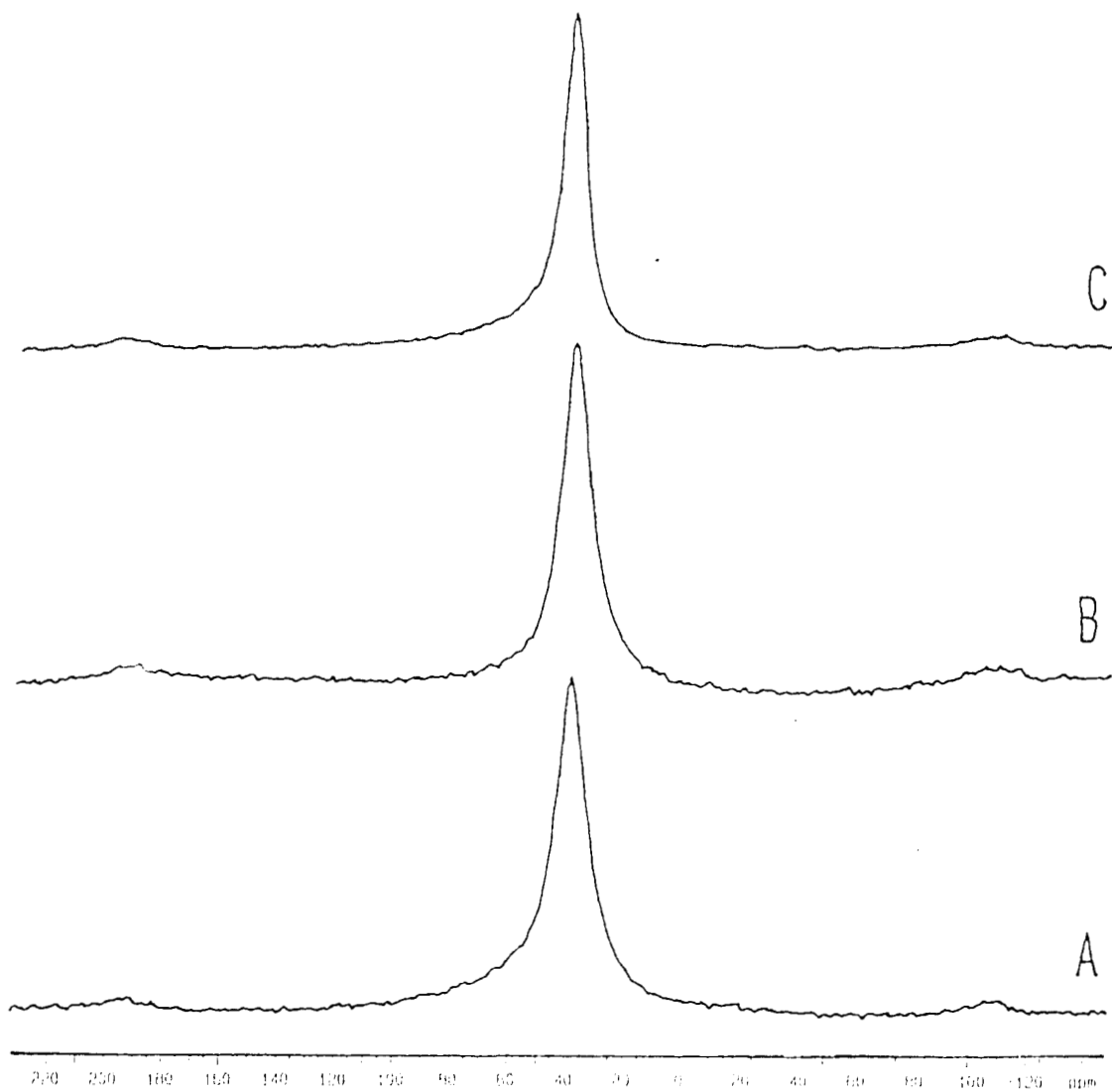


Figura 3.30 Patrones de ^{27}Al -MAS-RMN de Cu-ZSM5-2.3 después de reacción a 400°C con: A) 0%, B) 4% y C) 20% de H_2O en la alimentación.

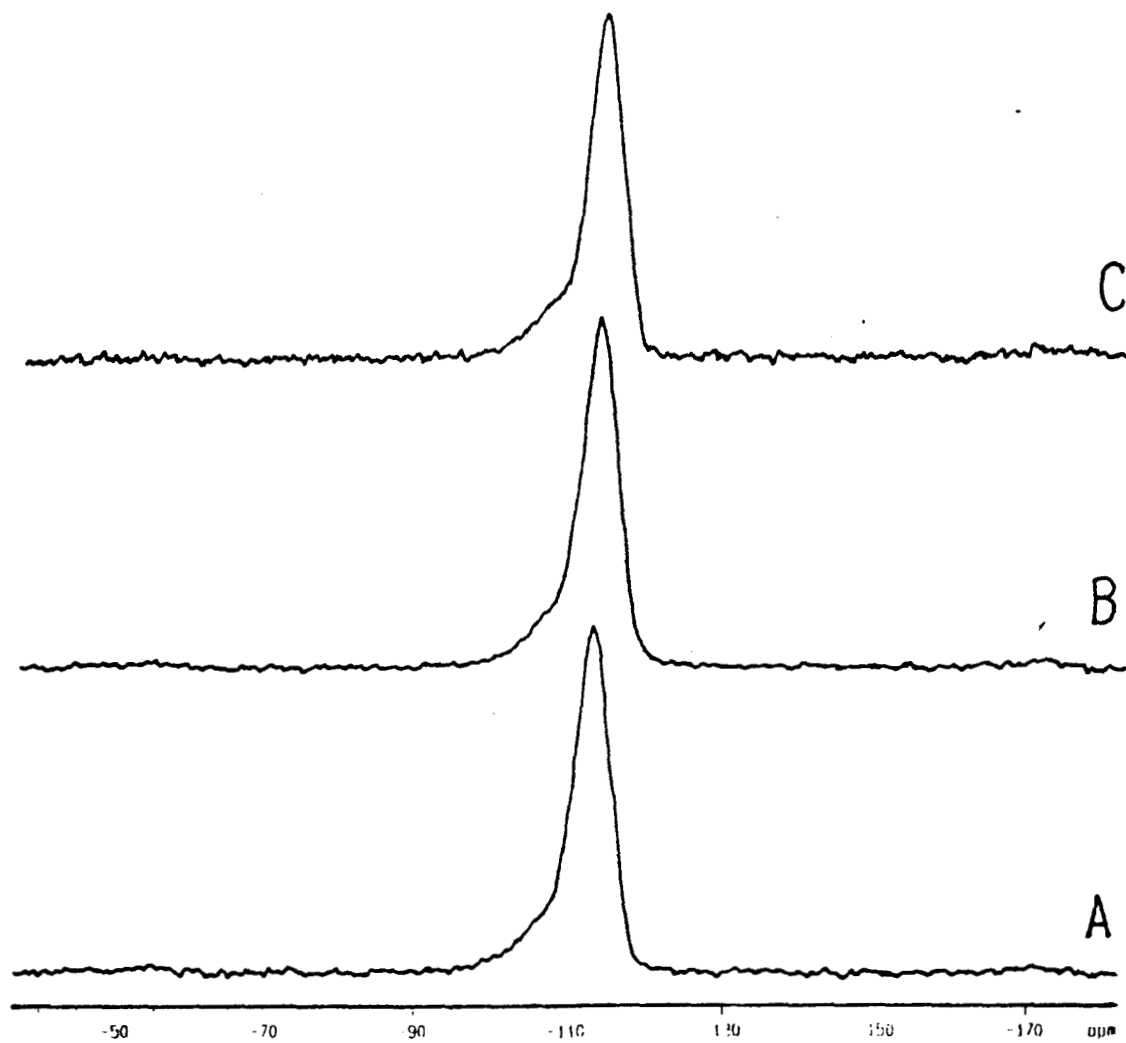
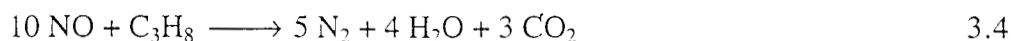


Figura 3.31 Patrones de ^{29}Si -MAS-RMN de Cu-ZSM5-2.3 después de reacción a 400°C con: A) 0%, B) 4% y C) 20% de H_2O en la alimentación

En conclusión, la desactivación observada en catalizador Cu-ZSM5-2.3 no requiere una destrucción importante de la estructura zeolítica. Esto también ha sido propuesto por Torre-Abreu et al. [74].

3.6 PROBABLE MECANISMO DE LA RCS-C₃H₈.

La cantidad estequiométrica de C₃H₈ necesaria para reducir totalmente el NO presente en la alimentación esta dada por la ecuación 3.4



Dicha ecuación supone que la RCS se lleva a cabo sólo con el HC y el NO, lo cual se ha visto no sucede realmente. Sin embargo, proporciona una idea de la cantidad de HC necesaria sólo para reaccionar con el NO y reducir éste a N₂. De esta manera se encuentra que únicamente 165 ppm de HC serían necesarias para reducir las 1650 ppm de NO alimentadas. Los resultados muestran que el consumo real de HC con 0% de H₂O en la alimentación por ejemplo, es mucho mayor a la cantidad estequiométrica calculada por la ecuación 3.4, lo cual se debe a que el HC es consumido tanto en la reacción de reducción de NO como en la reacción de oxidación con O₂. Con el exceso de HC se esperaría que hubiese mas probabilidades de que el NO pudiera interaccionar con alguna especie activa proveniente del HC.

Además, dada la naturaleza del catalizador, es poco probable que sean dos especies activadas (NO_x* y HC*), cada una sobre su correspondiente sitio activo, las que estén involucradas directamente en la reacción, pues esto último implicaría que dos sitios activos estuvieran muy cercanos permitiendo así la interacción de las dos especies, situación que no parece corresponder a la probabilidad de la cercanía de dos cationes de Cu o dos sitios ácidos tipo Brönsted dentro de la zeolita. La baja probabilidad en la cercanía de dos sitios activos sugiere la idea de una reacción de un complejo activado adsorbido sobre el catalizador con una molécula no adsorbida, proveniente de la fase gaseosa.

En la Figura 3.32 se presenta el esquema de reacciones propuesto para la RCS-HC de NO. En este esquema se proponen todas las posibles reacciones que pudieran tener lugar durante la RCS-HC. En base a nuestros resultados y apoyados en la literatura se discutirán las reacciones más probables para dejar finalmente un esquema razonable que represente los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. Las rutas de reacción están referidas por letras para mayor simplicidad.

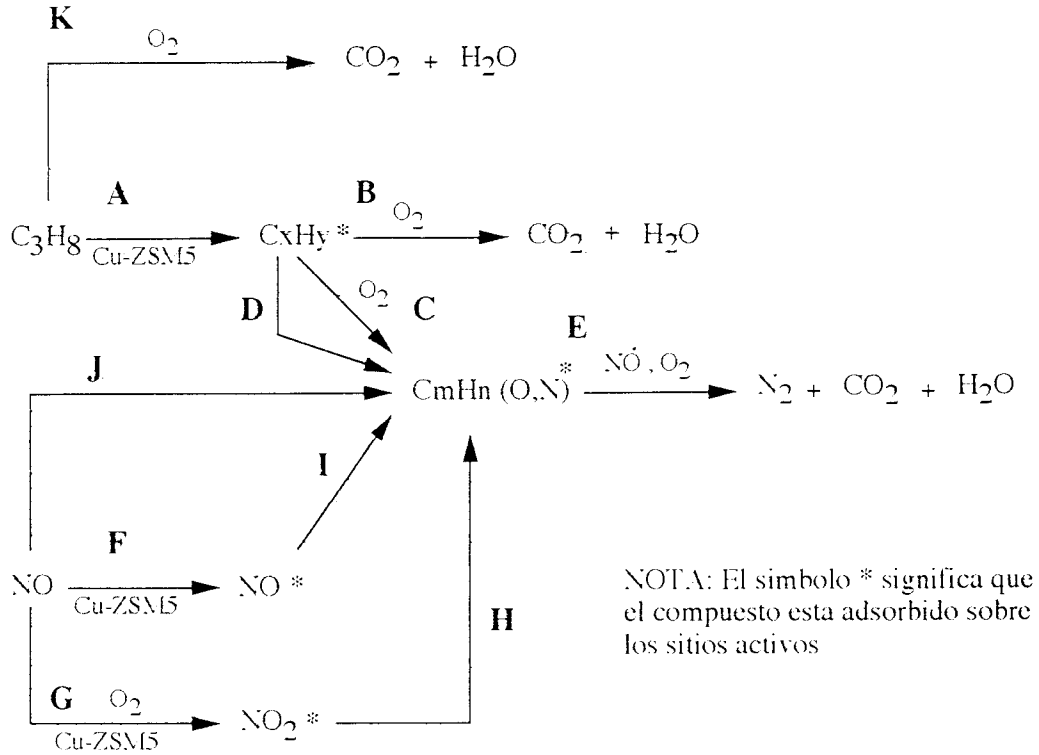


Figura 3.32 Esquema general en donde se toman en cuenta todas las posibles reacciones que pudieran intervenir durante la RCS-C₃H₈.

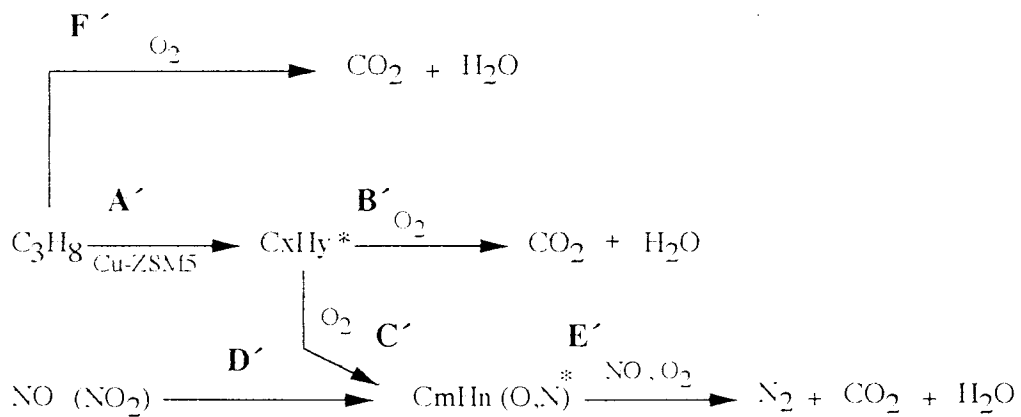


Figura 3.33 Esquema simplificado de las posibles reacciones que pudieran intervenir durante la RCS-C₃H₈.

Cuando se realiza la RCS de NO sobre Cu-ZSM5 a temperaturas inferiores a 600°C, todas las reacciones del Esquema 3.32 tienen la probabilidad de intervenir durante el proceso, excepto la K, pues como se vio en la Figura 3.3, a T=600°C la reacción homogénea del C₃H₈ es la predominante (punto de ignición). Esta sucede aún cuando están presentes los otros componentes de la mezcla, a pesar de que el NO₂ es más oxidante que el O₂, sin embargo a esas temperaturas la concentración de NO₂ observada es muy baja por lo que tampoco participa (Figura 3.4).

En ausencia de NO las reacciones que tienen lugar sobre el catalizador son la A y B. En otras palabras, el C₃H₈ está involucrado en reacciones catalíticas paralelas (B y E), hecho que hace que el consumo del HC comience a menor temperatura cuando el NO está presente, tal como se aprecia en la Figura 3.3.

El análisis general de los resultados de reacción conduce a proponer que las reacciones más probables dentro de la RCS de los NO_x son las que involucran la activación del C₃H₈ (A) y su posterior interacción con O₂ o NO_x (C,H,I,J) para dar así un intermediario de reacción. Este argumento se basa en el hecho de que el HC puede ser oxidado prácticamente sin diferencia, con y sin la presencia de NO, además, de que los catalizadores desactivados presentaron mayor pérdida de actividad hacia el consumo del HC que para el consumo de NO. Esta pérdida de actividad hacia la oxidación del HC sugiere la importancia de que éste se active a fin de llevar a cabo la reducción del NO. Sin embargo, los resultados de la Figura 3.16 sugieren que la activación del HC hacia su oxidación y la activación del mismo para la reducción de NO siguen rutas diferentes, pues en la Figura 3.16 hay disminución de la conversión de HC sin que haya disminución en la conversión del NO.

Por otro lado, el NO debe funcionar como un agente oxidante para el hidrocarburo. Sin embargo, dado que no hay reacción cuando se alimenta NO y HC juntos, y observando que el O₂ es esencial para la reacción de reducción, el O₂ entonces tiene que iniciar la oxidación del HC, con lo cual el NO interactúa atacando el intermediario resultante del ataque por O₂. Esto implicaría la formación de un primer intermediario, el cual quizá reaccionaría después con el O₂ o NO presente para formar finalmente el N₂, CO₂ y H₂O.

La existencia del intermediario resultante del C₃H₈ con los NO_x o O₂ es aún debatible, pues existen trabajos que apoyan un compuesto orgánico oxigenado tal como C_nH_mO_z [48,49], pues se ha encontrado que los compuestos orgánicos oxigenados son efectivos para la reducción de NO sobre Cu-ZSM5, de hecho se ha encontrado el siguiente orden de eficiencia en la actividad entre los compuestos orgánicos: alcoholes>olefinas>n-parafinas>aromáticos>i-parafinas [50,51].

Sin embargo, también hay trabajos que apoyan un compuesto isocianato (-NCO) como intermediario de reacción [52-54]. La mayoría de ellos están realizados con catalizadores de metales nobles soportados en alúmina, situación que pudiera parecer ajena a Cu-ZSM5, sin embargo Yuu et al. [55] encontraron vía FT-IR señales de esta especie en Cu-MFI.

Guyon et al. [56] sugieren que la reacción sobre Cu-ZSM5 se lleva a cabo por la interacción del hidrocarburo con el NO o NO₂, resultando en un intermediario (isocianato) que al reaccionar con NO₂ produce finalmente N₂. Sin embargo, proponen la formación de NO₂ como la clave de la reducción del NO. Asimismo, Gaudin et al [57], en base a experimentos realizados en estado transiente, proponen como ruta probable la formación de compuestos nitrogenados que son activados por O₂ para producir N₂.

De esta manera, de nuestros resultados experimentales se observa que éstos no soportan la idea de un intermediario nitrogenado en la RCS, pues el NO tendría que oxidarse a NO₂ pero, como se mencionó antes, no hay evidencias de que se produzca en estado gaseoso durante la RCS, por lo cuál podría ser el NO₂ el compuesto adsorbido sobre el catalizador para después reaccionar con el C₃H₈ proveniente de la fase gaseosa.

Esto conduciría a la formación de un compuesto nitrogenado que pudiera reaccionar con O₂ para formar N₂. Sin embargo esta ruta no explica los resultados obtenidos por Ansell et al. [58] con catalizadores Cu-ZSM5 a los cuales les depositaron coque previo a la RCS, ya que dichos catalizadores presentaron una conversión mayor hacia N₂ con una alimentación de NO+O₂ que un catalizador sin coque y con una alimentación consistente en HC+NO+O₂. El catalizador con coque debió tener menor disponibilidad de sitios activos en donde oxidar el NO a NO₂, lo cual podría descartar esta ruta. De igual forma, la baja producción de NO₂ a temperaturas mayores de 400°C (Figura 3.4) no apoya la idea de que éste sea un intermediario, ya que se tienen altas conversiones de NO a N₂. Por ejemplo, a 550°C hay 65% de conversión de NO a N₂ y casi 0% de conversión de NO a NO₂ (Figura 3.6).

De esta manera, al observar que las reacciones catalíticas del C₃H₈ con O₂ y con O₂-NO (Figura 3.3) están muy cercanas, se puede concluir que la reacción del C₃H₈ sobre Cu-ZSM5 con o sin NO sigue casi el mismo comportamiento, es decir, la afinidad que presenta el C₃H₈ por los sitios activos le permite adsorberse y reaccionar fácilmente, ya sea al reaccionar sólo con O₂ o en presencia también de NO_x.

Con la anterior discusión, se puede proponer un esquema de reacción en donde se encuentren representadas las reacciones para la RCS-HC que se han encontrado con mayor probabilidad, dicho Esquema se ilustra en la Figura 3.33. Aunque este esquema sigue siendo demasiado general, creemos que aporta mayor claridad para lograr el

establecimiento de un mecanismo de reacción razonable para la RCS-HC. De esta manera, proponemos que las reacciones mas probables son la **A'**, **B'**, **C'** y **E'**. La reacción **D'** ocurriría principalmente cuando el NO_2 se encuentre en concentraciones elevadas, o sea alimentandolo directamente al reactor. Por otra parte, parece ser que las reacciones **B'** y **E'** no estan relacionadas directamente, con lo cual cada una de ellas podría seguir una ruta diferente tal como se observó en los resultados de reacción, sin que hasta el momento se tenga una idea clara de como sucedan dichas reacciones. Sin embargo, la activación del HC parece seguir siendo hasta el momento un paso importante para la RCS-HC. El intermediario de reacción propuesto $\text{C}_m\text{H}_n(\text{O},\text{N})$ es demasiado vago, porque puede representar un sin fin de compuestos, sin embargo no tenemos ni existe hasta ahora la suficiente evidencia para proponer que tipo de compuesto es o la secuencia de reacciones que sufriría éste intermediario para producir finalmente N_2 , H_2O y CO_2 (CO). Por otro lado, el efecto del H_2O en la RCS, es inhibir las reacciones **A'**, **C'** y **D'**. Proponemos que la formación del intermediario de reacción (proveniente de la activación del HC) sería el paso controlante. Creemos que una vez formado el intermediario su interacción con alguna molécula de NO_x para formar $\text{C}_m\text{H}_n(\text{O},\text{N})$ y la interacción de éste con NO y/o O_2 (**E'**) produciría rápidamente N_2 debido a que se presume una alta reactividad del intermediario nitrogenado.

3.7 PROBABLE MECANISMO DE DESACTIVACIÓN.

En base a lo obtenido durante nuestra experimentación, y considerando además los reportes en la literatura sobre el fenómeno de desactivación, se puede inferir un probable mecanismo de dicho fenómeno sobre Cu-ZSM5 durante la RCS en presencia de H_2O .

Ya que no hay indicios de desaluminación, puede estar sucediendo un fenómeno del tipo mostrado en la Figura 3.34. Esto conduciría a la formación de nuevos sitios sin que el aluminio tenga que salir de la red. Algunos autores han mencionado esta posibilidad [32,61].

Para que suceda este fenómeno en Cu-ZSM5 debe haber pasos intermedios, los cuales se activarían en condiciones hidrotérmicas, teniendo como resultado el tipo de estructura presentada en la Figura 3.34. El Cu tendría que migrar para dejar su lugar a los protones, los que a su vez dejarían la estructura al formar H_2O [61]. En la Figura 3.35 se muestran las etapas probables dentro del mecanismo propuesto. Mientras que en la Figura 3.36 se presenta un esquema de la zeolita, en donde se sugiere la localización del catión en forma de Cu^{2+} después de verse forzado a migrar del sitio en el cual se sugiere era activo [38].

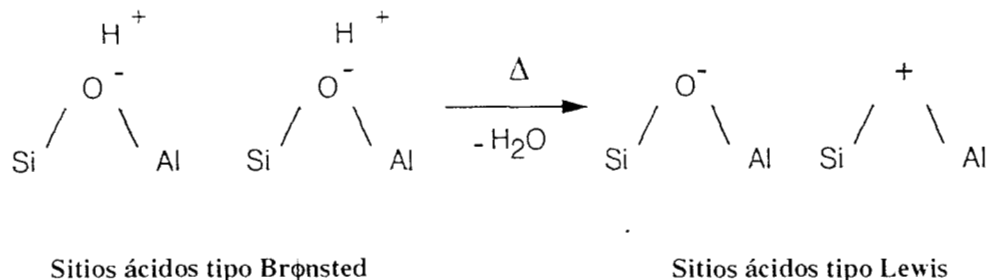


Figura 3.34. Transformación de sitios ácidos tipo Brønsted a sitios Lewis.

Al partir de un catalizador deshidratado, y en presencia de H_2O puede ocurrir la formación del hidróxido de Cu a partir de Cu^{2+} , formando la misma especie que se sugiere se intercambia al poner en contacto la zeolita ZSM-5 (ver apéndice B) y la solución de acetato de Cu, más un protón (etapa I). La especie $\text{Cu}(\text{OH})^+$ puede intercambiarse por un protón proveniente del H_2O , dando como resultado una estructura del tipo de la H-ZSM5 (etapa II), tal como se observó en la etapa experimental, pues el intercambio de la especie $\text{Cu}(\text{OH})^+$ por H^+ resultó ser muy fácil. Mientras tanto, la especie $\text{Cu}(\text{OH})^+$ puede migrar hacia otros sitios como el sugerido en la Figura 3.36.

Se sabe que la zeolita H-ZSM5 es poco activa en la reducción de los NO_x en el intervalo en el cual Cu-ZSM5 tiene su máximo de actividad ($400\text{-}550^\circ\text{C}$) con C_3H_8 (ver Figura 3.7 y [60]), por lo cual es de esperarse que la etapa II de la Figura 3.35 sea también poco activa para la RCS. Esta suposición podría explicar el comportamiento de Cu-ZSM5-2.3 mostrado en la Figura 3.18, donde se observa la caída gradual de la conversión en los primeros 1000 minutos seguida de una caída abrupta. En otras palabras, deben formarse primero las especies de sitios ácidos Brønsted (etapa II); con esto se observaría como el catalizador Cu-ZSM5 perdería gradualmente su actividad. Mientras que el cambio de los sitios ácidos tipo Brønsted (etapa II) a sitios ácidos tipo Lewis (etapa III) se estaría llevando a cabo secuencialmente pero de forma lenta. De esta manera, la concentración de sitios ácidos tipo Brønsted aumentaría con respecto al tiempo y llegaría un momento en el cual se obtendría una concentración crítica de sitios activos del Cu, lo que conduciría a un comportamiento de la actividad del catalizador como el mostrado en la Figura 3.18, en

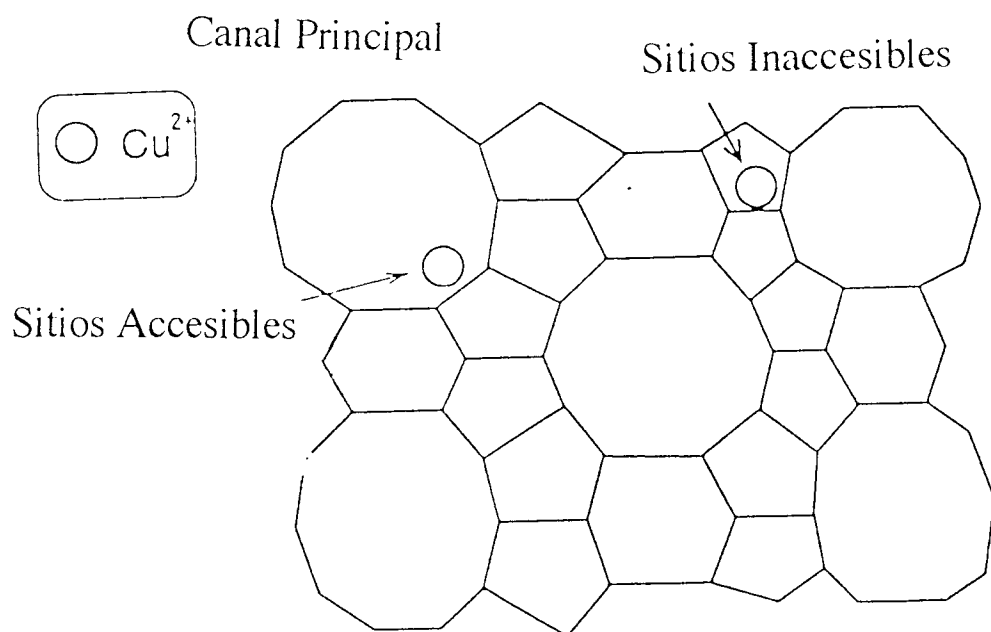


Figura 3.36 Esquema de la probable localización de Cu^{2+} en la zeolita para un catalizador desactivado [37].

estas mismas las responsables de la actividad remanente observada en los catalizadores de las Figuras 3.17 y 3.18 al ser probados en reacción utilizando la mezcla de reacción seca. La etapa V resulta como consecuencia de la desactivación del catalizador, en la cual ocupa un pequeño porcentaje de las especies formadas.

Por otra parte, se observó que las especies de Cu no correlacionaron con la actividad del Cu, aparte de que la formación apreciable de CuO dentro de la zeolita a partir del catalizador reducido (H_2) (Figura 3.23) no disminuyó la capacidad de éste para la reducción de NO. De esto último se desprende que el papel del Cu en el catalizador Cu-ZSM5 podría ser el de propiciar un ambiente electrónico en la red de la zeolita, provocando con ello la generación de radicales libres a partir de los compuestos alimentados (C_3H_8 , NO, O_2), tal como se mencionó en la sección 3.6.

Finalmente, se observa que el H_2O influye directamente sobre el catalizador al formar la especie $Cu(OH)^+$, lo que probablemente sea la causa del inmediato decaimiento de la actividad del catalizador. Esta especie como se vio anteriormente migraría hacia otros sitios dejando al catalizador en forma desactivada tal como se ilustra en la Figura 3.35.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

- Bajo condiciones de reacción a temperatura programada (TPReac) a $180,000 \text{ h}^{-1}$ se encontró que la desactivación de Cu-ZSM5 en presencia de H_2O es reversible aún con 5% de H_2O en la alimentación.
- En los experimentos de reacción a temperatura constante (RTC) a $180,000 \text{ h}^{-1}$ y 400°C , se encontró que no existe desactivación apreciable a tiempos cortos de reacción ($t < 1500$ minutos) con 10% de H_2O . Después de 1500 minutos de operación se observó una caída abrupta en la actividad, la cuál fue parcialmente reversible.
- Se observó que los catalizadores desactivados (sin importar el tratamiento con el cual se desactivaron) presentaron una conversión de NO cercana a 30% al ser probados bajo condiciones de reacción seca.
- La conversión del C_3H_8 se vio más afectada que la del NO por los cambios sufridos por el catalizador. Esto fue asociado a la posibilidad de un agente activado proveniente del C_3H_8 como probable compuesto clave para la reducción del NO.
- Se propone un esquema de reacción en donde se ilustran las reacciones mas probables de la RCS. De esta manera, se propone que el hidrocarburo activado en el catalizador reacciona con otro componente de la fase gaseosa (O_2 , NO) para formar un intermediario de reacción representado como $\text{C}_m\text{H}_n(\text{O},\text{N})$ (hasta el momento desconocido) que a su vez reacciona nuevamente con O_2 o NO para producir N_2 .
- En los experimentos en estado estacionario a $22,000 \text{ h}^{-1}$ se observó una variación inversamente proporcional de la conversión con respecto a la concentración de H_2O . No se observó en ningún momento desactivación irreversible.
- La relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ después de reacción a 400°C cambió con el contenido de H_2O en la alimentación. Sin embargo, la actividad hacia la reducción del NO permaneció esencialmente sin cambio para contenidos de H_2O del orden de 10% y tiempos de operación menores a 720 minutos. Lo mismo sucedió con el catalizador reducido y reoxidado, indicando con esto que el estado de las especies Cu^{n+} parece no ser relevante para la actividad del catalizador.
- En los patrones de TPR se observó un corrimiento de la banda atribuida a la especie Cu^+ hacia mayor temperatura. El corrimiento fue mayor conforme se incremento el H_2O en la alimentación; este corrimiento también fue detectado aún en ausencia de H_2O en la

alimentación. Esto parece deberse a la migración del Cu hacia sitios de mayor estabilidad. El corrimiento también correlacionó con el contenido de H₂O en la alimentación. La migración del Cu parece estar dada por la formación de la especie Cu(OH)⁺ y la labilidad que presenta ésta.

- Se encontró por TPR una pequeña banda alrededor de 320°C en los catalizador desactivados a 650°C con 10% de H₂O. Esta banda fue atribuida a la interacción de CuO con un sitio ácido tipo Lewis generado por la desactivación del catalizador.
- No se observaron cambios en la estructura de la zeolita por medio de las técnicas de FT-IR y RMN de ²⁷Al y ²⁹Si.
- La desactivación irreversible del catalizador parece ser función de la generación de sitios ácidos Lewis a partir de sitios ácidos tipo Brönsted, causada ésta última por la migración del Cuⁿ⁺ hacia sitios de mayor estabilidad.

BIBLIOGRAFIA

1. J.N. Armor, *Catal. Today*, 26 (1995) 99.
2. R. Soderlund y B.H. Svensson, Scope Report 7, *Ecol. Bull.*, 22 (1975) 23.
3. H. Bosch and Janssen F., *Catal. Today*, 2 (1988) 369.
4. T. Nakatsuji and A. Miyamoto, *Catal. Today*, 10 (1991) 21.
5. M. Iwamoto and H. Hamada, *Catal. Today*, 10 (1991) 57.
6. R.J. Farrauto, R.M. Heck and B.K. Spononello, *Chem. & Eng. News*, 7 (1992) 34.
7. J.N. Armor, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1 (1992) 221.
8. F. Nakajima, *Catal. Today*, 10 (1991) 1.
9. J.W. Byrne, J.M. Chen, and B.K. Spononello, *Catal. Today*, 13 (1992) 33.
10. M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya and S. J. Kagawa, *Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 1272.
11. M. Iwamoto, *Proc. Meeting of Catalytic Technology for Removal of NO*, Tokyo, Jan. (1990) 17.
12. W. Held, A. Knig, T. Richter, and Puppe L., SAE paper 900496, 1990.
13. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, and M. Tabata, *Appl. Catal.*, 64 (1990) L1.
14. M. Iwamoto and N. Mizuno, *J. Auto. Eng.* 207 (1993) 23.
15. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki and T. Ito, Treatment of Automotive Exhaust Gas Catalytic Removal of Diesel NOx NCLI, *Tsukuba Ibaraki 305 Japan. Presentación oral UAM-I* (1991).
16. M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo, Y. Yu-u and N. Mizuno, *Appl. Catal.*, 69 (1991) L15.
17. G. Zhang, T. Yamaguchi, H. Kawakami and, T. Suzuki, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1 (1992) L15.
18. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, and M. Tabata, *Appl. Catal.*, 75 (1991) L1.
19. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, and M. Tabata, *Appl. Catal.*, 70 (1991) L15.
20. Y. Yu-u, Y. Torikai, S. Sato, Y. Hosose, H. Yahiro, N. Mizuno, and M. Iwamoto, *Shokubai* 33 (1991) 61.
21. Y. Li, and J.N. Armor, *Appl. Catal. B*, 1 (1992) L31.

22. J.O. Petuchi. and W. K. Hall, *Appl. Catal B: Environ.* 2 (1993) L17.
23. J.O.Petunchi and W. K. Hall, *Appl. Catal. B: Environ.*, 3 (1994) 239.
24. H. Takeda and M. Iwamoto., *En proceso de publicación en Catal. Today* (1996)
25. R.H.H. Smits, and Y. Iwasawa, *Appl. Catal.B: Environ.* 6 (1995) L201.
26. T. Tanaka, T. Okuhara, and M. Misuno, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1 (1992) L1.
27. S. Sato, Y. Yu, H. Yahiro, N. Mizuno and M. Iwamoto, *Appl. Catal.*, 70 (1991) L1.
28. R. Burch, and S. Scire, *Appl. Catal. B*, 3 (1994) 295.
29. T. Tabata, M. Kokitsu, O. Okada, *Catal. Today*, 22 (1994) 147.
30. J.O. Petunchi, G. Sill and W.K. Hall, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2 (1993) 303.
31. Y. Li. and J. N. Armor, *J. Catal.*, 150 (1994) 376.
32. R.A. Grinsted, H.-W. Jen, C.N. Montreuil, M.J. Rokosz, and M. Shelef, *Zeolites*, 13 (1993) 602.
33. K.C.C. Kharas, H.J. Robota and D.J. Liu. *Appl. Catal. B:Environ.*, 2 (1993)225
34. Flytsani-Stephanopoulos, M., Sarofim, A.F. and Zhang, Y., *Quarterly Technical Progress, Report No. 7 to DOE*, (1993), Grant No. DE-FG22-91PC91923.
35. Zhang Y., Flitzani-Stephanopoulus M., In environmental Catalysis , Armor J., Ed.; ACS Symposium Series 552; ACS, Washington D:C., pp 7-21 (1994) ‘
36. Tabata, Kokitsu, Okada, Nakayama, Yasumatsu and Sakane, *Catalyst Deactivation 1994*, Delmon & Froment, pag. 409-416.
37. S. Matsumoto, K. Yokota, Doi H., M. Kimura, K. Sekizawa, S. Kasahara, *Catal. Today*, 22 (1994) 127.
38. T. Tanabe, T. Iijima, A. Koiwai, J. Mizuno, K. Yokota, A. Isogai, *Appl. Catal. B:Environ.*, 6 (1995) 145.
39. J.Y. Yan, G.-D. Lei, W.M.H. Sachtler, and H.H. Kung, *J. Catal.* 161 (1996) 43.
40. Halasz Y., Brenner A., and Simon Ng K.Y., *Catal. Lett.*, 34 (1995) 151.
41. Shelef M., Montreuil C.N., and Jen H.W., *Catal. Lett.*, 26 (1994) 277.
42. Walker A.P., *Catal. Today*, 26 (1995) 107.
43. Hoost T.E., Laframboise, Otto K., *Appl. Catal. B: Environ.*, 7 (1995) 79.
44. Gopalakrishnan R., Stafford P.R, Davidson J. E., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2 (1993) 165.
45. Iwamoto M., Yahiro H., Mizuno N., Zhang W.X., Mine Y., Furukawa H., and Kagawa S., *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 9360.
46. Hadjiivanov K., Klissurski D., Ramis G., and Busca G., *Appl. Catal. B: Environ.*, 7 (1996) 251.

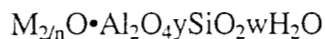
48. Moon Hyeon Kim, In-Sik Nam, Young Gul Kim, *Appl. Catal. b: Environ.*, 6 (1995) 297.
49. M. Sasaki, H. Hamada, Y. Kintaichi and T. Ito, *Catal. Lett.*, 15 (1992) 297.
50. Montreuil, C.N. and Shelef, M. *Appl. Catal. B*, 1 (1992) L1.
51. R. Burch, P.J. Millington, *Catal. Today* 26 (1995) 185.
52. G.R. Bamwenda, A. Obuchi, A. Ogata and K. Mizuno, *Chem. Lett.*, (1994) 2109.
53. Y. Ukisu, S. Sato, G. Muramatu, and K. Yoshida, *Catal. Lett.*, 16 (1992) 11.
54. V.A. Bell, J.S. Feeley, M. Deeba, and R.J. Farrauto, *Catal. Lett.*, 29 (1994) 15.
55. Yu-u Y., Yahiro H., Mizuno N., and Iwamoto M., *Proceedings of Sixty-third National Meeting of Chemical Society of Japan, Osaka, 1992, paper 2C428*.
56. Guyon M., Chanu Le V., Gilot P., Kessler, and Prado G., *Appl. Catal. B: Environ.*, 8 (1996) 183.
57. C. Gaudin, Duprez D., Mabilon G., and Prigent M., *J. of Catal.*, 160 (1996) 10.
58. G.P. Ansell, A.F. Diwell, S.E. Golunski, J.W. Hayes, R.R. Rajaram, T.J. Truex and A.P. Walker, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2 (1993) 81.
59. Sárkány J., Julie L. d'Itri and Wolfgang M.H. Sachtler. *Catal. lett.*, 16 (1992) 241.
60. Halasz Y., Brenner A., Simon Ng K.Y., and Hou Y., *J. Catal.*, 161 (1996) 359.
61. J.B.C. Van Hooff and J.W. Roelofsen, "*Introduction to Zeolite Science and Practice*", *Elsevier* Vol. 58 (1991) 241.
62. Y. Li, P. J. Battavio, and J. N. Armor, *J. Catal.* (1993) 561.
63. J.S. Feeley, M. Deeba and R.J. Ferrauto, *SAE paper 950747* (1995).
64. N.W. Hayes, R.W. Joyner, E.S. Shpiro, *Appl. Catal. B: Environ.*, 8 (1996) 343.
65. H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno and M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, (1992) 2235.
66. C.H. Bartolomew, R. Gopalakrishnan, P.R. Stafford, J.E. Davison and W.C. Hecker, *AIChE 1992 Annual Meeting*, Miami Beach, F.L, November 1-6, 1992, paper 240a.
67. C. Yokoyama and M. Misuno, *J. Catal.*, 150 (1994) 9.
68. F. Radtke, R. A. Koepfel and A. Baiker, *Appl. Catal. A*, 107 (1994) L125.
69. Pierre A. Jacobs and Johan A. Martens, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Edit., Bekkum, Flanigen and Jensen, Elsevier, Vol. 58 (1991) 445.
70. S.A. Gómez, G.A. Fuentes y A. Martínez, *Actas del XV Simp. Iberoam. de Catálisis*, Vol. 2 (1996) 709.
71. A. Martínez, S.A. Gómez, and G.A. Fuentes, *Catalyst Deactivation 1997*, Elsevier aceptado para publicación.

72. R. Burch and P.J. Millington, *Appl. Catal. B*, 2 (1993) 101.
73. M. Sasaki, H. Hamada, Y. Kintaichi, Y. Ito and M. Tabata, *Catal. Lett.*, 15 (1992) 297.
74. C. Torre-Abreu, M.F. Ribeiro. C. Henriques, F.R. Ribeiro and G. Delahay, *Catal. Lett.*, 43 (1997) 31.
75. Y. Li and J.N. Armor, *Appl. Catal. B: Environ.*, 5 (1995) L257.
76. J. Valyon, and W.K. Hall, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 7045.
77. N.W. Cant, A.D. Cowan, *Catal. Today*, 35 (1997) 89.
78. B. Coq, D. Tachon, F. Figuéras, *Catal. Lett.*, 35 (1995) 183.

APENDICE A.

ZEOLITA ZSM-5

Las zeolitas son aluminosilicatos de elementos de los grupos IA y IIA tales como sodio, potasio, magnesio y calcio. Estas son representadas químicamente con la siguiente fórmula empírica:



A.1

en donde y toma el valor de 2 a 10, n es el catión de valencia, y w representa el contenido de agua en las cavidades de la zeolita. Son sólidos complejos, polímeros inorgánicos cristalinos, tridimensionales, con estructura a base de tetraedros de Al_2O_3 y SiO_2 interconectados uno a otro con átomos de oxígeno. Cada tetraedro de Al_2O_3 en la red tiene una carga neta de signo negativo, la cual es compensada por un catión. La estructura de estas zeolitas contiene canales o cavidades interconectadas que son ocupadas por los cationes o por moléculas de agua. Los cationes son móviles y sufren fácilmente intercambio iónico.

La zeolita ZSM-5 pertenece a la familia de zeolitas sintéticas llamada Pentasil, ó se le puede encontrar también dentro de la clasificación oficial de la IUPAC con el nombre MFI (Mobil-five). La característica principal de este tipo de zeolitas es un alto porcentaje de silicio en la red. La relación Si/Al se encuentra comprendida de 15 hasta infinito. La construcción de esta zeolita está compuesta por la unión de ocho ciclos de cinco tetraedros (Figura A.1). La unión de estas unidades conduce a cadenas (Figura A.2) las que al combinarse producen laminas características del tipo Pentasil (Figura A.3). La superposición de estas laminas conduce finalmente a la estructura tridimensional de la zeolita. En el caso de la zeolita ZSM-5 la combinación de las laminas es tal, que existe una relación de inversión por centro de simetría entre las laminas vecinas; la estructura resultante es de simetría ortorrómbica. La estructura estará influenciada por la relación Si/Al, y dependiendo del valor de ésta, presentará los siguientes parámetros de la celda unitaria:

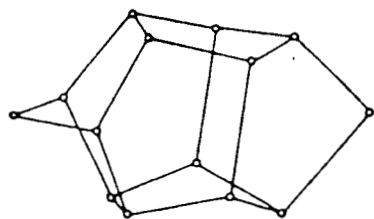
$$a=20, 10-20, 07$$

$$b=19, 90-19, 86$$

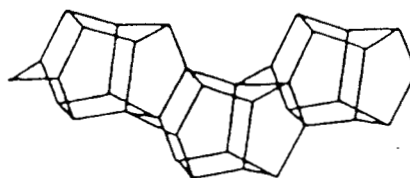
$$c=13, 40-13, 36$$

La estructura presenta dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan, uno de los cuales es rectilíneo y el otro sinusoidal, y a los cuales se ingresa por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno de diámetro cercano a los 6 (Figura A.4). En la figura

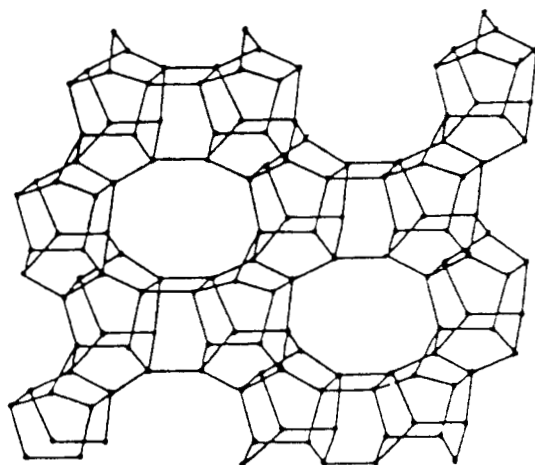
A.5 se muestra una vista estereográfica de este tipo de zeolita así como la sección transversal de los anillos que componen dicha estructura.



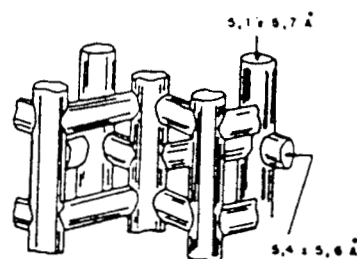
A1



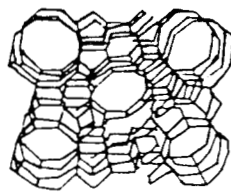
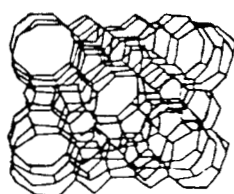
A2



A3



A4



A5

APENDICE B

INTERCAMBIO IONICO

El intercambio iónico es una de las propiedades intrínsecas de la mayoría de las zeolitas. De esta manera, el intercambio iónico de la zeolita ZSM-5 se hace posible sea cual fuere el catión que estabilice la red. La capacidad de intercambio de la zeolita está determinada por la cantidad de átomos de Al presentes en la red; con lo cual, la relación Si/Al juega un papel importante en la capacidad de intercambio de este material. El 100% de intercambio de estos materiales es alcanzado cuando la relación $2Cu/Al=1$. Cuando esta relación es mayor a la unidad, se dice que hay un sobre intercambio, lo cual indica que además de haber cationes compensando la carga en la red, existen cúmulos de los metales (generalmente como óxidos) utilizados para el intercambio iónico.

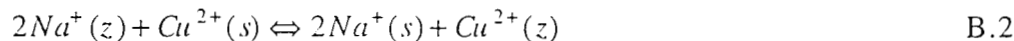
En la preparación del catalizador Cu-ZSM-5 se ha efectuado el intercambio iónico de la zeolita ZSM-5 con una solución de $(CH_3COO)_2 Cu \cdot H_2O$, debido a que este compuesto presenta mejor habilidad en el intercambio en comparación al nitrato o el sulfato de cobre, e incluso, es posible alcanzar un nivel de sobre intercambio con este compuesto mucho más fácilmente que con otros compuestos.

En este trabajo, la zeolita utilizada se encontraba en forma sodica (Na-ZSM-5), con lo cual se discutirá la forma en la cual se lleva el intercambio, siendo válido para otro tipo de zeolita tal como la H-ZSM-5. Es comúnmente aceptado que en el intercambio iónico de una zeolita en forma sodica, son remplazados dos Na^+ por un Cu^{2+} . Iwamoto et al.² proponen el siguiente esquema



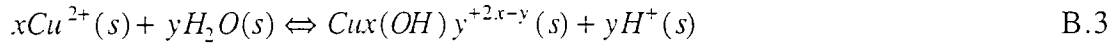
(z = zeolita, s = solución)

Cuando se efectúa el intercambio de la zeolita con la solución de acetato de cobre la reacción que proponen es la siguiente

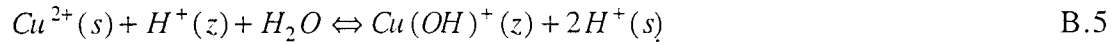
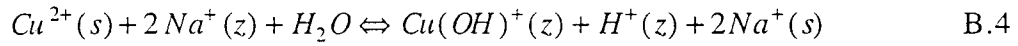


Se ha propuesto que la especie que interviene durante el intercambio es un metal hidroxilado, debido a que se han encontrado especies del tipo $Cu_2(OH)^{3+}$, $Cu(OH)^+$, $Cu_2(OH)_2^{2+}$ o $Cu_3(OH)_2^{4+}$, cuya existencia depende del pH de la solución. La ecuación que representa este tipo de reacción es la siguiente

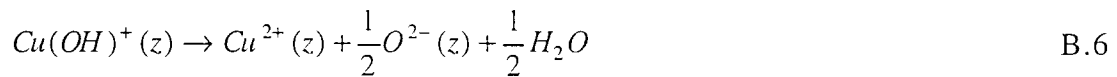
² Masakazu Iwamoto, Noritaka Mizuno, Hidenori Yahiro, and Tetsunori Yoshioka (1992), no publicado



como se observa, en la ecuación B.3 se produce un protón durante la reacción, sin embargo, proponen el siguiente esquema representando el intercambio ionico



En este esquema se intercambian dos Na^+ por $Cu(OH)^+$ y H^+ (B.4), mientras que los H^+ son reemplazado después por la especie $Cu(OH)^+$, quedando de esta forma totalmente reemplazado el sodio y los sitios en los que se hayan intercambiado protones (sitios Brønsted). Se propone que al deshidratar el material se obtiene



APENDICE C

²⁹Si MAS-RMN

La base de la resonancia magnética nuclear (NMR por sus siglas en ingles) es el comportamiento de los momentos magnéticos de ciertos núcleos atómicos influenciados por campos magnéticos externos constantes o alternados, así como los campos locales creados en los alrededores de los núcleos y por la distribución de la carga electrónica alrededor del núcleo.

Esta técnica se emplea en forma rutinaria como una ayuda para establecer la estructura y las propiedades de varios compuestos. Debido a la relativa facilidad de interpretación, proporciona buena cantidad de información a cambio de una pequeña cantidad de tiempo. De esta manera la espectroscopia de NMR permite información única sobre la estructura, conformación y dinámica de sistemas moleculares.

Debido a la composición química de las zeolitas la técnica de NMR ha sido utilizada para investigar entre otras cosas la desaluminación de estos materiales. ²⁹Si-MAS-NMR y ²⁷Al-MAS-NMR son las variantes de esta técnica utilizadas para la determinación del estado de los átomos de Al y Si en la red de estos materiales.

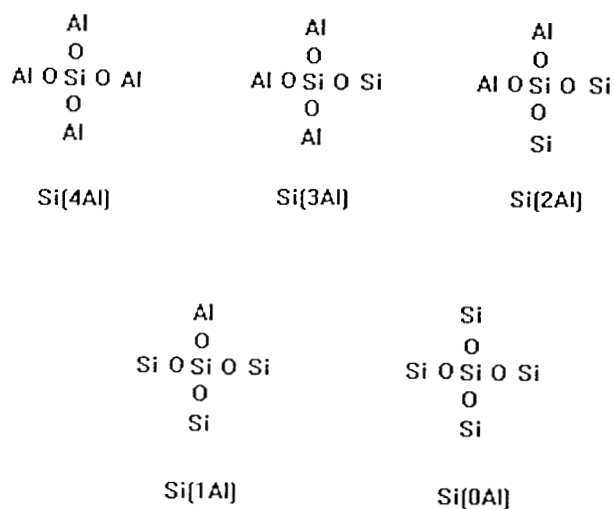


Figura C.1 Unidades estructurales de Si(nAl).

El desplazamiento químico (posición de la línea) en la correlación estructural de ^{29}Si -MAS-NMR para silicatos y aluminosilicatos es muy sensitivo al numero y tipos de atomos-T (en donde T=Si, Al u otros átomos tetraédricos de la red) conectados a un tetraedro de SiO_4 . En zeolitas y otros aluminosilicatos con estructura de red tridimensional todos los átomos de Si están conectados por puentes de oxígeno con otros cuatro atomos-T. De esta forma existen cinco diferentes unidades estructurales del tipo $\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OAl})_n$ con $n=0-4$ designado convencionalmente “Si(nAl)”. Gráficamente, las cinco unidades están representadas como se muestra en la Figura C.1. En otras palabras, los desplazamientos químicos se ven afectados por la geometría de los enlaces alrededor de los átomos de Si.

Se puede calcular la razón cuantitativa de los átomos tetraedrales de Si y Al en la red por medio de la siguiente formula³.

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\sum_{n=0}^{n=4} I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^{n=4} \frac{n}{4} I_{Si(nAl)}}$$

En donde $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$ es la intensidad integrada atribuida a cada unidad $\text{Si}(n\text{Al})$.

³ Engelhardt et al., Anorg. Allg. Chem., 44 (1981) 482.