

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)



**APLICACIÓN DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS
IN SITU AL ESTUDIO DE REACCIONES DE INTERÉS
MEDIOAMBIENTAL: ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS
DE NITRÓGENO**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

MARTA MORENO GONZÁLEZ

Dirigida por:

Dra. TERESA BLASCO LANZUELA

Valencia, Mayo 2015

**APLICACIÓN DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS *IN SITU* AL
ESTUDIO DE REACCIONES DE INTERÉS MEDIOAMBIENTAL:
ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO**

MEMORIA

Presentada por:

MARTA MORENO GONZÁLEZ

Dirigida por:

Dra. TERESA BLASCO LANZUELA

Para optar al título de:

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)

Valencia, Mayo 2015

Agradecimientos

Después de cuatro años de trabajo en esta tesis doctoral, quiero agradecer con estas líneas a todas las personas que de una manera u otra han hecho posible que haya llegado hasta aquí.

En primer lugar, a la dirección y gerencia del ITQ, por darme la oportunidad de realizar esta tesis doctoral, por su confianza y disponibilidad. Gracias al Prof. Avelino Corma, así como al Prof. Fernando Rey por su disponibilidad, sus enseñanzas y por transmitirme su pasión por la química y la investigación.

Un agradecimiento especial a mi directora de tesis, la Dra. Teresa Blasco, por escogerme para realizar esta tesis bajo su dirección. Gracias por la confianza depositada en mí desde el primer día, por sus consejos, todo su apoyo y comprensión durante estos años.

Agradecer también a todo el personal investigador, en especial al Prof. Eduardo Palomares, la Dra. Mercedes Boronat con los que he tenido el placer de trabajar cercanamente y de los que he aprendido mucho, así como al Prof. José Manuel López Nieto y la Dra. Patricia Concepción.

Gracias a todas las personas que me han ayudado en algún momento en el desarrollo de esta tesis, en especial al personal de taller Javier Herrera y Paquito, a Estrella por toda la ayuda prestada, y al personal de administración Marcos y Cristina. A todos los compañeros que me han hecho mejores los momentos duros. A Victoria, Juan, Víctor, Javi, José Miguel, Alberto, Manolo, Pedro, Fabri, Marvin ... por esas cervezas esporádicas. A Amparo, Vicente por acogerme en su superpoblado laboratorio, y también a mis compatriotas los hermanos simancas. A Raquel, Laura, Ángel, Borja por esas comidas y almuerzos juntos; aunque acabemos todos dispersados por el mundo, siempre me acordaré de vosotros ya que formasteis parte de esta etapa de mi vida.

Un agradecimiento especial a mis compis de piti, Sara y Dani, no me imagino la tesis sin vosotros. Especialmente a Sara por todas esas vivencias dentro y fuera del ITQ. Y también a los recién llegados Cristina y Joaquín. Gracias también a Alejandro, con el que he compartido ruidos, penas y alegrías desde el primer día, gracias por todos los consejos y enseñanzas.

Quiero extender un sincero agradecimiento al Prof. Elio Giamello y Prof. Mario Chiesa por darme la oportunidad de realizar la estancia en Turín. Muchas gracias por recibirme con los brazos abiertos, por todo lo que me han enseñado y por su dedicación y atención durante mi estancia. No puedo olvidarme además de todos los turinenses por hacerme la vida tan agradable esos meses, en especial a Sara, las Valerías, Francesco, Chiara, Cristina, Elena y Jhonny. Y por supuesto no me olvido de Gianluca & Valeria, Andrea y compañía por esas *birre* en la *otra parte*. Y tampoco me olvido del turinense valenciano por excelencia Francesco.

Pero además, muchas gracias a mis compañeros de piso Johan, Antonio y Albert. Especialmente a Johan, al que tengo un cariño muy especial, y que ha estado siempre ahí en los buenos y malos momentos. Gracias también a mis queridísimos Chiqui, Melani, Moi y Miriam sin los que no me imagino como hubiera sido mi vida en Valencia.

Para todos los que me han apoyado incluso desde fuera de España, en especial para grandes amigos: Melisa (te echo de menos..), Madal (dentro de poco también te vas..), Elena, Gonzalo (vas y vienes), Toni... Y cómo no también para los que están más cerquita, en mi querido Madrid: Paredes, Silvia, Sofi, Metro ...

Y por supuesto un agradecimiento muy especial para mi madre y mi padre, de los que nunca dejo de aprender, por su apoyo incondicional. A mi hermano, del que es un orgullo ser su hermana y también a mi cuñadita Irene. A mi tía Rosi y a mi prima Sarita, dos pedazo de mujeres que siempre me apoyan. Sin ellos, esta experiencia habría sido imposible. Finalmente uno muy especial para mis abuelas Ángela (*que siempre llevaré en mis pensamientos*) y Felisa (de la que me encanta disfrutar cada momento).

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Óxidos de nitrógeno (NOx)	3
1.1.1. Procesos de formación de los NOx	5
1.1.2. Efectos nocivos de los NOx	6
1.1.3. Sistemas de control de emisiones	9
1.2. Problemática actual de los NOx	11
1.2.1. Fuentes de NOx	11
1.2.2. Legislación de emisión de NOx	12
1.2.3. Vehículos diésel	14
1.2.4. Soluciones a la problemática	15
1.3. Reducción Catalítica Selectiva de los NOx (SCR-NOx)	17
1.3.1. NH ₃ -SCR-NOx: Tecnología en vehículos diésel	17
1.3.2. HC-SCR-NOx	33
1.4. Bibliografía	35
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	39
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	43
3.1. Parte experimental	45
3.1.1. Preparación de los catalizadores Cu-zeolitas	45
3.1.2. Ensayos catalíticos	52
3.1.3. Técnicas de caracterización	54
3.1.4. Caracterización de los catalizadores preparados	57
3.2. Fundamentos teóricos y metodología	59
3.2.1. RMN de sólidos	59
3.2.2. EPR de sólidos	69
3.2.3. Procedimiento experimental para los estudios <i>in situ</i>	88

3.2.4. Cálculos teóricos	93
3.3. Bibliografía	93
CAPÍTULO 4. ESTUDIO DE LA REACCIÓN NH₃-SCR-NO_x	95
4.1. Introducción	97
4.2. Ensayos catalíticos	101
4.3. Estudio de la distribución y estado de oxidación del Cu	102
4.3.1. Cálculos teóricos	102
4.3.2. Espectros de EPR de las Cu-zeolitas	104
4.3.3. Conclusiones	111
4.4. Interacción de las Cu-zeolitas con NH ₃	111
4.4.1. TPD-NH ₃	111
4.4.2. Cálculos teóricos	113
4.4.3. EPR <i>in situ</i>	116
4.4.4. RMN <i>in situ</i> de ¹⁵ N y ¹ H	126
4.4.5. Conclusiones	132
4.5. Estudios <i>in situ</i> de la reacción NH ₃ -SCR-NO _x con zeolitas Cu-CHA	134
4.5.1. Espectros de EPR a temperatura variable	134
4.5.2. Interacción con H ₂ O	136
4.5.3. Interacción con ¹⁵ NH ₃	138
4.5.4. Interacción con ¹⁵ NO	139
4.5.5. Interacción con ¹⁵ NO y O ₂	147
4.5.6. Condiciones de reacción <i>in situ</i>	152
4.5.7. Conclusiones	162
4.6. Estudio de la desactivación de los catalizadores Cu-zeolitas	164
4.6.1. Difracción de Rayos X	164
4.6.2. RMN de ²⁹ Si y ²⁷ Al	166
4.6.3. TPD-NH ₃	168
4.6.4. TPR-H ₂	170
4.6.5. Espectros de EPR de las Cu-zeolitas-H	172

4.6.6.	EPR <i>in situ</i>	176
4.6.7.	RMN <i>in situ</i>	182
4.6.8.	Conclusiones	185
4.7.	Bibliografía	186
CAPÍTULO 5.	ESTUDIO DE LA REACCIÓN C₃H₈-SCR-NO_x	193
5.1.	Introducción	195
5.2.	Ensayos catalíticos	199
5.3.	Estudio de la distribución y estado de oxidación del Cu	200
5.3.1.	TPR-H ₂	201
5.3.2.	Espectros de EPR de las Cu-zeolitas	202
5.4.	Interacción de las Cu-zeolitas con C₃H₈ y/o O₂	206
5.4.1.	Ensayos catalíticos de la reacción de oxidación de propano	207
5.4.2.	EPR <i>in situ</i>	207
5.4.3.	FTIR <i>in situ</i>	223
5.4.4.	Conclusiones	225
5.5.	Estudios <i>in situ</i> de la reacción C₃H₈-SCR-NO_x con Cu-zeolitas	226
5.5.1.	EPR <i>in situ</i>	226
5.5.2.	RMN <i>in situ</i>	232
5.6.	Conclusiones	239
5.7.	Bibliografía	241
CAPÍTULO 6.	CONCLUSIONES GENERALES/GENERAL REMARKS	247
6.1.	Estudio de la reacción NH₃-SCR-NO_x	249
6.2.	Estudio de la reacción C₃H₈-SCR-NO_x	252
6.1.	Study of the NH₃-SCR-NO_x reaction	255
6.2.	Study of the C₃H₈-SCR-NO_x reaction	257
ANEXOS	259
Anexos: Capítulo 4	261

1. Introducción

La contaminación atmosférica se debe a la emisión de gases, materia o energía a la atmósfera terrestre provenientes fundamentalmente de fuentes antropogénicas, aunque también de fuentes naturales. Los principales contaminantes primarios emitidos a la atmósfera por procesos antropogénicos son: el SO_2 , óxidos de nitrógeno (NO_x), CO y compuestos orgánicos volátiles (VOCs, acrónimo del inglés *Volatile Organic Compounds*). Estos contaminantes pueden ser tóxicos o perjudiciales para el medioambiente, pero además pueden reaccionar en la atmósfera para producir contaminantes secundarios, que en ocasiones son más perjudiciales que los primarios. El tema de esta tesis se centra en el estudio de la Reducción Catalítica Selectiva de NO_x , uno de los principales contaminantes atmosféricos de hoy en día.

1.1 Óxidos de nitrógeno (NO_x)

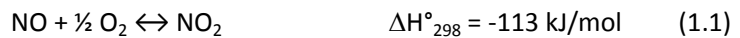
El término genérico de óxidos de nitrógeno (NO_x) hace referencia a la mezcla de gases compuesta por óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2). Los óxidos de nitrógeno son liberados al aire por la quema de combustibles fósiles, y se encuentran entre los principales contaminantes atmosféricos hoy en día, generando un gran problema medioambiental, sobre todo en grandes ciudades y núcleos industriales.

El óxido nítrico o monóxido de nitrógeno (NO) es un gas a temperatura ambiente de olor dulce penetrante. Es un componente muy importante en el funcionamiento del organismo de los mamíferos puesto que actúa como señalizador molecular, pero es tóxico a altas concentraciones.

El dióxido de nitrógeno (NO_2) es un gas color pardo-rojizo con una temperatura de ebullición de 21 °C. Tiene un fuerte olor desagradable y es tóxico por inhalación. Causa edema pulmonar por exposiciones puntuales a concentraciones relativamente elevadas (ppm), y tiene efectos adversos para la salud cuando la exposición es

prolongada a niveles entre 40-100 ppb. El dióxido de nitrógeno se genera también de forma natural en tormentas eléctricas.

Tal y como se describe a continuación, el NO es el contaminante primario, ya que es el producido directamente en las fuentes de emisión, de manera que la composición típica de NO_x en los gases de combustión es de 90 – 95 % NO y 5 – 10 % NO₂ [1]. El NO₂ es, por tanto, un contaminante secundario formado por la oxidación de NO en aire [2]:



El desplazamiento del equilibrio hacia la formación de NO₂ se ve favorecido a bajas temperaturas, mientras que el equilibrio comienza a desplazarse hacia la izquierda a 150 °C y la formación de NO será completa cuando se alcanzan los 650 °C [2]. Por ello, prácticamente el 100 % de los NO_x que salen del tubo de escape de los coches o de las chimeneas es NO, que se oxida a NO₂ cuando entra en contacto con el aire, siendo éste el principal contaminante.

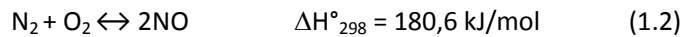
Cabe mencionar también el óxido nitroso (N₂O), gas incoloro de olor y sabor dulces. Este gas se usa de manera controlada como anestésico en clínicas dentales, en coches de carreras para aumentar la potencia de los motores y es conocido también como el gas de la risa por su uso recreacional. Sin embargo, el principal problema del N₂O no viene de su toxicidad, sino de su elevado potencial de calentamiento global (PCG), que es 310 mayor que el del CO₂. Un problema adicional es que, así como los óxidos de nitrógeno (NO y NO₂) son contaminantes de tiempo de vida corto, el N₂O tiene un tiempo de vida muy largo, por lo que se va a extender por todo el planeta, e incluso puede llegar a la capa de ozono como se verá más adelante. El óxido nitroso es liberado de manera natural por los suelos en procesos microbianos de nitrificación y desnitrificación.

1.1.1 Procesos de formación de los NO_x

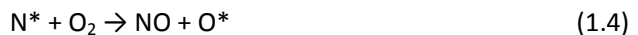
La fuente principal de NO_x es la quema de combustibles fósiles para la obtención de energía, de manera que existen hasta cuatro mecanismos diferentes de formación de NO en el proceso de combustión [1-3]:

NO_x térmico

Es la vía más importante de formación de los óxidos de nitrógeno. Se produce por oxidación del N₂ del aire a elevadas temperaturas:



Esta reacción (1.2) sigue el mecanismo de Zeldovich de reacciones en cadena donde intervienen átomos de oxígeno y nitrógeno activados:



La velocidad de formación del NO_x térmico está controlada por la primera etapa (1.3) y aumenta exponencialmente con la temperatura por el aumento de la concentración de átomos de oxígeno activados, por lo que suele tener lugar en los puntos más calientes de la llama de combustión (a T > 1000 °C). Además, la formación del NO_x térmico se ve favorecida en combustiones pobres en combustible, es decir, en exceso de aire y en definitiva de O₂.

NO_x del combustible

Es el procedente de la oxidación del nitrógeno contenido en el combustible. Su formación en las condiciones habituales de combustión es relativamente independiente de la temperatura, y va a depender fundamentalmente del tipo de combustible utilizado. De esta manera, la cantidad de NO_x del combustible es despreciable cuando se utilizan gasolinas, gasóleo o gas natural, y puede ser

importante cuando se utilizan fracciones pesadas del petróleo, donde la concentración de N y S es más alta.

NO_x instantáneo

También conocido como “Fenimore NO_x” se forma en la zona fría de la llama. Los radicales CH* presentes en esta zona reaccionan con el N₂ del aire para dar compuestos tipo HCN o H₂CN, que posteriormente son fácilmente oxidados en la zona de la llama rica en aire (O₂), para dar NO y CO₂. Al contrario que el NO_x térmico, la formación del NO_x instantáneo se ve favorecida en combustiones ricas en combustible, con tiempos de residencia cortos y a temperatura relativamente baja.

NO_x a través de N₂O

En este mecanismo de formación de NO_x, un átomo de O* ataca a una molécula de N₂ en presencia de una tercera molécula que queda excitada, dando lugar a la formación de N₂O. Posteriormente, el óxido nitroso formado reacciona con un átomo de O para dar 2NO con una energía de activación de 97 kJ/mol. Este mecanismo de formación de NO_x no se tiene en cuenta normalmente, ya que su aportación es despreciable frente a los otros tres.

1.1.2 Efectos nocivos de los NO_x

Aunque el NO₂ presente en la atmósfera, procedente de las emisiones de NO_x, es un gas tóxico e irritante, los efectos más perjudiciales vienen de otros contaminantes secundarios formados a partir de los NO_x según los procesos que se describen a continuación:

Esmog fotoquímico

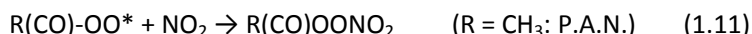
El esmog fotoquímico es un fenómeno de contaminación ambiental que afecta a las grandes ciudades, y cuyo nombre proviene de la abreviatura de las palabras inglesas *smoke* (humo) y *fog* (niebla). El esmog fotoquímico viene de la aparición de sustancias fuertemente oxidantes e irritantes, formadas a partir de los NO_x y

compuestos orgánicos volátiles, en presencia del oxígeno del aire y la radiación solar.

El fenómeno se inicia con la formación de ozono a partir de NO_2 según las reacciones radicalarias (1.5) y (1.6):



El ozono troposférico formado ya es un agente muy oxidante e irritante, que provoca diversos problemas para la salud como tos, dolor de cabeza y dolor de pecho; además de ser altamente tóxico para las plantas. Pero en presencia de hidrocarburos, el proceso continúa con las reacciones (1.7) – (1.11) formando diversos intermedios radicalarios y productos (aldehídos, compuestos tipo peroxo, radicales libres, etc...) que aumentan el efecto negativo de este fenómeno.



La reacción finaliza con la formación del nitrato de peroxoacilo (P.A.N.) o derivados del mismo, cuyo poder irritante es 1000 veces mayor que el de una cebolla.

Por tanto, el fenómeno del esmog fotoquímico viene dado por la presencia de NO_2 , O_3 troposférico, PAN y demás compuestos orgánicos formados que provocan, en resumen: irritación de ojos, garganta y vías respiratorias, reducción de la visibilidad y daño en las hojas de las plantas. Esta contaminación es visible en grandes ciudades.

Destrucción de la capa de ozono

En los años 80 se observó una disminución del espesor de la capa de ozono en los polos terrestres, causada por la reacción con compuestos fluorocarbonados (CFCs), utilizados principalmente en la industria de la refrigeración y aerosoles. Es por ello que su uso fue prohibido hace años en países desarrollados. Pero, los óxidos de nitrógeno también pueden causar este efecto cuando están presentes a niveles estratosféricos, según las siguientes reacciones fotoquímicas (1.12) – (1.14):



Sin embargo, los NOx generados por el tráfico rodado o industrias, que son emitidos en la troposfera, nunca pueden llegar a la capa de ozono en la estratosfera, puesto que son contaminantes de ciclo de vida corto. Por ello la única fuente de NOx que puede ocasionar la destrucción de la capa de ozono es la procedente de los gases de combustión de los aviones, pero la altura de vuelo está regulada para evitar este fenómeno de contaminación.

Lluvia ácida

La lluvia ácida se forma cuando los óxidos de azufre y nitrógeno presentes en la atmósfera se combinan con la humedad del aire para formar ácido sulfúrico y nítrico, respectivamente. Prácticamente el 70% de la acidificación producida por este fenómeno viene del ácido sulfúrico, siendo el porcentaje restante correspondiente al ácido nítrico.

La lluvia ácida produce la acidificación del suelo aumentando procesos de lixiviado con las correspondientes consecuencias; acidifica el agua de ríos y lagos, afectando seriamente a los seres vivos que habitan en ellos; y produce daños en las hojas y brotes de las plantas y bienes materiales.

1.1.3 Sistemas de control de las emisiones

Son varios los sistemas de control existentes para las emisiones de NO_x, que se pueden clasificar en medidas preventivas, y medidas curativas cuando la formación de los óxidos es inevitable.

Medidas preventivas o primarias

Las medidas preventivas de formación de NO_x son aquellas que intervienen en el proceso de la quema del combustible. Se aplican en fuentes estacionarias, como centrales de producción de energía, donde la combustión puede ser controlada por el diseño de la central. La mayoría de estas medidas van encaminadas a la reducción de los picos de temperatura en la llama de combustión, así como a la disminución de la relación aire/combustible, para evitar la formación del NO_x térmico (ver Cap.1.1.1). Las medidas tomadas incluyen:

- Disminución del exceso de aire de combustión
- Disminución del precalentamiento del aire
- Una adecuada distribución del aire de combustión
- Recirculación del gas de combustión

También se pueden tomar otras medidas preventivas como el uso de combustibles alternativos o llevar a cabo una combustión por etapas. Con todas estas medidas se pueden llegar a reducir las emisiones de NO_x hasta un 60 – 70 %.

Medidas curativas o secundarias

Las medidas curativas son aquellas que se aplican en las chimeneas o tubos de escape por donde salen los gases de combustión, para eliminar los óxidos de nitrógeno formados a pesar de las medidas primarias tomadas. Las técnicas curativas de eliminación de NO_x, se pueden clasificar en técnicas catalíticas y no catalíticas, y se basan en la descomposición o reducción de los óxidos:

Descomposición catalítica: Este proceso consiste en la descomposición del NO en N_2 y O_2 . Esta reacción transcurre con una elevada energía de activación ($E_a = 335$ kJ/mol), que hace necesario el uso de catalizadores. A pesar de ser un proceso muy atractivo para la eliminación de NOx porque no precisa de un agente reductor, generalmente no se puede aplicar en la práctica, ya que los catalizadores no funcionan en presencia de oxígeno y se desactivan rápidamente con vapor de agua.

Reducción selectiva no catalítica (SNCR): Este proceso utiliza el amoníaco como agente reductor selectivo de los NOx en presencia de oxígeno, para dar como productos N_2 y H_2O . La reacción requiere temperaturas de $900 - 1000$ °C, y se denomina selectiva porque se reducen los NOx en exceso de O_2 con cantidades estequiométricas del reductor. Este proceso solamente se puede llevar a cabo en fuentes estacionarias, y se suele aplicar en plantas de combustión o en plantas de producción de ácido nítrico [3].

Reducción catalítica selectiva (SCR): Es un proceso similar al anterior, pero emplea un catalizador que disminuye la energía de activación y permite llevar a cabo la reacción a menor temperatura. Es el proceso de eliminación de NOx más efectivo y el más aplicado en la práctica, y se desarrolla en detalle en Cap.1.3, puesto que es el tema principal de esta tesis.

Reducción catalítica no selectiva (NSCR): Es un proceso catalítico que utiliza reductores no selectivos de NOx, como CO o H_2 . El problema de esta medida curativa es que es necesario añadir un exceso muy elevado del reductor, puesto que en presencia de aire se oxida sin reducir los NOx [6,7].

1.2 Problemática actual de los NOx

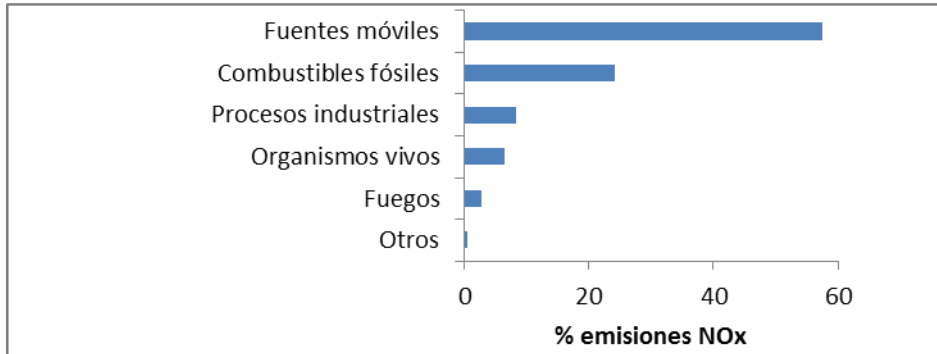
Las emisiones de NOx en las grandes ciudades de todo el mundo son un problema grave en la actualidad, ya que son el origen del esmog fotoquímico descrito en el apartado 1.1.2. El problema existe desde hace más de una década por el aumento de las emisiones de NOx provenientes principalmente del incremento de vehículos diésel, que son emisores primordiales de NOx tal y como se describe a continuación.

1.2.1 Fuentes de NOx

Como se ha comentado en el apartado 1.1.1, los NOx son producidos principalmente en la quema de combustibles fósiles para la obtención de energía. En la Figura 1.1 se representan las principales fuentes de emisión de NOx por sectores en la Unión Europea, según datos de la Agencia Europea del Medioambiente (EEA del acrónimo inglés *European Environment Agency*) [4] y en Estados Unidos según datos de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA del acrónimo inglés *Environmental Protection Agency*) [5]. Como se puede observar, existen numerosas fuentes estacionarias de NOx, provenientes de la obtención de energía en industrias, centros domésticos, institucionales, etc..., además de otros procesos industriales como la producción de ácido nítrico. Pero, normalmente, las fuentes estacionarias se encuentran apartadas de centros urbanos y ofrecen mayor control de sus emisiones.

Por ello, tanto en Europa como en Estados Unidos, las principales fuentes de NOx son las móviles, es decir, el transporte, siendo un 46% del total de emisiones en Europa y un 58% en EEUU (ver Figura 1.1). Las fuentes móviles incluyen todo tipo de vehículos (barcos, trenes, camiones, etc...), pero las emisiones de NOx provienen fundamentalmente del transporte rodado. Por tanto la problemática se encuentra en las emisiones producidas por vehículos.

AGENCIA DE PROTECCIÓN MEDIOAMBIENTAL DE ESTADOS UNIDOS (EPA)



AGENCIA EUROPEA DEL MEDIOAMBIENTE (EEA)

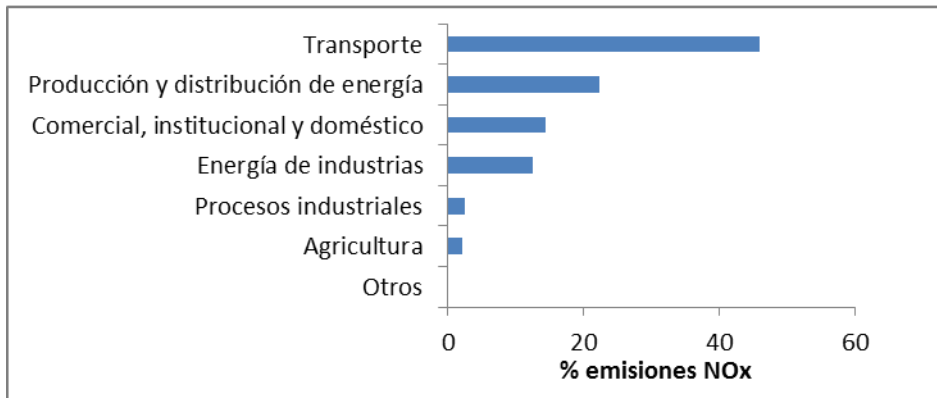


Figura 1.1. Principales fuentes de emisión de NOx en Estados Unidos (arriba) y la Unión Europea (abajo).

1.2.2 Legislación de emisión de NOx

Desde 1992, las emisiones de gases contaminantes en Europa deben ajustarse a la legislación regida por las normas Euro. En la Figura 1.2 se representa la evolución de las normas Euro para vehículos pesados que funcionan con motores diésel, desde 1996 (Euro 2) hasta la actualidad con la Euro 6 [6]. Normalmente, las emisiones de NOx se regulan junto con las emisiones de partículas en suspensión (PM, acrónimo del inglés *Particulate Matter*) en vehículos diésel, puesto que éstos son también los principales emisores de este contaminante. Aunque, se escapa del tema de esta

tesis, cabe destacar que las partículas en suspensión son contaminantes peligrosos, ya que, dependiendo del tamaño de partícula, pueden llegar a ser muy perjudiciales para la salud.

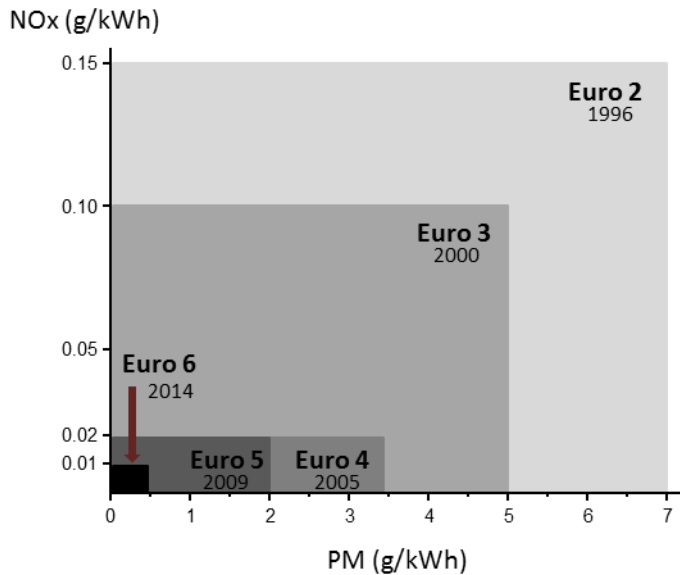


Figura 1.2. Evolución de las leyes que legislan las emisiones de NOx y PM en vehículos pesados diésel desde 1996 hasta 2014.

Como se puede observar en la Figura 1.2, las normas se han ido endureciendo en los últimos años para las emisiones de partículas, pero especialmente para las emisiones de NOx desde 2005 con la norma Euro 4, y más recientemente con la Euro 6 que entraba en vigor en Septiembre de 2014 y la deben cumplir todos los vehículos en venta desde Enero de 2015. Cabe destacar que las normas Euro que legislan las emisiones de NOx en vehículos diésel son menos restrictivas que las de los vehículos a gasolina (<0,01 g/kWh NOx), debido a que no existen tecnologías adecuadas para acatar menores niveles máximos de emisión de NOx. Sin embargo, la entrada en vigor este año de la norma Euro 6, ha hecho necesario encontrar una solución a la problemática de las emisiones de NOx de vehículos diésel, lo que ha motivado una intensa investigación en los últimos años en este campo.

1.2.3 Vehículos diésel

Los vehículos con motores de gasolina, utilizados mayoritariamente hasta hace unos años, incorporan una tecnología de eliminación de contaminantes muy avanzada conocida como el catalizador de tres vías. El catalizador consiste en una combinación de metales nobles (Pt, Rh, Pd) y óxidos de Ce, depositados sobre soportes de elevada superficie específica como alúmina o silicato de aluminio. El dispositivo se coloca en el tubo de escape de los gases de combustión, cerca del motor, donde la temperatura supera los 300 °C necesarios para que funcionen los catalizadores. De esta manera, los NO_x se reducen a N₂, mientras que simultáneamente el CO y los hidrocarburos (HC) resultantes de la combustión incompleta, se oxidan a CO₂ y H₂O [1].

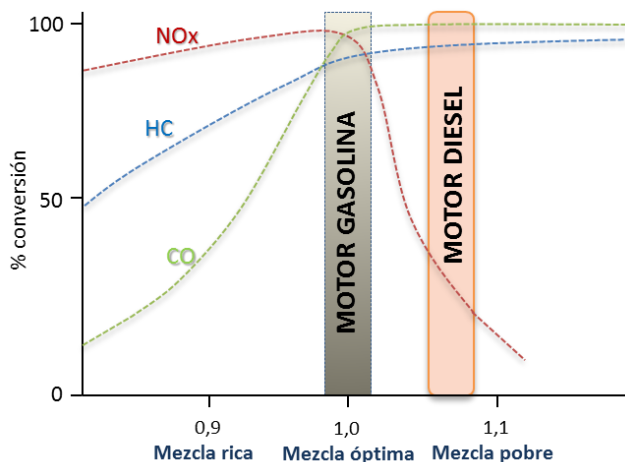


Figura 1.3. Niveles de conversión de los tres contaminantes NO_x, HC y CO para distintos valores del factor λ en un catalizador de tres vías. El factor λ mide la proporción aire/combustible que entra en los cilindros de un motor, frente a la proporción o mezcla óptima 14,7/1 ($\lambda = 1$).

Sin embargo, para que el catalizador de tres vías funcione a pleno rendimiento y la conversión de los tres contaminantes (NO_x, CO y HC) sea máxima, se necesita una relación aire/combustible estequiométrica (14,7/1) o mezcla perfecta (factor $\lambda = 1$), como aparece en la Figura 1.3. Los motores de gasolina funcionan con esta mezcla

perfecta, pero los diésel son más eficientes energéticamente ya que consumen menor cantidad de combustible, y por tanto funcionan con mezclas pobres ($\lambda > 1$). Por ello, en los vehículos diésel, la mezcla de gases de combustión es oxidante y mientras la conversión de CO e HC a CO₂ y H₂O es máxima, la conversión de NO_x se reduce significativamente. Los coches diésel y los vehículos que trabajan con mezclas pobres en general (como por ejemplo los motores de gasolina de inyección directa) son, por tanto, la fuente principal de óxidos de nitrógeno sobre todo en centros urbanos, produciendo el 75% de los NO_x emitidos por el tráfico rodado [7].

1.2.4 Soluciones a la problemática

La problemática actual es, por tanto, la ausencia de un sistema catalítico eficiente para la reducción de las emisiones de NO_x en vehículos diésel, haciendo necesario el desarrollo de un catalizador capaz de cumplir con las exigencias cada vez más restrictivas de los límites de emisión.

Tal y como se ha descrito en el Cap.1.1.3, existen diversas medidas curativas para eliminar los NO_x antes de su emisión a la atmósfera, y en los últimos años se han propuesto principalmente dos tecnologías distintas para atajar la problemática [8]:

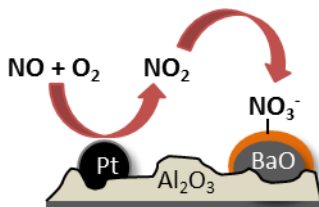
1.2.4.1 Reducción Catalítica Selectiva de NO_x

La primera tecnología propuesta como alternativa para disminuir las emisiones de NO_x en los vehículos diésel es la Reducción Catalítica Selectiva de los NO_x (SCR-NO_x, acrónimo inglés de: *Selective Catalytic Reduction*) utilizando amoníaco como reductor (NH₃-SCR-NO_x). De hecho, se implantó en Europa en vehículos pesados en 2005, con la entrada en vigor de la norma Euro 4. Pero además, la reacción SCR-NO_x se puede llevar a cabo utilizando como reductores diversos hidrocarburos ligeros (CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₈, etc...) resultantes de la combustión incompleta del combustible (HC-SCR-NO_x). Ambos procesos se desarrollan en detalle en el siguiente apartado, puesto que son el tema principal de esta tesis.

1.2.4.2 Catalizador de Almacenamiento y Reducción de NOx

Recientemente se ha desarrollado otra tecnología denominada Catalizador de Almacenamiento y Reducción de NOx (NSR, acrónimo del inglés *NOx Storage and Reduction*), también conocida como Trampas de NOx (LNT acrónimo del inglés *Lean NOx Trap*), para su aplicación en vehículos ligeros. Esta tecnología presenta la gran ventaja de que no es necesario introducir un reductor externo al sistema, como ocurre en el proceso NH₃-SCR-NOx [9, 10].

CICLO DE ALMACENAMIENTO DE NOx
(Mezcla pobre en combustible)



CICLO DE REDUCCIÓN DE NOx
(Mezcla rica en combustible)

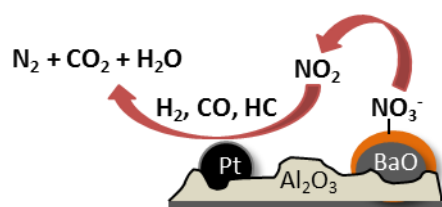


Figura 1.4. Esquema de las reacciones que tienen lugar sobre un catalizador de Pt/BaO/Al₂O₃ en las dos etapas del proceso NSR, para una composición de los gases de combustión rica en O₂ y rica en combustible.

El proceso NSR consta de dos etapas: una primera etapa de almacenamiento de NOx cuando la mezcla de gases es oxidante, y una segunda etapa de reducción de los NOx en atmósfera reductora, tal y como se esquematiza en la Figura 1.4. Como se ha descrito más arriba, los vehículos diésel trabajan normalmente con una mezcla pobre en combustible (rica en O₂), y en estas condiciones tendrá lugar la primera etapa de oxidación del NO a NO₂ en el Pt, y de almacenamiento del NO₂ en forma de nitratos estables Ba(NO₃)₂. Sin embargo, la composición de la mezcla cambia cuando se pisa el acelerador, de manera que hay intervalos cortos de tiempo en los que la mezcla es rica en combustible y por tanto reductora, que será cuando tenga lugar la segunda etapa del proceso. En esta etapa, la presencia de gases reductores (H₂, CO o HC) liberados por una combustión incompleta, descomponen los nitratos para liberar el NO₂ y lo reducen a N₂ y H₂O en el Pt [9-11].

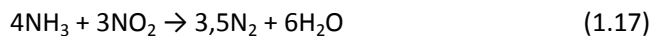
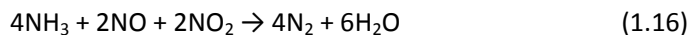
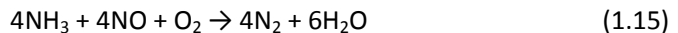
La tecnología NSR constituye un sistema de control muy ingenioso, con un catalizador que presenta elevadas conversiones. El problema es que se desactiva en un corto periodo de tiempo comparado con la vida media de un coche, debido principalmente al envenenamiento por sulfuros, y a la deposición de carbono formado por la reducción de CO e HC. Además, el catalizador es poco resistente al tratamiento térmico.

1.3 Reducción Catalítica Selectiva de los NOx (SCR-NOx)

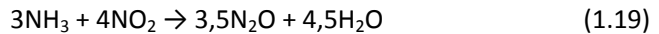
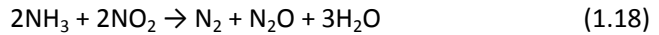
El proceso SCR-NOx utilizando amoníaco o HC como reductores es la principal alternativa propuesta para reducir las emisiones de NOx de los vehículos diésel, y es por tanto el objeto de estudio en esta tesis. A continuación se describen los dos procesos NH₃-SCR-NOx y HC-SCR-NOx en detalle, así como la tecnología Urea-SCR-NOx implantada recientemente en vehículos diésel en Europa.

1.3.1 NH₃-SCR-NOx: Tecnología en vehículos diésel

Las reacciones que dan lugar a la Reducción Catalítica Selectiva de los NOx con amoníaco son tres:



La reacción (1.15) se conoce generalmente como la “reacción SCR estándar”. La reacción (1.16) se denomina “reacción SCR rápida”, y se puede dar también junto con la estándar, puesto que siempre hay una proporción de NO₂ en los NOx. Si la relación NO₂/NO es mayor que 1, puede tener lugar la reacción (1.17), aunque en estas condiciones se darían también la reacciones (1.18) y (1.19), produciendo N₂O y disminuyendo la selectividad del proceso.



Además, también puede tener lugar la reducción de NO en ausencia de O₂ como aparece en la reacción (1.20). Pero, en las condiciones de los gases de combustión de un vehículo diésel, normalmente con exceso de O₂, es tan lenta que se puede despreciar.



Por otro lado, a altas temperaturas se puede producir la oxidación directa del amoníaco según las reacciones (1.21), (1.22) y (1.23) [12]:



Los catalizadores utilizados tradicionalmente para la reacción NH₃-SCR-NO_x en fuentes estacionarias son óxidos de vanadio soportado sobre óxido de titanio, con óxido de wolframio como promotor (V₂O₅-WO₃/TiO₂), y se han utilizado en vehículos diésel pesados desde 2005. Sin embargo, su aplicación en fuentes móviles presenta varios inconvenientes [7], como son:

- Alta actividad en la oxidación de SO₂ a SO₃, precursor del ácido sulfúrico por reacción con agua.
- Bajada brusca en la actividad y selectividad del catalizador a temperaturas inferiores a 550 °C.
- Toxicidad de las especies de vanadio que comienzan a volatilizar a temperaturas superiores a 650 °C.

Como alternativa, la elevada actividad en la descomposición de NO_x de las zeolitas intercambiadas con Cu, dada a conocer en 1981 por Iwamoto y col. [13], abrió la puerta al uso de zeolitas en la reacción SCR-NO_x. Desde entonces se han estudiado numerosas estructuras zeolíticas (ZSM-5, IM5, BEA, CHA, RHO, FAU, TNU-9, ITQ-27, etc.) intercambiadas con distintos metales de transición siendo los más estudiados Fe, Cu y Co [7, 14].

En general, los catalizadores basados en metales de transición intercambiados en zeolitas, tienen la ventaja de ser activos a menores temperaturas que los óxidos soportados mencionados más arriba. Esto hace posible su aplicación en vehículos rodados, donde la temperatura de los gases de combustión varía entre 180 – 400 °C [15, 16]. Las zeolitas intercambiadas con Cu son de especial interés ya que muestran una elevada conversión de NO_x en una amplia ventana de temperaturas, siendo la zeolita Cu-ZSM-5 el catalizador más estudiado para el proceso SCR hasta 2010. Este año, Kwak y col. [17] dieron a conocer la elevada actividad de la zeolita con estructura tipo chabazita intercambiada con Cu (Cu-SSZ-13), que presenta conversiones de NO_x muy cercanas al 100% para temperaturas en el rango de 200 – 500 °C [18, 19]. Pero lo que hace especial la zeolita Cu-CHA es que, a diferencia de otras zeolitas como la Cu-ZSM-5, presenta una gran estabilidad hidrotermal [20-27], que como se verá en el apartado 1.3.1.1 es una condición indispensable para la utilización de un catalizador SCR en vehículos diésel. Por tanto, debido a sus propiedades catalíticas y elevada estabilidad hidrotermal, la zeolita Cu-SSZ-13 ha sido muy recientemente comercializada para su implantación en vehículos diésel.

1.3.1.1 Tecnología SCR en vehículos diésel

La tecnología NH₃-SCR-NO_x se encuentra en funcionamiento en vehículos pesados desde 2005 utilizando catalizadores de vanadio, que han sido sustituidos por el catalizador Cu-SSZ-13 para cumplir la norma Euro 6, más restrictiva en los niveles de emisión de NO_x (ver Figura 1.2). El sistema de tratamiento de los gases de

combustión es similar al utilizado con los catalizadores de vanadio, y se muestra esquematizado en la Figura 1.5.

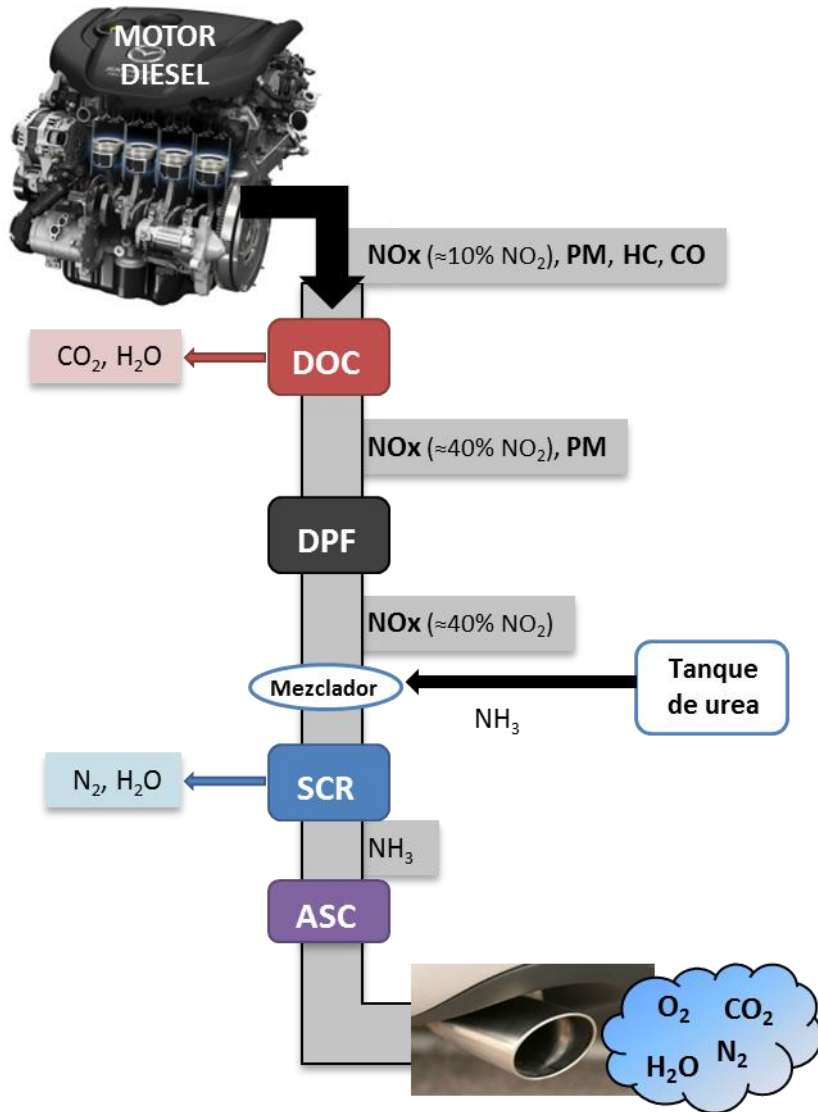


Figura 1.5. Representación esquemática del sistema de tratamiento de los gases de combustión de un vehículo diésel para cumplir la norma Euro 6. DOC = Catalizador de Oxidación Diésel; DPF= Filtro de Partículas Diésel; SCR = Reducción Catalítica Selectiva y ASC = Catalizador de Oxidación del Amoníaco.

Los gases de combustión que salen del motor diésel pasan primero por el Catalizador de Oxidación Diésel o DOC (acrónimo del inglés *Diesel Oxidation Catalyst*), donde los hidrocarburos y el CO resultantes de la combustión incompleta se oxidan a CO₂ y H₂O. Pero además, se oxida también parte del NO presente a NO₂ tal y como aparece en la Figura 1.5, aumentando la relación molar NO₂/NO, y favoreciendo por tanto posteriormente la reacción SCR rápida (1.16).

A continuación, los gases pasan al Filtro de Partículas Diésel o DPF (acrónimo del inglés *Diesel Particulate Filter*), donde quedan retenidas las partículas en suspensión. Esta unidad incluye sensores de presión a la entrada y salida, de manera que cuando se detecta una pérdida de carga, se regenera el filtro mediante la combustión de las partículas o el hollín a temperaturas superiores a 600 °C. Esta temperatura se alcanza aumentando la temperatura de los gases de entrada inyectando combustible adicional antes de la unidad DOC. De esta manera, los gases que pasan a la unidad SCR, situada a continuación de la unidad DPF, se encuentran a temperaturas todavía mayores, debido al calor producido en la quema de las partículas y el hollín.

La regeneración de la unidad DPF suele durar solo unos minutos, pero es un proceso periódico que va a influir enormemente en la estabilidad del catalizador SCR. Hay que destacar además, que los gases de combustión suelen contener entre 4 – 9 % en volumen de agua, puesto que es un producto directo del proceso de combustión. Por ello, el catalizador SCR debe presentar buena estabilidad hidrotermal y cumplir con los límites de emisión de NO_x durante un tiempo razonable dentro del tiempo de vida medio del vehículo, siendo ambas condiciones indispensables.

Después de la unidad DPF, los gases de combustión pasan a la unidad SCR donde se reducen los NO_x por la reacción NH₃-SCR-NO_x. Para evitar los problemas derivados del almacenamiento de amoníaco (principalmente en un vehículo) utilizado como reductor en el proceso, se utiliza una disolución acuosa de urea, mucho más fácil de almacenar y de toxicidad nula, como fuente del mismo. La disolución de urea se introduce en el flujo de los gases de escape a través de un mezclador situado antes

de la unidad SCR, donde descompone en condiciones hidrotermales según las reacciones (1.24) y (1.25) [7], dando el amoníaco que se utiliza en la reacción SCR-NOx.



Aunque en principio son suficientes cantidades estequiométricas de amoníaco para la obtención de buenos rendimientos en la reacción SCR, normalmente se introduce un exceso de urea para asegurar una buena mezcla con los gases de combustión y una alta conversión. Por ello los gases de combustión después de la unidad SCR, pasan a través de un catalizador de oxidación o unidad ASC (acrónimo del inglés *Ammonia Slip Catalyst*), donde se oxida el amoníaco sobrante del proceso NH₃-SCR-NOx según la reacción (1.21).

A pesar de que la tecnología descrita está ya implantada en vehículos diésel, todavía se está trabajando en su optimización a día de hoy. Uno de los desafíos de la tecnología actual es la reducción de las emisiones de NOx a baja temperatura, es decir, en el arranque del motor en frío. Actualmente, se está investigando en el orden relativo de las unidades DPF y SCR, así por ejemplo, Ford propone la colocación de la unidad SCR antes de la unidad DPF para reducir las emisiones de NOx, aunque esto aumentaría el consumo de carburante [28].

Además, se está investigando en los catalizadores de la unidad ASC, con el fin de optimizar la selectividad de la oxidación del NH₃ a N₂ que, aunque ha mejorado en los catalizadores de última generación, va a depender mucho de la temperatura. En el arranque en frío, los gases de combustión se encuentran a ~250 °C y el rendimiento del catalizador ASC es del 30% a N₂, 50% a N₂O y 15% a NO, los últimos subproductos producidos en las reacciones de oxidación de amoníaco (1.22) y (1.23), respectivamente. Por el contrario, a temperaturas de ~500 °C, la selectividad a N₂ es

mayor con un rendimiento del 80%, pero se sigue obteniendo alrededor de un 15% a NO [29].

Sin embargo, el mayor desafío se encuentra a un nivel más fundamental, ya que existe controversia en la bibliografía en cuanto al mecanismo de la reacción y los centros activos de los catalizadores Cu-zeolitas utilizados en la unidad SCR, a pesar de la intensa investigación llevada a cabo durante cerca de dos décadas. Además existen también discrepancias sobre el origen de la desactivación de los catalizadores Cu-zeolitas en condiciones hidrotermales.

1.3.1.2 Los catalizadores Cu-zeolitas

Los catalizadores utilizados en el estudio de los procesos NH₃-SCR-NO_x y HC-SCR-NO_x en esta tesis son zeolitas con cobre, debido a sus buenas propiedades catalíticas, por lo que se hace una breve descripción de las propiedades más importantes de estos materiales.

Las zeolitas son sólidos cristalinos y microporosos, es decir, con diámetros de poro menores de 2nm según la clasificación de la IUPAC. Son materiales con un gran número de aplicaciones en catálisis y en procesos de adsorción y separación debido principalmente a su elevada área superficial, a sus cavidades y canales de tamaño molecular y a su elevada estabilidad hidrotermal. Las zeolitas más comunes son aluminosilicatos, que presentan la siguiente fórmula general:



La cantidad máxima de aluminio viene impuesta por la regla de Loewenstein, que afirma que no se forman enlaces Al-O-Al en el aluminosilicato, y por tanto la relación Si/Al será mayor que 1 siempre. Por otro lado, en condiciones ambientales, los poros de las zeolitas suelen contener gran número de moléculas de agua. Es por ello que, como se verá a lo largo de esta tesis, todos los materiales son deshidratados mediante algún tratamiento térmico para eliminar el agua fisisorbida antes de llevar a cabo los ensayos catalíticos o la caracterización del material.

La unidad estructural primaria de las zeolitas son tetraedros de (SiO_4) o (AlO_4^-) generalmente denominados TO_4 , que comparten los vértices entre sí formando unidades estructurales secundarias. Las unidades secundarias más comunes son anillos que se denotan como $n\text{R}$, donde n es el número de tetraedros TO_4 que lo forman; o dobles anillos $n\text{DR}$ (DnR del inglés *Double n-Rings*). Estas unidades forman a su vez unidades estructurales terciarias como son la caja sodalita (SOD) o la caja chabazita (CHA). Todas estas subunidades estructurales se conforman en el espacio de distintas maneras dando lugar a más de 40 zeolitas naturales conocidas y 218 estructuras cristalinas sintéticas diferentes en 2014.

Las distintas estructuras zeolíticas pueden ser clasificadas en función del tamaño de poro que da acceso a sus canales, de manera que existen zeolitas de poro pequeño (canales de 8 TO_4), de poro medio (10 TO_4), de poro grande (12 TO_4) y de poro extra grande ($> 12 \text{TO}_4$). Así mismo, según la dimensionalidad de sus canales hay zeolitas uni, bi y tri-dimensionales y que pueden tener o no los canales interconectados entre sí en las distintas direcciones del espacio.

Las propiedades ácidas de estos materiales tendrán su origen en la composición química de la zeolita y/o en la presencia de defectos de red, de manera que se pueden encontrar hasta tres centros diferentes esquematizados en la Figura 1.6.

Acidez Brønsted

Cuando se sustituye un Si^{4+} por un átomo de Al^{3+} se genera una carga negativa en la red de la zeolita sobre un oxígeno adyacente al átomo de aluminio. Esta carga puede ser compensada por un protón H^+ generando entonces un centro ácido Brønsted en el material. La fortaleza y número de los centros ácidos Brønsted depende de la relación Si/Al, de manera que cuanto menor es el contenido en Al menor número de centros ácidos y en general mayor fortaleza de los mismos, ya que la carga está más localizada.

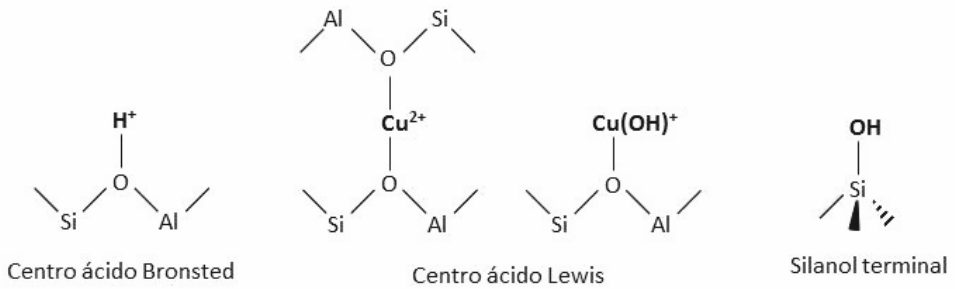


Figura 1.6. Esquema de un centro ácido Brønsted (izquierda), de dos posibles centros ácidos de Lewis de Cu^{2+} (centro) y de un silanol terminal (derecha).

Los silanoles, o grupos Si-OH, son defectos de red de la zeolita. Se forman principalmente en materiales puramente silíceos, pero también en aluminosilicatos dependiendo del método de síntesis empleado. Los silanoles son centros ácidos, pero de una fortaleza muy débil comparada con la de los centros ácidos Brønsted.

Acidez Lewis

La acidez Lewis en una zeolita existe cuando la carga negativa de la red está compensada por un catión de un metal alcalino, alcalinotérreo o de transición, que genera centros electrón-aceptores (Lewis). En principio, para que todos los cationes introducidos en la red de la zeolita se encuentren aislados en posiciones de intercambio, el máximo contenido metálico viene dado por la relación $(\text{M}^{n+}/\text{Al}) = (1/n)$ dependiendo de la carga del catión introducido, que corresponde con un 100 % de intercambio. Si la cantidad de metal introducida es mayor, se obtiene una zeolita sobre-intercambiada con un porcentaje de intercambio $> 100\%$. En este caso, para mantener la neutralidad de la red, parte de los cationes metálicos introducidos forman aglomerados o se encuentran en posiciones de intercambio pero compensados además por otro contra-anión. Por ejemplo, si el metal introducido en la zeolita por intercambio iónico es el Cu^{2+} , en una zeolita sobre-intercambiada podríamos tener clústeres de CuO o también especies tipo CuOH^+ que compensan únicamente una carga negativa de la red de la zeolita (ver Figura 1.6).

Por otro lado, la acidez Lewis puede provenir también de especies de aluminio extrarred (EFAI, del inglés *Extra Framework Aluminum*), es decir, especies que se forman por la salida del aluminio de la red de la zeolita por algún tratamiento químico o térmico severo. La formación de estas especies implica la consecuente pérdida de acidez Brønsted y/o centros de intercambio iónico.

Las zeolitas más comunes son aluminosilicatos, pero estos materiales pueden exhibir gran variedad de composiciones químicas, donde los tetraedros TO_4 pueden estar formados por diversos átomos P, Ge, B, Ga, Fe, Cr, Ti, V... y generalmente se denominan zeotipos [30]. En la presente tesis, se emplea el silicoaluminofosfato SAPO-34 como catalizador en la reacción NH_3 -SCR- NO_x , por lo que a continuación se describen brevemente las características principales de los SAPOs.

SAPOs

El silicoaluminofosfato (SAPO) se forma a partir del aluminofosfato $AlPO_4$, una familia de materiales cuya red está formada por tetraedros de Al y P alternados y unidos por enlaces [Al-O-P] (ver Figura 1.7), ya que los tipo [Al-O-Al] o [P-O-P] son muy inestables. La sustitución isomórfica de un átomo de P^{5+} por un átomo de Si^{4+} (ver Figura 1.7) genera una carga negativa en la red del material, que puede ser compensada o bien por un H^+ generando acidez Brønsted, o bien por un metal dando lugar a centros de acidez Lewis (como ocurre en los aluminosilicatos). El número y la fortaleza de los centros ácidos viene dado en este caso por la relación P/Si o (P+Al)/Si, mientras que el nivel de intercambio viene dado por la relación M^{n+}/Si . La fórmula general es la siguiente:



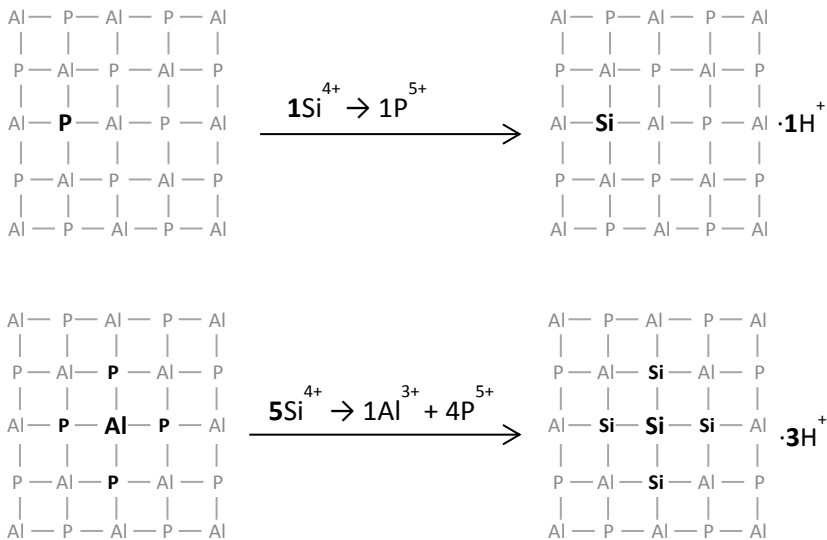


Figura 1.7. Esquema del mecanismo de la sustitución isomórfica de un átomo de P por uno de Si en la formación del SAPO (arriba), y esquema de la formación de islas de Si por la sustitución de un átomo de P por uno de Si (abajo).

Sin embargo, en muchos casos el Si^{4+} no solamente sustituye átomos de P^{5+} , si no también átomos de Al^{3+} , lo que da lugar a la formación de las llamadas islas de silicio como aparece en la Figura 1.7. La formación de las islas de silicio se explica por la inestabilidad de los enlaces $[\text{Si-O-P}]$, que por tanto no se forman cuando se introduce silicio en la estructura. De esta manera, el tamaño mínimo de una isla de silicio es de 5Si , ya que si un Al^{3+} es sustituido por silicio, los 4 P^{5+} de alrededor son también sustituidos para evitar la formación de enlaces $[\text{Si-O-P}]$ [31]. La generación de islas de silicio en el material SAPO implica que la acidez del material es menor de la esperada en base al contenido en silicio, ya que las islas no generan carga en la estructura, así como tampoco centros de intercambio iónico.

1.3.1.3 SITIO ACTIVO PARA NH_3 -SCR- NO_x EN LAS Cu-ZEOLITAS

Los primeros estudios de la reacción NH_3 -SCR- NO_x utilizando zeolitas de cobre como catalizadores, y especialmente la zeolita Cu-ZSM-5, llevaron a la conclusión que tanto las especies diméricas de cobre como el cobre aislado eran los centros activos [7]. Sin embargo, más recientemente los resultados obtenidos para los catalizadores tipo Cu-CHA han mostrado que los centros activos son los Cu^{2+} aislados [19, 32-37], pero existe controversia en cuanto a su localización en las distintas posiciones de intercambio en la estructura de la zeolita. La estructura tipo CHA está formada por un sistema tridimensional de poros de tamaño pequeño formados por anillos 8R (ver Cap.1.3.1.2), y las distintas posiciones de intercambio que puede ocupar el Cu^{2+} en la zeolita se esquematizan en la Figura 1.8. En este sentido, mientras la mayoría de los autores afirman que el centro activo es el Cu^{2+} en el sitio SII en los anillos 6R [19, 32, 33, 37] (ver Figura 1.8), otros autores proponen que es el Cu^{2+} en la posición SII' (ligeramente desplazado de la posición SII hacia la cavidad CHA) [36], y Peden y col. [35, 38] sostienen que la interacción con NO o H_2O produce la migración del Cu^{2+} a los anillos 8R en la cavidad CHA (SIV) y que éste es el centro activo de la reacción.

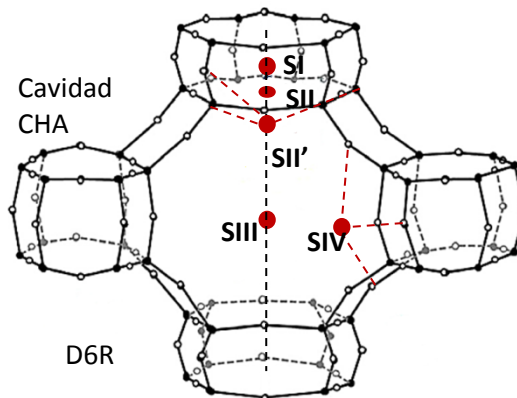


Figura 1.8. Esquema de la celda unidad de la estructura CHA de las zeolitas Cu-SSZ-13 y Cu-SAPO-34 con los posibles sitios de intercambio del Cu.

1.3.1.4 MECANISMO DE LA REACCIÓN $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$

Como muestra la Figura 1.9, el mecanismo clásico de la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ comienza con la oxidación del NO con O_2 a NO_2 , reacción espontánea a temperatura ambiente pero que debe ser catalizada a mayores temperaturas. El NO_2 formado dimeriza (N_2O_4) y desproporciona a NO_3^- y NO^+ , que reaccionan con los H^+ de la zeolita y el H_2O presente en el medio para dar HNO_3 y HNO_2 . Tal y como aparece en la Figura 1.9, tanto el ácido nitroso como el nítrico son los precursores para la formación del intermedio NH_4NO_2 , que descompone a $T < 100\text{ }^\circ\text{C}$ a los productos deseados: N_2 y H_2O . Además, se ha propuesto otro camino de reacción alternativo a través de la formación de N_2O_3 , por reacción del NO_2 formado inicialmente con una molécula de NO, para dar finalmente el nitrito amónico [7]. El NH_3 se adsorbe en los centros ácidos Brønsted del catalizador formando NH_4^+ que sólo interviene en la última etapa de reacción para formar el nitrito o nitrato amónico. No obstante, hay que señalar que la formación del NH_4NO_3 , que precipita a $T < 200\text{ }^\circ\text{C}$, bloquearía los poros produciendo la desactivación del catalizador [7], y a $T > 200\text{ }^\circ\text{C}$ descompone a N_2O según la reacción (1.26) [7, 8]:



Muy recientemente en base a cálculos teóricos del mecanismo de reacción utilizando el catalizador Cu-SSZ-13, se ha propuesto la formación del intermedio $\text{Cu}^+-\text{H}_2\text{N-NO}$ que descompone directamente a N_2 y H_2O [39, 40]. Peden y col. [38, 41-43] sugieren un mecanismo parecido en el que el NO^+ (identificado por RMN de ^{15}N , IR y cálculos teóricos) se forma directamente en el Cu^{2+} , que interacciona con NH_3 para dar el intermedio $\text{H}_3\text{N-Cu}^+-\text{NO}^+$, que finalmente forma el nitrito amónico y seguidamente N_2 y H_2O . En ambos casos, el Cu^{2+} inicial es reducido por la interacción con NO y reoxidado de nuevo en el último paso de reacción por el O_2 [43] o por el NO_2 [40] presentes en la mezcla reactiva.

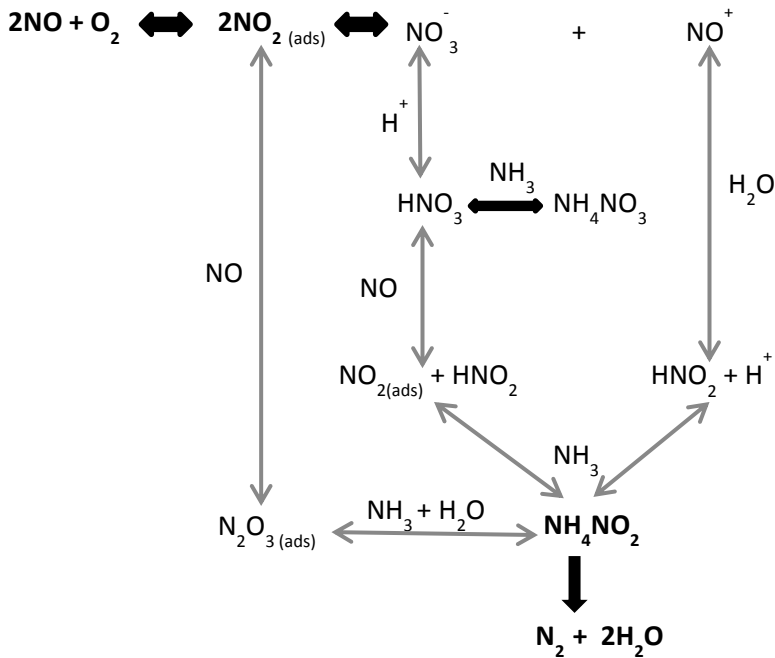
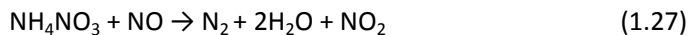


Figura 1.9. Esquema del mecanismo clásico para la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ adaptado de [7].

Hay que mencionar que, a pesar del papel fundamental que juegan los nitritos en los mecanismos de reacción propuestos, no es fácil observarlos experimentalmente, debido probablemente a su inestabilidad y rápida descomposición [44].

En otros estudios recientes con el catalizador Cu- SAPO-34 , se ha propuesto un nuevo mecanismo a través de la formación del NH_4NO_3 como intermedio que, por reacción sucesiva con NO a bajas temperaturas ($T \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$) descompone a los productos deseados N_2 y H_2O por la reacción (1.27) [45-47]. Según el mecanismo clásico, la reacción (1.27) no ocurre en catalizadores zeolíticos, y el NH_4NO_3 es un producto no deseado puesto que bloquea los centros activos y descompone a N_2O (ver reacción (1.26)) [7].



Los mismos autores afirman además, que la reacción en el Cu-SAPO-34 transcurre mediante un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, ya que el NH_3 y el NO_3^- o NO_2^- deben estar adsorbidos en la superficie del catalizador para formar el nitrato o nitrito amónico correspondiente [46, 47].

En estos últimos modelos de reacción [38-43, 45-47], el amoníaco se encuentra previamente adsorbido sobre el centro metálico (Cu-NH_3) antes de la interacción con el NO. Además, en contra de lo propuesto en el mecanismo clásico [7], algunos autores afirman que los iones NH_4^+ formados en los centros Brønsted actúan como reserva de amoníaco para los centros Lewis de Cu en el transcurso de la reacción [46].

Publicaciones recientes del estudio de la interacción del NH_3 con catalizadores Cu-CHA a las temperaturas de reacción utilizando espectroscopia de IR, muestran la formación de NH_4^+ en los centros Brønsted y NH_3 coordinando al centro metálico o al Al extrarred [7, 41, 44-46, 48-50]. Sin embargo, existe mayor debate en cuanto a la naturaleza de los complejos de cobre formados [19, 49, 50]. La aplicación de la técnica XANES combinada con cálculos teóricos sugiere la formación de $[\text{Cu}(\text{O}_z)_3(\text{NH}_3)]^{2+}$ (siendo O_z oxígenos de red de la zeolita) en el SII' estable a $T = 125 - 200$ °C. El NH_3 de coordinación bloquea los centros activos aislados del metal y hacen que la actividad catalítica sea menor en este rango de temperaturas [19]. Por el contrario, a partir de resultados de IR junto con cálculos teóricos, otros autores han propuesto la formación de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ en la Cu-SSZ-13 a 200 °C [50], o complejos con el metal monovalente tipo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ o $[\text{Cu}(\text{O}_z)(\text{NH}_3)]^+$ a 120 °C por IR y XAS/XES [49].

Además de los complejos Cu- NH_3 formados, existe controversia en cuanto a la reducibilidad del metal en condiciones de reacción, ya que algunos autores observan la reducción del Cu^{2+} en presencia de NH_3 únicamente [45, 49], mientras que otros afirman que es necesaria la presencia de ambos NH_3 y NO [40].

1.3.1.5 DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES Cu-ZEOLITAS EN LA NH₃-SCR-NO_x

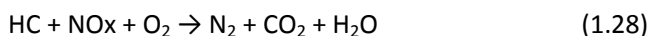
Como se ha explicado en el Cap.1.3.1.1, el catalizador SCR se somete a temperaturas elevadas en presencia de vapor de H₂O en la etapa de regeneración del filtro de partículas en los vehículos diésel, por lo que es imprescindible que el catalizador posea buena estabilidad hidrotermal. De hecho, la excelente estabilidad hidrotermal del catalizador Cu-SSZ-13, en comparación con otras zeolitas como Cu-ZSM-5, Cu-Y, Cu-IM-5, Cu-beta, etc., es lo que ha hecho posible su reciente comercialización.

Existe un elevado número de trabajos dedicados al estudio de la desactivación de los catalizadores Cu-zeolitas. Pero, a pesar de los estudios realizados, todavía hay gran controversia en cuanto a su origen, que se ha atribuido a: i) el colapso de la estructura del material [23, 26, 27]; ii) la formación de CuO por aglomeración del cobre [20, 23-27], iii) la desaluminización de la zeolita [22, 24, 51] con la consecuente pérdida de capacidad de adsorción de amoníaco [24, 52] y de acidez Brønsted [53], iv) la formación de especies tipo Cu-Al inactivas [20, 24, 25, 54, 55] o v) la migración del Cu²⁺ a lugares menos accesibles a los reactantes [27, 56]. Solo parece haber acuerdo en la mayor estabilidad de los catalizadores con menor relación Cu/Al, es decir, menor porcentaje de intercambio [18, 20].

Por otro lado, se ha observado que los catalizadores desactivados por tratamiento hidrotermal presentan, además de una disminución en la actividad catalítica en la reacción SCR, una disminución en la capacidad catalítica de oxidación de NO a NO₂ [24, 26]. El hecho de que el catalizador envejecido se desactive en ambas reacciones (oxidación de NO y SCR), estaría de acuerdo con la propuesta del mecanismo clásico de que la formación de NO₂ es el paso determinante en el proceso SCR (ver Figura 1.9).

1.3.2 HC-SCR-NO_x

Ya desde 1979 se describió el uso de catalizadores Cu-zeolitas para la reducción de NO en atmósfera oxidante con hidrocarburos [57], y desde 1990 hay publicaciones científicas del uso de estos catalizadores en el proceso HC-SCR-NO_x en exceso de O₂ [58]. La reacción general que da lugar a la reducción de los NO_x es:



En este proceso se utilizan también catalizadores tipo zeolitas de tamaño de poro medio, intercambiadas con diversos metales como Cu, Ce o Co [59-63], que en muchos casos presentan poca estabilidad hidrotermal. La aplicación de la zeolita Cu-CHA (de tamaño de poro pequeño), que presenta tan buenos resultados en el proceso NH₃-SCR-NO_x, en la reacción HC-SCR-NO_x está limitado por problemas de difusión del HC (por ejemplo el propano) por los poros de la zeolita, lo que impide que la molécula acceda a los centros activos y por tanto la catálisis.

La desventaja que presenta el proceso HC-SCR-NO_x es la menor conversión de NO_x sobre todo a bajas temperaturas [57], y por ello ha recibido menor atención en los últimos años y ha sido menos desarrollado que el proceso NH₃-SCR-NO_x. Además, el proceso HC-SCR-NO_x no es del todo selectivo puesto que, para obtener valores razonables de conversión, es necesario introducir cantidades de reductor por encima de las estequiométricas [64], ya que los HC se oxidan en presencia de O₂. Sin embargo, tiene la gran ventaja de que el reductor se encuentra presente en los mismos gases de combustión, y por tanto no es necesario introducirlo en el vehículo como ocurre con el amoníaco en el proceso NH₃-SCR-NO_x, que además es más tóxico que los propios NO_x.

En cualquier caso, igual que ocurre con el proceso NH₃-SCR-NO_x, a pesar del elevado número de publicaciones relativas al estudio fundamental de la reacción HC-SCR-NO_x, existe todavía gran debate en cuanto a los centros activos y el mecanismo de reacción.

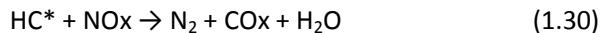
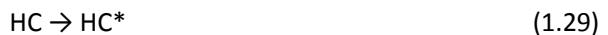
1.3.2.1 SITIOS ACTIVOS EN LA REACCIÓN HC-SCR-NO_x

En los catalizadores Cu-zeolitas el metal es el centro activo, pero a diferencia del proceso NH₃-SCR-NO_x, se han propuesto Cu(I) y Cu(II) como los estados de oxidación activos, y el catión aislado, agregados de cobre o incluso CuO como los sitios activos [65]. Además existe controversia en cuanto a la reducibilidad del metal, ya que algunos autores defienden la importancia del ciclo redox Cu(II)/Cu(I) durante la reacción [66, 67], mientras que otros afirman la estabilidad del Cu(II) en condiciones de reacción [65].

1.3.2.2 MECANISMO DE LA REACCIÓN HC-SCR-NO_x

Hay numerosos mecanismos de reacción propuestos en la literatura, basados principalmente en estudios de FTIR, que además dependen del tipo de hidrocarburo utilizado en cada caso. Pero todos ellos se pueden resumir en tres [65, 68]:

- La reacción comienza con la activación de hidrocarburo a través de la formación de radicales, coque, compuestos oxigenados, etc... que posteriormente interaccionan con el NO para dar lugar a los productos deseados N₂, CO₂ y H₂O a través de diversos intermedios de reacción:



- La reacción se inicia con la activación del NO por oxidación a NO₂ o la formación de nitritos y/o nitratos adsorbidos en la superficie catalítica. A continuación, estas especies NO_x son selectivamente reducidas por el hidrocarburo o alguna especie activada HC* a N₂, con la consecuente formación de CO₂ y H₂O:



- Por último, se propone la adsorción disociativa del NO en un centro reducido (en este caso Cu(I)) que se oxida para dar N₂ y oxígeno adsorbido,

que posteriormente reacciona con el hidrocarburo para dar los productos CO₂ y H₂O reduciéndose de nuevo el centro activo:



Sin embargo, este mecanismo parece poco probable en la reacción llevada a cabo en condiciones oxidantes, es decir, en exceso de O₂.

Dentro de estos mecanismos se han propuesto numerosos intermedios de reacción como son: compuestos tipo nitro o nitroso, nitritos y nitratos, isocianatos, grupos oxima, amoniaco, depósitos carbonosos e hidrocarburos oxigenados [63, 65-71].

1.4 Bibliografía

- [1] S. Roy, M.S. Hegde, G. Madras, *Appl. Energy* 86 (2009) 2283-2297.
- [2] G. Busca, M.A. Larrubia, L. Arrighi, G. Ramis, *Catal. Today* 107-108 (2005) 139-148.
- [3] M. Tayyeb Javed, N. Irfan, B.M. Gibbs, *J. Environ. Manage.* 83 (2007) 251-289.
- [4] <http://www.eea.europa.eu/>.
- [5] <http://www.epa.gov/>.
- [6] J. Jansson, in: I. Nova, E. Tronconi (Eds.), *Urea-SCR Technology for deNOx After Treatment of Diesel Exhausts*, Springer New York, 2014, pp. 65-96.
- [7] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 50 (2008) 492-531.
- [8] P. Forzatti, L. Lietti, I. Nova, E. Tronconi, *Catal. Today* 151 (2010) 202-211.
- [9] L. Lietti, M. Daturi, V. Blasin-Aubé, G. Ghiotti, F. Prinetto, P. Forzatti, *ChemCatChem* 4 (2012) 55-58.
- [10] G. Liu, P.-X. Gao, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 552-568.
- [11] A.E. Palomares, A. Uzcátegui, A. Corma, *Catal. Today* 137 (2008) 261-266.
- [12] L. Gang, *Tesis Doctoral* (2002).
- [13] M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sakai, S. Kagawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 77 (1981) 1629-1638.

- [14] H.-Y. Chen, Q. Sun, B. Wen, Y.-H. Yeom, E. Weitz, W.M.H. Sachtler, *Catal. Today* 96 (2004) 1-10.
- [15] J.M. Fedeyko, B. Chen, H.-Y. Chen, *Catal. Today* 151 (2010) 231-236.
- [16] P.N.R. Vennestrom, *Tesis Doctoral* (2014).
- [17] J.H. Kwak, R.G. Tonkyn, D.H. Kim, J. Szanyi, C.H.F. Peden, *J. Catal.* 275 (2010) 187-190.
- [18] D.W. Fickel, E. D'Addio, J.A. Lauterbach, R.F. Lobo, *Appl. Catal. B* 102 (2011) 441-448.
- [19] U. Deka, A. Juhin, E.A. Eilertsen, H. Emerich, M.A. Green, S.T. Korhonen, B.M. Weckhuysen, A.M. Beale, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 4809-4818.
- [20] Y.J. Kim, J.K. Lee, K.M. Min, S.B. Hong, I.-S. Nam, B.K. Cho, *J. Catal.* 311 (2014) 447-457.
- [21] R. Martínez-Franco, M. Moliner, P. Concepcion, J.R. Thogersen, A. Corma, *J. Catal.* 314 (2014) 73-82.
- [22] J. Wang, Z. Peng, H. Qiao, L. Han, W. Bao, L. Chang, G. Feng, W. Liu, *RSC Adv.* 4 (2014) 42403-42411.
- [23] N. Wilken, R. Nedyalkova, K. Kamasamudram, J. Li, N. Currier, R. Vedaiyan, A. Yezerets, L. Olsson, *Top. Catal.* 56 (2013) 317-322.
- [24] L. Ma, Y. Cheng, G. Cavataio, R.W. McCabe, L. Fu, J. Li, *Chem. Eng. J.* 225 (2013) 323-330.
- [25] J.H. Kwak, D. Tran, S.D. Burton, J. Szanyi, J.H. Lee, C.H.F. Peden, *J. Catal.* 287 (2012) 203-209.
- [26] S.J. Schmieg, S.H. Oh, C.H. Kim, D.B. Brown, J.H. Lee, C.H.F. Peden, D.H. Kim, *Catal. Today* 184 (2012) 252-261.
- [27] J.-H. Park, H.J. Park, J.H. Baik, I.-S. Nam, C.-H. Shin, J.-H. Lee, B.K. Cho, S.H. Oh, *J. Catal.* 240 (2006) 47-57.
- [28] C. Lambert, G. Cavataio, in: I. Nova, E. Tronconi (Eds.), *Urea-SCR Technology for deNOx After Treatment of Diesel Exhausts*, Springer New York, 2014, pp. 659-689.
- [29] T. Johnson, in: I. Nova, E. Tronconi (Eds.), *Urea-SCR Technology for deNOx After Treatment of Diesel Exhausts*, Springer New York, 2014, pp. 3-31.
- [30] A. Corma, *Chem. Rev.* 95 (1995) 559-614.
- [31] G. Sastre, D.W. Lewis, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 6722-6730.
- [32] F. Göltl, R.E. Buló, J. Hafner, P. Sautet, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 2244-2249.

- [33] S.A. Bates, A.A. Verma, C. Paolucci, A.A. Parekh, T. Anggara, A. Yezerets, W.F. Schneider, J.T. Miller, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, *J. Catal.* 312 (2014) 87-97.
- [34] U. Deka, I. Lezcano-Gonzalez, B.M. Weckhuysen, A.M. Beale, *ACS Catal.* 3 (2013) 413-427.
- [35] F. Gao, E.D. Walter, E.M. Karp, J. Luo, R.G. Tonkyn, J.H. Kwak, J. Szanyi, C.H.F. Peden, *J. Catal.* 300 (2013) 20-29.
- [36] J. Xue, X. Wang, G. Qi, J. Wang, M. Shen, W. Li, *J. Catal.* 297 (2013) 56-64.
- [37] S.T. Korhonen, D.W. Fickel, R.F. Lobo, B.M. Weckhuysen, A.M. Beale, *Chem. Commun.* 47 (2011) 800-802.
- [38] J. Szanyi, J.H. Kwak, H. Zhu, C.H.F. Peden, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 2368-2380.
- [39] A.A. Verma, S.A. Bates, T. Anggara, C. Paolucci, A.A. Parekh, K. Kamasamudram, A. Yezerets, J.T. Miller, W.N. Delgass, W.F. Schneider, F.H. Ribeiro, *J. Catal.* 312 (2014) 179-190.
- [40] C. Paolucci, A.A. Verma, S.A. Bates, V.F. Kispersky, J.T. Miller, R. Gounder, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, W.F. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 11828-11833.
- [41] H. Zhu, J.H. Kwak, C.H.F. Peden, J. Szanyi, *Catal. Today* 205 (2013) 16-23.
- [42] J.H. Kwak, J.H. Lee, S.D. Burton, A.S. Lipton, C.H. Peden, J. Szanyi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 9985-9989.
- [43] F. Gao, J. Kwak, J. Szanyi, C.F. Peden, *Top. Catal.* 56 (2013) 1441-1459.
- [44] H. Sjövall, E. Fridell, R. Blint, L. Olsson, *Top. Catal.* 42-43 (2007) 113-117.
- [45] T. Yu, T. Hao, D. Fan, J. Wang, M. Shen, W. Li, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 6565-6575.
- [46] D. Wang, L. Zhang, K. Kamasamudram, W.S. Epling, *ACS Catal.* (2013) 871-881.
- [47] L. Ma, Y. Cheng, G. Cavataio, R.W. McCabe, L. Fu, J. Li, *Appl. Catal. B* 156-157 (2014) 428-437.
- [48] S.A. Bates, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, J.T. Miller, R. Gounder, *J. Catal.* 312 (2014) 26-36.
- [49] F. Giordanino, E. Borfecchia, K.A. Lomachenko, A. Lazzarini, G. Agostini, E. Gallo, A.V. Soldatov, P. Beato, S. Bordiga, C. Lamberti, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1552-1559.
- [50] I. Lezcano-Gonzalez, U. Deka, B. Arstad, A. Van Yperen-De Deyne, K. Hemelsoet, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, B.M. Weckhuysen, A.M. Beale, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 1639-1650.

- [51] Y. Cheng, J. Hoard, C. Lambert, J.H. Kwak, C.H.F. Peden, *Catal. Today* 136 (2008) 34-39.
- [52] N. Wilken, K. Wijayanti, K. Kamasamudram, N.W. Currier, R. Vedaiyan, A. Yezerets, L. Olsson, *Appl. Catal. B* 111-112 (2012) 58-66.
- [53] K. Rahkamaa-Tolonen, T. Maunula, M. Lomma, M. Huuhtanen, R.L. Keiski, *Catal. Today* 100 (2005) 217-222.
- [54] J.Y. Yan, G.D. Lei, W.M.H. Sachtler, H.H. Kung, *J. Catal.* 161 (1996) 43-54.
- [55] P.N.R. Vennestrøm, T.V.W. Janssens, A. Kustov, M. Grill, A. Puig-Molina, L.F. Lundegaard, R.R. Tiruvalam, P. Concepción, A. Corma, *J. Catal.* 309 (2014) 477-490.
- [56] S.A. Gómez, A. Campero, A. Martínez-Hernández, G.A. Fuentes, *Appl. Catal. A* 197 (2000) 157-164.
- [57] S.N. Orlik, *Theor. Exp. Chem.* 37 (2001) 135-162.
- [58] M. Shelef, *Chem. Rev.* 95 (1995) 209-225.
- [59] A.E. Palomares, C. Franch, A. Corma, *Catal. Today* 176 (2011) 239-241.
- [60] U. Kamolphop, S.F.R. Taylor, J.P. Breen, R. Burch, J.J. Delgado, S. Chansai, C. Hardacre, S. Hengrasmee, S.L. James, *ACS Catal.* 1 (2011) 1257-1262.
- [61] B. Moden, J. Donohue, W. Cormier, H.-X. Li, *Top. Catal.* 53 (2010) 1367-1373.
- [62] R. Brosius, J. Martens, *Top. Catal.* 28 (2004) 119-130.
- [63] G. Centi, A. Galli, S. Perathoner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 5129-5140.
- [64] S.-W. Ham, I.-S. Nam, in: J.J. Spivey (Ed.), *Catalysis*, The Royal Society of Chemistry, 2002, pp. 236-271.
- [65] V.A. Matyshak, A.N. Il'ichev, A.A. Ukharsky, V.N. Korchak, *J. Catal.* 171 (1997) 245-254.
- [66] A.V. Kucherov, J.L. Gerlock, H.W. Jen, M. Shelef, *J. Catal.* 152 (1995) 63-69.
- [67] D. J. Liu, H.J. Robota, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 2755-2765.
- [68] V.A. Sadykov, V.V. Lunin, V.A. Matyshak, E.A. Paukshtis, A.Y. Rozovskii, N.N. Bulgakov, J.R.H. Ross, *Kinet. Catal.* 44 (2003) 379-400.
- [69] A. Il'ichev, V. Matyshak, V. Korchak, *Kinet. Catal.* 41 (2000) 402-410.
- [70] J. Wu, S. Larsen, *Catal. Lett.* 70 (2000) 43-50.
- [71] J. Wu, S.C. Larsen, *J. Catal.* 182 (1999) 244-256.

2. Objetivos

El objetivo de la presente tesis es el estudio a nivel fundamental del proceso de Reducción Catalítica Selectiva de NOx (SCR-NOx) utilizando catalizadores basados en zeolitas con cobre (Cu-zeolitas), y amoníaco (NH₃-SCR-NOx) o propano (C₃H₈-SCR-NOx) como reductores. El estudio de la reacción NH₃-SCR-NOx en esta tesis se llevará a cabo utilizando principalmente como catalizadores materiales zeolíticos con estructura tipo chabazita (Cu-CHA) por sus excelentes propiedades catalíticas; mientras que en el estudio de la C₃H₈-SCR-NOx se utilizarán catalizadores Cu-zeolitas con diferentes estructuras y propiedades catalíticas. Los objetivos generales son los siguientes:

- Identificar los centros activos de las Cu-zeolitas en la reacción SCR-NOx. Para ello es necesario conocer el estado de oxidación, coordinación y localización, cuando sea posible, del Cu en las Cu-zeolitas deshidratadas de partida; así como en presencia de los reactantes NO, O₂, H₂O, NH₃ y/o C₃H₈, y en condiciones de reacción SCR *in situ*.
- Detectar intermedios formados en las Cu-zeolitas, y elucidar el mecanismo de las dos reacciones SCR-NOx con amoníaco y propano como reductores. Para ello se realizará un estudio preliminar de la interacción de los catalizadores con los reactantes NO, O₂, H₂O y/o NH₃ o C₃H₈.
- Elucidar el origen de la desactivación de los catalizadores Cu-zeolitas en la reacción NH₃-SCR-NOx, ya que la estabilidad hidrotermal del catalizador SCR es una condición indispensable para su aplicación en el sistema de tratamiento de gases en vehículos diésel. Para ello se estudiará la zeolita Cu-ZSM-5 envejecida por tratamiento hidrotermal, inactiva en la reacción NH₃-SCR-NOx, y los resultados se compararán con los obtenidos en el catalizador original, con objeto de identificar los posibles cambios en la estructura o en la coordinación del metal que expliquen la pérdida de actividad catalítica. También se estudiará la zeolita Cu-CHA sometida a un tratamiento similar que conserva su comportamiento catalítico.

Para alcanzar estos objetivos se utilizarán principalmente las técnicas *in situ* de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR).

3. Procedimiento experimental

3.1. Parte experimental

3.1.1. Preparación de los catalizadores Cu-zeolitas

Los catalizadores utilizados en esta tesis son zeolitas intercambiadas con cobre. Para la preparación de los mismos, primero se llevó a cabo la síntesis de las zeolitas (excepto las zeolitas comerciales) y el posterior intercambio iónico para introducir el Cu(II) en las posiciones de intercambio. Además, también se utilizaron Cu-zeolitas obtenidas mediante síntesis directa, eliminando la etapa del intercambio en la preparación. Finalmente, según proceda, los materiales se sometieron a un tratamiento hidrotermal de envejecimiento para evaluar su estabilidad en condiciones de reacción. Las zeolitas utilizadas en esta tesis, sus correspondientes estructuras y características principales se encuentran recogidos en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Características estructurales de los catalizadores utilizados en esta memoria.

Zeolita	Tipo de estructura	Tamaño de poro (MR)	Tamaño de poro (Å)	Dimensionalidad de los canales*
ZSM-5	MFI	10	5,1-5,5	3D
SSZ-13	CHA	8	3,8	3D
SAPO-34	CHA	8	3,8	3D
TNU-9	TUN	10	5,1-5,5	3D
ITQ-2	MWW	10 y 12	4,1-5,1	2D
Y	FAU	12	7,4	3D

* Excepto la ITQ-2 todas las zeolitas tienen los canales interconectados en las 3D.

3.1.1.1. *Reactivos*

- Acetato de cobre monohidratado (98%, Aldrich)
- Isopropóxido de aluminio (Aldrich)
- Tetraetilortosilicato (Aldrich)
- Hidrocloruro de adamantamina
- Sulfato de cobre (II) (98%, Aldrich)
- Tetraetilenopentamina (99%, Aldrich)
- Hidróxido de tetraetilamonio
- Ludox AS40 (40%, Aldrich)
- Hidróxido de aluminio (66%, Sigma-Aldrich)
- Dietilamonio (99%, Aldrich)
- Nitrato sódico (99%)

3.1.1.2. *Síntesis*

Las siguientes Cu-zeolitas se prepararon por síntesis directa:

- El catalizador *Cu-SSZ-13* se preparó por síntesis directa (one-pot) utilizando el TMAOH como agente director de estructura en cooperación con el complejo de Cu-TEPA (formado a partir de la mezcla de CuSO_4 y tetraetilenopentamina en disolución acuosa) siguiendo el método descrito anteriormente [1]. La composición del gel de síntesis fue:

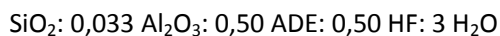
SiO_2 : 0,033 Al_2O_3 : 0,2 NaOH: 0,1 Cu-TEPA: 0,1 TMAOH: 20 H_2O

- El catalizador *Cu-SAPO-34* se preparó por síntesis directa (one-pot) utilizando el mismo complejo Cu-TEPA que en la síntesis del catalizador Cu-SSZ-13 como agente director de estructura, en cooperación con la dietilamina (DEA), siguiendo el método descrito anteriormente [2]. La composición del gel de síntesis fue:

Al_2O_3 : 0,8 P_2O_4 : 0,72 SiO_2 : 0,36 Cu-TEPA: 1,44 DEA: 36 H_2O

A continuación se enumeran los materiales utilizados para la preparación de las Cu-zeolitas por posterior intercambio iónico, indicando la procedencia de los mismos o el método de síntesis utilizado:

- La zeolita NH_4^+ -ZSM-5 (TZP-302), de relación Si/Al = 14, es una muestra comercial de Clariant.
- La zeolita SSZ-13 se sintetizó en medio fluorhídrico, siguiendo el método descrito anteriormente en la bibliografía [3, 4]. La composición del gel de partida fue:



Como fuente de aluminio se utilizó isopropóxido de aluminio y tetraetilortosilicato como fuente de silicio en el gel de síntesis. El agente director de estructura (ADE) utilizado es el hidróxido de N,N,N-trimetiladamantamonio (TMAdaOH, compuesto **4** en la Figura 3.1), que se sintetizó a partir del compuesto comercial hidrocloreuro de adamantamina siguiendo la ruta sintética esquematizada en la Figura 3.1.

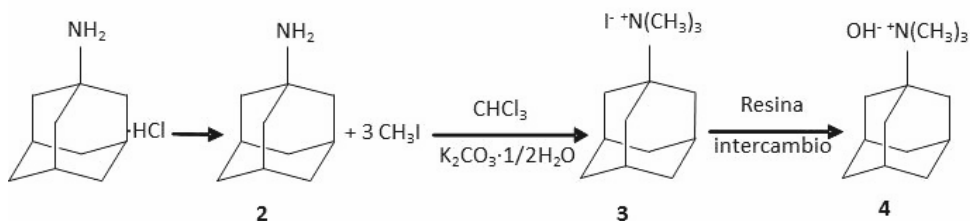


Figura 3.1. Etapas sintéticas para la obtención del agente director de estructura TMAdaOH.

- El silicoaluminofosfato *SAPO-34* se obtuvo mediante síntesis hidrotermal en estático a 180 °C partiendo de un gel de composición:



Como fuente de aluminio se utilizó isopropóxido de aluminio, como fuente de silicio LUDOX AS-30, y ácido fosfórico como fuente de fósforo, también usado para acidificar el medio de síntesis. El agente director de estructura utilizado en este caso es el hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), disponible comercialmente.

La disolución de ácido fosfórico se añadió gota a gota durante 90 minutos, para obtener en el sólido final un tamaño de cristal medio de 0,3 μm .

- La zeolita *TNU-9* se sintetizó utilizando 1,4-MPB (1,4-bis-(N-metilpirrolidinio)-butano) como agente director de estructura (ADE) siguiendo el procedimiento descrito anteriormente [5, 6] y utilizando la siguiente composición del gel de partida:



- La zeolita deslaminada *ITQ-2* se preparó hinchando el precursor MCM-22 con una disolución acuosa de bromuro de hexadeciltrimetilamonio e hidróxido de tetrapropilamonio, y posteriormente separando las láminas de *ITQ-2* en un baño de ultrasonidos siguiendo el método descrito anteriormente en la bibliografía [7, 8].
- La zeolita *Y* (CBV-720), de relación Si/Al = 15, es una muestra comercial producida por Zeolysts International.

Finalmente todas las zeolitas sintetizadas se calcinaron en aire siguiendo la rampa de temperaturas que aparece esquematizada en la Figura 3.2.

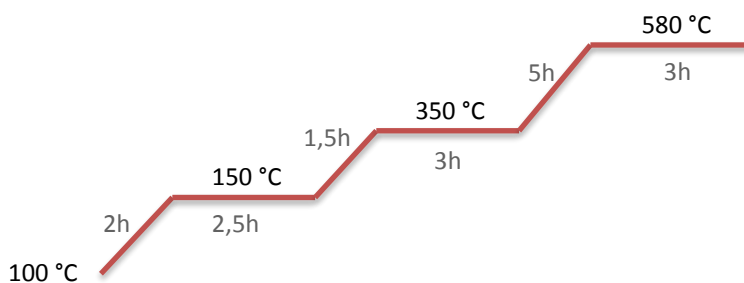


Figura 3.2. Rampa de temperaturas utilizada para la calcinación de los materiales tras la síntesis.

3.1.1.3. Intercambio iónico

La inserción del metal de transición, en este caso el cobre, en la estructura del catalizador se realizó mediante el método del intercambio iónico, empleando dos procedimientos distintos según los materiales de partida:

- **Método 1:** Antes del intercambio, las zeolitas calcinadas se lavan con una disolución 0,04 M de NaNO_3 para obtener la forma sódica y de esta manera facilitar el intercambio iónico. A continuación, se disuelve la cantidad deseada de acetato de cobre (II) en agua destilada, y se añade la zeolita manteniendo una relación sólido/líquido de 1/100 en peso. La mezcla obtenida se agita a 25 °C durante 24h, y transcurrido ese tiempo se ajusta el pH ácido resultante (pH \approx 4) a pH 6,5 añadiendo unas gotas de una disolución de amoníaco 3 M. Seguidamente se filtra la disolución lavando el sólido con abundante agua destilada y se seca en la estufa a 100 °C. Por último se procede a la calcinación en aire de la muestra según la rampa de temperaturas de la Figura 3.3.

Este método de intercambio se ha aplicado para la obtención de los catalizadores: Cu-Y, Cu-ITQ-2 y Cu-TNU-9.

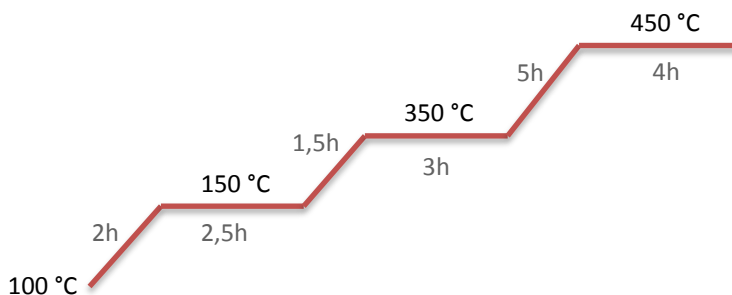


Figura 3.3. Rampa de temperaturas utilizada para la calcinación tras el primer método de intercambio.

- **Método 2:** Se añade la zeolita a una disolución poco concentrada (3 – 10 mM) de acetato de cobre (II) manteniendo una relación sólido/líquido de 1/250 en peso, y la mezcla se agita durante 24h a 25 °C. Transcurrido ese tiempo se procede a la filtración de la disolución con abundante agua destilada, se seca en la estufa a 100 °C y se calcina según la rampa de temperaturas recogida en la Figura 3.4. Este método de intercambio ha sido aplicado para la obtención de las zeolitas: Cu-ZSM-5 y Cu-SSZ-13-int.

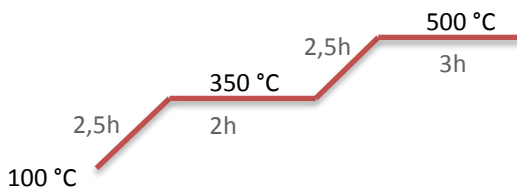


Figura 3.4. Rampa de temperaturas utilizada para la calcinación tras el segundo método de intercambio.

La principal diferencia entre los dos métodos de intercambio iónico que se acaban de describir radica en el ajuste del pH. Es bien sabido que el Cu^{2+} en disolución acuosa precipita en forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a $\text{pH} \geq 6$ [9], por tanto llevando a cabo el método 1, donde el pH se ajusta a 6,5 tras el intercambio, tendrá lugar la formación del hidróxido de cobre (II), que favorecerá la formación de clústers de CuO tras la calcinación.

3.1.1.4. Envejecimiento por tratamiento hidrotermal

El envejecimiento de los catalizadores sintetizados se lleva a cabo mediante tratamiento hidrotermal aplicando la rampa de temperaturas que aparece en la Figura 3.5, e introduciendo un flujo de agua de 2,2 ml/min con la ayuda de una bomba perfusora. Este tratamiento permite valorar la estabilidad hidrotermal del catalizador SCR, que debe resistir temperaturas de hasta 700 °C durante la regeneración del filtro de partículas diésel, en presencia de vapor de agua y los demás gases de combustión. El catalizador sometido a este método de envejecimiento equivaldría a un catalizador que ha sido utilizado en un motor diésel de combustión interna durante aproximadamente 200.000 Km [10].

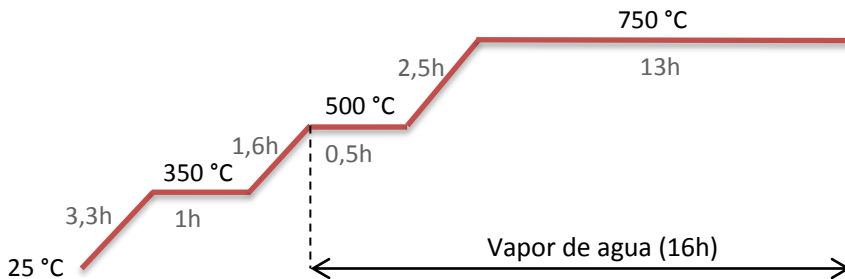


Figura 3.5. Rampa de temperaturas en aire y vapor de agua utilizada para el tratamiento hidrotermal de envejecimiento de los catalizadores.

3.1.2. Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo en un reactor continuo de lecho fijo y a presión próxima a la atmosférica. El reactor es tubular de cuarzo y tiene unas dimensiones de 53 cm de longitud y 22 cm de diámetro externo. En su interior lleva soldada una placa de cuarzo poroso que soporta el catalizador. Además tiene un tubo concéntrico que se extiende hasta la placa porosa, en el que se aloja un termopar tipo K de cromel-alumel de 25 mm de longitud y 0,5 mm de diámetro, el cual permite medir la temperatura del lecho catalítico mediante un multivoltímetro digital y de este modo controlar la temperatura de reacción. El reactor se encuentra alojado en el interior de un horno de calefacción de tipo convencional con una zona de calentamiento y se controla con un regulador proporcional-diferencial-integral.

El funcionamiento del equipo de reacción completo es el siguiente: los gases se alimentan al sistema de reacción a través de válvulas todo-nada y su caudal se regula mediante un sistema de control de flujo formado por cinco caudalímetros. Después de mezclarse todos los gases, pasan a través de una llave de tres vías, que permite llevar el flujo al reactor o directamente al sistema de análisis. En algunos experimentos se requiere que los gases se saturen de vapor de agua. En este caso se hace pasar el flujo de gas por un burbujeador lleno de agua. Para evitar un mal funcionamiento del sistema de análisis, la corriente de gases a la salida del reactor pasa a través de un desecador de cloruro cálcico para eliminar el agua formada en la reacción, y a continuación se dirige al analizador.

Se han realizado varios tipos de pruebas catalíticas, cada una de ellas se ha llevado a cabo a diferentes temperaturas de reacción y con diferentes gases. Las reacciones estudiadas son:

OXIDACIÓN DE PROPANO

Para simular las condiciones de los experimentos de caracterización, se introdujeron en el reactor 66,7 mg del catalizador en partículas de un tamaño 0,25 – 0,42 mm que se activaron a 500 °C en flujo de N₂ durante 30 min. Se escogió la temperatura de reacción (350 °C) y se hizo pasar por el catalizador una mezcla de gases con un flujo de 500 ml/min compuesto por 0,33% C₃H₈, 6,9% O₂ y N₂ como gas de balance. La reacción se sigue por el CO₂ formado, que se analiza con un detector de infrarrojo no-dispersivo Servomex 4900.3.

C₃H₈-SCR-NO_x

Para estudiar esta reacción se introdujeron en el reactor 500 mg del catalizador en partículas de un tamaño 0,25 – 0,42 mm y se activaron a 500 °C en flujo de N₂ durante 30 min. Se escogió la temperatura de reacción (250, 300, 350, 400 y 450 °C) y se hizo pasar por el catalizador una mezcla de gases con un flujo de 900 ml/min compuesto por 500 ppm de NO, 835 ppm de C₃H₈, 12% O₂ y N₂ como gas de balance. Para el análisis de los óxidos de nitrógeno se ha utilizado un detector de quimioluminiscencia, modelo Eco Physiscs 62c.

NH₃-SCR-NO_x

Para estudiar esta reacción se introdujeron en el reactor 20 mg del catalizador en partículas de un tamaño 0,15–0,30 mm y se pre-trató en la mezcla de reacción formada por 500 ppm NO, 530 ppm NH₃, 10 % O₂ y 5 % H₂O a 550 °C durante 1h. A continuación el catalizador se enfría por pasos en la misma mezcla de reacción hasta llegar a 170 °C, y la conversión en estado estacionario y la selectividad fueron medidas en cada paso a las temperaturas elegidas (170, 210, 250, 300, 350, 400, 450, 500 y 550 °C). El flujo total de los gases es de 300 mL/min, para lo que se utiliza N₂ como gas de balance. La composición de los gases de salida se analiza con un analizador FTIR Gasmeter CX4000.

3.1.3. Técnicas de caracterización

3.1.3.1. *Análisis Químico*

El análisis químico de los materiales utilizados en este estudio se llevó a cabo mediante Análisis Químico por Plasma de Acoplamiento Inductivo acoplado a un Espectroscopio Óptico de Emisión (ICP-OES). Para la determinación del contenido en silicio, aluminio, fósforo y cobre de los materiales en estudio se utilizó un equipo Varian 715-ES. Unos 30 mg de las muestras sólidas en polvo se disgregaron en una disolución $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HCl}$ de proporciones volumétricas 1:1:3. En todos los casos, la recta de calibrado, realizada utilizando disoluciones estándar (Aldrich), se adecuó a la concentración prevista del analito.

3.1.3.2. *Análisis Elemental*

La técnica de microcombustión es la más comúnmente utilizada para la determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. La muestra previamente pesada se introduce en el analizador y se desgasifica, para posteriormente llevar a cabo la combustión en flujo de oxígeno puro a 1020 °C. La detección y cuantificación de los gases de combustión se realiza mediante cromatografía de gases.

El contenido en nitrógeno de las muestras utilizadas en este trabajo se determinó en un analizador elemental Euro EA3000 de Eurovector.

3.1.3.3. *Adsorción de nitrógeno*

Las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a la temperatura del N_2 líquido (77K) se utilizan para determinar el área específica, el volumen y la distribución del tamaño de poro de materiales porosos.

En este trabajo, las isotermas de N_2 se registraron a 77K en un equipo Micrometrics ASAP 2420. Unos 150 mg de muestra se pre-tratan a 400 °C y vacío durante 12h antes de realizar la medida. A partir de las isotermas, la superficie específica se calculó utilizando el modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) [11]. El área y el

volumen de poro se determinaron utilizando el método de la curva t a partir del modelo desarrollado por Harkins y Jura [12].

3.1.3.4. Difracción de Rayos X en polvo (DRX)

La difracción de Rayos X (DRX) por el método del polvo cristalino es una técnica utilizada para determinar la identidad, grado de pureza y cristalinidad de muestras sólidas, ya que cada fase cristalina presenta un diagrama de difracción característico.

Las medidas se adquirieron a temperatura ambiente, en un difractómetro PANalytical CUBIX y empleando radiación monocromática, correspondiente a la radiación α del Cu.

3.1.3.5. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia de IR es una técnica muy aplicada a la caracterización de catalizadores sólidos, así como al estudio de reacciones *in situ*. En el caso de materiales zeolíticos, la región medida del espectro ($4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$) se puede dividir en tres zonas según el tipo de información que aporta:

- $250 - 1300\text{ cm}^{-1}$: En esta región del espectro aparecen bandas asociadas a las vibraciones de red, por lo que aporta información estructural del material.
- $1300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$: En esta zona se observan las bandas correspondientes a vibraciones de deformación y de tensión de enlace de moléculas orgánicas adsorbidas en los materiales. Se amplía hasta 3400 cm^{-1} si consideramos la vibración de los enlaces N-H. Por otro lado, en esta región también se observan bandas de tensión de enlace de moléculas inorgánicas pequeñas (CO, H₂O, N₂O, CO₂, etc.).
- $2500 - 4000\text{ cm}^{-1}$: En esta región aparecen las bandas de tensión del enlace O-H de los grupos hidroxilos de las zeolitas (silanoles, acidez Brønsted).

Los espectros de IR de esta memoria se registraron con un espectrómetro Bruker Tensor 27 (equipado con un detector MCT) con una resolución espectral de 2 cm^{-1} . Los catalizadores Cu-zeolitas se compactaron en pastillas finas de $5 - 10\text{ mg/cm}^2$ y se pre-trataron en una celda de IR a 500°C en vacío durante 1h, y seguidamente se llevó a cabo la adsorción de propano y/o oxígeno a temperatura ambiente. Además en algunos experimentos se utilizó el monóxido de carbono (PRAXAIR 9.5) como molécula sonda.

3.1.3.6. Desorción de amoníaco a temperatura programada (NH_3 -TPD)

La Desorción a Temperatura Programada (TPD, del acrónimo inglés *Temperature Programmed Desorption*) de una molécula básica como el amoníaco es uno de los métodos más comúnmente utilizados para el estudio de la acidez superficial de sólidos. En el presente trabajo se utiliza además como técnica complementaria para el estudio de la interacción de los catalizadores con el amoníaco como reactivo de la reacción en estudio NH_3 -SCR- NO_x .

Los experimentos de NH_3 -TPD se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics AutoChem 2, utilizando unos 150 mg de catalizador. Las muestras se trataron previamente en flujo de O_2 a 450°C durante 30 minutos, seguido de flujo de Ar durante 15 minutos y flujo de He durante 5 minutos más a la misma temperatura. A continuación, se introduce el NH_3 en pulsos a 100°C hasta alcanzar el equilibrio. Posteriormente se procede con la desorción programada en flujo de He y con una rampa de calentamiento de 10°C/min . La desorción de amoníaco se monitoriza mediante un detector de conductividad térmica (TCD) y un espectrómetro de masas simultáneamente.

3.1.3.7. Reducción a temperatura programada (TPR- H_2)

La Reducción a Temperatura Programada (TPR, del acrónimo inglés *Temperature Programmed Reduction*) es una técnica que suele emplearse para el estudio de la reducibilidad de cationes metálicos y óxidos metálicos. Consiste en la reducción del metal o metales presentes en la muestra mediante el paso de un flujo constante de

un reductor (en este caso H_2) a temperaturas crecientes. Cuando el metal se reduce se produce un consumo de H_2 , que se cuantifica mediante un detector de conductividad térmica (TCD). Previamente se realiza un calibrado utilizando el óxido metálico de referencia (en este caso CuO).

En este trabajo los TPR- H_2 se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics AutoChem 2920. Aproximadamente 50 mg de muestra se trata previamente a 25 °C en flujo de Ar durante 30 minutos. Pasado ese tiempo, se introduce un flujo de 50 ml/min de H_2 al 10% en Ar, y se incrementa la temperatura con una rampa de 10 °C/min.

3.1.4. Caracterización de los catalizadores preparados

La Tabla 3.2 muestra los resultados del análisis químico para cada una de las muestras preparadas. Como se puede observar la relación Si/Al y Cu/Al es muy similar en todos los casos. En el caso del silicoaluminofosfato Cu-SAPO34, el número de centros de intercambio iónico presentes en el material viene dado por la relación (P+Al)/Si, que está en el mismo rango de los aluminosilicatos estudiados en esta memoria, mientras que el grado de intercambio es 100 %, también similar a los casos anteriores.

La Figura 3.6 muestra los difractogramas de Rayos X de los materiales calcinados utilizados como catalizadores en esta tesis. El difractograma de la zeolita Cu-ZSM-5 es característico de la estructura tipo MFI de fase ortorrómbica. Los difractogramas de las zeolitas Cu-SSZ-13-int, Cu-SSZ-13 y Cu-SAPO-34 son similares y característicos de la estructura tipo chabazita (CHA). Análogamente, los difractogramas obtenidos para la Cu-TNU-9 y Cu-Y son los correspondientes a las estructuras zeolíticas tipo TUN y FAU, respectivamente [13]. Por otro lado, el difractograma del catalizador Cu-ITQ-2 es característico de este material deslaminado [14, 15].

Tabla 3.2. Composición química de los catalizadores utilizados en esta tesis (ver Cap.1.3.1.2).

Material	Si/Al o (P+Al)/Si*	Cu/Al o Cu/Si*	% peso de Cu	% intercambio
Cu-ZSM-5 ^a	10,5	0,48	3,96	96
Cu-SSZ-13-int ^a	12,7	0,46	3,10	92
Cu-SSZ-13 ^b	8,8	0,58	4,99	116
Cu-SAPO-34 ^b	8,1*	0,5*	3,9	100
Cu-TNU-9 ^c	13,9	0,56	3,48	112
Cu-ITQ-2 ^c	19,8	0,62	2,74	123
Cu-Y ^c	11,3	0,47	3,29	94

*Relaciones molares del silicoaluminofosfato dadas como se indica en la primera fila.

^a Materiales preparados mediante el método de intercambio 2

^b Materiales preparados por síntesis directa

^c Materiales preparados mediante el método de intercambio 1

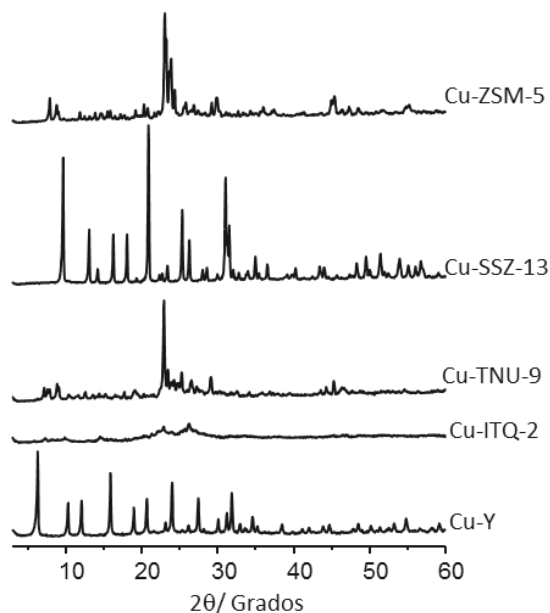


Figura 3.6. Difractogramas de Rayos X de los sólidos utilizados como catalizadores en esta tesis.

3.2. Fundamentos teóricos y metodología

3.2.1. RMN de sólidos

La resonancia magnética nuclear con giro al ángulo mágico o MAS RMN (MAS: acrónimo del inglés *Magic Angle Spinning*) es una técnica muy potente para el estudio cualitativo y cuantitativo de muestras sólidas, así como de especies adsorbidas en los mismos. Esta espectroscopia es una herramienta fundamental en este trabajo, junto con el EPR, por lo que se van a describir brevemente algunos conceptos importantes para la interpretación de los resultados.

La principal diferencia entre la RMN de líquidos y de sólidos se encuentra en la anchura de las señales de los segundos, debido a las interacciones anisótropas, que se promedian en los líquidos por la alta movilidad térmica de las moléculas. No obstante, estas interacciones anisótropas, aunque presentan desventajas, también contienen información estructural y dinámica valiosa. A continuación se describen muy brevemente las interacciones anisótropas [16, 17]:

- Acoplamiento dipolar: proviene de la interacción a través del espacio (distancias menores de 10 Å) entre los momentos de espín nuclear de dos átomos cercanos, es directamente proporcional a las constantes giromagnéticas de ambos núcleos y su magnitud dependerá de manera inversa del cubo de la distancia entre ambos (r^3). Según la naturaleza de los átomos esta interacción se subdivide en:
 - Acoplamiento dipolar heteronuclear: Cuando los átomos que interactúan son de distinta naturaleza, por ejemplo ^{13}C y ^1H . Este efecto se puede eliminar aplicando desacoplamiento de espín y MAS (ver más abajo).
 - Acoplamiento dipolar homonuclear: Cuando los átomos que interactúan son iguales. Este efecto puede ser eliminado fácilmente para núcleos como ^{13}C y ^{15}N mediante MAS. Sin

embargo, el acoplamiento ^1H - ^1H es más difícil de eliminar debido a la alta relación giromagnética del ^1H y a su elevada abundancia natural.

- Anisotropía del desplazamiento químico: el desplazamiento químico depende de la orientación de la molécula donde se encuentra el núcleo respecto al campo magnético externo. Este efecto se puede eliminar mediante MAS.
- Interacciones cuadrupolares: se dan en núcleos cuadrupolares, es decir con $I > 1/2$, debido a la asimetría de la distribución espacial de la carga nuclear. El acoplamiento cuadrupolar puede tener gran efecto sobre el espectro observado. Las interacciones cuadrupolares de primer orden pueden ser eliminadas por MAS, mientras que para eliminar las interacciones de segundo orden es necesario recurrir a técnicas más complicadas.

Con el fin de eliminar en la medida de lo posible estas interacciones anisótropas en los espectros de RMN de sólidos, existen dos procedimientos utilizados muy frecuentemente:

- Giro al ángulo mágico: o MAS se aplica rutinariamente en la mayoría de los experimentos de RMN de sólidos, y su principal objetivo es eliminar la anisotropía de desplazamiento químico y reducir las interacciones dipolares, así como estrechar las líneas de los núcleos cuadrupolares. Consiste en girar la muestra sólida a alta velocidad (del orden de kHz) alrededor de un eje que forma un ángulo (mágico) de $54,7^\circ$ con la dirección principal del campo magnético externo.
- Desacoplamiento dipolar heteronuclear: (normalmente desacoplamiento de ^1H) utilizado para eliminar el acoplamiento dipolar, aunque también suprime el acoplamiento escalar J (proveniente de la interacción entre espines nucleares de núcleos conectados entre sí a través de un enlace químico), fenómeno también presente en la espectroscopia de RMN de líquidos. El

procedimiento consiste en irradiar continuamente a la frecuencia del protón durante el tiempo de adquisición de la FID (acrónimo del inglés *Free Induction Decay*) del núcleo que se esté midiendo. Durante el desacoplamiento se produce la rotación del espín nuclear del protón entre sus estados “espín up” y “espín down”, y se consigue promediar el momento magnético del protón a cero y por tanto también los acoplamientos dipolar y escalar.

3.2.1.1. Experimentos y secuencias de pulsos

Pulso simple

En la Figura 3.7 se presenta el esquema de la secuencia de un pulso simple. Consiste en la aplicación de un pulso de radiofrecuencia característica del núcleo de medida al sistema en equilibrio. La duración del pulso (τ) se calibra para una potencia de radiofrecuencia dada, para girar la magnetización nuclear el ángulo deseado en torno a uno de los ejes principales del plano x-y (normalmente 90°). A continuación se adquiere la FID, que es la desaparición de la señal en función del tiempo, que mediante la transformada de Fourier produce el espectro en función de frecuencias. Finalmente, se espera un tiempo (d_1) para que el sistema se relaje de nuevo, es decir, para que la magnetización vuelva al equilibrio al eje z en la dirección del campo magnético externo (B_0), y se aplica un nuevo pulso.

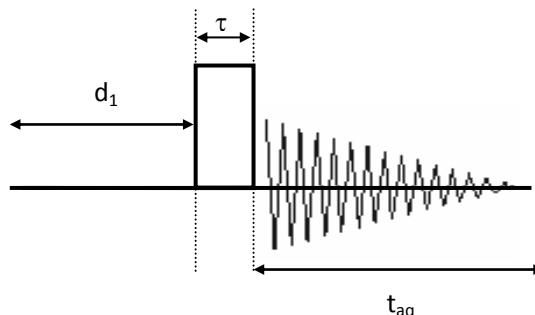


Figura 3.7. Esquema de una secuencia de pulso simple.

Polarización cruzada (PC)

El experimento de polarización cruzada consiste en transferir la magnetización desde un núcleo abundante y de constante giromagnética alta (normalmente ^1H) a un heteronúcleo menos abundante y de menor constante giromagnética (^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si), lo que produce un incremento considerable de la sensibilidad del heteronúcleo y permite obtener espectros con mejor relación señal/ruido. Además en condiciones de polarización cruzada, el tiempo entre aplicación de pulsos viene dado por el tiempo de relajación del ^1H o el núcleo que transfiere la magnetización, que normalmente es más corto que el de los heteronúcleos menos abundantes, y por tanto disminuye además el tiempo de medida.

Por otro lado, cuando se lleva a cabo un experimento de polarización cruzada es necesario tener en cuenta que, en general, no existe una relación directa entre la intensidad de la señal y la abundancia de las especies correspondientes en la muestra. Esto es debido a la dependencia de la intensidad de señal con:

- La distancia del heteronúcleo al ^1H : cuanto menor sea la distancia, mayor interacción dipolar heteronuclear y por tanto mayor transferencia de la magnetización y mayor intensidad de la señal (para un mismo tiempo de contacto). Si el núcleo no tuviera protones en su entorno, no aparecerá señal en el espectro.
- Movilidad de las moléculas involucradas: Las especies muy móviles promedian la interacción dipolar y por tanto no se observa señal en el espectro de polarización cruzada.

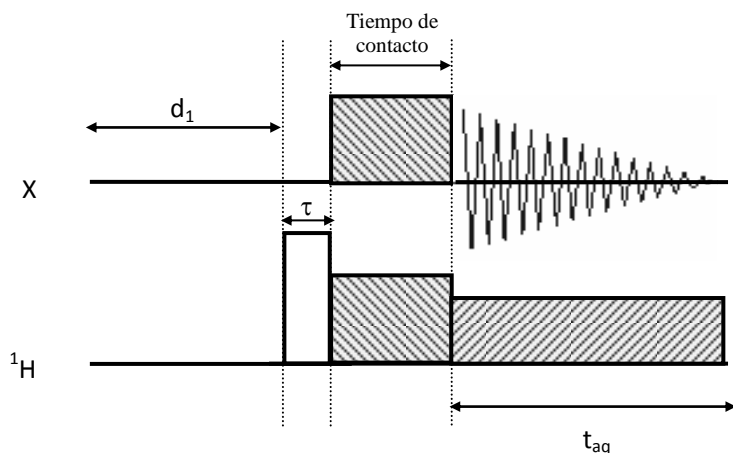


Figura 3.8. Esquema de la secuencia de pulso de polarización cruzada.

La secuencia de pulsos de polarización cruzada se encuentra esquematizada en la Figura 3.8. Primero se aplica un pulso de 90° en el canal del ^1H , y se mantiene la radiofrecuencia durante el tiempo de contacto (t_c), mientras que simultáneamente se aplica un pulso en la frecuencia del heteroátomo de manera que se cumpla la condición de Hartmann-Hahn [18], para la cual las magnetizaciones de ambos espines precesan a la misma frecuencia y por tanto se produce la transferencia de la magnetización. Finalmente se adquiere la FID con desacoplamiento del protón, para lo cual se mantiene la irradiación a la frecuencia del mismo, como aparece esquematizado en la Figura 3.8.

Experimento de correlación heteronuclear (HETCOR)

El experimento HETCOR se podría definir como un experimento de polarización cruzada en dos dimensiones, de manera que permite distinguir cuáles de los ^1H (núcleo abundante) presentes en una molécula transfieren su magnetización a una determinada señal del núcleo X menos abundante en el espectro de polarización cruzada (para el ejemplo de un experimento $^1\text{H} \rightarrow \text{X}$ HETCOR).

Capítulo 3. Procedimiento experimental

En general, un experimento de RMN de dos dimensiones consta de cuatro etapas fundamentales (ver Figura 3.9), que en un experimento HETCOR corresponden a:

- Preparación: la aplicación del pulso de 90° al núcleo abundante del que se quiere transferir la magnetización, en nuestro caso ^1H .
- Desarrollo: el tiempo d_0 durante el cual se produce la evolución de la magnetización del ^1H .
- Mezclado: corresponde con el tiempo de contacto, donde se transfiere la magnetización al heteroátomo, de la misma manera que en el experimento de polarización cruzada de 1D.
- Detección: se adquiere la FID, normalmente con desacoplamiento de protón.

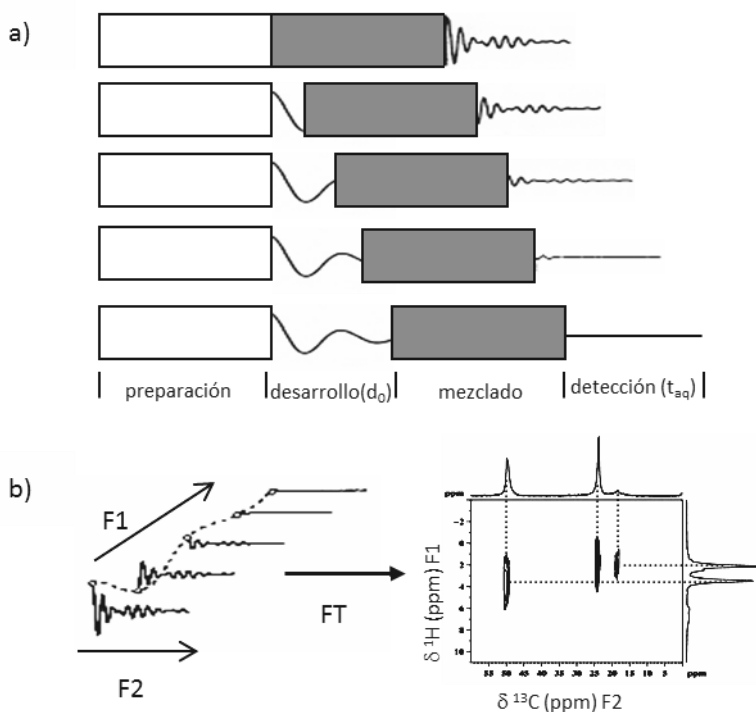


Figura 3.9. a) Etapas de la adquisición de un espectro en 2D. b) Evolución de las FID's adquiridas en la dimensión directa F2, moduladas en función del tiempo t_1 y generación indirecta de la FID en la dimensión F1.

El experimento 2D consiste en la medida de un espectro del núcleo correspondiente, en este caso ^{15}N (dimensión F2), como si se tratara de un experimento 1D y se registran una serie de espectros variando el tiempo d_0 , lo que permite obtener una nueva FID (dimensión F1), de manera que tenemos FID's en las dos dimensiones. La aplicación de la transformada de Fourier a la FID's obtenidas de forma directa, seguida de la transformada de Fourier de las FID's obtenidas de forma indirecta, nos permite obtener un espectro bidimensional en el cual el espectro detectado indirectamente (F1) está correlacionado con el espectro detectado directamente (F2), es decir, el espectro generado contiene picos que correlacionan señales de los espectros de la dimensión F2 (^{15}N) y F1 (^1H).

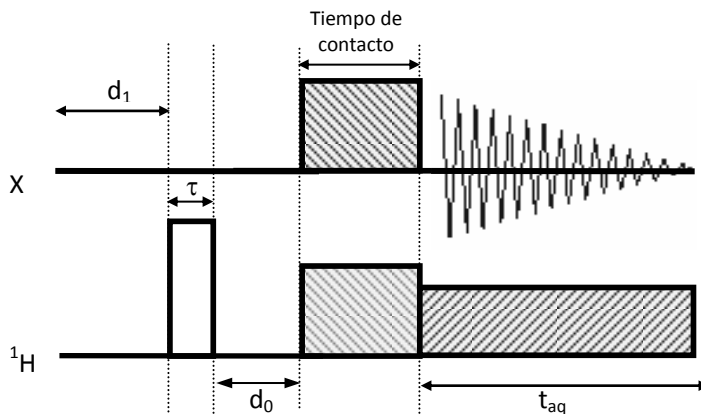


Figura 3.10. Esquema de la secuencia de pulso HETCOR.

La secuencia de pulsos utilizada en los experimentos HETCOR se encuentra esquematizada en la Figura 3.10.

3.2.1.2. Parámetros de adquisición de espectros

Las medidas de RMN de sólidos de esta tesis se han realizado en un espectrómetro Bruker AV 400. Las propiedades de los núcleos estudiados se recogen en la Tabla 3.3. Se utilizó una sonda Bruker BL-7 mm para registrar los espectros de ^{29}Si , así como para el estudio de los núcleos ^{13}C , ^{15}N y ^1H en los experimentos *in situ*. Para los restantes experimentos de ^{15}N , ^{27}Al , ^{31}P y ^1H se utilizó una sonda Bruker BL-4 mm. En todos los casos se usaron rotores de zircona.

Tabla 3.3. Parámetros de RMN de los núcleos tratados en esta memoria.

Núcleo	I	Frecuencia a $B_0=9,4\text{T}$ (MHz)	Abundancia natural (%)	Sensibilidad molar ^a relativa al ^1H	Sensibilidad absoluta ^b
^{27}Al	5/2	104,2	100	$2,1 \cdot 10^{-2}$	21
^{13}C	1/2	100,6	1,1	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$
^1H	1/2	399,9	100	1	100
^{15}N	1/2	40,5	0,4	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$4,16 \cdot 10^{-4}$
^{31}P	1/2	161,4	100	$6,63 \cdot 10^{-2}$	6,63
^{29}Si	1/2	79,4	4,7	$7,86 \cdot 10^{-3}$	$3,69 \cdot 10^{-2}$

^a Proporcional a $\gamma^3/(I+1)$

^b Producto de la sensibilidad relativa y la abundancia natural

Las condiciones de adquisición de espectros de pulso simple se encuentran recogidas en la Tabla 3.4, y para los de polarización cruzada en la Tabla 3.5. Las condiciones de los experimentos de polarización cruzada se optimizaron para cumplir la condición de Hartman-Hahn, utilizando las sustancias patrón indicadas en la Tabla. En estos experimentos el tiempo entre pulsos viene determinado por el tiempo de relajación del ^1H . Con el fin de obtener una mayor transferencia de la magnetización del ^1H al ^{13}C , ^{15}N o ^{29}Si , se optimizó el tiempo de contacto sobre cada muestra.

Excepto los de ^{27}Al , los espectros que se presentan en esta tesis se adquirieron con desacoplamiento de protón, excepto que se indique lo contrario. En todos los casos, la potencia de desacoplamiento se estimó midiendo el pulso de 90° del ^1H (Pot. desacoplamiento (Hz) = 250/pulso 90° en μs).

Tabla 3.4. Condiciones de adquisición de espectros de pulso simple con o sin desacoplamiento de protón.

Núcleo	I	Duración pulso (μs)	Áng. pulso	Pot. Desacopl (kHz)	Tiempo entre pulsos (s)	Referencia δ	Vel. giro (KHz)	δ (ppm)
$^{27}\text{Al}^b$	5/2	1,1	$\pi/12$	-	1	Caolín	10	1,15
$^{13}\text{C}^c$	1/2	5	$\pi/2$	50	1-15 ^a	Adamantano	5	38,3 ^e
$^1\text{H}^{b,c}$	1/2	5	$\pi/2$	-	3-20 ^a	H_2O	10 ^b , 5 ^c	4,7
$^{15}\text{N}^{b,c}$	1/2	7 ^b , 10 ^c	$\pi/2$	55	3-20 ^a	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5	-355,6 ^d
$^{31}\text{P}^b$	1/2	4	$\pi/2$	50	20	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	10	1,43 ^f
$^{29}\text{Si}^c$	1/2	4	$\pi/3$	50	3-180 ^a	TMS	5	0

^a Se estimaron sobre las propias muestras

^b Sonda 4mm

^c Sonda 7mm

^d Centro del doblete referenciado a CH_3NO_2 , 0 ppm Referido a CH_3NO_2 , 0 ppm.

^e Corresponde al pico más intenso del espectro

^f Pico referenciado a H_3PO_4 , 0 ppm

Tabla 3.5. Condiciones de adquisición de espectros de polarización cruzada.

Exp.	Pulso ^1H $\pi/2$ (μs)	Tiempo contacto (ms)	Pot. desacoplamiento (kHz)	Patrón	Vel. giro (KHz)
^1H a $^{13}\text{C}^b$	5	1	50	Adamantano	5
^1H a $^{15}\text{N}^{a,b}$	5 ^a , 4,5 ^b	1, 5	50 ^a , 55 ^b	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^d$	10 ^a , 5 ^b
^1H a $^{29}\text{Si}^c$	5	1	50	Caolín	5

^a Sonda 4mm

^b Sonda 7mm

^d Referido a CH_3NO_2 , 0 ppm

Capítulo 3. Procedimiento experimental

Las condiciones experimentales para la adquisición de los espectros 2D de correlación heteronuclear HETCOR fueron las mismas que para los espectros de polarización cruzada, con un $\Delta d_0 = 50 \mu\text{s}$.

En la Tabla 3.4 se muestran también los desplazamientos químicos de las sustancias utilizadas como referencia en esta tesis. Como aparece en la tabla, en este trabajo se utilizó el sulfato amónico para referenciar los espectros de ^{15}N respecto al nitrometano (0 ppm). Sin embargo, no hay una referencia del desplazamiento de ^{15}N generalizada, si no que existen diversas sustancias patrón utilizadas para referenciar a $\delta^{15}\text{N} = 0 \text{ ppm}$ como el nitrometano, el nitrato amónico, amoniaco o incluso disoluciones acuosas de amoniaco. En la Figura 3.11 se recogen las más utilizadas en la bibliografía y sus correspondientes desplazamientos químicos respecto al nitrometano.

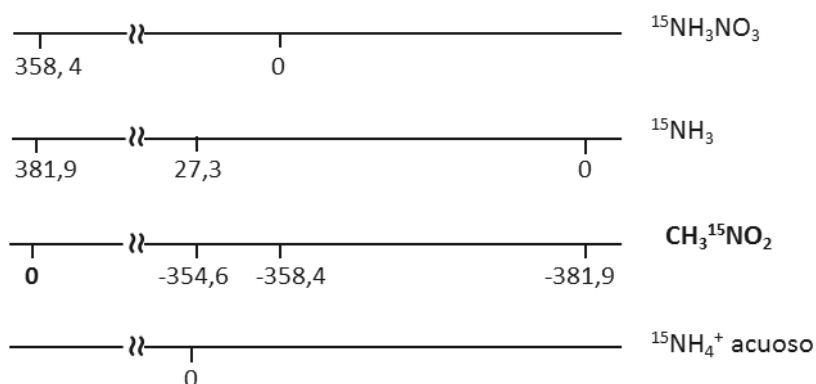


Figura 3.11. Esquema de los sistemas de referencias encontrados en la bibliografía, utilizados comúnmente en los espectros de ^{15}N RMN.

3.2.2. EPR de sólidos

3.2.2.1. EPR onda continua: fundamentos

La condición indispensable para la detección de un espectro de EPR es la presencia de un átomo o molécula con al menos un electrón desapareado, es decir, que posea un momento neto de espín electrónico. La interacción de dicho momento con el campo magnético externo genera el desdoblamiento de los niveles del espín electrónico, por el conocido efecto Zeeman, entre los que tiene lugar el fenómeno de resonancia. Sin embargo, la energía de los mismos se verá influida, además de por el campo magnético externo, por la interacción con su entorno, que es lo que nos proporciona la información más relevante. De esta manera se puede describir la energía de los estados de un sistema paramagnético según el Hamiltoniano de espín:

$$H_0 = H_{EZ} + H_{NZ} + H_{HF} + H_{NQ} + H_{ZFS} \quad (3.1)$$

La contribución del efecto Zeeman Electrónico es la de mayor energía (H_{EZ}), generando una separación energética entre los niveles en el rango de las microondas (MW). La interacción hiperfina (H_{HF}), la siguiente en energía, se encuentra en el rango de las radiofrecuencias (RF), seguida por el efecto Zeeman Nuclear y finalmente por la interacción Nuclear Cuadrupolar (H_{NQ}). A continuación se describe la contribución de las tres primeras interacciones a la energía del espín electrónico. La interacción cuadrupolar, dada en núcleos con $I > 1/2$, cobra importancia en los experimentos de EPR pulsado, pero no se observa en los espectros de onda continua, por lo que se va a omitir la descripción de la misma.

La última interacción es el Desdoblamiento a Campo Cero (H_{ZFS}), que describe la interacción entre dos o más electrones desapareados y por tanto sólo tiene lugar para sistemas con $S > 1/2$. Este fenómeno da lugar a la conocida como Estructura Fina en el espectro de EPR, que presenta $(2S+1)$ líneas de resonancia para sistemas axiales u ortorrómbicos. Sin embargo, dado que no se estudian muestras con $S > 1/2$ en esta memoria, no se describe con más detalle.

3.2.2.1.1 EFECTO ZEEMAN ELECTRÓNICO

El momento magnético de espín electrónico viene dado por el momento angular de espín (\vec{S}) según la ecuación (3.2), donde μ_B es el magnetón de Bohr y g_e es el factor-g del electrón libre ($g_e=2,0023$). El factor $(g_e\mu_B)=\gamma$ es la relación giromagnética del electrón.

$$\vec{\mu}_S = -g_e\mu_B \vec{S} \quad (3.2)$$

Cuando el electrón se encuentra en presencia de un campo magnético externo, los valores de \vec{S} , o mejor dicho las proyecciones sobre la dirección del campo magnético, están cuantizadas, es decir, solamente están permitidos valores múltiplos de la constante de Planck (\hbar). De esta manera, el número de estados posibles viene dado por el número cuántico magnético m_s , que es un número comprendido entre los valores del número cuántico S : $-S \leq m_s \leq S$

$$\mu_Z = -g_e\mu_B m_s \hbar \quad (3.3)$$

La energía del desdoblamiento producido por la presencia de un campo externo viene dada por la ecuación (3.4), donde θ es el ángulo inicial entre el momento magnético $\vec{\mu}$ y el campo \vec{B} . Esta energía es mínima cuando ambos $\vec{\mu}$ y \vec{B} son paralelos ($\theta = 0^\circ$), por lo que el momento magnético electrónico va a tender a alinearse en la dirección del campo.

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_B \cos\theta = -\mu_Z \cdot B_0 = g_e\mu_B m_s \hbar B_0 = \omega_S m_s \quad (3.4)$$

El estado de menor energía, aquel que posee $m_s = -1/2$ y se conoce como estado β , es el correspondiente al momento de espín alineado en el mismo sentido que el campo magnético externo. El estado de mayor energía es aquel con $m_s = +1/2$ o estado α , y corresponde con el momento alineado con el campo externo pero en sentido contrario. La separación entre los niveles es directamente proporcional al campo aplicado, como aparece representado en la Figura 3.12.

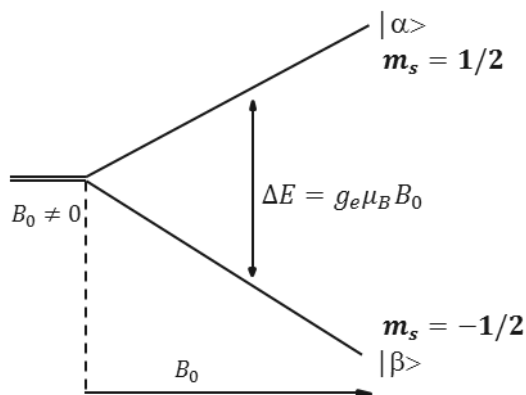


Figura 3.12. Representación del efecto Zeeman Electrónico en presencia de un campo magnético externo.

La población de ambos estados se distribuye entre los dos niveles de acuerdo a la ecuación de Boltzman (3.5), donde n_1 y n_2 son las poblaciones de los estados superior e inferior respectivamente y k es la constante de Boltzman.

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp[-(\Delta E/kT)] < 1 \quad (3.5)$$

Como se observa, la población en el nivel superior es nula para el cero absoluto, pero ésta va aumentando a medida que aumenta la temperatura. Por ello, en general, en los experimentos de EPR se obtiene mayor sensibilidad cuando las medidas se llevan a cabo a baja temperatura, ya que la probabilidad de transición electrónica es mayor cuanto mayor es la diferencia de población de niveles.

Una vez los niveles de espín electrónico se encuentran desdoblados por la presencia del campo magnético externo, se aplica una radiación electromagnética (MW) que será absorbida cuando cumpla la condición básica de resonancia, es decir, cuando la energía de los fotones sea exactamente igual a la diferencia de energía entre los niveles desdoblados:

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B_0 \quad (3.6)$$

Capítulo 3. Procedimiento experimental

El equipo mide la intensidad de la radiación absorbida en función del campo externo B_0 aplicado y se observará una señal de EPR cuando se produzca una transición, es decir, cuando se cumpla la condición de resonancia ($B_0 = \Delta E$).

Normalmente los equipos de EPR operan con un electroimán que aplica un campo magnético variable a la muestra, mientras que la radiación electromagnética aplicada es constante. Los espectrómetros de EPR más comunes trabajan en la banda X, cuya frecuencia de irradiación es de 9,5 GHz ($\lambda=32\text{mm}$), en la región de las microondas, y campos magnéticos de ~ 3400 Gauss (340 mT) para el electrón libre.

A diferencia de otras técnicas espectroscópicas que miden el espectro de absorción, en EPR se registra la primera derivada del espectro de absorción. Esta es una de las razones por las que la técnica es tan sensible, puesto que al realizar la detección en la primera derivada se aumenta enormemente la relación señal/ruido.

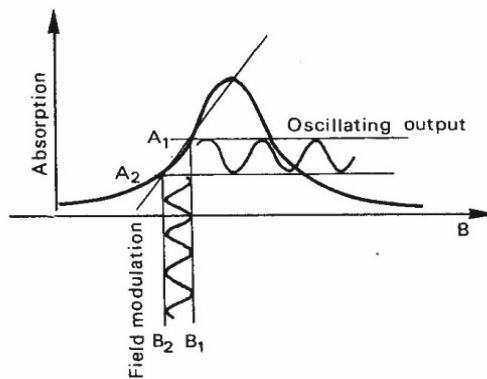


Figura 3.13. Modulación del campo magnético y señal de absorción oscilante

Para medir la primera derivada del espectro de absorción, se aplica un campo oscilatorio (normalmente de 100 kHz) superpuesto al campo magnético principal. Este campo modulado, convierte a su vez la señal de resonancia en una señal oscilante, tal y como aparece en la Figura 3.13. El sistema de detección va a medir la diferencia entre la absorción para cada punto frente a la diferencia en el campo magnético, dando por ello la señal correspondiente en la primera derivada de la

absorción. De esta manera el detector solamente mide señal cuando se produce un cambio en la absorción, y se elimina la señal del ruido puesto que es aleatorio.

FACTOR g DE LÁNDE

En general, el campo magnético necesario para obtener señal de resonancia a la frecuencia de operación del espectrómetro, no corresponde exactamente con la ecuación (3.6). Esto es debido a que rara vez se realizan medidas de un electrón libre, por lo que el valor de g no coincide con g_e , sino que la energía de espín del electrón se ve influida por otros factores como el momento angular orbital y relacionado con la coordinación del átomo por la simetría de los orbitales.

Es necesario por tanto tener en cuenta el momento angular orbital del electrón cuando gira alrededor del núcleo, y que va a influir directamente en el momento magnético de espín. Por ello hay que calcular el momento magnético total (μ_J), que vendrá dado por la suma del momento magnético de espín (μ_S) y el momento magnético orbital (μ_L):

$$\vec{\mu}_J = -g_J \mu_B \vec{J} \quad (3.7)$$

Por tanto, la separación entre niveles ahora se recalcula según la ecuación (3.8), que tiene en cuenta el momento magnético total del electrón.

$$\Delta E = g_J \mu_B B_0 \quad (3.8)$$

De manera que la diferencia energética entre niveles es directamente proporcional a g_J o factor- g de Landé, cuyo valor viene expresado por la ecuación (3.8) de acuerdo con la aproximación Russell-Saunders válida para metales de transición de la primera serie (con configuración electrónica 3d), para los que la interacción espín-órbita es pequeña [19].

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{(S+1)L - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.8)$$

Este nuevo factor g_J ya no es una constante como lo era el factor g_e del electrón libre, sino que va a depender de varios factores como son: i) el número de electrones desapareados (S); ii) la geometría y simetría del orbital en el que se encuentre el electrón, y el nivel de ocupación de dicho orbital (L), así por ejemplo si se trata de un orbital esférico, como el orbital s o cualquier otro con $L=0$, el valor de $g_J = g_e$; iii) la interacción espín-órbita ($J=L+S$).

Por tanto, el factor g será diferente dependiendo de la coordinación del átomo paramagnético así como de su naturaleza y el número de electrones desapareados. Es del factor- g por tanto, de donde se puede extraer gran información acerca de la especie en estudio.

ANISOTROPÍA DEL FACTOR- g

En un sistema sólido cristalino, la frecuencia de resonancia, o a frecuencia de microondas fija, el campo magnético al que se produce la transición, depende de la orientación de la especie paramagnética respecto al campo externo (B_0), que es lo que se denomina anisotropía. Esto ocurre ya que el campo efectivo que experimenta el electrón es ligeramente diferente según la orientación del mismo respecto al campo externo. Por tanto, la anisotropía tiene lugar cuando el entorno de coordinación del centro paramagnético no es totalmente simétrico, o el electrón se encuentra en orbitales p , d o f . En muestras líquidas no se observa anisotropía, debido a la elevada movilidad aleatoria de los átomos o moléculas, que promedia todas las posiciones posibles (isotropía). Aunque la anisotropía presente en las muestras sólidas da lugar a espectros más complejos, ofrece la posibilidad de extraer mayor información acerca de la simetría de coordinación.

La orientación del átomo o molécula respecto al campo magnético B_0 se expresa según los ángulos polares (ϕ, θ) referidos al eje del campo externo z (ver Figura 3.13). En este sistema de ejes, la probabilidad de observar resonancia en función del campo se puede expresar según la ecuación (3.9) [20]:

$$P(B) = C \frac{\sin \theta}{(dB/d\theta)}; \quad C = cte \quad (3.9)$$

Por tanto, la probabilidad de resonancia es infinita cuando la derivada del campo frente la derivada del ángulo polar θ es igual a cero. En la Figura 3.13 se representan los hipotéticos espectros de EPR obtenidos para dos sistemas con $S=1/2$ de simetrías axial ($x=y \neq z$) y ortorrómbica ($x \neq y \neq z$).

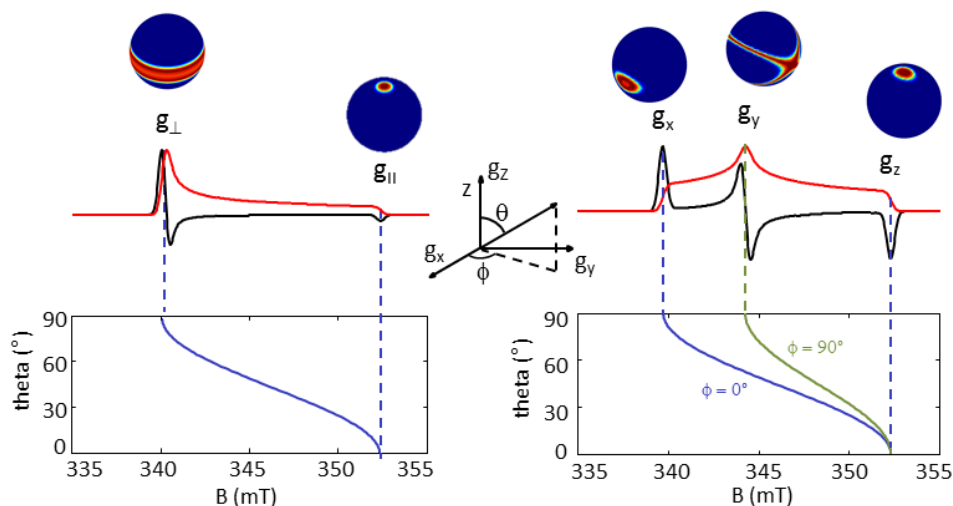


Figura 3.13. Espectros de EPR de absorción (rojo) y la primera derivada (negro) para una especie policristalina con $S=1/2$ de simetría axial (izquierda) y ortorrómbica (derecha). También se muestran las curvas de dependencia angular, θ respecto al campo) para los dos sistemas. Los espines en resonancia se representan por la sombra en la esfera para cada una de las posiciones del observador en los ejes principales.

La especie con simetría axial presenta un espectro con máximos a dos valores de g distintos y correspondientes a $g_x=g_y$, denominado en adelante g_{\parallel} (paralelo), y g_z o g_{\perp} (perpendicular). Además como se puede observar en la Figura 3.13 estos valores coinciden con el campo magnético para el cual se obtiene un punto de inflexión en la representación del mismo frente al ángulo polar θ . Esto queda reflejado también

en las esferas representadas, que muestran la orientación de la especie respecto a la dirección del campo B_0 , que se detecta al campo dado.

Lo mismo ocurre en el caso del sistema ortorrómbico, pero con la aparición de tres valores de g diferentes para cada uno de los ejes g_x , g_y y g_z . En este caso, es necesario incluir el ángulo ϕ en la representación angular, puesto que ahora es distinto de θ .

3.2.2.1.2 EFECTO ZEEMAN NUCLEAR

Este fenómeno va a tener lugar cuando un átomo posee un espín nuclear neto, es decir, $I \neq 0$. De la misma manera que lo visto para el efecto Zeeman Electrónico, en este caso, la energía asociada a cada estado de espín nuclear en presencia de un campo magnético externo, viene dada por la ecuación (3.10):

$$E_N = -\gamma_N m_I B_0 \quad (3.10)$$

Donde γ_N es la relación giromagnética ($\gamma_N = g_N \beta_N$), característica de cada núcleo. Por tanto, la diferencia de energía entre los niveles desdoblados viene dada por la ecuación (3.11):

$$\Delta E = \gamma_N B_0 \quad (3.11)$$

Cabe destacar que la constante giromagnética nuclear es varios órdenes de magnitud menor que la relación giromagnética electrónica. Así por ejemplo la relación giromagnética para el electrón libre es de $\gamma = 28018 \text{ MHz/T}$; mientras que la constante giromagnética para el núcleo del protón es de $\gamma_N = 42,58 \text{ MHz/T}$.

El efecto Zeeman Nuclear no se puede observar en el espectro de EPR de onda continua, aunque si tiene relevancia en los experimentos de EPR pulsado. Esto es debido a las reglas de selección de las transiciones electrónicas ($\Delta m_s = \pm 1$ y $\Delta m_l = 0$), que generan frecuencias de resonancia idénticas a las generadas en ausencia del efecto Zeeman Nuclear. Sin embargo, como se describe a continuación, cuando

existe acoplamiento hiperfino sí aparecen en el espectro las distintas transiciones originadas por interacción de los espines electrónico y nuclear.

No obstante, en algunos de los espectros de onda continua de especies de Cu^{2+} ($I=3/2$) obtenidos en esta tesis, se observa esta interacción indirectamente por el ligero desdoblamiento de la señal a causa de la contribución de ambos isótopos ^{63}Cu y ^{65}Cu de abundancias naturales 69,2 y 30,8 %. Sin embargo, la diferencia en la constante giromagnética de ambos núcleos ($g_N = 1,484$ y $1,588$, respectivamente), es tan pequeña, que este efecto se observa solamente en espectros con anchuras de línea muy bajas.

3.2.2.1.3 INTERACCIÓN HIPERFINA

La interacción hiperfina tiene su origen en la interacción entre los espines electrónico y nuclear, y proporciona información valiosa en los experimentos tanto de onda continua como de EPR pulsado. La interacción del electrón con el espín nuclear ($I \neq 0$) del mismo átomo, se expresa por el Hamiltoniano de energía:

$$H_{HF} = SA I \quad (3.12)$$

Donde A es la denominada constante de acoplamiento hiperfino. En la Figura x se representan los niveles energéticos del espín electrónico originados por la interacción hiperfina para un sistema isótropo simple con $S=1/2$ e $I=1/2$. Las transiciones energéticas de EPR permitidas se rigen por las reglas de selección: $\Delta m_S = \pm 1$ y $\Delta m_I = 0$, por lo que en este caso se observarían dos líneas de igual intensidad en el espectro de EPR, separadas entre sí por un valor constante conocido como la constante de acoplamiento hiperfino isótropo (a_{iso}). En general son posibles $2I+1$ transiciones.

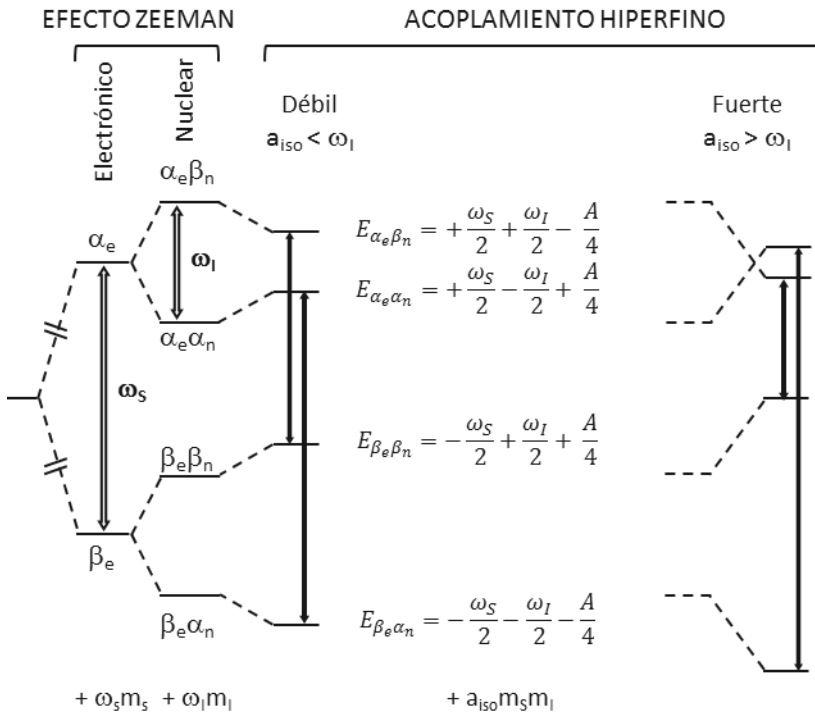


Figura 3.14. Esquema de los niveles energéticos para un sistema isótropo de espines $S=1/2$ e $I=1/2$, para los casos de acoplamiento hiperfino débil (izquierda) y fuerte (derecha). Se representan además las transiciones electrónicas de EPR permitidas (flechas negras).

Sin embargo, se pueden dar dos casos diferentes: cuando el acoplamiento es débil ($a_{iso} < 2\omega_I$), o fuerte ($a_{iso} > 2\omega_I$) en el que los niveles energéticos del estado α_e se invierten. Para el Cu^{2+} , el objeto de estudio en esta memoria, el acoplamiento hiperfino del electrón con el núcleo de ^{63}Cu y ^{65}Cu (ambos $I = 3/2$) es siempre de carácter fuerte. Por tanto, los niveles superiores se encuentran cruzados, tal y como se representa en el diagrama de energías de la Figura 3.14 y Figura 3.15. En este caso, el espectro de una especie de Cu^{2+} isótropa daría lugar a cuatro líneas igualmente espaciadas por el valor de a_{iso} .

ESTRUCTURA SUPERHIPERFINA

Este fenómeno aparece cuando el espín electrónico interactúa con un átomo vecino con momento magnético nuclear $I_V \neq 0$. Por tanto, se van a observar de nuevo $2nI_V+1$ líneas para cada transición electrónica en el espectro de EPR, donde n es el número de átomos vecinos. La interacción superhiperfina es como la interacción hiperfina descrita anteriormente, con la diferencia de que es de carácter más débil debido a la distancia entre el electrón desapareado y el núcleo magnético, y por tanto la constante a_{iso} será menor. Cuando existen varios núcleos vecinos equivalentes con $I \neq 0$, las intensidades relativas de las transiciones observadas en el espectro, se rigen por el triángulo de Pascal.

ANISOTROPÍA EN EL ACOPLAMIENTO HIPERFINO

En un sistema policristalino que presenta anisotropía, la constante de acoplamiento hiperfino (A) contiene, además de la parte isótropa del contacto de Fermi (a_{iso}), una parte anisótropa que viene de la interacción dipolar electrón-núcleo dipolo-dipolo. Esta componente anisótropa, denominada T , va a depender de la orientación del sistema respecto al campo magnético, de manera que la constante hiperfina tendrá ahora valores diferentes para cada orientación [21]:

$$\mathbf{A} = a_{iso} + \mathbf{T} \quad (3.13)$$

$$\begin{pmatrix} A_x & & \\ & A_y & \\ & & A_z \end{pmatrix} = a_{iso} + \begin{pmatrix} T_x & & \\ & T_y & \\ & & T_z \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

Que para un sistema axial se puede simplificar de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} A_{\perp} & & \\ & A_{\perp} & \\ & & A_{\parallel} \end{pmatrix} = a_{iso} + \begin{pmatrix} -T & & \\ & -T & \\ & & 2T \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

La anisotropía en este caso se debe a que el momento magnético nuclear es también diferente según la orientación frente al campo externo, y por tanto va a influir en el momento de espín de manera distinta en función de la orientación.

En la Figura 3.15 se muestra el espectro de EPR para una especie de Cu^{2+} ($S=1/2$ e $I=3/2$) con simetría axial, donde se observan las señales a g_{\parallel} y g_{\perp} , desdobladas por la interacción hiperfina según las correspondientes constantes de acoplamiento A_{\parallel} y A_{\perp} .

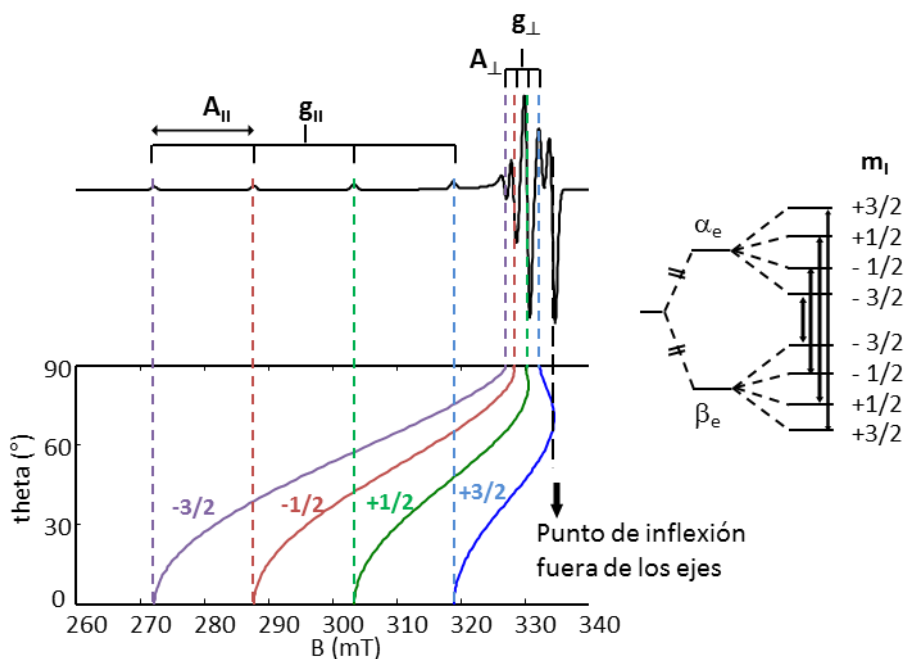


Figura 3.15. Derecha: esquema de los niveles energéticos para una especie isótopa de Cu^{2+} con espines $S=1/2$ e $I=3/2$ y las transiciones electrónicas de EPR permitidas (flechas negras). A la izquierda se muestra un espectro de EPR para una hipotética especie de Cu^{2+} con simetría axial, con las correspondientes curvas de dependencia angular (θ respecto al campo) para cada una de las transiciones m_l .

Cabe destacar, que en sistemas con anisotropías de g y A relativamente grandes, como ocurre en el caso de algunos metales de transición, se observan transiciones de EPR fuera de los ejes principales. Este es el caso de la especie de Cu^{2+} de la Figura

3.15, donde en el perfil angular representado, aparece un punto de inflexión fuera de los ejes principales dando lugar a una señal en el espectro de EPR a ~ 3350 Gauss. Este fenómeno puede generar ambigüedad en la interpretación del espectro, pero puede solucionarse si se mide a frecuencias mayores (banda-Q o banda-W), ya que éstas transiciones normalmente desaparecen al aumentar el campo magnético.

3.2.2.1.4 FENÓMENOS DE RELAJACIÓN

Cuando el momento magnético de espín electrónico se excita al nivel superior de energía por la aplicación de la radiación de microondas, tiende a volver a su estado inicial mediante los fenómenos de relajación, que pueden ser de dos tipos:

Tiempo de relajación espín-red (T_1): Este tiempo viene dado por la tendencia de los momentos de espín a volver a la distribución de la población de niveles de energía del equilibrio térmico. Si este tiempo es muy corto y próximo a la frecuencia de microondas aplicada, existen dificultades para observar la resonancia. Esto se puede explicar mediante el principio de incertidumbre:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (3.16)$$

Este principio nos dice que la precisión con la que se puede medir la energía de un estado cuántico depende de su tiempo de vida. La imprecisión en la medida queda reflejada en la anchura de la línea de absorción. Por tanto, la ecuación (3.16) se puede escribir en función de la frecuencia angular ($\omega = 2\pi\nu$):

$$\Delta \omega \geq 1/\tau \quad (3.17)$$

En resonancia magnética el valor de τ o tiempo de vida es proporcional al valor del tiempo T_1 . Por tanto, si el tiempo de relajación espín-red es muy corto, la línea de absorción puede llegar a ser tan ancha ($\Delta\omega$) que no se pueda detectar.

Tiempo de relajación espín-espín (T_2): En muchos sistemas, las anchuras de línea se deben principalmente a otros mecanismos de relajación distintos al del tiempo de

vida media. En un conjunto de espines, en un instante dado, cada espín experimenta un campo local debido a la presencia de los otros espines que fluctuará debido a la movilidad térmica, aumentando las frecuencias de Larmor (o frecuencias de resonancia), que se reflejará en la anchura de línea. Esta contribución a la anchura de línea se caracteriza por un parámetro con dimensiones de tiempo, que será precisamente T_2 , denominado tiempo de relajación espín-espín, y que será siempre menor que T_1 .

Este fenómeno de relajación es el responsable de la forma de la línea de absorción. De esta manera, para muestras líquidas donde la movilidad térmica es rápida, se suelen obtener bandas de absorción que coinciden con una función Lorentziana; mientras que para muestras sólidas se suelen obtener bandas Gaussianas. Además el T_2 se puede calcular experimentalmente, siendo inversamente proporcional a la semianchura entre puntos de máxima pendiente para una banda de absorción gaussiana ($\Delta\omega_{1/2} = 2/T_2$). Por tanto cuanto menor sea T_2 mayor será la anchura de la línea, y puede llegar a ensancharse tanto que no se observe señal en el espectro.

3.2.2.2. EPR pulsado: HYSCORE

El EPR pulsado es una variante avanzada de la técnica que, a pesar de la complejidad instrumental, presenta grandes ventajas ya que aumenta la sensibilidad en señales anchas y permite la obtención de más información que en el espectro de onda continua. Se basa en la aplicación de pulsos de microondas y/o de radiofrecuencias a un campo de medida fijo, por lo que son experimentos de orientación selectiva. Esto va a simplificar enormemente los espectros hiperfinos, ayudando en la determinación de los parámetros de acoplamiento hiperfino en la segunda esfera de coordinación del centro paramagnético.

Existen dos técnicas de EPR pulsado principales llamadas: ENDOR (del inglés, *Electron Nuclear DOuble Resonance*) y ESEEM (del inglés, *Electron Spin EnvElope Modulation*). El ENDOR hace uso de pulsos de microondas y radiofrecuencias; mientras que el ESEEM utiliza únicamente pulsos de microondas, excitando los

espines nucleares indirectamente a través del acoplamiento hiperfino anisótropo, con los electrónicos. Por ello, el ESEEM solamente se aplica a sistemas que presenten anisotropía en el acoplamiento hiperfino, mientras que la técnica ENDOR es la alternativa cuando el acoplamiento es pequeño. Son, por tanto técnicas complementarias.

En esta tesis se ha hecho uso de la técnica de ESEEM, que permite la obtención de información acerca de los núcleos con $I \neq 0$ en la primera o segunda esfera de coordinación del Cu^{2+} , en este caso. En concreto se han llevado a cabo experimentos de HYSORE. El HYSORE (del inglés, *HYperfine Sublevel CORrelation*) [22] es un experimento ESEEM de 2D, cuyo acrónimo hace referencia a la obtención de la correlación entre las transiciones nucleares de RMN producidas dentro de cada uno de los estados de espín electrónico (α_e y β_e). Este tipo de experimentos surgió en un principio para solucionar los problemas instrumentales de tiempo muerto en los experimentos de ESEEM unidimensionales. Sin embargo, hoy en día es ampliamente utilizado puesto que ofrece además las ventajas de la bidimensionalidad.

En la Figura 3.16 se representan los espectros de HYSORE para una especie con $S=1/2$ e $I=1/2$ en los hipotéticos casos de acoplamiento fuerte ($A > 2\omega_I$) y débil ($A < 2\omega_I$), así como los correspondientes diagramas de energía. Por tanto, mientras que en el EPR de onda continua se observaban las transiciones energéticas del espín electrónico (ver Figura 3.14), ahora se observan las transiciones de espín nuclear dentro de cada uno de los estados de espín electrónico, siguiendo por tanto las reglas de selección $\Delta m_S = 0$ y $\Delta m_I = \pm 1$. Cabe destacar que, en este caso, existe además una tercera posibilidad de cancelación cuando $A = 2\omega_I$, donde no se observa la transición ω_α .

Para un acoplamiento hiperfino de carácter débil, el espectro 2D de HYSORE de un monocristal presentaría dos puntos a las frecuencias $(\omega_\alpha, \omega_\beta)$ y $(\omega_\beta, \omega_\alpha)$ separados entre sí por la constante de acoplamiento A . En el caso de una muestra policristalina, en lugar de puntos se obtienen “arcos” o “crestas” centrados igualmente en la frecuencia de Larmor (ω_I). La separación máxima entre los arcos corresponde con el

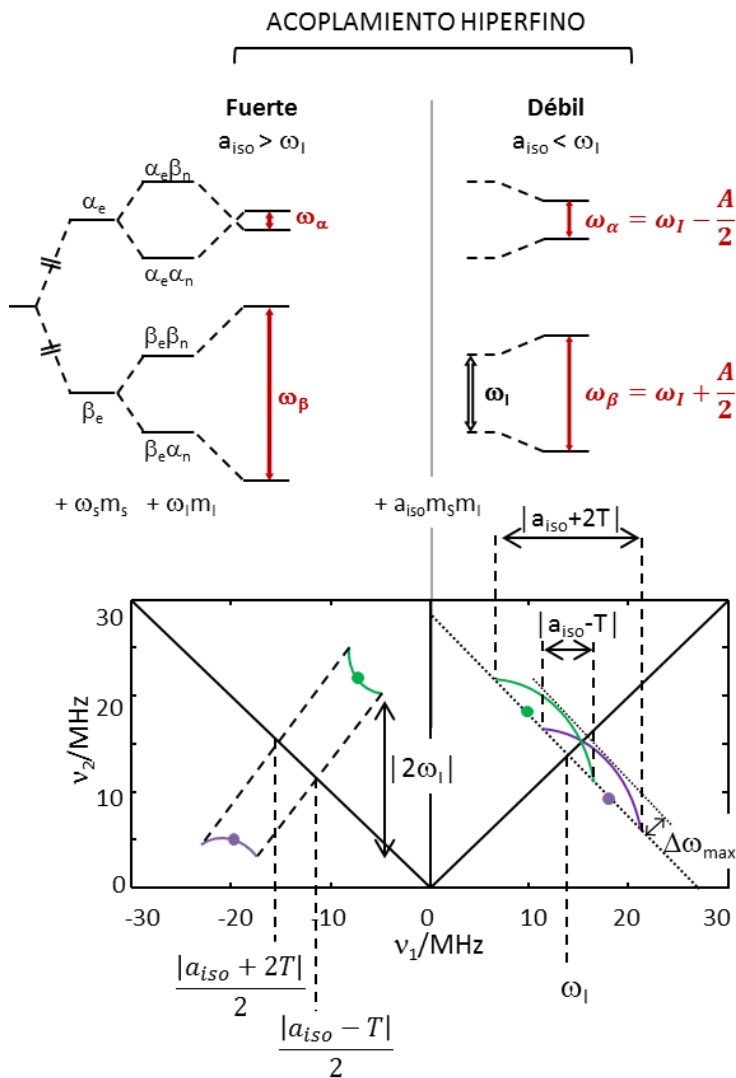


Figura 3.16. Esquema de los niveles energéticos para una especie con $S=1/2$ e $I=1/2$ con acoplamiento hiperfino de simetría axial fuerte (izquierda) y débil (derecha) y las transiciones nucleares de RMN permitidas (flechas granas). Abajo se representan los hipotéticos espectros de HSCORE (los puntos representan el caso ideal de un monocristal).

valor máximo de la constante de acoplamiento hiperfino, A_{\parallel} en el hipotético caso axial de la Figura 3.16; mientras que la separación mínima viene dada por el acoplamiento de menor magnitud A_{\perp} . Además se puede estimar la contribución de la componente dipolar T , por la separación máxima de los arcos respecto a la antidiagonal de ω_1 (línea de puntos), según la siguiente ecuación (3.18):

$$\Delta\omega_{max} = \frac{9T^2}{32|\omega_1|} \quad (3.18)$$

En el caso de una interacción hiperfina fuerte, al existir una inversión en los niveles energéticos del estado superior del espín electrónico (α_e), las señales aparecen en el cuadrante (-,+) del espectro de HYSORE. De esta manera, para un monocristal se obtendrían dos puntos a $(-\omega_{\alpha}, \omega_{\beta})$ y $(-\omega_{\beta}, \omega_{\alpha})$, separados entre sí por una distancia igual a dos veces la frecuencia de Larmor ($2|\omega_1|$) y equidistantes a una frecuencia correspondiente con la mitad de A . Lo mismo ocurre para un sistema policristalino, pero se obtienen arcos o crestas centrados entre los valores de las constantes de acoplamiento hiperfino A_{\parallel} y A_{\perp} , en el caso hipotético de simetría axial, y separados igualmente por una frecuencia de $2|\omega_1|$.

Sin embargo, para obtener la información deseada, es decir, valores precisos de las constantes T_x , T_y , T_z e a_{iso} , se debe llevar a cabo la simulación de los espectros de HYSORE. Para ello es además necesaria la introducción de los ángulos de Euler (α , β , γ) que relacionan el sistema de ejes de referencia de la matriz g con el de la matriz A , que son diferentes. Los ángulos de Euler son nombrados más adelante, en la exposición de los resultados experimentales de la presente memoria. Además, para obtener los valores de A_x , A_y y A_z es conveniente adquirir espectros de HYSORE a los tres campos magnéticos correspondientes a las tres direcciones del espacio.

Por último, cabe destacar que las interacciones observadas en los experimentos de HYSORE suelen ser generadas por núcleos ($I \neq 0$) en la segunda esfera de coordinación del electrón. Normalmente las interacciones con el núcleo del centro paramagnético son tan fuertes que se salen del rango experimental. En los

experimentos de EPR pulsado no se hace distinción entre los acoplamientos hiper y superhiperfino, como sí ocurría en los espectros de EPR de onda continua, y se denomina siempre interacción hiperfina.

3.2.2.3. Parámetros de adquisición de espectros

Las medidas de EPR de esta tesis se han realizado con un espectrómetro Bruker EMX-12 operando en la banda-X y con una frecuencia y una amplitud de modulación de 100 KHz y 1,0 Gauss respectivamente. Los experimentos a temperatura controlada se llevaron a cabo con la ayuda de un sistema de temperatura variable Bruker ER 4131VT y utilizando N₂ líquido o gaseoso, en función de la temperatura deseada.

Los análisis cuantitativos se realizaron mediante la doble integración del espectro de EPR utilizando sulfato de cobre (II) como patrón externo. Se prepararon mezclas físicas de una zeolita ácida con distintas cantidades de CuSO₄ y se midieron los espectros a baja temperatura (-170 °C) y a temperatura ambiente (25 °C). En la Figura 3.17 se encuentra representado el porcentaje en peso del Cu(II) en cada uno de los patrones (calculado por análisis químico ICP) frente a la doble integral del espectro. Como se puede observar, existe una relación, que se ajusta haciendo pasar la recta por el origen con un buen factor $R^2=0,99$ para las medidas a baja temperatura.

Sin embargo, cuando los espectros se registran a temperatura ambiente la integral no sigue la misma relación lineal con el contenido en Cu(II). En la Figura 3.18 se representan en detalle las medidas realizadas a 25 °C, donde se observa que no existe linealidad alguna entre los puntos. No obstante, sí que parece existir cierta correlación lineal a partir del 4% en Cu. Se realizó la regresión lineal para estos últimos puntos (ver Figura 3.18) y, aunque parece obtenerse un ajuste aceptable de los datos con un $R^2=0,93$, esta recta de calibrado no pasa por el origen, lo que significa que para una muestra con 0% Cu, se obtendría según el calibrado realizado,

que la muestra contiene un 5% Cu. Por el contrario, si se hace pasar la línea por el origen, el ajuste con los datos deja de ser bueno, y se obtiene un factor $R^2=0,89$.

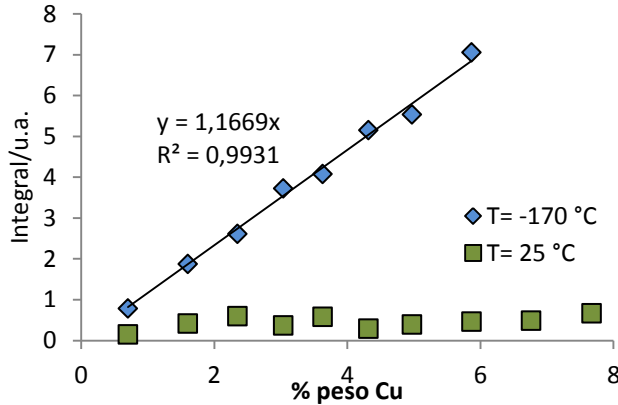


Figura 3.17. Representación de la doble integral de los espectros de EPR normalizada al peso de muestra y multiplicada por 10^{-5} , frente al porcentaje en peso de Cu(II) en los patrones de CuSO_4 .

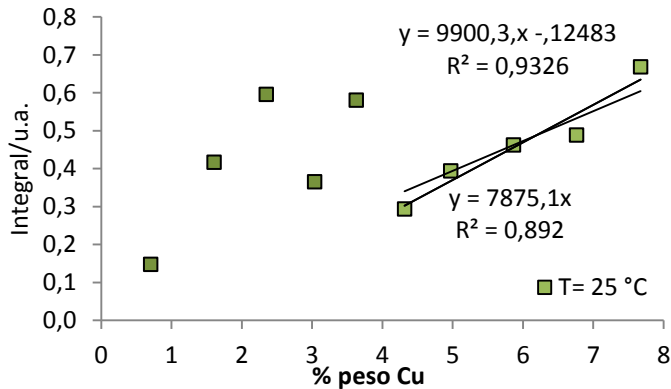


Figura 3.18. Representación de la doble integral de los espectros de EPR normalizada al peso de muestra y multiplicada por 10^{-5} , frente al porcentaje en peso de Cu(II) en los patrones de CuSO_4 . Para los espectros medidos a 25 °C.

Por lo tanto, se puede llegar a la conclusión de que solamente se podrá realizar el estudio cuantitativo para los espectros de EPR medidos a $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$, para los que se aplicará la recta de calibrado que aparece en la Figura 3.17.

Los experimentos de HYSORE se realizaron en la banda X a una temperatura de $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ con la secuencia de pulsos $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi - t_2 - \pi/2 - \tau - \text{echo}$. Los parámetros fueron: pulsos de microondas de $t_{\pi/2} = t_{\pi} = 16\text{ ns}$, tiempos de comienzo de 96 ns para t_1 y t_2 , $\Delta t = 8\text{ ns}$. Se midieron espectros a distintos valores de τ (96 , 136 , 176 y 278 ns) para evitar valores ciegos a los que no se observen algunas señales. Una velocidad de repetición corta de $1,25\text{ kHz}$ fue utilizada, así como un ciclo de fase fue utilizado para evitar ecos no deseados. Antes de realizar la transformada de Fourier, se corrigió el espectro con una línea base polinomial de tercer orden. Finalmente los espectros fueron simulados utilizando el paquete de EasySpin [23].

3.2.3. Procedimiento experimental para los estudios *in situ*

3.2.3.1. RMN *in situ*

Los experimentos de RMN *in situ* se llevaron a cabo utilizando, según proceda, los siguientes gases marcados isotópicamente al 99% : ^{15}NO , $^{15}\text{NH}_3$ y/o $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$, además de utilizar también O_2 no marcado. Estos experimentos se realizaron siguiendo dos procedimientos diferentes, en función de la naturaleza y finalidad del ensayo:

Estudios RMN *in situ* en ampollas

Aproximadamente 50 mg de muestra se introducen en un tubo de pyrex con un estrechamiento, que se conecta a una línea de vacío como aparece en la Figura 3.19, y se evacúa ($\approx 10^{-6}\text{ mbar}$) a $450 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 16 h . A continuación, se introduce en la misma línea de vacío la cantidad de gas o gases (^{15}NO , O_2 , $^{15}\text{NH}_3$, $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$) deseada, controlando la presión en el volumen calibrado (ver Figura 3.19), y se adsorbe, con la

ayuda de N_2 líquido si fuese necesario, sobre el catalizador evacuado. Finalmente se sella la ampolla que contiene el catalizador y el adsorbato o adsorbatos como aparece en la Figura 3.20.

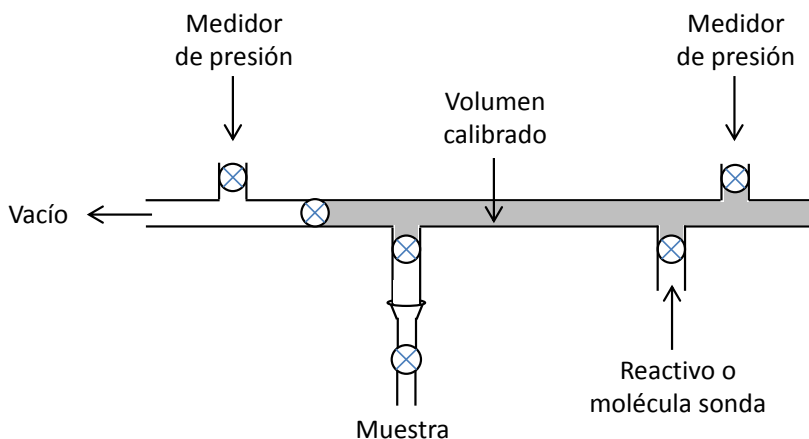


Figura 3.19. Esquema de la línea de vacío utilizada para el tratamiento de muestras y la adsorción de gases.

Se cierra la llave del dispositivo con la muestra y se introduce en un dewar con N_2 líquido como aparece en la Figura 3.20, para llevar a cabo un primer sellado. Seguidamente, se conecta el tubo sellado a un contrapeso por la parte superior, y se introduce en un recipiente metálico lleno de N_2 líquido colocado sobre un motor, que lo hará girar a la vez que se lleva a cabo el segundo sellado. Finalmente se obtiene la ampolla sellada simétricamente, que se introduce posteriormente en rotores de 7mm para registrar los espectros de RMN en una sonda BL-7mm. La ampolla se sella simétricamente para facilitar el giro del rotor al realizar los experimentos de MAS RMN. La ampolla preparada se calienta a temperaturas crecientes (25, 100, 150, 200, 250, 350, 450 °C) y se registran los espectros a 25 °C.

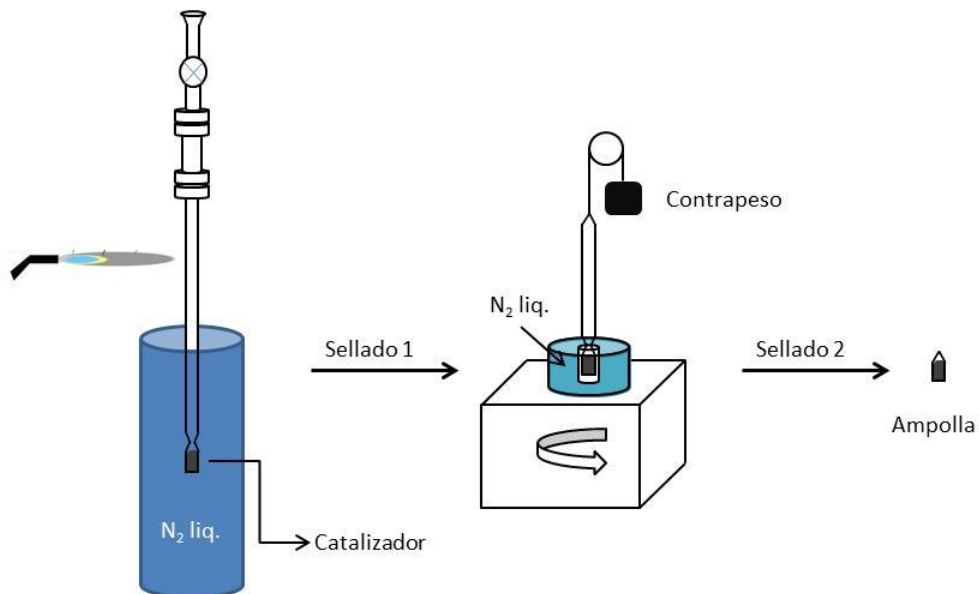


Figura 3.20. Esquema del procedimiento de sellado de una ampolla con una llama utilizando un soplete.

Estudios RMN *in situ* en rotor de 4mm

Los espectros de RMN registrados utilizando ampollas permiten la observación de las especies en fase gas y adsorbidas en el catalizador. Éstas normalmente presentan señales débiles y anchas por lo que son más difíciles de observar. Por ello, el estudio de las especies adsorbidas en el sólido se lleva a cabo introduciendo la muestra directamente en el rotor, ya que en estas condiciones serán las únicas presentes, y además se mide mayor cantidad de muestra aumentando la intensidad de las señales. En este caso se utiliza la sonda BL-4 mm y el procedimiento descrito a continuación.

Normalmente, se introducen aproximadamente 100 mg de muestra en un tubo de pyrex, y se evacúa en la línea de vacío a 450 °C durante 1h (para Cu-zeolitas) o durante 16h (para H-zeolitas). A continuación se lleva a cabo la adsorción de la molécula sonda o reactivo/s de la misma manera que se ha descrito anteriormente (ver Figura 3.19).

En el caso de los experimentos de adsorción de $^{15}\text{NH}_3$, seguidamente se calienta la muestra con el amoniaco a 80 °C durante 20 minutos para facilitar la difusión de las moléculas por los poros del material, y pasado ese tiempo se evacúa a la temperatura deseada ($T_v = 25, 100, 150, 250, 350$ °C) durante 1h.

En el caso de los estudios *in situ* de las reacciones $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ y $\text{C}_3\text{H}_8\text{-SCR-NO}_x$ se calienta a la temperatura de reacción deseada ($T_r = 25, 170, 210, 250, 350$ °C) y posteriormente se evacúa a temperatura ambiente o a la misma temperatura de reacción.

Finalmente la muestra se trasvasa al rotor de 4 mm en atmósfera inerte (bolsa de guantes).

3.2.3.2. EPR *in situ*

Para la realización de los experimentos de EPR *in situ* se utilizó un tubo de cuarzo de 5 mm soldado a través de una escala vidrio-cuarzo a una llave de alto vacío, tal y como aparece esquematizado en la Figura 3.21.a. Esta celda permite llevar a cabo la adsorción de gases y tratamientos de evacuación y calentamiento del catalizador, y realizar medidas *in situ* en el espectrómetro de EPR. Aproximadamente 10 – 20 mg de muestra se introducen en la celda y se evacúa durante 1h a 450 – 500 °C, para posteriormente llevar a cabo la adsorción de gases siguiendo el mismo procedimiento descrito arriba (ver Figura 3.19).

Además se diseñó otro tipo de celda que permitiera el tratamiento en flujo y la realización de medidas de EPR *in situ* [24-27]. Esta celda aparece dibujada en la Figura 3.21.b, donde el flujo de gases entra por la parte superior de la celda, a través de un capilar de cuarzo que llega directamente a la muestra, para salir finalmente por la parte superior del tubo. La entrada y salida de gases está regulada por dos llaves de alto vacío, con el fin de poder mantener la muestra en la atmosfera deseada durante las medidas de EPR. Para poder desmontar la celda se utilizó un adaptador de 10 a 5 mm (GPE Scientific Limited) con dos o-rings que mantienen la

muestra aislada. Esta celda permite también la realización de medidas de EPR *operando*.

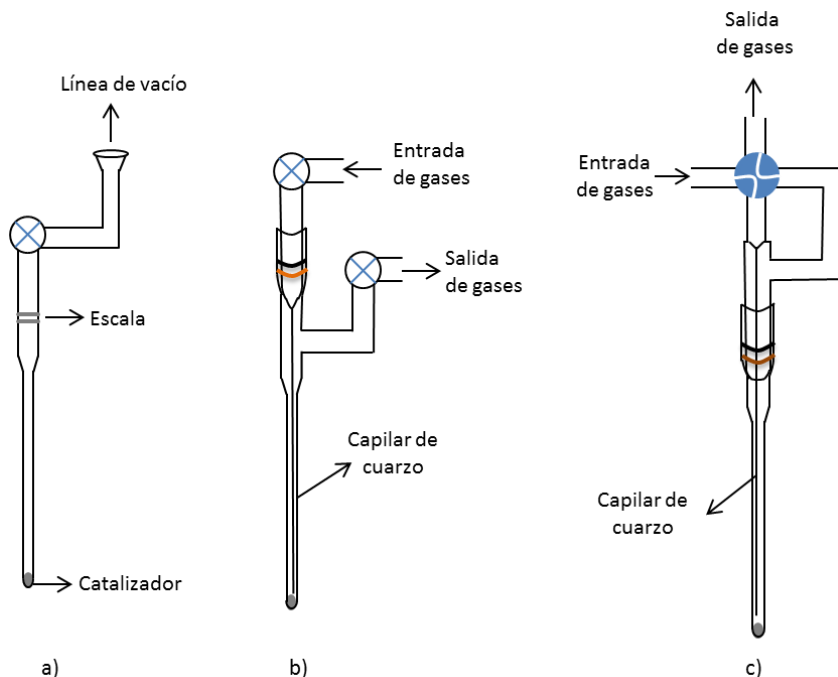


Figura 3.21. Celdas de EPR: a) tubo de cuarzo de 5mm soldado a llave de alto vacío, b) celda para el tratamiento en flujo de muestras, c) celda para realizar medidas *operando* de EPR.

Por otro lado, en la Figura 3.21.c aparece una tercera celda de flujo diseñada para realizar medidas de EPR *operando*. El diseño es el mismo que para la celda anterior, con la diferencia de que en este caso se sustituyen las dos llaves de alto vacío que permiten la entrada y salida de los gases, por una sola llave de vacío de cuatro vías. Las medidas de EPR *operando* se realizan dentro de la cavidad de EPR, y por tanto están limitadas a una temperatura máxima de 230 °C, ya que la cavidad no permite temperaturas más altas. La celda se calienta dentro de la cavidad con la ayuda de un sistema de control de temperatura y utilizando N₂ gas.

3.2.4. Cálculos teóricos

Los cálculos periódicos se realizaron utilizando métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT, del acrónimo inglés *Density Functional Theory*), usando el funcional de correlación e intercambio de Perdew-Wang (PW91) dentro de la aproximación del Gradiente Generalizado (GGA), implementado en el código VASP. La densidad de valencia fue expandida en un sistema de funciones de base de ondas planas con un límite de la energía cinética de 450 eV, y el efecto de los electrones internos sobre la densidad de valencia se tuvo en cuenta mediante el formalismo de la onda proyectada aumentada (PAW). La integración en el espacio recíproco se llevó a cabo en el Γ punto-k de la zona de Brillouin. Las energías electrónicas convergieron a 10^{-6} eV y las geometrías fueron optimizadas hasta que las fuerzas en los átomos fueran menores a 0.015 eV/Å. El modelo de la estructura chabazita consiste en una celda unidad hexagonal con los parámetros de red $a = b = 13.8026$ Å, $c = 15.0753$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$ and $\gamma = 120^\circ$. En todos los cálculos, las posiciones de todos los átomos en el sistema están completamente relajadas.

3.3. Bibliografía

- [1] R. Martínez-Franco, M. Moliner, J.R. Thogersen, A. Corma, *ChemCatChem* 5 (2013) 3316-3323.
- [2] R. Martínez-Franco, M. Moliner, C. Franch, A. Kustov, A. Corma, *Appl. Catal. B* 127 (2012) 273-280.
- [3] M. Moliner, C. Franch, E. Palomares, M. Grill, A. Corma, *Chem. Commun.* 48 (2012) 8264-8266.
- [4] F. Giordanino, P.N.R. Vennestrom, L.F. Lundegaard, F.N. Stappen, S. Mossin, P. Beato, S. Bordiga, C. Lamberti, *Dalton Trans.* 42 (2013) 12741-12761.
- [5] S.B. Hong, E.G. Lear, P.A. Wright, W. Zhou, P.A. Cox, C.-H. Shin, J.-H. Park, I.-S. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5817-5826.
- [6] S.B. Hong, H.-K. Min, C.-H. Shin, P.A. Cox, S.J. Warrender, P.A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 10870-10885.
- [7] A. Corma, V. Fornes, S.B. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass, *Nature* 396 (1998) 353-356.

- [8] A. Corma, V. Fornés, J.M. Guil, S. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass, *Microporous Mesoporous Mater.* 38 (2000) 301-309.
- [9] P. Vanelderen, J. Vancauwenbergh, B.F. Sels, R.A. Schoonheydt, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 483-494.
- [10] S.J. Schmieg, S.H. Oh, C.H. Kim, D.B. Brown, J.H. Lee, C.H.F. Peden, D.H. Kim, *Catal. Today* 184 (2012) 252-261.
- [11] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [12] W.D. Harkins, G. Jura, *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 431-432.
- [13] C. Baerlocher., L.B.M. Cusker., D.H. Olson., Atlas of Zeolite Framework Types 6th ed., Elsevier, 2007.
- [14] P. Concepción, C. López, A. Martínez, V.F. Puentes, *J. Catal.* 228 (2004) 321-332.
- [15] A. Corma, U. Diaz, V. Fornés, J.M. Guil, J. Martínez-Triguero, E.J. Creighton, *J. Catal.* 191 (2000) 218-224.
- [16] D.D. Laws, H.-M.L. Bitter, A. Jerschow, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 3096-3129.
- [17] D. Massiot, High Magnetics Fields: Applications in Condensed Matter Physics and Spectroscopy, Springer-Verlag, 2001, pp. 435-453.
- [18] S.R. Hartmann, E.L. Hahn, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2042-2053.
- [19] J.A. Weil, J.R. Bolton, Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [20] M. Brustolon, E. Giamello, Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit, John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [21] M. Chiesa, E. Giamello, Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [22] P. Höfer, A. Grupp, H. Nebenführ, M. Mehring, *Chem. Phys. Lett.* 132 (1986) 279-282.
- [23] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* 178 (2006) 42-55.
- [24] D.V. Mesaros, C. Dybowski, *Appl. Spectrosc.* 41 (1987) 610-612.
- [25] A.V. Kucherov, J.L. Gerlock, H.-W. Jen, M. Shelef, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4892-4894.
- [26] A. Brückner, B. Kubias, B. Lücke, *Catal. Today* 32 (1996) 215-222.
- [27] J. Kudynska, H.A. Buckmaster, *Fuel* 75 (1996) 872-878.

4. Estudio de la reacción NH_3 -SCR- NO_x

4.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de los centros activos y del mecanismo de la reacción NH₃-SCR-NO_x, utilizando como catalizadores dos materiales con estructura tipo chabazita (CHA), la zeolita Cu-SSZ-13 y el silicoaluminofosfato Cu-SAPO-34, preparados por un método no convencional de síntesis directa (ver Cap.3.1), y empleando las técnicas de EPR y RMN de sólidos *in situ*. Los catalizadores tipo Cu-CHA se han escogido por su alta actividad y estabilidad hidrotérmica, como se ha mencionado en el capítulo de introducción, y como referencia se ha utilizado también una zeolita Cu-ZSM-5 preparada por el método convencional de intercambio iónico.

Como se explica en el Cap.1.3.1, uno de los focos de atención en la investigación de la reacción SCR-NO_x es la localización de los centros activos de Cu²⁺ en la zeolita. Algunos autores sostienen que el Cu²⁺ ocupa un único sitio en los anillos 6R (SII o SII') [1-8], mientras que otros defienden la existencia de un segundo sitio de Cu²⁺ en la cavidad CHA (SIV) (ver Figura 4.1) cuando el contenido metálico es alto o en presencia de gases [9-12], y ambos se han propuesto como posibles centros activos para la reacción. Con objeto de estudiar la distribución de Cu²⁺ en la zeolita Cu-SSZ-13 y el material Cu-SAPO-34, en la primera parte de este capítulo se presentan los resultados obtenidos combinando el EPR *in situ* con cálculos teóricos. Además se ha investigado la interacción de las Cu-zeolitas con las moléculas reactantes a distintas temperaturas utilizando las espectroscopias de EPR y RMN de sólidos *in situ*. En esta parte, se ha prestado especial atención al estudio de la adsorción de amoníaco combinando los resultados experimentales con cálculos teóricos utilizando métodos DFT. Posteriormente se han investigado los catalizadores con la mezcla de reacción tanto por EPR para seguir la evolución de las especies de Cu²⁺, como por RMN para identificar posibles intermedios, utilizando también técnicas *in situ*.

Como también se ha comentado en el Cap.1.3, uno de los retos para la comercialización de la zeolita en el proceso SCR es la estabilidad hidrotérmica del catalizador. En los últimos años han aparecido un elevado número de trabajos dedicados a investigar por qué se produce la desactivación de los catalizadores Cu-zeolitas en el proceso SCR. Los artículos publicados proponen distintos motivos que incluyen la destrucción de la red de la zeolita, la desaluminización de la zeolita con la consecuente pérdida de acidez Brønsted, la formación de CuO o especies tipo Cu-Al inactivas, y la migración del Cu^{2+} a lugares menos accesibles a los reactivos; de manera que el origen de la desactivación no está claramente establecido. Con objeto de obtener información que pueda ayudar a explicar a qué se debe la pérdida de actividad de los catalizadores Cu-zeolitas, estudiaremos la zeolita Cu-ZSM-5-H tratada hidrotérmicamente que es prácticamente inactiva, y compararemos los resultados con los obtenidos para la zeolita Cu-SSZ-13-H sometida al mismo tratamiento y que mantiene su actividad catalítica. Para el estudio se emplean las mismas técnicas de RMN y EPR indicadas anteriormente, entre otras.

A continuación se describen brevemente las estructuras CHA y MFI y las posiciones de intercambio en los materiales Cu-SSZ-13/Cu-SAPO-34 y Cu-ZSM-5, respectivamente, empleados como catalizadores en el estudio de la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$.

Cu-SSZ-13 y Cu-SAPO-34

Estos dos materiales son isoestructurales, pero con distinta composición química ya que mientras que la Cu-SSZ-13 es un aluminosilicato, el Cu-SAPO-34 es un silicoaluminofosfato (ver Cap.1.3). Ambos poseen estructura tipo chabazita (CHA) que está formada por un sistema tridimensional de poros interconectados formados por anillos de 8 TO_4 con un diámetro de $3,8 \times 3,8 \text{ \AA}$. En las intersecciones de los canales se forman “cavidades” o “cajas” que pueden alojar moléculas con diámetro de hasta $7,4 \text{ \AA}$ [13].

Los sitios de intercambio en la estructura tipo CHA se estudiaron en los años 80, pero se han caracterizado con mayor profundidad en los últimos años debido al interés despertado por su aplicación como catalizador en el proceso $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ [6, 7, 11, 14-16]. La mayoría de las publicaciones utilizan la nomenclatura basada en números romanos empleada en los primeros estudios realizados por Calligaris y col. [15], aunque también se utiliza la más extendida y usada convencionalmente para los catalizadores X e Y [12, 17], que es la que se empleará en esta tesis:

- Sitio I: dentro del D6R.
- Sitio II: en el plano del anillo 6R.
- Sitio II': desplazado del plano del anillo 6R hacia la cavidad CHA.
- Sitio III: cerca del centro de la cavidad CHA.
- Sitio IV: en los anillos 8R que conforman los canales de la zeolita.

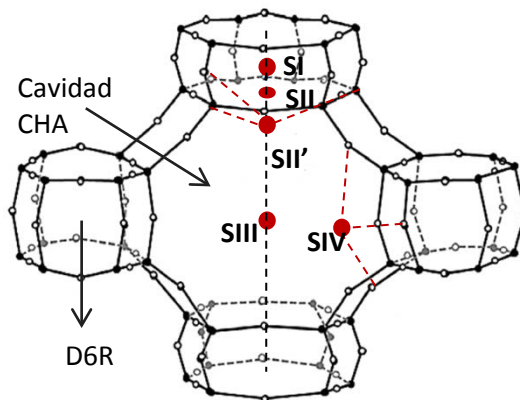


Figura 4.1. Esquema de la celda unidad de la estructura CHA de los materiales Cu-SSZ-13 y Cu-SAPO-34 con los posibles sitios de intercambio del Cu.

Cu-ZSM-5

La zeolita ZSM-5 posee una estructura tipo MFI que presenta un sistema tridimensional de poros de tamaño medio, formado por canales rectos de 10 TO_4 con un diámetro de $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ en la dirección [100] y en forma de zigzag de $5,3 \times 5,6$

Å en la dirección [010]. En las intersecciones formadas entre los dos canales se pueden alojar moléculas con un diámetro máximo de 6,4 Å [13].

La estructura MFI posee diversas posiciones de intercambio para cationes que compensan cargas de la red de la zeolita [7, 18-21], designadas de acuerdo a dos nomenclaturas distintas, una basada en números arábigos y la otra en caracteres griegos. No obstante, en esta tesis se utilizará únicamente la basada en letras griegas, como aparece esquematizado en la Figura 4.2:

- Sitio α : (o Cu1) en anillo 6R con un puente adicional O-T-O, situado en los canales rectos del plano [100].
- Sitio β : (o Cu2) en anillo 6R, situado en el canal en zigzag muy cerca de la intersección con los canales rectos. Es el sitio más poblado en la Cu-ZSM-5.
- Sitio δ : (o Cu2') en anillos 5R en el canal en zigzag.
- Sitio γ : (o Cu3) en anillos 6R con dos puentes adicionales O-T-O, situado en la intersección de los canales rectos y en zigzag.

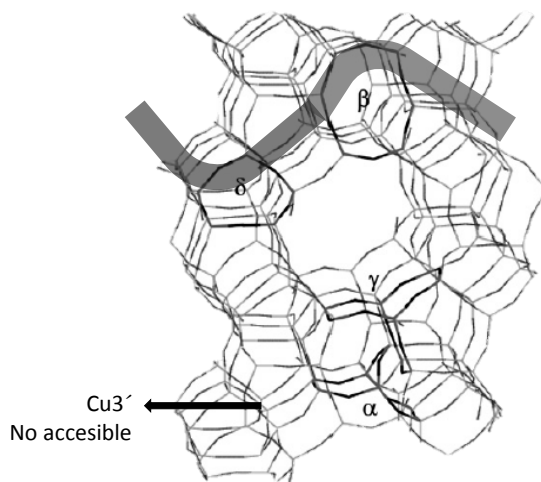


Figura 4.2. Esquema de la celda unidad de la estructura MFI de la zeolita Cu-ZSM-5 con los posibles sitios de intercambio del Cu.

4.2. Ensayos catalíticos

En la Figura 4.3 se representa la conversión de NO en función de la temperatura en la reacción de $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ en presencia de H_2O y exceso de O_2 (ver Cap.3.1.2) para los catalizadores Cu-SAPO-34, Cu-SSZ-13 y Cu-ZSM-5, así como con las zeolitas Cu-SSZ-13-H y Cu-ZSM-5-H tratadas hidrotérmicamente. Como se puede observar, los catalizadores tipo Cu-CHA (Cu-SSZ-13 y Cu-SAPO-34) y Cu-MFI (Cu-ZSM-5) muestran una elevada actividad catalítica, con conversiones de NO superiores al 80% para temperaturas comprendidas entre 200 °C – 400 °C. A temperaturas inferiores a 200 °C, la zeolita más activa es la Cu-ZSM-5 con conversiones del 67% a 170 °C y del 95% a 200 °C, siendo la Cu-SSZ-13 la menos activa con una conversión del 45 % a 170 °C y del 70 % a 200 °C. Sin embargo, a temperaturas mayores de 400 °C, la conversión de NO de los dos catalizadores tipo Cu-CHA se mantiene cercana al 100 % mientras que la conversión del catalizador Cu-ZSM-5 disminuye hasta un 65 % a 500 °C.

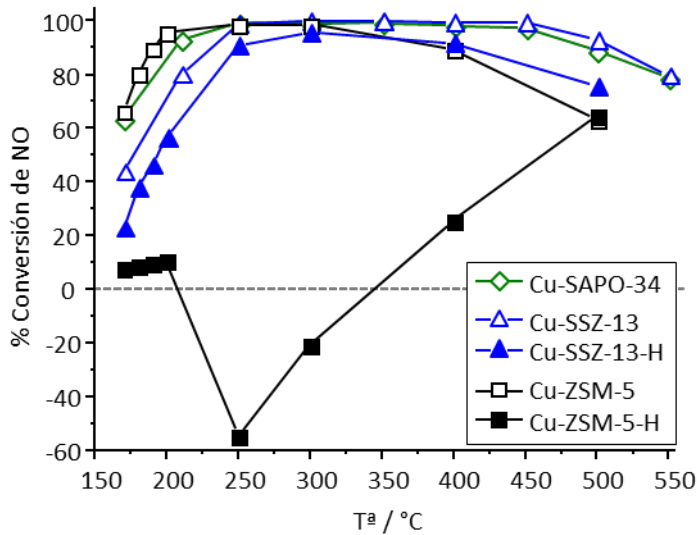


Figura 4.3. Conversión de NO en función de la temperatura de reacción de los catalizadores Cu-SAPO-34, Cu-SSZ-13 y Cu-ZSM-5, así como de los catalizadores tratados hidrotérmicamente Cu-SSZ-13-H y Cu-ZSM-5 en la reacción de $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ (500 ppm NO, 530 ppm NH_3 , 10 % O_2 , 5 % H_2O y N_2 como gas de balance con un flujo total de 300 ml/min).

Lo más destacado de los resultados de la Figura 4.3 es la distinta actividad catalítica encontrada entre las dos zeolitas Cu-SSZ-13-H y Cu-ZSM-5-H tratadas hidrotermalmente. La conversión de NO con la zeolita Cu-SSZ-13-H es sólo un 10 – 15 % menor que la obtenida con la de partida Cu-SSZ-13 en todo el rango de temperaturas, con conversiones del 90% a $T > 250$ °C. Sin embargo, la Cu-ZSM-5-H envejecida se desactiva por completo en la reacción de $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$, presentando incluso conversiones de NO negativas (-55%) a 250 – 300 °C, lo que indica actividad en la reacción de oxidación del NH_3 al contaminante NO. Solamente presenta actividad catalítica a $T > 400$ °C, mostrando a 500 °C una conversión del 60%.

4.3. Estudio de la distribución y estado de oxidación del Cu

Uno de los objetivos principales de la presente tesis doctoral es determinar las especies activas en la reacción de $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$, y por tanto la distribución del Cu en las zeolitas, prestando especial atención a la estructura tipo CHA por su elevada estabilidad hidrotermal. Por ello, con objeto de determinar los sitios de Cu^{2+} más estables en la estructura tipo CHA, se realizaron cálculos DFT. Los resultados obtenidos se utilizarán además para ayudar a la interpretación de los espectros de EPR, realizados para identificar las distintas especies de Cu^{2+} aislado presentes en los materiales Cu-SSZ-13, Cu-SAPO-34 y Cu-ZSM-5.

4.3.1. Cálculos teóricos

En un primer paso se calculó la distribución más estable de los átomos de Al, respetando la regla de Loewenstein, en las posiciones de red de la estructura tipo CHA, en una celda unidad formada por 34 átomos de Si y 2 de Al. En el Anexo 1 se representan las estructuras obtenidas para la incorporación de los dos átomos de Al en posiciones de red, y se dan los valores de las energías obtenidas en el cálculo. Los resultados indican que la disposición más estable es aquella con 2Al en el mismo anillo 4R de la caja D6R (Al_{01-24} en el Anexo 1), seguida de aquella con 2Al en el mismo anillo 6R con una diferencia en energía de 4,2 kcal/mol. Sin embargo, en

contra de la ley de Dempsey, la presencia de 2Al en orto (Al₀₁₋₀₇) en el anillo 6R con enlaces tipo Al-O-Si-O-Al es ligeramente más estable que la conformación en para (Al₀₁₋₃₄) donde los 2Al están separados por 2 átomos de Si (1,4 Kcal/mol de diferencia), contradicción ya observada previamente para otras zeolitas [22-24].

Cuando se introduce el Cu²⁺ en la estructura CHA, el metal puede ocupar distintas posiciones de intercambio en función de la disposición inicial de los átomos de aluminio. La Figura 4.4 muestra un esquema de las posiciones del Cu²⁺ optimizadas por cálculos DFT partiendo de las distribuciones de Al más estables que se acaban de describir, junto con sus energías relativas.

Cuando se introduce el Cu en el cálculo DFT, la estabilidad relativa de los clústers con los átomos de Al en distintas posiciones de red, es diferente a la obtenida para la zeolita sin metal. De esta manera, la configuración más estable se da cuando los 2Al están en el mismo anillo 6R en disposición para y el Cu²⁺ está coordinado a 4 oxígenos de red de la zeolita en el plano del anillo 6R, es decir, la posición SII. Sin embargo, cuando los 2Al están en disposición orto, el Cu²⁺ se sitúa en el sitio SII pero ligeramente desplazado del centro del anillo 6R y se coordina a 3 oxígenos de red. Aunque la primera conformación de Cu²⁺(O₂)₄ es más estable, la diferencia de energía con la segunda de Cu²⁺(O₂)₃ es de sólo 2,8 kcal/mol, por lo que podrían darse las dos situaciones. Por otro lado, cuando los 2 Al se encuentran en el mismo anillo 4R, el Cu²⁺ no se sitúa en el anillo 6R, sino en el anillo 4R desplazado hacia la cavidad CHA (cerca del SIV), siendo de todas formas 13,4 kcal más inestable que el Cu²⁺ en el anillo 6R. La incorporación del Cu²⁺ dentro del prisma hexagonal (sitio SI) es entre 28 – 38 Kcal más inestable, dependiendo de la posición relativa de los Al, que la situación más favorable desde el punto de vista energético del Cu²⁺ en el 6R, por lo que la ocupación del SI en la zeolita Cu-SSZ-13 parece, a priori, poco probable.

Cuando en lugar de Cu²⁺ se introduce Cu⁺ en la zeolita SSZ-13, se obtienen resultados similares y la situación más estable es aquella en la que los dos átomos de Al ocupan posiciones de red en el mismo anillo 6R y el Cu⁺ se encuentra en el SII, en el plano

del anillo 6R. Por tanto, para el cálculo posterior de la interacción con amoníaco (ver Cap. 4.4.2) hemos escogido las dos disposiciones más estables $\text{Cu}^{2+}\text{-6R-O}$ y $\text{Cu}^{2+}\text{-6R-P}$, así como $\text{Cu}^+\text{-6R-O}$ y $\text{Cu}^+\text{-6R-P}$.

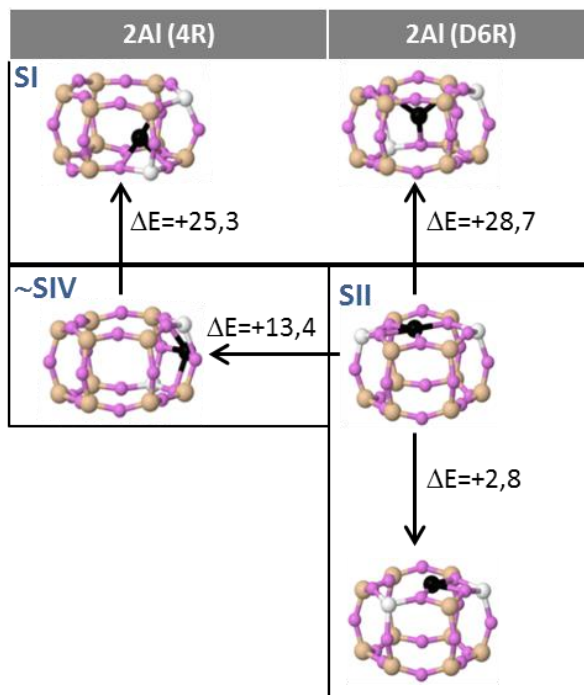


Figura 4.4. Estabilidad relativa del Cu^{2+} en las posiciones SI, SII o hacia la cavidad CHA (cerca del SIV) para distintas distribuciones de los Al en la celda unidad: 2 átomos de Al en el mismo anillo 4R o en el mismo D6R. En todos los casos el Cu está formando enlaces con 4O_z excepto en la estructura de la parte inferior y en el SI cuando los 2 átomos de Al están en el D6R, donde solo está unido a 3O_z . Las energías están dadas en kcal/mol. Los átomos de Si, Al, O, Cu y H están representados por esferas de color marrón, blanco, violeta, negro y naranja, respectivamente.

4.3.2. Espectros de EPR de las Cu-zeolitas

En la Figura 4.5 se encuentran representados los espectros de EPR medidos a $-170\text{ }^\circ\text{C}$ de las zeolitas Cu-SSZ-13, Cu-SAPO-34 y Cu-ZSM-5 en contacto con la atmósfera, que muestran para las tres zeolitas una señal axial **A** cuyos parámetros de EPR están recogidos en la Tabla 4.1. La señal **A** se ha observado previamente en Cu-zeolitas con

distintas estructuras y se ha asignado a Cu²⁺ coordinado a moléculas de H₂O o bien a moléculas de H₂O y oxígenos de red de la zeolita en simetría de octaedro distorsionado [25-30]. En el caso del material Cu-SSZ-13 se observa, además, otra señal **B** superpuesta, indicativa de una especie similar tipo [Cu(H₂O)_x(O₂)_{6-x}]²⁺, debida a Cu²⁺ en otra posición en la estructura tipo chabazita [9, 31-33] o a Cu²⁺ coordinado a distinto número de moléculas de H₂O.

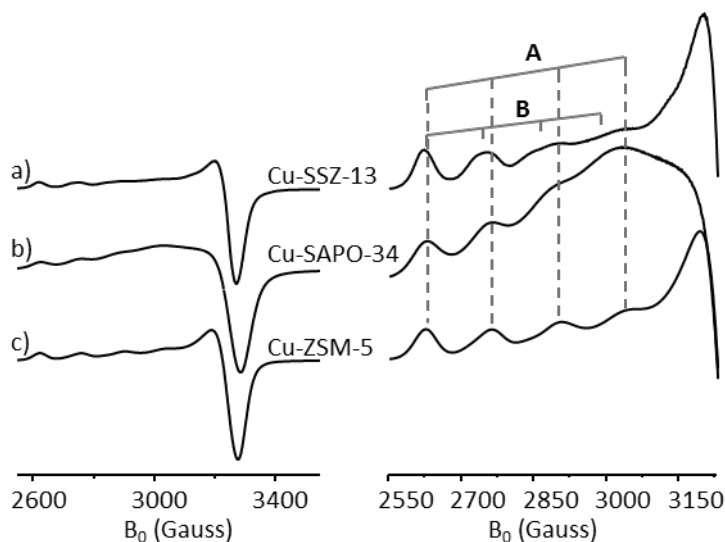


Figura 4.5. Espectros de EPR medidos a -170 °C de los materiales Cu-SSZ-13 (a), Cu-SAPO-34 (b) y Cu-ZSM-5 (c) en condiciones ambientales (hidratados). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

La Figura 4.6 muestra los resultados de la cuantificación del Cu²⁺ aislado detectado por EPR (ver Cap.3.2.2) expresado como porcentaje en peso de Cu²⁺. Teniendo en cuenta la relación Cu/Al ≈ 0,5 y Si/Al ≈ 8 – 10 para las zeolitas Cu-SSZ-13 y Cu-ZSM-5 (ver Tabla 3.2) y que todo el Al se encuentra en coordinación tetraédrica dentro de la red según los espectros de RMN de ²⁷Al (mostrados en el Cap.4.6.2, ver Figura 4.39), el máximo % en peso de Cu²⁺ en posiciones de intercambio es de 3,9 % aproximadamente. Lo mismo ocurre para el sólido Cu-SAPO-34 utilizado en esta tesis (con relación Cu/Si = 0,5 y (P+Al)/Si = 8,3), ya que todo el Si está aislado sustituyendo al P en el AlPO₄, como se puede observar en el espectro de RMN de ²⁹Si de la Figura

4.7, que presenta una única señal a $\delta^{29}\text{Si} = -90$ ppm de entornos de $\text{Si}(\text{OAl})_4$. Por tanto, no existen islas de silicio, y todo el Si genera cargas negativas que deben ser compensadas por el Cu^{2+} en el material 100% intercambiado, por lo que la cantidad máxima de Cu^{2+} aislado es también 3,9 %.

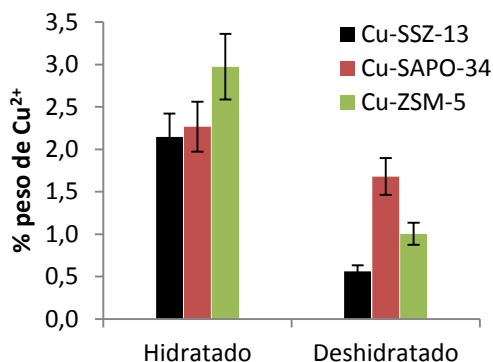


Figura 4.6. Porcentaje en peso de Cu^{2+} aislado detectado por EPR para los catalizadores Cu-SSZ-13, Cu-SAPO-34 y Cu-ZSM-5 hidratados y deshidratados.

Como se puede observar en la Figura 4.6, aproximadamente el 80 % del Cu total de la zeolita Cu-ZSM-5 preparada por intercambio iónico es detectado por EPR, y por tanto se encuentra como Cu^{2+} aislado en posiciones de intercambio. La cantidad detectada en el silicoaluminofosfato Cu-SAPO-34 y la zeolita Cu-SSZ-13 es ligeramente menor, lo que sugiere la presencia de aglomerados de cobre, tipo clústers de CuO_x , formados probablemente durante la calcinación en aire para la eliminación de los agentes directores de estructura.

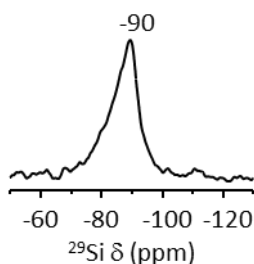


Figura 4.7. Espectro de RMN de ^{29}Si del material Cu-SAPO-34 calcinado.

Cuando se lleva a cabo la deshidratación de los catalizadores, la cantidad de Cu²⁺ detectado por EPR disminuye aproximadamente un 60% para los materiales Cu-SSZ-13 y Cu-ZSM-5 y un 25 % para el Cu-SAPO-34, como se puede apreciar en la Figura 4.6. Esta disminución ha sido observada previamente tras la evacuación a alta temperatura de Cu-zeolitas, y se ha asociado a la termo-reducción del Cu²⁺ a Cu⁺ y/o a la formación de especies de Cu²⁺ no observables por EPR como son: la especie diamagnética Cu²⁺O⁻, clústers de CuO_x formados por sinterización, o especies de Cu²⁺ de muy baja coordinación que poseen un tiempo de relajación tan rápido que son indetectables [34-36].

Tabla 4.1. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR medidos a -170 °C de las zeolitas hidratadas (Figura 4.5) y deshidratadas a 450 °C (Figura 4.8).

	Tratamiento	Señal	Parámetros de EPR			Especie de Cu ²⁺
			A /Gauss	g	g _⊥	
Cu-SSZ-13	Hidratado	A	137	2.391	2.082	Cu ²⁺ _{octaédrico}
		B	120	2.416	-	-
	Deshidratado	C	150	2.347	2.062	Cu ²⁺ en SII
Cu-SAPO-34	Hidratado	A	137	2,391	2.082	Cu ²⁺ _{octaédrico}
	Deshidratado	D	115	2.386	2.066	Cu ²⁺ en SI
Cu-ZSM-5	Hidratado	A	138	2.391	2.082	Cu ²⁺ _{octaédrico}
	Deshidratado	E	145	2,323	2.052	Cu ²⁺ _{pirám-cuad}
		F	171	2,276	-	Cu ²⁺ _{plano-cuad}

La Figura 4.8 muestra los espectros de EPR de las zeolitas deshidratadas. A pesar de que la zeolita Cu-SSZ-13 y el silicoaluminofosfato Cu-SAPO-34 son isoestructurales, los espectros muestran señales diferentes. La zeolita Cu-SSZ-13 deshidratada (Figura 4.8.a) presenta una única señal axial **C** con los parámetros indicados en la Tabla 4.1, mientras que el Cu-SAPO-34 (Figura 4.8.c) muestra también una única señal axial pero con menor constante de acoplamiento hiperfino (A_{II}) y mayor valor de g_{II} que la anterior, denominada en adelante señal **D**. Con fines comparativos la Figura 4.8.b incluye el espectro de la zeolita Cu-SSZ-13-int obtenida por el método convencional de intercambio iónico. El espectro presenta las dos señales **C** y **D**, indicando una mayor heterogeneidad de sitios de Cu²⁺ que en el material preparado por síntesis directa utilizado en esta tesis.

Señales de EPR con parámetros muy similares a las señales **C** y **D** se han descrito previamente para las zeolitas Cu-SSZ-13 y Cu-SAPO-34 [31, 32, 37, 38], y se han atribuido a Cu²⁺ en distintos sitios de intercambio. Sin embargo, las asignaciones realizadas son contradictorias, como se puede observar en el resumen bibliográfico de la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Resumen bibliográfico de las señales observadas por EPR para las Cu-zeolitas con estructura tipo CHA.

Material	Señal de EPR		Asignación	Ref.
	g_{II}	A_{II}/Gauss		
SSZ-13 y SAPO-34	2,34	154 - 168	SI*	[31, 32, 37]
	2,38	127 - 134	SII' _{trigonal. coord.}	
SSZ-13	2,34	150	SIV	[38]
	2,38	135	SII (D6R)	
SSZ-13	2,325	150	SII con 4O_z	[39]
	2,358	140	SII con 3O_z	
SSZ-13	2,347	151	SII	Esta tesis
SAPO-34	2,387	117	SI	Esta tesis

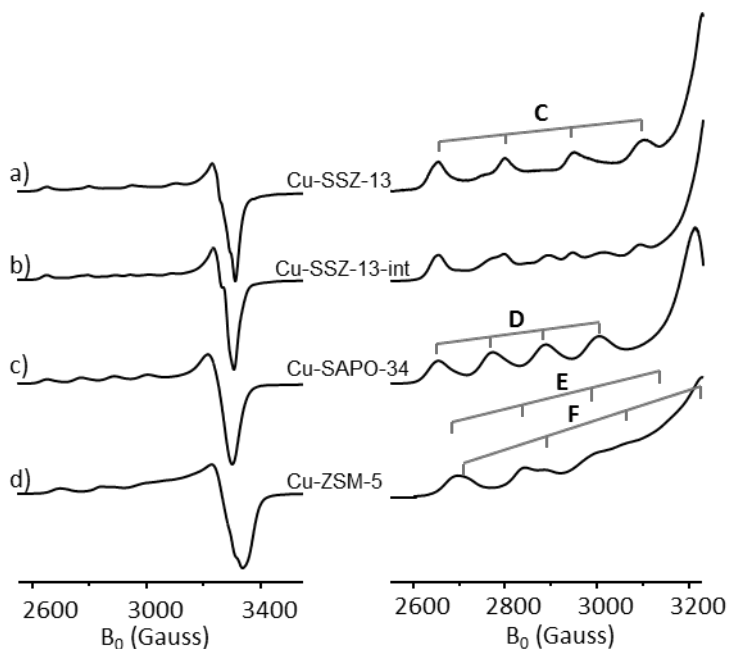


Figura 4.8. Espectros normalizados de EPR medidos a $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los materiales Cu-SSZ-13 (a), Cu-SSZ-13-int (b), Cu-SAPO-34 (c) y Cu-ZSM-5 (d) evacuados a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

Kevan y col. [31, 32, 37] fueron los primeros en realizar estudios de EPR de zeolitas tipo Cu-CHA, observando que los materiales Cu-SAPO-34 y Cu-SSZ-13 deshidratados producían dos señales a $g_{\parallel} \approx 2,34$ con $A_{\parallel} = 154 - 168$ Gauss y a $g_{\parallel} \approx 2,38$ con $A_{\parallel} = 127 - 134$ Gauss. La señal a $g \approx 2,38$ se asignó a Cu^{2+} coordinado trigonalmente con 3 oxígenos de la red en el sitio II' cerca del plano 6R, mientras que la señal a $g \approx 2,34$ se asignó al Cu^{2+} en el SI dentro de la caja D6R. En otro estudio más reciente de la zeolita Cu-SSZ-13 [38], se observan las mismas señales, asignando la señal a $g = 2,38$ y $A_{\parallel} = 135$ Gauss al Cu^{2+} en los D6R, y la señal a $g = 2,34$ y $A_{\parallel} = 150$ a Cu^{2+} en la cavidad CHA, es decir, en el Sitio IV; mientras que en otra publicación reciente asignan la señal a $g \approx 2,35$ al Cu^{2+} en el SII coordinado a cuatro oxígenos de la red [39].

Los resultados obtenidos en los cálculos teóricos indican que el sitio **II** en el plano del anillo 6R es la posición más estable para el catión divalente Cu^{2+} en una zeolita con estructura tipo CHA. Por lo tanto, la señal **C** del espectro de EPR de la zeolita Cu-SSZ-13 debe corresponder al Cu^{2+} en el **SII** coordinado a tres o cuatro átomos de oxígeno del anillo 6R.

Como se muestra en la Tabla 4.2, la señal **D** del espectro de EPR del Cu-SAPO-34 (Figura 4.8.c), se ha asignado previamente a Cu^{2+} en el Sitio **II** o **II'** coordinado trigonalmente con 3O_2 de la red zeolítica. Sin embargo, esta asignación es cuestionable, ya que este **SII** se ha atribuido a la señal **C** por ser el más estable para el Cu^{2+} en la zeolita Cu-SSZ-13. Además, como muestra la Figura 4.6 y los resultados que se exponen más adelante, el Cu^{2+} en el material Cu-SAPO-34 resulta ser más difícilmente reducible, lo que sugiere que es menos accesible y/o que interacciona de manera distinta con la red, excluyendo que se deba a Cu^{2+} en el sitio **SII** o **II'**. De hecho, en un estudio reciente del Cu-SAPO-34 por cálculos teóricos [17] se concluye que el sitio **SI** es el más estable para el Cu^{2+} cuando 2 Si se encuentran en el D6R con la máxima separación, es decir, uno en un anillo de 6R y el otro en el otro y en lados opuestos del prisma. Por tanto, la señal **D** se puede asignar de manera tentativa a Cu^{2+} en el sitio **SI** en el Cu-SAPO-34. Más adelante se presentan resultados adicionales que corroboran esta asignación (ver Cap. 4.5). Además cabe destacar que los parámetros de EPR de la señal **D** son muy similares a los característicos del Cu^{2+} en coordinación octaédrica (señal **A**), de acuerdo con el mayor índice de coordinación del Cu^{2+} dentro de D6R que en el **SI**.

La Figura 4.8.d muestra el espectro de la zeolita Cu-ZSM-5 deshidratada, que presenta dos señales **E** y **F**. La señal **E** se ha atribuido a Cu^{2+} en coordinación de pirámide de base cuadrada, mientras que la señal **F**, con mayor A_{\parallel} y menor g_{\parallel} , presenta parámetros característicos del Cu^{2+} en coordinación planocuadrada [40-43]. Sin embargo, algunos autores han ido más allá en la asignación de estas señales de EPR de la zeolita Cu-ZSM-5. Así, basándose en cálculos teóricos del factor g , la señal **E** ($g \approx 2,32$) se ha asignado a Cu^{2+} en los sitios β o γ [21], o α [20, 44] con dos

aluminios cercanos; y la señal **F** ($g \approx 2,28$) a Cu^{2+} en los sitios α [21] o β , δ o γ [20, 44] con un aluminio cercano y otro más lejano compensando las dos cargas. Todos los trabajos coinciden en la asignación de las geometrías de coordinación, planocuadrada para la señal **F** y pirámide de base cuadrada para la **E**.

4.3.3. Conclusiones

En la estructura tipo CHA el Cu^{2+} se sitúa en posiciones de intercambio diferentes en la zeolita y en el material isoestructural SAPO-34, pero además la distribución de Cu^{2+} en la zeolita depende también del método de preparación, siendo más heterogénea en la Cu-SSZ-13-int preparada por intercambio iónico. En los materiales preparados por síntesis directa, el Cu^{2+} se sitúa en el sitio **SII** (en el anillo 6R) en la zeolita Cu-SSZ-13 deshidratada, y en el sitio **SI** (dentro de los D6R) en el silicoaluminosfosfato Cu-SAPO-34.

4.4. Interacción de las Cu-zeolitas con NH_3

La principal meta de la tesis doctoral es aportar nuevos datos, y en última instancia conocer el mecanismo de la reacción SCR- NO_x y los centros activos de los catalizadores Cu-zeolitas. En este apartado se exponen los resultados obtenidos en el estudio preliminar de la interacción del reductor NH_3 con los catalizadores tipo Cu-CHA y Cu-ZSM-5. Para ello se han llevado a cabo experimentos de desorción a temperatura programada de NH_3 (TPD- NH_3) y de EPR y RMN *in situ*, así como cálculos teóricos para la zeolita Cu-SSZ-13.

4.4.1. TPD- NH_3

La Figura 4.9. muestra las curvas de desorción a temperatura programada de amoníaco para las zeolitas Cu-SSZ-13 y Cu-ZSM-5 y las correspondientes formas ácidas (H-zeolitas).

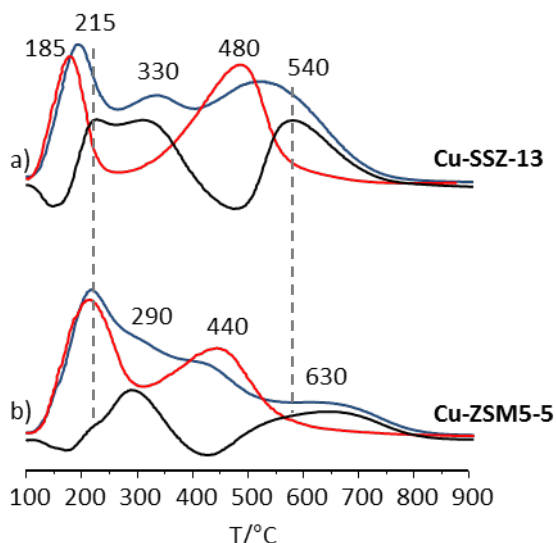


Figura 4.9. Curvas de TPD- NH_3 de los materiales SSZ-13 (a) y ZSM-5 (b) en forma ácida H-zeolita (rojo), intercambiados con cobre Cu-zeolitas (azul) y la resta de la segunda menos la primera (negro).

Los diagramas de TPD- NH_3 de las zeolitas ácidas H-SSZ-13 y H-ZSM-5 muestran dos picos de desorción, el primero entre 180 – 215 °C de NH_3 fisisorbido, y el segundo entre 440 – 480 °C de NH_3 adsorbido fuertemente en los centros ácidos Brønsted [45-52]. Para las Cu-zeolitas, el pico de desorción de los centros Brønsted disminuye de intensidad y aparecen nuevos picos a 215 – 230 °C y a 290 – 330 °C, de NH_3 adsorbido en centros ácidos Lewis de Cu de distinta fortaleza. Además, las zeolitas Cu-SSZ-13 y Cu-ZSM-5 muestran un pico a alta temperatura entre 540 – 630 °C, que se ha observado con anterioridad y se ha asignado a la desorción de H_2O formada por oxidación del amoníaco en este intervalo de temperaturas [45]. Sin embargo, según los resultados de espectrometría de masas (no mostrados), el gas desorbido a $T > 540$ °C es NH_3 , lo que sugiere la presencia de centros ácidos Brønsted de mayor fortaleza en las zeolitas con cobre, Cu-SSZ-13 y Cu-ZSM-5.

4.4.2. Cálculos teóricos

Con objeto de ayudar a interpretar los espectros de EPR y RMN de los catalizadores tipo Cu-CHA y la zeolita Cu-ZSM-5 en presencia de NH₃, y determinar las especies de Cu formadas, se aplicaron cálculos teóricos DFT para estudiar la interacción de un número creciente de moléculas de NH₃ (entre 1 y 6) con Cu²⁺ y Cu⁺. Para ello se partió de los clústers más estables para el Cu⁺ y el Cu²⁺ en la zeolita tipo CHA (ver Cap. 4.3.1) es decir, el catión situado en el sitio SII con 2Al en el anillo 6R en posiciones orto y para.

Los complejos formados por la interacción de una, dos,... y hasta seis moléculas de NH₃ con el Cu²⁺ dan resultados similares con los 2Al en orto y 2Al en para y están representados en Figura 4.10 para el modelo con los 2Al en orto. Las energías de interacción calculadas para estos modelos se representan en el Anexo 4.2.

En el modelo resultante de la interacción con una molécula de NH₃, el catión Cu²⁺ está enlazado a tres átomos de oxígeno de la red formando el complejo [Cu(O_z)₃(NH₃)]²⁺ tal y como se ha descrito anteriormente [7], y por la adición de una segunda molécula de NH₃ el Cu²⁺ se enlaza solo a 2 átomos de oxígeno formando el complejo [Cu(O_z)₂(NH₃)₂]²⁺ (ver Figura 4.10). Cuando se coordinan tres moléculas de NH₃, el Cu²⁺ sigue enlazado a dos átomos de oxígeno de la red formando la especie [Cu(O_z)₂(NH₃)₃]²⁺. La adición de una cuarta molécula de NH₃ provoca la ruptura de los enlaces con los oxígenos de red dando lugar al complejo [Cu(NH₃)₄]²⁺ con simetría planocuadrada, previamente observado por IR [50]. Este complejo está estabilizado por la formación de puentes de hidrógeno entre los H del NH₃ y los O_z de la estructura de la zeolita. El Cu²⁺ se coordina con una quinta molécula de NH₃ formando un complejo con simetría de pirámide de base cuadrada, de acuerdo con el esquema que se muestra en la Figura 4.10. Sin embargo, el Cu²⁺ no enlaza con una sexta molécula de NH₃, sino que ésta forma fuertes enlaces de hidrogeno con las otras moléculas de NH₃ y con los oxígenos de la red de la zeolita (ver Figura 4.10).

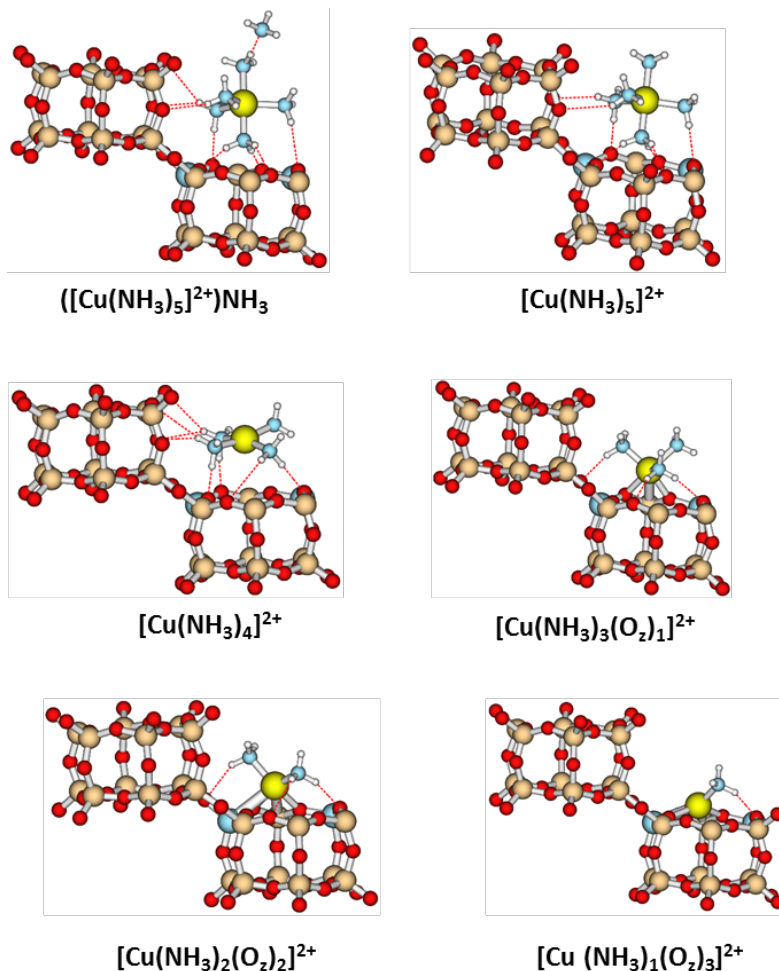


Figura 4.10. Estructuras optimizadas de la interacción de un número creciente de moléculas de NH₃ con el catión divalente Cu²⁺ localizado en el anillo 6R en el modelo de la zeolita Cu-SSZ-13 con 2Al en orto. Los átomos de Si, Al y Cu están representados por esferas grandes de color marrón, azul y amarillo y los átomos de O, N y H por esferas pequeñas de color rojo, azul y blanco.

La interacción del catión monovalente Cu⁺ con la estructura de la zeolita es más débil que la del Cu²⁺, formando el complejo lineal [Cu(NH₃)(O₂)]⁺ por interacción con una sola molécula de NH₃. La incorporación de una segunda molécula de NH₃ es suficiente para romper los enlaces con la zeolita y extraer el catión del sitio SII'

formando el complejo también lineal [Cu(NH₃)₂]⁺, tal y como se muestra en la Figura 4.11. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en estudios previos de XANES (acrónimo del inglés, *X-ray Absorption Near Edge Structure*) y XES (acrónimo del inglés, *X-ray Emission Spectroscopy*) que sugieren la formación de estos complejos [Cu(NH₃)(O_z)]⁺ y [Cu(NH₃)₂]⁺ [53]. Las energías de interacción de sucesivas moléculas de NH₃ con el Cu⁺ disminuyen progresivamente hasta cuatro moléculas de NH₃ (ver Anexo 4.2), que es el número máximo que enlazan directamente con los cationes del Cu⁺.

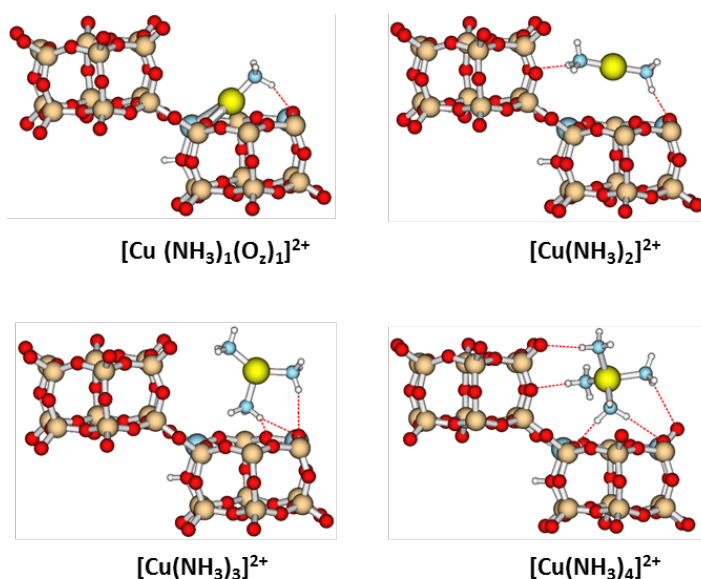


Figura 4.11. Estructuras optimizadas de la interacción de un número creciente de moléculas de NH₃ con el catión monovalente Cu⁺ localizado en el anillo 6R en el modelo de la zeolita Cu-SSZ-13 con 2Al. Los átomos de Si, Al y Cu están representados por esferas grandes de color marrón, azul y amarillo y los átomos de O, N y H por esferas pequeñas de color rojo, azul y blanco.

Finalmente, con objeto de comparar los resultados obtenidos para la Cu-CHA con otra zeolita de mayor diámetro de poro, se simuló la interacción de 6 moléculas de NH₃ con el catión divalente Cu²⁺ en la zeolita Cu-ZSM-5, obteniendo el resultado representado en la Figura 4.12. Los cálculos se realizaron considerando un átomo de Cu²⁺ en la posición γ , en la intersección de los canales, con objeto de minimizar los

factores estéricos. De nuevo, el Cu²⁺ se enlaza solamente con cinco moléculas de NH₃, ya que la sexta forma puentes de hidrógeno con las otras moléculas de NH₃ y oxígenos de la red.

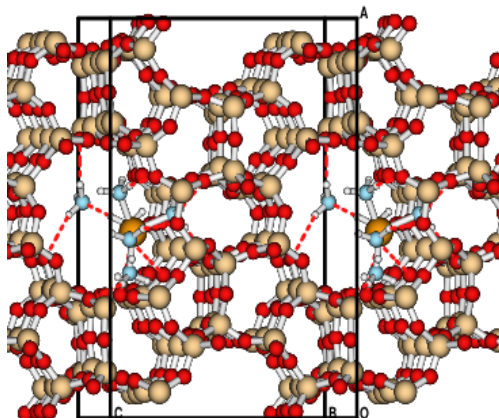


Figura 4.12. Celda unidad del modelo de Cu-ZSM-5 empleado en los estudios teóricos de la interacción de seis moléculas de NH₃ con el catión Cu²⁺.

La formación de los complejos [Cu(NH₃)₅]²⁺ contradice resultados publicados previamente, que afirman que no se pueden formar complejos [Cu(NH₃)_n]²⁺ con n > 4 en las cavidades de la zeolita Cu-ZSM-5 por impedimentos estéricos [45, 54]. Por otra parte, hay que mencionar que según cálculos DFT sí es posible formar el complejo [Cu(NH₃)₆]²⁺ libre. Esta molécula tiene un diámetro máximo de 6,2 Å por lo que podría alojarse en la intersección de los canales en la zeolita Cu-ZSM-5 (6,4 Å) o en la cavidad CHA de la zeolita Cu-SSZ-13 (7,4 Å), lo que sugiere que no se forma por efectos de confinamiento.

4.4.3. EPR *in situ*

Para estudiar las especies de Cu²⁺-NH₃ y su estabilidad se adsorbió un exceso de amoníaco (6 moléculas de NH₃ por átomo de Cu) en los catalizadores deshidratados, y a continuación se evacuaron a temperaturas crecientes (T_v) registrando los espectros de EPR a -170 °C después de cada tratamiento.

Las Figuras 4.13, 4.15 y 4.16 muestran los espectros de EPR obtenidos para los materiales Cu-SSZ-13, Cu-ZSM-5 y Cu-SAPO-34 y las Tablas 4.3, 4.4 y 4.5 los parámetros de EPR de las señales identificadas. Como se puede observar, la adsorción de NH₃ produce un cambio importante en la/las señales de los espectros de las zeolitas deshidratadas, apareciendo en todos los casos, una nueva señal **G** desplazada a valores menores de g_{||} y con A_{||} más grande. Los parámetros de EPR de la señal **G** son análogos a los observados previamente para complejos de Cu²⁺ con amoníaco u otros compuestos nitrogenados [45, 55]. La señal **G** presenta una elevada anchura de línea, probablemente debido a la interacción dipolar del electrón desapareado del Cu²⁺ con los protones ¹H (I = ½) del NH₃. En cualquier caso, la aparición de la señal **G**, indica inequívocamente la interacción del Cu²⁺ con amoníaco quimi y/o fisisorbido en la zeolita.

Tabla 4.3. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR de las Figuras 4.13 y 4.14 medidos a -170 °C de la zeolita Cu-SSZ-13 tras la adsorción de NH₃ o ¹⁵NH₃ y evacuación a temperaturas crecientes.

Tratamiento	Señal	Parámetros de EPR				Especie de Cu ²⁺
		A /Gauss	g	A _⊥ ^{a, b} /Gauss	g _⊥	
Deshidratado	C	150	2,347	-	2,062	SII
6NH ₃ /Cu	G	174	2,241	-	2,063	[Cu(NH ₃) ₅] ²⁺
T _V = 25 °C	H	169	2,278	12 ^a / 19 ^b	-	[Cu(NH ₃) ₂ (O ₂) ₂] ²⁺
	G	177	2,241	12 ^a / 20 ^b	2,060	[Cu(NH ₃) ₅] ²⁺
T _V = 150 °C	H	169	2,278	-	2,063	[Cu(NH ₃) ₂ (O ₂) ₂] ²⁺
T _V = 250 °C	C	150	2,347	-	2,062	SII
	J	136	2,297	-	2,056	[Cu(NH ₃)(O ₂) ₃] ²⁺

^a Constante superhiperfina originada por el núcleo de ¹⁴N en la región perpendicular del espectro.

^b Constante superhiperfina originada por el núcleo de ¹⁵N en la región perpendicular del espectro.

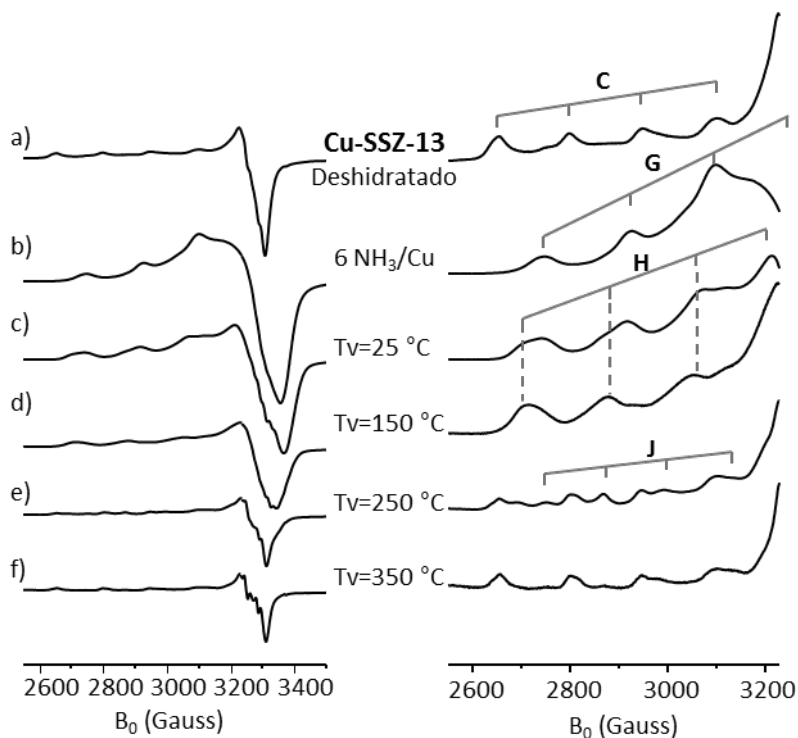


Figura 4.13. Espectros de EPR medidos a $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la zeolita Cu-SSZ-13 deshidratada a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), tras la adsorción de 6 moléculas de NH₃ por átomo de Cu (6 NH₃/Cu) (b) y evacuación consecutiva a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c), $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (d), $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (e) y $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (f). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados. Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

Cuando se evacúan a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ los materiales tipo Cu-CHA y la zeolita Cu-ZSM-5 se mantiene la señal **G** en todos los casos, y se desorbe el amoníaco fisisorbido obteniéndose espectros más resueltos (excepto en el Cu-SAPO-34). Esto permite observar la estructura superhiperfina, SHF en adelante, producida por el desdoblamiento de los niveles energéticos del espín electrónico del Cu²⁺ debido a la interacción con los núcleos de nitrógeno de las moléculas de amoníaco. Dicha interacción da lugar a un número de líneas igual a $2nI+1$, donde n es el número de núcleos de nitrógeno interaccionando con la especie paramagnética e I es el espín nuclear, que será $I = 1$ para el ¹⁴N e $I = \frac{1}{2}$ para el ¹⁵N. De esta manera, el análisis de la

estructura SHF dará información acerca del número de moléculas de NH₃ ligadas al metal.

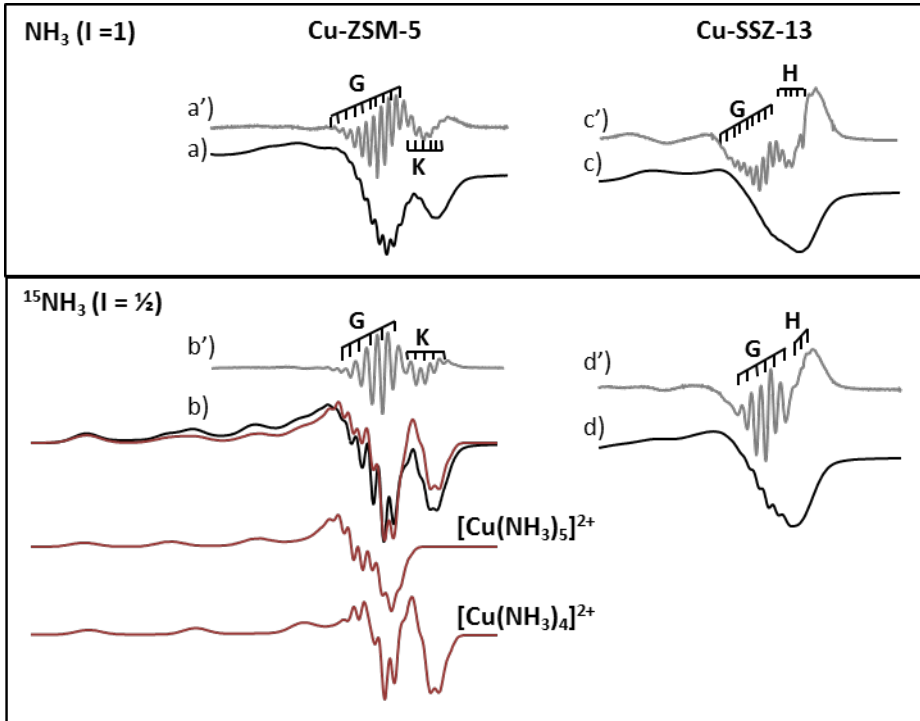


Figura 4.14. Detalle de la región perpendicular de los espectros de EPR registrados a 25 °C (a-d) y las correspondientes segundas derivadas (a'-d') de la zeolita Cu-ZSM-5 calentada a 250 °C tras la adsorción de $6^{14}\text{NH}_3/\text{Cu}$ (a, a') o de $6^{15}\text{NH}_3/\text{Cu}$ (b, b'); y de la zeolita Cu-SSZ-13 tras la adsorción de $6^{14}\text{NH}_3/\text{Cu}$ (c, c') o de $6^{15}\text{NH}_3/\text{Cu}$ (d, d') y posterior evacuación a 25 °C. Las líneas rojas representan la simulación de las señales individuales **G** ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$) y **K** ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$), utilizadas para simular el espectro de la zeolita Cu-ZSM-5 con $^{15}\text{NH}_3$.

La Figura 4.14 muestra en detalle la región perpendicular de los espectros de la zeolita Cu-SSZ-13 después de adsorber $^{14}\text{NH}_3$ (Figura 4.14.c) o $^{15}\text{NH}_3$ (Figura 4.14.d) y evacuar a 25 °C. Para el análisis de la estructura SHF de los aductos $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$ en la zeolita Cu-ZSM-5, se utilizó una muestra parcialmente reducida, ya que la disminución del número de espines en el sistema aumenta el tiempo de relajación transversal y disminuye la anchura de línea, aumentando la resolución de las señales

de EPR. Para ello se calentó la zeolita Cu-ZSM-5 en presencia de $6^{14}\text{NH}_3/\text{Cu}$ o $6^{15}\text{NH}_3/\text{Cu}$ durante 10 minutos a $250\text{ }^\circ\text{C}$, de manera que el espectro obtenido presenta las mismas señales que el de la Figura 4.15.d pero con mejor resolución (ver Figura 4.14.a-b). Hay que hacer notar que el espectro de EPR de la zeolita Cu-SSZ-13 sometida a este mismo tratamiento, presenta sólo una cantidad residual de Cu^{2+} , indicando como se verá más adelante la mayor reducibilidad del Cu^{2+} en esta zeolita.

Como se puede apreciar en la Figura 4.14.a y c, cuando se adsorbe $^{14}\text{NH}_3$ el número de líneas de la estructura SHF es elevado y se producen solapamientos, lo que hace difícil la determinación del número de átomos de N coordinando al metal. Sin embargo, la estructura SHF de la señal **G** está perfectamente definida en el experimento con $^{15}\text{NH}_3$, observándose 6 líneas separadas por $A_N \sim 19$ Gauss en las dos zeolitas Cu-SSZ-13 y Cu-ZSM-5 (ver Figura 4.14.b' y d') indicando que el Cu^{2+} está coordinado a 5 moléculas de NH_3 formando el complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$.

La señal **G** se ha observado previamente al adsorber NH_3 en la Cu-ZSM-5 y se ha asignado a complejos $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, basándose en la estructura SHF [25, 45, 55-57], en experimentos de EPR pulsado [58] o en la afirmación de que complejos de más de cuatro moléculas de amoníaco no caben en las intersecciones de los canales de la Cu-ZSM-5 [45, 54]. Sin embargo, en este trabajo el uso de amoníaco marcado isotópicamente con ^{15}N y la buena resolución de la estructura SHF, prueban la formación de complejos $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$. Esta interpretación está avalada por los resultados obtenidos por cálculos teóricos, que indican que el aducto $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ se puede formar en la cavidad CHA y en la intersección de los canales de la estructura MFI (ver Cap. 4.4.2), y las estructuras resultantes son estables energéticamente.

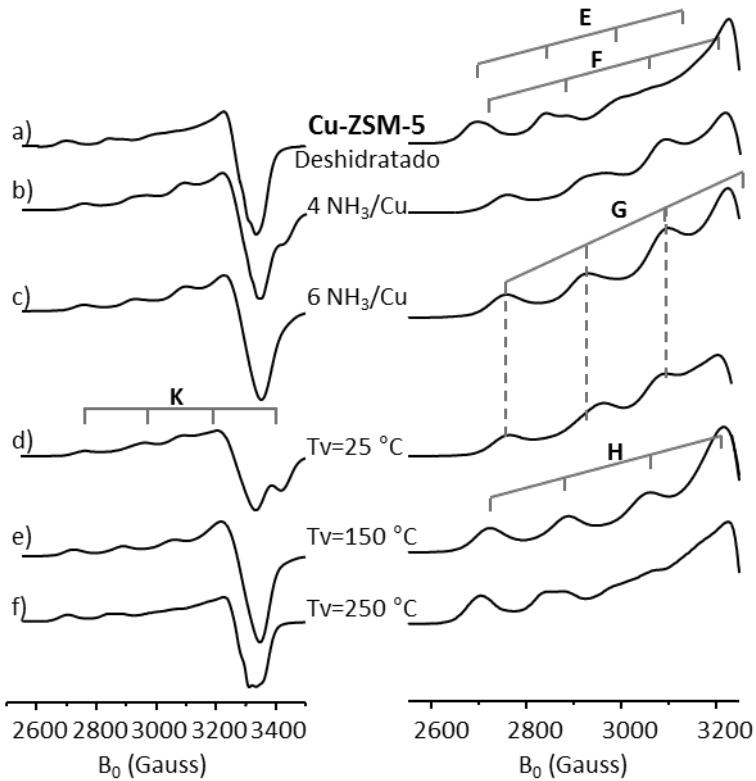


Figura 4.15. Espectros de EPR medidos a $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la zeolita Cu-ZSM-5 deshidratada a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), tras la adsorción de 4 (b) y 6 moléculas de NH₃ por átomo de Cu (c) y evacuación consecutiva a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (d), $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (e) y $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (f). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

Pero además de la señal **G**, el espectro de la zeolita Cu-ZSM-5 presenta una segunda señal **K** con menor g_{\parallel} y que muestra la peculiaridad de tener un valor de A_{\parallel} grande, que aparece también en el espectro obtenido cuando se adsorben sólo 4 moléculas de NH₃ por átomo de Cu (Figura 4.15.b). La estructura SHF de la señal **K** que aparece en el espectro de la Figura 4.14.b presenta 5 líneas igualmente espaciadas, lo que sugiere la formación de complejos tipo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. La señal **K**, no se ha observado en estudios previos de adsorción de NH₃ en Cu-zeolitas, pero sí en un estudio de la proteína transferrina con Cu(II), y la atribuyen también a complejos de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ [59].

Tabla 4.4. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR las Figuras 4.15 y 4.14 medidos a -170 °C de la zeolita Cu-ZSM-5 tras la adsorción de NH₃ o ¹⁵NH₃ y evacuación a temperaturas crecientes.

Tratamiento	Señal	Parámetros de EPR				Especie de Cu ²⁺
		A /G	g	A _⊥ ^{a,b} /G	g _⊥	
Deshidratado	E	145	2,323	-	2,052	Cu ²⁺ _{pirám-cuad}
	F	171	2,276	-	-	Cu ²⁺ _{plano-cuad}
6NH ₃ /Cu	G	168	2,249	-	2,062	[Cu(NH ₃) ₅] ²⁺
T _V = 25 °C	K	206	2,206	13 ^a / 19 ^b	2,042	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺
	G	166	2,256	14 ^a / 20 ^b	2,069	[Cu(NH ₃) ₅] ²⁺
T _V = 150 °C	H	166	2,276	-	2,063	[Cu(NH ₃) ₂ (O ₂) ₂] ²⁺

^a Constante superhiperfina originada por el núcleo de ¹⁴N en la región perpendicular del espectro.

^b Constante superhiperfina originada por el núcleo de ¹⁵N en la región perpendicular del espectro.

Para confirmar la presencia de estos complejos, se llevó a cabo la simulación del espectro de la zeolita Cu-ZSM-5 de la Figura 4.14.b considerando que la señal **G** corresponde a [Cu(NH₃)₅]²⁺ y la señal **K** a [Cu(NH₃)₄]²⁺, obteniéndose un buen ajuste utilizando los parámetros recogidos en la Tabla 4.4, confirmando así la asignación realizada.

Por otro lado, el espectro de la zeolita Cu-SSZ-13 obtenido después de adsorber amoníaco y evacuar a 25 °C (ver Figura 4.14.d) presenta, además de la señal **G**, una nueva señal **H** cuyos parámetros (menor A_{||} y mayor g_{||}) se aproximan a los del Cu²⁺ coordinado a oxígenos de red en la zeolita deshidratada. Por tanto, probablemente está originada por Cu²⁺ enlazado a oxígenos de red y un menor número de moléculas de NH₃ que la señal **G**, formando un complejo tipo [Cu(NH₃)_x(O₂)_y]²⁺. Aunque la resolución de la señal **H** en la región perpendicular es baja, es posible observar tres líneas en el espectro de la Figura 4.14.d, lo que sugiere que se debe a un complejo tipo [Cu(NH₃)_x]²⁺ con x≥2. De hecho, los resultados obtenidos mediante cálculos DFT,

presentados en el Cap.4.4.2, apoyan la formación del complejo [Cu(NH₃)₂(O₂)₂]²⁺ de geometría tetraédrica.

La señal **H** prevalece en el espectro de la zeolita Cu-SSZ-13 medido después de evacuar 150 °C (ver Figura 4.13.d) y aparece también en el de la zeolita Cu-ZSM-5 evacuada a la misma temperatura (ver Figura 4.15.e), indicando que los complejos [Cu(NH₃)₂(O₂)₂]²⁺ son estables a esta temperatura en los dos materiales. Sin embargo, descomponen a 250 °C, dando lugar en el espectro de la zeolita Cu-SSZ-13 (ver Figura 4.13.e) a la señal **C** de Cu²⁺ aislado en el SII de partida y a una nueva señal **J** muy poco intensa debida, probablemente, a complejos tipo [Cu(NH₃)(O₂)₃]²⁺, propuestos por otros autores a partir del análisis de los espectros de XAFS [3] y que, según los cálculos DFT realizados en esta tesis, son estables y poseen geometría tetraédrica (ver Figura 4.10). A T_v = 350 °C se recupera el espectro original, donde el Cu²⁺ aislado está coordinado a átomos de oxígeno de red de la zeolita Cu-SSZ-13 (ver Figura 4.13.f). Los complejos [Cu(NH₃)(O₂)₃]²⁺ no se forman en la Cu-ZSM-5, de manera que por evacuación a 250 °C se recupera el espectro del catalizador deshidratado de partida (ver Figura 4.15.f), donde el Cu²⁺ aislado se encuentra en coordinación de pirámide de base cuadrada y planocuadrada coordinado a oxígenos de red de la zeolita.

Hasta el momento no existen, que nosotros sepamos, estudios de EPR de la interacción de la zeolita Cu-SSZ-13 con amoníaco, aunque si existen algunos estudios de FTIR [50, 53], que proponen la formación de complejos [Cu(NH₃)₄]²⁺ incluso a 200 °C [50]. Sin embargo, nuestros resultados de EPR no sugieren la formación de este complejo.

A pesar de poseer la misma estructura, los resultados de EPR *in situ* obtenidos para los materiales Cu-SAPO-34 y Cu-SSZ-13 muestran algunas diferencias. Así por ejemplo, la evacuación a 25 °C del material Cu-SAPO-34 con 6 NH₃/Cu no forma la señal **H** (ver Figura 4.16.c), sino una nueva señal **X** desplazada a menor valor de g_{||} y con mayor A_{||} que la señal **G**. La señal **X** presenta mayor anchura de línea,

probablemente debido al mayor contenido en Cu²⁺ aislado (ver Figura 4.17), y menor resolución en la región perpendicular de los espectros, lo que imposibilita la observación de estructura SHF y por tanto la determinación del número de moléculas de NH₃ coordinadas al Cu²⁺.

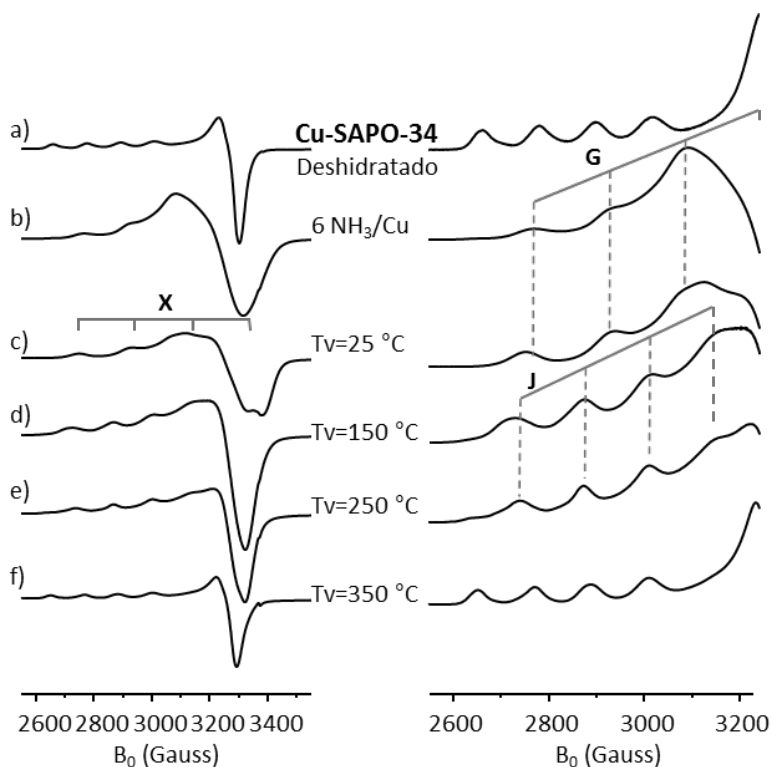


Figura 4.16. Espectros de EPR medidos a -170 °C del material Cu-SAPO-34 deshidratada a 450 °C (a), tras la adsorción de 6 NH₃/Cu (b) y evacuación consecutiva a 25 °C (c), 150 °C (d), 250 °C (e) y 350 °C (f). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

Como se muestra en la Figura 4.16.d-f, la señal J de [Cu(NH₃)(O₂)₃]²⁺, que se observa en la zeolita Cu-SSZ-13 a Tv = 250 °C, predomina en los espectros del Cu-SAPO-34 obtenidos después de evacuar en el intervalo de temperaturas entre Tv = 150 – 250 °C. A Tv ≥ 350 °C se recupera nuevamente el espectro original de Cu²⁺ en el Si del Cu-SAPO-34 deshidratado.

Tabla 4.5. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR de la Figura 4.16 medidos a -170 °C del material Cu-SAPO-34 tras la adsorción de NH₃ y evacuación a temperaturas crecientes.

Tratamiento	Señal	Parámetros de EPR			Especie de Cu ²⁺
		A _{II} /G	g _{II}	g _I	
Deshidratado	D	117	2,386	2,066	SI
6NH ₃ /Cu	G	160	2,246	2,075	[Cu(NH ₃) ₅] ²⁺
T _V = 25 °C	G	160	2,246	2,075	[Cu(NH ₃) ₅] ²⁺
	X	184	2,231	2,063	[Cu(NH ₃) _x] ²⁺
T _V = 150 °C	J	136	2,297	2,056	[Cu(NH ₃)(O ₂) ₃] ²⁺

Existen diversos estudios de la interacción del Cu-SAPO-34 con amoníaco [5, 51, 60, 61], pero solamente dos emplean el EPR [37, 60], en los que se concluye la formación del complejo amónico [Cu(NH₃)₃]²⁺ [37], que no se observa en este trabajo aunque podría corresponder con la señal **X** del espectro de la Figura 4.16.c.

4.4.3.1. Cuantificación de los espectros de EPR

La Figura 4.17 representa la evolución de la intensidad de las especies paramagnéticas de Cu²⁺ en los catalizadores Cu-SSZ-13, Cu-SAPO-34 y Cu-ZSM-5 sometidas a los tratamientos indicados, obtenida por doble integración de los espectros de EPR. Como muestra la Figura 4.17 (centro), al aumentar la temperatura de evacuación se produce la disminución progresiva de la intensidad de las señales de EPR, lo que sugiere que la descomposición de los complejos Cu²⁺-NH₃ formados va acompañada de la reducción del Cu²⁺ a Cu⁺.

En otra serie de experimentos los catalizadores se calentaron a temperaturas crecientes en presencia del amoníaco adsorbido, es decir, en tubo cerrado sin evacuar, observándose un mayor grado de reducción como se muestra en la parte derecha de la Figura 4.17. Además, la Figura 4.17 ilustra la distinta reducibilidad del

Cu^{2+} con NH_3 en los tres materiales, que sigue el orden $\text{Cu-SSZ-13} > \text{Cu-ZSM-5} > \text{Cu-SAPO-34}$. El Cu^{2+} en Cu-SSZ-13 se reduce por completo a 250°C , mientras que es necesario alcanzar los 350°C para que esto ocurra en la zeolita Cu-ZSM-5 y los 450°C en el caso del Cu-SAPO-34 .

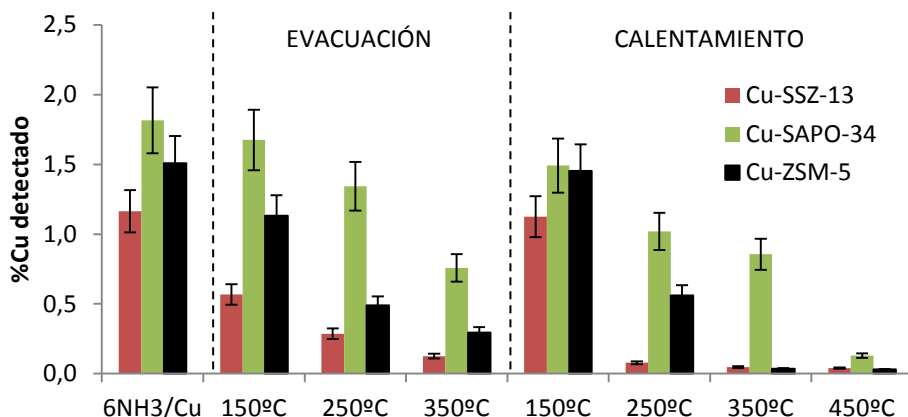


Figura 4.17. Intensidad de las señales de EPR expresadas como % en peso de Cu^{2+} tras la adsorción de NH_3 y los tratamientos consecutivos indicados en la Figura.

4.4.4. RMN *in situ* de ^{15}N y ^1H

Los resultados obtenidos por EPR indican que el amoníaco coordina al Cu^{2+} formando diferentes complejos dependiendo de la temperatura. Sin embargo, las especies $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$ no deben ser detectables por RMN debido a la fuerte interacción dipolar de los momentos magnéticos nuclear y electrónico, que pueden producir ensanchamientos o desplazamientos de la señal fuera del rango espectral, impidiendo su observación. Sin embargo, los resultados de EPR sugieren que al aumentar la temperatura de tratamiento en presencia del amoníaco se produce la reducción del Cu^{2+} a Cu^+ , y si se forman especies tipo $\text{Cu}^+\text{-NH}_3$ podrían observarse por RMN.

Por otro lado, el amoníaco se utiliza como molécula sonda para el estudio de la acidez de zeolitas debido a sus propiedades básicas ($\text{pK}_a = 853,5 \text{ kJ/mol}$) y a su

pequeño tamaño (diámetro cinético 2,6 Å) que le permite difundir sin problemas por los poros de tamaño nanométrico. Esta molécula se protona en los centros ácidos Brønsted de la zeolita para formar iones amonio NH₄⁺, que se manifiestan en los espectros de RMN por un desplazamiento a campos bajos de las señales de ¹⁵N y ¹H RMN del ¹⁵NH₄⁺ respecto al amoníaco NH₃ ($\delta^{15}\text{N} = -382$ ppm).

En la Figura 4.18 se muestran los espectros de RMN de ¹⁵N obtenidos tras la adsorción de ¹⁵NH₃ y posterior evacuación a temperaturas crecientes en la zeolita Cu-SSZ-13 previamente deshidratada a 450 °C. El espectro obtenido después de evacuar a 150 °C (Figura 4.18.a) consiste principalmente en dos señales a $\delta^{15}\text{N} = -363$ y $\delta^{15}\text{N} = -399$ ppm. A Tv = 250 °C (Figura 4.18.b) se mantiene la señal a $\delta^{15}\text{N} = -362$ ppm y aparece otra a $\delta^{15}\text{N} = -405$ ppm, que también estaba presente a Tv = 150 °C pero con una intensidad muy débil; y al desgasificar a Tv = 350 °C (Figura 4.18.c), las señales a $\delta^{15}\text{N} = -362$ y $\delta^{15}\text{N} = -405$ ppm prácticamente desaparecen. La señal a $\delta^{15}\text{N} = -363$ ppm se observa también en los espectros de ¹⁵N de las zeolitas ácidas H-SSZ-13 y H-ZSM-5 (ver Anexo 4.3) y es debida a iones ¹⁵NH₄⁺ formados en los centros ácidos Brønsted, mientras que las señales a $\delta^{15}\text{N} = -399$ y -405 ppm indican la interacción del ¹⁵NH₃ con centros ácidos Lewis de cobre, debido a la formación de complejos [Cu(NH₃)_x]⁺ y [Cu(NH₃)_y]⁺, respectivamente.

La formación de iones amonio ¹⁵NH₄⁺ en las Cu-zeolitas intercambiadas al 100% puede parecer incoherente ya que, en principio, las cargas negativas de la red están compensadas por cationes Cu²⁺ aislados. Sin embargo, en la deshidratación a 450 °C se forma Cu⁺ y otras especies monovalentes tipo Cu²⁺O⁻, que generan cargas negativas que deben compensarse con H⁺, originando así la acidez Brønsted. Además, como se ha descrito también más arriba, el Cu²⁺ en presencia de amoníaco se reduce parcialmente en el tratamiento de evacuación a temperaturas crecientes, lo que genera más acidez Brønsted.

Hay que mencionar que los espectros de RMN de ¹⁵N registrados tras adsorber ¹⁵NH₃ en las Cu-zeolitas no presentan ninguna señal, posiblemente por la mayor

concentración de especies paramagnéticas de Cu^{2+} antes de realizar el tratamiento térmico.

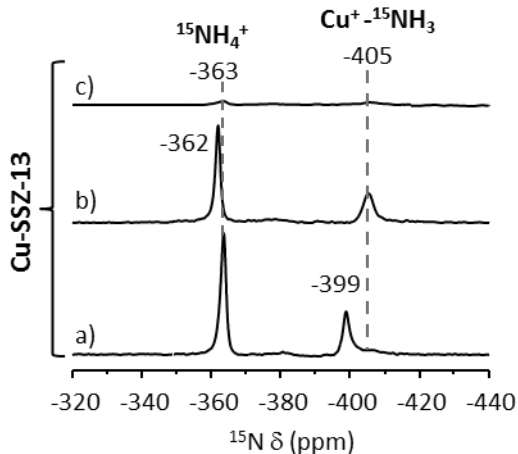


Figura 4.18. Espectros de RMN de ^{15}N de la zeolita Cu-SSZ-13 deshidratada a $450\text{ }^\circ\text{C}$ y tras la adsorción de $^{15}\text{NH}_3$ y evacuación a $150\text{ }^\circ\text{C}$ (a), $250\text{ }^\circ\text{C}$ (b) y $350\text{ }^\circ\text{C}$ (c).

La Figura 4.19.a-c y a'-c' muestra los espectros de RMN de ^{15}N y ^1H , respectivamente, de la zeolita Cu-ZSM-5 después de adsorber NH_3 y evacuar a temperaturas crecientes. Los espectros de ^{15}N (Figura 4.19.a-c) muestran una evolución con la temperatura similar a lo que se acaba de describir para la zeolita Cu-SSZ-13, aunque las señales aparecen ligeramente desplazadas a campos más altos. De esta manera, los iones $^{15}\text{NH}_4^+$ aparecen a $\delta^{15}\text{N} = -364\text{ ppm}$, los complejos tipo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^+$ a $\delta^{15}\text{N} = -401\text{ ppm}$ y los $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_y]^+$ a $\delta^{15}\text{N} = -409\text{ ppm}$. La diferencia más importante con la zeolita Cu-SSZ-13 es que a $T_v = 350\text{ }^\circ\text{C}$ la intensidad de las señales de $^{15}\text{NH}_4^+$ y $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_y]^+$ adsorbidos es mayor en la Cu-ZSM-5.

El espectro de RMN de ^1H medido después de $T_v = 150\text{ }^\circ\text{C}$ presenta una señal intensa a $\delta^1\text{H} = 6,4\text{ ppm}$ de iones $^{15}\text{NH}_4^+$ en los centros ácidos Brønsted, que corresponde con la señal de $\delta^{15}\text{N} = 363\text{ ppm}$ y aparece también en el espectro de la zeolita H-ZSM-5 medido en las mismas condiciones (ver Anexo 4.4); y otra señal a $\delta^1\text{H} = 2,5\text{ ppm}$, que no aparece en la zeolita sin Cu (ver Anexo 4.4) y debe corresponder a la

formación de los complejos [Cu(NH₃)_{x,y}]⁺ discutidos anteriormente. Al aumentar la temperatura de evacuación a Tv = 250 °C (Figura 4.19.b') y a Tv = 350 °C (Figura 4.19.c') la intensidad de la señal de ¹⁵NH₄⁺ disminuye notablemente, apareciendo simultáneamente la señal a δ¹H = 3,4 ppm de los H⁺ ácidos de la zeolita, recuperando prácticamente la intensidad del material de partida (Cu-ZSM-5 deshidratado, Figura 4.19.e') a Tv = 350 °C coincidiendo con la desorción de los iones ¹⁵NH₄⁺. El espectro del material deshidratado presenta además otra señal débil a δ¹H = 1,8 ppm debida a defectos de conectividad de red (silanoles).

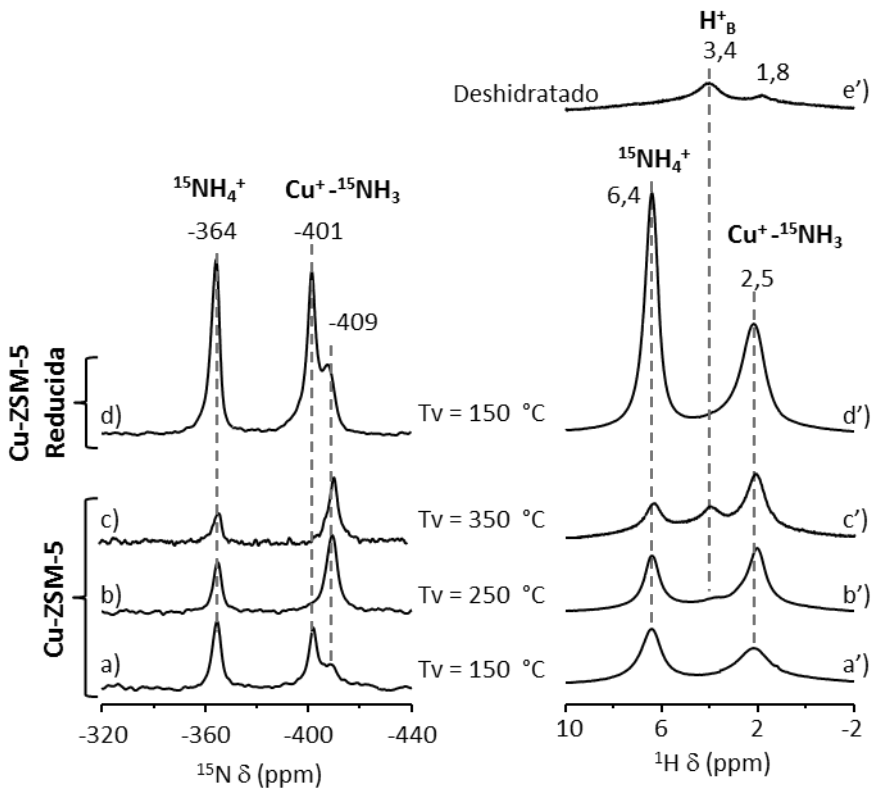


Figura 4.19. Espectros de RMN de ¹⁵N (a-d) y de ¹H (a'-e') de la zeolita Cu-ZSM-5 deshidratada a 450 °C (e') y tras la adsorción de ¹⁵NH₃ y evacuación consecutiva a 150 °C (a, a'), 250 °C (b, b') y 350 °C (c, c'); y de la zeolita Cu-ZSM-5 previamente reducida (en NH₃ a 350 °C durante 1h y evacuado posteriormente a 450 °C) tras la adsorción de ¹⁵NH₃ y evacuación a 150 °C (d, d').

Para comprobar que las señales de los espectros de RMN a $\delta^1\text{H} = 2,5$ ppm y a $\delta^{15}\text{N} = -401 - 409$ ppm pertenecen a la misma especie, se realizó un experimento 2D de correlación heteronuclear ^1H - ^{15}N (HETCOR) de la zeolita Cu-ZSM-5 con $^{15}\text{NH}_3$ y $T_v = 150$ °C, representado en la Figura 4.20. Como se puede observar, efectivamente, la señal a $\delta^1\text{H} = 2,5$ ppm correlaciona con las dos señales de RMN de ^{15}N a $\delta^{15}\text{N} = -401$ y -409 ppm, indicando que esos protones corresponden al amoníaco que coordina al cobre. Sin embargo, los protones a $\delta^1\text{H} = 6,4$ ppm dan una señal de correlación de mayor intensidad relativa con el nitrógeno a $\delta^{15}\text{N} = -364$ ppm de los iones amonio.

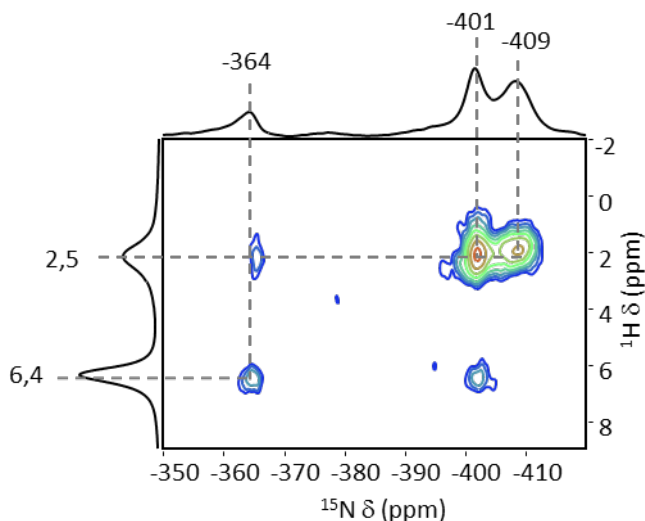


Figura 4.20. Espectro de ^1H - ^{15}N HETCOR de la zeolita Cu-ZSM-5 (previamente reducida) tras la adsorción de $^{15}\text{NH}_3$ y evacuación a 150 °C.

Con objeto de obtener información adicional que ayude a la asignación de las señales de RMN de ^{15}N , se realizó la adsorción de $^{15}\text{NH}_3$ en la zeolita Cu-ZSM-5 previamente reducida a 350 °C con NH_3 y evacuada posteriormente a 450 °C, condiciones para las cuales todo el Cu^{2+} se reduce a Cu^+ según los resultados de EPR. El espectro obtenido al adsorber $^{15}\text{NH}_3$ y evacuar a 150 °C en el material Cu-ZSM-5 reducido (Figura 4.19.d) muestra las señales a $\delta^{15}\text{N} = -401$ y -409 ppm descritas anteriormente pero con una intensidad notablemente mayor, de acuerdo con su

atribución a especies tipo [Cu(NH₃)_{x,y}]⁺. Hay que indicar que la señal de los amonios también aumenta de intensidad debido a la formación de centros ácidos para compensar las cargas negativas generadas en la reducción del Cu²⁺ a Cu⁺.

A partir del contenido en nitrógeno de las muestras (determinado por análisis elemental) y de acuerdo con la evolución con la temperatura, los complejos [Cu(NH₃)_x]⁺ y [Cu(NH₃)_y]⁺ son [Cu(NH₃)₂]⁺ y [(O₂)Cu(NH₃)₂]⁺, cuya geometría y entorno de coordinación ha sido optimizada por cálculos teóricos (ver Cap.4.4.2). Además complejos similares se han propuesto recientemente por otros autores a partir de los resultados obtenidos en estudios de FTIR y EXAFS [53].

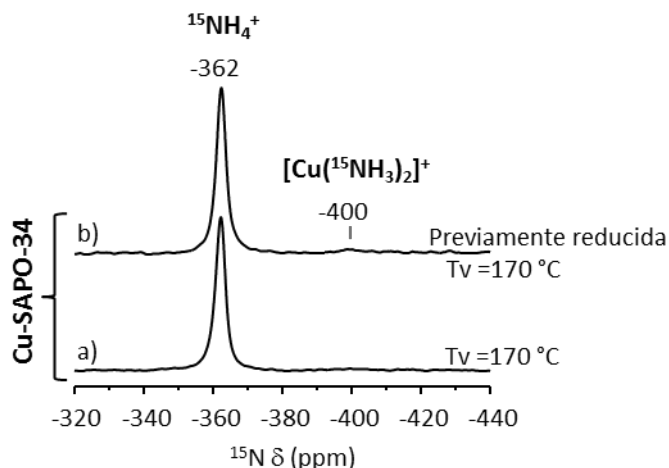


Figura 4.21. Espectros de RMN de ¹⁵N del material Cu-SAPO-34 deshidratado a 450 °C tras la adsorción de 6 ¹⁵NH₃/Cu y evacuación a 170 °C (a); y del Cu-SAPO-34 previamente reducido (con NH₃ a 450 °C durante 1h y evacuado posteriormente a 450 °C) tras la adsorción de 6 ¹⁵NH₃/Cu y evacuación a 170 °C (b).

Finalmente, la Figura 4.21.a muestra el espectro de RMN de ¹⁵N obtenido tras la adsorción de ¹⁵NH₃ (6 ¹⁵NH₃/Cu) en el silicoaluminofosfato Cu-SAPO-34 y posterior evacuación a 170 °C, que muestra una única señal a δ¹⁵N = -362 ppm de iones ¹⁵NH₄⁺ adsorbidos en los centros ácidos. Sin embargo, en este material no se observan señales a δ¹⁵N = -400 – -410 ppm de complejos Cu⁺-NH₃, que puede deberse a la menor reducibilidad del Cu²⁺ en el Cu-SAPO-34 comparado con otras Cu-zeolitas (ver

Figura 4.17). De hecho cuando se adsorbe ¹⁵NH₃ en el Cu-SAPO-34 previamente reducido con NH₃ a 450 °C, se obtiene el espectro de la Figura 4.21.b que muestra una señal muy débil a $\delta^{15}\text{N} = -400$ ppm de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$.

4.4.5. Conclusiones

Las conclusiones de este apartado se resumen en el esquema de la Figura 4.22 realizado para la zeolita Cu-SSZ-13, de gran interés por su aplicación como catalizador en el proceso NH₃-SCR-NOx. La zeolita hidratada posee aproximadamente el 60% del cobre como Cu²⁺ aislado coordinado con moléculas de H₂O y/o oxígenos de red de la zeolita.

En la zeolita Cu-SSZ-13 evacuada a 450 °C el Cu²⁺ se sitúa en el SII en los anillos 6R de la estructura tipo CHA, y en presencia de NH₃ a temperatura ambiente forma los complejos $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{O}_2)_2]^{2+}$ y $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ observados por EPR, e iones NH₄⁺ en los centros ácidos Brønsted detectados por RMN de ¹⁵N y ¹H. A Tv = 150 °C solamente son estables los complejos de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{O}_2)_2]^{2+}$, y se observa la formación de complejos $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ por RMN. Sin embargo, a las temperaturas típicas de la reacción NH₃-SCR-NOx entre 250 – 350 °C, el Cu²⁺ está aislado en el SII coordinado a oxígenos de red de la zeolita Cu-SSZ-13, y existen los complejos lineales $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{O}_2)]^+$ y NH₄⁺ adsorbido en los centros Brønsted. A temperaturas por encima de 350 °C las especies amónicas descomponen y el NH₃ desorbe por completo de la superficie de la zeolita Cu-SSZ-13, dejando libres el Cu⁺ aislado y los centros ácidos Brønsted. El material isoestructural Cu-SAPO-34 presenta algunas diferencias, ya que a Tv = 250 °C el Cu²⁺ se encuentra mayoritariamente formando los complejos $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{O}_2)_3]^{2+}$, en lugar de estar coordinado sólo a oxígenos de red como ocurre en la zeolita Cu-SSZ-13. Además el Cu²⁺ en el Cu-SAPO-34 es más difícilmente reducible por lo que no se observan los complejos Cu⁺-NH₃.

La zeolita Cu-ZSM-5 presenta las mismas especies que la Cu-SSZ-13, con la diferencia de que los complejos [Cu(NH₃)(O₂)]⁺ son estables hasta T_v = 350 °C, y se forman además complejos [Cu(NH₃)₄]²⁺ detectados por EPR a temperatura ambiente.

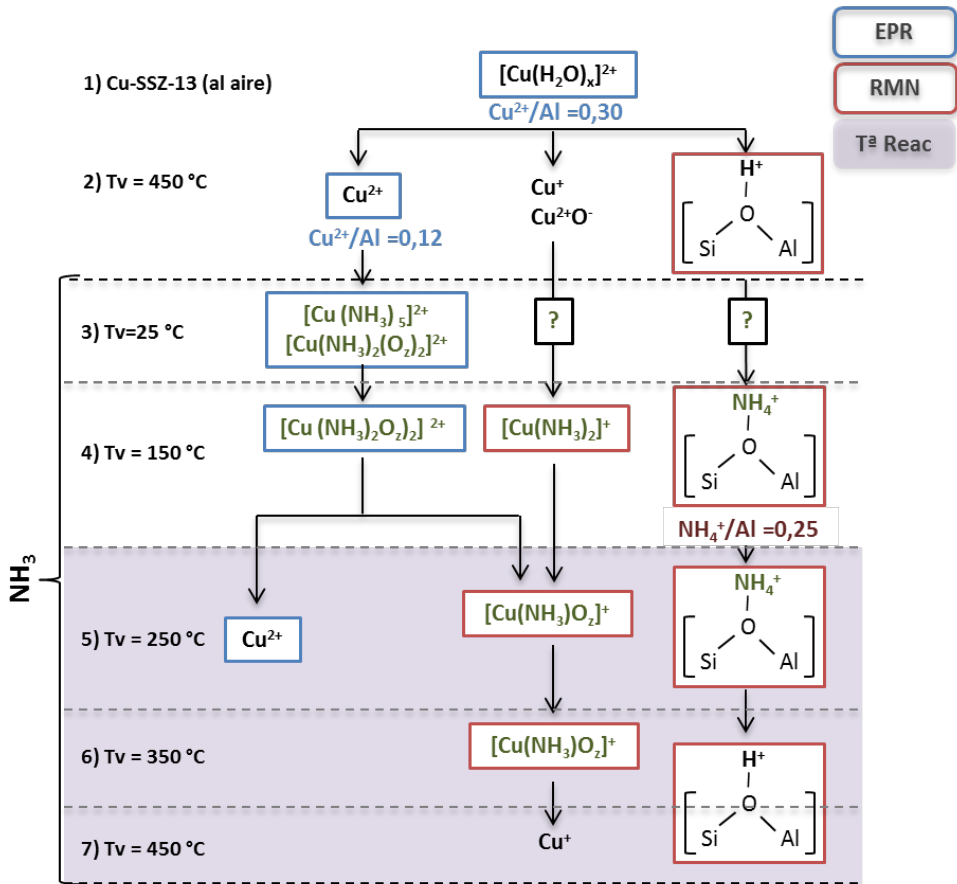


Figura 4.22. Esquema de las especies observadas por EPR y RMN in situ e identificadas con la ayuda de cálculos DFT en las Cu-zeolitas por interacción de los centros ácidos Brønsted, Cu⁺ y Cu²⁺ con NH₃ a distintas temperaturas. En el esquema se indica, cuando es posible, su población relativa.

4.5. Estudios *in situ* de la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ con zeolitas Cu-CHA

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ con catalizadores Cu-CHA, que como se mostró en el Cap.4.2 (Figura 4.3) son muy activos en la reacción, utilizando RMN y EPR *in situ*. Con objeto de facilitar la interpretación de los espectros de EPR y RMN con la mezcla de reacción, se realizó un estudio preliminar de la interacción de los catalizadores Cu-SSZ-13 y Cu-SAPO-34 con los gases reactantes H_2O (también presente en condiciones de reacción), NH_3 , NO , y NO/O_2 . Se realizaron además medidas de EPR a temperatura variable ($T_m = -170 - 230$ °C), por lo que se llevó a cabo un estudio previo con objeto de establecer el efecto de la temperatura en las características de las señales de EPR.

4.5.1. Espectros de EPR a temperatura variable

La Figura 4.23 muestra en detalle la región paralela de los espectros de EPR de la zeolita Cu-SSZ-13 deshidratada registrados a -170 , 25 , 170 y 230 °C, y la Tabla 4.6 los parámetros de las señales observadas para la zeolita Cu-SSZ-13 y el silicoaluminofosfato Cu-SAPO-34 (espectros no mostrados) deshidratados.

Como se puede observar en la Figura 4.23 y Tabla 4.6 para la zeolita Cu-SSZ-13, al elevar la temperatura de medida del espectro, disminuye la constante de acoplamiento A_{\parallel} y aumenta el valor de g_{\parallel} , lo que se ha atribuido previamente a efectos vibrónicos [62, 63]. Para el Cu-SAPO-34, la variación del parámetro A_{\parallel} con la temperatura es menor y el valor de g_{\parallel} se mantiene constante, lo que sugiere una interacción más fuerte del Cu^{2+} con los oxígenos de red del silicoaluminofosfato.

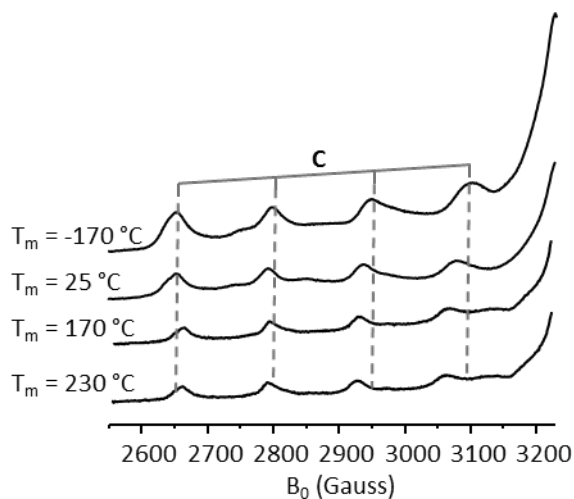


Figura 4.23. Detalle de la región paralela de los espectros normalizados de EPR registrados a -170, 25, 170 y 230 °C de la zeolita Cu-SSZ-13 deshidratada a 450 °C.

Tabla 4.6. Parámetros de las señales de los espectros de EPR medidos a distintas temperaturas de los materiales Cu-SSZ-13 y Cu-SAPO-34 deshidratados a 450 °C.

	Parámetros de EPR			Especie de Cu ²⁺
	T _m * / °C	A _{II} /G	g _{II}	
Cu-SSZ-13	-170	151	2,347	Sitio II
	25	143	2,355	Sitio II
	170	137	2,361	Sitio II
	230	134	2,363	Sitio II
Cu-SAPO-34	-170	117	2,387	Sitio I
	25	112	2,390	Sitio I
	170	105	2,389	Sitio I
	230	105	2,389	Sitio I

* Temperatura de medida del espectro de EPR

4.5.2. Interacción con H_2O

Como se ha mencionado en el Cap.1.3.1, el agua, además de estar presente en los gases del tubo de escape de los vehículos, es uno de los productos de la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$, y coordina al Cu^{2+} en las Cu-zeolitas (ver Cap. 4.3.2). En este caso, se estudió la adsorción de H_2O en el material Cu-SAPO-34 y se registraron los espectros de EPR a temperatura variable, obteniendo los resultados que se muestran en la Figura 4.24. Los parámetros de las señales de EPR señaladas en la Figura 4.24 se describen en la Tabla 4.7.

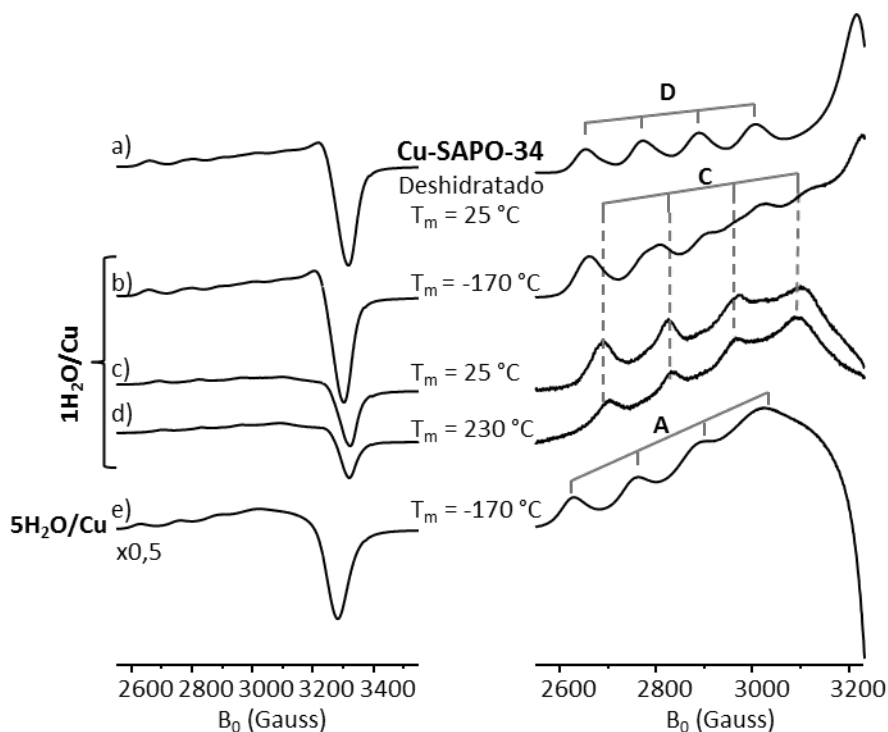


Figura 4.24. Espectros de EPR del material Cu-SAPO-34 deshidratado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ medido a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (a), y tras la adsorción de $1\text{ H}_2\text{O/Cu}$ (una molécula de H_2O por átomo de Cu) medido a $-170\text{ }^\circ\text{C}$ (b), $25\text{ }^\circ\text{C}$ (c) y $230\text{ }^\circ\text{C}$ (d); y tras la adsorción de $5\text{ H}_2\text{O/Cu}$ medido a $-170\text{ }^\circ\text{C}$ (e). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

Como se ha descrito en el apartado 4.3.2, el espectro del silicoaluminofosfato Cu-SAPO-34 deshidratado (Figura 4.24.a) está formado por la señal **D** que hemos asignado al Cu²⁺ dentro de los D6R (SI). El espectro registrado a -170 °C del Cu-SAPO-34 conteniendo una molécula de H₂O por átomo de Cu (Figura 4.24.b) muestra la aparición de una nueva señal, con parámetros similares a los de la señal **C** del Cu²⁺ en el SII, lo que sugiere que en presencia de pequeñas cantidades de H₂O, parte de los iones de Cu²⁺ migran del sitio SI al SII. Cuando se aumenta la temperatura de medida (Figura 4.24.c-d) sólo se observa en el espectro la señal **C**, lo que indica que el desplazamiento del Cu²⁺ al SII está favorecido con la temperatura.

Tabla 4.7. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR de la Figura 4.24 del material Cu-SAPO-34 tras la adsorción de H₂O.

Tratamiento	T _m */°C	Señal	Parámetros de EPR			Especie de Cu ²⁺
			A _{II} /G	g _{II}	g _⊥	
Deshidratado	-170	D	117	2,387	2,066	SI
1H ₂ O/Cu	-170	C	150	2,343	-	SII
	25	C	140	2,346	2,068	SII
	230	C	130	2,345	2,068	SII
5H ₂ O/Cu	-170	A	137	2,391	2,082	Cu ²⁺ _{octaédrico}

* Temperatura de medida del espectro de EPR

Cuando se aumenta la cantidad de H₂O en contacto con el Cu-SAPO-34 el espectro de EPR va cambiando hasta que se obtiene la señal **A** del Cu²⁺ hidratado en coordinación octaédrica (Figura 4.24.e), igual que ocurría en el material en condiciones ambientales (ver Figura 4.5.b), recuperándose además la intensidad original del espectro de EPR.

4.5.3. Interacción con $^{15}\text{NH}_3$

En el Cap. 4.4 se exponen los resultados de la interacción del amoniaco con la zeolita Cu-SSZ-13 (ver Figura 4.13 y Tabla 4.3) y el silicoaluminofosfato Cu-SAPO-34 (ver Figura 4.16 y Tabla 4.5), y se discuten detalladamente los complejos $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$ formados a distintas temperaturas. Sin embargo, los espectros de EPR mostrados estaban registrados a $-170\text{ }^\circ\text{C}$, y en este apartado se presentan sólo los espectros de los materiales Cu-SAPO-34 y Cu-SSZ-13 con NH_3 ($2,5\text{ NH}_3/\text{Cu}$) medidos a las temperaturas de reacción $T_m = 230 - 250\text{ }^\circ\text{C}$ (ver Figura 4.25).

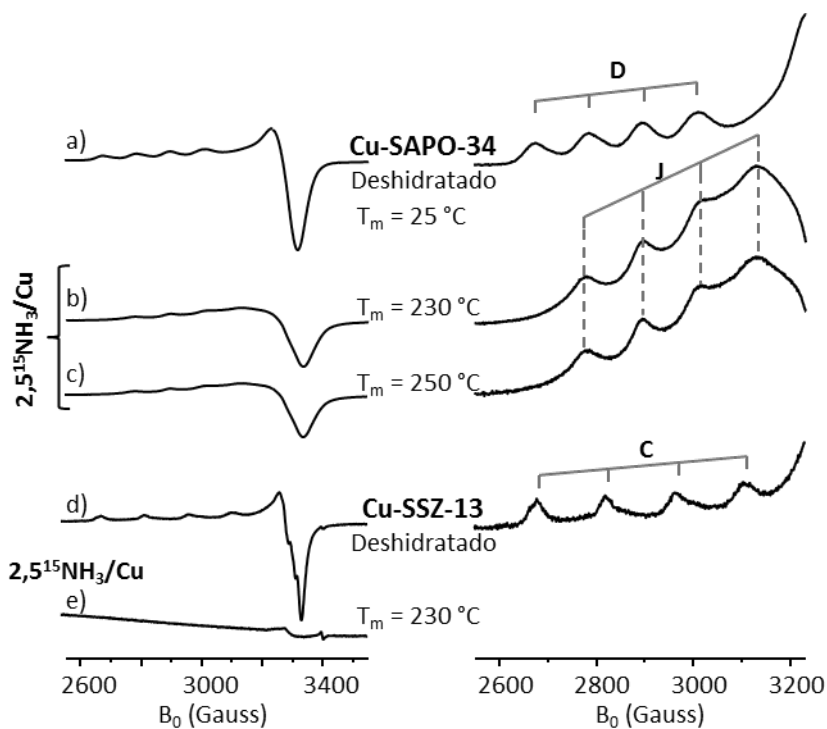


Figura 4.25. Espectros de EPR del material Cu-SAPO-34 deshidratado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ medido a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (a), y tras la adsorción de $2,5\text{ }^{15}\text{NH}_3/\text{Cu}$ (b-e) medido a $230\text{ }^\circ\text{C}$ (b) y $250\text{ }^\circ\text{C}$ (c). Espectros de EPR medidos a $230\text{ }^\circ\text{C}$ de la zeolita Cu-SSZ-13 deshidratada a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (d), y tras la adsorción de $2,5\text{ }^{15}\text{NH}_3/\text{Cu}$ (e). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

Los espectros del Cu-SAPO-34 con NH₃ medidos a 230 °C (Figura 4.25.b) y 250 °C (Figura 4.25.c) están formados por la señal J (ver Tabla 4.8), que se asignó en el Cap.4.4 al complejo [Cu(NH₃)(O₂)₃]²⁺. Sin embargo, el espectro de la zeolita Cu-SSZ-13 medido a 230 °C tras la adsorción de amoníaco (ver Figura 4.25.e), presenta sólo una señal residual, indicando la reducción total de Cu²⁺. La menor reducibilidad del Cu²⁺ en el silicoaluminofosfato (Cu-SAPO-34) que en el aluminosilicato (Cu-SSZ-13) se describe también en el Cap. 4.4.3, y podría deberse a una mayor interacción del Cu²⁺ con la red cristalina en el Cu-SAPO-34.

Tabla 4.8. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR de la Figura 4.25 medidos a 230 °C del material Cu-SAPO-34 tras la adsorción de NH₃.

Tratamiento	T _m */°C	Señal	Parámetros de EPR			Especie de Cu ²⁺
			A _{II} /G	g _{II}	g _⊥	
Deshidratado	230	D	105	2,389	2,068	SI
2,5 NH ₃ /Cu	230	J	117	2,299	2,066	[Cu(NH ₃)(O ₂) ₃] ²⁺

* Temperatura de medida del espectro de EPR

Por tanto, en el intervalo de temperaturas de la reacción SCR entre 170 – 250 °C, el NH₃ coordina al Cu²⁺ del Cu-SAPO-34 formando el complejo [Cu(NH₃)(O₂)₃]²⁺ y se forman NH₄⁺ en los centros ácidos Brønsted (ver Cap. 4.4.3), produciéndose en estas mismas condiciones la reducción total del Cu²⁺ a Cu⁺ en la zeolita Cu-SSZ-13.

4.5.4. Interacción con ¹⁵N

Las Figuras 4.26 y 4.27 muestran los espectros de EPR registrados a diferentes temperaturas (-170 – 230 °C) después de la adsorción de NO (2 NO/Cu) en los materiales Cu-SSZ-13 y Cu-SAPO-34, y las Tablas 4.9 y 4.10 los parámetros de las señales observadas, respectivamente. El espectro de la zeolita Cu-SSZ-13 registrado a 25 °C en presencia de NO (Figura 4.26.c) presenta la señal C del Cu²⁺ en el SII y una

señal **C'** con mayor A_{II} y menor g_{II} , lo que indica un ligero cambio en el entorno de coordinación del Cu^{2+} en los anillos 6R. A $T_m = 230^\circ\text{C}$ (Figura 4.26.d) aumenta ligeramente la intensidad del espectro y se mantiene la señal **C**, indicando que el Cu^{2+} se encuentra mayoritariamente en el **SII**. De la misma manera, el espectro del Cu-SAPO-34 medido a 25°C tras la adsorción de NO (Figura 4.27.c) presenta la señal **D** del Cu^{2+} en el **SI** de la muestra deshidratada y mayoritariamente la señal **C** del Cu^{2+} en el **SII**, aunque ligeramente desplazada a campo alto (ver Tabla 4.10). A $T_m = 230^\circ\text{C}$ (Figura 4.27.d), la intensidad del espectro aumenta, y aumenta la proporción de la señal **D**. Estos resultados sugieren que, en el rango de temperaturas entre $25 - 230^\circ\text{C}$, parte del Cu^{2+} en el Cu-SAPO-34 que se encontraba originalmente en el **SI** (señal **D**), migra al **SII** en los 6R en presencia de NO, de la misma manera que ocurría, aunque en menor medida, tras la adsorción de H_2O . Sin embargo, en la zeolita Cu-SSZ-13 el Cu^{2+} originalmente en el **SII** se mantiene en esta posición en presencia de NO entre $25 - 230^\circ\text{C}$.

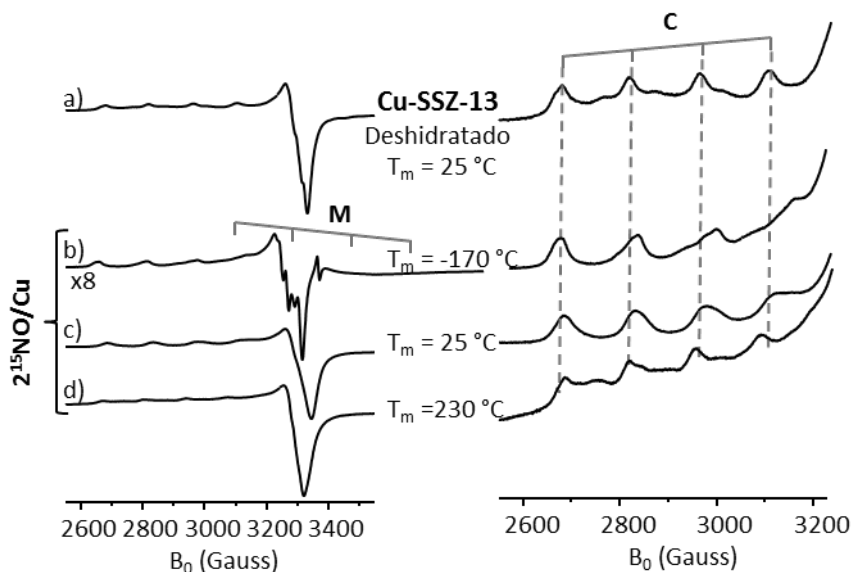


Figura 4.26. Espectros de EPR de la zeolita Cu-SSZ-13 deshidratada a 450°C medido a 25°C (a), y tras la adsorción de 2^{15}NO/Cu (b-d) medidos a -170°C (b), 25°C (c) y 230°C (d). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

Tabla 4.9. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR de la Figura 4.26 de la zeolita Cu-SSZ-13 tras la adsorción de NO.

Tratamiento	T _m */°C	Señal	Parámetros de EPR			Especie de Cu ²⁺
			A _{II} /G	g _{II}	g _⊥	
Deshidratado	25	C	143	2,355	2,064	SII
1 - 2,5 ¹⁵ NO/Cu	-170	C'	162	2,330	-	SII'
		M	182	1,991		Cu ⁺ -NO
	25	C	146	2,348	2,064	SII
		C'	152	2,334	-	SII'
230	C	134	2,362	2,069	SII	

* Temperatura de medida del espectro de EPR

Como se puede observar en las Figuras 4.26.b y 4.27.b, los espectros registrados a -170 °C en presencia de NO tienen una intensidad muy débil, que se debe a la naturaleza paramagnética del NO que a bajas temperaturas forma especies diamagnéticas Cu²⁺-NO no detectables por EPR. Sin embargo, se puede distinguir la presencia de una señal isotropa **M**, previamente observada y atribuida a complejos Cu⁺-NO estables solamente a baja temperatura [64-70], indicativa por tanto de la presencia de Cu⁺ en los materiales Cu-SSZ-13 y Cu-SAPO-34 deshidratados. Además, el espectro de la zeolita Cu-SSZ-13 (Figura 4.26.b) presenta la señal **C'** del Cu²⁺ en los anillos 6R; y el del material Cu-SAPO-34 (Figura 4.27.b) la señal **C** (Cu²⁺ en el SII) y una nueva señal **L** que se ha asignado previamente a Cu²⁺ en el sitio SIII [60]. Cuando seguidamente se evacúa el Cu-SAPO-34 a temperatura ambiente (Figura 4.27.e), se recupera el espectro original del Cu²⁺ en el SI (señal **D**) de la muestra deshidratada, con la misma intensidad.

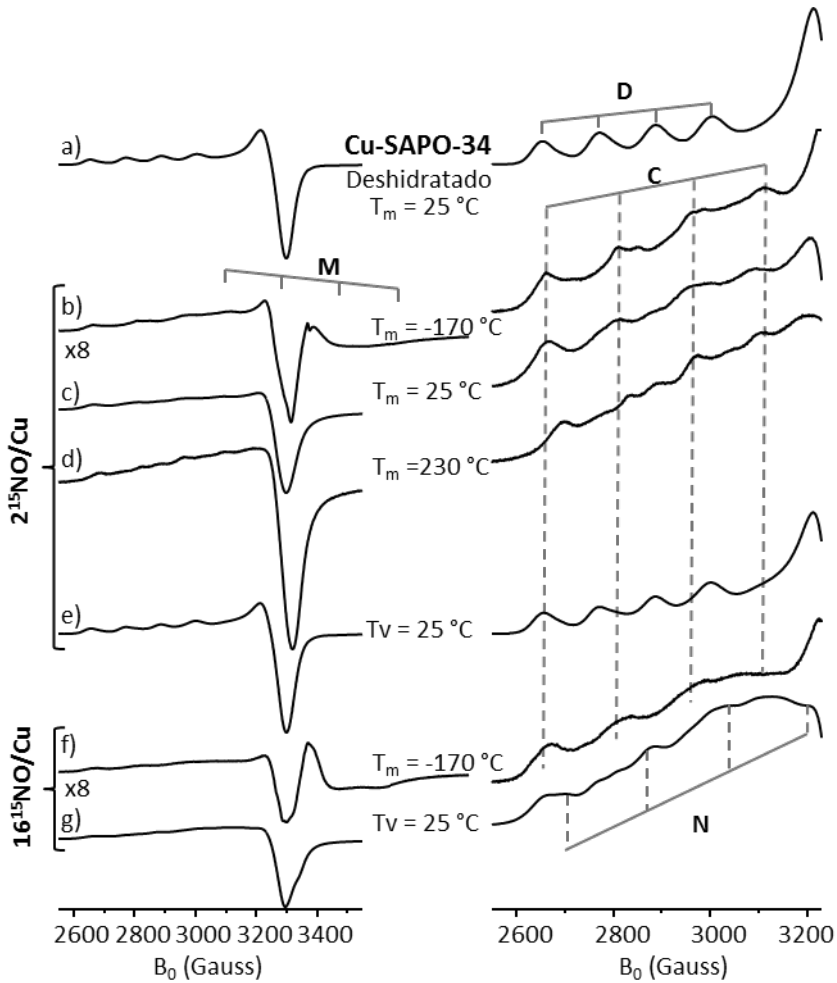


Figura 4.27. Espectros de EPR del material Cu-SAPO-34 deshidratado a 450°C medido a 25°C (a), y tras la adsorción de $^{2^{15}}\text{NO}/\text{Cu}$ (b-d) medidos a -170°C (b), 25°C (c) y 230°C (d), y posterior evacuación a 25°C (medido a -170°C) (e); y espectros del Cu-SAPO-34 medidos a -170°C tras la adsorción de $^{16^{15}}\text{NO}/\text{Cu}$ (f) y posterior evacuación a 25°C (g). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

Tabla 4.10. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR de la Figura 4.27 del material Cu-SAPO-34 tras la adsorción de NO.

Tratamiento	T _m * / °C	Señal	Parámetros de EPR			Especie de Cu ²⁺
			A _{II} /G	g _{II}	g _⊥	
Deshidratado	-170	D	117	2,387	2,066	SI
1 - 2,5 ¹⁵ NO/Cu	-170	C	151	2,340	-	SII
		L	136	2,314	-	SIII
			A _{iso} /G	g _{iso}		
		M	182	1,991		Cu ⁺ -NO
	25	C	143	2,340	2,064	SII
		D	112	2,390	2,066	SI
230	C	136	2,342	-	SII	
	D	105	2,389	2,068	SI	
T _V = 25 °C	-170	D	117	2,387	2,066	SI
4 - 16 ¹⁵ NO/Cu T _V = 25 °C	-170	D	117	2,387	2,066	SI
		C	151	2,340		SII
		N	167	2,287	2,027	Cu ²⁺ -NO _x ⁻

* Temperatura de medida del espectro de EPR

Con el fin de estudiar el efecto de la cantidad de NO, se realizó un experimento poniendo al material Cu-SAPO-34 en contacto con 16 NO/Cu. Las señales de Cu²⁺ del espectro medido a -170 °C (Figura 4.27.f) son muy anchas y de intensidad muy débil, lo que hace difícil su identificación. Cuando posteriormente se evacua la muestra a 25 °C, no se recupera el espectro original de la zeolita deshidratada, sino que aparece una nueva señal **N** (Figura 4.27.g y Tabla 4.10), que como se verá a continuación, se forma mayoritariamente en presencia de la mezcla de NO y O₂.

En las Figuras 4.28 y 4.29 se muestran los espectros de RMN de ^{15}N obtenidos tras la adsorción de ^{15}NO en el Cu-SAPO-34 y posterior evacuación a $25\text{ }^\circ\text{C}$, seguido de la adsorción de distintas moléculas tal y como se indica en las Figuras. El espectro de RMN de ^{15}N de la muestra evacuada a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (Figuras 4.28.a y 4.29.a) presenta una única señal ancha a $\delta^{15}\text{N} = 31\text{ ppm}$, que se ha atribuido a NO^+ [71, 72], y concretamente a la formación de la especie Cu^+NO^+ en la zeolita Cu-CHA [73] según la reacción (4.1):



El análisis cuantitativo del espectro indica que se está detectando todo el ^{15}N que contiene la muestra (medido por análisis elemental), lo que es coherente con los resultados obtenidos por EPR que indican que en estas condiciones el Cu^{2+} se encuentra en el SI y no interaccionando con NO (Figura 4.27.e).

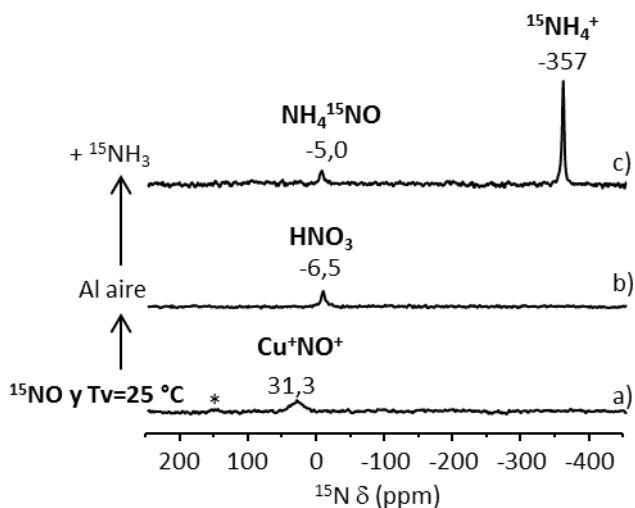


Figura 4.28. Espectros de RMN de ^{15}N del material Cu-SAPO-34 deshidratado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ con $2\text{ }^{15}\text{NO}/\text{Cu}$ y desgasificación a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (a) y posterior exposición al aire (b), seguido de la adsorción de $2\text{ }^{15}\text{NH}_3/\text{Cu}$ (c).

La señal a $\delta^{15}\text{N} = 31\text{ ppm}$ de Cu^+NO^+ desaparece cuando la muestra se expone al aire (O_2 , H_2O , N_2) dando lugar a un nuevo pico de igual intensidad a $\delta^{15}\text{N} = -6,5\text{ ppm}$

(Figura 4.28.b). De acuerdo con el mecanismo propuesto [74], el NO⁺ reacciona rápidamente con el H₂O para dar ácido nitroso según la reacción (4.2):



El desplazamiento químico del HNO₂ es $\delta^{15}\text{N} = 190 - 233$ ppm [71, 72, 75, 76], pero el espectro de RMN de ¹⁵N de la Figura 4.28.b no tiene ninguna señal en ese intervalo de δ , lo que indica que el HNO₂ no se forma o no es estable en estas condiciones. Sin embargo, se observa la señal a $\delta^{15}\text{N} = -6,5$ ppm que puede deberse a HNO₃ [72, 75, 76] formado probablemente por reacción del NO⁺ con H₂O y O₂. Cuando a continuación se adsorbe ¹⁵NH₃ (Figura 4.28.c), se observa un desplazamiento de la señal a $\delta^{15}\text{N} = -5$ ppm, debido probablemente a la formación de nitrato amónico NH₄¹⁵NO₃ [72] a partir del ácido HNO₃ que contenía la muestra. Además, aparece una nueva señal a $\delta^{15}\text{N} = -357$ ppm de ¹⁵NH₄⁺ del ¹⁵NH₄NO₃ y/o en los centros ácidos Brønsted de la zeolita.

Con el fin de intentar detectar la formación de HNO₂, se adsorbió únicamente H₂O en el material Cu-SAPO-34 que contiene el complejo Cu⁺NO⁺, para evitar la posible oxidación a HNO₃ por la presencia de O₂. Pero, como se puede observar en la Figura 4.29.b, el espectro de RMN de ¹⁵N resultante no presenta ninguna señal, lo que sugiere la interacción de las especies formadas con especies paramagnéticas de Cu²⁺. Por ello se registró el espectro de EPR de la misma muestra (ver Anexo 4.5), que evidencia la migración del Cu²⁺ del sitio SI al SII, probablemente por la interacción con algún intermedio nitrogenado formado en estas condiciones, que puede impedir su observación por RMN de ¹⁵N. Sin embargo, cuando se adsorbe seguidamente ¹⁵NH₃, el Cu²⁺ forma los complejos [Cu(NH₃)₅]²⁺ (señal G, Anexo 4.5), y en el espectro de RMN de ¹⁵N (Figura 4.29.e) aparecen dos nuevas señales a $\delta^{15}\text{N} = 0,2$ ppm de NH₄¹⁵NO₃ y a $\delta^{15}\text{N} = -357$ ppm de ¹⁵NH₄⁺. Cuando se expone posteriormente la muestra al aire la señal a $\delta^{15}\text{N} = 0,2$ ppm (ver Figura 4.29.f) se desplaza a mayor campo ($\delta^{15}\text{N} = -3,3$ ppm) y la señal de ¹⁵NH₄⁺ aumenta considerablemente en intensidad.

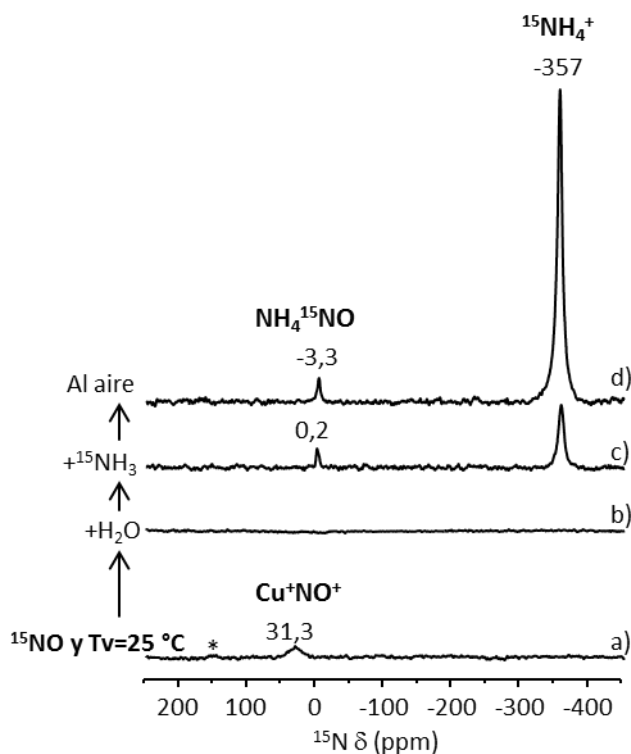


Figura 4.29. Espectros de RMN de ^{15}N del material Cu-SAPO-34 deshidratado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ y tras la adsorción de $2\text{ }^{15}\text{NO}/\text{Cu}$ y desgasificación a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (a) y posterior adsorción de H_2O (b), seguido de la adsorción de $^{15}\text{NH}_3$ (c) y finalmente expuesto al aire (d).

Para resumir, los espectros de EPR indican que en presencia de NO en el rango de temperaturas de la reacción SCR entre $170 - 250\text{ }^\circ\text{C}$, el Cu^{2+} en el Cu-SAPO-34 migra del sitio SI dentro del D6R hasta el SII en el anillo 6R, mientras que el Cu^{2+} en la zeolita Cu-SSZ-13 se mantiene en los anillos 6R. Los espectros de RMN de ^{15}N indican la formación del complejo $\text{Cu}^+\text{-NO}^+$, que reacciona en presencia de la mezcla O_2 y H_2O para formar HNO_3 , y en presencia de H_2O y NH_3 para dar NH_4NO_3 . En ninguno de los experimentos realizados se detectó la formación de nitritos, HNO_2 o NH_4NO_2 .

4.5.5. Interacción con ¹⁵NO y O₂

La Figura 4.30 muestra los espectros de EPR medidos a distintas temperaturas ($T_m = -170 - 230$ °C) del material Cu-SAPO-34 en presencia de O₂ (1O₂/Cu) (Figura 4.30.b-c) y de NO y O₂ (2NO/2O₂/Cu) (Figura 4.30.d-f), y la Tabla 4.11 recoge los parámetros de las señales observadas. Los espectros obtenidos a -170 °C en presencia de O₂ (Figura 4.30.b) o de NO y O₂ (Figura 4.30.d) dan una señal muy ancha sin ninguna estructura debido a que el O₂ ($T_{\text{ebullición}} = -182,8$ °C), que es un gas paramagnético, licúa a la $T_m = -170$ °C en los poros de la zeolita por efecto de la presión [77] e interacciona con el Cu²⁺ [78].

Tabla 4.11. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR de la Figura 4.30 del material Cu-SAPO-34 tras la co-adsorción de NO y O₂.

Tratamiento	$T_m^*/^{\circ}\text{C}$	Señal	Parámetros de EPR			Especie de Cu ²⁺
			A_{II}/G	g_{II}	g_{\perp}	
Deshidratado	25	D	112	2,390	2,066	SI
2 ¹⁵ NO/5O ₂ /Cu	230	N	142	2,289	-	Cu ²⁺ -NO _x ⁻
$T_V = 25$ °C- $T_v = 250$ °C	-170	D	117	2,387	2,066	SI
		N	164	2,290	-	Cu ²⁺ -NO _x ⁻
$T_V = 300$ °C	-170	D	117	2,387	2,066	SI

* Temperatura de medida del espectro de EPR

El espectro de EPR del Cu-SAPO-34 medido a 25 °C en presencia de O₂ (Figura 4.30.c) es similar al de la muestra en vacío, mostrando la señal **D** de Cu²⁺ en el SI. Sin embargo, la presencia de NO y O₂ (Figura 4.30.e) produce la señal **N**, que es estable por evacuación hasta 300 °C (ver Anexo 4.6), y que es la única que aparece cuando se registra el espectro a 230 °C (ver Figura 4.30.f). Como muestra la Figura 4.31, la señal **N** también se forma al co-adsorber NO y O₂ en la zeolita Cu-SSZ-13 a $T_m = 25 - 230$ °C (ver Tabla 4.12), aunque a diferencia de lo observado para el Cu-SAPO-34, a

230 °C parte del Cu^{2+} se encuentra en el SII no coordinado a ninguna molécula (ver Figura 4.31.c).

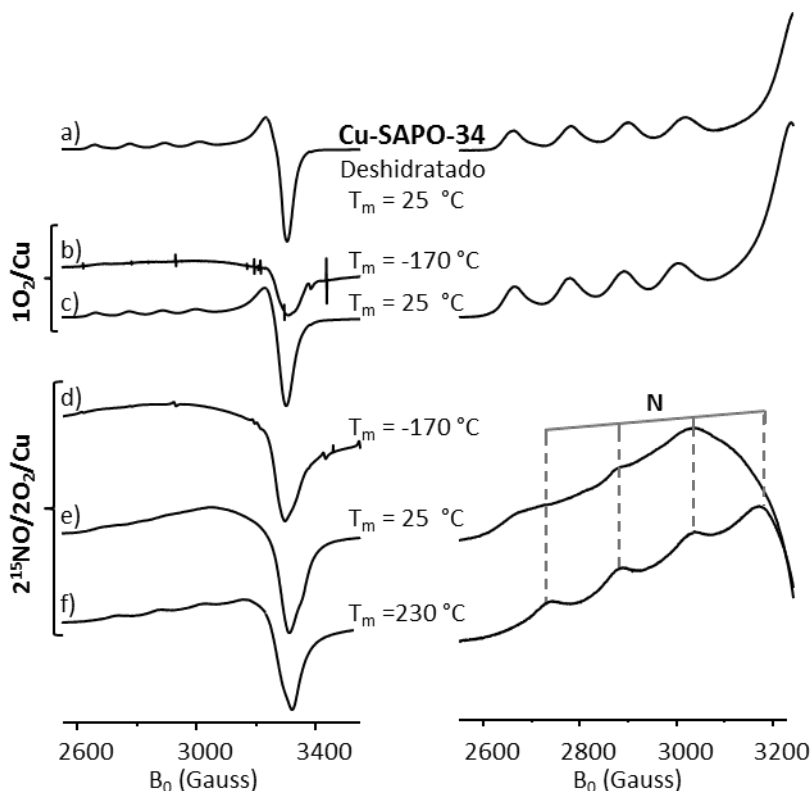


Figura 4.30. Espectros de EPR del material Cu-SAPO-34 deshidratado a 450°C medido a 25 °C (a), y tras la adsorción de 1 O_2/Cu (b-c) medidos a -170 °C (b) y 25 °C (c); y espectros del Cu-SAPO-34 deshidratado tras la adsorción de la mezcla $^{215}\text{NO}/^{202}\text{Cu}$ (d-f) medidos a -170 °C (d), 25 °C (e) y 230 °C (f). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

En la mezcla gaseosa de NO y O_2 siempre hay NO_2 presente, por lo que en principio parece lógico pensar que la señal **N** se deba a la formación de un complejo tipo $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_2$. Sin embargo, dado que el NO_2 es un gas paramagnético, el aducto $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_2$ sería diamagnético y por tanto no detectable por EPR. Otra posibilidad es que la señal **N** se deba a Cu^{2+} interaccionando con la forma dimérica diamagnética N_2O_4 , formada según la reacción (4.3):



Sin embargo, el equilibrio hacia el compuesto dimérico está favorecido a bajas temperaturas, de manera que a temperaturas superiores a 140 °C prácticamente todo el gas se encuentra como NO₂. Dado que la señal **N** se observa en los espectros de EPR incluso a 230 °C, no puede ser debida a la formación de complejos Cu²⁺-N₂O₄.

La señal **N** se ha observado previamente en la zeolita Cu-ZSM-5 y se ha asignado de forma general a complejos tipo Cu²⁺(NO₂) o más concretamente a especies del tipo [(O₂)₃-Cu²⁺-O-N=O], basándose en los parámetros de EPR, característicos del Cu²⁺ en coordinación planocuadrada [79-81]. Estas asignaciones están apoyadas por estudios de TPD-NO₂ y de IR. En el diagrama de TPD-NO₂ [79, 80], la zeolita Cu-ZSM-5 muestra un pico de desorción a 350 °C ausente en su análogo ácido H-ZSM-5, por lo que se atribuyó a la desorción del NO₂ del Cu²⁺ aislado (observado por EPR). En el caso del IR, la aparición de una banda a 1630 cm⁻¹ se atribuyó a complejos Cu²⁺-NO₂, o a NO₂⁻_{ads} [82-84], a especies Cu²⁺-NO₂⁻ o incluso Cu²⁺-NO₃⁻ (1623 cm⁻¹) [85]. Por tanto, de acuerdo con estos estudios, en esta tesis se asigna la señal **N** a complejos tipo Cu²⁺-NO₂⁻ o Cu²⁺-NO₃⁻, que denotaremos como Cu²⁺-NO_x⁻.

Tabla 4.12. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR de la Figura 4.31 de la zeolita Cu-SSZ-13 tras la co-adsorción de NO y O₂.

Tratamiento	T _m */°C	Señal	Parámetros de EPR			Especie de Cu ²⁺
			A /G	g	g _⊥	
Deshidratado	25	C	143	2,355	2,064	SII
2 ¹⁵ NO/5O ₂ /Cu	25	N	159	2,289	2,027	Cu ²⁺ -NO _x ⁻
		N	147	2,291	2,027	Cu ²⁺ -NO _x ⁻
		C	143	2,355	2,069	SII

* Temperatura de medida del espectro de EPR

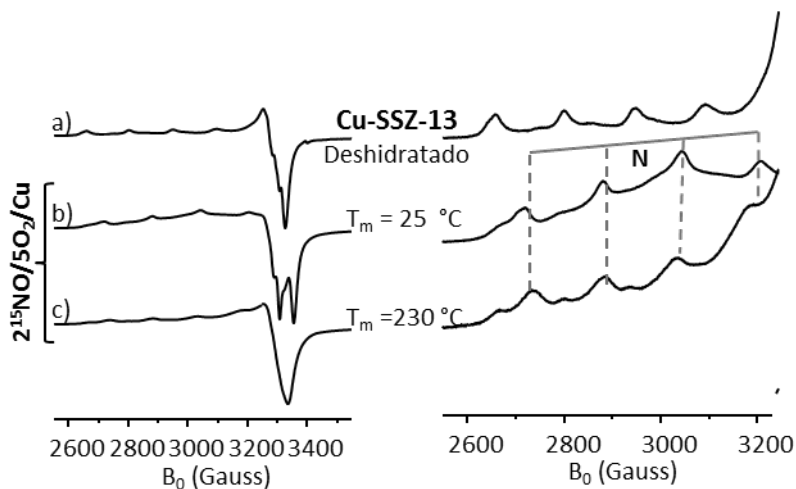


Figura 4.31. Espectros de EPR de la zeolita Cu-SSZ-13 deshidratada a 450 °C medido a 25 °C (a), y tras la adsorción de la mezcla $2^{15}\text{NO}/5\text{O}_2/\text{Cu}$ (b-c) medidos a: 25 °C (b) y 230 °C (c). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

Como se ha mencionado más arriba, la señal **N** se forma también en presencia de sólo NO únicamente cuando la presión del gas es alta (~300 mbar) y se evacúa a temperatura ambiente, lo que se puede explicar por la reacción de desproporcionación (4.4) [86, 87]:



Esta reacción es muy lenta cuando la presión parcial del NO es baja, pero rápida cuando la presión aumenta, como ocurre en el experimento de la Figura 4.27.f. De hecho la formación de $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_2^-$ ha sido previamente observada por IR cuando se aumentaba la presión de NO [82].

La Figura 4.32.a muestra el espectro de RMN de ^{15}N obtenido al adsorber la mezcla de ^{15}NO y O_2 en el Cu-SAPO-34, calentar a 170 °C y evacuar a 25 °C. El espectro presenta dos señales a $\delta^{15}\text{N} = 23,7$ y $\delta^{15}\text{N} = -24,2$ ppm, y una intensidad total correspondiente al 60% del ^{15}N total adsorbido en el material. Aunque el desplazamiento difiere un poco al obtenido en el espectro de la Figura 4.28.a, la

señal a $\delta^{15}\text{N} = 23,7$ ppm se asigna a Cu^+NO^+ y la señal a $\delta^{15}\text{N} = -24,2$ ppm a N_2O_4 [72]. La detección de N_2O_4 es indicativa de la formación de NO_2 , que dimeriza al disminuir la temperatura a 25°C (ver ecuación (4.3)), que es la temperatura de medida del espectro de RMN.

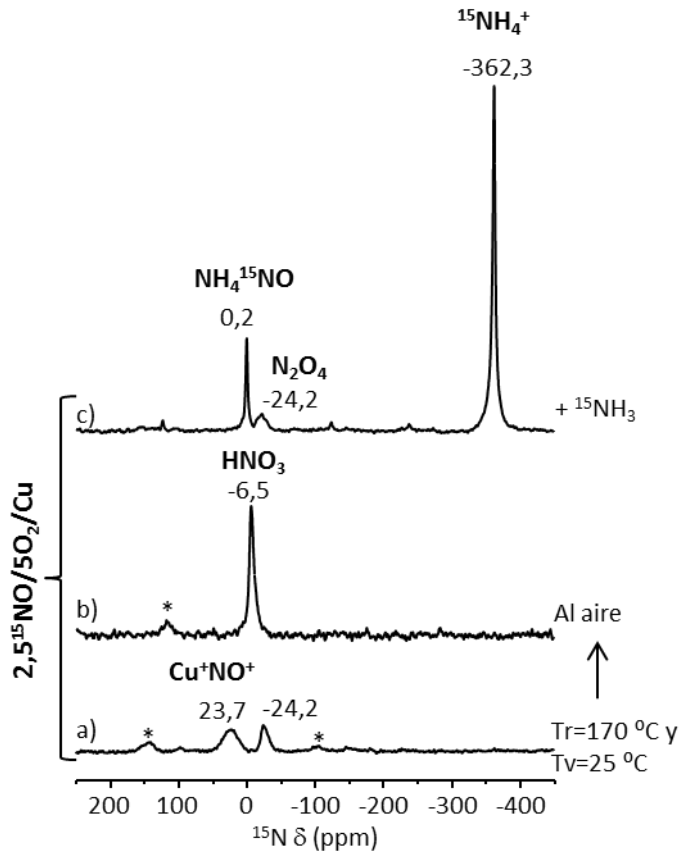


Figura 4.32. Espectros de RMN de ^{15}N del material Cu-SAPO-34 deshidratada a 450°C y tras la co-adsorción de $2,5^{15}\text{NO}/5\text{O}_2/\text{Cu}$ y calentar seguidamente a 170°C durante 1h y evacuar posteriormente a 25°C (a), y posterior exposición al aire (b); o posterior adsorción de $2,6^{15}\text{NH}_3/\text{Cu}$ (c).

De nuevo, cuando se expone la muestra al aire se obtiene una única señal a $\delta^{15}\text{N} = -6,5$ ppm de HNO₃ con una intensidad mayor que cuando se adsorbe sólo ¹⁵NO (ver Figura 4.28.b), lo que indica que la presencia de O₂ favorece la formación de NO⁺ y NO₂, que reaccionan al aire para dar HNO₃.

Cuando en lugar de exponer la muestra al aire, se adsorbe ¹⁵NH₃ en el Cu-SAPO-34 que contiene las especies Cu⁺NO⁺ ($\delta^{15}\text{N} = 23,7$ ppm) y N₂O₄ ($\delta^{15}\text{N} = -24,2$ ppm) (Figura 4.32.a) se obtiene el espectro de la Figura 4.32.c, en el que se observa la desaparición del Cu⁺NO⁺ y la aparición de una señal a $\delta^{15}\text{N} = 0,2$ ppm de NH₄¹⁵NO₃ y a $\delta^{15}\text{N} = -362$ ppm de ¹⁵NH₄⁺ del ¹⁵NH₄NO₃ y/o adsorbidos en los centros ácidos Brønsted. Sin embargo, se mantiene en el espectro la señal a $\delta^{15}\text{N} = -22,4$ ppm de N₂O₄, indicando que el N₂O₄/NO₂ no reacciona con el amoníaco a temperatura ambiente, sino que es necesario alcanzar T ~ 250 °C, como se verá a continuación.

Para resumir, los espectros de EPR *in situ* indican que en presencia de NO y O₂ en el rango de temperaturas de la reacción SCR entre 170 – 250 °C se forman nitritos o nitratos en el Cu²⁺ (Cu²⁺-NO_x⁻); mientras que los resultados de RMN *in situ* indican la formación del complejo Cu⁺-NO⁺, descrito en el apartado anterior, y NO₂/N₂O₄ adsorbido en los materiales Cu-SAPO-34 y Cu-SSZ-13. Las especies Cu²⁺-NO_x⁻ y el NO₂ son estables por evacuación hasta ~300 °C.

4.5.6. Condiciones de reacción *in situ*

Finalmente se lleva a cabo un estudio por EPR *in situ* a temperatura variable (T_m = 25 – 250 °C) de los catalizadores Cu-SAPO-34 y Cu-SSZ-13 en presencia de la mezcla reactiva con cantidades variables de O₂ (ver las Figuras 4.33 y 4.34, respectivamente, y Tabla 4.13). Estos experimentos permiten estudiar la movilidad del Cu²⁺ y la interacción con los reactivos en condiciones de reacción.

El espectro de EPR registrado a 25 °C tras la co-adsorción de NO y NH₃ en el Cu-SAPO-34 (ver Figura 4.33.b), presenta mayoritariamente la señal **G** de [Cu(NH₃)₅]²⁺, pero cuando se aumenta la T_m = 230 °C el espectro (ver Figura 4.33.c) muestra

únicamente la señal **C** del Cu²⁺ en el SII. Cabe destacar que, a diferencia del espectro medido en presencia de sólo NH₃ a 230 °C (ver Figura 4.25.b), cuando hay también NO no se obtiene la señal **J** de [Cu(NH₃)(O₂)₃]²⁺, lo que sugiere que en condiciones de reacción el amoníaco no se encuentra coordinado al Cu²⁺. Este resultado contradice los mecanismos de reacción propuestos recientemente [12, 60, 88], que afirman que, antes de la interacción con NO y para que transcurra la reacción, el amoníaco está ligado al centro metálico (Cu²⁺-NH₃).

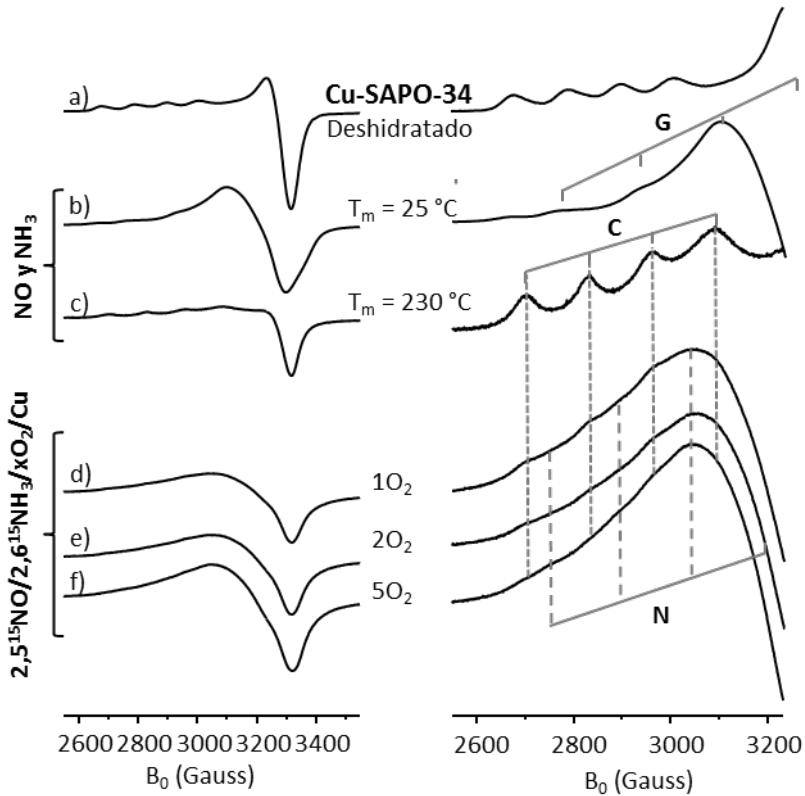


Figura 4.33. Espectros de EPR medidos del material Cu-SAPO-34 deshidratado a 450 °C medido a 25 °C (a), y en presencia de la mezcla gaseosa 2,5 ¹⁵NO/2,6¹⁵NH₃/Cu medido a 25 °C (b) y a 230 °C (c). Espectros de EPR medidos a 230 °C del material Cu-SAPO-34 en presencia de la mezcla 2,5¹⁵NO/2,6¹⁵NH₃/10O₂/Cu (d), 2,5¹⁵NO/2,6¹⁵NH₃/20O₂/Cu (e) y 2,5¹⁵NO/2,6¹⁵NH₃/50O₂/Cu (f). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

Resultados similares se obtienen al co-adsorber NO y NH₃ en la zeolita Cu-SSZ-13 (ver Anexo 4.7 y Tabla 4.13), con la única diferencia de que a la temperatura de reacción T_m = 230 °C se observa sólo Cu²⁺ residual (ver Figura 4.34.b), indicando que el Cu²⁺ se ha reducido a Cu⁺. Esto concuerda con los resultados expuestos anteriormente (ver Figura 4.25.e), que ponen en evidencia que la reducibilidad del Cu²⁺ en presencia de NH₃ en la zeolita Cu-SSZ-13 es considerablemente mayor que en el material isoestructural Cu-SAPO-34.

Tabla 4.13. *Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR de las Figuras 4.33 y 4.34 de los materiales Cu-SAPO-34 y Cu-SSZ-13 en presencia de la mezcla de reacción (¹⁵NO, ⁵NH₃ y O₂).*

Tratamiento	T _m * / °C	Señal	Parámetros de EPR			Especie Cu ²⁺
			A _{II} /G	g _{II}	g _I	
¹⁵ NO/ ¹⁵ NH ₃	25	G	180 ^a /177 ^b	2,240 ^{a,b}	2,082	[Cu(NH ₃) ₅] ²⁺
	230	C	130 ^a	2,350 ^a	2,069	SII
¹⁵ NO/ ¹⁵ NH ₃ /O ₂	230	C	130 ^{a,b}	2,350 ^a /2,362 ^b	2,069	SII
	230	N	142 ^a /147 ^b	2,289 ^a /2,291 ^b	-	Cu ²⁺ -NO _x ⁻

* Temperatura de medida del espectro de EPR

^a Parámetros de EPR observados para el material Cu-SAPO-34

^b Parámetros de EPR observados para la zeolita Cu-SSZ-13

Cuando se introduce O₂ en la mezcla de reacción (2,5NO/2,6NH₃/1-5O₂/Cu), los espectros de EPR de los dos materiales registrados a 230 °C presentan las señales **N** y **C** (ver Tabla 4.13), indicando la presencia de Cu²⁺ en el anillo 6R y la formación de complejos Cu²⁺-NO_x⁻ en condiciones de reacción. A medida que se aumenta la cantidad de O₂ en la mezcla reactiva, la señal **N** aumenta en intensidad, en los dos materiales Cu-SAPO-34 (Figura 4.33.d-f) y Cu-SSZ-13 (Figura 4.34.c-e), así como la integral total de los espectros obtenidos, ya que el O₂ presente reoxidará el metal reducido en el transcurso de la reacción.

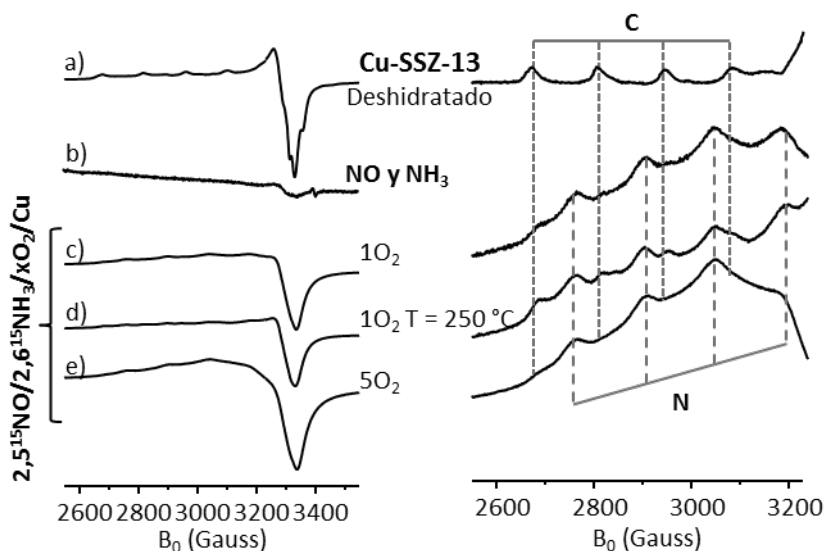


Figura 4.34. Espectros de EPR medidos a 230 °C de la zeolita Cu-SSZ-13 deshidratada a 450 °C (a), y en presencia de la mezcla gaseosa 2,5 ¹⁵NO/2,6 ¹⁵NH₃/Cu (b), 2,5 ¹⁵NO/2,6 ¹⁵NH₃/1O₂/Cu (c), 2,5 ¹⁵NO/2,6 ¹⁵NH₃/1O₂/Cu medido a 250 °C (d) y 2,5 ¹⁵NO/2,6 ¹⁵NH₃/5O₂/Cu (e). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

Cuando se aumenta la temperatura de medida a 250 °C para la zeolita Cu-SSZ-13 en presencia de la mezcla reactiva (2,5 ¹⁵NO/2,6 ¹⁵NH₃/1O₂/Cu) (ver Figura 4.34.d), la señal **N** disminuye de intensidad, produciéndose una disminución similar en la integral total del espectro, indicando que los complejos Cu²⁺NO_x⁻ empiezan a reaccionar a 250 °C con la consecuente reducción del Cu²⁺ a Cu⁺.

En otra serie de experimentos se llevó a cabo la reacción a Tr = 25 – 350 °C calentando el material Cu-SAPO-34 en presencia de la mezcla reactiva (2,5NO/2,6NH₃/5O₂/Cu), y registrando posteriormente los espectros de EPR in situ a T_m = -170 °C (ver Anexos 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11). Los resultados obtenidos muestran también que los complejos Cu²⁺-NO_x⁻ se consumen en el transcurso de la reacción, observándose además la migración del Cu²⁺, originalmente en el SI, al SII en el anillo 6R. Posteriormente el Cu²⁺ vuelve al SI dentro del D6R por evacuación a 250 °C (ver Anexo 4.10).

Estos resultados prueban la migración del Cu²⁺ en el Cu-SAPO-34 (originalmente en el SI dentro de las cajas D6R) al sitio SII en los anillos 6R en condiciones de reacción, señalándolo como el centro activo en el proceso NH₃-SCR-NO_x. Además, la especie Cu²⁺-NO_x⁻ parece jugar un papel relevante, puesto que para el catalizador Cu-SSZ-13 se va consumiendo en condiciones de reacción a 250 °C.

La Figura 4.35 muestra los espectros de RMN de ¹⁵N del material Cu-SAPO-34 en presencia de la mezcla reactiva 2,5¹⁵NO/2,6¹⁵NH₃/6O₂/Cu tratado a la temperatura indicada (Tr) y posteriormente evacuado a 25 °C. Cabe destacar que el espectro obtenido a Tr = 170 °C con la mezcla de ¹⁵NO y ¹⁵NH₃ (ver Anexo 4.12), presenta una única señal a δ¹⁵N = 362 ppm de ¹⁵NH₄⁺, pero no aparece la señal a δ¹⁵N = 24 – 30 ppm de Cu⁺NO⁺ observada al adsorber sólo ¹⁵NO o ¹⁵NO/O₂, lo que indica que la formación de [Cu(NH₃)₅]²⁺ en presencia de NH₃ (según resultados de EPR), inhibe la formación de NO⁺. El espectro de RMN de ¹⁵N obtenido después de calentar el Cu-SAPO-34 con la mezcla de reacción (¹⁵NO/¹⁵NH₃/O₂) a Tr = 170 °C (Figura 4.35.a) muestra señales a δ¹⁵N = -22,5 ppm de N₂O₄, a δ¹⁵N = 0,2 ppm del NH₄¹⁵NO₃, y a δ¹⁵N = -363 ppm de ¹⁵NH₄⁺ del ¹⁵NH₄NO₃ y/o en los centros ácidos Brønsted. Además se observa una señal muy débil a δ¹⁵N = -4,1 ppm de otro nitrato, que aumenta de intensidad cuando se mide con la mezcla de reacción a Tr = 25 °C, sin calentar a 170 °C (ver Anexo 4.12). Todas las señales se mantienen tras evacuar a 170 °C (ver Anexo 4.13), aunque disminuye la intensidad de la señal a δ¹⁵N = 0,2 ppm, indicando una desorción parcial del NH₄¹⁵NO₃ de la superficie del Cu-SAPO-34.

Sin embargo, cuando el sistema se calienta a Tr = 250°C (Figura 4.35.b), temperatura a la cual el catalizador muestra una elevada conversión (ver Figura 4.3), desaparece la señal a δ¹⁵N = 0,2 ppm indicando la descomposición del NH₄¹⁵NO₃, la señal a δ¹⁵N = -363 ppm de ¹⁵NH₄⁺ disminuye de intensidad y aparece otra solapada a δ¹⁵N = -369 ppm. Hay que hacer notar que la disminución de intensidad de la señal de ¹⁵NH₄⁺ a δ¹⁵N = -363 – -369 ppm es mayor (~50% más) que la intensidad de la señal original a δ¹⁵N = 0,2 ppm de NH₄¹⁵NO₃ que ha desaparecido en la reacción, lo que indica que

se ha consumido NH_4^+ de centros ácidos Brønsted en el transcurso de la reacción. También se produce una disminución en la intensidad de la señal a $\delta^{15}\text{N} = -22,4$ ppm de N_2O_4 del 80%. Cuando después de la reacción a 250°C se evacúa la muestra a $T_v = 250^\circ\text{C}$ (ver Anexo 4.13), el espectro muestra únicamente la señal a $\delta^{15}\text{N} = -22,5$ ppm, indicando que el $^{15}\text{N}_2\text{O}_4$ permanece adsorbido y la desorción de los iones amonio a 250°C en vacío.

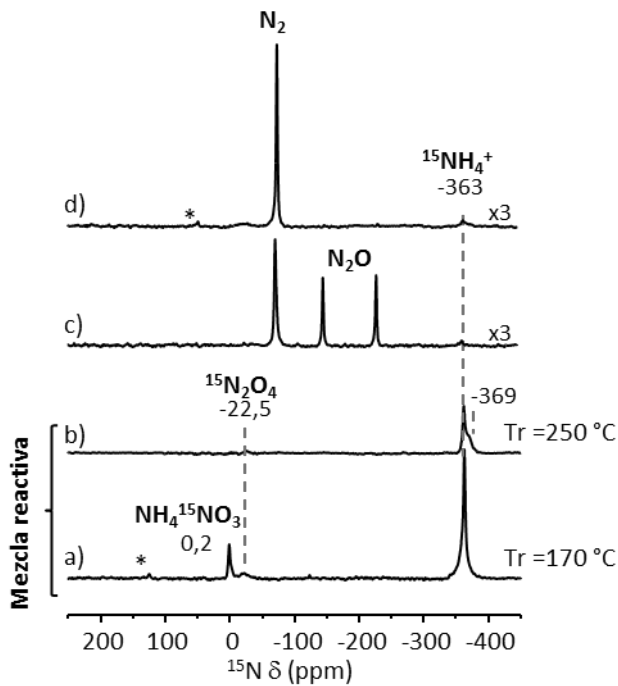


Figura 4.35. Espectros de RMN de ^{15}N del material Cu-SAPO-34 tras calentar en presencia de la mezcla reactiva 2,5 $^{15}\text{NO}/2,6^{15}\text{NH}_3/6\text{O}_2/\text{Cu}$ durante 1h a 170°C y evacuar a continuación a 25°C (a); y tras calentar a 250°C y evacuar después a 25°C (b). Espectro de RMN de ^{15}N tras calentar la muestra (a) a 250°C en una ampolla sellada (c), y tras adsorber ^{15}NO en la muestra (a) y calentar a 250°C en una ampolla sellada (d).

La señal a $\delta^{15}\text{N} = 0,2$ ppm no se forma en el H-SAPO-34 (ver Anexo 4.14), lo que permite asignarla a $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ en Cu^{x+} en el Cu-SAPO-34, y la señal a $\delta^{15}\text{N} = 3,3$ ppm que aparece al exponerla al aire (Figura 4.28.f) y en el H-SAPO-34 (Anexo 4.14), a

NH₄¹⁵NO₃ que no interacciona con el Cu. Por tanto el NH₄NO₃ en Cu^{x+} ($\delta^{15}\text{N} = 0,2$ ppm) se forma en el Cu-SAPO-34 a temperatura ambiente, es estable y permanece adsorbido hasta los 170 °C y se consume por completo en la reacción a 250 °C.

El mecanismo de reacción clásico asume que el nitrato amónico descompone a N₂O a T > 200 °C según la reacción (4.5), y que por tanto es un intermedio no deseado [74, 89, 90].



La Figura 4.35.c muestra el espectro de RMN de ¹⁵N obtenido tras calentar a 250 °C el Cu-SAPO-34 con el ¹⁵NH₄¹⁵NO₃ adsorbido, además de ¹⁵N₂O₄ y ¹⁵NH₄⁺ (la muestra de la Figura 4.35.a) en una ampolla sellada. Como se puede observar, desaparecen las señales del espectro de la Figura 4.35.a para dar lugar a la aparición de señales a $\delta^{15}\text{N} = -147$ ppm y $\delta^{15}\text{N} = -230$ ppm de ¹⁵N₂O (¹⁵N central y terminal, respectivamente), y a $\delta^{15}\text{N} = -73$ ppm de ¹⁵N₂, indicando por tanto que efectivamente, en estas condiciones, el nitrato amónico descompone al producto no deseado N₂O a 250 °C según la reacción (4.5).

Por otra parte en presencia de NO, el nitrato amónico puede reducirse a NH₄NO₂ como se describe en la reacción (4.6), que descompone espontáneamente a T > 80 °C a N₂ y H₂O (reacción (4.7)). Sin embargo, generalmente se asume que la reacción (4.6) no tiene lugar en zeolitas [74].



La Figura 4.35.d muestra el espectro medido después de adsorber ¹⁵NO en la muestra de la Figura 4.35.a y calentar seguidamente a 250 °C en una ampolla sellada, que presenta una única señal a $\delta^{15}\text{N} = -74$ ppm de ¹⁵N₂, no observándose la formación de N₂O como ocurría cuando la muestra con NH₄NO₃ se calienta en ausencia de NO. Estos resultados demuestran que el NH₄NO₃ formado en el Cu es

efectivamente un intermedio en la reacción NH₃-SCR-NO_x que reacciona con el NO dando N₂ y H₂O además de NO₂ (ver ecuación (4.6) y (4.7)), muy recientemente propuesto por otros autores [60, 91, 92].

Hay que hacer notar la ausencia de señales a $\delta^{15}\text{N} = -400 - 410$ ppm de especies Cu⁺-NH₃ en los espectros de la Figura 4.35.a-b en condiciones de reacción, de acuerdo con la menor reducibilidad del Cu²⁺ en el Cu-SAPO-34 según los resultados expuestos en el Cap. 4.4.4. Sin embargo, tampoco se observan señales de Cu⁺-NH₃ en el espectro de RMN de ¹⁵N de la zeolita Cu-SSZ-13 tratada con la mezcla de reacción a 170 °C (ver Anexo 4.15), que sí se formaban sólo con NH₃ (ver Cap.4.4.4). Esto indica, junto con los resultados de EPR expuestos más arriba, que en condiciones de reacción el amoníaco no está coordinado al Cu, es decir, no forma complejos Cu⁺-NH₃ o Cu²⁺-NH₃, contradiciendo mecanismos propuestos recientemente [12, 60, 88, 90, 91].

Algunos autores [60] proponen además que los NH₄⁺ en los centros ácidos Brønsted actúan como reserva de NH₃ para los centros Lewis de Cu en el transcurso de la reacción; mientras que el mecanismo clásico propone que los iones NH₄⁺ sólo intervienen para formar los nitritos/nitratos amónicos en el último paso de la reacción [74]. Con objeto de comprobar cómo los iones NH₄⁺ adsorbidos en los centros Brønsted intervienen en el transcurso de la reacción, se realizó otro experimento en el cual primero se adsorbió ¹⁵NH₃ en el Cu-SAPO-34 y luego se introdujo la mezcla de ¹⁵NO y O₂, y se calentó a Tr = 170 y 250 °C. El espectro de RMN de ¹⁵N del Cu-SAPO con ¹⁵NH₃ (Figura 4.36.a) presenta una única señal a $\delta^{15}\text{N} = -363$ ppm de ¹⁵NH₄⁺, que experimenta una notable disminución de intensidad al introducir ¹⁵NO/O₂ y calentar a 170 °C (Figura 4.36.b). Esta disminución en intensidad es todavía mayor cuando se sube la temperatura a 250 °C (Figura 4.36.c). Por tanto, estos resultados confirman que efectivamente los iones amonio se consumen en el transcurso de la reacción.

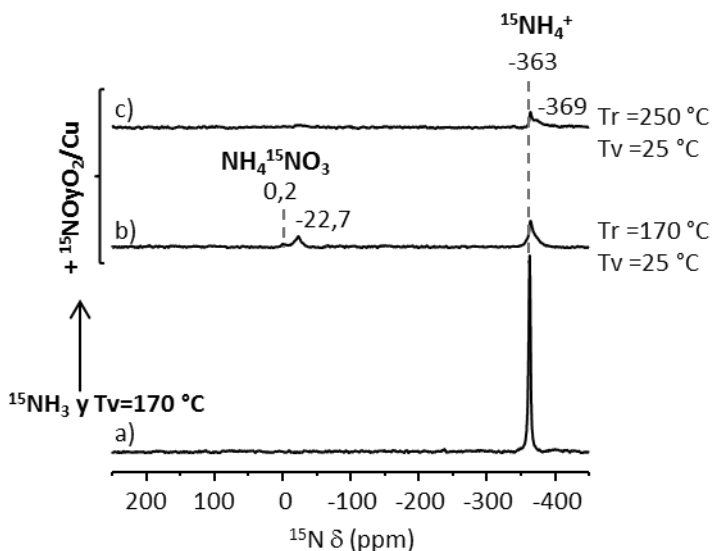
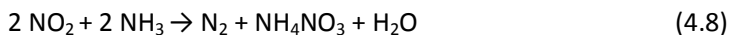


Figura 4.36. Espectros de RMN de ¹⁵N del material Cu-*SAPO*-34 tras la adsorción de 2,5-¹⁵NH₃/Cu y evacuación a 170 °C (a) y la adsorción a continuación de la mezcla 2,5-¹⁵NO/5O₂/Cu, calentar a 170 °C y evacuar a 25 °C (b), o calentar a 250 °C y evacuar a 25 °C (c).

El espectro de la Figura 4.36.b obtenido después de calentar a 170 °C presenta la señal a $\delta^{15}\text{N} = 0,2$ ppm, lo que indica que el $\text{Cu}^{\text{x+}}\text{-NH}_4^{15}\text{NO}_3$ se forma a partir de los $^{15}\text{NH}_4^+$ de los centros ácidos Brønsted. Además, también aparece la señal a $\delta^{15}\text{N} = -22,7$ ppm de $^{15}\text{N}_2\text{O}_4$, que disminuye notablemente en intensidad al calentar a 250 °C (ver Figura 4.36.c). Esto indica, que el NO₂ reacciona con NH₄⁺ o NH₃ a T ≥ 250 °C según la reacción (4.8) [93] para dar los productos deseados N₂ y H₂O, y NH₄NO₃, que descompone en presencia de NO a la misma temperatura según la reacción (4.6).



En la Tabla 4.14 se resumen las señales de RMN de ¹⁵N observadas y la asignación realizada en esta tesis. Además se incluyen las condiciones de formación de cada compuesto nitrogenado, es decir, en presencia de qué gases y la temperatura a la que se forma; así como la temperatura de desorción de la superficie de la zeolita Cu-SAPO-34 y la de reacción en presencia de la mezcla reactiva.

Tabla 4.14. Resumen de las señales de RMN de ¹⁵N observadas en las condiciones indicadas (en presencia de qué gases) en el Cu-SAPO-34 y su asignación a las distintas especies; se indica además la temperatura de desorción/descomposición y de reacción de cada compuesto. Todas las especies se forman a 25 °C, excepto que se indique lo contrario.

Gases	δ (¹⁵ N)	Asignación	T _{des./desc.} *	T _{reac.} **
NH ₃	-357 – -363	NH ₄ ⁺	250	170
NO NO/O ₂	24 – 31	Cu ⁺ -NO ⁺	-	25
NO/H ₂ O	-6,5	HNO ₃	-	-
NO/O ₂ NO/NH ₃ /O ₂	-22 – -24	N ₂ O ₄	>250	250
NO/H ₂ O/NH ₃ NO/NH ₃ /O ₂	0,2	Cu-NO ₃ NH ₄	>170	250
NO/NH ₃ /O ₂ NO/NH ₃ /O ₂ /H ₂ O H-SAPO-34 (NO/NH ₃ /O ₂)	-3 – -5	NH ₄ NO ₃	-	-
NO/NH ₃ /O ₂	-369 [#]	NH ₄ ⁺ ?	250	-

* Temperatura de desorción/descomposición de la especie por evacuación.

** Temperatura a la que la especie reacciona en condiciones de reacción, es decir, en presencia de la mezcla de NO, NH₃ y O₂.

[#] Se forma a 250 °C.

4.5.7. Conclusiones

Los resultados presentados en este apartado proporcionan información relevante acerca de los centros activos de las zeolitas Cu-CHA utilizadas como catalizadores, y aporta nuevos datos que pueden ayudar a establecer el mecanismo de la reacción NH₃-SCR-NO_x, proponiendo el esquema de reacción de la Figura 4.37. Las conclusiones principales se resumen en:

- Los resultados de EPR *in situ* medidos a baja temperatura ($T_m = -170\text{ °C}$) y a temperaturas de reacción SCR típicas ($T_m = 230 - 250\text{ °C}$), muestran que en condiciones de reacción el Cu²⁺ se sitúa en los anillos 6R en los dos catalizadores tipo Cu-CHA. En el Cu-SAPO-34 el Cu²⁺ migra del SI dentro de los D6R al anillo 6R (SII) por interacción con NO o H₂O y con la mezcla de reacción. La migración se produce en el intervalo de temperaturas entre 25 – 250 °C, aumentando la movilidad del catión al aumentar la temperatura. Por tanto, se puede concluir que el Cu²⁺ aislado y situado en el anillo 6R es el centro activo en los catalizadores Cu-CHA que además, según los estudios cuantitativos de EPR, se reduce en el transcurso de la reacción y se reoxida en presencia de O₂ en condiciones SCR.
- Los resultados de EPR y RMN *in situ* indican que en el Cu-SAPO-34 y Cu-SSZ-13 en condiciones de reacción no se forman ninguno de los complejos Cu-NH₃, observados con sólo NH₃, en contra de los mecanismos propuestos en la literatura, que afirman que los complejos Cu-NH₃ son intermedios en la formación de los nitritos o nitratos.
Los estudios de RMN de ¹⁵N permiten concluir que los iones NH₄⁺ en los centros ácidos Brønsted se consumen en el transcurso de la reacción, y por tanto juegan un papel fundamental en la reacción SCR.
- Los estudios de RMN *in situ* muestran que en el intervalo de temperaturas entre 25 – 170 °C se forma el nitrato amónico adsorbido en el Cu (Cu-O-NO₂-NH₄) y NO₂ adsorbido. A 250 °C, coincidiendo con el aumento en la actividad del Cu-SAPO-34 en la reacción NH₃-SCR-NO_x según los ensayos catalíticos, el

$\text{Cu-NO}_3\text{NH}_4$ reacciona con NO dando los productos de reacción N_2 y H_2O , así como NO_2 . También a $250\text{ }^\circ\text{C}$ el NO_2 adsorbido reacciona con el NH_3 o con el NH_4^+ en los centros ácidos Brønsted, para dar N_2 y H_2O y nitrato amónico que descompone a la misma temperatura.

Además, los resultados de EPR indican la formación de nitritos o nitratos en el Cu^{2+} ($\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_x^-$) en condiciones de reacción, que también empiezan a reaccionar a $250\text{ }^\circ\text{C}$.

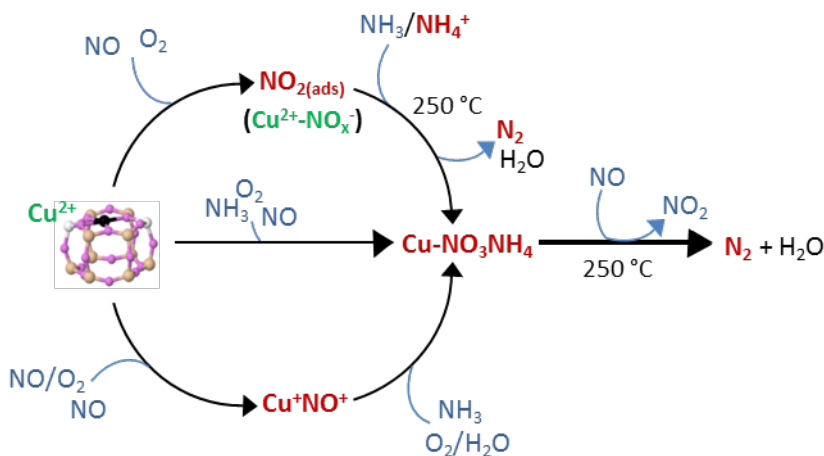


Figura 4.37. Esquema propuesto del mecanismo de la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$. Los reactivos en azul y las especies observadas en los estudios de EPR y RMN *in situ* en verde y rojo, respectivamente. A menos que se indique lo contrario, todas las etapas se producen a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

- Finalmente, los resultados de RMN *in situ* han permitido detectar el complejo $\text{Cu}^+\text{-NO}^+$ formado por reacción del NO con Cu^{2+} . Sin embargo, en contra del mecanismo propuesto, no se observa que en presencia de H_2O forme HNO_2 , o en presencia de H_2O y NH_3 de lugar a NH_4NO_2 . Por el contrario a partir del $\text{Cu}^+\text{-NO}^+$ se observa la formación de HNO_3 en presencia de $\text{H}_2\text{O/O}_2$ y la formación de NH_4NO_3 en presencia de H_2O y NH_3 . Por tanto en concordancia, el complejo $\text{Cu}^+\text{-NO}^+$ no se observa en condiciones de reacción, ya que reacciona a $25\text{ }^\circ\text{C}$ para formar el intermedio $\text{Cu-NO}_3\text{NH}_4$ que descompone a $T \geq 250\text{ }^\circ\text{C}$ a N_2 y H_2O (ver Figura 4.37).

4.6. Estudio de la desactivación de los catalizadores Cu-zeolitas

Tal y como se introduce en el Cap.1.3.1, los catalizadores SCR en el tubo de escape de vehículos diésel son sometidos a altas temperaturas (~ 700 °C) en la etapa de regeneración del filtro de partículas. El tratamiento hidrotermal descrito en el Cap.3.1.1 (16 h en aire y vapor de H_2O a 750 °C) simula las condiciones que sufre un catalizador en el tubo de escape de un vehículo diésel durante 200.000 Km. En esta tesis se estudia la estabilidad hidrotermal de los catalizadores zeolíticos con estructura tipo MFI y CHA sometidos a este tratamiento hidrotermal.

Según los resultados de los ensayos catalíticos, descritos en el Cap. 4.2 (ver Figura 4.3), el catalizador Cu-ZSM-5-H (H: sometido al tratamiento hidrotermal) se desactiva por completo en la reacción de $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$, mientras que por el contrario el catalizador Cu-SSZ-13-H presenta una elevada actividad comparable a los catalizadores frescos Cu-SSZ-13 y Cu-ZSM-5.

Con el fin de conocer el origen de la desactivación del catalizador Cu-ZSM-5-H, así como de la estabilidad de la zeolita Cu-SSZ-13-H sometida al mismo tratamiento hidrotermal, se lleva a cabo un estudio de los materiales por diversas técnicas (DRX, adsorción de N_2 , RMN de ^{29}Si y ^{27}Al , TPD- NH_3 , TPR- H_2), y especialmente por las espectroscopias de EPR y RMN *in situ*. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para los materiales Cu-SSZ-13-H y Cu-ZSM-5-H, así como para las zeolitas ácidas H-SSZ-13-H y H-ZSM-5-H sometidas al mismo tratamiento hidrotermal, y se comparan con los obtenidos para los materiales de partida Cu-SSZ-13, Cu-ZSM-5, H-SSZ-13 y H-ZSM-5.

4.6.1. Difracción de Rayos X

La Figura 4.38 muestra los difractogramas de las zeolitas Cu-SSZ-13 y Cu-ZSM-5 frescas y envejecidas con el tratamiento hidrotermal. Como se puede observar, no existen cambios apreciables en los difractogramas de las Cu-zeolitas antes y después

del tratamiento hidrotérmico, lo que indica que las estructuras MFI y CHA se mantienen tras el envejecimiento. Resultados similares se obtienen para las zeolitas ácidas H-zeolitas (ver Anexo 4.16). Algunos autores han propuesto que el origen de la desactivación de los catalizadores Cu-zeolitas utilizados en el proceso de $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ es el colapso de la estructura o la pérdida parcial de la cristalinidad [94-96]. Sin embargo, según nuestros resultados la desactivación del catalizador Cu-ZSM-5-H no puede ser atribuida a la pérdida de la estructura zeolítica del material.

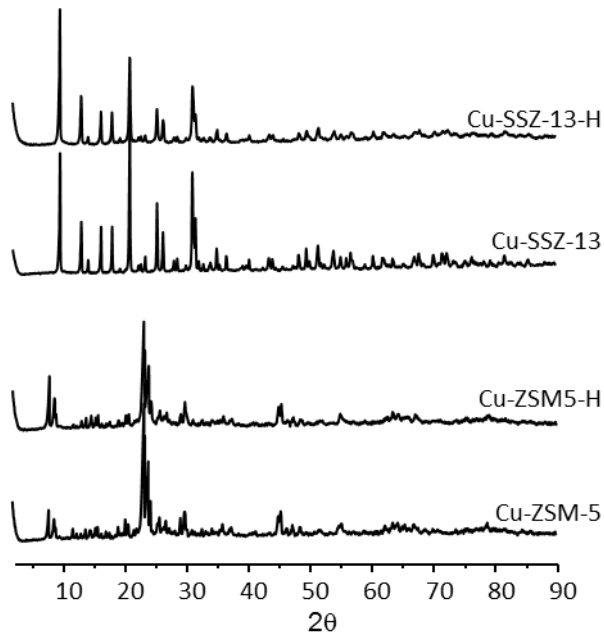


Figura 4.38. Difractogramas de Rayos X de los materiales frescos y envejecidos utilizados en esta tesis, de arriba abajo: Cu-SSZ-13-H, Cu-SSZ-13, Cu-ZSM-5-H y Cu-ZSM-5.

La Tabla 4.15 muestra los resultados de las isotermas de adsorción de nitrógeno de las zeolitas antes y después del envejecimiento. Las zeolitas Cu-MFI y Cu-CHA muestran una disminución tanto en el área como en el volumen de microporo tras el tratamiento hidrotérmico, que es mayor para la zeolita Cu-ZSM-5-H (21 y 23% en área y volumen, respectivamente) que para la Cu-SSZ-13-H (11 y 18 % respectivamente). Sin embargo, en valores absolutos la reducción en el área es idéntica para los dos

materiales (~65 m²/g) y la reducción en el volumen de microporo es incluso mayor en el catalizador más activo Cu-SSZ-13-H (0,056 cm³/g). Por lo tanto, los resultados de la Tabla 4.15 no permiten llegar a conclusiones definitivas en cuanto a la causa de la desactivación.

Tabla 4.15. Área y volumen de microporo de los materiales antes y después del tratamiento hidrotermal, calculado a partir de las isotermas de adsorción de N₂.

	Cu-SSZ-13	Cu-SSZ-13-H	Cu-ZSM-5	Cu-ZSM-5-H
Área BET (m ² /g)	609	544	314	246
Área microporo (m ² /g)	604	493	299	223
Vol. microporo (cm ³ /g)	0,297	0,241	0,146	0,112

4.6.2. RMN de ²⁹Si y ²⁷Al

La Figura 4.39 muestra los espectros de RMN de ²⁹Si y ²⁷Al de las zeolitas tipo CHA y MFI frescas y tratadas hidrotermalmente Cu-SSZ-13, Cu-SSZ-13-H, Cu-ZSM-5 y Cu-ZSM-5-H. Los espectros de RMN de ²⁹Si de las zeolitas frescas presentan señales a δ²⁹Si ≈ -113 ppm de entornos Si(OSi)₄, a δ²⁹Si = -103 – -106 ppm de entornos Si(OSi)_{4-x}(OAl)_x y a δ²⁹Si = -101 ppm de entornos Si(OSi)₃(OH). Después del tratamiento hidrotermal la señal a δ²⁹Si = -106 ppm disminuye de intensidad en las zeolitas Cu-SSZ-13-H y Cu-ZSM-5-H, indicando una desaluminización parcial de la estructura. Sin embargo, en los materiales H-zeolitas-H la señal a δ²⁹Si = -105 ppm prácticamente desaparece (ver Anexo 4.17), lo que indica un mayor grado de desaluminización en los materiales ácidos que en los materiales con Cu. Hay que mencionar que los espectros de las zeolitas con estructura MFI presentan señales de anchura considerablemente mayor que los obtenidos para los materiales CHA. Esto es debido al mayor número de posiciones cristalográficas distintas para los átomos T (ver Cap.1.3.1.2) en la estructura MFI (12) que en la CHA, que posee sólo una [13].

Los espectros de RMN de ²⁷Al de las Cu-zeolitas frescas presentan una señal mayoritaria a $\delta^{27}\text{Al} = 58$ ppm característica de Al en coordinación tetraédrica dentro de la red de la zeolita, así como una señal de intensidad muy débil a $\delta^{27}\text{Al} = -2$ ppm debida a Al octaédrico extra-red. Tras el tratamiento hidrotérmal, se observa sólo la señal a $\delta^{27}\text{Al} = 54$ ppm de Al tetraédrico en la red, pero con una pérdida de intensidad del 50% con respecto a las Cu-zeolitas frescas. Cabe destacar, que los espectros de los materiales H-SSZ-13-H y H-ZSM-5-H (ver Anexo 4.17) presentan también una pérdida importante en la intensidad total, además de señales adicionales a $\delta^{27}\text{Al} = 29$ y $\delta^{27}\text{Al} = -1$ ppm de Al pentacoordinado y octaédrico respectivamente, lo que corrobora que las zeolitas ácidas en condiciones hidrotérmaltes sufren mayor grado de desaluminización que las Cu-zeolitas.

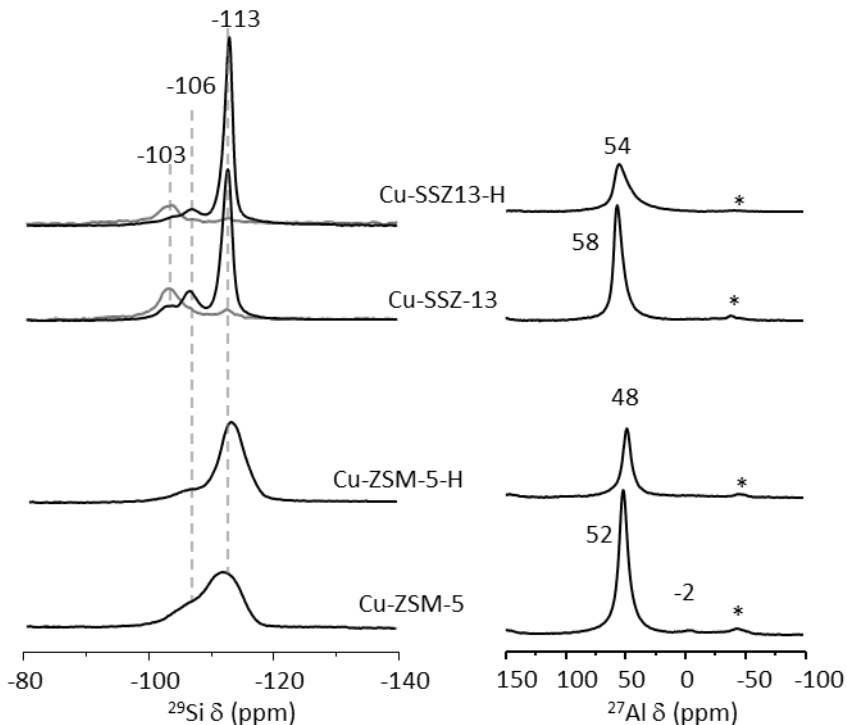


Figura 4.39. A la izquierda, espectros de RMN de ²⁹Si de pulso simple (negro) y de polarización cruzada ¹H → ²⁹Si (gris); y a la derecha, espectros de RMN de ²⁷Al de los materiales: Cu-SSZ-13-H, Cu-SSZ-13, Cu-ZSM-5-H y Cu-ZSM-5.

Se puede concluir, por tanto, que el cobre estabiliza el aluminio dentro de la red de la zeolita, aunque como se ha comentado más arriba la estructura zeolítica se mantiene después del tratamiento hidrotermal en todos los casos. La pérdida de intensidad del Al tetraédrico detectado por RMN de ^{27}Al en los materiales tratados hidrotermalmente se debe a la existencia de especies de ^{27}Al con una constante de acoplamiento cuadrupolar muy elevada, que da lugar a señales tan anchas que no llegan a detectarse en el espectro. Normalmente la existencia de este “aluminio invisible” está asociado a la aparición de especies extra-red en las zeolitas. No obstante, este Al invisible en los materiales con Cu (Cu-SSZ-13-H y Cu-ZSM-5-H) puede deberse a la formación de especies paramagnéticas tipo CuAlO_x , también silenciosas al RMN [96]. La formación de este tipo de especies CuAlO_x se ha atribuido como el origen de la desactivación de los catalizadores Cu-zeolitas utilizados en el proceso $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ [97]. Sin embargo, nuestros resultados sugieren que estas especies se forman en las dos zeolitas Cu-SSZ-13-H y Cu-ZSM-5-H, aunque ambas muestren una actividad catalítica tan dispar. Por tanto, la desactivación del catalizador Cu-ZSM-5-H no puede ser atribuida únicamente a la formación de estas especies CuAlO_x .

4.6.3. TPD- NH_3

La Figura 4.40 muestra los resultados de la desorción a temperatura programada de NH_3 de las Cu-zeolitas antes y después del tratamiento hidrotermal. Los diagramas de TPD- NH_3 de las zeolitas Cu-SSZ-13 y Cu-ZSM-5 se describen en detalle en el Cap. 4.4.1, de manera que los picos de desorción a $T = 180 - 220\text{ }^\circ\text{C}$ se deben al amoníaco fisorbido, a $T = 290 - 330\text{ }^\circ\text{C}$ al amoníaco en centros ácidos Lewis de Cu [45-48, 52], y a $T = 420 - 630\text{ }^\circ\text{C}$ al amoníaco en centros ácidos Brønsted.

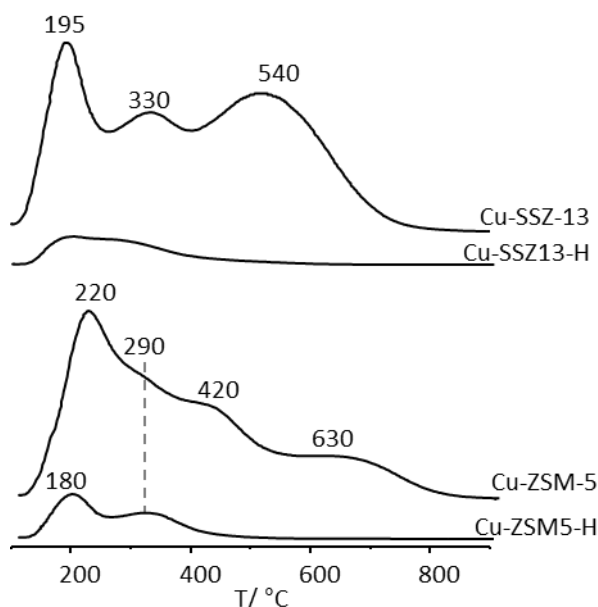


Figura 4.40. Curvas de TPD- NH_3 de las zeolitas de arriba abajo: Cu-SSZ-13, Cu-SSZ-13-H, Cu-ZSM-5 y Cu-ZSM-5-H.

Como se observa en la Figura 4.40, el tratamiento hidrotérmal produce una gran pérdida en la capacidad de adsorción de amoníaco de las zeolitas Cu-SSZ-13-H y Cu-ZSM-5-H, aunque se pueden distinguir los dos picos de desorción del amoníaco fisisorbido (190 – 220 °C) y del adsorbido en los centros Lewis de cobre (290 – 330 °C). La pérdida de la capacidad de adsorción de NH_3 es todavía mayor en las zeolitas sin cobre (ver Anexo 4.18), y se puede explicar por la pérdida de centros ácidos en la desaluminización de la red de la zeolita.

La pérdida de la capacidad de adsorción de amoníaco ha sido observada previamente en otras Cu-zeolitas tratadas hidrotérmicamente, y se ha propuesto como causa de la desactivación en la reacción de $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ [96, 98]. Sin embargo, según los resultados presentados en este trabajo no existen diferencias significativas entre la zeolita Cu-ZSM-5-H totalmente inactiva y la Cu-SSZ-13-H activa, ya que los dos presentan una pérdida importante de la capacidad de adsorción de amoníaco, y por tanto no explica las diferencias catalíticas.

4.6.4. TPR- H_2

Con objeto de conocer la reducibilidad de las especies de cobre presentes en los catalizadores antes y después del tratamiento hidrotérmal, se realizaron también experimentos de reducción a temperatura programada con H_2 . Las curvas de TPR- H_2 obtenidas se muestran en la Figura 4.41 y en la Tabla 4.16 se resume la asignación de los picos de reducción de Cu y la cantidad según el análisis cuantitativo de las curvas de TPR- H_2 para las dos estructuras CHA y MFI.

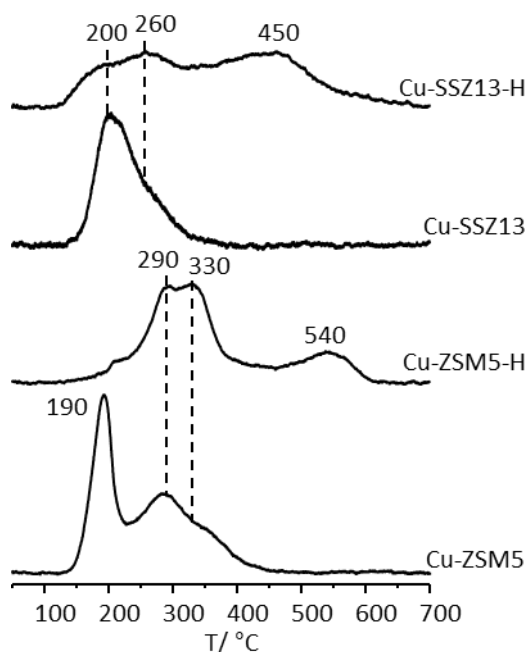


Figura 4.41. Curvas de TPR- H_2 de las zeolitas Cu-SSZ-13 y Cu-ZSM-5 antes y después del tratamiento hidrotérmal.

La zeolita Cu-SSZ-13 fresca presenta en la curva de TPR- H_2 un pico de consumo de H_2 a 200 °C con un hombro a 260 °C, atribuidos en la bibliografía a la reducción del Cu^{2+} hidratado o aislado en los anillos 8R que conectan dos cavidades CHA contiguas (sitio SIV) [9, 11, 97]. La zeolita Cu-SSZ-13 ha sido pre-tratada en flujo de Ar a 25 °C, por lo que puede contener agua, y el Cu^{2+} estar como $\text{Cu}^{2+}(\text{OH})^-$ o $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_x$ en los anillos

8R, siendo fácilmente reducible a Cu⁺. Cabe destacar que, según la bibliografía, el Cu²⁺ en los sitios SII o SII' daría un pico de consumo de H₂ a 300 – 370 °C [9, 11, 97], que no se observa en la curva de TPR-H₂ de la Figura 4.41, y la reducción del Cu²⁺ a Cu⁺ se produce a 800 °C [9].

La zeolita Cu-SSZ-13-H presenta los mismos picos de consumo de H₂ a 200 y 260 °C, aunque la intensidad del primero disminuye mientras que la del segundo se mantiene. Pero, además aparece un nuevo pico ancho a una temperatura más alta, de ~450 °C, que ha sido atribuido previamente a la reducción de especies CuAlOx [96, 97, 99] o de especies de Cu²⁺ más difícilmente reducibles por la disminución del nivel de intercambio en la zeolita debido a la formación de CuAlOx [97].

Tabla 4.16. Resumen de las distintas especies de Cu observadas en las curvas de TPR-H₂ de la Figura 4.41 en las zeolitas Cu-SSZ-13 y Cu-ZSM-5 frescas y tratadas hidrotermalmente.

Material	Tª red*	Especie de Cu	Cant. %	Cons. H ₂ /Cu
Cu-SSZ-13	200 – 260	Cu ²⁺ SIV → Cu ⁺	100	0,75
Cu-SSZ-13-H	200 – 260	Cu ²⁺ SIV → Cu ⁺	40	1,4
	450	CuAlOx o Cu ²⁺ _{diff.red}	60	
Cu-ZSM-5	190	Cu ²⁺ _{aisl.} → Cu ⁺	46	1,2
	290 – 330	Cu ⁺ → Cu ⁰	54	
Cu-ZSM-5-H	290 – 330	Cu ⁺ → Cu ⁰	63	1,1
	540	CuAlOx o Cu ²⁺ _{diff.red}	37	

El catalizador Cu-ZSM-5 fresco presenta tres picos de consumo de hidrógeno a 190 °C debido a la reducción a Cu⁺ del Cu²⁺ aislado en posiciones de intercambio, y a 290 y 330 °C de la reducción de Cu⁺ a Cu⁰ [48, 87, 97, 100, 101]. La curva de TPR-H₂ cambia significativamente después del tratamiento hidrotermal (Cu-ZSM-5-H), de

manera que desaparece el pico de reducción a 190 °C y aparece un nuevo pico a 540 °C, debido a la formación de CuAlO_x o especies de Cu^{2+} más difícilmente reducibles [96, 97, 99].

Recientemente, Kwak y col. [97] han propuesto que la principal causa de desactivación de los catalizadores Cu-zeolitas es la formación de especies CuAlO_x difícilmente reducibles, o de clústers de CuO observables en el TPR- H_2 a $T = 270$ °C durante el tratamiento hidrotermal. Los resultados de la Figura 4.41 muestran la formación de especies difícilmente reducibles en las dos zeolitas tratadas hidrotermalmente, aunque requieren temperatura algo más elevada en la Cu-ZSM-5-H no activa en la reacción. Sin embargo, la principal diferencia entre las dos Cu-zeolitas tratadas hidrotermalmente es la desaparición de las especies fácilmente reducibles ($T = 190$ °C) en la zeolita Cu-ZSM-5-H, que aunque en menor cantidad, están todavía presentes en la Cu-SSZ-13-H ($T = 200$ °C).

4.6.5. Espectros de EPR de las Cu-zeolitas-H

La Figura 4.42 muestra los espectros de EPR de las zeolitas tratadas hidrotermalmente Cu-SSZ-13-H y Cu-ZSM-5-H deshidratadas, así como de los materiales de partida Cu-SSZ-13 y Cu-ZSM-5, y la Tabla 4.17 recoge los parámetros de las señales observadas.

El espectro de la zeolita Cu-SSZ-13-H (Figura 4.42.b) contiene la señal **C** de Cu^{2+} en el SII del material original Cu-SSZ-13 (Figura 4.42.a). Sin embargo, aproximadamente la mitad del Cu^{2+} cambia de coordinación con el tratamiento hidrotermal apareciendo una nueva señal **P**, con mayor A_{\parallel} y menor g_{\parallel} (ver Tabla 4.17), que ha sido observada previamente y asignada a Cu^{2+} sobre Al_2O_3 [38]. Además, se observa una señal **Q** de menor intensidad y con simetría ortorrómbica que no presenta acoplamiento hiperfino, debida a la presencia de átomos de Cu^{2+} en un entorno de menor simetría.

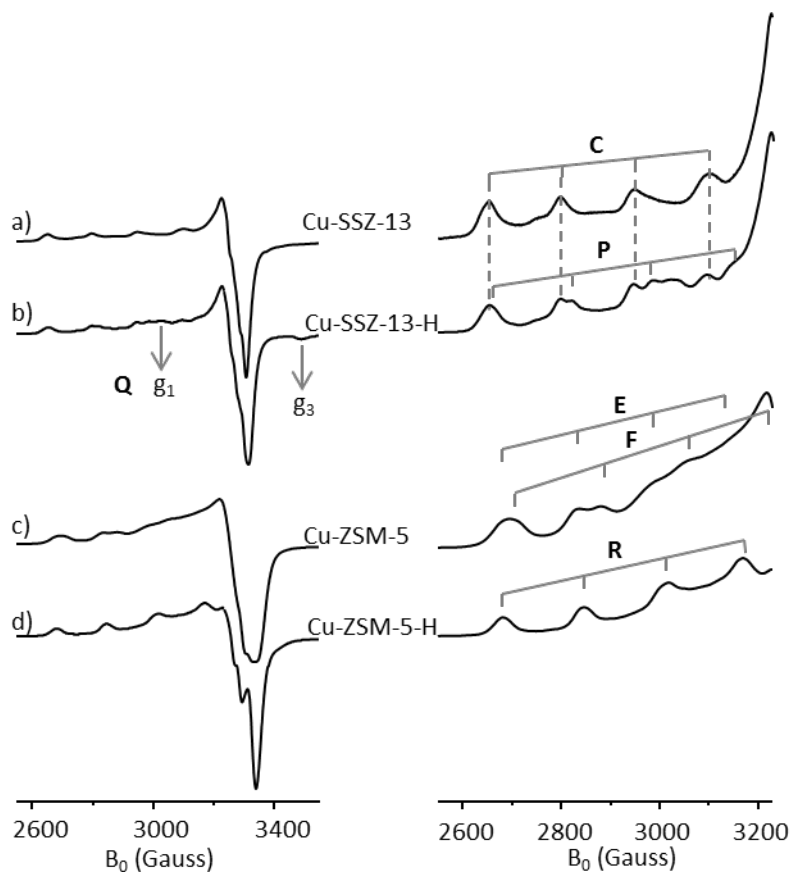


Figura 4.42. Espectros normalizados de EPR medidos a -170 °C de las zeolitas Cu-SSZ-13 (a), Cu-SSZ-13-H (b), Cu-ZSM-5 (c) y Cu-ZSM-5-H (d) deshidratadas a 450 °C. Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

El espectro de EPR del material Cu-ZSM-5-H (Figura 4.42.d) desactivado no muestra ninguna de las señales del material original Cu-ZSM-5 (Figura 4.42.c, ver Tabla 4.17 y Cap. 4.3.2 para la asignación), y aparece una nueva señal **R**, indicando que todo el Cu²⁺ ha cambiado de coordinación con el tratamiento hidrotérmal. Esta nueva señal **R** presenta una constante A_{||} idéntica a la de la señal **P** observada para el material Cu-SSZ-13-H, aunque aparece desplazada a mayor campo (ver Tabla 4.17), y se ha asignado previamente a Cu²⁺ en posiciones no accesibles a los reactivos [102, 103].

Tabla 4.17. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR medidos a -170 °C de la Figura 4.42 de las zeolitas CHA y MFI antes y después del tratamiento hidrotérmal deshidratadas en vacío a 450 °C.

Material	Señal	Parámetros de EPR			Especie de Cu ²⁺
		A _{II} /Gauss	g _{II}	g _⊥	
Cu-SSZ-13	C	150	2,347	2,062	SII
Cu-SSZ-13-H	C	150	2,347	2,062	SII
	P	163	2,326	-	Cu ²⁺ no activo
	Q	2,228	-	1,935	¿?
Cu-ZSM-5	E	145	2,323	2,052	Cu ²⁺ pirám-cuad
	F	171	2,276	-	Cu ²⁺ plano-cuad
Cu-ZSM-5-H	R	163	2,314	2,062	Cu ²⁺ no activo

Sin embargo, el espectro de la zeolita Cu-ZSM-5-H medido a -170 °C en presencia de ¹⁵NH₃ (Figura 4.43.c) presenta la señal **G** de [Cu(NH₃)₅]²⁺, y el espectro obtenido después de adsorber NO (Figura 4.43.b) muestra hasta tres señales diferentes a la señal **R** (ver Tabla 4.18) y una disminución notable de intensidad, indicando la formación de complejos Cu²⁺-NO diamagnéticos no detectables por EPR. Estos resultados demuestran que el Cu²⁺ que origina la señal **R** en el catalizador Cu-ZSM-5-H tratado hidrotérmalmente es accesible a las moléculas de NO y NH₃. Cabe destacar, la ausencia de la señal **M** del complejo Cu⁺-NO en el espectro de la Figura 4.43.b, observada en condiciones similares para la zeolita Cu-ZSM-5 (ver Anexos 4.19 y 4.20), lo que indica que no hay Cu⁺ en la zeolita Cu-ZSM-5-H deshidratada. Esto es coherente con el hecho de que no se produce una disminución en la intensidad de EPR durante el tratamiento de deshidratación del material Cu-ZSM-5-H, lo que indica

que no tiene lugar la termo-reducción de Cu^{2+} a Cu^+ , como se expone a continuación (ver Figura 4.44).

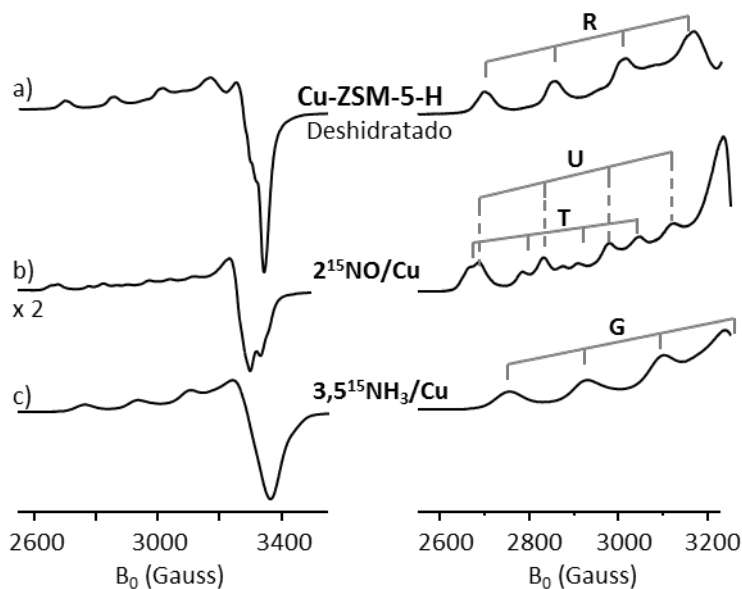


Figura 4.43. Espectros de EPR medidos a $-170\text{ }^\circ\text{C}$ de la zeolita Cu-ZSM-5-H deshidratada a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (a), y tras la adsorción de $2^{15}\text{NO}/\text{Cu}$ (b) o $3,5^{15}\text{NH}_3/\text{Cu}$ (c). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

En la Figura 4.44 se representa el porcentaje en peso del Cu^{2+} aislado detectado por EPR para las zeolitas Cu-SSZ-13 y Cu-ZSM-5 y las tratadas hidrotermalmente Cu-SSZ-13-H y Cu-ZSM-5-H, en condiciones ambientales (hidratadas) y evacuadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (deshidratadas). Como se puede observar, después del tratamiento hidrotermal sólo se observa la mitad del Cu^{2+} en las zeolitas hidratadas, fenómeno previamente observado y atribuido a la formación de aglomerados de cobre tipo CuO [33, 99]. Dado que esto ocurre para las dos zeolitas Cu-SSZ-13 y Cu-ZSM-5, la formación de CuO no parece ser el origen de la desactivación del catalizador Cu-ZSM-5-H.

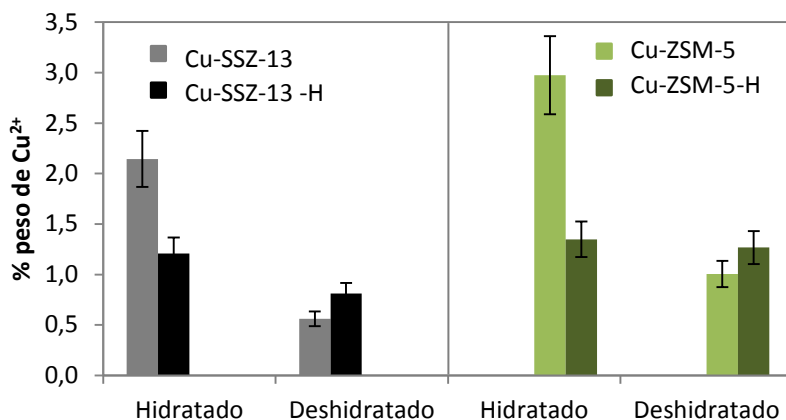


Figura 4.44. Porcentaje en peso de Cu^{2+} aislado detectado por EPR de las zeolitas Cu-SSZ-13 y Cu-SSZ-13-H (Izquierda), y Cu-ZSM-5 y Cu-ZSM-5-H (derecha), en condiciones ambientales y deshidratadas.

Sin embargo, la cantidad de Cu^{2+} aislado detectado en las zeolitas Cu-SSZ-13-H y Cu-ZSM-5-H deshidratadas es ligeramente superior al de los materiales de partida en ambos casos. Este hecho ha sido observado por otros autores y se ha explicado por la formación de especies de Cu^{2+} altamente dispersas sobre Al_2O_3 , que impiden el acoplamiento antiferromagnético con Cu^{2+} vecinos [99].

4.6.6. EPR *in situ*

Para estudiar la reactividad y naturaleza del Cu^{2+} formado en la zeolita Cu-ZSM-5-H tras el tratamiento hidrotérmal, así como su accesibilidad a la temperatura de reacción, se midieron los espectros de EPR a 230 °C en presencia de los distintos reactivos y de la mezcla de reacción (ver Figura 4.45 y Tabla 4.18).

El espectro de la zeolita Cu-ZSM-5-H medido a 230 °C en presencia de NO (Figura 4.45.b) no muestra cambios apreciables con respecto al material deshidratado de partida (Figura 4.45.a). Cuando el catalizador se expone a NH_3 (Figura 4.45.c), sólo se observa una disminución en la intensidad indicando la reducción de parte del Cu^{2+} . De la misma manera, el espectro registrado a 230 °C tras la adsorción de la mezcla

de NO y O_2 (Figura 4.45.d) presenta sólo la señal **R** y no se observa la aparición de la señal **N** de complejos $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_x^-$ descrita en el Cap. 4.5.5 para los catalizadores activos Cu-SSZ-13 y Cu-SAPO-34, que sí se forma en la zeolita Cu-ZSM-5 no tratada (ver Anexos 4.19 y 4.20). Lo mismo ocurre en presencia de la mezcla $2\text{NO}/2,1\text{NH}_3/\text{Cu}$ o en condiciones de reacción ($2\text{NO}/2,1\text{NH}_3/3\text{O}_2/\text{Cu}$), cuyos espectros (Figura 4.45.e-f) presentan la señal **R** indicando que el Cu^{2+} mantiene la coordinación del material Cu-ZSM-5-H deshidratado.

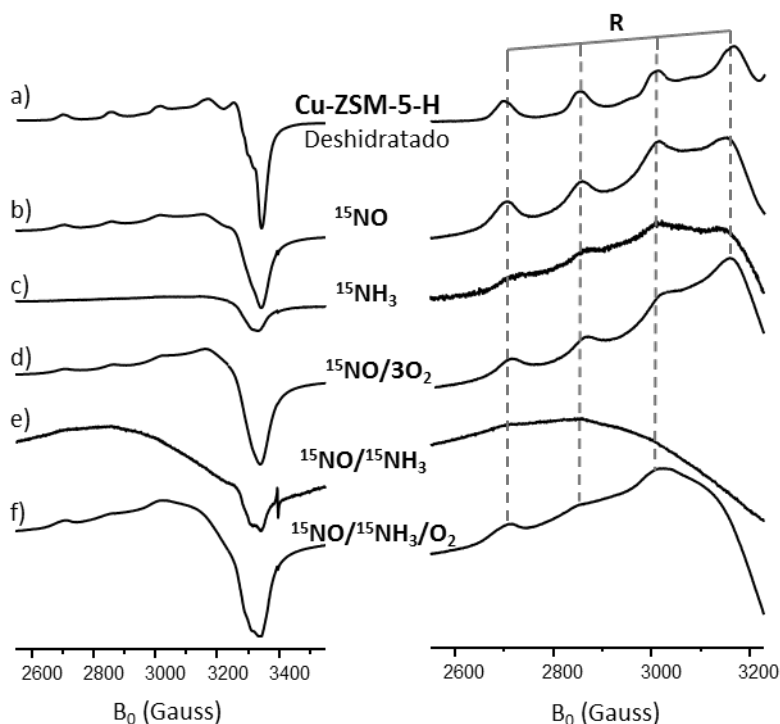


Figura 4.45. Espectros de EPR medidos a 230 °C de la zeolita Cu-ZSM-5-H deshidratada a 450 °C (a) y tras la adsorción de $2^{15}\text{NO}/\text{Cu}$ (b), $2^{15}\text{NH}_3/\text{Cu}$ (c), $2^{15}\text{NO}/3\text{O}_2/\text{Cu}$ (d), $2^{15}\text{NO}/2,1^{15}\text{NH}_3/\text{Cu}$ (e) y $2^{15}\text{NO}/2,1^{15}\text{NH}_3/3\text{O}_2/\text{Cu}$ (f). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

Tabla 4.18. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR de las Figuras 4.43 y 4.45 de la zeolita Cu-ZSM-5-H en presencia de los gases indicados.

Tratamiento	T _m */°C	Señal	Parámetros de EPR			Especie de Cu ²⁺
			A /G	g	g _⊥	
Deshidratado	230	R	154	2,318	2,063	Cu ²⁺ no activo
¹⁵ NO	-170	T	126	2,368	-	Cu ²⁺ --NO
		U	145	2,329	-	Cu ²⁺ --NO
	230	R	151	2,317	2,063	Cu ²⁺ no activo
⁵ NH ₃	-170	G	172	2,239	2,054	[Cu(NH ₃) ₅] ²⁺
	230	R	145	2,311	2,063	Cu ²⁺ no activo
¹⁵ NO/O ₂	230	R	151	2,313	2,063	Cu ²⁺ no activo
¹⁵ NO/ ⁵ NH ₃ /O ₂	230	R	153	2,312	2,063	Cu ²⁺ no activo

* Temperatura de medida del espectro de EPR

La Figura 4.46 muestra los espectros de EPR de la zeolita Cu-SSZ-13-H, que continúa siendo activa en la reacción NH₃-SCR-NO_x, registrados en las mismas condiciones. El espectro en presencia de la mezcla de reacción a 230 °C (Figura 4.46.c) presenta las señales **P** y **C** del material deshidratado, la última de intensidad débil y que se aprecia mejor al aumentar la T_m = 250 °C (Figura 4.46.d). Además, se observa también la señal **N** de Cu²⁺-NO_x⁻ (ver Tabla 4.19), aunque difícilmente distinguible por la anchura de línea. La señal **N** también aparece en el espectro registrado en presencia de NO y O₂ (Figura 4.46.b), aunque en menor intensidad que la observada para el catalizador fresco Cu-SSZ-13 (ver Figura 4.31.c).

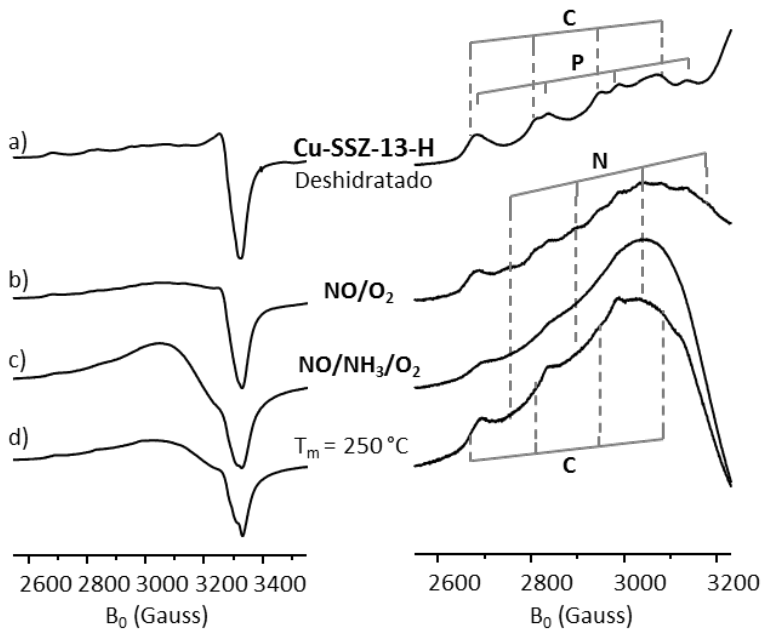


Figura 4.46. Espectros de EPR medidos a 230 °C de la zeolita Cu-SSZ-13-H deshidratada a 450 °C (a) y tras la adsorción de $2^{15}\text{NO}/3\text{O}_2/\text{Cu}$ (b), y $2^{15}\text{NO}/2,1^{15}\text{NH}_3/5\text{O}_2/\text{Cu}$ medido a 230 °C (c) y medido a 250 °C (d). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

Tabla 4.19. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR de la Figura 4.46 de la zeolita Cu-SSZ-13-H en presencia de los gases indicados.

Tratamiento	T _m */°C	Señal	Parámetros de EPR			Especie de Cu ²⁺
			A /G	g	g _⊥	
Deshidratado	230	C	134	2,357	2,062	SII
		P	150	2,333	-	Cu ²⁺ no activo
$^{15}\text{NO}/\text{O}_2$ ó	230 – 250	N	140	2,288	-	Cu ²⁺ -NOx ⁻
$^{15}\text{NO}/^{15}\text{NH}_3/\text{O}_2$		C	134	2,357	2,062	SII
		P	150	2,333	-	Cu ²⁺ no activo

* Temperatura de medida del espectro de EPR

Se puede concluir, por tanto, la importancia de la formación de los complejos $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_x^-$ en el metal, observados en los catalizadores Cu-SSZ-13, Cu-SSZ-13-H y Cu-ZSM-5 pero no en el catalizador Cu-ZSM-5-H desactivado. También parece ser un factor determinante para la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ la presencia de Cu^{2+} en los anillos 6R, ya que la señal **C** se observa en los catalizadores activos Cu-SSZ-13, Cu-SSZ-13-H y Cu-ZSM-5 (ver Anexos 4.19 y 4.20), pero no en la zeolita Cu-ZSM-5-H tratada hidrotermalmente. Esto concuerda con los resultados encontrados en el apartado anterior, que apuntan que el Cu^{2+} en el SII en los catalizadores Cu-CHA es el centro activo en la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$.

Otra diferencia entre los catalizadores activos y la zeolita Cu-ZSM-5-H es que en los primeros se forman los complejos $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$ cuando sólo hay NH_3 a la temperatura de reacción 230 °C (ver Anexos 4.19, 4.20, 4.21 y 4.22) pero no en la Cu-ZSM-5-H. Sin embargo estos complejos no parecen, a priori, jugar un papel fundamental en la catálisis, puesto que no se observan cuando se introduce también NO o la mezcla de NO y O_2 , es decir, en condiciones de reacción.

4.6.6.1. Cuantificación de los espectros de EPR *in situ*

En otra serie de experimentos se calentó el catalizador con la mezcla de reacción ($2^{15}\text{NO}/2,1^{15}\text{NH}_3/2\text{-}5\text{O}_2/\text{Cu}$) en un horno a temperaturas crecientes ($T_r = 150 - 450$ °C), y se registraron los espectros de EPR a $T_m = -170$ °C después de cada tratamiento, lo que permite cuantificar el Cu^{2+} aislado. Para ello se utilizaron las zeolitas: Cu-SSZ-13, Cu-SSZ-13-H, Cu-ZSM-5, Cu-ZSM-5-H y las zeolitas Cu-TNU-9 y Cu-Y, también activas en la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ (ver Anexo 4.23). El gráfico de la Figura 4.47 representa la cantidad de Cu^{2+} aislado detectado por EPR en cada experimento frente a la conversión de NO, obtenida en los ensayos catalíticos presentados en la Figura 4.3 y Anexo 4.23, a la misma temperatura de reacción (T_r) para cada uno de los catalizadores.

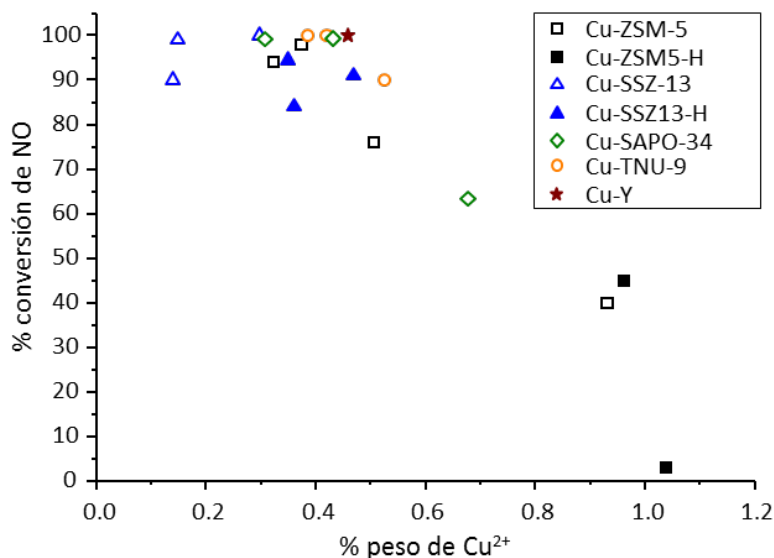


Figura 4.47. Cantidad de Cu²⁺ aislado detectado por EPR tras calentar en presencia de la mezcla reactiva (2¹⁵NO/2,1¹⁵NH₃/2-5O₂/Cu) a diferentes temperaturas frente a la conversión de NO a la misma temperatura de reacción según ensayos catalíticos para los catalizadores indicados.

Como se puede observar, existe una relación lineal entre el Cu²⁺ aislado detectado por EPR en condiciones de reacción NH₃-SCR-NO_x *in situ* y la conversión de NO. En general, cuanto menor es la cantidad de Cu²⁺ detectado por EPR (entre 0,2 y 1,0 % en peso), mayor es la conversión de NO (entre 100 y 0 %). Teniendo en cuenta que todas las zeolitas tienen aproximadamente el mismo contenido metálico (ver Tabla 3.2), estos resultados sugieren que cuanto mayor es la conversión de NO, mayor es la cantidad de Cu²⁺ aislado que se ha reducido en el transcurso de la reacción.

Cabe destacar que la cantidad de Cu²⁺ detectado por EPR *in situ* en la zeolita Cu-ZSM-5-H es mayor que el detectado en la Cu-SSZ-13-H, de acuerdo con la menor actividad catalítica, e indica que el Cu²⁺ presente en el catalizador inactivo Cu-ZSM-5-H es más difícilmente reducible (ver también Anexo 4.24). Sin embargo, la cantidad de Cu²⁺ detectado en condiciones *in situ* en la zeolita Cu-SSZ-13-H activa es similar a la del material de partida Cu-SSZ-13 o la misma que la Cu-ZSM-5. Estos resultados indican la importancia de la reducibilidad del Cu²⁺ en la reacción.

4.6.7. RMN *in situ*

4.6.7.1. Interacción con ¹⁵NH₃

La Figura 4.48 muestra los espectros de RMN de ¹⁵N obtenidos después de adsorber ¹⁵NH₃ en las zeolitas Cu-SSZ-13-H y Cu-ZSM-5-H tratadas hidrotermalmente y evacuar a temperaturas crecientes. El espectro de RMN de ¹⁵N de la zeolita Cu-ZSM-5-H después de evacuar a 150 °C (Figura 4.48.a) presenta dos señales a $\delta^{15}\text{N} = -402$ y $\delta^{15}\text{N} = -408$ ppm asignadas a $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ y $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{O}_2)]^+$, respectivamente (ver Cap. 4.4.3), y tras $T_v = 250$ °C (Figura 4.48.b) se observa únicamente la señal ancha y débil en intensidad a $\delta^{15}\text{N} = -408$ ppm de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{O}_2)]^+$. Sin embargo, no aparece señal a $\delta^{15}\text{N} = -363$ ppm de ¹⁵NH₄⁺ formados en centros ácidos Brønsted. La zeolita Cu-ZSM-5-H tiene al menos el 50% del Al en posiciones tetraédricas de red (ver Figura 4.39) y dado que se observan especies Cu⁺-NH₃, en estas condiciones parte de las cargas de red deben estar compensadas por H⁺ generando acidez Brønsted. Por tanto, la no observación de iones NH₄⁺ adsorbidos en estos centros ácidos Brønsted en el espectro de la Figura 4.48.a, es debido a la desorción de los mismos a $T \leq 150$ °C, lo que indica la menor fortaleza de los centros ácidos en el material Cu-ZSM-5-H comparado con la zeolita de partida Cu-ZSM-5 (ver Figura 4.19). De hecho, como se expone en el siguiente apartado, sí se observan ¹⁵NH₄⁺ adsorbidos en centros ácidos Brønsted cuando se evacúa a menor temperatura $T_v = 25$ °C.

Sin embargo, los espectros de RMN de ¹⁵N obtenidos al adsorber ¹⁵NH₃ y evacuar a distintas temperaturas en la zeolita Cu-SSZ-13-H (Figura 4.48.c-d) son similares a los de la zeolita Cu-SSZ-13 sin tratar (ver Figura 4.18), pero de menor intensidad. En el espectro de la muestra evacuada a 150 °C (Figura 4.48.c) se observan señales a $\delta^{15}\text{N} = -399$ ppm de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ y a $\delta^{15}\text{N} = -363$ ppm de ¹⁵NH₄⁺ adsorbidos en los centros ácidos Brønsted. La intensidad de la señal de ¹⁵NH₄⁺ disminuye a $T_v = 250$ °C (Figura 4.48.d), y en lugar de la señal a $\delta^{15}\text{N} = -399$ ppm aparece una a $\delta^{15}\text{N} = -405$ de los complejos $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{O}_2)]^+$.

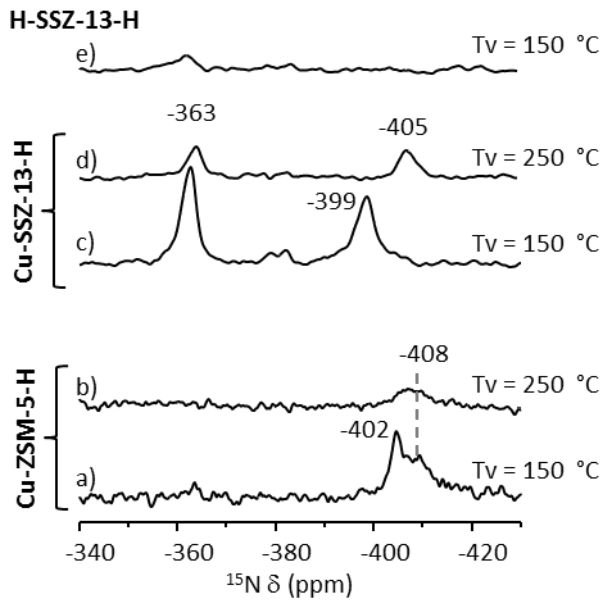


Figura 4.48. Espectros de RMN de ^{15}N de las zeolitas Cu-ZSM-5-H (a-b), Cu-SSZ-13-H (c-d) y H-SSZ-13 (e) tras la adsorción de $^{15}\text{NH}_3$ y posterior evacuación a 150°C (a, c y e) y a 250°C (b y d).

La Figura 4.48 también incluye el espectro de RMN de ^{15}N de la zeolita H-SSZ-13-H después de adsorber $^{15}\text{NH}_3$ y evacuar a 150°C (Figura 4.48.e), que muestra un pico a $\delta^{15}\text{N} = -362$ ppm de $^{15}\text{NH}_4^+$. La intensidad de este pico es mucho menor que el del espectro equivalente de la zeolita Cu-SSZ-13-H, lo que indica que el material ácido tiene muchos menos centros ácidos Brønsted. Por tanto, el Cu estabiliza el Al de red en el tratamiento hidrotérmal, de acuerdo con los resultados de RMN de ^{27}Al y ^{29}Si que se describen en el Cap.4.6.2.

4.6.7.2. Reacción in situ

La Figura 4.49 muestra los espectros de RMN de ^{15}N de la zeolita Cu-ZSM-5-H después de haber sido tratada con la mezcla de reacción a las temperaturas de reacción $T_r = 170$ y 250°C , y posteriormente evacuada a 25°C . El espectro correspondiente a $T_r = 170^\circ\text{C}$ (Figura 4.49.a) presenta dos señales a $\delta^{15}\text{N} = -4,7$ ppm de $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ adsorbido en la superficie no interaccionando con el Cu (ver Tabla 4.14)

y a $\delta^{15}\text{N} = -358$ ppm de $^{15}\text{NH}_4^+$ del $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ y/o en centros ácidos Brønsted. La intensidad de la señal de $^{15}\text{NH}_4^+$ es mayor (75% más) que la de $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ a $\delta^{15}\text{N} = -4,7$ ppm, por lo que una parte se han formado en los centros ácidos Brønsted.

El aumento de la temperatura de reacción a $T_r = 250$ °C, temperatura a la cual se produce la oxidación del NH_3 según los ensayos catalíticos (ver Figura 4.3), no da ningún compuesto nitrogenado en el espectro de RMN de ^{15}N como se observa en la Figura 4.49.b. La ausencia de la señal de iones amonio en el espectro podría indicar que se han oxidado a NO.

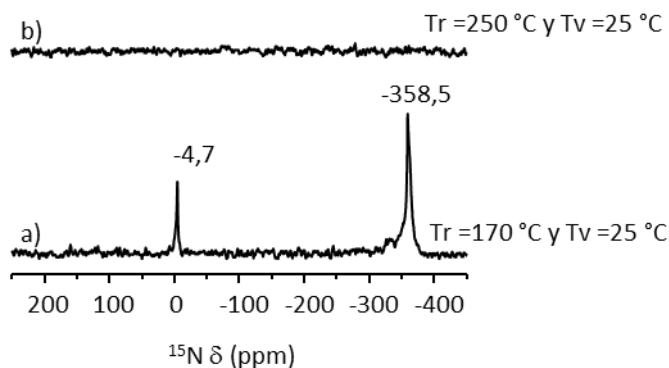


Figura 4.49. Espectros de RMN de ^{15}N de la zeolita Cu-ZSM-5-H tras calentar en presencia de la mezcla reactiva ($2,5^{15}\text{NO}/2,6^{15}\text{NH}_3/6\text{O}_2/\text{Cu}$) durante 1h a 170 °C (a) y 250 °C (b) y evacuar posteriormente a 25 °C durante 1h.

Cabe destacar que en el catalizador Cu-ZSM-5-H desactivado no se forma el intermedio $\text{Cu-}^{15}\text{NO}_3\text{NH}_4$ que aparece a $\delta^{15}\text{N} = 0,2$ ppm, ni $^{15}\text{N}_2\text{O}_4$ a $\delta^{15}\text{N} = -22,7$ ppm, ni NH_4^+ en centros ácidos a $T_r = 250$ °C, especies observadas por RMN *in situ* en el catalizador Cu-SAPO-34 (ver Cap.4.5.6) activo en la reacción. Este resultado apoya nuestra hipótesis, que estos intermedios juegan un papel fundamental en la reacción de $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$. Además estos resultados coinciden con los obtenidos por EPR *in situ*, por la ausencia también de la señal **N** de los complejos $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_x^-$ en el catalizador Cu-ZSM-5-H (ver Figura 4.45).

4.6.8. Conclusiones

Los resultados obtenidos en el estudio de los catalizadores Cu-CHA y Cu-MFI tratados hidrotérmicamente, permiten confirmar algunas de las conclusiones expuestas en el Cap.4.5 y proponer el origen de la desactivación:

- La desactivación del catalizador Cu-ZSM-5-H en la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ se produce por un cambio en la coordinación del Cu^{2+} tras el tratamiento hidrotérmico, con un entorno similar al observado en $\text{Cu}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ por lo que se puede asignar a especies tipo $\text{Cu}^{2+}\text{-AlO}_x$ detectables por EPR. Los resultados sugieren que la nueva especie de Cu^{2+} es muy estable y menos reactiva, ya que aunque es accesible a moléculas gaseosas no cambia ni interacciona con ninguno de los reactantes a la temperatura típica de reacción SCR $T = 230\text{ }^\circ\text{C}$.

En el catalizador Cu-SSZ-13-H, también se forman especies inactivas de Cu^{2+} de la misma naturaleza que las observadas en el material Cu-ZSM-5-H, pero aproximadamente la mitad del Cu^{2+} mantiene su posición original en el plano de los anillos 6R (en el SII), lo que explica que mantenga la elevada actividad catalítica en la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ tras el tratamiento hidrotérmico.

- Los resultados de EPR y RMN *in situ* indican que en el catalizador Cu-ZSM-5-H desactivado se forma NH_4NO_3 , pero no se forman los intermedios de reacción $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_x^-$ y $\text{Cu-NO}_3\text{NH}_4$. Además, presenta menor número de centros ácidos Brønsted y de menor fortaleza. Por el contrario, en la zeolita Cu-SSZ-13-H la fortaleza de los centros ácidos se mantiene y se forman los complejos $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_x^-$. Este resultado sugiere que los dos son esenciales en la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$.

4.7. Bibliografía

- [1] F. Göttl, R.E. Bulo, J. Hafner, P. Sautet, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 2244-2249.
- [2] S.A. Bates, A.A. Verma, C. Paolucci, A.A. Parekh, T. Anggara, A. Yezerets, W.F. Schneider, J.T. Miller, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, *J. Catal.* 312 (2014) 87-97.
- [3] U. Deka, A. Juhin, E.A. Eilertsen, H. Emerich, M.A. Green, S.T. Korhonen, B.M. Weckhuysen, A.M. Beale, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 4809-4818.
- [4] S.T. Korhonen, D.W. Fickel, R.F. Lobo, B.M. Weckhuysen, A.M. Beale, *Chem. Commun.* 47 (2011) 800-802.
- [5] J. Xue, X. Wang, G. Qi, J. Wang, M. Shen, W. Li, *J. Catal.* 297 (2013) 56-64.
- [6] D.W. Fickel, R.F. Lobo, *J. Phys. Chem. C* 114 (2009) 1633-1640.
- [7] U. Deka, I. Lezcano-Gonzalez, B.M. Weckhuysen, A.M. Beale, *ACS Catal.* 3 (2013) 413-427.
- [8] Q. Ye, L. Wang, R.T. Yang, *Appl. Catal. A* 427-428 (2012) 24-34.
- [9] F. Gao, E.D. Walter, E.M. Karp, J. Luo, R.G. Tonkyn, J.H. Kwak, J. Szanyi, C.H.F. Peden, *J. Catal.* 300 (2013) 20-29.
- [10] J. Szanyi, J.H. Kwak, H. Zhu, C.H.F. Peden, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 2368-2380.
- [11] J. Hun Kwak, H. Zhu, J.H. Lee, C.H.F. Peden, J. Szanyi, *Chem. Commun.* 48 (2012) 4758-4760.
- [12] F. Gao, J. Kwak, J. Szanyi, C.F. Peden, *Top. Catal.* 56 (2013) 1441-1459.
- [13] C. Baerlocher., L.B.M. Cusker., D.H. Olson., Atlas of Zeolite Framework Types 6th ed., Elsevier, 2007.
- [14] J.J. Pluth, J.V. Smith, W.J. Mortier, *Mater. Res. Bull.* 12 (1977) 1001-1007.
- [15] M. Calligaris, G. Nardin, *Zeolites* 2 (1982) 200-204.
- [16] J. Dědeček, B. Wichterlová, P. Kubát, *Microporous Mesoporous Mater.* 32 (1999) 63-74.
- [17] E.L. Uzunova, H. Mikosch, J. Hafner, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 912 (2009) 88-94.
- [18] B.F. Mentzen, G. Bergeret, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 12512-12516.
- [19] J. Dědeček, L. Čapek, B. Wichterlová, *Appl. Catal. A* 307 (2006) 156-164.
- [20] M.H. Groothaert, K. Pierloot, A. Delabie, R.A. Schoonheydt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 2135-2144.

- [21] J. Dědeček, D. Kaucký, B. Wichterlová, *Microporous Mesoporous Mater.* 35–36 (2000) 483-494.
- [22] K.P. Schroeder, J. Sauer, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 6579-6581.
- [23] J. Dědeček, Z. Sobalík, B. Wichterlová, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 54 (2012) 135-223.
- [24] S. Prasad, M. Petrov, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 54 (2013) 26-31.
- [25] M.W. Anderson, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4174-4179.
- [26] S.-K. Park, V. Kurshev, Z. Luan, C. Wee Lee, L. Kevan, *Microporous Mesoporous Mater.* 38 (2000) 255-266.
- [27] J. Xu, J.-S. Yu, S.J. Lee, B.Y. Kim, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1307-1314.
- [28] J.S. Yu, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 7612-7620.
- [29] T. Ichikawa, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 4433-4437.
- [30] J. Wang, T. Yu, X. Wang, G. Qi, J. Xue, M. Shen, W. Li, *Appl. Catal. B* 127 (2012) 137-147.
- [31] M. Zamadics, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 8989-8993.
- [32] M. Zamadics, X. Chen, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 2652-2657.
- [33] L. Ma, Y. Cheng, G. Cavataio, R.W. McCabe, L. Fu, J. Li, *Chem. Eng. J.* 225 (2013) 323-330.
- [34] S.C. Larsen, A. Aylor, A.T. Bell, J.A. Reimer, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11533-11540.
- [35] G.T. Palomino, P. Fisticaro, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, C. Lamberti, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4064-4073.
- [36] H. Chen, M. Matsuoka, J. Zhang, M. Anpo, *J. Catal.* 228 (2004) 75-79.
- [37] M. Zamadics, X. Chen, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5488-5491.
- [38] Y.J. Kim, J.K. Lee, K.M. Min, S.B. Hong, I.-S. Nam, B.K. Cho, *J. Catal.* 311 (2014) 447-457.
- [39] A. Godiksen, F.N. Stappen, P.N.R. Vennestrøm, F. Giordanino, S.B. Rasmussen, L.F. Lundegaard, S. Mossin, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 23126-23138.
- [40] P.J. Carl, S.C. Larsen, *J. Catal.* 182 (1999) 208-218.
- [41] A.V. Kucherov, H.G. Karge, R. Schlögl, *Microporous Mesoporous Mater.* 25 (1998) 7-14.
- [42] J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruazkova, D. Kaucky, B. Wichterlova, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16327-16337.

- [43] A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, D.A. Kondrat'ev, T.N. Bondarenko, A.M. Rubinstein, K.M. Minachev, *Zeolites* 5 (1985) 320-324.
- [44] M.H. Groothaert, K. Lievens, J.A. van Bokhoven, A.A. Battiston, B.M. Weckhuysen, K. Pierloot, R.A. Schoonheydt, in: M.C. E. van Steen, L.H. Callanan (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 2004, pp. 2449-2457.
- [45] A.N. Il'ichev, V.A. Matyshak, V.N. Korchak, Y.B. Yan, *Kinet. Catal.* 42 (2001) 97-103.
- [46] C. Costa, I.P. Dzhik, J.M. Lopes, F. Lemos, F.R. Ribeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 154 (2000) 193-201.
- [47] F. Lónyi, J. Valyon, *Microporous Mesoporous Mater.* 47 (2001) 293-301.
- [48] A. Sultana, T. Nanba, M. Haneda, M. Sasaki, H. Hamada, *Appl. Catal. B* 101 (2010) 61-67.
- [49] Q. Zhu, J.N. Kondo, T. Tatsumi, S. Inagaki, R. Ohnuma, Y. Kubota, Y. Shimodaira, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5409-5415.
- [50] I. Lezcano-Gonzalez, U. Deka, B. Arstad, A. Van Yperen-De Deyne, K. Hemelsoet, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, B.M. Weckhuysen, A.M. Beale, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 1639-1650.
- [51] Y.T. SHI Lin, WANG Xin-Quan, WANG Jun, SHEN Mei-Qing, *Acta Phys. Chim. Sin.* 29 (2013) 1550-1557.
- [52] T. Günter, M. Casapu, D. Doronkin, S. Mangold, V. Trouillet, T. Augenstein, J.-D. Grunwaldt, *Chem. Ing. Tech.* 85 (2013) 632-641.
- [53] F. Giordanino, E. Borfecchia, K.A. Lomachenko, A. Lazzarini, G. Agostini, E. Gallo, A.V. Soldatov, P. Beato, S. Bordiga, C. Lamberti, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1552-1559.
- [54] A.A. Slinkin, A.V. Kucherov, N.D. Chuvylkin, V.A. Korsunov, A.L. Kliachko, S.B. Nikishenko, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 85 (1989) 3233-3243.
- [55] P.J. Carl, S.L. Baccam, S.C. Larsen, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8848-8854.
- [56] Y. Sendoda, Y. Ono, *Zeolites* 6 (1986) 209-212.
- [57] D.R. Flentge, J.H. Lunsford, P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 354-360.
- [58] J.-S. Yu, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 12436-12441.
- [59] R. Aasa, P. Aisen, *J. Biol. Chem.* 243 (1968) 2399-2404.
- [60] T. Yu, T. Hao, D. Fan, J. Wang, M. Shen, W. Li, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 6565-6575.

- [61] L. Wang, W. Li, G. Qi, D. Weng, *J. Catal.* 289 (2012) 21-29.
- [62] E. Šimánek, R. Orbach, *Phys. Rev.* 145 (1966) 191-194.
- [63] M. Bacci, S. Cannistraro, *Chem. Phys.* 148 (1990) 451-455.
- [64] Z. Sojka, M. Che, E. Giamello, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4831-4838.
- [65] C. Prestipino, G. Berlier, F.X. Llabrés i Xamena, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, G. Turnes Palomino, T. Yamamoto, C. Lamberti, *Chem. Phys. Lett.* 363 (2002) 389-396.
- [66] V. Umamaheswari, M. Hartmann, A. Pöpl, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1537-1546.
- [67] V. Umamaheswari, M. Hartmann, A. Pöpl, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 19723-19731.
- [68] V. Umamaheswari, M. Hartmann, A. Pöpl, *Magn. Reson. Chem.* 43 (2005) S205-S214.
- [69] V. Umamaheswari, M. Hartmann, A. Pöpl, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10842-10848.
- [70] V. Umamaheswari, A. Pöpl, M. Hartmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 223 (2004) 123-128.
- [71] Y. Ko, F.T. Bonner, G.B. Crull, G.S. Harbison, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 3316-3319.
- [72] M. Witanowski, I. stefaniak, G.A. Webb, in: G.A. Webb (Ed.), *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Academic Press, 1978, pp. 117-244.
- [73] J.H. Kwak, J.H. Lee, S.D. Burton, A.S. Lipton, C.H. Peden, J. Szanyi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 9985-9989.
- [74] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 50 (2008) 492-531.
- [75] J.B. Lambert, J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4087-4088.
- [76] K.K. Andersson, S.B. Philson, A.B. Hooper, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 79 (1982) 5871-5875.
- [77] P.A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micrometrics, 1997.
- [78] H. Yahiro, Y. Ohmori, M. Shiotani, *Microporous Mesoporous Mater.* 83 (2005) 165-171.
- [79] A.N. Il'ichev, A.A. Ukharsky, V.A. Matyshak, *Mendeleev Commun.* 6 (1996) 57-59.

- [80] V.A. Matyshak, A.N. Il'ichev, A.A. Ukharsky, V.N. Korchak, *J. Catal.* 171 (1997) 245-254.
- [81] A.V. Kucherov, G.L. Gerlock, H.W. Jen, M. Shelef, *Catal. Today* 27 (1996) 79-84.
- [82] E. Giamello, D. Murphy, G. Magnacca, C. Morterra, Y. Shioya, T. Nomura, M. Anpo, *J. Catal.* 136 (1992) 510-520.
- [83] G.D. Lei, B.J. Adelman, J. Sárkány, W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. B* 5 (1995) 245-256.
- [84] P. Pietrzyk, B. Gil, Z. Sojka, *Catal. Today* 126 (2007) 103-111.
- [85] M.V. Konduru, S.S.C. Chuang, *J. Catal.* 196 (2000) 271-286.
- [86] G. Busca, M.A. Larrubia, L. Arrighi, G. Ramis, *Catal. Today* 107-108 (2005) 139-148.
- [87] T. Beutel, J. Sárkány, G.D. Lei, J.Y. Yan, W.M.H. Sachtler, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 845-851.
- [88] C. Paolucci, A.A. Verma, S.A. Bates, V.F. Kispersky, J.T. Miller, R. Gounder, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, W.F. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 11828-11833.
- [89] P. Forzatti, L. Lietti, I. Nova, E. Tronconi, *Catal. Today* 151 (2010) 202-211.
- [90] H. Zhu, J.H. Kwak, C.H.F. Peden, J. Szanyi, *Catal. Today* 205 (2013) 16-23.
- [91] D. Wang, L. Zhang, K. Kamasamudram, W.S. Epling, *ACS Catal.* (2013) 871-881.
- [92] L. Ma, Y. Cheng, G. Cavataio, R.W. McCabe, L. Fu, J. Li, *Appl. Catal. B* 156-157 (2014) 428-437.
- [93] A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel, *J. Catal.* 256 (2008) 312-322.
- [94] N. Wilken, R. Nedyalkova, K. Kamasamudram, J. Li, N. Currier, R. Vedaiyan, A. Yezerets, L. Olsson, *Top. Catal.* 56 (2013) 317-322.
- [95] S.J. Schmiege, S.H. Oh, C.H. Kim, D.B. Brown, J.H. Lee, C.H.F. Peden, D.H. Kim, *Catal. Today* 184 (2012) 252-261.
- [96] P.N.R. Vennestrøm, T.V.W. Janssens, A. Kustov, M. Grill, A. Puig-Molina, L.F. Lundegaard, R.R. Tiruvalam, P. Concepción, A. Corma, *J. Catal.* 309 (2014) 477-490.
- [97] J.H. Kwak, D. Tran, S.D. Burton, J. Szanyi, J.H. Lee, C.H.F. Peden, *J. Catal.* 287 (2012) 203-209.
- [98] N. Wilken, K. Wijayanti, K. Kamasamudram, N.W. Currier, R. Vedaiyan, A. Yezerets, L. Olsson, *Appl. Catal. B* 111-112 (2012) 58-66.
- [99] J.Y. Yan, G.D. Lei, W.M.H. Sachtler, H.H. Kung, *J. Catal.* 161 (1996) 43-54.

- [100] A. Sultana, T. Nanba, M. Sasaki, M. Haneda, K. Suzuki, H. Hamada, *Catal. Today* 164 (2011) 495-499.
- [101] J. Dědeček, L. Čapek, P. Sazama, Z. Sobalík, B. Wichterlová, *Appl. Catal. A* 391 (2011) 244-253.
- [102] S.A. Gómez, A. Campero, A. Martínez-Hernández, G.A. Fuentes, *Appl. Catal. A* 197 (2000) 157-164.
- [103] J.-H. Park, H.J. Park, J.H. Baik, I.-S. Nam, C.-H. Shin, J.-H. Lee, B.K. Cho, S.H. Oh, *J. Catal.* 240 (2006) 47-57.

5. Estudio de la reacción C₃H₈-SCR-NO_x

5.1 Introducción

Con el fin de contribuir a aclarar tanto los centros activos como el mecanismo de la reacción HC-SCR-NOx (ver Cap.1.3.2), en esta tesis se lleva a cabo el estudio por EPR, FTIR y RMN *in situ* del proceso SCR-NOx utilizando propano como agente reductor. Pero además se realiza un estudio preliminar de la interacción del hidrocarburo con las Cu-zeolitas y de la reacción de oxidación de propano con los mismos catalizadores.

Actualmente, la reacción de oxidación de propano es de gran interés debido a la creciente demanda mundial del LPG (acrónimo del inglés *Liquefied Petroleum Gas* o *Gas Licuado del Petróleo*) como combustible, principalmente en países como Corea, Turquía, Rusia y Polonia. El LPG es un combustible alternativo compuesto por un 95% de propano y butano, y que presenta la ventaja de producir menores emisiones de NOx y partículas que los combustibles convencionales, pero la desventaja de producir mayores emisiones de hidrocarburos y CO liberados por combustión incompleta [1]. En este sentido, la oxidación catalítica de propano es una tecnología prometedora para controlar las emisiones producidas por el uso del LPG como combustible [2].

Para el estudio de la reacción de HC-SCR-NOx se han elegido tres zeolitas con distinta topología pero similar relación Si/Al (11 – 19) y nivel de intercambio con cobre (95 – 120 % intercambio). Las tres zeolitas seleccionadas TNU-9, ITQ-2 y FAU poseen tamaños de poro lo suficientemente grandes como para permitir la difusión de las moléculas de propano (diámetro cinético 4,9 Å).

Cu-TNU-9

La zeolita TNU-9 posee estructura tipo TUN con un sistema de poros tridimensional de tamaño medio formado por canales de 10 TO_4 (5,6 x 5,5 Å) en la dirección [010], interconectados con canales de 10 TO_4 (5,5 x 5,4 Å) en la dirección diagonal [101] [3], tal y como se esquematiza en la Figura 5.1. En la intersección de los canales se

forman cavidades que permiten la inclusión de moléculas de hasta 8,5 Å de diámetro. La zeolita Cu-TNU-9 utilizada en esta memoria se preparó con una relación $\text{Si/Al} = 13,9$ y $\text{Cu/Al} = 0,56$.

Las posiciones de intercambio que ocupan los cationes de metales de transición o metales alcalinos o alcalinotérreos en la zeolita TNU-9 no están descritas en la bibliografía.

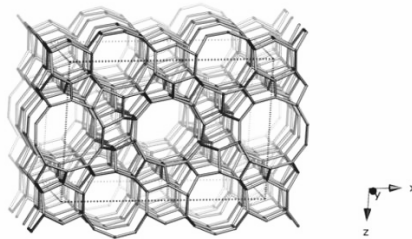


Figura 5.1. Esquema de la celda unidad de la estructura TUN desde el plano [010].

Cu-ITQ-2

El material ITQ-2 es un sólido laminar, que se obtiene por deslaminación de la zeolita MCM-22 sin calcinar. La zeolita MCM-22 calcinada tiene estructura tipo MWW, con un sistema de canales de 10 TO_4 interconectados en 2D y formando cavidades de 12 TO_4 accesibles únicamente a través de los canales de 10 TO_4 . Pero la zeolita sin calcinar tiene estructura laminar, ya que el agente director de estructura se encuentra entre las láminas en las “copas” de 12 TO_4 como aparece en la Figura 5.2. Para preparar el material laminar ITQ-2 primero se hincha la zeolita original MCM-22 con bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMA^+), se somete a un tratamiento con ultrasonidos que produce la separación de las láminas y finalmente se calcina para eliminar el orgánico (ver Figura 5.2) [4, 5]. De esta manera la superficie de las láminas presenta ahora las “copas” de 12 TO_4 accesibles a las moléculas reactantes (ver Figura 5.2). Por tanto, la zeolita deslaminada ITQ-2 presenta las ventajas de tener una elevada superficie externa y las “copas” de 12 TO_4 expuestas, manteniendo las propiedades catalíticas de las zeolitas. La zeolita Cu-ITQ-2 utilizada en esta memoria se preparó con una relación $\text{Si/Al} = 19,8$ y $\text{Cu/Al} = 0,62$.

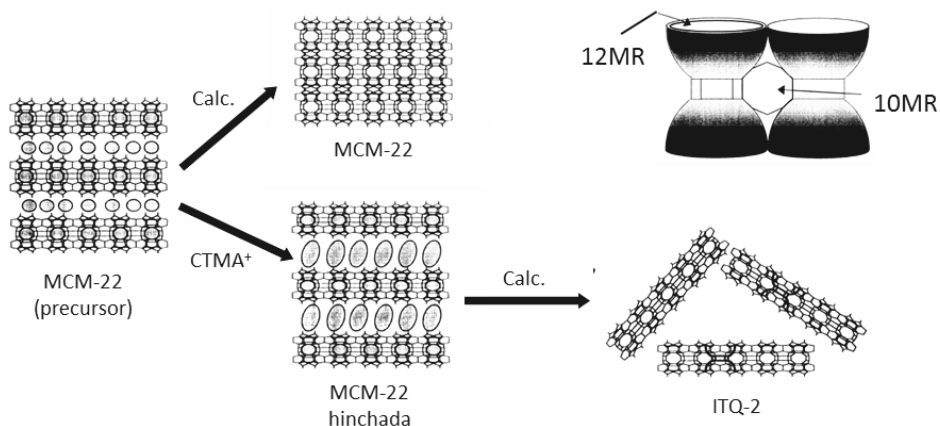


Figura 5.2. Esquema de la preparación del material deslaminado ITQ-2 a partir del precursor MCM-22 sin calcinar. Adaptado del artículo [4].

Las posiciones de intercambio se han estudiado para el precursor Pd-MCM-22 [6] o Cu-MCM-22 [7, 8] y se resumen en la Figura 5.3 siguiendo la nomenclatura utilizada convencionalmente para las zeolitas X e Y [6]:

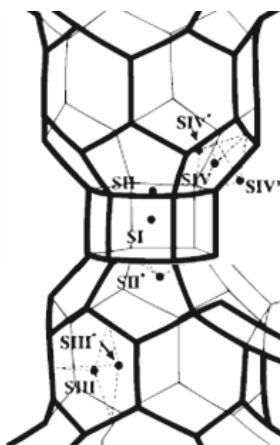


Figura 5.3. Esquema de las posiciones de intercambio en la zeolita Cu-MCM-22, adaptado de [8].

- Sitio I: dentro del D6R.
- Sitio II: en el plano del anillo 6R del prisma hexagonal D6R.
- Sitio II': en el anillo 6R desplazado hacia la cavidad.
- Sitio III y III': en los anillos 6R de la cavidad.
- Sitio IV y IV': en los anillos 5R de la cavidad.

Cu-Y

La zeolita Y posee estructura tipo FAU con un sistema tridimensional de poros de tamaño grande, formado por canales de 12 TO_4 ($7,4 \times 7,4 \text{ \AA}$) interconectados en las 3D formando así supercajas o supercavidades, donde se pueden alojar moléculas con un diámetro máximo de $11,2 \text{ \AA}$ [3]. La zeolita Cu-Y utilizada en esta memoria posee una relación $\text{Si/Al} = 11,3$ y $\text{Cu/Al} = 0,47$.

En la Figura 5.4 se encuentran esquematizadas las posiciones de intercambio posibles para la estructura FAU [9]:

- Sitio I: dentro del D6R.
- Sitio I': en el anillo 6R del D6R desplazado hacia la caja sodalita.
- Sitio II: en el anillo 6R de la caja sodalita orientado a la supercavidad.
- Sitio II': como el Sitio II pero desplazado hacia la supercavidad.
- Sitio III y III': en la supercavidad.

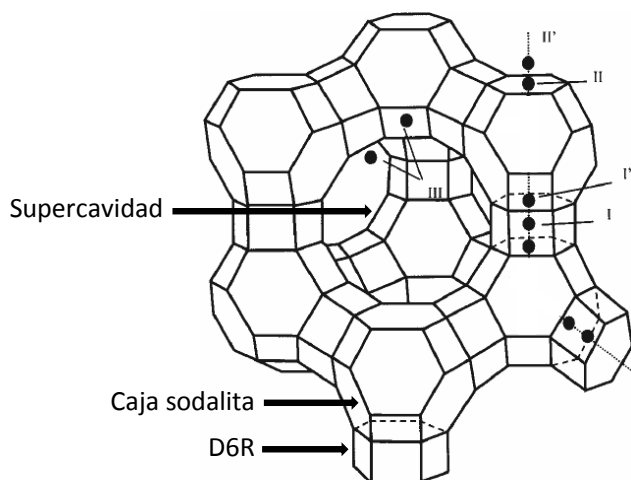


Figura 5.4. Esquema de las posiciones de intercambio en la zeolita Cu-Y.

5.2 Ensayos catalíticos

En la Figura 5.5 se representa la conversión de NO en función de la temperatura cuando se lleva a cabo la reacción de C_3H_8 -SCR-NOx, con los catalizadores Cu-TNU-9, Cu-ITQ-2 y Cu-Y. Como se puede observar, la actividad catalítica es distinta para cada material, de manera que a una temperatura intermedia de 350 °C el catalizador Cu-TNU-9 presenta conversiones cercanas al 80%, mientras que la zeolita Cu-Y es prácticamente inactiva con una conversión del 12% y la Cu-ITQ-2 muestra conversiones intermedias del 43%.

La distinta actividad catalítica de los catalizadores Cu-Y, Cu-ITQ-2 y Cu-TNU-9 no se puede explicar por diferencias en la difusión del propano, puesto que las tres zeolitas poseen tamaños de poro mayores que el diámetro cinético del hidrocarburo. Además, el catalizador menos activo, Cu-Y, posee canales de 12 TO_4 más grandes que el material más activo, la zeolita Cu-TNU-9.

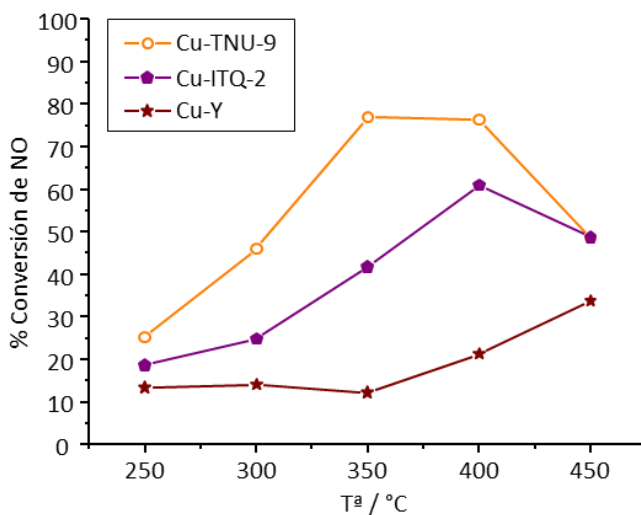


Figura 5.5. Variación de la conversión de NO con la temperatura, con un flujo total de 900 ml/min compuesto por 500 ppm de NO, 835 ppm de C₃H₈, 12% O₂ y N₂ como gas de balance.

Con objeto de conocer la razón de la distinta actividad en la reacción de C₃H₈-SCR-NOx, se realizó un estudio de caracterización de los tres catalizadores y de la interacción con los reactivos y en condiciones de reacción, utilizando métodos *in situ* por EPR, RMN y FTIR. Además se lleva a cabo un estudio preliminar por EPR y FTIR de la interacción con propano y de la reacción de oxidación de propano con los tres materiales.

5.3 Estudio de la distribución y estado de oxidación del Cu

Uno de los objetivos fundamentales de este capítulo de la memoria es el estudio de los centros activos de los catalizadores Cu-zeolitas en la reacción de C₃H₈-SCR-NOx, y explicar la diferente actividad catalítica de los tres catalizadores Cu-TNU-9, Cu-ITQ-2 y Cu-Y. Así pues, en este apartado se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de las Cu-zeolitas por TPR-H₂, EPR, e IR *in situ* con el uso de CO como molécula sonda, con el fin de conocer las especies de Cu presentes y, cuando sea posible, su localización en las estructuras zeolíticas.

5.3.1 TPR-H₂

Las curvas de TPR-H₂ obtenidas para los tres materiales Cu-TNU-9, Cu-ITQ-2 y Cu-Y se muestran en la Figura 5.6. La zeolita Cu-Y presenta dos picos de consumo de H₂ a 200 °C y 300 °C, asignados previamente a la reducción a Cu⁺ del Cu²⁺ situado en la supercavidad y en la caja sodalita respectivamente [10, 11]. El catalizador Cu-TNU-9 presenta un perfil muy similar con dos picos de consumo de H₂ a 195 °C y 325 °C. Aunque no existen estudios previos de TPR-H₂ para la zeolita Cu-TNU-9, los dos picos de reducción se pueden atribuir a la reducción del Cu²⁺ a Cu⁺ (T = 195 °C) y del Cu⁺ a Cu⁰ (T = 325 °C), respectivamente, por analogía con la estructura tipo MFI y los resultados publicados para la zeolita Cu-ZSM-5 [12-16]. Tampoco existen estudios previos para el material Cu-ITQ-2, que presenta dos picos de consumo de H₂ a 195 °C y 300 °C, como los materiales anteriores y un tercero a mayor temperatura (430 °C) debido a especies de cobre más difícilmente reducibles.

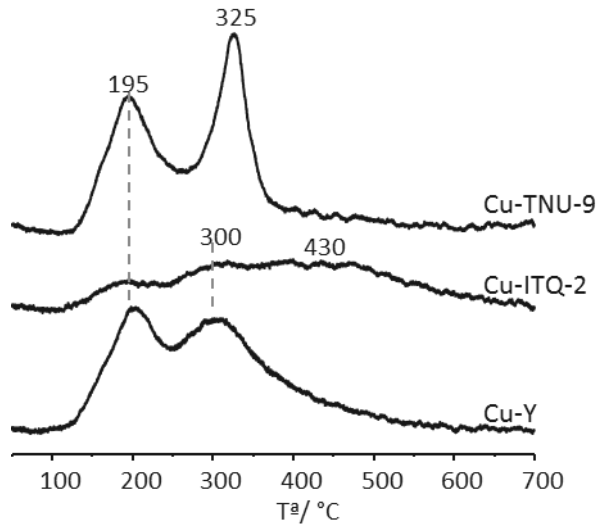


Figura 5.6. Curvas de TPR-H₂ de las zeolitas Cu-TNU-9, Cu-ITQ-2 y Cu-Y.

En cualquier caso, se puede concluir que la reducibilidad del Cu²⁺ con H₂ es muy similar para los catalizadores Cu-TNU-9 y Cu-Y, y por tanto no explica las diferencias en la actividad catalítica en la reacción de C₃H₈-SCR-NOx.

5.3.2 Espectros de EPR de las Cu-zeolitas

Los espectros de EPR de las Cu-zeolitas estudiados en condiciones ambientales (no mostrados) presentan una única señal axial característica de Cu^{2+} aislado y coordinado octaédricamente a seis moléculas de H_2O , o más probablemente a moléculas de H_2O y oxígenos de red de la zeolita $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{O}_2)_x]^{2+}$ [17-25]. La cuantificación de estas señales, cuyos resultados se muestran en la Figura 5.7, indica que el 40 – 50 % del cobre total (calculado por análisis químico) de los catalizadores está aislado. El resto del Cu presente en las zeolitas, entre el 50 – 60 %, no se observa por EPR, lo que indica la presencia de pequeños clústers de CuO no detectados por Difracción de Rayos X.

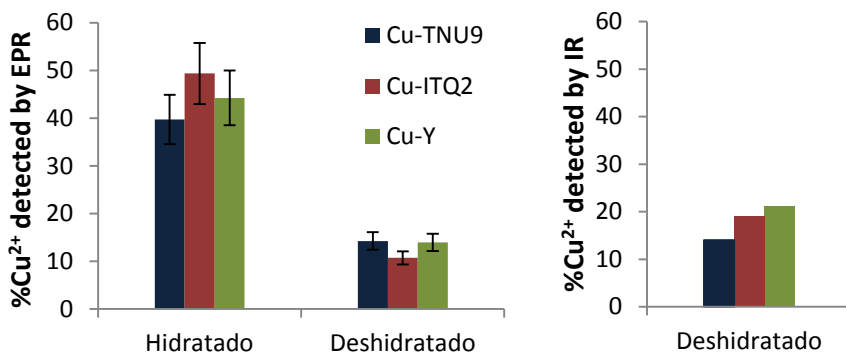


Figura 5.7. A la izquierda: porcentaje de Cu^{2+} detectado en EPR frente al cobre total (detectado por análisis químico) calculado por doble integración de los espectros, para el tratamiento indicado en la Figura. A la derecha: porcentaje de Cu^{2+} detectado frente al cobre accesible a la molécula sonda de CO, determinado a partir de la cuantificación de las especies $\text{Cu}^{2+}(\text{CO})$ detectadas por IR tras la adsorción de CO en las zeolitas deshidratadas.

Antes de llevar a cabo la adsorción de reactivos, las zeolitas se deshidrataron calentando en vacío a 500 °C. Este tratamiento produce una disminución importante en la señal de EPR, detectando solamente el 10 – 15 % del cobre total, lo que indica la reducción a Cu^+ diamagnético [26-28] de una gran parte del Cu^{2+} aislado inicial, o bien la formación de otras especies silenciosas como la especie diamagnética Cu^{2+}O^-

o Cu^{2+} aislado de baja coordinación, que no se puede detectar debido a la rápida relajación espín-red (ver Cap. 3.2.2) del estado excitado a la temperatura de medida [18, 26, 29].

Con objeto de determinar el origen de la pérdida de intensidad del espectro de EPR de las muestras deshidratadas, se realizaron experimentos de adsorción de CO a baja temperatura monitorizados por espectroscopia de FTIR *in situ*. El CO se utiliza como molécula sonda ya que forma aductos con el cobre y la vibración del triple enlace $\text{C}\equiv\text{O}$ es muy sensible a las distintas formas y/o estados de oxidación del metal. El Cu^+ debilita el enlace CO por retrodonación de electrones del metal al orbital molecular antienlazante π^* del CO dando lugar a una señal a $2150 - 2160 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro de IR [30]. La formación de aductos $\text{Cu}^{2+}(\text{CO})$, más inestables, produce la aparición de bandas a frecuencias mayores de 2206 cm^{-1} [31, 32]. Así mismo, es posible distinguir también clústers tipo oxo de estequiometría poco definida (M_xO_y) de Cu^+ o Cu^0 , que dan lugar a una señal alrededor de 2130 cm^{-1} . Pero además de la identificación de las especies de Cu presentes en los catalizadores, es posible realizar el análisis cuantitativo con la ayuda de los coeficientes de extinción calculados para cada una de las señales del espectro de IR [33].

En la Figura 5.7 se muestran los resultados de la cuantificación del Cu^{2+} presente en los tres catalizadores deshidratados determinado por IR utilizando el CO como molécula sonda. Cabe señalar que, en este caso, el porcentaje se calcula en base al cobre total visible por IR, es decir al Cu accesible a la molécula sonda de CO que será un 88, 80 y 23 % para las zeolitas Cu-TNU-9, Cu-ITQ-2 y Cu-Y respectivamente. Hay que destacar el bajo porcentaje de Cu accesible a la molécula sonda en la zeolita Cu-Y, y por tanto que la mayoría debe encontrarse en posiciones de intercambio no accesibles al CO. De esta manera, el % de Cu^{2+} presente en las tres zeolitas deshidratadas respecto al total observado por IR es de 14, 19 y 21% para la Cu-TNU-9, Cu-ITQ-2 y Cu-Y, respectivamente, estando el resto del metal accesible como Cu^+ .

Hay que tener en cuenta que, en la cuantificación por IR de CO no se distinguen las especies Cu^{2+}O^- y/o Cu^{2+} de baja coordinación, no observables por EPR, del Cu^{2+} aislado detectado por EPR, puesto que todas ellas forman el mismo aducto $\text{Cu}^{2+}(\text{CO})$. Por tanto, dado que el % de Cu^{2+} accesible a CO detectado por IR y el % de Cu^{2+} aislado detectado por EPR es muy similar, se puede concluir que la pérdida de intensidad observada en los espectros de EPR tras la deshidratación de las Cu-zeolitas se debe principalmente a la termo-reducción del Cu^{2+} a Cu^+ , y no a la formación de especies Cu^{2+}O^- y/o Cu^{2+} de baja coordinación. Si bien es cierto que para los materiales Cu-Y y Cu-ITQ-2 se detecta un 7% más de Cu^{2+} por IR, que podría ser debido a la formación de una pequeña cantidad de estas especies silenciosas al EPR.

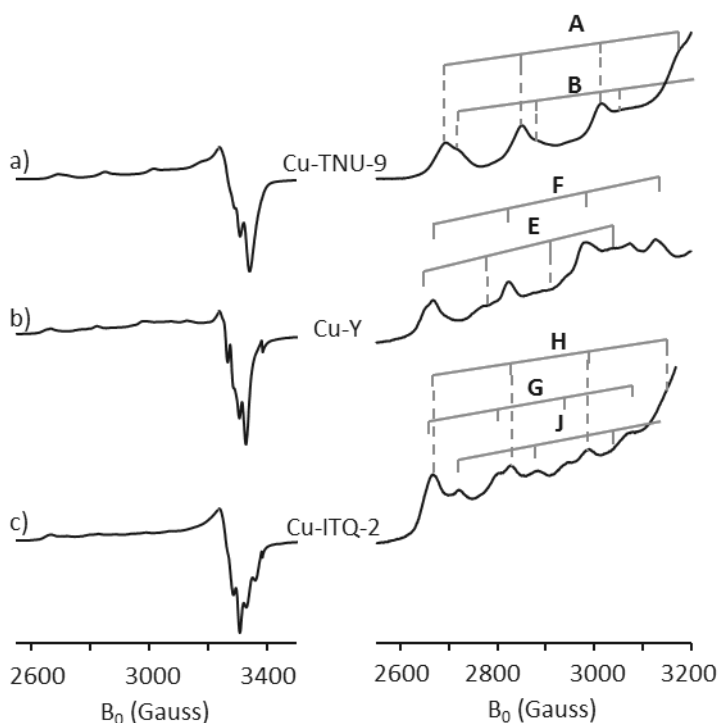


Figura 5.8. Espectros de EPR medidos a $-170\text{ }^\circ\text{C}$ de las zeolitas Cu-TNU-9 (a), Cu-Y (b) y Cu-ITQ-2 (c) deshidratadas en vacío a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 5.8 presenta los espectros de EPR de las tres zeolitas tratadas en vacío a 500 °C, y los parámetros de EPR correspondientes a las señales indicadas en la Figura se encuentran recogidos en la Tabla 5.1.

El espectro de la zeolita Cu-TNU-9 deshidratada está formado por la superposición de dos señales axiales **A** y **B** de Cu²⁺ aislado, con los parámetros que aparecen en la Tabla 5.1. Hasta lo que nosotros sabemos, no hay ninguna publicación en la bibliografía acerca del estudio de este material por EPR, y la asignación de las señales a sitios específicos del Cu²⁺ en la zeolita requiere una investigación más profunda que se desvía de los objetivos de esta tesis. Sin embargo, por comparación con los parámetros de EPR publicados para otras zeolitas [34], se puede hacer una asignación tentativa de las señales **A** y **B** a Cu²⁺ en coordinación de pirámide de base cuadrada y planocuadrada, respectivamente.

Tabla 5.1. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR medidos a -170 °C en la Figura 5.8 de las zeolitas Cu-TNU-9, Cu-ITQ y Cu-Y deshidratadas a 500 °C.

	Tratamiento	Señal	Parámetros de EPR			Especie de Cu ²⁺
			A _{II} /G	g _{II}	g _⊥	
Cu-TNU-9	Deshidratado	A	163	2,303	2,058	Cu ²⁺ _{piram-cuad}
		B	171	2,282	-	Cu ²⁺ _{plano-cuad}
Cu-ITQ-2	Deshidratado	G	139	2,355	2,043	Cu ²⁺ _{piram-cuad}
		H	161	2,333	-	Cu ²⁺ _{piram-cuad} SI/SII'
		J	167	2,280	-	Cu ²⁺ _{plano-cuad}
Cu-Y	Deshidratado	E	127	2,380	2,060	SII/SI'
		F	157	2,330	-	SI'/SI

El espectro de la zeolita Cu-Y deshidratada (Figura 5.8.b) muestra dos señales **E** y **F** caracterizadas por los parámetros de EPR recogidos en la Tabla 5.1. Estas señales se han asignado previamente a Cu^{2+} situado en distintas posiciones de intercambio dentro de la estructura FAU [21, 22, 35-38] o a sitios de Cu^{2+} que poseen distinto número de Al en su segunda esfera de coordinación [39]. Suponiendo localizaciones distintas, la señal **E** ha sido atribuida a Cu^{2+} localizado en los anillos 6R en el SII de cara a la supercavidad [37, 38] o en el sitio SI' dentro de la caja sodalita [21, 22]; mientras que la señal **F** se ha asignado a Cu^{2+} en el sitio SI' [37, 38] o en el SI dentro del D6R [21, 22].

Finalmente, el espectro del material Cu-ITQ-2 deshidratado presenta tres señales axiales de Cu^{2+} aislado, la señal **H** mayoritaria y dos de menor intensidad denominadas **G** y **J** (ver Figura 5.8.c). No hemos encontrado ninguna publicación de EPR relativa al material Cu-ITQ-2, pero sí existen algunos estudios del precursor Cu-MCM-22 [8, 40], lo que permite asignar las señales **G** y **H** a Cu^{2+} en coordinación de pirámide de base cuadrada, y la señal **J** a Cu^{2+} en coordinación planocuadrada [40]. Kevan y col. [8] realizan un estudio más detallado y asignan la señal **H** a Cu^{2+} en los anillos 5R, en los sitios SIV y SIV' (ver Figura 5.3), suponiendo que la señal de mayor intensidad debe corresponder a las posiciones de mayor población por celda unidad, sin tener en cuenta la estabilidad relativa del Cu^{2+} en cada una de las posibles posiciones. Sin embargo, la señal **H** presenta parámetros de EPR similares a la señal **F** obtenida para la zeolita Cu-Y (ver Tabla 5.1), por lo que podría asignarse a Cu^{2+} en coordinación de pirámide de base cuadrada probablemente en el sitio SI o SII' del material Cu-ITQ-2 (ver Figura 5.3).

5.4 Interacción de las Cu-zeolitas con C_3H_8 y/o O_2

Una vez estudiado el estado de oxidación del Cu y su entorno de coordinación y posible localización en las estructuras de las zeolitas Cu-TNU-9, Cu-ITQ-2 y Cu-Y deshidratadas, se procede al estudio de la interacción con el reductor de la reacción HC-SCR-NOx, en este caso propano. Pero además, se lleva a cabo la adsorción de O_2

y la co-adsorción de C_3H_8 y O_2 , así como la reacción de oxidación del propano, también de interés actual. Para ello además de utilizar la técnica de EPR *in situ*, que permite el estudio de la coordinación y reducibilidad del Cu^{2+} aislado, se utiliza la técnica de FTIR *in situ* para detectar intermedios de reacción y elucidar las especies de Cu presentes en condiciones de reacción, utilizando CO como molécula sonda.

5.4.1 Ensayos catalíticos de la reacción de oxidación de propano

En la Tabla 5.2 se muestra la conversión del propano a CO_2 en la reacción de oxidación del hidrocarburo en exceso de O_2 . Como se observa, la conversión a la temperatura intermedia de 350 °C sigue la tendencia: Cu-TNU-9 > Cu-ITQ-2 > Cu-Y, igual que ocurre para la reacción C_3H_8 -SCR-NOx.

Tabla 5.2. Conversión a CO_2 en la reacción de oxidación de propano a 350 °C para los tres catalizadores en estudio.

Catalizador	% Conversión
Cu-TNU-9	85
Cu-ITQ-2	40
Cu-Y	10

5.4.2 EPR *in situ*

La Figura 5.9 muestra los espectros de EPR medidos a -170 °C de la zeolita Cu-TNU-9 tras la adsorción de C_3H_8 , O_2 o la mezcla de ambos en el material previamente deshidratado, y en la Tabla 5.3 se recogen los parámetros de EPR de las señales que aparecen en los espectros. La adsorción de propano en la zeolita Cu-TNU-9 deshidratada (Figura 5.9.b) produce un desplazamiento a campos menores y una disminución de la $A_{||}$ de la señal original **A**, dando lugar a una nueva señal **C** mayoritaria de Cu^{2+} interaccionando con el hidrocarburo. El espectro registrado después de calentar a la temperatura de reacción ($Tr = 350$ °C) en presencia del

propano, muestra una fuerte disminución de la intensidad de la señal de EPR (ver Figura 5.9.c), indicando que el Cu^{2+} se ha reducido a Cu^+ . Únicamente se obtiene la señal **A** muy débil de Cu^{2+} residual en coordinación de pirámide de base cuadrada, indicando que el catión es más fácilmente reducible en coordinación planocuadrada.

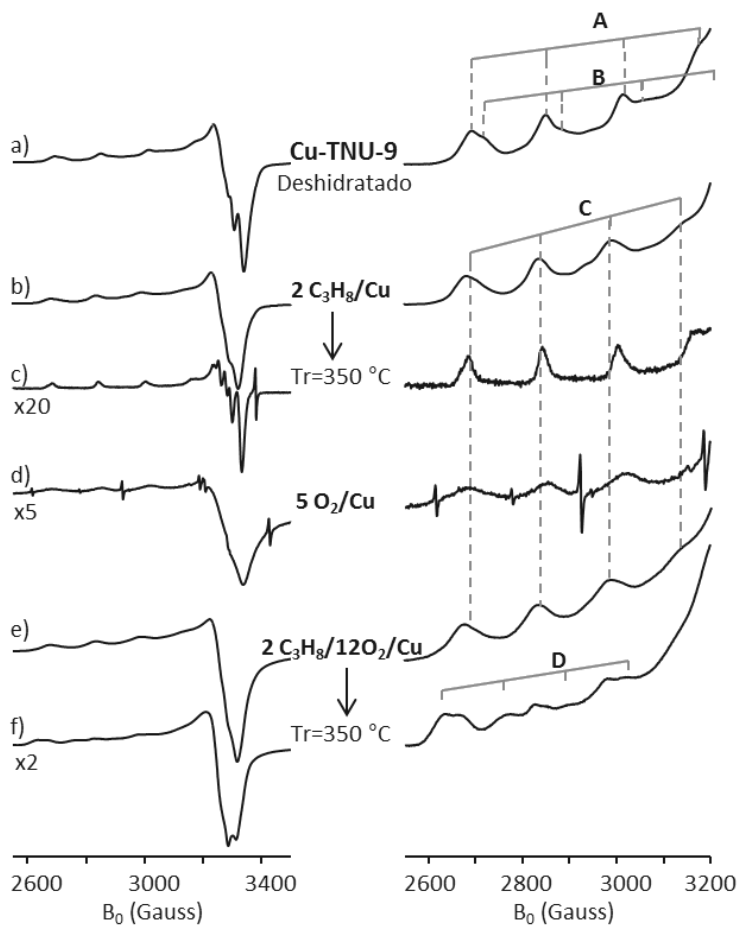


Figura 5.9. Espectros de EPR medidos a $-170\text{ }^\circ\text{C}$ de la zeolita Cu-TNU-9 deshidratada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (a), tras la adsorción de $2\text{C}_3\text{H}_8/\text{Cu}$ (2 moléculas de propano por átomo de cobre) (b) y calentar seguidamente a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. (c); tras la adsorción de $5\text{O}_2/\text{Cu}$ en la zeolita deshidratada (d); y tras la adsorción de $2\text{C}_3\text{H}_8/12\text{O}_2/\text{Cu}$ (e) y calentar posteriormente a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. (f).

Cuando se lleva a cabo la co-adsorción de propano y O₂ en la zeolita Cu-TNU-9 (Figura 5.9.e) se obtiene nuevamente la señal **C**, independientemente del orden de adsorción, ligeramente ensanchada por la presencia de O₂ paramagnético. Sin embargo, cuando se adsorbe sólo O₂ se obtiene el espectro de la Figura 5.9.d, que está formado por la señal **A** de menor intensidad y muy ensanchada por interacción con el gas paramagnético. La comparación de los espectros de la Figura 5.9.d y Figura 5.9.e indica inequívocamente, que el Cu²⁺ aislado dentro de los canales de la zeolita Cu-TNU-9 interacciona preferentemente con las moléculas de C₃H₈, en presencia de la mezcla compuesta por el hidrocarburo y exceso de O₂.

Tabla 5.3. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR medidos a -170 °C en la Figura 5.9 de la zeolita Cu-TNU-9 deshidratada a 500 °C y tras la adsorción de los gases indicados.

Tratamiento	Señal	Parámetros de EPR			Especies de Cu ²⁺
		A _{II} /G	g _{II}	g _⊥	
Deshidratado	A	163	2,303	2,058	Cu ²⁺ _{pirám-cuad.}
	B	171	2,282	-	Cu ²⁺ _{plano-cuad.}
2C ₃ H ₈ /Cu	C	155	2,318	2,048	Cu ²⁺ -C ₃ H ₈
2C ₃ H ₈ /Cu Tr=350 °C	A	161	2,316	2,059	Cu ²⁺ _{pirám-cuad.}
2C ₃ H ₈ /12O ₂ /Cu Tr=350 °C	D	131	2,372	2,078	[Cu(H ₂ O) _{6-y} O _y] ²⁺
	C'	156	2,325	2,048	Cu ²⁺ -C _x H _y O _z

Cuando la zeolita Cu-TNU-9 se calienta con la mezcla C₃H₈/O₂ a 350 °C el espectro de EPR (ver Figura 5.9.f) presenta una señal **C'**, muy similar a la señal **C**, y una nueva señal **D**, de Cu²⁺ hidratado. Los parámetros de EPR de la señal **D** (ver Tabla 5.3) son menores que los de la señal de Cu²⁺ en la zeolita al aire, es decir, totalmente hidratado (g_{II} = 2,383 y A_{II} = 138 Gauss), lo que sugiere que en el catalizador

tratado (Figura 5.9.f), el cobre está coordinado a menor número de moléculas de H₂O y más oxígenos de la red $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-y}(\text{O}_2)_y]^{2+}$ [17, 41]. La aparición de la señal **D** de Cu²⁺ hidratado es un dato importante, puesto que la formación de agua es indicativo de que la reacción de oxidación de propano está teniendo lugar. Por otro lado, la señal **C'** corresponderá con Cu²⁺ en coordinación de pirámide de base cuadrada interaccionando con algún intermedio oxigenado de reacción $[\text{Cu}^{2+}\text{-C}_x\text{H}_y\text{O}_z]$, de acuerdo con los resultados obtenidos por FTIR *in situ*, que se muestran más adelante.

La Figura 5.10 muestra los resultados de la cuantificación de los espectros expresado como % de Cu²⁺ aislado detectado por EPR respecto al Cu total presente en el catalizador (calculado por análisis químico) después de cada tratamiento. De esta manera, para el catalizador Cu-TNU-9 se detecta un 7 % del Cu total después del tratamiento a 350 °C en presencia de la mezcla de reacción para la oxidación de propano, cerca de la mitad del Cu²⁺ aislado observado en la zeolita deshidratada (14%), pero mucho más del detectado después del tratamiento sólo con propano a la misma temperatura de 350 °C (0,4%).

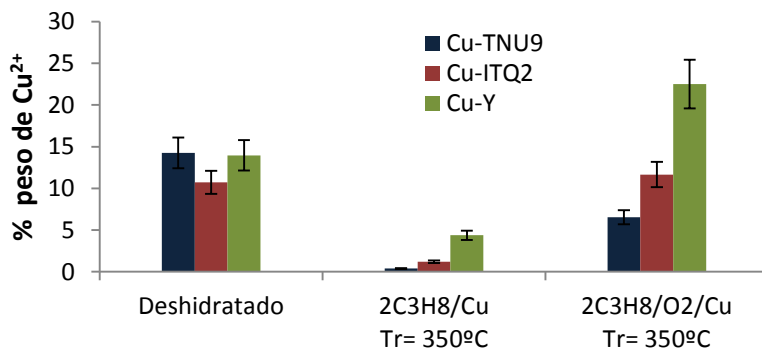


Figura 5.10. Doble integral de los espectros de EPR expresado como el porcentaje de Cu²⁺ detectado en EPR frente al cobre total detectado por análisis químico, para el tratamiento indicado en la Figura.

Para completar la cuantificación de las especies de Cu se midieron los espectros de IR *in situ* utilizando CO como molécula sonda, de la zeolita Cu-TNU-9 evacuada a 500 °C después del tratamiento térmico a 350 °C en presencia de C₃H₈ o de la mezcla C₃H₈/O₂. Los resultados se muestran en la Figura 5.11. El espectro de IR obtenido después del tratamiento sólo con C₃H₈ (Figura 5.11.a) presenta una única señal a 2157 cm⁻¹ del aducto Cu⁺(CO), indicando que todo el Cu²⁺ se ha reducido a Cu⁺; mientras que cuando el tratamiento se realiza con la mezcla C₃H₈/O₂ el espectro (Figura 5.11.b) presenta además de la señal de Cu⁺(CO), señales a 2206 cm⁻¹ de Cu²⁺(CO) y a 2135,7 cm⁻¹ de Cu⁺_{oxo}(CO) [33]. Estos resultados concuerdan con los de la cuantificación de los espectros de EPR expuestos más arriba (ver Figura 5.10).

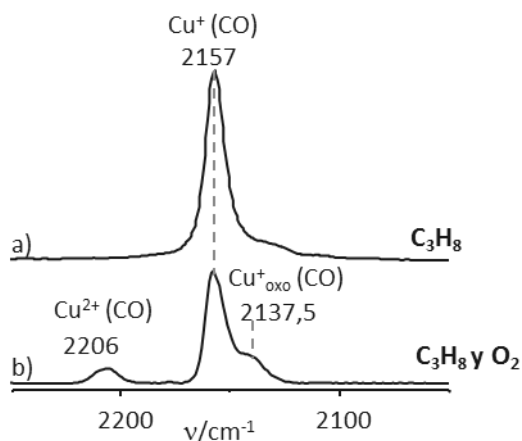


Figura 5.11. Espectros de IR medidos tras la adsorción de CO a -150 °C en la zeolita Cu-TNU-9 evacuada a 500 °C tras haber sido calentada a 350 °C en presencia de C₃H₈ (a) y de la mezcla C₃H₈/O₂ (b).

La Figura 5.12 muestra los espectros de EPR obtenidos cuando la zeolita Cu-Y se somete a tratamientos similares a los que se acaban de describir para la zeolita Cu-TNU-9, y en la Tabla 5.4 se recogen los parámetros de EPR de las señales observadas. Como muestra la Figura 5.12.b, la adsorción de propano no produce ningún cambio apreciable en el espectro de EPR, pero cuando se calienta a 350 °C en presencia del hidrocarburo disminuye la intensidad del espectro, aunque en menor grado que para

la zeolita Cu-TNU-9 como se observa en la Figura 5.10, detectándose un 4% del Cu total. Además, el espectro de la zeolita Cu-Y obtenido tras calentar a 350 °C en presencia de C₃H₈ (Figura 5.12.c) presenta únicamente la señal **F** del Cu²⁺ en el SI o SI', mientras que la señal **E** desaparece, indicando que el Cu²⁺ en SII o SI' se ha reducido completamente, probablemente por su mayor accesibilidad a las moléculas de propano a la temperatura de reacción.

Tabla 5.4. *Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR medidos a -170 °C en la Figura 5.12 de la zeolita Cu-Y deshidratada a 500 °C y tras la adsorción de los gases indicados.*

Tratamiento	Señal	Parámetros de EPR			Especies de Cu ²⁺
		A _{II} /G	g _{II}	g _⊥	
Deshidratado	E	127	2,380	2,060	SII/SI'
	F	157	2,330	-	SI'/SI
2C ₃ H ₈ /Cu Tr=350 °C	F	157	2,330	2,059	SI'/SI
2C ₃ H ₈ /15O ₂ /Cu Tr=350 °C	E	127	2,380	2,060	SII/SI'
	F	157	2,314	-	SI'/SI

La Figura 5.12.e muestra el espectro resultante de la co-adsorción de C₃H₈ y O₂ (2C₃H₈/15O₂) en la zeolita Cu-Y. A diferencia de lo observado para la zeolita Cu-TNU-9, el espectro es muy similar al obtenido después de adsorber sólo O₂ (ver Figura 5.12.d), observándose un ensanchamiento apreciable de las señales pero ningún desplazamiento en las mismas. Estos resultados sugieren que los cationes aislados de Cu²⁺ en la Cu-Y, posicionados mayoritariamente en el SI o SI', no interaccionan con el propano a baja temperatura.

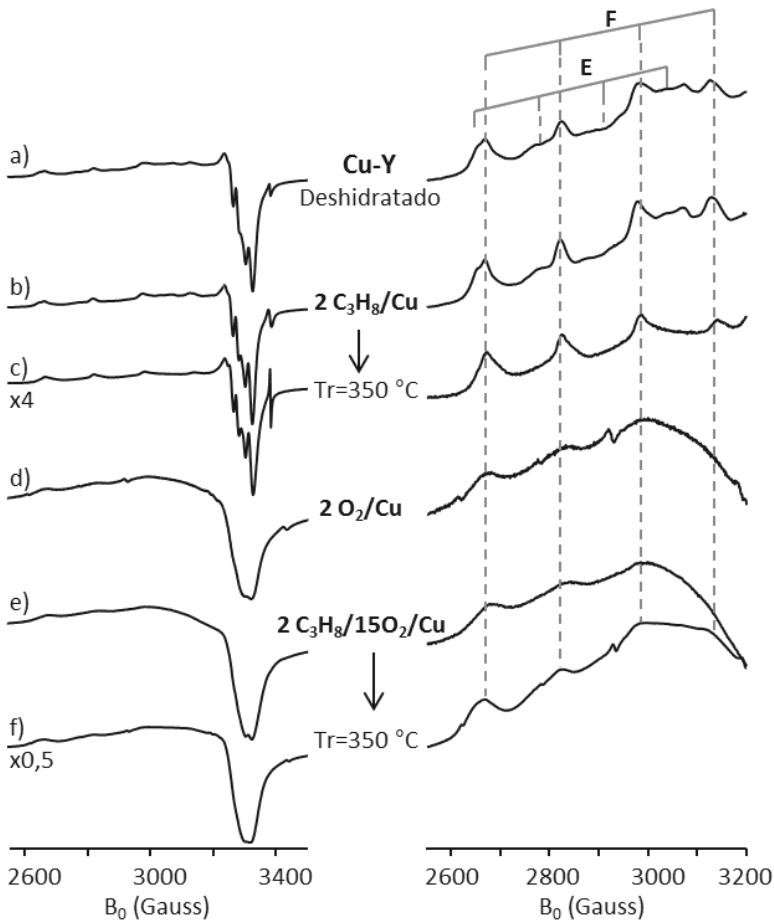


Figura 5.12. Espectros de EPR medidos a $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la zeolita Cu-Y deshidratada a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), tras la adsorción de $2\text{C}_3\text{H}_8/\text{Cu}$ (2 moléculas de propano por átomo de cobre) (b) y calentar seguidamente a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min. (c); tras la adsorción de $2\text{O}_2/\text{Cu}$ en la zeolita deshidratada (d); y tras la adsorción de $2\text{C}_3\text{H}_8/15\text{O}_2/\text{Cu}$ (e) y calentar posteriormente a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min. (f).

Cuando se calienta a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ con la mezcla $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ y se registra el espectro de EPR (Figura 5.12.f) se observan de nuevo las dos señales E y F, presentes en el espectro de la zeolita deshidratada, ensanchadas por el O_2 . Pero lo más significativo es que se observa un aumento importante en la intensidad del espectro, que corresponde a un 22% del Cu total, mientras que es del 14% para el catalizador deshidratado, lo que indica la oxidación del cobre durante el tratamiento con C_3H_8 y O_2 . Estos resultados

contrastan con los observados para la zeolita Cu-TNU-9 y están en concordancia con la mayor accesibilidad del Cu^{2+} en la zeolita Cu-Y al O_2 demostrada por EPR.

En la Figura 5.13 se muestran los espectros de EPR obtenidos para la zeolita Cu-ITQ-2 deshidratada y en condiciones experimentales análogas a las descritas para los materiales Cu-TNU-9 (Figura 5.9) y Cu-Y (Figura 5.12), y en la Tabla 5.5 los parámetros de EPR de las señales observadas. Las señales **G** y **J** de la zeolita deshidratada no se modifican después de la adsorción de propano, mientras que la señal **H** mayoritaria asignada a Cu^{2+} en **SI** o **SII'** (ver Cap.5.3.2) se desplaza ligeramente dando lugar a una nueva señal **K**, que indica una débil interacción del Cu^{2+} aislado en coordinación de pirámide de base cuadrada con el propano.

Tabla 5.5. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR medidos a -170 °C en la Figura 5.13 de la zeolita Cu-ITQ-2 deshidratada a 500 °C y tras la adsorción de los gases indicados.

Tratamiento	Señal	Parámetros de EPR			Especies de Cu^{2+}
		A_{II}/G	g_{II}	g_{\perp}	
Deshidratado	G	139	2,355	2,043	Cu^{2+} _{pirám-cuad.}
	H	161	2,333	-	SI o SII'
	J	167	2,280	-	Cu^{2+} _{plano-cuad.}
$2\text{C}_3\text{H}_8/\text{Cu}$	G	139	2,355	2,043	Cu^{2+} _{pirám-cuad.}
	K	156	2,333	-	Cu^{2+} - C_3H_8
	J	167	2,280	-	Cu^{2+} _{plano-cuad.}
$2\text{C}_3\text{H}_8/\text{Cu}$ Tr=350 °C	K	156	2,333	2,060	Cu^{2+} - C_3H_8
$2\text{C}_3\text{H}_8/12\text{O}_2/\text{Cu}$ Tr=350 °C	L	132	2,374	2,061	Cu^{2+} - $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ ó Cu^{2+} - H_2O
	K'	157	2,340	-	Cu^{2+} - $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$

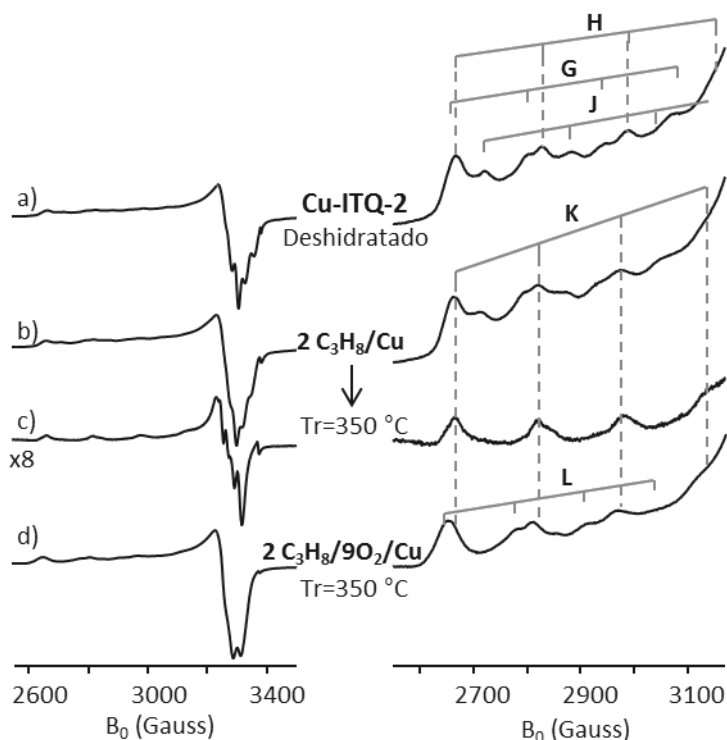


Figura 5.13. Espectros de EPR medidos a $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ del material Cu-ITQ-2 deshidratado a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), tras la adsorción de $2\text{C}_3\text{H}_8/\text{Cu}$ (2 moléculas de propano por átomo de cobre) (b) y calentar seguidamente a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min. (c); y tras la adsorción de $2\text{C}_3\text{H}_8/90\text{O}_2/\text{Cu}$ y calentar posteriormente a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min. (d).

Cabe destacar por tanto que, a diferencia de lo observado para el Cu^{2+} en el D6R en la Cu-Y (señal F de Cu^{2+} en el SI o SI'), el Cu^{2+} en los mismos sitios SI o SII en el D6R en la Cu-ITQ-2 (señal H de parámetros similares a la señal F) sí es accesible al propano. Esto es debido a que en la Cu-ITQ-2 el anillo 6R del D6R se encuentra situado en las “copas” y es accesible a través de los anillos 12R (ver Figura 5.3), mientras que en la Cu-Y el D6R es accesible únicamente a través de los anillos de 6R de la caja sodalita (diámetro mínimo $2,34\text{ \AA}$ [42]) o de los anillos 4R que dan a la supercavidad (ver Figura 5.4), por los que la molécula de propano no puede difundir. Mientras que el Cu^{2+} en el SII en la FAU, es decir, el Cu^{2+} situado en el anillo de 6R de la caja sodalita hacia la supercavidad sí sería accesible a las moléculas de propano.

Cuando el catalizador Cu-ITQ-2 se calienta a 350 °C en presencia del propano, gran parte del Cu^{2+} aislado se reduce, detectándose por EPR sólo el 1% del Cu total, lo que da lugar a la desaparición de las señales **G** y **J**, quedando únicamente la señal **K** en el espectro (ver Figura 5.13.c). Sin embargo, cuando se calienta a la misma temperatura (350 °C) en presencia de la mezcla de $2\text{C}_3\text{H}_8/9\text{O}_2$, el espectro de EPR resultante presenta dos nuevas señales **K'** y **L** (ver Figura 5.13.d). Como ocurría con las señales **C/C'** observadas en los espectros de la zeolita Cu-TNU-9 registrados en condiciones similares, la señal **K'** tiene la misma constante de acoplamiento hiperfino (A_{II}) que la señal **K**, pero se encuentra ligeramente desplazada a valores más altos de g_{II} , y por tanto será debida a Cu^{2+} aislado en coordinación de pirámide de base cuadrada interaccionando con algún intermedio oxigenado de la reacción de oxidación de propano [$\text{Cu}^{2+}\text{-C}_x\text{H}_y\text{O}_z$]. Por otro lado, la constante A_{II} y el g_{II} de la señal **L** están desplazados a valores más bajos y más altos, respectivamente, respecto a la señal **G** de Cu^{2+} en coordinación de pirámide de base cuadrada, lo que podría ser indicativo de una especie similar del tipo [$\text{Cu}^{2+}\text{-C}_x\text{H}_y\text{O}_z$]. Sin embargo, por similitud a la señal **D** obtenida para la zeolita Cu-TNU-9 podría tratarse también de Cu^{2+} coordinado con moléculas de H_2O y oxígeno de la red [$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-y}(\text{O}_z)_y$] $^{2+}$, indicando que la reacción de oxidación de propano ha tenido lugar.

En cuanto a las intensidades de los espectros del catalizador Cu-ITQ-2 (ver Figura 5.10), cuando se lleva a cabo la reacción de oxidación de propano la cantidad de Cu^{2+} detectado permanece invariable (12%) respecto a la existente en el catalizador deshidratado (11%), y es de nuevo mayor que en el espectro medido tras calentar a 350 °C en presencia del hidrocarburo sin O_2 (1%). Estos resultados indican que la reducibilidad del Cu^{2+} en la zeolita Cu-ITQ-2 durante la reacción de oxidación de propano es intermedia entre la observada para los catalizadores Cu-TNU-9 y Cu-Y, y sigue por tanto la misma tendencia que la actividad mostrada por los mismos en los ensayos catalíticos.

5.4.2.1 HYSORE

Con el fin de probar e investigar más en profundidad la interacción del Cu^{2+} con propano, se realizaron experimentos de EPR pulsado en la variante de HYSORE (acrónimo del inglés *HYperfine Sublevel CORrElation*). El HYSORE es un experimento ESEEM (Electron Spin Echo Envelope Modulation) bidimensional (2D) de orientación selectiva, ya que se lleva a cabo a un campo magnético fijo, y por tanto sólo se detectan las orientaciones de la especie paramagnética respecto a dicho campo externo que poseen una energía de transición igual a la frecuencia de microondas aplicada, también fija.

A través de un sistema complejo de pulsos de micro-ondas (MW) es posible detectar los núcleos cercanos al centro paramagnético en estudio. Las señales observadas en el espectro 2D aparecen centradas en la frecuencia de Larmor del núcleo cercano, y pueden mostrar acoplamiento hiperfino, en mayor o menor medida dependiendo de la interacción existente con el espín electrónico. Si el núcleo cercano no está interactuando con el centro paramagnético, se obtiene un punto en el espectro.

La Figura 5.14 muestra los espectros de HYSORE de la zeolita Cu-TNU-9 deshidratada y con $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$ adsorbido, obtenidos a un campo de 3362 Gauss ($g = 2,06$), correspondiente a la región perpendicular del espectro de EPR de onda continua. El espectro de la zeolita Cu-TNU-9 con $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$ adsorbido se obtuvo tras reducir el Cu^{2+} parcialmente con el hidrocarburo a 200 °C, para así aumentar el tiempo de relajación transversal por la menor concentración de Cu^{2+} y mejorar la relación señal/ruido. Cabe destacar que el espectro de onda continua del material parcialmente reducido en estas condiciones (no mostrado) no cambia cualitativamente respecto al obtenido con el propano sin tratar. Los espectros de HYSORE mostrados son en realidad la suma de varios espectros registrados con distintos tiempos τ (ver Cap.3.2.2), para de esta manera evitar los puntos ciegos existentes a cada tiempo τ .

El espectro de HYSORE del material deshidratado (Figura 5.14.a) presenta una señal ancha centrada en (3.73, 3.73) MHz que corresponde con la frecuencia de Larmor del ^{27}Al ($\nu_{^{27}\text{Al}}$) al campo magnético de medida (3362 G). Esta señal es debida al Al en la segunda esfera de coordinación del Cu^{2+} e indica la interacción del catión paramagnético con la estructura de la zeolita. La interacción del electrón desapareado con el núcleo de ^{27}Al da lugar a un espectro complejo debido a su naturaleza cuadrupolar ($I_{^{27}\text{Al}} = 5/2$), que además presenta señal en el cuadrante (-,+), ya que la fortaleza de la interacción hiperfina con el Cu^{2+} es cercana a la situación de cancelación ($A = 2\nu_I$).

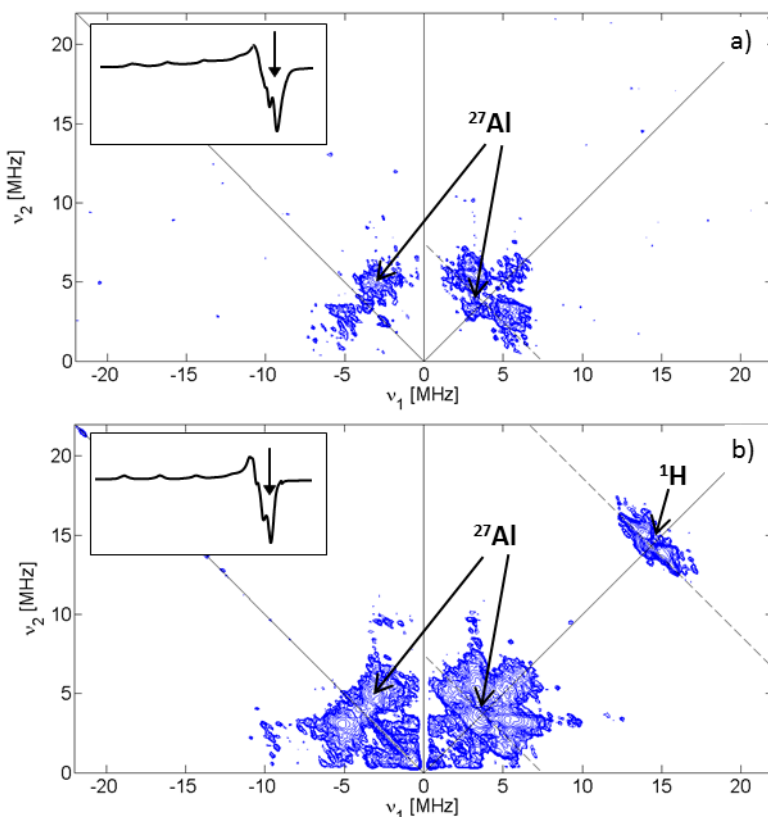


Figura 5.14. Suma de los espectros de HYSORE registrados a $-253\text{ }^\circ\text{C}$ en la posición $B_0 = 3362\text{ Gauss}$ ($g=2,06$) con $\tau = 136, 176\text{ ns}$ de la zeolita Cu-TNU-9 deshidratada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (a); y con $\tau = 96, 136, 176, 278\text{ ns}$ de la zeolita Cu-TNU-9 parcialmente reducida con $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia del hidrocarburo (b).

El espectro de HYSORE de la zeolita Cu-TNU-9 con $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$ presenta la misma señal de ^{27}Al aunque con mayor relación señal/ruido. Esto permite llevar a cabo la simulación (ver Figura 5.15) a partir de los parámetros del acoplamiento hiperfino (a_{iso} , T y los Ángulos de Euler, ver Cap.3.2.2) previamente descritos para el ^{27}Al en la zeolita Y [43, 44], ajustando únicamente los ángulos de la interacción cuadrupolar como aparece en la Tabla 5.6.

Sin embargo, en el espectro de la zeolita Cu-TNU-9 con $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$ adsorbido (Figura 5.14.b) no se distingue señal centrada a la frecuencia de Larmor del ^{13}C a (3.60, 3.60) MHz, probablemente debido al solapamiento con la señales del ^{27}Al puesto que ambos poseen frecuencias de Larmor muy similares al campo magnético de medida. Además, como era previsible, no existe evidencia de la formación de un enlace Cu- ^{13}C , puesto que en ese caso la interacción hiperfina sería fuerte ($a_{\text{iso}} \approx 27$ MHz), según lo observado para el enlace Ni^{3+} - ^{13}C del Ni en proteínas [45], y daría lugar a una señal en el cuadrante (-,+) del espectro lejos de la señal de ^{27}Al .

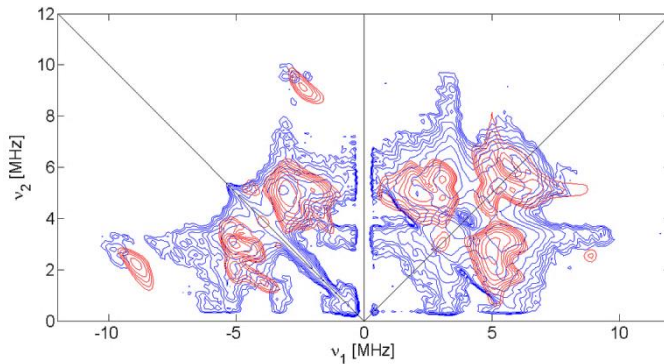


Figura 5.15. Detalle de la región del ^{27}Al de la suma de los espectros de HYSORE registrados a -253 °C en la posición $B_0 = 3362$ Gauss ($g=2,06$) con $\tau = 96, 136, 176, 278$ ns de la zeolita Cu-TNU-9 reducida en $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$ a 200 °C (azul), y la simulación de la señal de ^{27}Al (rojo).

En cambio, el espectro de la Figura 5.14.b de la zeolita Cu-TNU-9 con $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$, sí presenta una señal centrada en (14.31, 14.31) MHz de ^1H , que además muestra acoplamiento hiperfino indicando interacción con el Cu^{2+} . Esta señal de ^1H no se observa en la zeolita Cu-TNU-9 deshidratada, lo que sugiere que los protones provienen del $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$ adsorbido.

Tabla 5.6. Parámetros del Hamiltoniano de Spin de EPR de las señales en los espectros de HYSCORE de las Figura 5.15 y Figura 5.16 de la zeolita Cu-TNU-9 con $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$.

Núcleo	a_{iso} (MHz)	T_x (MHz) ± 0.5	T_y (MHz) ± 0.5	T_z (MHz) ± 0.1	α, β, γ (°) ± 20	e^2qQ/h	η	α', β', γ' (°) ± 10	Ref.
$^1\text{H}_A$	0.5	-4.3	-4.3	8.5	0,85,0	-	-	-	-
$^1\text{H}_B$	1.0	-2.0	-2.0	4.0	0,70,0	-	-	-	-
^{27}Al	-3.4	-0.66	-0.07	0.73	0,90,0	14.8	0.7	80,60,90	[43]

La Figura 5.16 muestra en detalle la región de los protones del espectro de HYSCORE. Para minimizar la contribución de los ^1H lejanos en el espectro, en este caso se presenta la suma de los HYSCORE medidos con τ de 136, 176 y 278 ns (omitiendo el espectro con $\tau = 96$ ns), ya que para los valores de 136 y 278 ns los puntos ciegos están en la frecuencia de Larmor. Se pueden distinguir dos señales diferentes, que deben estar originadas por dos ^1H distintos ($^1\text{H}_A$ y $^1\text{H}_B$) interaccionando con el mismo átomo de Cu^{2+} , puesto que el espectro de onda continua presenta una única señal mayoritaria **C** de Cu^{2+} .

Del espectro de la Figura 5.16 es posible hacer una estimación del valor total del acoplamiento hiperfino para el protón denominado $^1\text{H}_A$ de $A \approx 8$ MHz, a partir de la extensión máxima de la señal proyectada en uno de los ejes. Además, la señal se encuentra claramente desplazada de la antidiagonal centrada en $(\nu_{^1\text{H}}, \nu_{^1\text{H}})$ lo que

indica una interacción dipolar grande (ver Capítulo 3.2.2.2). La misma estimación se realiza para el $^1\text{H}_\text{B}$ que presenta menor acoplamiento $A \approx 4,5$ MHz y una interacción dipolar pequeña. Finalmente, y partiendo de las estimaciones realizadas, se simularon ambas señales (ver Figura 5.16) con los parámetros recogidos en la Tabla 5.6.

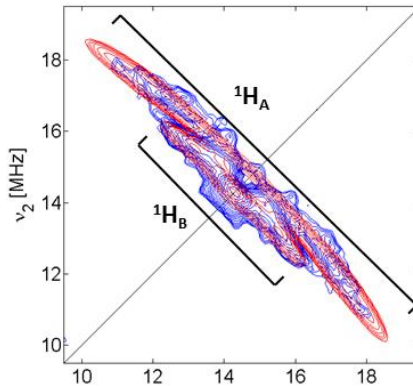


Figura 5.16. Detalle de la región del ^1H de la suma de los espectros de HYSORE registrados en la posición $B_0 = 3362$ Gauss ($g=2,06$) con $\tau = 136, 176$ y 278 ns de la zeolita Cu-TNU-9 parcialmente reducida en $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$ a 200 °C (azul) y la simulación de la señal con dos ^1H distintos ($^1\text{H}_\text{A}$ y $^1\text{H}_\text{B}$) (rojo).

Asumiendo que la parte anisótropa de la interacción hiperfina (T) se puede describir como puramente dipolar, las distancias entre los protones $^1\text{H}_\text{A}$ y $^1\text{H}_\text{B}$ y el Cu^{2+} pueden ser estimadas según la ecuación [46]:

$$T = \frac{\mu_0}{4\pi} g_e g_n \beta_e \beta_n \frac{1}{r^3}$$

Las distancias resultantes son $2,6$ Å para el $^1\text{H}_\text{A}$ más cercano y $3,4$ Å para el $^1\text{H}_\text{B}$ más lejano al Cu^{2+} , que pueden provenir de hidrógenos en una misma molécula de C_3H_8 o de dos moléculas diferentes interaccionando con el mismo átomo de Cu^{2+} .

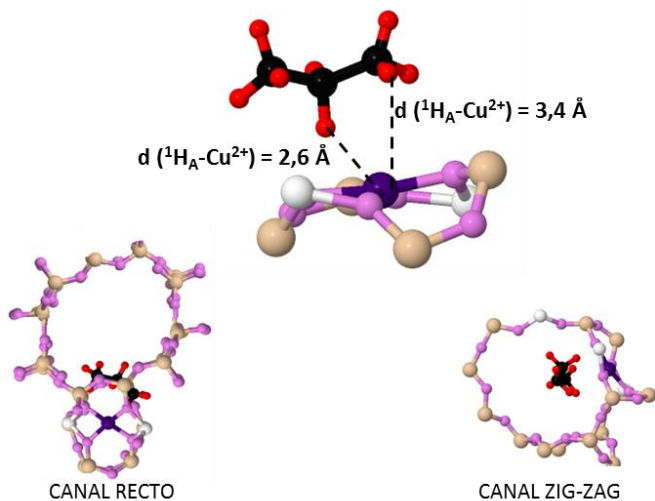


Figura 5.17. Representación de una molécula de C_3H_8 en los canales de la zeolita Cu-ZSM-5 cerca de un Cu^{2+} situado en un anillo 6R (sitio β , ver Cap.4.1). Los átomos de Si, Al, O, Cu, C y H están representados por esferas de color marrón, blanco, violeta, azul añil, negro y rojo, respectivamente.

Estas distancias coinciden con las distancias $Cu^{2+}-^1H$ de la representación de la Figura 5.17, donde una molécula de propano se encuentra cerca del Cu^{2+} en un anillo 6R, posición escogida en base a que el metal divalente tiende generalmente a situarse en los anillos 6R de las Cu-zeolitas [21, 22, 37, 38, 47-49]. De esta manera, es muy probable que los dos 1H detectados por HYSORE se encuentren en la misma molécula de C_3H_8 , pero enlazados con átomos de C diferentes (ver Figura 5.17). Las distancias observadas indican que la molécula de propano en los canales de 10 TO_4 de la estructura MFI (ver Cap.4.1) utilizada como modelo en la Figura 5.17 (con estructura muy similar a la zeolita Cu-TNU-9 en estudio), se encuentra desplazada ligeramente del centro de los canales interactuando de alguna manera con el Cu^{2+} , o con algún oxígeno cercano al catión. Sin embargo, para determinar la naturaleza de esta interacción es necesario continuar el estudio realizando cálculos teóricos.

5.4.3 FTIR *in situ*

La Figura 5.18 muestra los espectros de IR medidos a temperatura ambiente de los tres catalizadores Cu-TNU-9, Cu-ITQ-2 y Cu-Y después de haber sido tratados a 350 °C en presencia de la mezcla C₃H₈/O₂. Después de la oxidación de propano, el espectro de la zeolita Cu-TNU-9 (ver Figura 5.18.a) presenta bandas muy intensas en la región entre 1750 – 1450 cm⁻¹, también presentes en el espectro de la Cu-ITQ-2 (Figura 5.18.b) aunque en menor intensidad, y prácticamente ausentes para la Cu-Y (Figura 5.18.c). Las bandas a 1580 y 1480 cm⁻¹ son características de las vibraciones simétricas y antisimétricas, respectivamente, de la tensión de enlace del grupo COO⁻ (ν_sCOO⁻ y ν_{as}COO⁻) [50], y las bandas menos intensas a 1750 y 1690 cm⁻¹ pueden ser originadas por formaldehído unido a grupos –OH (1750 cm⁻¹) [50, 51] o interaccionando con Cu⁺ (1690 cm⁻¹) [52].

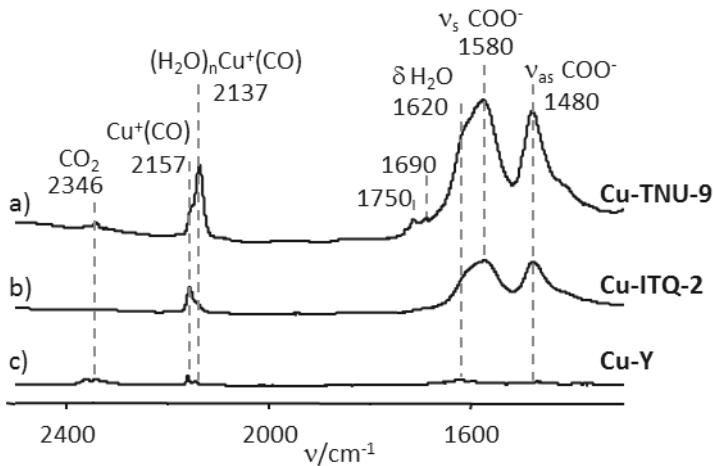


Figura 5.18. Espectros de IR de las zeolitas Cu-TNU-9 (a), Cu-ITQ-2 (b) y Cu-Y (c) medidos a 25 °C después de calentar en presencia de C₃H₈ y O₂ a 350 °C durante 30 min.

La presencia de los grupos COO⁻ y –CHO apunta a que la oxidación catalítica de propano tiene lugar a través de la formación de acetatos/formatos y otros compuestos oxigenados como el formaldehído. Además, los espectros de IR muestran también bandas a 2157 cm⁻¹ del aducto Cu⁺(CO) [30, 53], a 2346 cm⁻¹ de

CO₂ y a 1620 cm⁻¹ de H₂O. La presencia de CO, CO₂ y H₂O indica que se ha producido la reacción de oxidación de propano.

El espectro de IR obtenido para la zeolita Cu-TNU-9 (ver Figura 5.18.a) muestra además una banda a 2137 cm⁻¹ asignada al aducto Cu⁺(CO) coordinado por moléculas de agua (H₂O)_nCu⁺(CO), que hacen disminuir ligeramente la frecuencia de vibración del enlace CO por sus propiedades dadoras de electrones [54]. La observación de especies de cobre hidratadas tras la reacción de oxidación de propano para el catalizador Cu-TNU-9, está de acuerdo con los resultados encontrados por EPR donde se observan especies tipo [Cu(H₂O)_{6-y}(O₂)_y]²⁺ después de la reacción (ver Figura 5.8.f y Tabla 5.3).

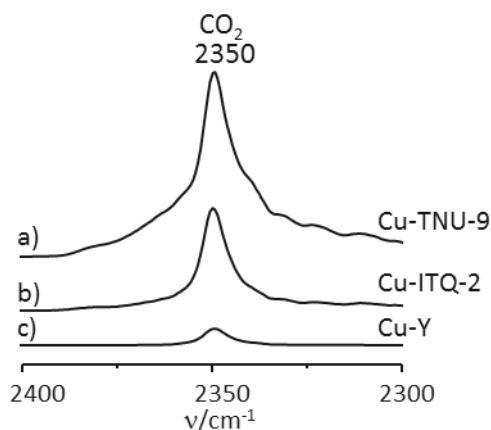


Figura 5.19. Espectros de IR medidos a -20 °C del CO₂ producido en la reacción de oxidación de propano a 350 °C en las zeolitas Cu-TNU-9 (a), Cu-ITQ-2 (b) y Cu-Y (c).

Finalmente, en la Figura 5.19 se muestran los espectros de IR de las Cu-zeolitas sometidas al mismo tratamiento (calentadas a 350 °C en presencia de la mezcla de C₃H₈/O₂), pero enfriando la celda de IR a -20 °C para adsorber los productos gaseosos de la reacción de oxidación de propano. Este experimento se realiza para comprobar si la cantidad de CO₂ (producto final) formado en las condiciones de reacción utilizadas en los experimentos de IR *in situ*, concuerda con los resultados de los ensayos catalíticos recogidos en la Tabla 5.2. Como se puede observar, los

espectros de IR de la Figura 5.19 muestran que la intensidad la banda de CO_2 a 2350 cm^{-1} es muy débil para la zeolita Cu-Y, mientras que es intensa para el catalizador Cu-TNU-9, e intermedia para la Cu-ITQ-2. Consecuentemente, la actividad en la oxidación de propano en estas condiciones está de acuerdo con las conversiones de propano obtenidas en los ensayos catalíticos. Por tanto, por comparación de las Figura 5.18 y Figura 5.19, la intensidad de las bandas de acetatos y formatos (1580 y 1480 cm^{-1}) está directamente relacionada con la producción de CO_2 y con la actividad catalítica de las zeolitas en estudio.

5.4.4 Conclusiones

Las conclusiones principales de este apartado son:

- Las tres zeolitas Cu-TNU-9, Cu-ITQ-2 y Cu-Y elegidas para el estudio de la reacción C_3H_8 -SCR-NOx presentan actividades catalíticas muy distintas tanto en la reacción C_3H_8 -SCR-NOx como en la reacción de oxidación de propano. De esta manera, a una temperatura intermedia de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ la actividad catalítica sigue la tendencia: $\text{Cu-TNU-9} > \text{Cu-ITQ-2} > \text{Cu-Y}$.
- El estudio por las técnicas avanzadas *in situ* de EPR de onda continua y pulsado (HYSCORE), ha permitido detectar la interacción producida entre el Cu^{2+} accesible en la zeolita Cu-TNU-9 y el propano. La naturaleza de esta interacción necesita de un estudio más profundo, pero estos resultados evidencian que la formación de una especie activada del hidrocarburo (HC^*) es el paso determinante en el transcurso de las reacciones de oxidación de propano y C_3H_8 -SCR-NOx.

Dado que una interacción Cu^{2+} -- C_3H_8 es necesaria para el transcurso de la reacción, el catalizador Cu-Y no es activo puesto que el Cu^{2+} , situado mayoritariamente en el SI o SI', no es accesible a las moléculas de propano, que no pueden difundir a través de los anillos 6R de la caja sodalita para interactuar con el Cu^{2+} .

- La cuantificación de los espectros de EPR *in situ* sugiere que la reducibilidad del Cu^{2+} a Cu^+ en las condiciones de la reacción de oxidación de propano depende de la accesibilidad del propano al metal divalente.
- Los resultados de IR *in situ* indican la formación de acetatos y formatos adsorbidos en la superficie del catalizador mayoritariamente en la zeolita Cu-TNU-9 más activa, lo que sugiere que son intermedios de reacción.

5.5 Estudios *in situ* de la reacción C_3H_8 -SCR-NOx con Cu-zeolitas

Finalmente se procedió al estudio de la reacción C_3H_8 -SCR-NOx en condiciones *in situ*, es decir, en presencia de NO además de C_3H_8 y O_2 , utilizando las técnicas de EPR y RMN. Para ello se han elegido los catalizadores Cu-TNU-9 y Cu-Y, que muestran actividades más distintas según los ensayos catalíticos (ver Figura 5.5). Mientras que el EPR permite el estudio de los centros metálicos de Cu^{2+} aislado, por RMN se detectan las especies de carbono y/o nitrogenadas adsorbidas en el catalizador o formadas en el transcurso de la reacción.

5.5.1 EPR *in situ*

En la Figura 5.20 se muestran los espectros de EPR medidos a $-170\text{ }^\circ\text{C}$ de la zeolita Cu-TNU-9 en presencia de los distintos gases reactivos y en la Tabla 5.7 se resumen los parámetros de EPR de las señales observadas en los espectros. Tras la adsorción de NO (ver Figura 5.20.b) se observa la señal **M** característica de los complejos Cu^+ -NO [55-60], confirmando de nuevo la presencia de cobre monovalente en la zeolita deshidratada. Cuando se adsorbe la mezcla reactiva ($2\text{C}_3\text{H}_8/1,2\text{NO}/6\text{O}_2/\text{Cu}$) el espectro de EPR (Figura 5.20.d) presenta dos señales **C** y **N** de intensidad similar. La señal **C** la hemos asignado en el apartado anterior (Cap.5.4.2) al Cu^{2+} interaccionando con propano; mientras que la señal **N** se forma también tras la co-adsorción de NO y O_2 (ver Figura 5.20.c) y la hemos asignado a complejos tipo Cu^{2+} - NO_x^- tal y como se discute en el Cap.4.5. [61-65]. El espectro registrado después de

calentar a 350 °C en presencia de la mezcla reactiva (ver Figura 5.20.e) experimenta una disminución muy importante en la intensidad, detectándose dos señales muy débiles de Cu²⁺ interaccionando con algún compuesto de carbono (señal **C**) y con moléculas de H₂O formadas en el transcurso de la reacción (señal **D'**) [17, 41]. Además, aparece una señal a 2,002 de residuos carbonosos [65]. Finalmente, la evacuación posterior a 25 °C (ver Figura 5.20.f) da un espectro similar al de la zeolita deshidratada con una intensidad mucho menor, formado por una señal muy débil de Cu²⁺ en coordinación de pirámide de base cuadrada con los oxígenos de red (señal **A**). Estos resultados indican que la reacción HC-SCR-NOx está acompañada por la reducción del Cu²⁺ a Cu⁺.

Tabla 5.7. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR medidos a -170 °C en la Figura 5.20 de la zeolita Cu-TNU-9 deshidratada a 500 °C y tras la adsorción de los gases indicados.

Tratamiento	Señal	Parámetros de EPR			Especies de Cu ²⁺
		A _{II} /G	g _{II}	g _⊥	
Deshidratado	A	163	2,303	2,058	Cu ²⁺ _{piram-cuadrada}
	B	171	2,282	-	Cu ²⁺ _{planocuadrado}
1,2NO/Cu		A _{iso} /G	g _{iso}		
	M	182	1,991		Cu ⁺ -NO
1,5NO ₂ /Cu	N	171	2,291	-	Cu ²⁺ -NO _x ⁻
2C ₃ H ₈ /1,2NO/6O ₂ /Cu	N	171	2,291	-	Cu ²⁺ -NO _x ⁻
	C	155	2,318	2,048	Cu ²⁺ -C ₃ H ₈
2C ₃ H ₈ /1,2NO/6O ₂ /Cu Tr=350 °C	D'	117	2,378	2,048	Cu ²⁺ -H ₂ O
	C'	156	2,325	-	Cu ²⁺ -C _x H _y O _z

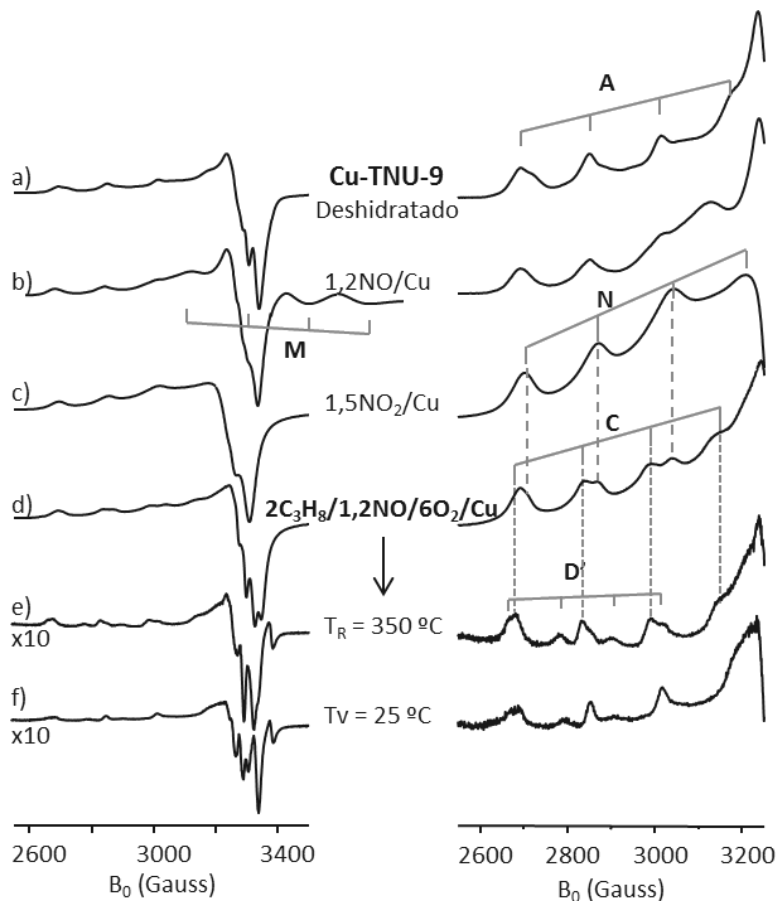


Figura 5.20. Espectros normalizados de EPR medidos a $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la zeolita Cu-TNU-9 deshidratada a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), tras la adsorción de $1,2\text{NO}/\text{Cu}$ (1,2 moléculas de NO por átomo de cobre) (b); de $1,5\text{NO}/0,75\text{O}_2/\text{Cu}$ (c); de $2\text{C}_3\text{H}_8/1,2\text{NO}/6\text{O}_2/\text{Cu}$ (d), calentar seguidamente a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min. (e) y evacuar posteriormente a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (f).

Los espectros de EPR obtenidos en condiciones similares de la zeolita Cu-Y se muestran en la Figura 5.21 y los parámetros de EPR se resumen en la Tabla 5.8. Al igual que lo observado para la zeolita Cu-TNU-9, tras la adsorción de NO se observa la señal **M** de los complejos Cu^+-NO aunque con menor intensidad (ver Figura 5.21.b). Cuando se adsorbe la mezcla de reacción (Figura 5.21.c) se observa la señal **N** de los complejos $\text{Cu}^{2+}-\text{NO}_x^-$, así como la señal **F** del Cu^{2+} en el SI o SI', pero no se

observa interacción con el propano, tal y como era de esperar según los resultados presentados en el apartado anterior (Cap. 5.4.2). El espectro medido *in situ* después de calentar a 350 °C la zeolita Cu-Y con la mezcla de reacción, condiciones en las que la zeolita Cu-Y presenta muy baja conversión, se muestra en la Figura 5.21.d. El espectro es muy similar tanto en forma como en intensidad, al de la muestra deshidratada, aunque ensanchado por la presencia de O₂.

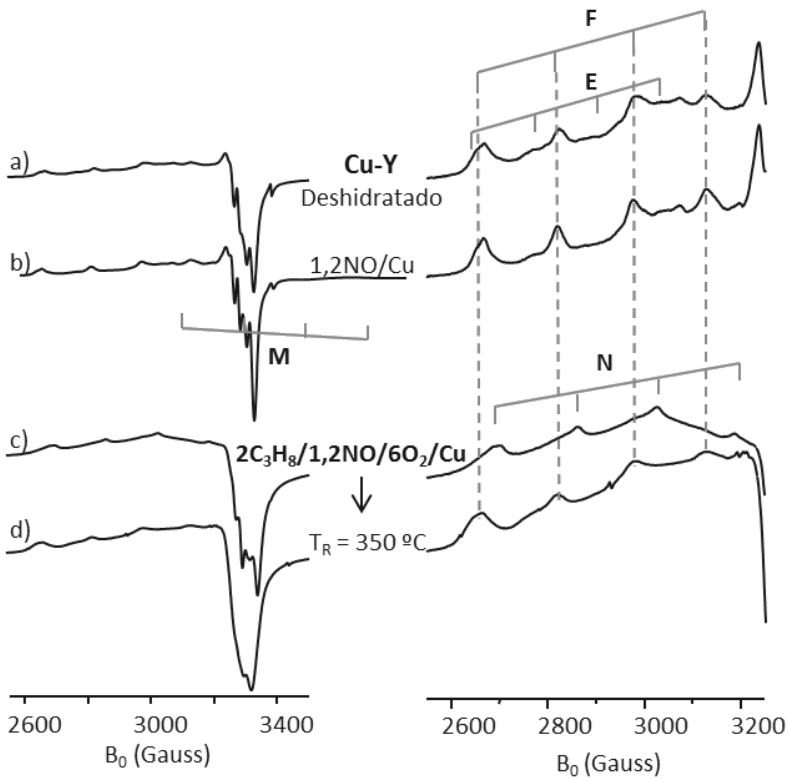


Figura 5.21. Espectros normalizados de EPR medidos a -170 °C de la zeolita Cu-Y deshidratada a 500 °C (a), tras la adsorción de 1,2NO/Cu (1,2 moléculas de NO por átomo de cobre) (b); y de 2C₃H₈/1,2NO/6O₂/Cu (c) y calentar seguidamente a 350 °C durante 30 min (d).

Tabla 5.8. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR medidos a -170 °C en la Figura 5.21 de la zeolita Cu-Y deshidratada a 500 °C y tras la adsorción de los gases indicados.

Tratamiento	Señal	Parámetros de EPR			Especies de Cu ²⁺
		A _{II} /G	g _{II}	g _⊥	
Deshidratado	E	127	2,380	2,060	SII/SI'
	F	157	2,330	-	SI'/SI
1,2NO/Cu		A _{iso} /G	g _{iso}		
	M	182	1,991		Cu ⁺ -NO
2C ₃ H ₈ /1,2NO/8O ₂ /Cu	N	163	2,298	-	Cu ²⁺ -NO _x ⁻
	F	157	2,314	-	SI'/SI
2C ₃ H ₈ /1,2NO/8O ₂ /Cu Tr=350°C	E	127	2,380	2,060	SII/SI'
	F	157	2,330	-	SI'/SI

De la misma manera que ocurría en la oxidación de propano, parece haber una correlación entre la reducibilidad del Cu²⁺ y la actividad catalítica. Para probar si esta relación es así, se amplió el estudio de EPR *in situ* de los catalizadores Cu-TNU-9 y Cu-Y a otras temperaturas de reacción, y se estudiaron también los materiales Cu-ITQ-2 y Cu-ZSM-5 con la mezcla de reacción C₃H₈-SCR-NOx a distintas temperaturas (150 – 450 °C). Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 5.22, que representa la conversión de NO del catalizador según los ensayos catalíticos (ver Figura 5.5) frente a la cantidad de Cu²⁺ reducido en el transcurso de la reacción a la misma temperatura. La cantidad de Cu²⁺ reducido se calcula como la diferencia entre la cantidad de Cu²⁺ detectado por EPR en la zeolita deshidratada y después del tratamiento con la mezcla de reacción en el rango de temperaturas entre 150 – 450 °C, en que la conversión de NO varía entre 10 – 100 %. Como se puede observar, la

cantidad de Cu^{2+} reducido es directamente proporcional a la conversión de NO, lo que sugiere que el Cu^{2+} aislado en las Cu-zeolitas es el centro activo en la reacción SCR-NOx, tanto con propano como con amoníaco (ver Cap.4.5.6) como reductores, que se reduce en el transcurso de la misma. Además en este caso, se puede decir que la reducibilidad del Cu^{2+} es mayor cuanto mayor es la accesibilidad del mismo al hidrocarburo.

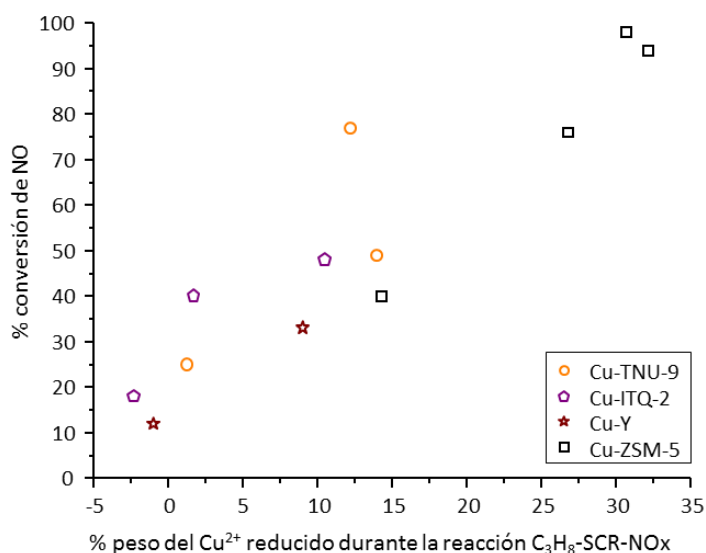


Figura 5.22. Relación entre la cantidad de Cu^{2+} reducido en el transcurso de la reacción C_3H_8 -SCR-NOx según los resultados de EPR y la conversión de NO para los catalizadores indicados.

Los resultados de EPR presentados en este capítulo ponen de manifiesto que la interacción Cu^{2+} - C_3H_8 juega un papel clave en la actividad catalítica, ya que la principal diferencia encontrada entre el catalizador Cu-TNU-9 activo en la reacción C_3H_8 -SCR-NOx y el catalizador Cu-Y con una actividad mucho menor, es la inaccesibilidad del C_3H_8 al Cu^{2+} en el último, que además implica un menor grado de reducción del metal divalente en el transcurso de la reacción. Además, se observa la formación de nitritos o nitratos $\text{Cu}^{2+}\text{NO}_x^-$ en las dos zeolitas Cu-Y y Cu-TNU-9 con distinta actividad catalítica en la reacción C_3H_8 -SCR-NOx. Por tanto, según estos

resultados, los mecanismos de reacción que proponen que la etapa determinante en la reacción es la formación de NO_2 o NO_x^- quedarían descartados (ver Cap.1.3.2.2).

5.5.2 RMN *in situ*

La Figura 5.23 muestra en detalle la región a campo alto de los espectros de RMN de ^{13}C medidos a 25 °C de la zeolita Cu-TNU-9 (Figura 5.23.a-e) y Cu-Y (Figura 5.23.a'-e') tras la adsorción de la mezcla reactiva ($2^{13}\text{C}_3\text{H}_8/1,2^{15}\text{NO}/1\text{O}_2/\text{Cu}$) y posterior tratamiento a temperaturas crecientes de reacción entre $T_r = 150 - 450$ °C. Para ello se utiliza propano $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$ marcado isotópicamente al 99 % en los tres carbonos.

A temperatura ambiente, el espectro de la zeolita Cu-TNU-9 con la mezcla de reacción presenta una señal muy ancha ($\Delta H_{1/2} = 340$ Hz) centrada en $\delta^{13}\text{C} = 15,3$ ppm de $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$ [66, 67] adsorbido en la superficie del material (ver Figura 5.23.a). Además, superpuestos a la señal ancha se pueden distinguir un doblete a $\delta^{13}\text{C} = 13,4$ ppm ($J_{\text{C-C}} = 33,5$ Hz) y un triplete a $\delta^{13}\text{C} = 15,0$ ppm ($J_{\text{C-C}} = 32,4$ Hz) debidos a los carbonos terminal y central del propano en estado gaseoso, respectivamente. Cuando se calienta la muestra a 150 °C (Figura 5.23.b), se produce un estrechamiento ($\Delta H_{1/2} = 130$ Hz) y un desplazamiento a $\delta^{13}\text{C} = 16,4$ ppm de la señal de $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$ adsorbido, disminuyendo la intensidad un 25% y observándose simultáneamente la aparición de una señal a $\delta^{13}\text{C} = 125,2$ ppm de CO_2 (ver Anexo 5.1). La señal se estrecha todavía más ($\Delta H_{1/2} = 40$ Hz) tras el calentamiento de la muestra a 250 °C, manteniendo su anchura después de tratar a 350 °C ($\Delta H_{1/2} = 35$ Hz), pero perdiendo un 25% de intensidad (Figura 5.23.c). Por último, cuando se calienta la zeolita Cu-TNU-9 con la mezcla de reacción a 450 °C (Figura 5.23.e), la señal a $\delta^{13}\text{C} = 16,4$ ppm de $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$ adsorbido prácticamente desaparece.

La disminución de la anchura de línea debe estar relacionada con la reducción progresiva del Cu^{2+} a Cu^+ con la temperatura de reacción, que es máxima a 350 °C según los resultados de EPR, lo que de nuevo indicaría la interacción del $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$ con el Cu^{2+} , que por ser paramagnético produciría el ensanchamiento adicional de la señal en el espectro de RMN de ^{13}C . Además, para descartar que la anchura de la señal a

$\delta^{13}\text{C} = 15,3$ ppm de $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$ adsorbido se deba al confinamiento del hidrocarburo dentro de la estructura tipo TUN, se midió el espectro de RMN de ^{13}C a 25°C del $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$ adsorbido en la zeolita ácida H-TNU-9 (Si/Al = 13) en las mismas condiciones, observándose efectivamente una señal fina ($\Delta H_{1/2} = 25$ Hz), tal y como se muestra en la Figura 5.23.f.

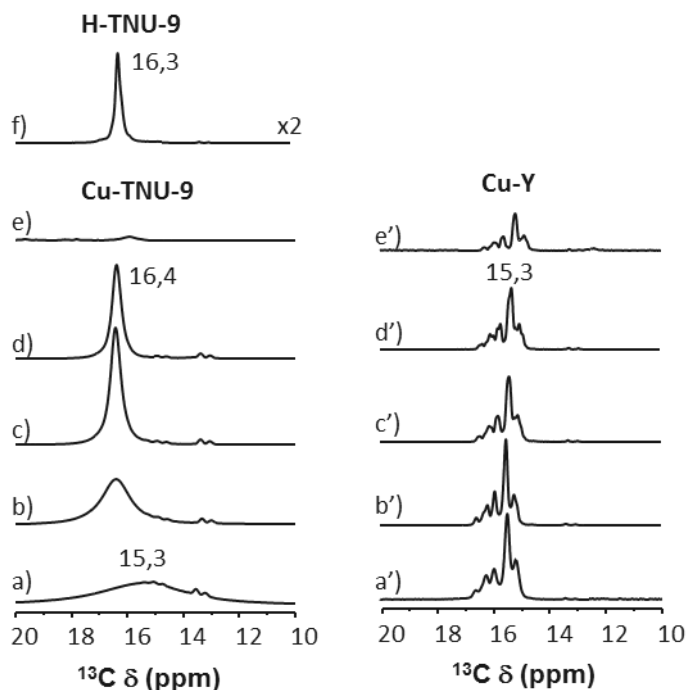


Figura 5.23. Espectros de RMN de ^{13}C de las zeolitas Cu-TNU-9 (a-e) y Cu-Y (a'-e') en presencia de la mezcla reactiva ($2^{13}\text{C}_3\text{H}_8/1,2^{15}\text{NO}/10\text{O}_2/\text{Cu}$) a 25°C (a, a') y tras calentar a 150°C (b, b'), 250°C (c, c'), 350°C (d, d') y 450°C (e, e'). Espectro de RMN de ^{13}C de la zeolitas H-TNU-9 a 25°C en presencia de la mezcla reactiva ($1^{13}\text{C}_3\text{H}_8/0,6^{15}\text{NO}/0,5\text{O}_2/\text{Al}$).

El espectro de la zeolita Cu-Y con la mezcla de reacción ($2\text{C}_3\text{H}_8/1,2\text{NO}/10\text{O}_2/\text{Cu}$) a 25°C (Figura 5.23.a'), presenta una señal de propano centrada en $\delta^{13}\text{C} = 15,4$ ppm considerablemente más estrecha ($\Delta H_{1/2} = 25\text{Hz}$) que la obtenida para la zeolita Cu-TNU-9. La anchura de línea permite incluso observar el acoplamiento escalar $J_{\text{C-C}}$ entre los átomos de ^{13}C enlazados en la molécula de $^{13}\text{CH}_3\text{-}^{13}\text{CH}_3\text{-}^{13}\text{CH}_3$, pero difícil de

determinar ya que aparecen varios dobletes y tripletes solapados entre sí, debido a la no equivalencia de los átomos de ^{13}C en la molécula de propano, lo que indicaría cierta interacción con la superficie de la zeolita Cu-Y. El espectro obtenido tras el tratamiento de la zeolita Cu-Y con la mezcla de reacción a 150 °C (Figura 5.23.b) presenta una disminución de la señal de $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$, apareciendo una señal a $\delta^{13}\text{C} = 125,1$ ppm de CO_2 (ver Anexo 5.2). El calentamiento sucesivo a 250 – 350 °C (Figura 5.23.c'-d') no produce cambios en los espectros, y a $T_r = 450$ °C (Figura 5.23.e') la señal de propano a $\delta^{13}\text{C} = 15,4$ ppm disminuye un 37% respecto a la misma señal detectada a 25 °C.

Cabe destacar que los espectros de las dos zeolitas Cu-TNU-9 y Cu-Y tras el tratamiento a 450 °C presentan dos cuadrupletes a $\delta^{13}\text{C} = 5 - 6$ ppm ($J_{\text{C-H}} \sim 119$ Hz) y a $\delta^{13}\text{C} = 3$ ppm ($J_{\text{C-H}} = 117$ Hz) en el espectro medido sin desacoplamiento de ^1H (ver Anexo 5.1 y Anexo 5.2) de grupos $-\text{CH}_3$ adsorbidos y en estado gaseoso, respectivamente, y que podrían ser debidos a la formación de etano [68]; quintupletes a $\delta^{13}\text{C} = -9$ ppm ($J_{\text{C-H}} = 125$ Hz) y $\delta^{13}\text{C} = -11$ ppm ($J_{\text{C-H}} = 125$ Hz) de metano CH_4 adsorbido y en estado gaseoso, respectivamente [66, 69]; y otra señal a $\delta^{13}\text{C} = 183,2$ ppm de CO . En el espectro de la zeolita Cu-Y se observan además dos señales a $\delta^{13}\text{C} = 24,9$ ppm y $\delta^{13}\text{C} = 179,5$ ppm lo que sugiere la formación de ácido acético.

Según la cuantificación de los espectros de RMN de ^{13}C , la señal de CO_2 observada en el espectro de la zeolita Cu-Y después de calentar a 450 °C es aproximadamente el 65% del formado en la zeolita Cu-TNU-9. Esto indicaría que parte del propano permanece sin reaccionar en la zeolita Cu-Y inactiva, mientras que en la Cu-TNU-9 se consume todo el hidrocarburo en el transcurso de la reacción $\text{C}_3\text{H}_8\text{-SCR-NO}_x$.

La Figura 5.24 y el Anexo 5.3 muestran los espectros de RMN de ^{15}N *in situ* de los mismos experimentos para las zeolitas Cu-TNU-9 y Cu-Y, respectivamente. En los espectros obtenidos con la mezcla gaseosa sin ningún tratamiento térmico (Figura 5.24.a y Anexo 5.3.a) no se observa ninguna señal debido al carácter paramagnético

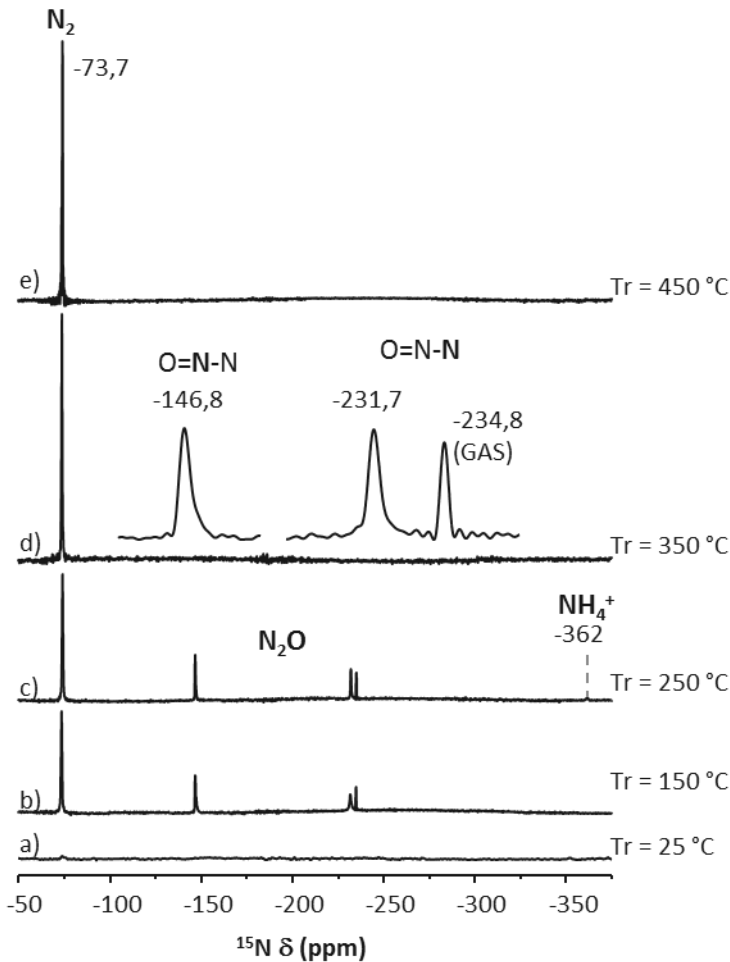


Figura 5.24. Espectros de RMN de ^{15}N de la zeolita Cu-TNU-9 en presencia de la mezcla reactiva ($2^{13}\text{C}_3\text{H}_8/1,2^{15}\text{NO}/1\text{O}_2/\text{Cu}$) a 25 °C (a) y tras calentar a 150 °C (b), 250 °C (c), 350 °C (d) y 450 °C (e).

del ^{15}NO . Pero después de calentar a 150 °C (Figura 5.24.b y Anexo 5.3.b), aparece una señal a $\delta^{15}\text{N} = -73,6$ ppm de N_2 y señales de N_2O a $\delta^{15}\text{N} = -146$ ppm del ^{15}N central (O=N-N), y a $\delta^{15}\text{N} = -231,7$ ppm y $\delta^{15}\text{N} = -234$ ppm del ^{15}N terminal (O=N-N) [70-72] en las dos zeolitas. Cuando se aumenta la temperatura de tratamiento a 250 °C no se aprecian cambios para la zeolita Cu-Y (Anexo 5.3.c), pero sí para la Cu-TNU-9 (Figura 5.24.c) ya que el espectro presenta una señal muy débil a $\delta^{15}\text{N} = -362$ ppm de

iones $^{15}\text{NH}_4^+$ en los centros ácidos Brønsted de la zeolita. La formación de amoníaco ha sido previamente observada por otros autores [73-75]. Finalmente después del calentamiento a 350 °C, los espectros de las dos zeolitas Cu-TNU-9 y Cu-Y (Figura 5.24.d y Anexo 5.3.d) presentan una única señal a $\delta^{15}\text{N} = -73,6$ ppm de N_2 , indicando la descomposición del N_2O a N_2 , manteniéndose sin variaciones tras el tratamiento a 450 °C (Figura 5.24.e).

La cantidad de N_2 formado con las dos zeolitas en la reacción $\text{C}_3\text{H}_8\text{-SCR-NO}_x$ es similar según la cuantificación de los espectros de RMN que se acaban de describir, lo que estaría en contradicción con los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos, que indican una actividad muy baja del catalizador Cu-Y. Esta diferencia se puede explicar por las condiciones dentro de la ampolla de pyrex empleada en el experimento de RMN *in situ*. Debido al pequeño volumen de la ampolla la presión en el interior es de aproximadamente 25 bares, estimada a partir de la cantidad de gases introducida, mientras que la reacción se realiza a presión atmosférica. La alta presión de NO explicaría también la formación de N_2O [76, 77].

Como en los experimentos que acabamos de describir estamos observando fundamentalmente las especies en fase gaseosa, se llevaron a cabo otra serie de experimentos en los que la reacción se lleva a cabo a las temperaturas intermedias de $T_r = 300$ °C – 350 °C (y a presión más cercana a la atmosférica) y se evacúa posteriormente a 25 °C para poder detectar por RMN *in situ* de ^{13}C , ^{15}N y ^1H las especies adsorbidas en la superficie del catalizador y por tanto posibles intermedios de reacción.

Los espectros de RMN de ^{13}C obtenidos después de calentar las zeolitas Cu-TNU-9 y Cu-Y con la mezcla de reacción a 350 °C y evacuar posteriormente a 25 °C, se muestran en las Figura 5.25.a y c, donde se pueden observar numerosas señales anchas de compuestos adsorbidos. Las dos zeolitas presentan señal a $\delta^{13}\text{C} = 19,2$ ppm debida a grupos $-\text{CH}_3$, y a $\delta^{13}\text{C} = -1,8$ ppm y $\delta^{13}\text{C} = 88,8$ ppm que sugieren la formación de metilacetileno ($\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$) [66] o de complejos nitroorgánicos [78];

además de señales entre $\delta^{13}\text{C} = 117 - 150$ ppm de carbonos sp^2 en alquenos o aromáticos y una señal muy ancha a $\delta^{13}\text{C} = 167$ ppm que no aparece en el espectro de polarización cruzada de ^1H a ^{13}C y que podría asignarse a grupos $-\text{C}=\text{N}-$ (imino u oxima) [75].

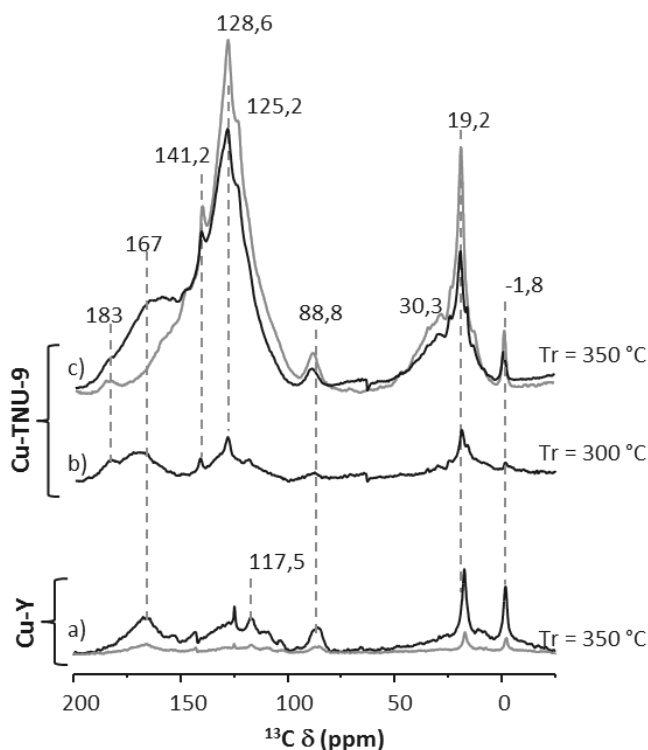


Figura 5.25. Espectros de RMN de ^{13}C (negro) y de RMN de polarización cruzada $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ (gris) medidos a 25 °C tras calentar (y posteriormente evacuar a 25 °C) en presencia de la mezcla reactiva ($2^{13}\text{C}_3\text{H}_8/1,2^{15}\text{NO}/6\text{O}_2/\text{Cu}$) la zeolita Cu-Y a 350 °C (a) y la zeolita Cu-TNU-9 a 300 °C (b) y 350 °C (c).

Pero la principal diferencia entre las zeolitas Cu-TNU-9 y Cu-Y es la presencia de dos señales a $\delta^{13}\text{C} = 30,3$ ppm y $\delta^{13}\text{C} = 183$ ppm en el espectro de la zeolita Cu-TNU-9. La señal a $\delta^{13}\text{C} = 30,3$ ppm puede ser debida a grupos $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ en cadenas largas [78], mientras que la señal a $\delta^{13}\text{C} = 183$ ppm, que no se puede atribuir a CO ya que también se observa en condiciones de polarización cruzada de ^1H a ^{13}C , puede

deberse a grupos amida (-CO-NH₂) [75]. Además la intensidad de las señales a $\delta^{13}\text{C} = 167$ ppm y las que aparecen en el intervalo $\delta^{13}\text{C} = 117 - 150$ ppm es considerablemente mayor para el catalizador Cu-TNU-9. El espectro de RMN de ^{13}C de la zeolita Cu-TNU-9 después de la reacción a 300 °C (ver Figura 5.25.b), temperatura a la cual la conversión de NO es menor (45%) (ver Figura 5.5), presenta señales e intensidades muy similares a las del catalizador Cu-Y (ver Figura 5.25.a). Este resultado sugiere que a menor actividad catalítica menor formación de compuestos con grupos C=C, -C=N y -CO-NH₂ en la superficie de la zeolita.

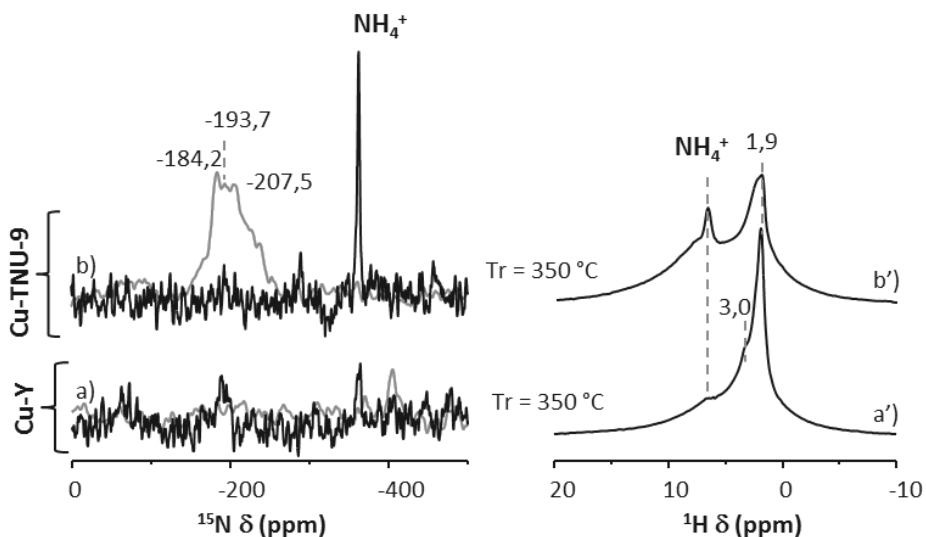


Figura 5.26. Espectros de RMN de ^{15}N (negro) y de RMN de polarización cruzada $^1\text{H} \rightarrow ^{15}\text{N}$ (gris) (a-b), y de RMN de ^1H (a'-b') medidos a 25 °C tras calentar a 350 °C (y posteriormente evacuar a 25 °C) en presencia de la mezcla reactiva ($2^{13}\text{C}_3\text{H}_8/1,2^{15}\text{NO}/6\text{O}_2/\text{Cu}$) las zeolitas Cu-Y (a, a') y Cu-TNU-9 (b, b').

Finalmente en la Figura 5.26 se presentan los espectros de RMN de ^{15}N correspondientes a los espectros de ^{13}C descritos en la Figura 5.25, obtenidos después de evacuar a 25 °C las zeolitas Cu-TNU-9 y Cu-Y calentadas a 350 °C en presencia de la mezcla de reacción. El espectro de la zeolita Cu-TNU-9 (Figura 5.26.b) muestra la señal a $\delta^{15}\text{N} = -363$ ppm que confirma la formación de iones $^{15}\text{NH}_4^+$ como intermedios en el catalizador Cu-TNU-9, que aparece prácticamente al nivel del ruido

en el espectro de la zeolita Cu-Y (Figura 5.26.a). Cabe destacar además, la aparición de señales anchas a $\delta^{15}\text{N} = -184 - -207$ ppm en el espectro de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la zeolita Cu-TNU-9 (ver Figura 5.26.b, en gris), probablemente originadas por la presencia de grupos imino ($-\text{C}=\text{N}-$) [75, 79].

Los espectros de RMN de ^1H de las zeolitas Cu-TNU-9 y Cu-Y después de calentar a $350\text{ }^\circ\text{C}$ con la mezcla de reacción (Figura 5.26.a'-b') presentan una señal a $\delta^1\text{H} = 6,6$ ppm de iones $^{15}\text{NH}_4^+$ en los centros Brønsted de la zeolita Cu-TNU-9 (Figura 5.26.b'), y una señal a $\delta^1\text{H} = 3$ ppm de los protones ácidos en la zeolita Cu-Y (Figura 5.26.a'). Además ambas zeolitas poseen defectos de red, puesto que presentan la señal a $\delta^1\text{H} = 1,9$ ppm característica de grupos silanoles [69].

Según los resultados expuestos en este apartado, la principal diferencia entre las dos zeolitas estudiadas es la formación de NH_4^+ y mayor cantidad de compuestos de carbono adsorbidos en la superficie de la zeolita Cu-TNU-9 más activa en la reacción $\text{C}_3\text{H}_8\text{-SCR-NO}_x$. Sin embargo, es necesario continuar con el estudio ya que no es posible proponer un mecanismo de reacción; así como no se conoce el papel del amoníaco en la reacción, que podría actuar como reductor del NO igual que en el proceso $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$.

5.6 Conclusiones

Los resultados expuestos en este capítulo, proporcionan información relevante para entender el mecanismo de la reacción SCR-NOx utilizando propano como reductor, y acerca de los centros activos de las Cu-zeolitas utilizadas como catalizadores. De esta manera, las conclusiones principales son:

- Las tres zeolitas Cu-TNU-9, Cu-ITQ-2 y Cu-Y elegidas para el estudio de la reacción $\text{C}_3\text{H}_8\text{-SCR-NO}_x$ presentan actividades catalíticas muy distintas a una temperatura intermedia de $350\text{ }^\circ\text{C}$, siguiendo la tendencia: $\text{Cu-TNU-9} > \text{Cu-ITQ-2} > \text{Cu-Y}$. Lo mismo ocurre en la reacción de oxidación de propano.

- El estudio de las zeolitas deshidratadas por IR *in situ* utilizando el CO como molécula sonda y EPR, indica que aproximadamente la mitad del Cu se encuentra formando clústers de CuO, entre 10 – 15 % como Cu²⁺ aislado en posiciones de intercambio y el resto como Cu⁺.
- El estudio por las técnicas avanzadas *in situ* de RMN y EPR de onda continua y pulsado (HYSCORE), ha permitido detectar la interacción producida entre el Cu²⁺ accesible en la zeolita Cu-TNU-9 (activa en la reacción) con el propano. La naturaleza de esta interacción necesita de un estudio más profundo, pero estos resultados evidencian que la formación de una especie activada del hidrocarburo (HC*) es el paso determinante en el transcurso de la reacción C₃H₈-SCR-NOx. Dado que una interacción Cu²⁺--C₃H₈ es necesaria, el catalizador Cu-Y no es activo puesto que el Cu²⁺, situado mayoritariamente en el SI o SI', no es accesible porque las moléculas de propano no pueden difundir a través de los anillos 6R de la caja sodalita para interaccionar con el Cu²⁺.
- La cuantificación de los espectros de EPR *in situ* sugiere que el Cu²⁺ aislado es el centro activo, que se reduce en el transcurso de la reacción C₃H₈-SCR-NOx, y se re-oxida posteriormente en presencia de O₂. Además, parece existir una correlación directa entre la reducibilidad del Cu²⁺ en condiciones de reacción y la accesibilidad de las moléculas de propano al catión divalente.
- Los resultados de EPR *in situ* en presencia de la mezcla de reacción indican la formación de Cu²⁺NO_x⁻ (nitritos o nitratos sobre el Cu²⁺) en ambas zeolitas Cu-Y y Cu-TNU-9 con distinta actividad catalítica en la reacción C₃H₈-SCR-NOx.
- Por RMN *in situ* de ¹⁵N, se observa la formación de NH₃ únicamente en el catalizador activo Cu-TNU-9, lo que podría sugerir que éste es un intermedio de reacción formado en la reducción del NO por el C₃H₈, y que posteriormente actúa como reductor del NO, igual que ocurre en la reacción NH₃-SCR-NOx.

5.7 Bibliografía

- [1] Z. Jiang, L. Kong, Z. Chu, L.J. France, T. Xiao, P.P. Edwards, *Fuel* 96 (2012) 257-263.
- [2] M.N. Taylor, W. Zhou, T. Garcia, B. Solsona, A.F. Carley, C.J. Kiely, S.H. Taylor, *J. Catal.* 285 (2012) 103-114.
- [3] C. Baerlocher., L.B.M. Cusker., D.H. Olson., Atlas of Zeolite Framework Types 6th ed., Elsevier, 2007.
- [4] A. Corma, V. Fornés, J.M. Guil, S. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass, *Microporous Mesoporous Mater.* 38 (2000) 301-309.
- [5] A. Corma, V. Fornes, S.B. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass, *Nature* 396 (1998) 353-356.
- [6] A.M. Prakash, T. Wasowicz, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1985-1993.
- [7] M. Milanese, G. Croce, D. Viterbo, H.O. Pastore, A.J.d.S. Mascarenhas, E.C.d.O. Munsignatti, L. Meda, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 8403-8410.
- [8] T. Wasowicz, A.M. Prakash, L. Kevan, *Microporous Mater.* 12 (1997) 107-116.
- [9] P. Gallezot, Y. Ben Taarit, B. Imelik, *J. Catal.* 26 (1972) 295-302.
- [10] G. Delahay, E. Ayala Villagomez, J.-M. Ducere, D. Berthomieu, A. Goursot, B. Coq, *ChemPhysChem* 3 (2002) 686-692.
- [11] H.A. Habib, R. Basner, R. Brandenburg, U. Armbruster, A. Martin, *ACS Catal.* 4 (2014) 2479-2491.
- [12] A. Sultana, T. Nanba, M. Haneda, M. Sasaki, H. Hamada, *Appl. Catal. B* 101 (2010) 61-67.
- [13] A. Sultana, T. Nanba, M. Sasaki, M. Haneda, K. Suzuki, H. Hamada, *Catal. Today* 164 (2011) 495-499.
- [14] T. Beutel, J. Sárkány, G.D. Lei, J.Y. Yan, W.M.H. Sachtler, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 845-851.
- [15] J. Dědeček, L. Čapek, P. Sazama, Z. Sobalík, B. Wichterlová, *Appl. Catal. A* 391 (2011) 244-253.
- [16] J.H. Kwak, D. Tran, S.D. Burton, J. Szanyi, J.H. Lee, C.H.F. Peden, *J. Catal.* 287 (2012) 203-209.
- [17] M.W. Anderson, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4174-4179.
- [18] S.C. Larsen, A. Aylor, A.T. Bell, J.A. Reimer, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11533-11540.

- [19] S.-K. Park, V. Kurshev, Z. Luan, C. Wee Lee, L. Kevan, *Microporous Mesoporous Mater.* 38 (2000) 255-266.
- [20] J. Xu, J.-S. Yu, S.J. Lee, B.Y. Kim, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1307-1314.
- [21] J.S. Yu, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 7612-7620.
- [22] T. Ichikawa, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 4433-4437.
- [23] H. Yahiro, Y. Ohmori, M. Shiotani, *Microporous Mesoporous Mater.* 83 (2005) 165-171.
- [24] J. Wang, T. Yu, X. Wang, G. Qi, J. Xue, M. Shen, W. Li, *Appl. Catal. B* 127 (2012) 137-147.
- [25] M. Zamadics, X. Chen, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 2652-2657.
- [26] G.T. Palomino, P. Fiscaro, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, C. Lamberti, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4064-4073.
- [27] F.X. Llabrés i Xamena, P. Fiscaro, G. Berlier, A. Zecchina, G.T. Palomino, C. Prestipino, S. Bordiga, E. Giamello, C. Lamberti, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 7036-7044.
- [28] J.Y. Yan, G.D. Lei, W.M.H. Sachtler, H.H. Kung, *J. Catal.* 161 (1996) 43-54.
- [29] H. Chen, M. Matsuoka, J. Zhang, M. Anpo, *J. Catal.* 228 (2004) 75-79.
- [30] G.T. Palomino, S. Bordiga, A. Zecchina, G.L. Marra, C. Lamberti, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8641-8651.
- [31] K. Hadjiivanov, H. Knözinger, A. Milushev, *Catal. Commun.* 3 (2002) 37-44.
- [32] K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov, *Adv. Catal., Academic Press*, 2002, pp. 307-511.
- [33] K. Góra-Marek, A.E. Palomares, A. Glanowska, K. Sadowska, J. Datka, *Microporous Mesoporous Mater.* 162 (2012) 175-180.
- [34] A. Delabie, K. Pierloot, Marijke H. Groothaert, Robert A. Schoonheydt, Luc G. Vanquickenborne, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002 (2002) 515-530.
- [35] D. Berthomieu, J.-M. Ducéré, A. Goursot, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7483-7488.
- [36] D. Berthomieu, J.M. Ducéré, A. Goursot, in: G.G. R. Aiello, F. Testa (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2002, pp. 1899-1906.
- [37] R.A. Schoonheydt, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 129-168.
- [38] J.C. Conesa, J. Soria, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 75 (1979) 406-422.

- [39] K. Pierloot, A. Delabie, M. Groothaert, R. Schoonheydt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 2174-2183.
- [40] P. Kaminski, I. Sobczak, P. Decyk, M. Ziolk, W.J. Roth, B. Campo, M. Daturi, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 2147-2159.
- [41] M. Zamadics, X. Chen, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5488-5491.
- [42] M. Mabilia, R.A. Pearlstein, A.J. Hopfinger, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7960-7968.
- [43] P.J. Carl, D.E.W. Vaughan, D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 7160-7161.
- [44] P.J. Carl, D.E.W. Vaughan, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5428-5437.
- [45] D. Hinderberger, R.P. Piskorski, M. Goenrich, R.K. Thauer, A. Schweiger, J. Harmer, B. Jaun, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3602-3607.
- [46] S. Maurelli, M. Ruzsak, S. Witkowski, P. Pietrzyk, M. Chiesa, Z. Sojka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 10933-10941.
- [47] J. Dědeček, D. Kaucký, B. Wichterlová, *Microporous Mesoporous Mater.* 35-36 (2000) 483-494.
- [48] M.H. Groothaert, K. Lievens, J.A. van Bokhoven, A.A. Battiston, B.M. Weckhuysen, K. Pierloot, R.A. Schoonheydt, in: M.C. E. van Steen, L.H. Callanan (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2004, pp. 2449-2457.
- [49] M.H. Groothaert, K. Pierloot, A. Delabie, R.A. Schoonheydt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 2135-2144.
- [50] E. Kukulska-Zajęc, K. Góra-Marek, J. Datka, *Microporous Mesoporous Mater.* 96 (2006) 216-221.
- [51] K. Góra-Marek, *Microporous Mesoporous Mater.* 145 (2011) 93-97.
- [52] E. Kukulska-Zajęc, J. Datka, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 3471-3475.
- [53] G. Hubner, G. Rauhut, H. Stoll, E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 3112-3121.
- [54] K. Góra-Marek, *Vib. Spectrosc.* 58 (2012) 104-108.
- [55] V. Umamaheswari, M. Hartmann, A. Pöppel, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1537-1546.
- [56] V. Umamaheswari, M. Hartmann, A. Pöppel, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 19723-19731.
- [57] V. Umamaheswari, M. Hartmann, A. Pöppel, *Magn. Reson. Chem.* 43 (2005) S205-S214.

- [58] V. Umamaheswari, M. Hartmann, A. Pöpl, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10842-10848.
- [59] V. Umamaheswari, A. Pöpl, M. Hartmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 223 (2004) 123-128.
- [60] Z. Sojka, M. Che, E. Giamello, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4831-4838.
- [61] A.N. Il'ichev, A.A. Ukharsky, V.A. Matyshak, *Mendeleev Commun.* 6 (1996) 57-59.
- [62] V.A. Matyshak, A.N. Il'ichev, A.A. Ukharsky, V.N. Korchak, *J. Catal.* 171 (1997) 245-254.
- [63] A.V. Kucherov, G.L. Gerlock, H.W. Jen, M. Shelef, *Catal. Today* 27 (1996) 79-84.
- [64] A. Il'ichev, V. Matyshak, V. Korchak, *Kinet. Catal.* 41 (2000) 402-410.
- [65] A.V. Kucherov, J.L. Gerlock, H.W. Jen, M. Shelef, *J. Catal.* 152 (1995) 63-69.
- [66] D. Denney, V.M. Mastikhin, S. Namba, J. Turkevich, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1752-1760.
- [67] A.A. Gabrienko, S.S. Arzumanov, A.V. Toktarev, A.G. Stepanov, *Chem. Phys. Lett.* 496 (2010) 148-151.
- [68] M.V. Luzgin, A.V. Toktarev, V.N. Parmon, A.G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 22867-22873.
- [69] Y.G. Kolyagin, I.I. Ivanova, Y.A. Pirogov, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 35 (2009) 104-112.
- [70] V.M. Mastikhin, S.V. Filimonova, I.L. Mudrakovsky, V.N. Romannikov, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87 (1991) 2247-2252.
- [71] V.M. Mastikhin, I.L. Mudrakovsky, S.V. Filimonova, *Chem. Phys. Lett.* 149 (1988) 175-179.
- [72] S. Hu, T.M. Apple, *J. Catal.* 158 (1996) 199-204.
- [73] V.A. Sadykov, V.V. Lunin, V.A. Matyshak, E.A. Paukshtis, A.Y. Rozovskii, N.N. Bulgakov, J.R.H. Ross, *Kinet. Catal.* 44 (2003) 379-400.
- [74] J. Wu, S. Larsen, *Catal. Lett.* 70 (2000) 43-50.
- [75] J. Wu, S.C. Larsen, *J. Catal.* 182 (1999) 244-256.
- [76] E. Giamello, D. Murphy, G. Magnacca, C. Morterra, Y. Shioya, T. Nomura, M. Anpo, *J. Catal.* 136 (1992) 510-520.
- [77] T. Cheung, S.K. Bhargava, M. Hobday, K. Fogger, *J. Catal.* 158 (1996) 301-310.

- [78] G. Centi, A. Galli, S. Perathoner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 5129-5140.
- [79] M. Witanowski, I. stefaniak, G.A. Webb, in: G.A. Webb (Ed.), *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Academic Press, 1978, pp. 117-244.

6. Conclusiones generales/ General remarks

En esta tesis se ha investigado la reacción de Reducción Catalítica Selectiva de óxidos de nitrógeno (SCR-NOx) utilizando amoníaco (NH₃-SCR-NOx) o propano (C₃H₈-SCR-NOx) como reductores. El conjunto de resultados obtenidos ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

6.1. Estudio de la reacción NH₃-SCR-NOx

La reacción SCR-NOx utilizando NH₃ como reductor se ha investigado empleando catalizadores zeolíticos de Cu con estructura tipo CHA. La combinación de las técnicas de RMN y EPR *in situ*, junto con cálculos teóricos, ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

- El Cu²⁺ en la estructura tipo CHA se sitúa en posiciones de intercambio diferentes en la zeolita SSZ-13 y en el silicoaluminofosfato isoestructural SAPO-34 deshidratados, y depende también del método de preparación. En los materiales preparados por síntesis directa, el Cu²⁺ se sitúa en los anillos 6R en el sitio SII en la zeolita Cu-SSZ-13 deshidratada, mientras que en el Cu-SAPO-34 se sitúa dentro de los dobles anillos D6R en el sitio SI. Además, la distribución del Cu²⁺ en la zeolita Cu-SSZ-13 preparada por intercambio iónico es más heterogénea a la obtenida por síntesis directa.
- La zeolita Cu-SSZ-13 en presencia de NH₃ a 25 °C forma los complejos [Cu(NH₃)₂(O₂)₂]²⁺ y [Cu(NH₃)₅]²⁺ observados por EPR, así como iones amonio NH₄⁺ en los centros ácidos Brønsted detectados por RMN de ¹⁵N y ¹H. Por evacuación a 150 °C solamente es estable el complejo [Cu(NH₃)₂(O₂)₂]²⁺, y se observa la formación de un nuevo compuesto [Cu(NH₃)₂]⁺ por RMN. Sin embargo, a las temperaturas típicas de la reacción NH₃-SCR-NOx entre 250 – 350 °C, el Cu²⁺ está aislado en el SII coordinado a oxígenos de red de la zeolita Cu-SSZ-13, y existen los complejos lineales [Cu(NH₃)(O₂)]⁺ y los iones amonio NH₄⁺ en los centros Brønsted. A temperaturas superiores a 350 °C las especies amónicas descomponen, desorbiéndose todo el NH₃ de la

superficie de la zeolita Cu-SSZ-13 y dejando libres el Cu^+ aislado y los centros ácidos Brønsted.

El material isoestructural Cu-SAPO-34 presenta algunas diferencias, ya que a 250 °C el Cu^{2+} se encuentra mayoritariamente formando los complejos divalentes $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{O}_z)_3]^{2+}$, en lugar de estar coordinado por oxígenos de red como ocurre en la zeolita Cu-SSZ-13. Además el Cu^{2+} en el Cu-SAPO-34 es más difícilmente reducible y no se llegan a observar los complejos Cu^+-NH_3 .

- Los resultados de EPR *in situ* obtenidos tanto a baja temperatura (-170 °C) como a las temperaturas SCR típicas (230 – 250 °C), muestran que el Cu^{2+} en condiciones de reacción se sitúa en los anillos 6R en los dos catalizadores Cu-CHA. En el Cu-SAPO-34 el Cu^{2+} migra del SI dentro de los D6R al anillo 6R (SII) por interacción con NO o H_2O y en presencia de la mezcla reactiva entre 25 – 250 °C, aumentando la movilidad del catión al aumentar la temperatura. Por tanto, se puede concluir que el Cu^{2+} aislado y situado en el anillo 6R es el centro activo en los catalizadores Cu-CHA que además, según los estudios cuantitativos de EPR, se reduce en el transcurso de la reacción y se reoxida en presencia de O_2 en condiciones SCR.
- Los resultados de EPR y RMN *in situ* indican que en el Cu-SAPO-34 y Cu-SSZ-13 en condiciones de reacción no se forman ninguno de los complejos $\text{Cu}-\text{NH}_3$ observados en presencia de sólo NH_3 , en contra de los mecanismos propuestos en la literatura, que afirman que los complejos $\text{Cu}-\text{NH}_3$ son intermedios en la formación de los nitritos o nitratos. Los estudios de RMN de ^{15}N permiten concluir que los iones NH_4^+ en los centros ácidos Brønsted se consumen en el transcurso de la reacción, y por tanto juegan un papel fundamental en el proceso SCR.
- En presencia de la mezcla reactiva en el intervalo de temperaturas entre 25 – 170 °C se forma el nitrato amónico adsorbido en el Cu ($\text{Cu}-\text{O}-\text{NO}_2-\text{NH}_4$) y NO_2 adsorbido en el Cu-SAPO-34 y Cu-SSZ-13, según resultados de RMN *in situ*. A 250 °C, coincidiendo con el aumento en la actividad del Cu-SAPO-34

en la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ según los ensayos catalíticos, el $\text{Cu-NO}_3\text{NH}_4$ reacciona con NO dando los productos de reacción N_2 y H_2O , así como NO_2 . También a $250\text{ }^\circ\text{C}$ el NO_2 adsorbido reacciona con NH_3 o con NH_4^+ en los centros ácidos Brønsted, para dar N_2 y H_2O y el nitrato amónico que descompone a la misma temperatura.

Además, los resultados de EPR *in situ* en condiciones de reacción apuntan a la formación de nitritos o nitratos en el Cu^{2+} ($\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_x^-$), que también empiezan a reaccionar a $250\text{ }^\circ\text{C}$.

- Finalmente, los resultados de RMN *in situ* han permitido detectar el complejo $\text{Cu}^+\text{-NO}^+$ formado por reacción del NO con Cu^{2+} . Sin embargo, en contra del mecanismo propuesto, no se observa que en presencia de H_2O forme HNO_2 , o en presencia de H_2O y NH_3 de lugar a NH_4NO_2 . Por el contrario, a partir del Cu^+NO^+ se observa la formación de HNO_3 en presencia de $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, y la formación de NH_4NO_3 en presencia de H_2O y NH_3 . Por tanto y en concordancia, el complejo $\text{Cu}^+\text{-NO}^+$ no se observa en condiciones de reacción, ya que reacciona a $25\text{ }^\circ\text{C}$ para formar el intermedio $\text{Cu-NO}_3\text{NH}_4$ que descompone a $T \geq 250\text{ }^\circ\text{C}$ a N_2 y H_2O .

Además se estudiaron las zeolitas Cu-SSZ-13 y Cu-ZSM-5 tratadas hidrotérmicamente (H), con el fin de encontrar el origen de la desactivación producida en la zeolita MFI en la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$. Combinando diversas técnicas de caracterización, además del EPR y RMN *in situ* se han llegado a las siguientes conclusiones:

- La desactivación del catalizador Cu-ZSM-5-H en la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ se produce por un cambio en la coordinación del Cu^{2+} tras el tratamiento hidrotérmal, con un entorno similar al observado en $\text{Cu}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ por lo que se puede asignar a especies tipo $\text{Cu}^{2+}\text{-AlO}_x$ detectables por EPR. Los resultados sugieren que la nueva especie de Cu^{2+} es muy estable y menos reactiva, ya que aunque es accesible a moléculas gaseosas no cambia ni interacciona con ninguno de los reactantes a la temperatura de reacción SCR de $230\text{ }^\circ\text{C}$.

En el catalizador Cu-SSZ-13-H, también se forman especies inactivas de Cu^{2+} de la misma naturaleza que las observadas en el material Cu-ZSM-5-H, pero aproximadamente la mitad del Cu^{2+} mantiene su posición original en el plano de los anillos 6R (en el SII), lo que explica que mantenga la elevada actividad catalítica en la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ tras el tratamiento hidrotermal.

- Los resultados de EPR y RMN *in situ* del catalizador Cu-ZSM-5-H desactivado indican que en condiciones de reacción no se forman los intermedios $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_x^-$ y $\text{Cu-NO}_3\text{NH}_4$. Además, presenta menor número de centros ácidos Brønsted y de menor fortaleza. Por el contrario, en la zeolita Cu-SSZ-13-H la fortaleza de los centros ácidos se mantiene y se forman los complejos $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_x^-$. Este resultado sugiere que los dos intermedios $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_x^-$ y $\text{Cu-NO}_3\text{NH}_4$, así como los centros ácidos Brønsted, son esenciales en la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$.

6.2. Estudio de la reacción $\text{C}_3\text{H}_8\text{-SCR-NO}_x$

La reacción SCR- NO_x utilizando C_3H_8 como reductor se ha investigado empleando los catalizadores zeolíticos Cu-TNU-9, Cu-ITQ-2 y Cu-Y. La combinación de las técnicas de RMN y EPR *in situ*, junto con IR *in situ*, ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

- Las tres zeolitas Cu-TNU-9, Cu-ITQ-2 y Cu-Y elegidas para el estudio de la reacción $\text{C}_3\text{H}_8\text{-SCR-NO}_x$ presentan actividades catalíticas muy distintas a una temperatura intermedia de 350 °C, siguiendo la tendencia: $\text{Cu-TNU-9} > \text{Cu-ITQ-2} > \text{Cu-Y}$.
- El estudio de las zeolitas deshidratadas por IR utilizando el CO como molécula sonda y EPR *in situ*, indica que aproximadamente la mitad del Cu se encuentra formando clústers de CuO, entre el 10 – 15 % como Cu^{2+} aislado en posiciones de intercambio y el resto como Cu^+ .

- El estudio por las técnicas avanzadas *in situ* de EPR de onda continua y pulsado (HYSCORE), ha permitido detectar la interacción producida entre el Cu^{2+} accesible en la zeolita Cu-TNU-9 (activa en la reacción) con el propano. La naturaleza de esta interacción necesita de un estudio más profundo, pero estos resultados evidencian que la formación de una especie activada del hidrocarburo (HC^*) es el paso determinante en el transcurso de la reacción. Dado que una interacción $\text{Cu}^{2+}-\text{C}_3\text{H}_8$ es necesaria, el catalizador Cu-Y no es activo puesto que el Cu^{2+} , situado mayoritariamente en el SI o SI' , no es accesible a las moléculas de propano, que no pueden difundir a través de los anillos 6R de la caja sodalita para interactuar con el Cu^{2+} .
- La cuantificación de los espectros de EPR *in situ* sugiere que el Cu^{2+} aislado es el centro activo, que se reduce en el transcurso de la reacción $\text{C}_3\text{H}_8\text{-SCR-NO}_x$, y se re-oxida posteriormente en presencia de O_2 . Los resultados sugieren que la reducibilidad del Cu^{2+} a Cu^+ en condiciones de reacción depende de la accesibilidad del propano al metal divalente
- Los resultados de EPR *in situ* en condiciones de reacción indican la formación de $\text{Cu}^{2+}\text{NO}_x^-$ (nitritos o nitratos sobre el Cu^{2+}) en las zeolitas Cu-Y y Cu-TNU-9 con distinta actividad catalítica en la reacción $\text{C}_3\text{H}_8\text{-SCR-NO}_x$.
- Por RMN *in situ* de ^{15}N , se observa la formación de NH_3 únicamente en el catalizador activo Cu-TNU-9, lo que podría sugerir que éste es un intermedio de reacción formado en la reducción del NO por el C_3H_8 , y que posteriormente actúa como reductor del NO, igual que ocurre en la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$.

Here, we have investigated the Selective Catalytic Reduction of nitrogen oxides (NO_x-SCR) using ammonia (NH₃-SCR-NO_x) or propane (C₃H₈-SCR-NO_x) as reducing agents. The set of results obtained allowed the following conclusions:

6.1. Study of the NH₃-SCR-NO_x reaction

The NH₃-SCR-NO_x reaction was investigated using Cu zeolites with the CHA-like structure as catalysts. The combination of EPR and NMR *in situ* techniques, together with theoretical calculations, has led to the following conclusions:

- Cu²⁺ in the CHA topology structure is placed at different positions in the dehydrated Cu-SSZ-13 zeolite and the isostructural silicoaluminophosphate Cu-SAPO-34, and also depends on the preparation method. Concerning materials prepared by one-pot synthesis, Cu²⁺ hosted in Cu-SSZ-13 is at the 6R (site SII), and in Cu-SAPO-34 within D6R (site SI). Furthermore, the distribution of Cu²⁺ in the Cu-SSZ-13 zeolite prepared by conventional ion exchange is more heterogeneous than that obtained by one-pot synthesis.
- According to EPR, [Cu(NH₃)₂(O_z)₂]²⁺ and [Cu(NH₃)₅]²⁺ complexes are formed in Cu-SSZ-13 in the presence of NH₃ at 25 °C, and NH₄⁺ on Brønsted acid sites is detected by ¹⁵N and ¹H NMR. After degassing at 150 °C, only [Cu(NH₃)₂(O_z)₂]²⁺ complex is stable, and a new [Cu(NH₃)₂]⁺ species is observed by NMR. However, at typical SCR reaction temperatures between 250 – 350 °C, Cu²⁺ is isolated coordinated to framework oxygens at site SII, and the linear monovalent complex [Cu(NH₃)(O_z)]⁺ and NH₄⁺ on Brønsted centers are observed. Above 350 °C all ammonia is desorbed from the surface of Cu-SSZ-13, remaining free isolated Cu⁺ and Brønsted acid sites. The isostructural Cu-SAPO-34 is somehow different since at 250 °C Cu²⁺ is forming [Cu(NH₃)(O_z)₃]²⁺, rather than being coordinated to framework oxygen as occurs in the Cu-SSZ-13 zeolite. Furthermore Cu²⁺ in Cu-SAPO-34 is more difficult to reduce so that Cu⁺-NH₃ complexes are not observed.

- *In situ* EPR results show that under reaction conditions Cu^{2+} is at the 6R in the two Cu-CHA catalysts. In Cu-SAPO-34 Cu^{2+} migrates from site SI within D6R to site SII (at 6R) by interaction with NO or H_2O , as well as in the presence of the reaction mixture, between 25 – 250 °C, increasing the mobility of the cation with increasing temperature. Therefore, it can be concluded that isolated Cu^{2+} located at the 6R is the active site in Cu-CHA catalysts. Quantitative EPR results indicate that under SCR conditions, Cu^{2+} is reduced to Cu^+ and then reoxidized by the presence of O_2 .
- *In situ* EPR and NMR results indicate that no Cu-NH₃ complexes are formed under reaction conditions in Cu-SAPO-34 and Cu-SSZ-13, which are observed in the presence of only NH₃. This result contrasts with the reaction mechanisms proposed in the literature claiming that Cu-NH₃ complexes are intermediates in the formation of nitrites or nitrates. On the other hand, ¹⁵N NMR results allow concluding that NH_4^+ on Brønsted acid sites is consumed during reaction, and thus play a key role in the SCR process.
- In the presence of the reaction mixture at temperatures between 25 – 170 °C, ammonium nitrate adsorbed on Cu ($\text{Cu-O-NO}_2\text{NH}_4$) and adsorbed NO_2 , detected by *in situ* NMR, are formed in Cu-SAPO-34 and Cu-SSZ-13 catalysts. At 250 °C, when the activity of Cu-SAPO-34 catalyst in the NH₃-SCR-NOx reaction increases, $\text{Cu-NO}_3\text{NH}_4$ reacts with NO to give the reaction products N₂ and H₂O, as well as NO_2 . Also at 250 °C adsorbed NO_2 reacts with NH₃ and/or NH_4^+ to give the ammonium nitrate that decomposes at the same temperature to N₂ and H₂O.
In situ EPR results indicate the formation of nitrite or nitrate on Cu^{2+} ($\text{Cu}^{2+}\text{NO}_x^-$) under reaction conditions, which also reacts at 250 °C.
- Finally, *in situ* NMR experiments have enabled the detection of the Cu^+NO^+ complex formed by reaction of NO with Cu^{2+} . However, against previously proposed mechanisms, it does not form HNO_2 in the presence of H_2O or NH_4NO_2 in the presence of H_2O and NH₃. On the contrary, Cu^+NO^+ reacts with $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ to yield HNO_3 , or with H_2O and NH₃ leading to NH_4NO_3 .

Accordingly, under reaction conditions Cu^+NO^+ is not observed since it reacts already at 25 °C to form the $\text{Cu-NO}_3\text{NH}_4$ intermediate, which further decompose at $T \geq 250$ °C to give N_2 and H_2O .

Hydrothermally treated (H) Cu-SSZ-13 and Cu-ZSM-5 catalysts were investigated in order to find out the source of the deactivation of Cu-ZSM-5-H zeolite in the NH_3 -SCR- NO_x reaction. Combining various characterization techniques, besides *in situ* NMR and EPR, the following conclusions have been reached:

- Deactivation of Cu-ZSM-5-H catalyst in the NH_3 -SCR- NO_x reaction occurs by a change in the coordination of Cu^{2+} after the hydrothermal treatment, becoming similar to $\text{Cu}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and assigned to $\text{Cu}^{2+}\text{-AlO}_x$ EPR active species. The results suggest that this new Cu^{2+} species are very stable and less reactive, which are accessible but does not interact with any of the reactants at the standard SCR reaction temperature of 230 °C. Inactive Cu^{2+} species, similar to that observed in Cu-ZSM-5-H, are also formed in the active Cu-SSZ-13-H zeolite, but about half of the Cu^{2+} remains at the 6R (site SII), explaining its catalytic activity in the reaction.
- EPR and NMR results indicate that in the deactivated Cu-ZSM-5-H, $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_x^-$ and $\text{Cu-NO}_3\text{NH}_4$ intermediates are not formed during reaction. Besides, it owns fewer and weaker Brønsted acid sites than fresh active Cu-ZSM-5. In contrast, in Cu-SSZ-13-H zeolite the strength of acidic centers remains after hydrothermal treatment and $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_x^-$ complexes are formed. These results corroborate that both intermediates $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_x^-$ and $\text{Cu-NO}_3\text{NH}_4$, as well as the presence of Brønsted acid sites, are essential in the NH_3 -SCR- NO_x reaction.

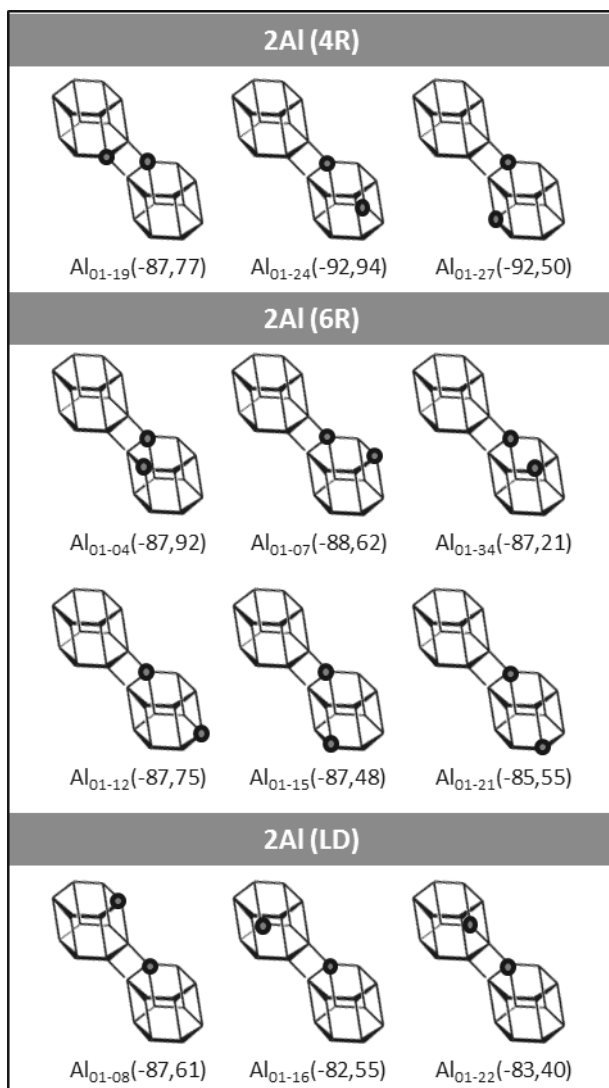
6.2. Study of the C_3H_8 -SCR- NO_x reaction

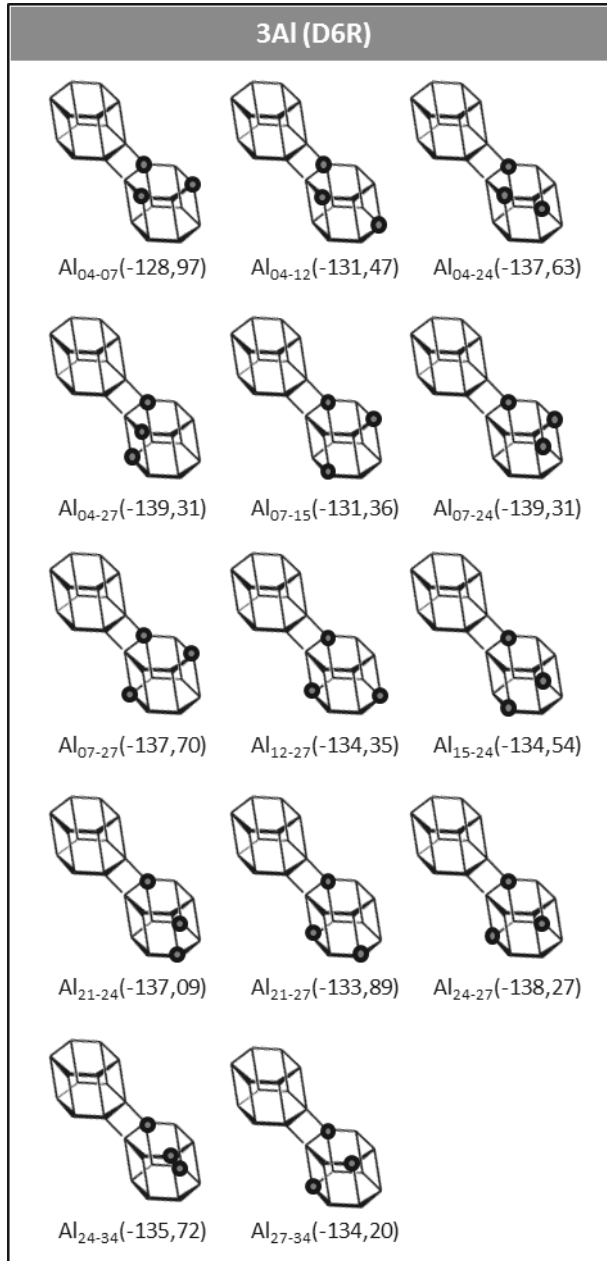
The SCR- NO_x reaction using C_3H_8 as a reductant was investigated using the zeolites Cu-TNU-9, Cu-ITQ-2 and Cu-Y as catalysts. The combination of *in situ* EPR, NMR and IR techniques, has led to the following conclusions:

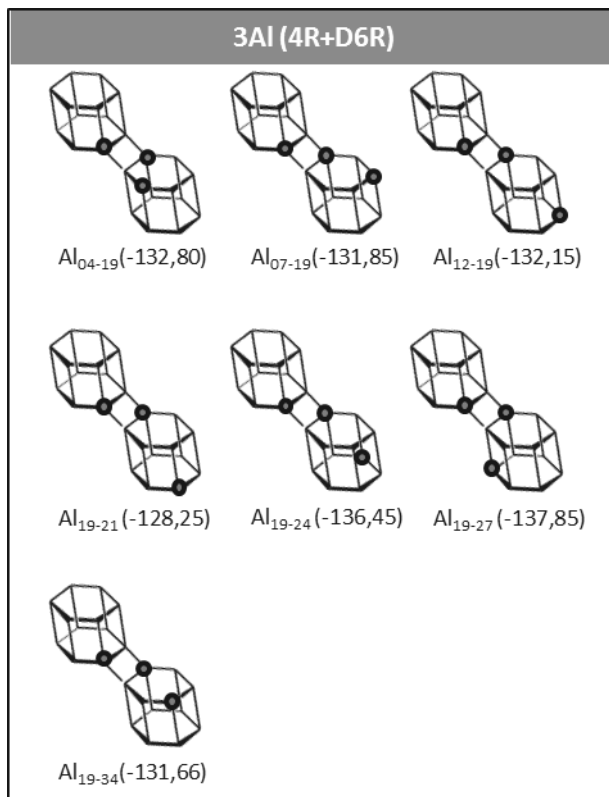
- The three zeolites Cu-TNU-9, Cu-ITQ-2 and Cu-Y show very different catalytic activities in C₃H₈-SCR-NO_x reaction (and also in propane oxidation reaction) at an intermediate temperature of 350 °C, following the trend: Cu-TNU-9 > Cu-ITQ-2 > Cu-Y.
- *In situ* IR and EPR indicate that approximately half of the Cu in the dehydrated Cu-zeolites is forming CuO clusters, between 10 – 15% is as isolated Cu²⁺ on exchange positions and the rest is as Cu⁺.
- *In situ* continuous wave and advanced pulsed EPR (HYSCORE) techniques have allowed proving the interaction of propane with Cu²⁺ in Cu-TNU-9 zeolite (active in reaction). The nature of this interaction requires further study, but these results show that the formation of an activated species of the hydrocarbon (HC*) is a key step for the reaction to occur. Since a Cu²⁺-C₃H₈ interaction is required, Cu-Y is not active because Cu²⁺, located mostly at SI or SI', is not accessible to propane molecules since they cannot diffuse through the 6R of the sodalite cage to interact with the Cu²⁺.
- Quantification of *in situ* EPR spectra suggests that isolated Cu²⁺ is the active site, which is reduced during C₃H₈-SCR-NO_x reaction and subsequently re-oxidized in the presence of O₂. The results suggest that the reducibility of Cu²⁺ to Cu⁺ under reaction conditions depends on the accessibility of the propane to the divalent cation.
- *In situ* EPR results also indicate the formation of Cu²⁺-NO_x⁻ (nitrite or nitrate on Cu²⁺) in the presence of the reaction mixture in both Cu-Y and Cu-TNU-9 zeolites with different catalytic activity in the C₃H₈-SCR-NO_x reaction.
- *In situ* ¹⁵N NMR spectroscopy shows the formation of NH₄⁺ on Brønsted acid sites only in the active Cu-TNU-9, which could suggest that it is an intermediate, formed in the reduction of NO by C₃H₈, that subsequently acts as a reductant of NO, just as in the NH₃-SCR-NO_x reaction.

Anexos

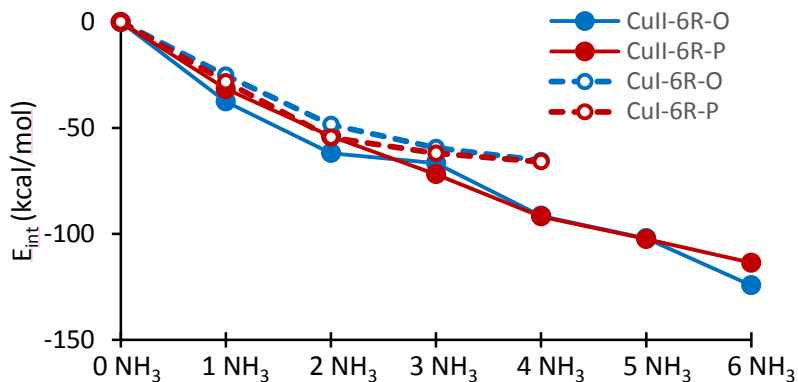
ANEXOS: CAPÍTULO 4



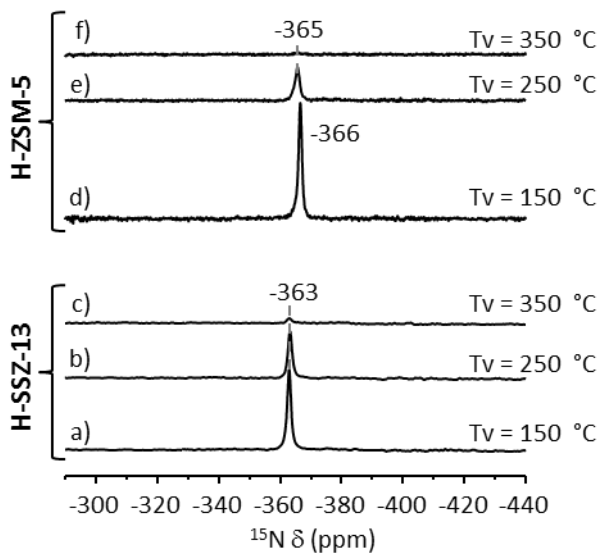




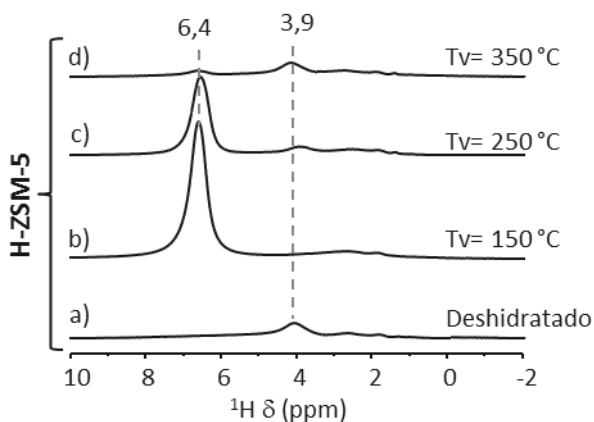
Anexo 4.1. Detalle de la celda unidad de la estructura CHA con las diferentes conformaciones de 2 y 3 Al calculadas por DFT. LD = 2Al a Larga Distancia. Las energías se muestran entre paréntesis en kcal/mol.



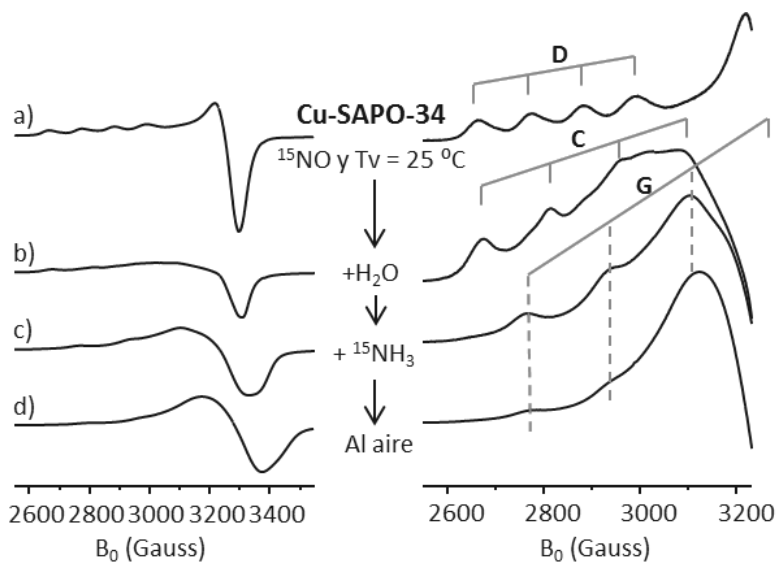
Anexo 4.2. Energías de interacción del NH₃ con el Cu²⁺ y el Cu⁺ calculadas para la zeolita Cu-SSZ-13.



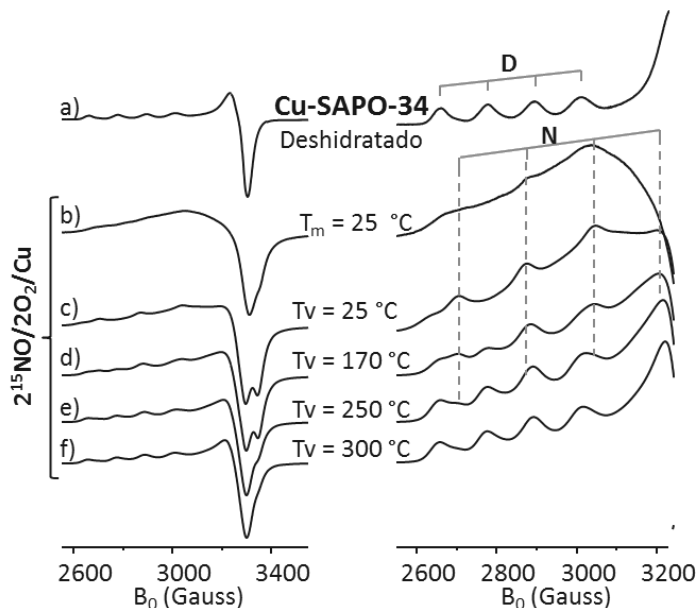
Anexo 4.3. Espectros de RMN de ¹⁵N de las zeolitas H-SSZ-13 (a-c) y H-ZSM-5 (d-f) tras la adsorción de ¹⁵NH₃ y evacuación a 150 °C (a, d), 250 °C (b, e) y 350 °C (c, f).



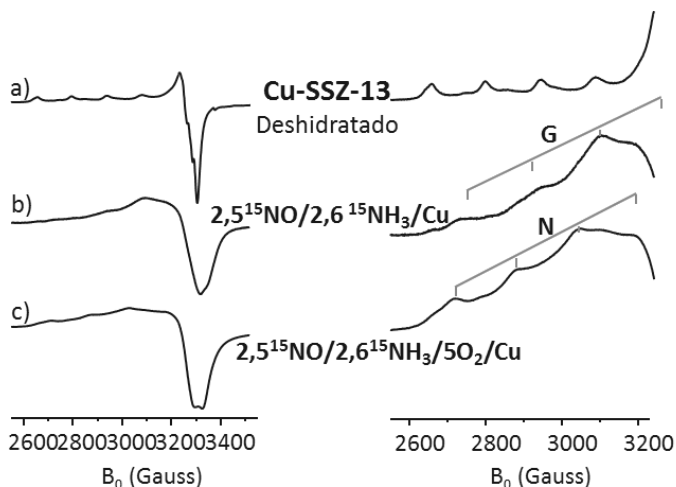
Anexo 4.4. Espectros de RMN de ^1H del material H-ZSM-5 deshidratado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (a), y tras la adsorción de $^{15}\text{NH}_3$ y evacuación a $150\text{ }^\circ\text{C}$ (b), $250\text{ }^\circ\text{C}$ (c) y $350\text{ }^\circ\text{C}$ (d).



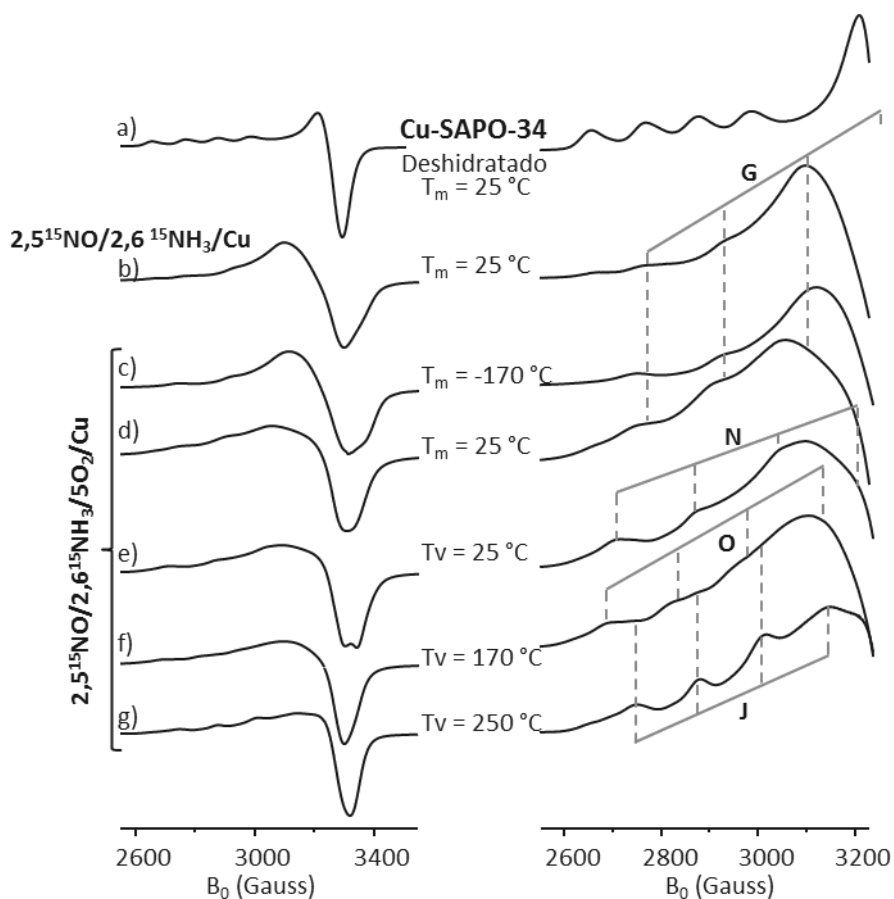
Anexo 4.5. Espectros de EPR medidos a $25\text{ }^\circ\text{C}$ del material Cu-SAPO-34 deshidratado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ y tras la adsorción de ^{15}NO y desgasificación a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (a) y posterior adsorción consecutiva de H_2O (b) y de $^{15}\text{NH}_3$ (c), y finalmente expuesto al aire (d). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.



Anexo 4.6. Espectros de EPR medidos a -170°C del material Cu-SAPO-34 deshidratado a 450°C (a), y tras la adsorción de $2^{15}\text{NO}/2\text{O}_2/\text{Cu}$ (medido a 25°C) (b) y posterior evacuación a 25°C (c), 170°C (d), 250°C (e) y 300°C (f). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.



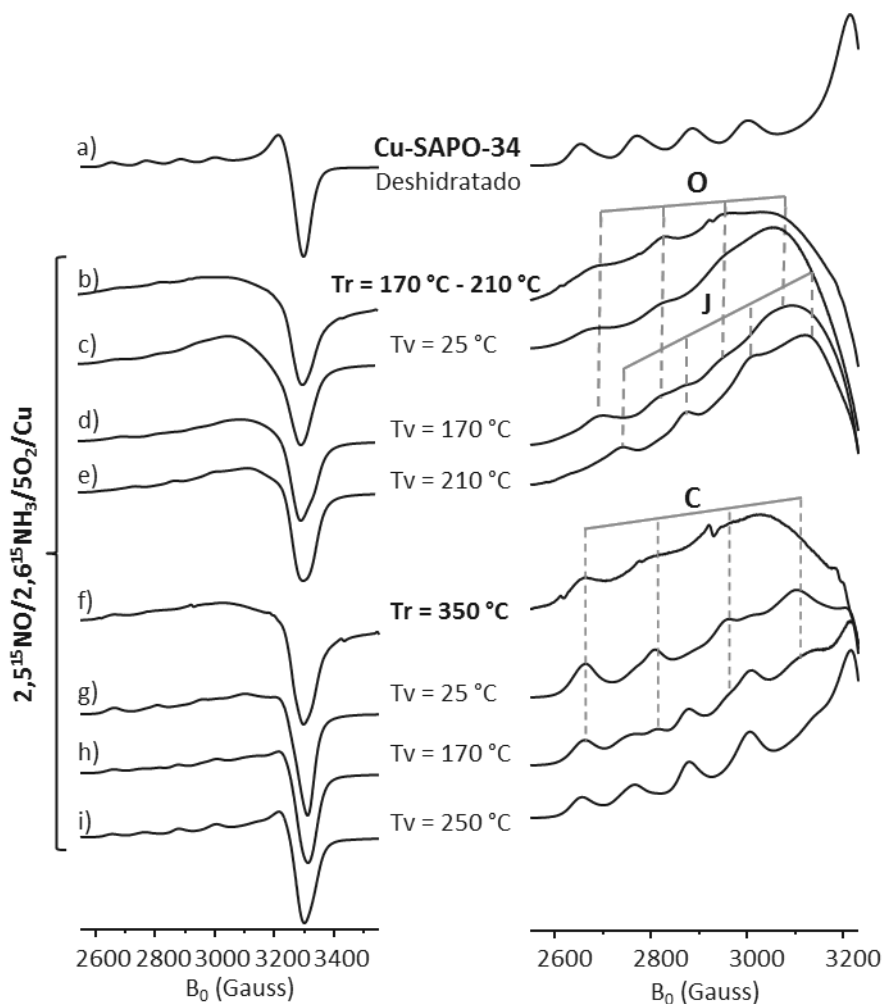
Anexo 4.7. Espectros de EPR medidos a 25°C de la zeolita Cu-SSZ-13 deshidratada a 450°C medido (a), tras la adsorción de la mezcla $2,5^{15}\text{NO}/2,6^{15}\text{NH}_3/\text{Cu}$ (b), y tras la adsorción de la mezcla de reacción $2,5^{15}\text{NO}/2,6^{15}\text{NH}_3/5\text{O}_2/\text{Cu}$ (c).



Anexo 4.8. Espectros de EPR del material Cu-SAPO-34 deshidratado a 450 °C medido a 25 °C (a), y tras la adsorción de la mezcla $2,5^{15}\text{NO}/2,6^{15}\text{NH}_3/\text{Cu}$ medido a 25 °C (b); y tras la adsorción de la mezcla de reacción $2,5^{15}\text{NO}/2,6^{15}\text{NH}_3/5\text{O}_2/\text{Cu}$ medido a -170 °C (c) y 25 °C (d), y evacuación posterior a 25 °C (e), 170 °C (f) y 250 °C (g), medidos a -170 °C. Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

Anexo 4.9. *Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR medidos a -170 °C del Anexo 4.8 del material Cu-SAPO-34 tras la interacción con la mezcla de reacción (^{15}NO , $^{15}\text{NH}_3$ y O_2).*

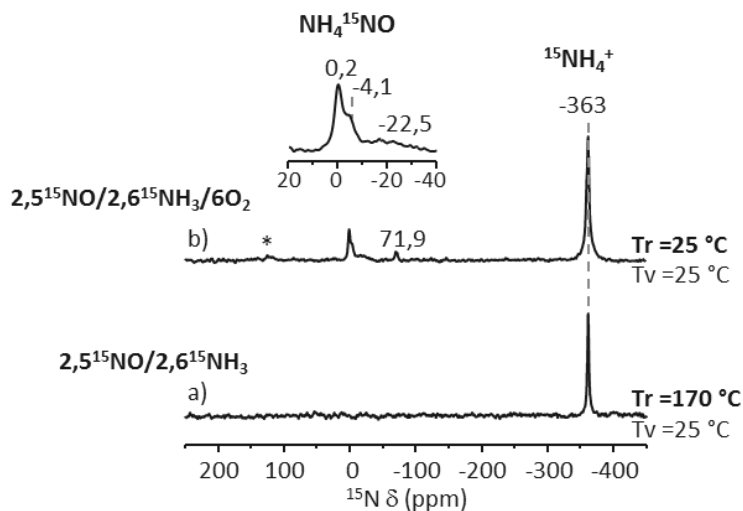
Tratamiento	Señal	Parámetros de EPR			Especie de Cu^{2+}
		$A_{\text{H}}/\text{Gauss}$	g_{H}	g_{\perp}	
Deshidratado	D	117	2,387	2,066	SI
$2\ ^{15}\text{NO}/2,6\ ^{15}\text{NH}_3/5\text{O}_2/\text{Cu}$	G	180	2.240	-	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$
$T_V = 25\ ^\circ\text{C}$	N	164	2.289	2.027	$\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_x^-$
$T_V = 170\ ^\circ\text{C}$	O	130	2.339	2.068	-
	J	130	2.297	2.066	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{O}_2)_3]^{2+}$
$T_V = 250\ ^\circ\text{C}$	J	130	2.297	2.066	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{O}_2)_3]^{2+}$
$T_V = 350\ ^\circ\text{C}$	D	117	2,387	2,066	SI



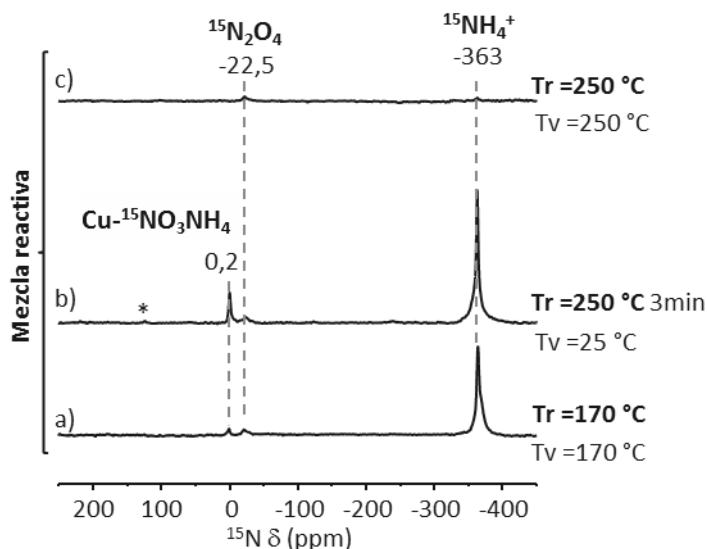
Anexo 4.10. Espectros de EPR medidos a -170 °C del material Cu-SAPO-34 deshidratado a 450 °C (a) y tras adsorber $2,5^{15}\text{NO}/2,6^{15}\text{NH}_3/50_2/\text{Cu}$ y calentar a 170 o 210 °C (b) y evacuar posteriormente a 25 °C (c), 170 °C (d) y 210 °C (e); y tras calentar en la misma mezcla reactiva a 350 °C (f) y evacuar seguidamente a 25 °C (g), 170 °C (h) y 250 °C (i). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

Anexo 4.11. *Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR medidos a -170 °C del Anexo 4.10 del material Cu-SAPO-34 en condiciones in situ (tras calentar en presencia de la mezcla reactiva 2 ¹⁵NO/2,6 ¹⁵NH₃/5O₂/Cu).*

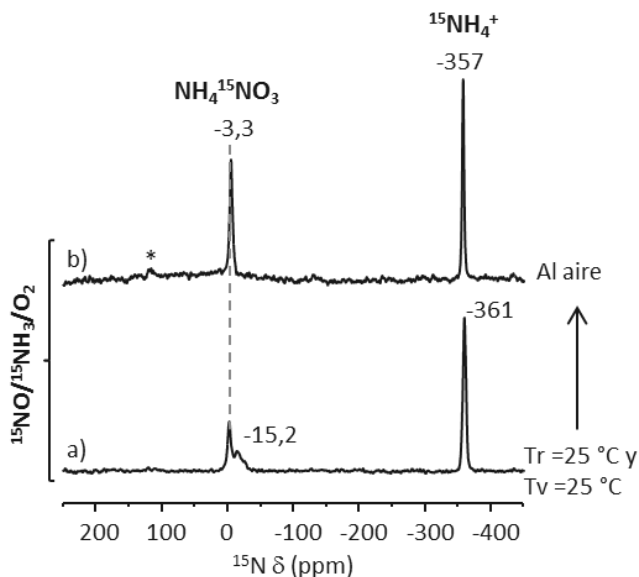
Tratamiento	Señal	Parámetros de EPR			Especie de Cu ²⁺
		A /Gauss	g	g _⊥	
Deshidratado	D	117	2,387	2,066	SI
Tr = 170 °C - 250 °C	O	133	2,333	2.071	-
T _V = 25 °C	O	136	2,329	2.070	-
T _V = 170 °C	O	136	2,329	-	-
	J	132	2.292	2.066	[Cu(NH ₃)(O ₂) ₃] ²⁺
	N	-	-	2.027	Cu ²⁺ -NO _x ⁻
T _V = 210 °C - T _V = 300 °C	J	132	2.292	2.066	[Cu(NH ₃)(O ₂) ₃] ²⁺
	D	117	2,387	2,066	SI
T _V = 350 °C	D	117	2,387	2,066	SI
Tr = 350 °C	C	147	2,342	2.072	SII
T _V = 25 °C - T _V = 250 °C	C	147	2,342	2.059	SII
	D	117	2,387	2,072	SI



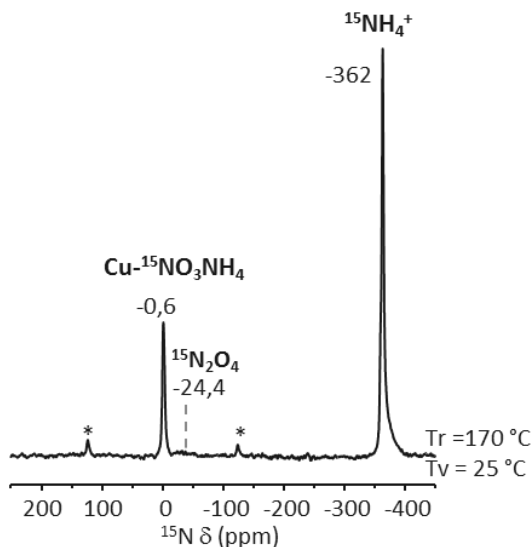
Anexo 4.12. Espectros de RMN de ^{15}N de la zeolita Cu-SAPO-34 deshidratada a 450 °C tras la adsorción de $2,5\ ^{15}\text{NO}/2,6\ ^{15}\text{NH}_3/\text{Cu}$, calentar a 170 °C y evacuar finalmente a 25 °C (a). Espectro tras la adsorción de $2,5\ ^{15}\text{NO}/2,6\ ^{15}\text{NH}_3/5\text{O}_2/\text{Cu}$ en la zeolita Cu-SAPO-34 deshidratada y evacuar seguidamente a 25 °C (b).



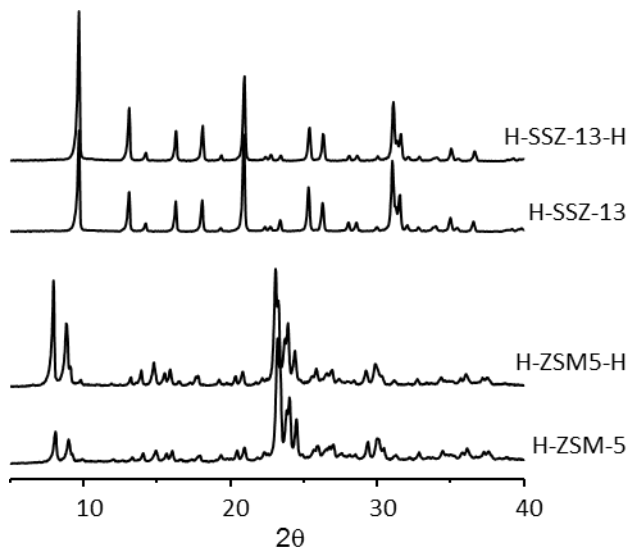
Anexo 4.13. Espectros de RMN de ^{15}N del material Cu-SAPO-34 tras calentar en presencia de la mezcla reactiva $2,5\ ^{15}\text{NO}/2,6\ ^{15}\text{NH}_3/6\text{O}_2/\text{Cu}$ a 170 °C durante 1 h y evacuar a continuación a 170 °C (a); y tras calentar a 250 °C durante 3 min y evacuar a 25 °C (b), y calentar a 250 °C durante 1 h y evacuar después a 250 °C (c).



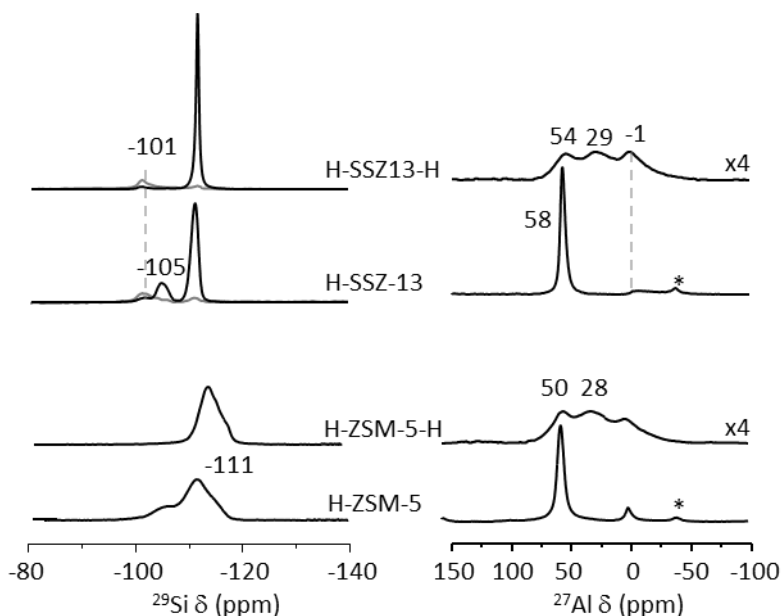
Anexo 4.14. Espectros de RMN de ^{15}N del material H-SAPO-34 tras adsorber la mezcla reactiva 1,2 $^{15}\text{NO}/1,3^{15}\text{NH}_3/2,5\text{O}_2/\text{Si}$ y evacuar a 25°C (a), y seguidamente exponer al aire (b).



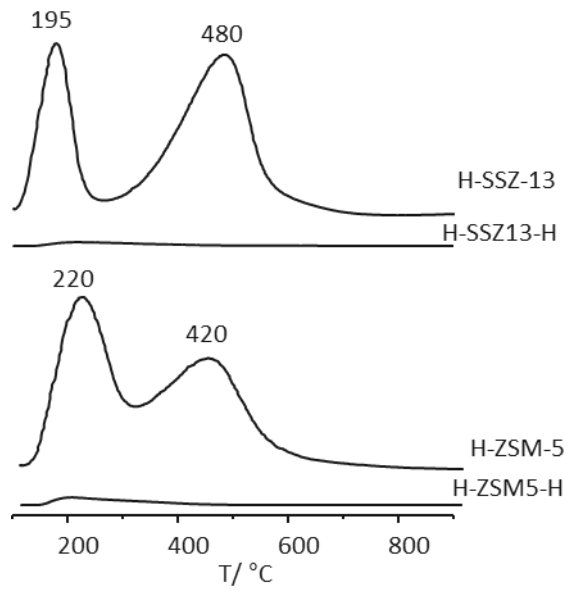
Anexo 4.15. Espectro de RMN de ^{15}N de la zeolita Cu-SSZ-13 tras adsorber la mezcla reactiva 2,5 $^{15}\text{NO}/2,6^{15}\text{NH}_3/5\text{O}_2/\text{Cu}$, calentar a 170°C y posteriormente evacuar a 25°C .



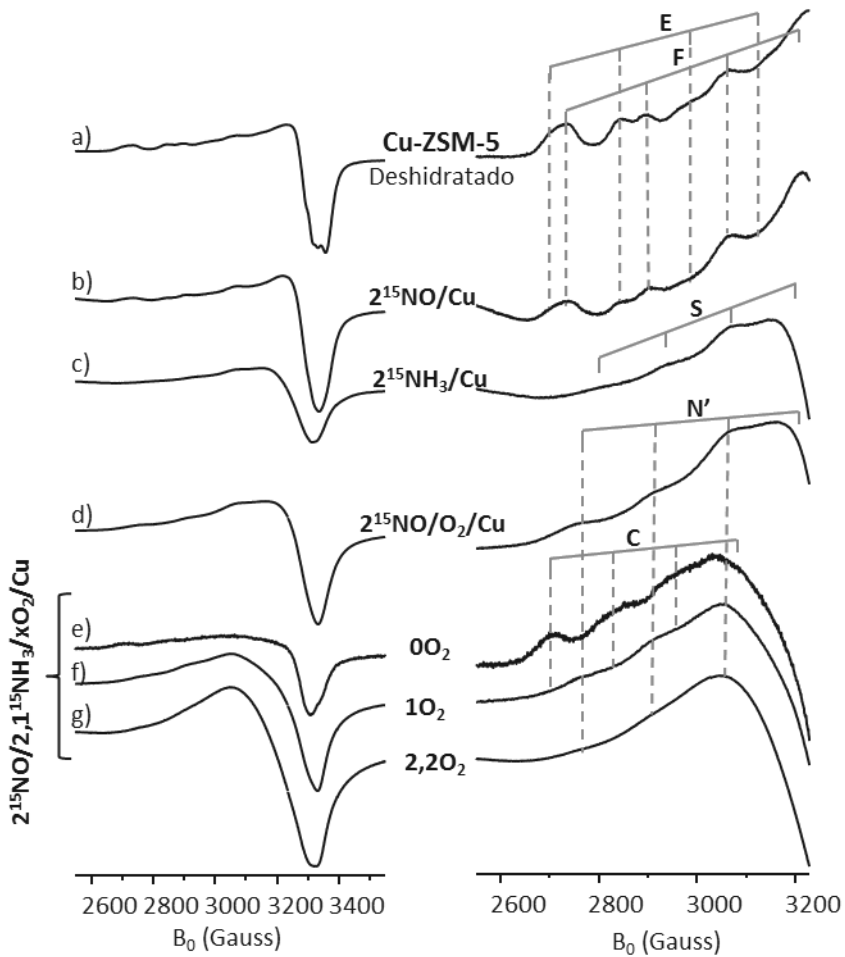
Anexo 4.16. Difractogramas de Rayos X de los materiales frescos y envejecidos utilizados en esta tesis, de arriba abajo: H-SSZ-13-H, H-SSZ-13, H-ZSM-5-H y H-ZSM-5.



Anexo 4.17. A la izquierda, espectros de RMN de ^{29}Si de pulso simple (negro) y de polarización cruzada $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ (gris); y a la derecha, espectros de RMN de ^{27}Al de los materiales: H-SSZ-13-H, H-SSZ-13, H-ZSM-5 y H-ZSM-5-H.



Anexo 4.18. Curvas de TPD-NH₃ de las zeolitas de arriba abajo: H-SSZ-13, H-SSZ-13-H, H-ZSM-5 y H-ZSM-5-H.

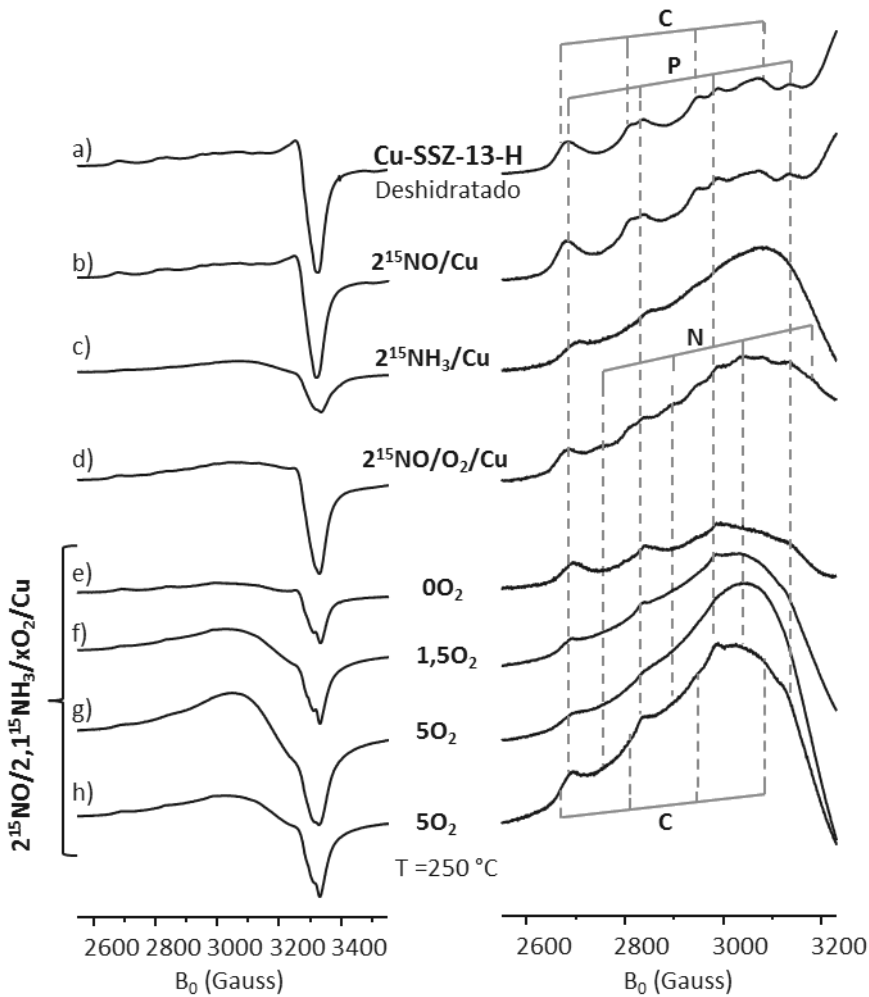


Anexo 4.19. Espectros de EPR medidos a 230 °C de la zeolita Cu-ZSM-5 deshidratada a 450 °C (a) y tras la adsorción de $2^{15}\text{NO}/\text{Cu}$ (b), $2^{15}\text{NH}_3/\text{Cu}$ (c), $2^{15}\text{NO}/3\text{O}_2/\text{Cu}$ (d), $2^{15}\text{NO}/2,1^{15}\text{NH}_3/\text{Cu}$ (e), $2^{15}\text{NO}/2,1^{15}\text{NH}_3/1\text{O}_2/\text{Cu}$ (f) y $2^{15}\text{NO}/2,1^{15}\text{NH}_3/2,2\text{O}_2/\text{Cu}$ (g). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

Anexo 4.20. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR del Anexo 4.19 de la zeolita Cu-ZSM-5 en presencia de los gases indicados.

Tratamiento	T _m * / °C	Señal	Parámetros de EPR			Especie de Cu ²⁺
			A /G	g	g _⊥	
Deshidratado	230	E	143	2,324	2.052	Cu ²⁺ _{pirám-cuad}
		F	164	2,280	-	Cu ²⁺ _{plano-cuad}
2 ¹⁵ NO/Cu	-170	M	A _{iso} /G	g _{iso}		Cu ⁺ -NO
			182	1,991		
	230	E	143	2,324	2.052	Cu ²⁺ _{pirám-cuad}
		F	164	2,280	-	Cu ²⁺ _{plano-cuad}
2 ⁵ NH ₃ /Cu	230	S	133	2,261	-	Cu ²⁺ -NH ₃
2 ¹⁵ NO/3O ₂ /Cu	230	N'	157	2,265	-	Cu ²⁺ -NOx ⁻
2 ¹⁵ NO/2,1 ⁵ NH ₃ /Cu	230	C	130	2,349	-	Cu ²⁺ en 6R
2 ¹⁵ NO/2,1 ⁵ NH ₃ /1O ₂ /Cu	230	N'	157	2,265	-	Cu ²⁺ -NOx ⁻
		C	130	2,349	-	Cu ²⁺ en 6R

* Temperatura de medida del espectro de EPR

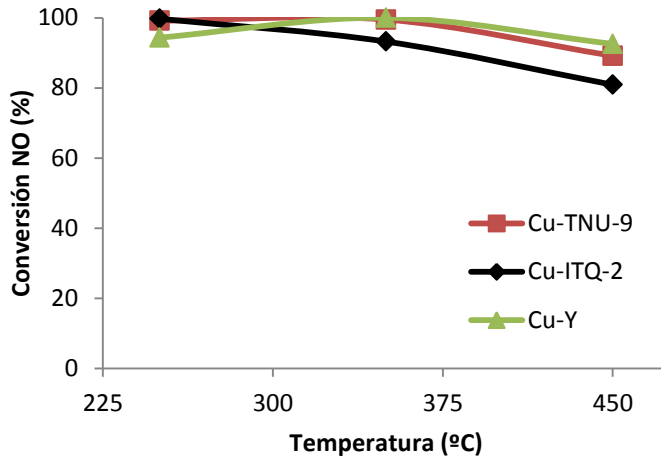


Anexo 4.21. Espectros de EPR medidos a 230 °C de la zeolita Cu-SSZ-13-H deshidratada a 450 °C (a) y tras la adsorción de $2^{15}\text{NO}/\text{Cu}$ (b), $2^{15}\text{NH}_3/\text{Cu}$ (c), $2^{15}\text{NO}/3\text{O}_2/\text{Cu}$ (d), $2^{15}\text{NO}/2,1^{15}\text{NH}_3/\text{Cu}$ (e), $2^{15}\text{NO}/2,1^{15}\text{NH}_3/1,5\text{O}_2/\text{Cu}$ (f) y $2^{15}\text{NO}/2,1^{15}\text{NH}_3/5\text{O}_2/\text{Cu}$ (g); y el espectro medido a 250 °C tras la adsorción de $2^{15}\text{NO}/2,1^{15}\text{NH}_3/5\text{O}_2/\text{Cu}$ (h). Derecha: detalle de la región paralela de los espectros de EPR normalizados.

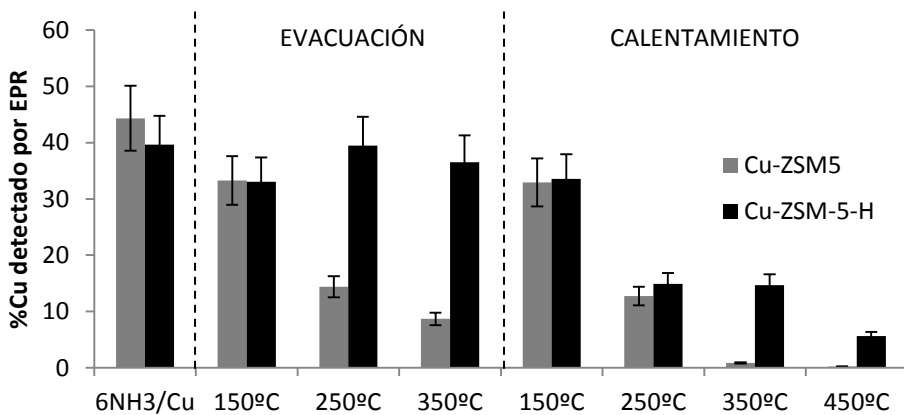
Anexo 4.22. Parámetros de las señales presentes en los espectros de EPR del Anexo 4.21 de la zeolita Cu-SSZ-13-H en presencia de los gases indicados.

Tratamiento	T _m */°C	Señal	Parámetros de EPR			Especie de Cu ²⁺
			A /G	g	g _⊥	
Deshidratado	230	C	134	2.357	2.062	SII
		P	150	2.333	-	Cu ²⁺ no activo
2 ¹⁵ NO/Cu	230	C	134	2.357	2.062	SII
		P	150	2.333	-	Cu ²⁺ no activo
2 ⁵ NH ₃ /Cu	230	V	169	2,236	-	Cu ²⁺ -NH ₃
2 ¹⁵ NO/3O ₂ /Cu	230	N	140	2,288	-	Cu ²⁺ -NOx ⁻
		C	134	2.357	2.062	SII
		P	150	2.333	-	Cu ²⁺ no activo
2 ¹⁵ NO/2,1 ⁵ NH ₃ / 0-5O ₂ /Cu	230-250	P	150	2.333	-	Cu ²⁺ no activo
		N	140	2,288	-	Cu ²⁺ -NOx ⁻
		C	134	2.357	2.062	SII

* Temperatura de medida del espectro de EPR

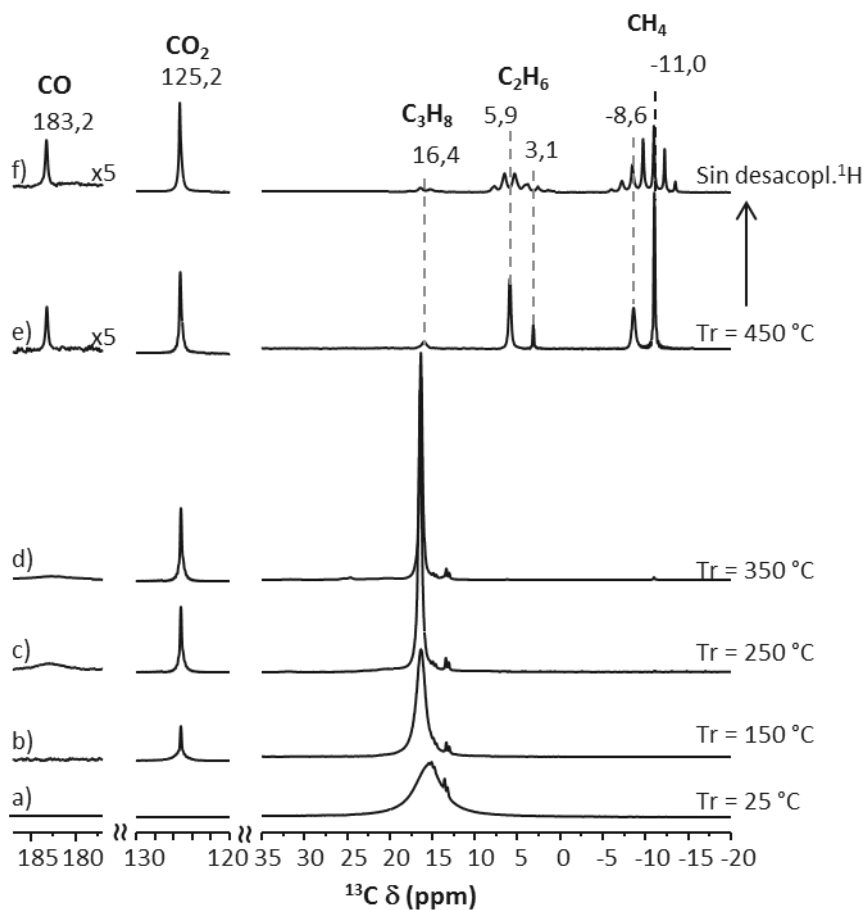


Anexo 4.23. Variación de la conversión de NO con la temperatura de los catalizadores Cu-TNU-9, Cu-ITQ-2 y Cu-Y en la reacción de $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ (500 ppm NO, 530 ppm NH_3 , 8 % O_2 , 5 % H_2O y N_2 como gas de balance con un flujo total de 300 ml/min).

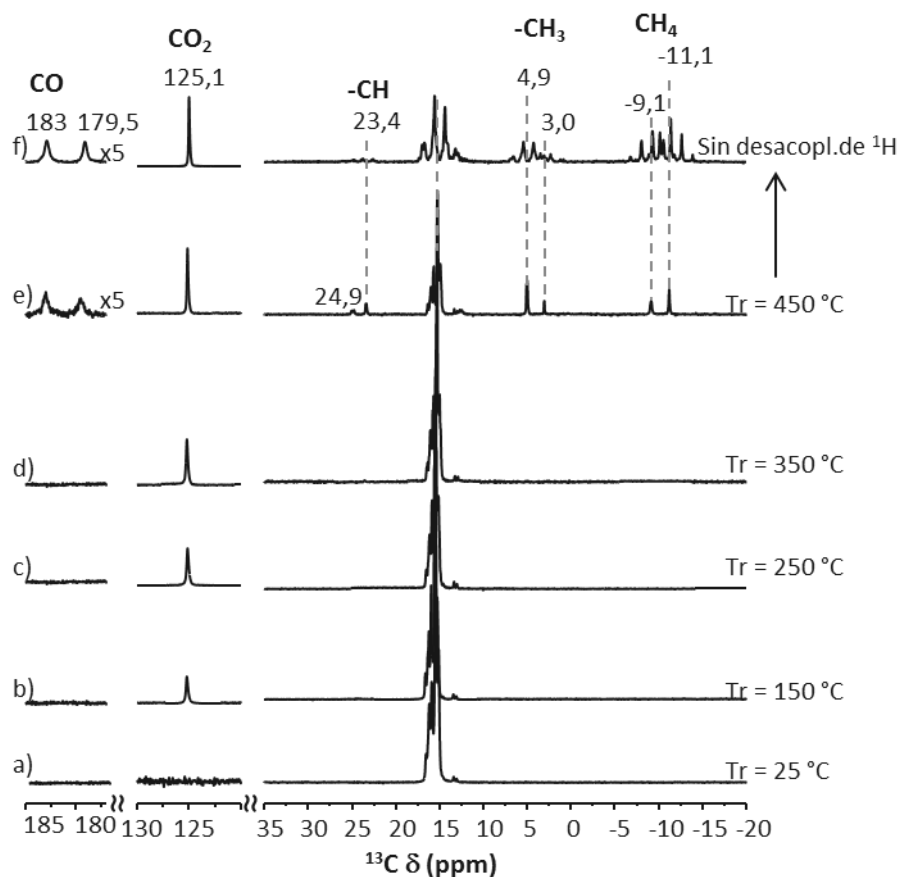


Anexo 4.24. % en peso del Cu^{2+} detectado por EPR frente al Cu total tras la adsorción de NH_3 y los tratamientos consecutivos indicados en la figura.

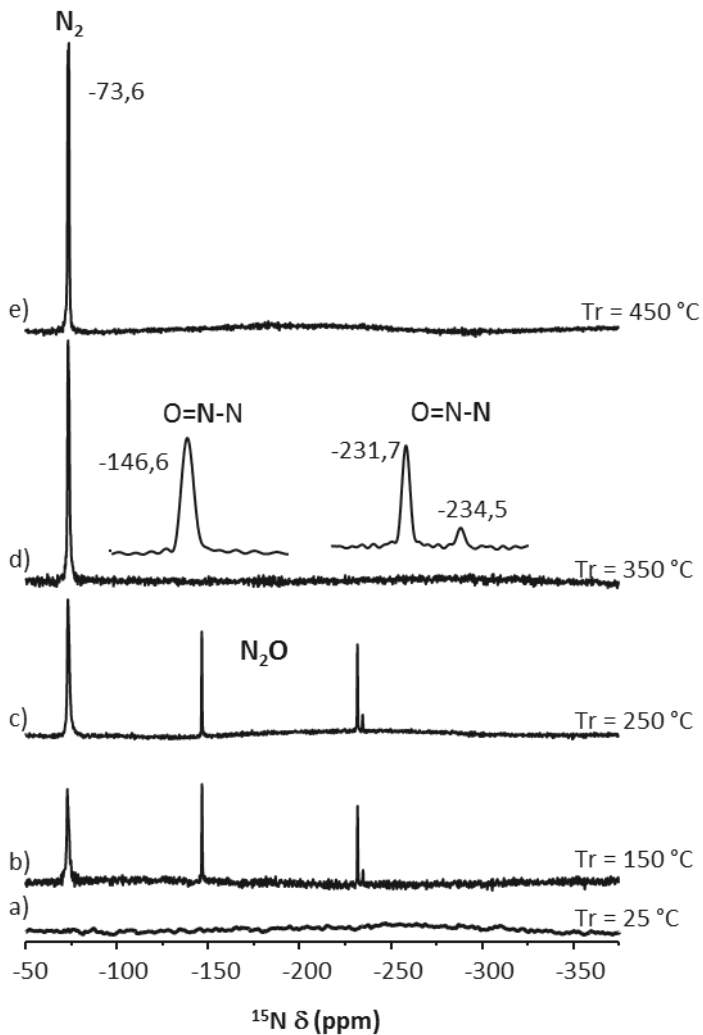
ANEXOS: CAPÍTULO 5



Anexo 5.1. Espectros de RMN de ^{13}C de la zeolita Cu-TNU-9 en presencia de la mezcla reactiva ($2^{13}\text{C}_3\text{H}_8/1,2^{15}\text{NO}/10\text{O}_2/\text{Cu}$) a temperatura ambiente (a) y tras calentar a 150 °C (b), 250 °C (c), 350 °C (d) y 450 °C (e). Espectro de RMN de ^{13}C registrado sin desacoplamiento de ^1H en presencia de la mezcla reactiva y tras calentar a 450 °C (f).



Anexo 5.2. Espectros de RMN de ^{13}C de la zeolita Cu-Y en presencia de la mezcla reactiva ($2^{13}\text{C}_3\text{H}_8/1,2^{15}\text{NO}/1\text{O}_2/\text{Cu}$) a temperatura ambiente (a) y tras calentar a 150 (b), 250 (c), 350 (d) y 450 °C (e). Espectro de RMN de ^{13}C registrado sin desacoplamiento de ^1H en presencia de la mezcla reactiva y tras calentar a 450 °C (f).



Anexo 5.3. Espectros de RMN de ^{15}N de la zeolita Cu-Y en presencia de la mezcla reactiva ($2^{13}\text{C}_3\text{H}_8/1,2^{15}\text{NO}/1\text{O}_2/\text{Cu}$) a temperatura ambiente (a) y tras calentar a 150 (b), 250 (c), 350 (d) y 450 °C (e).

RESUMEN

La Reducción Catalítica Selectiva de óxidos de nitrógeno, SCR-NO_x (acrónimo del inglés *Selective Catalytic Reduction of NO_x*) es un proceso muy importante actualmente para la reducción de las emisiones de NO_x en vehículos diésel, que deben ajustarse a nuevas normativas europeas más restrictivas. En la presente tesis doctoral se ha investigado el mecanismo de reacción y los centros activos en catalizadores de Cu en zeolitas (Cu-zeolitas) con distintas estructuras. Para ello se han utilizado fundamentalmente dos técnicas espectroscópicas *in situ*, la resonancia magnética nuclear RMN y la resonancia paramagnética electrónica EPR, que han permitido la detección de intermedios de reacción y la identificación de especies de Cu activas.

En concreto se ha estudiado la reacción SCR-NO_x utilizando NH₃ como reductor y catalizadores Cu-zeolitas con estructura chabazita. Los resultados obtenidos en el estudio preliminar de la interacción del catalizador con el NH₃ muestran la formación de distintos complejos de Cu-NH₃ con diferente estabilidad. A la temperatura de reacción (~250 °C), el amoníaco forma iones NH₄⁺ en centros ácidos Brønsted de la zeolita y complejos Cu⁺(NH₃) estables, y el Cu²⁺ permanece aislado en el plano de los anillos 6R, que es precisamente el centro activo. Sin embargo, cuando se estudian las especies formadas con la mezcla de reacción NH₃/NO/O₂ en las Cu-zeolitas, se observa que los iones NH₄⁺ se consumen en el transcurso de la reacción y la formación de varios intermedios incluyendo nitritos/nitratos que descomponen a T ≥ 250 °C a los productos de reacción (N₂ y H₂O).

También se ha investigado el mecanismo de la reacción SCR-NO_x utilizando C₃H₈ como reductor y Cu-zeolitas de distinta topología con tamaños de poros medio y grande. Los resultados obtenidos evidencian la formación de una especie activada del hidrocarburo en el Cu²⁺ que está relacionada con la actividad catalítica. Además el Cu²⁺ aislado es un centro activo que se reduce a Cu⁺ en el transcurso de la reacción, y se re-oxida posteriormente a Cu²⁺ en presencia de O₂.

Finalmente, se ha estudiado la estabilidad hidrotermal de las zeolitas con cobre, puesto que es una condición indispensable para su aplicación como catalizadores SCR, comparando la zeolita Cu-SSZ-13 muy estable hidrotermalmente, y la Cu-ZSM-5 que se desactiva por completo tras el tratamiento hidrotermal. Los resultados obtenidos apuntan que el origen de la desactivación es el cambio en la coordinación del Cu²⁺ en la Cu-ZSM-5 para formar especies tipo CuAlO_x inactivas en la reacción.

ABSTRACT

The Selective Catalytic Reduction of nitrogen oxides (SCR-NO_x) is nowadays a very relevant process for reducing NO_x emissions in diesel vehicles, which must comply with increasingly restrictive European regulations. In this thesis the reaction mechanism and active centers in Cu-zeolite catalysts with different structures has been investigated. For his purpose two *in situ* spectroscopic techniques were mainly used, being Nuclear Magnetic Resonance NMR and Electron Paramagnetic Resonance EPR, which allowed the detection of reaction intermediates and identification of Cu active species.

In particular we have studied the SCR-NO_x reaction using NH₃ as the reducing agent and Cu-zeolites catalysts with the chabazite structure. The preliminary study of the interaction of the catalysts with NH₃ has shown the formation of several Cu-NH₃ complexes with different stability. At SCR typical reaction temperatures (~250 ° C), ammonia forms NH₄⁺ ions in Brønsted acids centers of the zeolite and stable Cu⁺-(NH₃) complexes, while Cu²⁺ remains isolated at the 6R plane, which is precisely the active site. However, when studying species formed on Cu-zeolites in the presence of the reaction mixture NH₃/NO/O₂, it appears that NH₄⁺ ions are consumed during reaction and the formation of various intermediates including nitrite/nitrate species that decompose at T ≥ 250 ° C to the reaction products (N₂ and H₂O).

We also investigated the mechanism of the SCR-NO_x reaction using C₃H₈ as the reducing agent and Cu-zeolites of different topology with medium and large pore systems. The results show the formation of a hydrocarbon activated species in the Cu²⁺ which is related to the catalytic activity. Furthermore, isolated Cu²⁺ is an active site that is reduced to Cu⁺ during reaction, and then re-oxidized to Cu²⁺ in the presence of O₂.

Finally, the hydrothermal stability of Cu-zeolites has been studied, since it is a prerequisite for its application as SCR catalysts, comparing the very hydrothermally stable Cu-SSZ-13 zeolite and the Cu-ZSM-5 which is completely disabled after hydrothermal treatment. The findings suggest the origin of the deactivation to be a change in the coordination of isolated Cu²⁺ in the Cu-ZSM-5 type to form CuAlO_x species which are inactive in the SCR-NO_x reaction.

RESUM

La reducció catalítica selectiva d'òxids de nitrogen, SCR-NOx (acrònim del anglès *Selective Catalytic Reduction of NOx*) és un procés molt important actualment per a la disminució de les emissions de NOx en vehicles dièsel, que deuen ajustar-se a les normatives europees més restrictives. En la present tesi doctoral s'ha investigat el mecanisme de reacció i els centres actius en catalitzadors de Cu en zeolites (Cu-zeolites) amb diferents estructures. Per a dur a terme aquesta tasca s'han utilitzat fonamentalment dos tècniques espectroscòpiques *in situ*, la ressonància magnètica nuclear RMN i la ressonància paramagnètica electrònica EPR, les quals han permès la detecció d'intermedis de reacció i la identificació d'espècies de Cu actives.

Concretament s'ha investigat la reacció SCR-NOx emprant NH₃ com a reductor i catalitzadors Cu-zeolita amb estructura chabazita. Els resultats obtinguts en l'estudi preliminar de la interacció del catalitzador amb NH₃ mostren la formació de diversos complexos de Cu-NH₃ amb diferent estabilitat. A la temperatura de reacció (~250°C), l'amoniac forma ions NH₄⁺ en centres àcids Brønsted de la zeolita i complexos Cu⁺(NH₃) estables, a més, el Cu²⁺ roman aïllat en el plànol dels anells 6R, que és precisament el centre actiu. No obstant, quan s'estudien les espècies formades amb la mescla de reacció NH₃/NO/O₂ en les Cu-zeolites, s'observa que els ions NH₄⁺ es consumeixen durant la reacció i la formació de diversos intermedis incloent nitrats/nitrats que descomponen, a T ≥ 250°C, als productes de la reacció (N₂ y H₂O).

També s'ha estudiat el mecanisme de la reacció SCR-NOx utilitzant C₃H₈ com a reductor i Cu-zeolites amb diferent topologia amb mides de porus mitges i grans. Els resultats obtinguts evidencien la formació d'una espècie en forma activa del hidrocarbur al Cu²⁺ que està relacionada amb l'activitat catalítica. A més a més, el Cu²⁺ aïllat és un centre actiu que és redueix amb el transcurs de la reacció, i es re-oxida posteriorment a Cu²⁺ en presència de O₂.

Finalment, s'ha estudiat l'estabilitat hidrotermal de les zeolites amb coure, puix que és una condició indispensable per a la seua aplicació com a catalitzadors SCR, comparant la zeolita Cu-SSZ-13 que és molt estable hidrotermalment, i Cu-ZSM-5 que es desactiva completament després del tractament hidrotermal. Els resultats obtinguts indiquen que la causa de la desactivació és el canvi en la coordinació del Cu²⁺ en Cu-ZSM-5 per a formar espècies tipus CuAlO_x que són inactives a la reacció.

