

**ESTUDIO ONIOM2-DFT DE LA INTERACCIÓN DE N₂, O₂ Y NO CON
Ce-MOR: SITIOS ACTIVOS Y TERMODINÁMICA**
**A DFT-ONIOM2 STUDY OF THE INTERACTION OF N₂, O₂ AND NO
WITH Ce-MOR: ACTIVE SITES AND THERMODYNAMIC**

Rodolfo Izquierdo^{1*}, Ana Pérez², Néstor Cubillán³.

¹ Doctor en Química, Laboratorio de Química Teórica y Computacional, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

² Licenciada en Química, Laboratorio de Química Teórica y Computacional, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

³ Doctor en Química, Grupo de Investigación en Biotecnología de Microalgas, Fisicoquímica Aplicada y Estudios Ambientales, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad del Atlántico. Barranquilla, Colombia.

Email: reis131182@gmail.com

Recibido: 02/09/2020

Aceptado: 10/11/2020

Cite this article as: R. Izquierdo, A. Pérez y N. Cubillán
“ESTUDIO ONIOM2-DFT DE LA INTERACCIÓN DE N₂, O₂ Y
NO CON Ce-MOR: SITIOS ACTIVOS Y TERMODINÁMICA”,
Prospectiva, Vol 19, N° 1, 2021.

<http://doi.org/10.15665/rp.v19i1.2513>

RESUMEN

Se realizó un estudio teórico para la adsorción de N₂, O₂, NO y NO⁺ con mordenita (MOR) modificada con Cerio (Ce). Se empleó una metodología ONIOM de dos capas (ONIOM2, del inglés our own two - layer Integrated molecular Orbital + molecular Mechanics), combinando cálculos UFF (del inglés Universal Force Field) y DFT (del inglés Density Functional Theory) para el bajo y alto nivel, respectivamente. Se estudió la formación de especies activas de Ce basadas en la adsorción de CeO⁺ sobre las posiciones cristalográficas T1, T2 y T4 en la H-MOR. Los resultados geométricos, vibracionales y termodinámicos indican que el átomo de Ce del CeO⁺ se enlaza exotérmica y espontáneamente a dos de los oxígenos cristalográficos no equivalentes (Om) de MOR (TnOm₁Om₂) según: T1O1O4, T1O2O3, T2O4O7, T2O5O7 y T4O7O10 (T: Al o Si). Los resultados de la interacción de N₂, O₂, NO y NO⁺ con Ce-MOR indican que sólo ocurren adsorciones exotérmicas y espontáneas sobre los sitios activos ubicados sobre el canal principal del anillo de 12 miembros (12-MR) según: T1O1O4, T2O5O7 y T4O7O10. En general, el sistema Ce-MOR estabiliza a las especies electrofílicas [CeO(NO⁺)], con posible actividad para reacciones de NO_x en presencia de reductores nucleofílicos como el NH₃; mientras que para las especies CeO(NO) adsorbidas sobre MOR se reporta un equilibrio dinámico entre las adsorciones κ¹NO, κ¹ON, κ²NO que podrían ser aplicables para catálisis de NO_x en ausencia de reductores. Sobre la base de las funciones termodinámicas de reacción se propone que el sitio más probable para la ubicación del CeO⁺ activo es T2O5O7.

Palabras clave: ONIOM2, DFT, deNO_x. Cerio.

ABSTRACT

A theoretical study of N₂, O₂, NO and NO⁺ adsorption with cerium-modified mordenite (Ce-MOR) was carried-out. It was used the two-layer Integrated molecular Orbital + molecular Mechanics methodology (ONIOM2) by combining Density Functional Theory (DFT) and Universal Force Field (UFF) for the high and low level model, respectively. The formation active species of Ce based on the adsorption of CeO⁺ on crystallographycs positions T1, T2 and T4 in H-MOR. The geometric, vibrational and thermodynamic results indicate that the Ce atom of the CeO⁺ binds exothermal and spontaneously to two crystallographic non-equivalent oxygens (Om) of MOR (TnOm₁Om₂) according to: T1O1O4, T1O2O3, T2O4O7, T2O5O7 y T4O7O10 (T: Al or Si). The results of the interaction of N₂, O₂, NO and NO⁺ with Ce-MOR indicate that exothermic and spontaneous adsorption occurs only on the active sites located on the main 12 membered ring (12-MR) channel, according to: T1O1O4, T2O5O7 and T4O7O10. In general, the Ce-MOR system stabilizes the electrophilic species [CeO(NO⁺)], with activity for NO_x reactions with nucleophilic reducing agents such as NH₃, while it is reported for the CeO(NO) species adsorbed on MOR a dynamic equilibrium between the κ¹NO, κ¹ON, κ²NO adsorption that could be applicable for NO_x catalysis in the absence of reducing agents. On the basis of the thermodynamic reaction functions, it is proposed that the most probable site for the location of the active CeO⁺ is T2O5O7.

Keywords: ONIOM2, DFT, deNO_x, Cerium.

1. INTRODUCCIÓN

En el último quinquenio la energía consumida por el sector transporte representó aproximadamente el 19,5% del consumo energético total a nivel mundial, y el 94 % de esta energía fue usada en vehículos de combustibles fósiles (VCF) basados en el ciclo Otto [1]. Una de las principales preocupaciones en el uso de estos motores de combustión es que producen gases contaminantes como los CO_x (CO +CO₂), NO_x (NO+NO₂) y los compuestos hidrocarburos residuales (CHR). El CO₂ es originado por el proceso de combustión completo; mientras que el CO y los CHR son originados por la combustión incompleta. Por su parte el NO es producido a elevadas temperaturas (≈ 1700 K) mediante la reacción 1. Finalmente, en presencia del O₂ atmosférico, parte del NO es convertido a NO₂ (ver reacción 2), formando de esta manera la clásica mezcla NO_x térmicos típica de las emisiones vehiculares (95 % NO y 5% NO₂) [2].



Para minimizar el impacto de los CO_x, NO_x y CHR los VCF que usan gasolina utilizan catalizadores de tres vías (TWCs, por sus siglas en inglés three-way catalysts). Un TWC estándar está constituido por mezclas de metales preciosos como Pt/Rh que se soportan sobre materiales de elevadas áreas superficiales como Al₂O₃ o SiO₂, que son mejorados en general con materiales almacenadores de O₂ entre los que los óxidos de Ce y Zr tienen un rol importante [3]. La función de los TWCs es oxidar el CO y los CHR a CO₂ y H₂O; mientras que a la vez eliminan mediante una reducción de los NO_x a N₂ y O₂ (deNO_x, ver reacción 3) [4]. En general estos TWCs son muy costosos, presentan envenenamiento por SO_x y no trabajan bien en motores de combustión que usan diesel. Uno de los retos de la ingeniería de VCF es incorporar nuevos catalizadores más eficientes y económicos para remover los CO_x, CHR y sobre todo los NO_x de los gases de escape. En particular para el proceso deNO_x se conoce varias estrategias entre las que la Descomposición Catalítica Directa de NO (DCD-NO_x) y la Reducción Catalítica Selectiva con amoníaco o urea (SCR-NO_x:NH₃/NH₂CONH₂) tienen un papel importante,

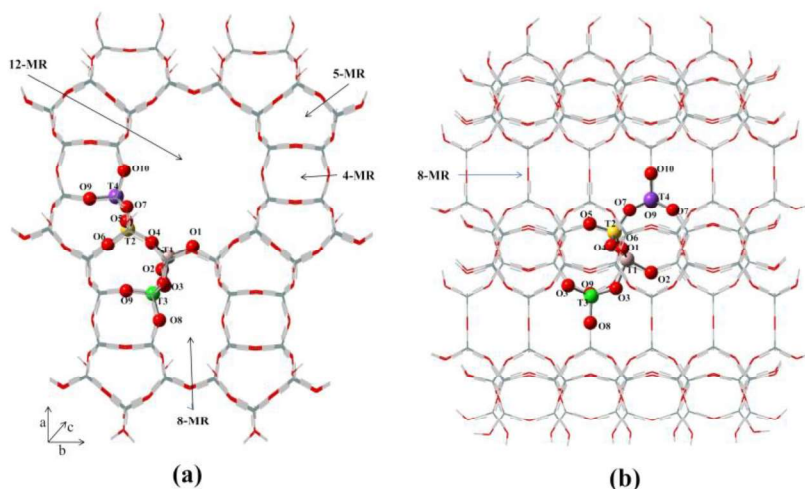
debido principalmente a que evita el uso de agentes reductores adicionales y puede ser aplicable a vehículos a diesel, respectivamente [5,6].



Entre los nuevos materiales usados como catalizadores de NO_x se encuentran las zeolitas, y entre estas la mordenita protónica (H-MOR) se ha utilizado en el proceso de NO_x [7,8]. Las MOR son aluminosilicatos microporosos cristalinos, con una estructura periódica ortorrómbica, que presentan canales unidimensionales (1-D), que consiste en anillos de 12, 8, 5 y 4 miembros (12-MR, 8-MR, 5-MR y 4-MR, respectivamente). Los canales de 12-MR y 8-MR (Figura 1(a)) están interconectados entre sí mediante otro canal de 8-MR, denominado canal de bolsillo lateral, (ver Figura 1(b)). En la estructura de la MOR, hay cuatro sitios cristalográficos no equivalentes T_n , con $T=\text{Si}$ o Al y $n=1-4$, donde se puede sustituir Al por Si para generar un sitio de Lewis. Adicionalmente, en la H-MOR se presentan diez (10) oxígenos cristalográficos no equivalentes (O_m , con $m=1-10$) donde pueden generarse los sitios ácidos de Brønsted (BAS, por sus siglas en inglés) (ver Figura 1). Los BAS corresponden a grupos hidroxilos (O-H) en forma de puente entre un átomo de Al y otro de Si y su ubicación en la H-MOR se representa con la notación T_nO_m , donde $n=1-4$ y $m=1-10$ [9].

Figura 1. Fragmento de la MOR. (a) Sistemas de canales rectos unidimensionales (1-D) 12-MR, 8-MR, 5-MR y 4-MR. (b) Proyección del canal de bolsillo lateral 8-MR. Los átomos (representación de bolas y varillas) de color rosa, amarillo, verde y morado representan a las posiciones cristalográficas diferentes de sustitución isomórfica de Al^{3+} por Si^{4+} (T_n) T1, T2, T3 y T4, respectivamente. Los átomos (representación de bolas y varillas) de color rojo representan los diez (10) oxígenos cristalográficos no equivalentes (O_m , con $m=1-10$) donde puede generarse los sitios ácidos de Brønsted.

Figure 1. MOR fragment. (a) Main straight unidimensional channels (1-D) 12-MR, 8-MR, 5-MR and 4-MR. (b) Projection of side pocket channel 8-MR. Atoms (ball representation) with colors pink, yellow, green and purple represent different crystallographic positions of isomorphic substitution of Al^{3+} by Si^{4+} (T_n) T1, T2, T3 and T4, respectively. Atoms (ball representation) with color red represent the 10 non-equivalent crystallographic oxygen (O_m , with $m=1-10$) where Brønsted acid-sites can be generated.



Las propiedades y aplicaciones de las zeolitas pueden ampliarse al intercambiar con iones de elementos tipo lantanos (Ln^{n+} , Ln-Z) [10–12]. En particular, el sistema Ce-Z ha presentado aspectos intrigantes motivado a su actividad en el proceso de SCR- NO_x : NH_3 en exceso de O_2 [13] y por su actividad como promotor en procesos DCD- NO_x [14,15]. De manera más general los sistemas Ce-MOR y Ce-ZSM-5 son activos para el proceso de SCR- NO_x en presencia de NH_3 y O_2 (SCR- NO_x : NH_3) [13,16]. Ito y col[13] estudiaron el proceso SCR- NO_x : NH_3 utilizando como catalizadores a los sistemas H-MOR, La-

MOR y Ce-MOR. Sugieren que la acidez Brønsted en los sistemas La-MOR y Ce-MOR se origina en las cavidades de la zeolita según la reacción: $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})^{3+} \rightarrow \text{Ln}(\text{OH})^{2+}$. Observaron que los sistemas H-MOR y La-MOR presentan un perfil de conversión de NO a N_2 en SCR- NO_x : NH_3 muy similar ($\approx 70\%$ a $T > 673,15\text{ K}$); mientras que el sistema Ce-MOR presenta una mayor conversión y selectividad hacia el N_2 para la SCR- NO_x : NH_3 en condiciones de reacción moderadas ($\approx 97\%$ de conversión a $T < 423,15\text{ K}$). Esta alta conversión a baja temperatura puede deberse al rol redox del Ce ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$), y su influencia sobre el paso determinante (oxidación del NO a NO_2) asumiendo un mecanismo tipo Hirsch [17] que no se ha demostrado ni experimental ni teóricamente (ver reacciones de 4 y 5). Los autores de este trabajo proponen la formación de NO^+ adsorbido sobre los sitios activos, y concluyen que la especie más factible de Ce^{4+} podría ser el óxido tipo CeO^{2+} estabilizado por la MOR. La formación de especies tipo CeO-NO en los sistemas Ce-MOR podría estar controlada por el equilibrio entre especies de óxidos de Ce adsorbidos sobre la mordenita aniónica, generada al eliminar un H^+ del BAS en la H-MOR (ver reacción 6).



En otro trabajo, Ito y col [18] usando técnicas IR y experimentos TPD estudiaron la adsorción NO y O_2 sobre la La-MOR y Ce-MOR para aplicaciones en el proceso de SCR- NO_x : NH_3 y DCD- NO_x . Establecieron que la formación de NO^+ y NO_3^- adsorbidos sobre Ln-MOR están asociados tanto a la interacción con los BAS como con las especies activas de Ln ubicadas en la MOR. Además, indican que la formación de especies oxidadas adsorbidas sobre La-MOR y Ce-MOR podrían ser óxidos (LnO^+), hidróxidos ($\text{Ln}(\text{OH})_2^+$) o hidratos de Ln $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$. A pesar de esto, Peter y col [19] establecen que las propiedades de adsorción de las moléculas N_2 y O_2 sobre Ce-MOR dependen del tipo y estado de oxidación del catión Ce, así como de la posición ocupada en la celda unidad de la MOR. Estos autores reportan valores de ΔH_a de $-7,5\text{ kcal mol}^{-1}$ y $-6,3\text{ kcal mol}^{-1}$, para el N_2 y O_2 , respectivamente. Finalmente, proponen tres sitios cristalográficos muy impedidos donde se pueden ubicar los cationes Ce^{3+} : (i) sitio I ubicado en centro del canal recto de 8-MR (T3O8, T3O3); (ii) sitio II ubicado en el centro del canal recto 4-MR (T2O9); (iii) sitio III (T2O6, T3O9 y T4O9) ubicado en el centro del canal recto de 5-MR de la MOR. Finalmente, en fase gas las reacciones de los Ln con moléculas pequeñas como: NO, NO_2 , N_2 , N_2O , H_2O apuntan a que en el ambiente de NO_x rico en NO y O_2 existe una alta probabilidad que existan especies tipo CeO^+ en los poros de la MOR [20].

Uno de los aspectos más importantes para comprender al sistema Ce-MOR es conocer la naturaleza de los enlaces formados entre el Ce y las cavidades de la MOR, que tipo de especies de Ce son estables en las cavidades de la MOR; así como cuales sitios cristalográficos son preferidos para el intercambio iónico del Ce. El cálculo teórico de entalpías y frecuencias de vibraciones IR asociadas a la adsorción de moléculas sondas como O_2 , N_2 y NO, y su comparación con la data experimental disponible podría brindar una información importante en este sentido. En este artículo se estudió teóricamente la interacción de N_2 , O_2 , NO con el sistema Ce-MOR, a fin de reproducir parámetros termodinámicos experimentales, que permitan comprenderla naturaleza de los sitios activos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Procedimiento computacional.

Los cálculos se realizaron con el programa GAUSSIAN-03 (G03) [21]. Se utilizó ONIOM de dos capas (ONIOM2), donde el bajo nivel fue calculado con mecánica molecular (UFF) y el alto nivel se calculó, utilizando la DFT (B3LYP). Los conjuntos base utilizados fueron: pseudo-potenciales SDD para el átomo de Ce y LanL2DZ para los átomos de Si, Al, H y O presentes en la región de alto nivel ONIOM2, y 6-311++G** para los átomos de O y N presentes en las moléculas N_2 , O_2 y NO y el oxígeno de la especie catiónica Ce-O^+ . En ONIOM2 la energía total ($E_{\text{ONIOM2}(\text{high:low})}$) es una aproximación a la energía del sistema real con la metodología del alto nivel ($E_{\text{high,real}}$), y $E_{\text{high,model}}$.

$E_{low,real}$ y $E_{low,model}$ representan a las energías del sistema modelo calculado para el alto nivel, sistema real calculado en bajo nivel, y sistema modelo calculado en bajo nivel, respectivamente (ecuación 7) [22]. Se conoce que la metodología ONIOM2(B3LYP:UFF) representa bien el efecto confinamiento (EC) en H-Z y M-Z [23]. Las frecuencias vibracionales fueron escaladas por un factor (λ) de 0,9679 con una desviación estándar ($\sigma(\lambda)=37\text{ cm}^{-1}$) [24]. Se calcularon las cargas ATP (del inglés atom polarizable tensor charges) y las entalpías (ΔH) y energías libre de Gibbs (ΔG) fueron calculadas a 298,15 K y 1 atm.

$$E_{high,real} \cong E_{ONIOM2(high:low)} = E_{high,model} + E_{low,real} - E_{low,model} \quad (7)$$

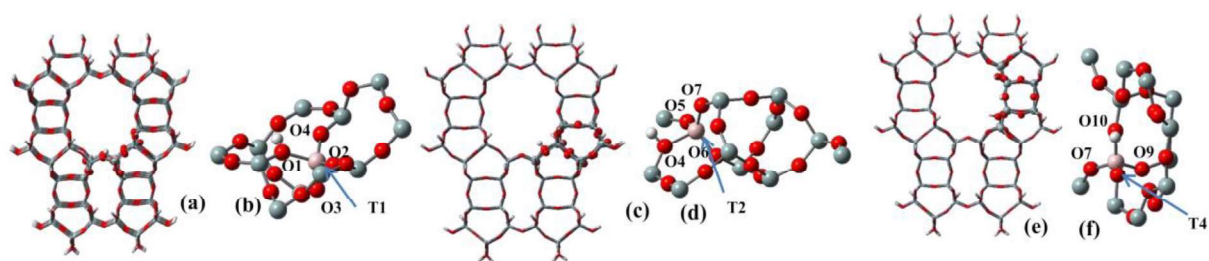
2.2. Definición del modelo Ce-MOR.

En la H-MOR existen catorce (14) posiciones diferentes donde pueden generarse los BAS (TnOm): T1O1, T1O2, T1O3, T1O4, T2O4, T2O5, T2O6, T2O7, T3O3, T3O8, T3O9, T4O7, T4O9, T4O10 (ver Figura 1). De acuerdo con el trabajo teórico de Sauer y col [25] las posiciones preferenciales para la sustitución isomórfica de Al por Si en H-MOR siguen el orden: T4 > T2 > T1 > T3. Por otro lado, Miyamoto y col [26] usando DFT-(PW91/DNP) y valores de ΔH_a de NH_3 sobre H-MOR, encontraron que los BAS formados en las posiciones T1, T2 y T4 son más estables y ácidos que los formados en la posición T3 ($T4(0,0\text{ kcal mol}^{-1}) < T1(0,4\text{ kcal mol}^{-1}) < T2(1,4\text{ kcal mol}^{-1}) < T3(8,8\text{ kcal mol}^{-1})$). Sobre la base de estas conclusiones, en este trabajo solamente se utilizaron modelos Ce-MOR que contengan Al en las posiciones T1, T2 y T4.

Para representar las cavidades de la H-MOR se utilizó un modelo ONIOM2. El sistema modelo real está constituido por 166T ($\text{H}_{91}\text{AlO}_{377}\text{Si}_{165}$) y el modelo en alto nivel está constituido por 12T ($\text{HAlO}_{15}\text{Si}_{11}$) (12T, 166T). En la Figura 2 se muestran tres (3) estructuras iniciales para los tres modelos ONIOM2 (12T,166T) para los sitios T1, T2 y T4. El esquema de optimización de estos modelos consistió en utilizar las coordenadas cristalográficas aportadas por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA, por sus siglas en inglés) [29], luego fue sustituido un Si por Al en tres posiciones cristalográficas diferentes en H-MOR aportadas por estudios de difracción de rayos X [30] para obtener los tres (3) modelos iniciales ($\text{H}_{91}\text{AlO}_{377}\text{Si}_{165}$): T1O1 (Figuras 2 (a) y (b)), T2O4 (Figuras 2 (c) y (d)) y T4O10 (Figuras 2 (d) y (e)). Estas estructuras fueron optimizadas parcialmente fijando los átomos del bajo nivel.

Figura 2. (a) Definición del modelo real ONIOM2 (166T) y del sistema modelo en alto nivel (12T) para:(a) y (b) BAS T1O1; (c) y (d) BAS T2O4; (d) y (e) BAS T4O10. Bajo nivel en tubo y alto nivel el bolas y varillas.

Figure 2. (a) Definition of the real ONIOM2 model (166T) and the high-level model system (12T) for:(a) and (b) BAS T1O1; (c) and (d) BAS T2O4; (d) and (e) BAS T4O10. Tubes represent low level atoms and ball and stick the high level atoms.



Para evaluar a los sistemas Ce-MOR se intercambiaron los H^+ de los BAS por especies catiónicas de Ce. Se estudiaron las propiedades termodinámicas de la interacción de CeO^+ con los modelos de MOR cargadas negativamente y luego de eliminar el H^+ en las posiciones T1O1, T2O4 y T4O10 ($[\text{M-Tn}]^-$). Para la interacción de $[\text{M-Tn}]^-$ con CeO^+ , se acercó al Ce del CeO^+ a los dos (2) oxígenos más cercanos

Om₁ y Om₂ en los modelos de Tn. Se usó la nomenclatura ^μ[M-OCe]Tn-Om₁Om₂ para representar a las especie de CeO⁺ adsorbidas entre los dos oxígenos cristalográficos Om₁ y Om₂ del modelo de MOR con multiplicidad de espín μ (μ=2S+1). Luego, se estudió la interacción entre N₂, O₂ y NO con los sistemas ^μ[M-OCe]Tn-Om₁Om₂. Finalmente, se calcularon las propiedades termodinámicas de reacción entalpía (ΔH) y energía libre (ΔG) a 298,15 K y 1 atm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del sistema Ce-MOR.

En Tabla 1 están los datos estructurales, electrónicos y energéticos para el Ce, Ce⁺, CeO y CeO⁺ y su adsorción sobre [M-Tn]⁻. Siempre el CeO⁺ se enlaza a dos Om sobre la [M-Tn]⁻. Se obtuvieron las estructuras de mínima energía tipo ^μ[M-OCe]Tn-Om₁Om₂ en el canal de 12-MR: ^μ[M-OCe]T1-O1O4, ^μ[M-OCe]T2-O4O7 y ^μ[M-OCe]T2-O5O7; mientras que sólo se obtuvo la estructura ^μ[M-OCe]T1-O2O3 en el canal de 8-MR (Figuras de 3(a)- 3(e)). Contrario al reporte de experimental de Peter y col [19], no se obtienen las estructuras tipo ^μ[M-OCe]Tn-Om₁Om₂ en los canales de 5-MR y 4-MR. Entre los resultados podemos remarcar:

(a) En fase gas los estados fundamentales (³Ce⁰, ⁴Ce⁺, ³CeO y ²CeO⁺) concuerdan con la data experimental y con cálculos teóricos a nivel DFT[20] [19]. Los valores de ΔE positivos indican que en la zeolita los estados fundamentales son tipo dobletes (²[M-OCe]Tn-Om₁Om₂). Al comparar los valores de las distancias de enlace Ce-O para los sistemas ²[M-OCe]Tn-Om₁Om₂, respecto a el CeO y CeO⁺ en fase gas, se obtienen alargamientos en el rango de 3,2 % a 5,2 %; por lo tanto, el EC de la zeolita no produce cambios estructurales importantes en las especies activas propuestas.

Figura 3. Estructuras de mínima energía para el alto nivel ONIOM2 para: (a) ²[M-OCe]T1-O1O4; (b) ²[M-OCe]T1-O2O3; (c) ²[M-OCe]T2-O7O4; (d) ²[M-OCe]T2-O7O5; (e) ²[M-OCe]T4-O7O10. (f) ²[M-OCeK¹N₂]T1-O1O4, (g) ⁴[M-OCeK²N₂]T1-O1O4, (h) ²[M-OCeK¹N₂]T2-O7O5, (i) ⁴[M-OCeK²N₂]T2-O7O5, (j) ²[M-OCeK¹N₂]T4-O7O10 y (k) ⁴[M-OCeK²N₂]T4-O7O10. (l) ⁴[M-OCeK¹O₂]T4-O7O10.

Figure 3. Minimum energy structures obtained with high level ONIOM2: (a) ²[M-OCe]T1-O1O4; (b) ²[M-OCe]T1-O2O3; (c) ²[M-OCe]T2-O7O4; (d) ²[M-OCe]T2-O7O5; (e) ²[M-OCe]T4-O7O10. (f) ²[M-OCeK¹N₂]T1-O1O4, (g) ⁴[M-OCeK²N₂]T1-O1O4, (h) ²[M-OCeK¹N₂]T2-O7O5, (i) ⁴[M-OCeK²N₂]T2-O7O5, (j) ²[M-OCeK¹N₂]T4-O7O10 y (k) ⁴[M-OCeK²N₂]T4-O7O10. (l) ⁴[M-OCeK¹O₂]T4-O7O10.

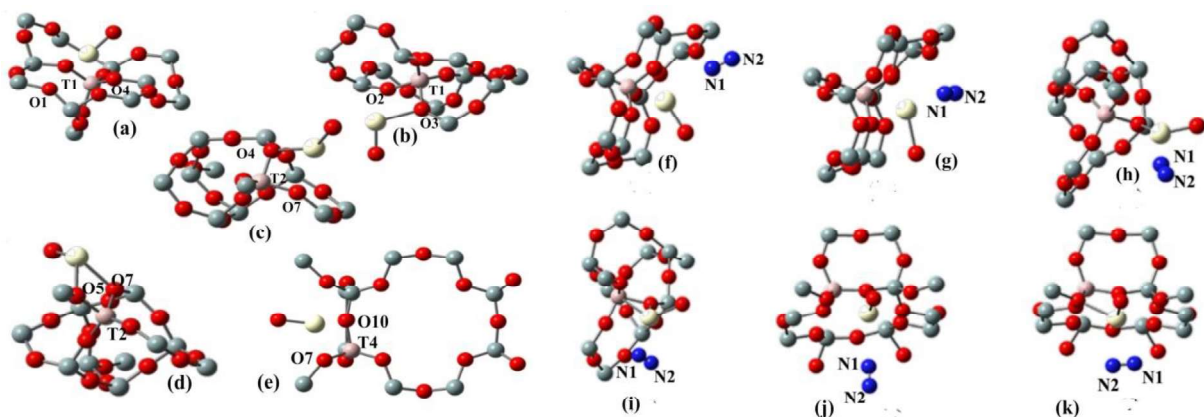


Tabla 1. Parámetros estructurales, electrónicos y energéticos para los sistemas ${}^{\mu}\text{CeO}^{\text{n}+}$, ${}^{\mu}\text{CeO}^{\text{n}+}$ ${}^{\mu}[\text{M-OCe}][\text{Tn-Om}_1\text{Om}_2]$.
Table 1. Structural, electronic and energetic parameters of ${}^{\mu}\text{Ce}^{\text{n}+}$, ${}^{\mu}\text{CeO}^{\text{n}+}$ ${}^{\mu}[\text{M-OCe}][\text{Tn-Om}_1\text{Om}_2]$ systems.

Sistema fase gas		Ce-O		Cargas APT		$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}^{\text{b}}$	ΔE^{c}	V_{CeO}	
${}^{\mu}\text{Ce}^{\text{n}+}$, ${}^{\mu}\text{CeO}^{\text{n}+}$ ^a	(Å)	Ce-O	(Å)	Q_{Ce} (u.a.)	Q_{O} (u.a.)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(cm^{-1})	
${}^3\text{Ce}^0$	-	-	-	0,00	-	29,9	-	-	
${}^5\text{Ce}^0$	-	-	-	0,00	-	-	14,2	-	
${}^4\text{Ce}^+$	-	-	-	1,00	-	29,8	-	-	
${}^2\text{Ce}^+$	-	-	-	1,00	-	-	2,2	-	
${}^3\text{CeO}$	1,816			0,96	-0,96	33,8	-	782	
${}^5\text{CeO}$	2,053			0,73	-0,73	-	95,0	505	
${}^2\text{CeO}^+$	1,767			1,94	-0,94	94,1	-	870	
${}^4\text{CeO}^+$	2,026			1,70	-0,66	-	86,9	594	
Sistema zeolita		Ce-Om ₁	Ce-Om ₂	Ce-O	Om ₁ -Ce-Om ₂	Cargas APT	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}^{\text{b}}$	ΔE^{d}	V_{CeO}
${}^{\mu}[\text{M-OCe}][\text{T1-Om}_1\text{Om}_2]$	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	(°)	Q_{Ce} (u.a.)	Q_{O} (u.a.)	(cm^{-1})	(cm^{-1})
${}^2[\text{M-OCe}][\text{T1-O1O4}]$	2,490	2,620	2,620	1,862	61,9	2,06	-1,20	-	749
${}^4[\text{M-OCe}][\text{T1-O1O4}]$	2,486	2,477	2,477	2,121	63,1	1,31	-0,64	81,5	410
${}^2[\text{M-OCe}][\text{T1-O2O3}]$	2,538	2,371	2,371	1,841	61,9	2,05	-1,17	-	769
${}^4[\text{M-OCe}][\text{T1-O2O3}]$	2,523	2,273	2,273	2,012	64,5	1,42	-0,68	51,5	436
${}^2[\text{M-OCe}][\text{T2-O4O7}]$	2,620	2,621	2,621	1,857	61,6	2,12	-1,31	-	759
${}^4[\text{M-OCe}][\text{T2-O4O7}]$	2,413	2,528	2,528	2,089	64,9	1,52	-0,58	53,1	453
${}^2[\text{M-OCe}][\text{T2-O5O7}]$	2,426	2,639	2,639	1,831	61,3	2,12	-1,31	-	782
${}^4[\text{M-OCe}][\text{T2-O5O7}]$	2,374	2,386	2,386	2,185	64,4	1,57	-0,69	64,0	392
${}^2[\text{M-OCe}][\text{T4-O7O10}]$	2,465	2,562	2,562	1,848	62,4	2,04	-1,16	-	760
${}^4[\text{M-OCe}][\text{T4-O7O10}]$	2,387	2,481	2,481	2,158	64,7	1,33	-0,63	78,0	424

^a $\mu=2\text{S}+1$, $\text{n}^+=0,1$. ^b $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$: Gap LUMO-HOMO. ^c ΔE : Cambio de energía para la transición del $\mu \rightarrow (\mu+2)$; $\Delta E = E_{\text{elec}(\mu+2)} - E_{\text{elec}(\mu)}$. ^d ΔE : Cambio de energía para la transición del $\mu \rightarrow (\mu+2)$; $\Delta E = E_{\text{ONIO}M2(\mu+2)} - E_{\text{ONIO}M2(\mu)}$.

Estos resultados son consistentes con el desplazamiento al rojo (ΔR) de la ν_{CeO} en el rango de 88 cm^{-1} a 111 cm^{-1} al comparar a los sistemas $^2[\text{M-OCe}]\text{Tn-Om}_1\text{Om}_2$ respecto al $^2\text{CeO}^+$ en fase gas. La ν_{CeO} calculada para el $^2\text{CeO}^+$ en fase gas difiere de la publicada por Jiang y col [20] en 26 cm^{-1} , este valor está por debajo del error asociado al factor de escalas de 37 cm^{-1} [24]. Como era esperado, la carga negativa se ubica en el O y la positiva en el Ce en fase gas y en la zeolita. Al igual que en la fase gas, los valores de cargas sobre el CeO en la zeolita indican que el Ce transfiere carga al O, cuando cambia del estado fundamental al excitado, en acuerdo con el rol redox del Ce ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $E^0=1,72 \text{ V}$).

(b) Los valores de $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ y ΔE son menores en las especies con Ce que con CeO, las primeras son más blandas que CeO. A su vez, las especies de Ce y CeO presentan valores $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ y ΔE mucho más bajos que los metales de transición como Cu (Cu^+ $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 114,1 \text{ kcal/mol}$ y $\Delta E = 68,7 \text{ kcal/mol}$) [27]. Las especies de Ce y CeO podrían estabilizar más a sus estados excitados y favorecer interacciones con moléculas más blandas que los metales de transición tradicionales.

En la Tabla 2, se muestran las reacciones de $[\text{M-Tn}]^-$ con las especies tipo CeO^+ . Se puede resaltar los siguientes aspectos:

(a) Todas las reacciones son exotérmicas ($\Delta H < 0 \text{ kcal mol}^{-1}$) y termodinámicamente factibles ($\Delta G < 0 \text{ kcal mol}^{-1}$) a $298,15 \text{ K}$ y 1 atm . En estas condiciones se favorece la formación de las especies tipo $^n[\text{M-OCe}]\text{Tn-Om}_1\text{Om}_2$ que podrían presentar actividades catalíticas de interés.

(b) Para la formación de las especies $^n[\text{M-OCe}]\text{Tn-Om}_1\text{Om}_2$ a partir de $^1[\text{M-T1}]^-$ más $^n\text{CeO}^+$ puede observarse que los valores de ΔH siguen el orden: $^n[\text{M-OCe}]\text{T2-O5O7} < ^n[\text{M-OCe}]\text{T1-O1O4} < ^n[\text{M-OCe}]\text{T4-O7O10} < ^n[\text{M-OCe}]\text{T1-O2O3} < ^n[\text{M-OCe}]\text{T2-O4O7}$. Los ΔH son más exotérmicos para la formación de las especies excitadas $^4[\text{M-OCe}]\text{Tn-Om}_1\text{Om}_2$ que los estados fundamentales tipo $^2[\text{M-OCe}]\text{Tn-Om}_1\text{Om}_2$.

Tabla 2. Parámetros termodinámicos ΔH y ΔG para las reacciones de la ^nMOR con CeO^+ a $298,15 \text{ K}$ y 1 atm .

Table 2. Thermodynamical Parameters ΔH y ΔG for reactions of ^nMOR with CeO^+ at $298,15 \text{ K}$ and 1 atm .

Reacciones	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
(8) $^1[\text{M-T1}]^- + ^2\text{CeO}^+ \rightleftharpoons ^2[\text{M-OCe}]\text{T1-O1O4}$	-161,4	-150,2
(9) $^1[\text{M-T1}]^- + ^2\text{CeO}^+ \rightleftharpoons ^4[\text{M-OCe}]\text{T1-O1O4}$	-80,6	-70,2
(10) $^1[\text{M-T1}]^- + ^4\text{CeO}^+ \rightleftharpoons ^4[\text{M-OCe}]\text{T1-O1O4}$	-167,2	-156,1
(11) $^1[\text{M-T1}]^- + ^2\text{CeO}^+ \rightleftharpoons ^2[\text{M-OCe}]\text{T1-O2O3}$	-122,8	-112,1
(12) $^1[\text{M-T1}]^- + ^2\text{CeO}^+ \rightleftharpoons ^4[\text{M-OCe}]\text{T1-O2O3}$	-70,7	-70,3
(13) $^1[\text{M-T1}]^- + ^4\text{CeO}^+ \rightleftharpoons ^4[\text{M-OCe}]\text{T1-O2O3}$	-159,2	-159,1
(14) $^1[\text{M-T2}]^- + ^2\text{CeO}^+ \rightleftharpoons ^2[\text{M-OCe}]\text{T2-O4O7}$	-100,0	-88,9
(15) $^1[\text{M-T2}]^- + ^2\text{CeO}^+ \rightleftharpoons ^4[\text{M-OCe}]\text{T2-O4O7}$	-53,8	-45,5
(16) $^1[\text{M-T2}]^- + ^4\text{CeO}^+ \rightleftharpoons ^4[\text{M-OCe}]\text{T2-O4O7}$	-140,4	-131,4
(17) $^1[\text{M-T2}]^- + ^2\text{CeO}^+ \rightleftharpoons ^2[\text{M-OCe}]\text{T2-O5O7}$	-166,4	-157,5
(18) $^1[\text{M-T2}]^- + ^2\text{CeO}^+ \rightleftharpoons ^4[\text{M-OCe}]\text{T2-O5O7}$	-103,1	-95,0
(19) $^1[\text{M-T2}]^- + ^4\text{CeO}^+ \rightleftharpoons ^4[\text{M-OCe}]\text{T2-O5O7}$	-189,6	-180,9
(20) $^1[\text{M-T4}]^- + ^2\text{CeO}^+ \rightleftharpoons ^2[\text{M-OCe}]\text{T4-O7O10}$	-154,9	-144,5
(21) $^1[\text{M-T4}]^- + ^2\text{CeO}^+ \rightleftharpoons ^4[\text{M-OCe}]\text{T4-O7O10}$	-77,3	-67,8
(22) $^1[\text{M-T4}]^- + ^4\text{CeO}^+ \rightleftharpoons ^4[\text{M-OCe}]\text{T4-O7O10}$	-163,9	-153,7

(c) En general, las ΔH disminuyen cuando aumentan las distancias Ce- Om_1 y Ce- Om_2 . El CeO^+ puede adsorberse sobre cualquiera de las posiciones cristalográficas estudiadas. Se observa que la formación de la especie $^2[\text{M-OCe}]\text{T1-O2O3}$ ubicada en el canal secundario de 8-MR libera $-122,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ y presenta un ΔG de $-112,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. También la formación de $^2[\text{M-OCe}]\text{T1-O1O4}$ en el canal principal de 12-MR menos impedido, según la reacción 18, presenta el mismo comportamiento. La

formación de estados excitados tipo $^4[M-OCe]Tn-Om_1Om_2$ son procesos más exotérmicos y espontáneos, que la formación de los estados fundamentales del tipo $^2[M-OCe]Tn-Om_1Om_2$.

(d) Contrario a lo reportado por Peter y col[19], los sitios tipo I, II y III (canales 8-MR, 5-MR y 4-MR) son restringidos para la adsorción la de N_2 y O_2 . La adsorción de N_2 y O_2 solamente puede ocurrir en los canales principales de la MOR.

3.2. Interacción de N_2 y O_2 con Ce-MOR.

En las Tablas 3 se muestran los parámetros estructurales, electrónicos, energéticos y vibracionales para la adsorción de N_2 sobre los sistemas Ce-MOR. De estos resultados podemos remarcar:

(a) No se obtuvieron estructuras estables para la interacción de N_2 con $[M-OCe]T1-O2O3$. A pesar de que el CeO^+ interacciona fácilmente con la MOR, la ubicación de CeO^+ en el canal secundario de 8-MR con menos difusión, impide producir especies estables entre el $^2CeO^+$ y el N_2 . La interacción de N_2 con los $[M-OCe]T2-O4O5$ producen las mismas estructuras optimizadas que la interacción de N_2 con los $[M-OCe]T2-O5O7$. Por lo tanto, sólo se discuten las interacciones con $[M-OCe]T2-O4O5$.

(b) Para la interacción de N_2 con Ce-MOR sólo se pudieron obtener estructuras con $\mu=2$ para el modo de adsorción κ^1N_2 ; mientras que sólo se pudieron obtener estructuras con $\mu=4$ para el modo de adsorción κ^2N_2 (ver Figura 3(f) a 3(k)). Sobre la base de las ΔE , las estructuras vía κ^1N_2 siempre son más estables que las κ^2N_2 . Las cargas indican que luego de la interacción en modo κ^1N_2 la carga sobre el Ce permanece inalterada ($\Delta Q_{Ce} < 0,1$ u.a.). Este comportamiento es clásico en interacciones atractivas débiles entre el N_2 y Ce-MOR.

(c) Las distancias de enlace $OCeN-N$ para las adsorciones vía κ^1N_2 presentan alargamientos menores al 1 % respecto al N_2 en fase gas. Además, los valores para las distancias de interacción $OCe-NN$ presentan el orden: $^2[M-OCe\kappa^2N_2]T2-O5O7 > ^2[M-OCe\kappa^2N_2]T1-O1O4 > ^2[M-OCe\kappa^2N_2]T4-O7O10$.

(d) En las adsorciones κ^1N_2 y κ^2N_2 se esperaría una atracción de fuerza moderada, este comportamiento puede ser verificado en los valores de desplazamientos al rojo respecto al N_2 libre (ΔR) (< 28 cm^{-1}). De acuerdo a los valores de ΔH_a y ΔG_a de la Tabla 4 (reacciones de 23 a 26) para la adsorción de κ^1N_2 se obtiene el siguiente orden decreciente en los valores de ΔH_a : $^2[M-OCe \kappa^1N_2]T2-O5O7 < ^2[M-OCe \kappa^1N_2]T1-O1O4 < ^2[M-OCe \kappa^1N_2]T4-O7O10$.

Tabla 3. Parámetros estructurales, electrónicos, energéticos y vibracionales de los sistemas $^{\mu}[M-OCe\kappa^{\mu}N_2]Tn-Om_1Om_2$

Table 3. Structural, electronic, energetic and vibrational parameters of $^{\mu}[M-OCe\kappa^{\mu}N_2]Tn-Om_1Om_2$ systems

Sistema	O-CeX1X2 ^b (Å)	Ce-X1X2 (Å)	CeX1-X2 (Å)	Ce-X1-X2 (°)	Cargas ATP		ΔE^a (kcal/mol)	ν_{XX} (cm^{-1})
					Q_{Ce} (u.a.)	Q_{XX} (u.a.)		
$^2[M-OCe\kappa^1N_2]T1-O1O4$	1,867	2,891	1,095	169,8	1,98	0,09	-	2346
$^4[M-OCe\kappa^2N_2]T1-O1O4$	2,200	2,568	1,158	75,7	2,13	-0,51	69,0	1874
$^2[M-OCe\kappa^1N_2]T2-O5O7$	1,836	2,046	1,095	168,3	2,14	0,02	-	2369
$^4[M-OCe\kappa^2N_2]T2-O5O7$	2,190	2,579	1,155	76,9	2,23	-0,46	70,0	1885
$^2[M-OCe\kappa^1N_2]T4-O7O10$	1,832	3,285	1,096	176,0	1,96	0,09	-	2341
$^4[M-OCe\kappa^2N_2]T4-O7O10$	2,211	2,560	1,159	78,5	2,21	-0,51	43,9	1869
Fase gas			X-X (Å)				ΔE^a (kcal/mol)	ν_{NN} (cm^{-1})
1N_2			1,096					2367

^a ΔE : Cambio de energía para la transición del $\mu \rightarrow (\mu+2)$; $\Delta E = E_{ONIOM2(\mu+2)} - E_{ONIOM2(\mu)}$. ^b La notación X1 denota al átomo de N más cerca del Ce; mientras que la notación X2 denota al átomo de N más alejado del Ce.

Esta tendencia está en acuerdo con el comportamiento en las distancias de interacción OCe-NN. Por otro lado, la adsorción del N₂ sobre los sitios ²[M-CeO]T1-O1O4 y ²[M-CeO]T2-O5O7 producen exotérmica y espontáneamente a ²[M-OCeκ¹N₂]T1-O1O4 y ²[M-OCeκ¹N₂]T2-O5O7 (ver reacciones 23 y 24). Contrario a estos resultados, la formación de ²[M-OCeκ¹N₂]T4-O7O10 a partir de la reacción de ²[M-CeO]T4-O7O10 con N₂ no es un proceso factible termodinámicamente (ver reacción 25). Es poco probable que los sitios ²[M-OCe]T4-O7O10 participen en la interacción N₂-Ce-MOR. Sobre la base de los menores valores de Δ(ΔH_{a(EXP)}) (ver Tabla 4), se podría sugerir que el proceso de adsorción de N₂ ocurre mediante las reacciones 23 y 24 sobre los sitios ²[M-CeO]T1-O1O4 y ²[M-CeO]T2-O5O7 en Ce-MOR.

Tabla 4. Reacciones de adsorción de la molécula N₂ y sobre los sistemas Ce-MOR a 298,15 K y 1 atm.
Table 4. Adsorption reactions of N₂ on Ce-MOR systems at 298,15 K and 1 atm.

	Reacciones	ΔH _a (kcal/mol)	Δ(ΔH _{a(EXP)}) (kcal/mol) ^{a,b}	ΔG _a (kcal/mol)
(23)	² [M-CeO]T1-O1O4 + ¹ N ₂ ⇌ ² [M-OCeκ ¹ N ₂]T1-O1O4	-5,4	2,1	-2,4
(24)	² [M-CeO]T2-O5O7 + ¹ N ₂ ⇌ ² [M-OCeκ ¹ N ₂]T2-O5O7	-8,8	-1,3	-2,2
(25)	² [M-CeO]T4-O7O10 + ¹ N ₂ ⇌ ² [M-OCeκ ¹ N ₂]T4-O7O10	13,7	21,2	21,6
(26)	⁴ [M-CeO]T4-O7O10 + ¹ N ₂ ⇌ ⁴ [M-OCeκ ² N ₂]T4-O7O10	-18,6	-11,1	-10,0

^a Para las reacciones con N₂ Δ(ΔH_{a(EXP)}): ΔH_a- ΔH_{a(EXP)}, ΔH_{a(EXP)} = -7,5 kcal mol⁻¹ [19].

(e) De manera similar al N₂, la adsorción de O₂ sobre los sitios [M-CeO]T1-O1O4, [M-CeO]T2-O5O7 y [M-CeO]T4-O7O10 ocurre espontáneamente a 298,15 K y 1 atm. Considerando los menores valores de Δ(ΔH_{a(EXP)})=-0,9 kcal mol⁻¹ se podría sugerir que el proceso de adsorción del oxígeno molecular más estable (³O₂, ΔE(O₂)=E_{elec}(³O₂)- E_{elec}(¹O₂)=-38,6 kcal mol⁻¹) debería ocurrir sobre el sitio ²[M-CeO]T4-O7O10 en el sistema Ce-MOR produciendo ⁴[M-OCeκ¹O₂]T4-O7O10] (ΔH_a=7.2 kcal mol⁻¹ y ΔG_a=-1.1 kcal mol⁻¹). En las condiciones deNO_x el producto final de la catálisis deben ser O₂ y N₂ adsorbidos sobre el Ce-MOR, que luego mediante desorción se liberan al ambiente. En estas circunstancias los sitios ²[M-CeO]T2-O5O7 y ²[M-CeO]T4-O7O10 tienen un papel importante para el ciclo deNO_x.

3.3. Interacción de NO con Ce-MOR.

En la Tabla 5 se muestran los datos estructurales y energéticos más importantes para la interacción de NO con Ce-MOR. De estos resultados se puede resaltar:

(a) La interacción de NO con Ce-MOR produce las estructuras en estados fundamental: ³[M-OCeκ¹NO]Tn-Om₁Om₂ y ³[M-OCeκ²NO]Tn-Om₁Om₂ y ³[M-OCeκ¹ON]Tn-Om₁Om₂, estas presentan un orden de estabilidad según su modo de adsorción de κ¹NO > κ²NO > κ¹ON. Mientras que La interacción del catión NO⁺ con Ce-MOR generó los estados fundamentales; ²[M-OCeκ¹NO]⁺Tn-Om₁Om₂ y ²[M-OCeκ¹ON]⁺Tn-Om₁Om₂ y un orden de estabilidad κ¹NO⁺ > κ¹ON⁺.

(b) Las estructuras de interacción entre el NO y la Ce-MOR presentaron un carácter aniónico (Q_{NO} < -0,14 u.a.). Luego de la interacción la carga sobre el Ce se hace más positiva (ΔQ_{Ce} < 0,6 u.a.). Ocurre una transferencia de los electrones ubicados en los orbitales 4f¹ del Ce en el CeO⁺ hacia los orbitales π* del NO. Para la interacción NO⁺ con Ce-MOR (κ¹NO⁺, κ¹ON⁺) se observó un aumento de la carga sobre el Ce y una disminución de la carga positiva en el NO (Q_{NO} ≈ 0,00 u.a.) respecto al NO⁺ en fase gas.

(c) Para la interacción de NO con Ce-MOR se obtiene un flujo de carga por retrodonación de electrones desde los orbitales 4f¹ del Ce en el CeO⁺ hacia los orbitales de π* del NO⁺. El NO⁺ isoelectrónico al CO debería presentar un modelo de interacción Ln-NO⁺ similar al propuesto por Blyholder [28] para la quimisorción de carbonilos sobre metales transición (M-CO). Por otro lado, la interacción de NO (κ¹NO, κ¹ON o κ²NO) presentó un comportamientos de cargas aniónico (Q_{NO} < -0,14 u.a.). Sobre este comportamiento de cargas está reseñado que podría facilitar la DCD-NO_x [29]. Como ha sido reportado la interacción de NO⁺ podría hacer menos factible la DCD-NO_x; sin embargo el

carácter más electrofílico de las especies generadas tanto en $\kappa^1\text{NO}^+$ como en $\kappa^1\text{ON}^+$ podría hacer más factible la SCR- $\text{NO}_x:\text{NH}_3/\text{NH}_2\text{CONH}_2$ [30].

Tabla 5. Parámetros estructurales, electrónicos, energéticos y vibracionales de los sistemas $^{\mu}[\text{M}-\text{OCe}\kappa^{\mu}\text{NO}]\text{Tn}-\text{Om}_1\text{Om}_2$ y $^{\mu}[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{ON}]\text{Tn}-\text{Om}_1\text{Om}_2$.

Table 5. Structural, electronic, energetic and vibrational parameters of $^{\mu}[\text{M}-\text{OCe}\kappa^{\mu}\text{NO}]\text{Tn}-\text{Om}_1\text{Om}_2$ y $^{\mu}[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{ON}]\text{Tn}-\text{Om}_1\text{Om}_2$ systems.

Sistema	O-CeNO (Å)	Ce-NO (Å)	CeN-O (Å)	Ce-N-O (°)	Cargas APT		ΔE^a (kcal/mol)	ν_{NO} (cm^{-1})
					Q_{Ce} (u.a.)	Q_{NO} (u.a.)		
$^1[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{NO}]\text{T1}-\text{O1O4}$	1,816	2,328	1,179	174,4	2,34	-0,38	-	1692
$^3[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{NO}]\text{T1}-\text{O1O4}$	1,810	2,342	1,192	171,7	2,47	-0,48	-18,8	1627
$^1[\text{M}-\text{OCe}\kappa^2\text{NO}]\text{T1}-\text{O1O4}$	1,814	2,437	1,211	77,3	2,38	-0,45	-	1510
$^3[\text{M}-\text{OCe}\kappa^2\text{NO}]\text{T1}-\text{O1O4}$	1,804	2,491	1,233	78,2	2,39	-0,47	-6,3	1400
$^2[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{NO}]^+\text{T1}-\text{O1O4}$	1,781	2,807	1,137	157,9	2,69	0,00	-	1973
$^4[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{NO}]^+\text{T1}-\text{O1O4}$	2,047	2,862	1,139	158,4	2,34	0,02	31,4	1964
$^1[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{NO}]\text{T2}-\text{O5O7}$	1,796	2,318	1,176	178,7	2,48	-0,34	-	1706
$^3[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{NO}]\text{T2}-\text{O5O7}$	1,801	2,336	1,188	175,9	2,46	-0,35	-31,4	1626
$^1[\text{M}-\text{OCe}\kappa^2\text{NO}]\text{T2}-\text{O5O7}$	1,794	2,455	1,208	75,5	2,53	-0,42	-	1522
$^3[\text{M}-\text{OCe}\kappa^2\text{NO}]\text{T2}-\text{O5O7}$	1,797	2,447	1,222	83,4	2,44	-0,39	-18,8	1447
$^2[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{NO}]^+\text{T2}-\text{O5O7}$	1,769	2,767	1,137	164,7	2,79	0,00	-	1971
$^4[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{NO}]^+\text{T2}-\text{O5O7}$	1,808	2,344	1,178	172,2	1,27	-0,02	31,8	1624
$^1[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{NO}]\text{T4}-\text{O7O10}$	1,810	2,328	1,179	176,7	2,42	-0,36	-	1695
$^3[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{NO}]\text{T4}-\text{O7O10}$	1,806	2,347	1,189	158,5	2,41	-0,32	-18,9	1617
$^1[\text{M}-\text{OCe}\kappa^2\text{NO}]\text{T4}-\text{O7O10}$	1,809	2,458	1,210	75,4	2,47	-0,44	-	1519
$^3[\text{M}-\text{OCe}\kappa^2\text{NO}]\text{T4}-\text{O7O10}$	1,802	2,475	1,228	79,3	2,39	-0,39	-12,5	1420
$^2[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{NO}]^+\text{T4}-\text{O7O10}$	1,772	2,851	1,138	152,2	2,71	0,01	-	1968
$^4[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{NO}]^+\text{T4}-\text{O7O10}$	2,050	2,851	1,139	156,2	2,33	0,04	31,3	1969
Sistema	O-CeON (Å)	Ce-ON (Å)	CeO-N (Å)	Ce-O-N (°)	Q_{Ce} (u.a.)	Q_{NO} (u.a.)	ΔE^a (kcal/mol)	ν_{NO} (cm^{-1})
$^1[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{ON}]\text{T1}-\text{O1O4}$	1,817	2,340	1,202	173,2	2,42	-0,40	-	1496
$^3[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{ON}]\text{T1}-\text{O1O4}$	1,808	2,272	1,243	166,8	2,56	-0,56	-25,1	1260
$^2[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{ON}]^+\text{T1}-\text{O1O4}$	1,777	2,817	1,152	147,7	2,71	-0,03	-	1872
$^4[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{ON}]^+\text{T1}-\text{O1O4}$	2,044	2,833	1,153	148,6	2,38	-0,03	37,7	1875
$^1[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{ON}]\text{T2}-\text{O7O5}$	1,795	2,334	1,198	178,4	2,53	-0,34	-	1517
$^3[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{ON}]\text{T2}-\text{O7O5}$	1,801	2,282	1,233	178,5	2,37	-0,17	-37,6	1190
$^2[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{ON}]^+\text{T2}-\text{O7O5}$	1,764	2,831	1,152	169,0	2,76	-0,05	-	1871
$^4[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{ON}]^+\text{T2}-\text{O7O5}$	2,019	2,833	1,153	153,6	2,42	-0,04	31,4	1872
$^1[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{ON}]\text{T4}-\text{O7O10}$	1,809	2,341	1,201	178,7	2,47	-0,36	-	1507
$^3[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{ON}]\text{T4}-\text{O7O10}$	1,805	2,299	1,230	157,2	2,31	-0,14	-25,5	1209
$^2[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{ON}]^+\text{T4}-\text{O7O10}$	1,770	2,814	1,153	153,8	2,73	-0,02	-	1867
$^4[\text{M}-\text{OCe}\kappa^1\text{ON}]^+\text{T4}-\text{O7O10}$	2,019	2,812	1,152	150,1	2,45	-0,01	30,5	1510
Fase gas	N-O (Å)			Q_{N} (u.a.)	Q_{O} (u.a.)	ν_{NO} (cm^{-1})		
^2NO	1,148			0,186	-0,186	1915		
$^1\text{NO}^+$	1,060			0,684	0,316	2411		

^a ΔE : Cambio de energía para la transición del $\mu \rightarrow (\mu+2)$; $\Delta E = E_{\text{ONIOM2}(\mu+2)} - E_{\text{ONIOM2}(\mu)}$

(d) Los sistemas producidos por la interacción de NO (vía $\kappa^1\text{NO}$) conducen a alargamientos respecto al NO libre entre 3,5 a 3,8 %. La interacción de NO (vía $\kappa^2\text{NO}$ y $\kappa^1\text{ON}$) produce alargamientos en los (rangos de 6,4 a 8,3 % y 7,5 a 9,2 %, respectivamente. También, la interacción de NO^+ (vía $\kappa^1\text{NO}^+$ y $\kappa^1\text{NO}^+$) produce alargamientos entre 7,3 a 8,8 % respecto al NO^+ libre. Estos alargamientos en los modos $\kappa^2\text{NO}$, $\kappa^2\text{ON}$, $\kappa^1\text{NO}^+$, $\kappa^1\text{ON}^+$ podrían activar al enlace NO. Las vibraciones de tensión NO (ν_{NO}) para las adsorciones de NO y NO^+ (adsorbido por el N y O) son menores que las ν_{NO} de las moléculas

libres NO y NO⁺. Los ΔR mayores son obtenidos para la interacción de NO vía κ²ON, con valores de ΔR en el rango de 655 cm⁻¹ a 725 cm⁻¹. Por otro lado, respecto a la interacción de NO⁺ con Ce-MOR, al igual que para el caso NO los ΔR mayores se observan para la adsorción vía κ²ON⁺. Al parecer, en la interacción del NO y NO⁺ el enlace N-O es mayormente deformado cuando la adsorción ocurre mediante el átomo de O. Los ΔR para la interacción de NO y NO⁺ están de acuerdo con el modelo de retrodonación de electrones *f*→*π*^{*} de Blyholder [28].

En la Tabla 6, se muestran las ΔH_a y ΔG_a para el NO sobre los sistemas [M-OCe]Tn-Om₁Om₂. De la Tabla 6 se puede resaltar:

(a) Los valores de ΔH_a y ΔG_a son más negativos y espontáneos cuando la adsorción ocurre sobre el sitio ²[M-CeO]T2-O5O7, sin embargo, termodinámicamente la adsorción de NO podría ocurrir en cualquier sitio ²[M-CeO]Tn-Om₁Om₂. Similarmente, La adsorción NO⁺ es viable termodinámicamente. La excepción a esta tendencia se encuentra para las especies excitadas ¹[M-OCek¹NO]Tn-Om₁Om₂, ¹[M-OCek¹ON]Tn-Om₁Om₂, según las reacciones 27, 33, 39, 45, 49, 53 de la Tabla 6.

Tabla 6. Reacciones de adsorción de la molécula NO sobre el sistema Ce-MOR a 298,15 K y 1 atm.
Table 6. Adsorption reactions of NO molecule on Ce-MOR system at 298,15 K and 1 atm.

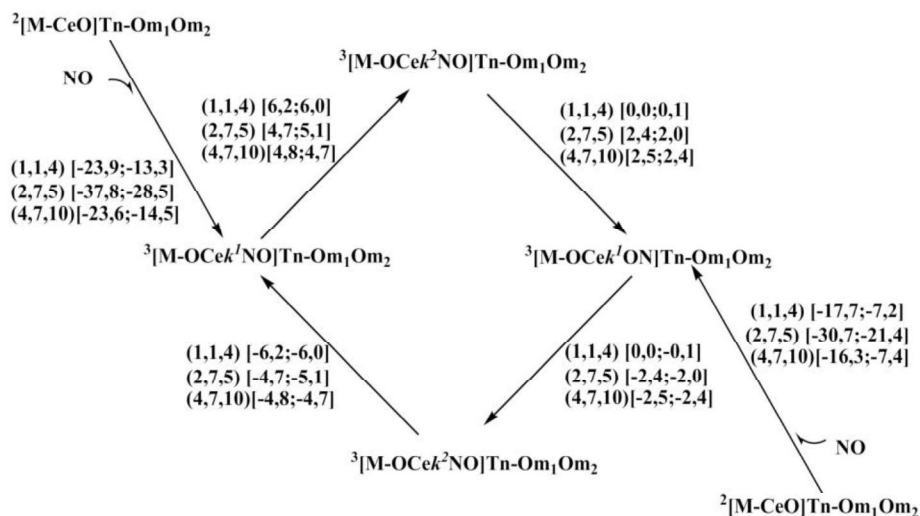
Reacciones	ΔH _a (kcal/mol)	ΔG _a (kcal/mol)
(27) ² [M-CeO]T1-O1O4+ ² NO ⇌ ¹ [M-OCek ¹ NO]T1-O1O4	-6,0	4,7
(28) ² [M-CeO]T1-O1O4+ ² NO ⇌ ³ [M-OCek ¹ NO]T1-O1O4	-23,9	-13,3
(29) ² [M-CeO]T1-O1O4+ ² NO ⇌ ¹ [M-OCek ² NO]T1-O1O4	-12,5	-1,1
(30) ² [M-CeO]T1-O1O4+ ² NO ⇌ ³ [M-OCek ² NO]T1-O1O4	-17,7	-7,3
(31) ² [M-CeO]T1-O1O4+ ¹ NO ⁺ ⇌ ² [M-OCek ¹ NO] ⁺ T1-O1O4	-101,6	-93,6
(32) ⁴ [M-CeO]T1-O1O4+ ¹ NO ⁺ ⇌ ⁴ [M-OCek ¹ NO] ⁺ T1-O1O4	-147,7	-139,1
(33) ² [M-CeO]T2-O5O7+ ² NO ⇌ ¹ [M-OCek ¹ NO]T2-O5O7	-7,8	2,5
(34) ² [M-CeO]T2-O5O7+ ² NO ⇌ ³ [M-OCek ¹ NO]T2-O5O7	-37,8	-28,5
(35) ² [M-CeO]T2-O5O7+ ² NO ⇌ ¹ [M-OCek ² NO]T2-O5O7	-14,0	-4,1
(36) ² [M-CeO]T2-O5O7+ ² NO ⇌ ³ [M-OCek ² NO]T2-O5O7	-33,1	-23,4
(37) ² [M-CeO]T2-O5O7+ ¹ NO ⁺ ⇌ ² [M-OCek ¹ NO] ⁺ T2-O5O7	-86,6	-79,1
(38) ⁴ [M-CeO]T2-O5O7+ ¹ NO ⁺ ⇌ ⁴ [M-OCek ¹ NO] ⁺ T2-O5O7	-119,4	-110,2
(39) ² [M-CeO]T4-O7O10+ ² NO ⇌ ¹ [M-OCek ¹ NO]T4-O7O10	-4,9	4,8
(40) ² [M-CeO]T4-O7O10+ ² NO ⇌ ³ [M-OCek ¹ NO]T4-O7O10	-23,6	-14,5
(41) ² [M-CeO]T4-O7O10+ ² NO ⇌ ¹ [M-OCek ² NO]T4-O7O10	-11,3	-1,1
(42) ² [M-CeO]T4-O7O10+ ² NO ⇌ ³ [M-OCek ² NO]T4-O7O10	-18,8	-9,8
(43) ² [M-CeO]T4-O7O10+ ¹ NO ⁺ ⇌ ² [M-OCek ¹ NO] ⁺ T4-O7O10	-91,9	-84,2
(44) ⁴ [M-CeO]T4-O7O10+ ¹ NO ⁺ ⇌ ⁴ [M-OCek ¹ NO] ⁺ T4-O7O10	-133,5	-125,5
(45) ² [M-CeO]T1-O1O4+ ² ON ⇌ ¹ [M-OCek ¹ ON]T1-O1O4	7,3	18,1
(46) ² [M-CeO]T1-O1O4+ ² ON ⇌ ³ [M-OCek ¹ ON]T1-O1O4	-17,7	-7,2
(47) ² [M-CeO]T1-O1O4+ ¹ ON ⁺ ⇌ ² [M-OCek ¹ ON] ⁺ T1-O1O4	-99,3	-90,5
(48) ⁴ [M-CeO]T1-O1O4+ ¹ ON ⁺ ⇌ ⁴ [M-OCek ¹ ON] ⁺ T1-O1O4	-145,5	-136,6
(49) ² [M-CeO]T2-O5O7+ ² ON ⇌ ¹ [M-OCek ¹ ON]T2-O5O7	6,8	16,6
(50) ² [M-CeO]T2-O5O7+ ² ON ⇌ ³ [M-OCek ¹ ON]T2-O5O7	-30,7	-21,4
(51) ² [M-CeO]T2-O5O7+ ¹ ON ⁺ ⇌ ² [M-OCek ¹ ON] ⁺ T2-O5O7	-121,9	-113,2
(52) ⁴ [M-CeO]T2-O5O7+ ¹ ON ⁺ ⇌ ⁴ [M-OCek ¹ ON] ⁺ T2-O5O7	-112,2	-104,4
(53) ² [M-CeO]T4-O7O10+ ² ON ⇌ ¹ [M-OCek ¹ ON]T4-O7O10	9,3	19,1
(54) ² [M-CeO]T4-O7O10+ ² ON ⇌ ³ [M-OCek ¹ ON]T4-O7O10	-16,3	-7,4
(55) ² [M-CeO]T4-O7O10+ ¹ ON ⁺ ⇌ ² [M-OCek ¹ ON] ⁺ T4-O7O10	-89,3	-81,6
(56) ⁴ [M-CeO]T4-O7O10+ ¹ ON ⁺ ⇌ ⁴ [M-OCek ¹ ON] ⁺ T4-O7O10	-107,5	-100,5

(b) En general, para la adsorción de NO sobre los sitios ${}^2[M-CeO]Tn-Om_1Om_2$ las ΔH_a siguen el orden: $\kappa^1ON < \kappa^2NO < \kappa^1NO$. Para la adsorción de NO^+ las ΔH_a siguen el orden: $\kappa^1ON^+ < \kappa^1NO^+$. Los datos termodinámicos también parecen indicar que el NO se adsorbe sobre el CeO^+ preferencialmente por el átomo de O del NO. Los ΔH_a para el NO^+ en todos los casos son más exotérmicos que para la adsorción de NO. El sistema Ce-MOR estabiliza al NO^+ en los poros de la MOR, esto podría explicar las actividades del sistema Ce-MOR en la SCR- $NO_x:NH_3/NH_2CONH_2$ [18].

(c) Izquierdo y col [27] publicaron un estudio teórico ONIOM2-DFT para DCD- NO_x catalizado con Cu-ZSM-5. Estos autores concluyeron para el sitio activo T12 en la ZSM-5 que las actividades del sistema Cu-ZSM-5 para el proceso DCD- NO_x podrían ser explicadas considerando un equilibrio dinámico entre las especies κ^1NO , κ^1ON , κ^2NO . En la Figura 4, se muestran los valores de las funciones termodinámicas de reacción a 298,15 K y 1 atm para el equilibrio dinámico entre las especies κ^1NO , κ^1ON , κ^2NO .

(d) Sobre la base de los ΔH y ΔG de reacción se puede establecer que el equilibrio dinámico debería ocurrir más probablemente sobre el sitio ${}^2[M-OCe]T2-O5O7$. Arriba demostramos que el O_2 y N_2 son adsorbidos preferencialmente sobre el sitio ${}^2[M-OCe]T2-O5O7$, lo que refuerza a esta propuesta de un sitio activo tipo ${}^2[M-OCe]T2-O5O7$ que podría ser responsable de las actividades de NO_x del sistema Ce-MOR. Adicionalmente, al comparar la zona central de la termodinámica presentada en la Figura 8 (ΔH entre $\pm 6,2$ kcal mol $^{-1}$ y ΔG entre $\pm 6,0$ kcal mol $^{-1}$) con los valores de ΔH y ΔG publicados por Izquierdo y col [27] (ΔH entre $\pm 11,0$ kcal mol $^{-1}$ y ΔG entre $\pm 11,7$ kcal mol $^{-1}$), se puede establecer que este equilibrio dinámico clave para el proceso de NO_x , podría ocurrir mejor en Ce-MOR que en Cu-ZSM-5. Como es sabido que las especies CeO^+ adsorbidas sobre MOR (Ce-MOR) podrían tener una estabilidad hidrotérmica mayor que el Cu-ZSM-5, el sistema Ce-MOR podría ser una alternativa razonable en el proceso de DCD- NO_x . Sobre la base de nuestros resultados el sistema Ce-MOR podría ser una buena alternativa para los experimentalistas para desarrollar mejores catalizadores de NO_x .

Figura 4. Equilibrio dinámico entre las especies generadas por la adsorción de NO sobre los sitios activos en Ce-MOR. Entre paréntesis (n, m₁, m₂) para los modelos de sitios activos. Entre corchetes (ΔH ; ΔG) en kcal mol $^{-1}$. Basados en el mecanismo propuesto por Izquierdo y col [31].
Figure 4. Dynamical equilibrium between the species generated by the NO adsorption on Ce-MOR active sites. In parenthesis: n, m₁, m₂ for active sites models. In brackets: ΔH and ΔG , in kcal mol $^{-1}$. Based in the mechanism proposed by Izquierdo y col [27].



4. CONCLUSIONES

- Se examinaron las propiedades estructurales, electrónicas, termodinámicas y vibracionales de los sitios de intercambio de CeO^+ por H^+ en la MOR (Ce-MOR) y su interacción con las moléculas N_2 , O_2 y NO . Se remarcan las siguientes conclusiones:
- El átomo de Ce en el CeO^+ está enlazado a dos (2) átomos Om en la MOR. En particular, fueron obtenidas las estructuras $^{\mu}[\text{M-OCe}]\text{T1-O1O4}$, $^{\mu}[\text{M-OCe}] \text{T2-O4O7}$ y $^{\mu}[\text{M-OCe}] \text{T2-O5O7}$ sobre el canal principal de 12-MR; mientras que sólo se obtuvo una estructura $^{\mu}[\text{M-OCe}] \text{T1-O2O3}$ ubicada en el canal secundario de 8-MR. No se obtuvieron estructuras estables en los canales secundarios de 5-MR y 4-MR. Durante el intercambio iónico a 298,15 K y 1 atm. El CeO^+ puede adsorberse en cualquiera de las posiciones cristalográficas estudiadas.
- Las ΔH_a y ΔG_a para el N_2 , O_2 , NO y NO^+ mostraron que la adsorción es viable sobre todos los sitios tipo $[\text{M-OCe}]\text{Tn-Om}_1\text{Om}_2$. Para las moléculas N_2 , O_2 y NO se obtuvieron los modos κ^1 y κ^2 ; mientras que para especies electrofílicas como el NO^+ sólo se encuentran modos κ^1 . Contrario al reporte de Peter y col[19] la adsorción de N_2 y O_2 ocurre sólo en el canal 12-MR.
- Las especies oxidadas de NO son estabilizadas por el sistema Ce-MOR (NO^+), esto podría explicar su actividad para el proceso de SCR- NO_x : $\text{NH}_3/\text{NH}_2\text{CONH}_2$. Se demostró que el equilibrio dinámico entre las especies $\kappa^1\text{NO}$, $\kappa^1\text{ON}$, $\kappa^2\text{NO}$ en ambientes de DCD- NO_x catalizados con Ce-MOR, podría mejorar las actividades en comparación con el Cu-ZSM-5 propuesto por Iwamoto y col [31].
- Sobre la base de los resultados estructurales y energéticos se propone que la especie activa más probable para el sistema Ce-MOR en ambiente de NO_x podría ser del tipo $^2[\text{M-CeO}]\text{T2-O5O7}$.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] U. Ngwaka, A. Smallbone, B. Jia, C. Lawrence, B. Towell, S. Roy, S. KV, A.P. Roskilly, "Evaluation of performance characteristics of a novel hydrogen-fuelled free-piston engine generator," *Int. J. Hydrogen Energy*, in press, 2020.
- [2] E. Zwolińska, Y. Sun, A. G. Chmielewski, and A. Pawelec, "Removal of high concentrations of NO_x and SO_2 from diesel off-gases using a hybrid electron beam technology," *Energy Reports*, 6, 952–964, 2020.
- [3] R. Wunsch, C. Schön, M. Frey, D. Tran, S. Proske, T. Wandrey, M. Kalogirou, J. Schäffner, "Detailed experimental investigation of the NO_x reaction pathways of three-way catalysts with focus on intermediate reactions of NH_3 and N_2O ," *Appl. Catal. B Environ.*, 272, 118937, 2020.
- [4] Z. Liu and S. Ihl Woo, "Recent advances in catalytic DeNO_x Science and Technology," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 48,(1), 43–89, 2006.
- [5] F. Garin, "Mechanism of NO_x decomposition," *Appl. Catal. A Gen.*, 222(1–2), 183–219, 2001.
- [6] V. Praveena and M. L. J. Martin, "A review on various after treatment techniques to reduce NO_x emissions in a CI engine," *Journal of the Energy Institute*, 91(5), 704–720, 2018.
- [7] Z. Zhang, J. D. Atkinson, B. Jiang, M. J. Rood, and Z. Yan, "NO oxidation by microporous zeolites: Isolating the impact of pore structure to predict NO conversion," *Appl. Catal. B Environ.*, 163, 573–583, 2015.

- [8] A. Lindholm, H. Sjövall, and L. Olsson, "Reduction of NO_x over a combined NSR and SCR system," *Appl. Catal. B Environ.*, 98(3–4), 112–121, 2010.
- [9] T. Demuth, J. Hafner, L. Benco, and H. Toulhoat, "Structural and Acidic Properties of Mordenite. An ab Initio Density-Functional Study," *J. Phys. Chem. B*, 104(19), 4593–4607, 2000.
- [10] Y. Liu et al., "Effect of lanthanum species on the physicochemical properties of La/SAPO-11 molecular sieve," *J. Catal.*, 347, 170–184, 2017.
- [11] J. Lu, H. Hao, L. Zhang, Z. Xu, L. Zhong, Y. Zhao, D. He, J. Liu, D. Chen, H. Pu, S. He, Y. Luo, "The investigation of the role of basic lanthanum (La) species on the improvement of catalytic activity and stability of HZSM-5 material for eliminating methanethiol-(CH₃SH)," *Appl. Catal. B Environ.*, 237, 185–197, 2018.
- [12] M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. I. Mikuriya, and S. Kagawa, "Copper(II) Ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct and continuous decomposition of nitrogen monoxide," *J. Chem. Soc. - Ser. Chem. Commun.*, 16, 1272–1273, 1986.
- [13] E. Ito, R.J. Hultermans, P.M. Lugt, M.H.W. Burgers, M.S. Rigutto, H. van Bekkum, C.M. van den Bleek, "Selective reduction of NO_x with ammonia over cerium-exchanged mordenite," *Appl. Catal. B Environ.*, 4(1), 95–104, 1994.
- [14] L. Qiu, F.U. Ying, Z.H.E.N.G. Jinyu, H.U.A.N.G. Nanguai, L.U. Lijun, G.A.O. Xiuzhi, X.I.N. Mudi, L.U.O. Yibin, S.H.I. Yanqiang, X.U. Guangtong, "Investigation on the cation location, structure and performances of rare earth-exchanged Y zeolite," *J. Rare Earths*, 35(7), 658–666, 2017.
- [15] H. Yahiro, T. Nagano, and H. Yamaura, "Direct decomposition of nitrogen monoxide over Cu-MFI containing rare-earth elements: Sm and Gd as promoter," *Catal. Today*, 126(3–4), 284–289, 2007.
- [16] E. Ito, Y. J. Mergler, B. E. Nieuwenhuys, P. M. Lugt, H. Van Bekkum, and C. M. Van den Bleek, "NO_x reduction with ammonia over cerium exchanged mordenite in the presence of oxygen. An ir mechanistic study," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 98, 146–147, 1995.
- [17] A. S. H. Density and F. Ash, "Selected Conversion of NO, by Catalytic Reduction with Ammonia," 1, 1982.
- [18] E. Ito, Y. J. Mergler, B. E. Nieuwenhuys, H. van Bekkum, and C. M. van den Bleek, "Infrared studies of NO adsorption and co-adsorption of NO and O₂ onto cerium-exchanged mordenite (CeNaMOR)," *Microporous Mater.*, 4(6), 455–465, 1995.
- [19] S. A. Peter, J. Sebastian, and R. V. Jasra, "Adsorption of nitrogen, oxygen, and argon in mono-, di-, and trivalent cation-exchanged zeolite mordenite," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(17), 6856–6864, 2005.
- [20] L. Jiang and Q. Xu, "Matrix infrared spectroscopic and theoretical studies on the reactions of late lanthanoid atoms with nitrous oxide in excess argon," *J. Phys. Chem. A*, 113(13), 3121–3126, 2009.
- [21] FRISCH M.J., et. al. GAUSSIAN09, Gaussian INC, Pittsburgh, PA, 2009.
- [22] D. K. Papayannis, A. M. Kosmas, and N. Tsolakis, "Computational study of ethanethiol conversion reactions catalyzed by acidic zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, 262, 59–67, 2018.
- [23] K. Morokuma, "ONIOM and its applications to material chemistry and catalyses," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 24(6), 797–801, 2003.
- [24] M. P. Andersson and P. Uvdal, "New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the B3LYP density functional method with the triple- ζ basis Set 6-311+G(d,p)," *J. Phys. Chem. A*, vol. 109(12), 2937–2941, 2005.
- [25] M. Brändle and J. Sauer, "Acidity differences between inorganic solids induced by their framework structure. A combined quantum mechanics/molecular mechanics ab initio study on zeolites," *J. Am. Chem. Soc.*, 120(7), 1556–1570, 1998.
- [26] M. Elanany, D.P. Vercauteren, M. Koyama, M. Kubo, P. Selvam, E. Broclawik, A. Miyamoto, "H-MOR: Density functional investigation for the relative strength of Brønsted acid sites," *J. Mol. Catal. A Chem.*, 243, 1–7, 2006.
- [27] R. Izquierdo, L. J. Rodríguez, R. Añez, and A. Sierraalta, "Direct catalytic decomposition of NO with Cu-ZSM-5: A DFT-ONIOM study," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 348, no. 1–2, pp. 55–62, 2011.

- [28] G. Blyholder, "Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide," *J. Phys. Chem.*, **68**, 2772–2778, 1964.
- [29] M. Iwamoto and H. Hamada, "Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes," *Catal. Today*, **10**, 57–71, 1991.
- [30] H. Berndt, F. W. Schütze, M. Richter, T. Sowade, and W. Grünert, "Selective catalytic reduction of NO under lean conditions by methane and propane over indium/cerium-promoted zeolites," *Appl. Catal. B Environ.*, **40**, 51–67, 2003.
- [31] V. I. Pârvulescu, M.A. Centeno, "Effect of the support upon the behavior of Cu in NO decomposition exemplified on Cu-ZSM-5 containing Zr," *Catal. Today*, **54**, 507–519, 1999.