

135
Reg.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PROPIEDADES CATALITICAS DEL SISTEMA
 $PdRu/Al_2O_3$ EN LA REACCION DE
REDUCCION DE NO CON H_2 .

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

MARIA EUGENIA SANCHEZ LUZ



MEXICO. D.F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

135
Reg.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PROPIEDADES CATALITICAS DEL SISTEMA
PdRu/Al₂O₃ EN LA REACCION DE
REDUCCION DE NO CON H₂.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

MARIA EUGENIA SANCHEZ LUZ



MEXICO. D.F.

1995

FALLA DE ORIGEN

Jurado asignado

Presidente	Raúl Cetina Rosado
Vocal	Gabriela Díaz Guerrero
Secretario	Jesús Gracia Fadrique
1er Suplente	María Cristina Torres Lomeli
2do Suplente	Marisol Pasalagua Palacios

El tema se desarrolló en el laboratorio de Catálisis del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor del tema


Dra. Gabriela Díaz Guerrero

Sustentante


María Eugenia Sánchez Luz

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme realizar mis estudios, especialmente a la Facultad de Química que me forjó como profesionista.

A la Dra. Gabriela Díaz por su dirección en la elaboración de este trabajo de tesis, por el interés mostrado al compartir sus conocimientos dedicándonos su tiempo y brindarme su apoyo y amistad en todo momento.

Al Ing. Antonio Gómez por su amistad y por su asesoría técnica en la realización de este trabajo.

Al Dr. José Reyes Gasca por permitirme el uso del microscopio, además por su amistad y apoyo.

A mi jurado: Dr. Raul Cetina y Dr. Jesús Gracia por las atenciones prestadas en la revisión de esta tesis, así como por sus acertadas sugerencias.

Agradezco al IFUNAM por permitir el uso de las instalaciones, al proyecto CONACYT (3634-E) por brindarme el apoyo económico para la realización de este trabajo y a la Dra. Margarita Viniagrá (UAMI) por permitirme el uso del equipo volumétrico.

A mis profesores que me forjaron durante mis estudios, por compartir sus conocimientos y sus experiencias, especialmente agradezco a Juan Mario Morales Cabrera, Ricardo Pérez Camacho, Martha I. Moreno Bravo, Celestino Montiel, Jesús Gracia Fadrique y Raul Cetina, por brindarme su amistad.

A todos los amigos del IFUNAM que me brindaron en todo momento su apoyo y amistad: Raúl Pérez, Rosario Luna, Jesús Arenas, Samuel Tehuacanero, Roberto Hernández, Ma. de Jesús Gloria, Vicky Vázquez, Gilberto Mondragón, Antonio Ramírez y Armando Vázquez; especialmente a Pedro Mexía que me apoyo en el uso del microscopio.

DEDICATORIA

A Dios:

Por darme la oportunidad de vivir, de amar y ser amada.

A mis padres:

Fermín Sánchez Juárez
María Elena Luz Olguín

Son pocas las palabras para agradecer su amor, su confianza y apoyo. Gracias a ustedes he aprendido a lograr mis objetivos con humildad y tenacidad, a luchar y no darme por vencida en los momentos difíciles; son mi ejemplo a seguir. Los amo.

A mis hermanos:

Norma, Gabriela, Pilar, Fernando y Magdalena.

Gracias por estar conmigo en todo momento, por el apoyo que me han brindado a lo largo de mi vida y por el amor que nos une.

A mis sobrinos:

Edgar, Alan, Miguel, Pamela y Estefanía.

Para ustedes especialmente por darme su cariño, sus risas y alegría, y por darle ilusión a mi vida. Son lo mejor que me ha dado Dios.

A mi familia:

abuelitas, tíos, primos, cuñados y sobrinos.

Gracias por los gratos momentos que hemos compartido y por el cariño que me han brindado.

A mis amigos de siempre:

Verónica Pananá, Laura García, Francisco León, Alberto González, Carlos Eduardo Ríos y familias: Pananá Vázquez y García González.

Gracias por todos los años que me han brindado su amistad.

A mis amigas QFBS:

Guillermina Palafox, Cinthya Ramírez e Ivett Marmol.

Son muchos los momentos compartidos. Gracias por su amistad.

A mis amigos y compañeros Ingenieros Químicos:

Angélica Ostoa, Claudia Pavano, Verónica Hernández, Ulises Razo, Gildardo Tipakamú, Yolanda Guzmán, Fernando Cervantes, Juan Carlos Hernández, , Pilar Gaytán, Norman Ruíz y Luis Felipe Oscoy.

Gracias por el apoyo que me brindaron en el transcurso de la carrera y por la amistad que nos une.

A Luis Mosqueira:

Que con su amor me ha ayudado a valorar lo que soy y lo que tengo. Gracias por estar conmigo en todo momento. Te amo.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I CONCEPTOS GENERALES	
I.1 Catálisis	3
I.2 La Catálisis y la Termodinámica en una Reacción Química	3
I.3 La Catálisis y la Cinética Química	4
I.4 Energía de Activación	5
I.5 Tipos de Catálisis	9
Catálisis Homogénea	9
Catálisis Enzimática	10
Catálisis Heterogénea	10
I.6 Actividad Catalítica	12
I.7 Selectividad Catalítica	12
CAPITULO II PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	
II.1 Componentes de un Catalizador	14
Fase Activa	14
Soporte	14
Promotor	16
II.2 Métodos de Preparación de Catalizadores	16
Coprecipitación	17
Impregnación Clásica e Impregnación por Mojado Incipiente	17
Intercambio Iónico	18
Intercambio de Ligandos	19
II.3 Catalizadores Bimetálicos	20
II.4 Tratamientos de Preactivación	21
Secado	21
Calcinación	21
Reducción	22
II.5 Caracterización de los Catalizadores	22
II.5.1 Adsorción	22
Isotermas de Adsorción	24
Adsorción Física de Gases	24
Quimisorción de Gases	27
a) Isoterma de Langmuir	27
b) Isoterma de Temkin	29
c) Isoterma de Freundlich	30
Área Total Superficial	30
Dispersión	30
Quimisorción de Hidrógeno	31
II.5.2 Caracterización Física	31

Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	32
a) Patrón de Difracción	34
b) Imágen de Campo Claro	34
c) Imágen de Campo Oscuro	34
CAPITULO III PARTE EXPERIMENTAL	
III.1 Preparación de los Catalizadores	36
III.2 Caracterización Química	37
Descripción del Equipo	38
Calibración del Sistema	40
Calibración del Transductor	41
Técnica de Operación del Equipo	41
Algoritmo de Cálculo	42
a) Moles Adsorbidas	42
b) Dispersión y Tamaño de Partícula	44
III.3 Caracterización Física	46
Preparación de la Muestra	46
Cálculo del Tamaño Promedio de Partícula	46
Distribución de Tamaño de Partícula	47
III.4 Actividad Catalítica y Selectividad de Productos de Reacción	47
Descripción del Sistema para la Evaluación Catalítica	48
Procedimiento Experimental	51
Evaluación de la Actividad	52
Evaluación de la Selectividad	52
CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
IV.1 Caracterización de los Catalizadores	54
a) Quimisorción de hidrógeno	54
b) Microscopía Electrónica de Transmisión	57
IV.2 Actividad y Selectividad Catalíticas	66
a) Actividad Catalítica	66
b) Selectividad Catalítica	69
IV.3 Discusión	75
CAPITULO V CONCLUSIONES	81
CAPITULO VI BIBLIOGRAFÍA	82



INTRODUCCION

INTRODUCCION

Los logros en ciencia y tecnología alcanzados en las últimas décadas en los países industrializados son bien conocidos, ya que de alguna manera, forman parte de nuestra vida cotidiana. Sin embargo, junto con el desarrollo tecnológico se han generado severos problemas de contaminación ambiental, de tal manera que el cuidado del medio ambiente se ha convertido en una preocupación central de todas las sociedades del mundo.

La catálisis juega un papel preponderante en el combate contra la contaminación ambiental y en las próximas décadas continuará brindando atractivos mecanismos para remover contaminantes del medio ambiente.

Un grupo importante de contaminantes es el de los óxidos de nitrógeno, genéricamente denominado NO_x, los cuales en la atmósfera sufren transformaciones fotoquímicas y químicas cuyos productos en contacto con otras sustancias, producen otro tipo de compuestos indeseables.

La reducción de óxidos de nitrógeno utilizando catalizadores es una de las reacciones más importantes bajo estudio en la actualidad dadas las implicaciones que este tipo de reacción tiene en el control de la contaminación atmosférica. Diversos catalizadores de metales soportados son activos para la conversión de los denominados NO_x a N₂ utilizando hidrógeno como agente reductor, sin embargo, en algunos casos otros productos indeseables como el NH₃ y el N₂O acompañan la producción de nitrógeno molecular.

De entre los metales del Grupo VIII, el Ru es el que presenta la selectividad más elevada para la reducción de los NO_x a N₂, mientras que el Pd es mucho más activo pero menos selectivo para la misma reacción. El problema fundamental en catalizadores a base de rutenio para la reacción de reducción de NO_x en condiciones de exceso de oxígeno y altas temperaturas, ha sido asociado a la volatilidad de los óxidos de rutenio y consecuente pérdida de metal.

El uso de catalizadores bimetalicos para la reducción del NO ha mostrado para diversas combinaciones bimetalicas, efectos duales de funcionalidad y sinergia. La presencia de partículas multimetalicas en el catalizador tiene gran significancia dado que la posibilidad de enriquecimiento superficial en uno o más de los componentes metalicos puede influenciar el comportamiento catalítico del catalizador.

Desde el punto de vista fundamental, para la reducción del NO ha sido mostrado que esta reacción puede comportarse como sensible o insensible a la estructura en función de las condiciones de reacción y principalmente del agente reductor (H_2 , CO, hidrocarburos). La mayor parte de los estudios de referencia se han llevado a cabo en catalizadores modelo (películas policristalinas, monocristales, etc.); muy pocos estudios han sido reportados acerca de la influencia del tamaño de partícula o contenido metálico en la selectividad y actividad catalíticas de metales soportados.

El objetivo de este trabajo es el estudio del sistema Pd-Ru/ Al_2O_3 en la reacción de reducción del NO utilizando hidrógeno como agente reductor. Desde un punto de vista fundamental será estimada la influencia de:

a) el tamaño de partícula, en la actividad y selectividad catalíticas, para catalizadores monometálicos de Pd y Ru. Catalizadores con diferente contenido metálico (2.0, 1.0 y 0.3 % en peso) serán estudiados.

b) la influencia de la adición de Ru a catalizadores de Pd en la actividad y selectividad catalíticas. La composición metálica será constante variando el contenido metálico total en el catalizador.

La presentación de este trabajo de tesis se ha dividido en la forma siguiente:

En el Capítulo I se detallan conceptos básicos generales relacionados con la catálisis y los catalizadores.

El Capítulo II esta dirigido a la presentación de técnicas y métodos de preparación y caracterización de catalizadores heterogéneos.

El Capítulo III se ha dedicado a la parte experimental del trabajo de tesis. Se describe la preparación de los catalizadores, su caracterización por métodos químicos y físicos, así como la evaluación de las propiedades catalíticas de las muestras en la reacción modelo de reducción del NO con H_2 .

En el Capítulo IV se presentan los resultados del trabajo y la discusión de los mismos. El análisis de los resultados se lleva a cabo considerando en primer término a las series monometálicas y en segundo término a la serie bimetálica. Se presentan primeramente los resultados de la caracterización de la fase metálica y posteriormente del comportamiento catalítico de cada serie de muestras.

Las conclusiones generales del trabajo se presentan en el Capítulo V y la bibliografía se detalla en el Capítulo VI.



CAPITULO I

CAPITULO I

CONCEPTOS GENERALES

I.1 CATÁLISIS

La catálisis se encarga del estudio del fenómeno que ocurre en un sistema reaccionante al introducir una sustancia denominada catalizador, la cual provee un camino alternativo al proceso de transformación química. Dicha alternativa lleva consigo una modificación en la rapidez de la reacción [1].

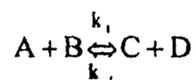
I.2 LA CATÁLISIS Y LA TERMODINÁMICA EN UNA REACCIÓN QUÍMICA

La termodinámica de una reacción química no sólo involucra la viabilidad de la misma, sino que aporta datos para el conocimiento general del sistema. La determinación del calor de reacción y de la conversión de equilibrio, son etapas previas importantes en el estudio de una reacción química.

La presencia de un catalizador en una reacción, se limita a incrementar la rapidez de transformación, pero de ninguna forma modifica las variables termodinámicas de la misma, por lo que resulta importante mencionar que:

a) Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles ($\Delta G > 0$).

b) Si tenemos una reacción:



donde la constante de equilibrio (K_c) se da por:

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

su valor en una reacción química es independiente del fenómeno catalítico, por lo que la presencia de un catalizador no modifica dicho valor.

c) El calor de reacción de un sistema catalítico, es el mismo que el correspondiente a la reacción no catalizada. La cantidad de energía que se desprende ó se absorbe en una reacción depende exclusivamente de la naturaleza de los reactantes, de los productos y de las condiciones a las cuales se efectue la reacción, como son temperatura, presión, etc.

El estudio termodinámico de una reacción química se limita a las condiciones estáticas o de equilibrio de un sistema, sin poder predecir el mecanismo de una reacción ó la rapidez de la reacción y por lo tanto no puede explicar el fenómeno catalítico.

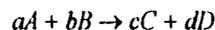
I.3 LA CATÁLISIS Y LA CINÉTICA QUÍMICA

Para el estudio dinámico de la rapidez de transformación química en una reacción la catálisis se apoya en la Cinética Química.

La Cinética Química estudia la rapidez a la cual se lleva a cabo una transformación química y los mecanismos a través de los cuales una especie se transforma en otra, considerando los factores que pueden influir en la reacción (temperatura, presión, composición, etc) [2].

Una reacción química se lleva a cabo cuando ocurre una reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas, realizándose la reacción química a través de etapas, las cuales en su conjunto constituyen el mecanismo de reacción. El mecanismo de una reacción se encuentra relacionado con la molecularidad, que se refiere al número de moléculas de reactivo que están involucradas en un paso químico elemental. En general, existirá una etapa más lenta que las otras y será ésta la que determine la rapidez global de reacción.

Si tenemos una reacción del tipo:



podemos definir a la rapidez de la reacción (V_r) como la variación de:

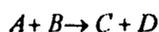
a) la concentración de uno de los reactivos que desaparece ó

b) la concentración de uno de los productos que aparece en el sistema con respecto al tiempo, representada por:

$$V_r = -\frac{dA}{a dt} = -\frac{dB}{b dt} = +\frac{dC}{c dt} = +\frac{dD}{d dt}$$

donde el signo (-), representa la desaparición de reactivos y el signo (+), la aparición de productos.

En la mayoría de las reacciones, la rapidez de transformación es proporcional a la concentración de los reactivos elevados a una potencia. Si tenemos una reacción del tipo:



de acuerdo a la ley de acción de masas se puede representar la expresión de rapidez de la reacción como:

$$V_r = K_v [A]^n [B]^m$$

Donde:

K_v = constante de rapidez

n y m = órdenes parciales de reacción

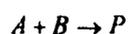
$z = n + m$ = orden global o total de reacción

El orden de reacción con respecto a una especie en particular es el valor numérico de la potencia a la cual la concentración es elevada para describir la relación experimental entre la rapidez de la reacción y la concentración de las especies, donde su valor puede ser entero, fraccionario, positivo, negativo ó cero.

Esencialmente el orden de reacción es determinado por el mejor ajuste entre la ecuación de rapidez de la reacción y los datos experimentales. Esto sugiere que no necesariamente debe existir una relación entre el orden cinético y la estequiometría de la reacción.

1.4 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Para que una reacción química se lleve a cabo, es necesario suministrar una cierta cantidad de energía a las moléculas de reactivo. En la Figura 1, se representa esta energía para la reacción:



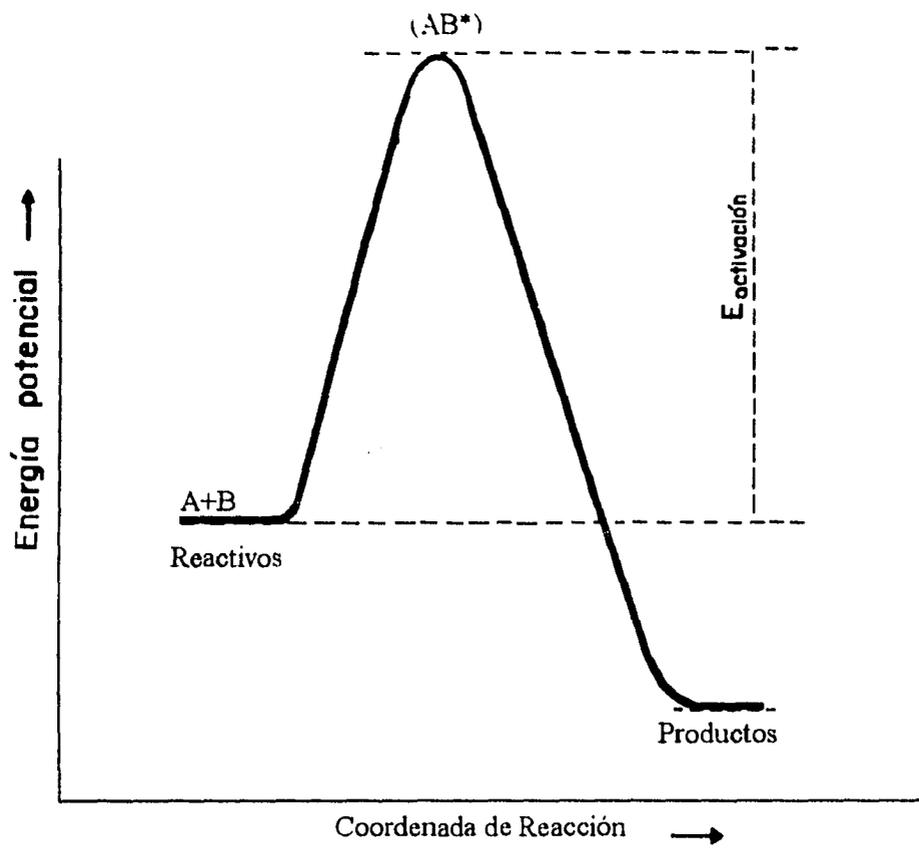


FIGURA 1. Diagrama de Energía Potencial para una reacción exotérmica.

Las moléculas A y B son activadas de manera que se favorezca su combinación para llegar a un cierto estado de transición (AB^*), el cual al descomponerse puede dar lugar a los productos. La barrera energética que separa a los reactivos del estado de transición se denomina energía de activación.

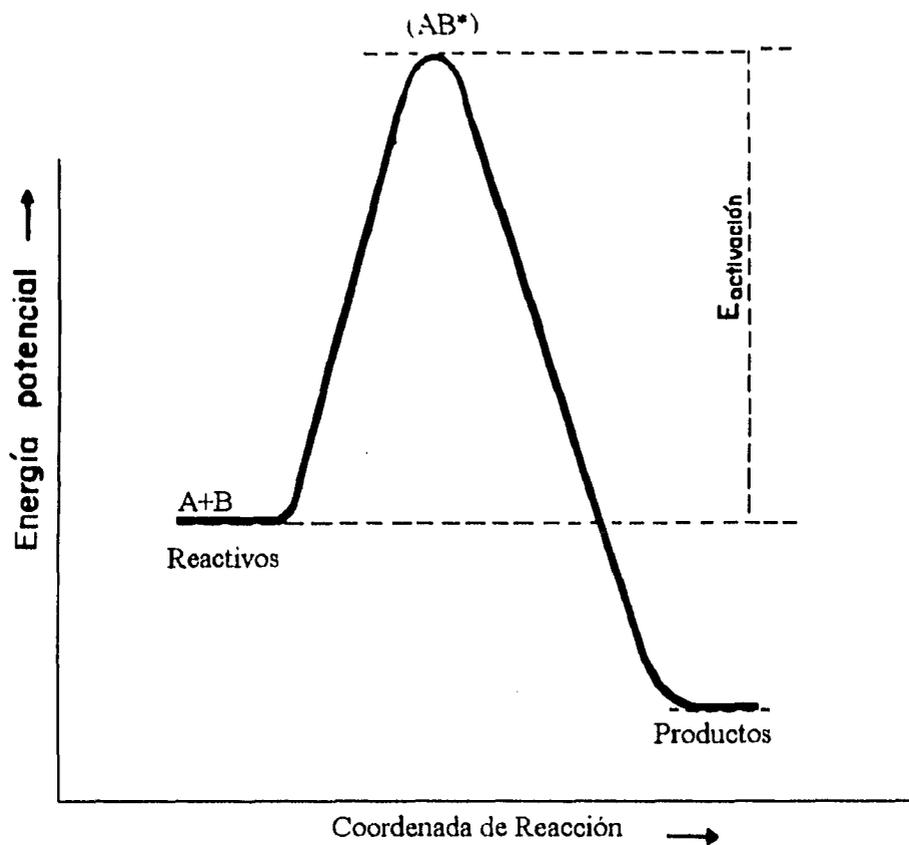


FIGURA 1. Diagrama de Energía Potencial para una reacción exotérmica.

Las moléculas A y B son activadas de manera que se favorezca su combinación para llegar a un cierto estado de transición (AB^*), el cual al descomponerse puede dar lugar a los productos. La barrera energética que separa a los reactivos del estado de transición se denomina energía de activación.

La rapidez con la cual se realiza la transformación química depende de esa energía de activación a través de la constante de rapidez, la cuál depende también de la temperatura. La ley de Arrhenius representa en forma matemática esta dependencia:

$$K_v = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

donde :

K_v = Constante de rapidez

A = Factor de frecuencia

E_a = Energía de activación

R = Constante de los gases ideales

T = Temperatura en °K

El factor de frecuencia A , se relaciona con el número de choques efectivos entre las moléculas de reactivo, encontrando su origen en la teoría cinética de los gases.

Cuando llevamos a un gráfico el $\ln K$ frente a $1/T$, se obtiene una recta, donde la pendiente involucra a la energía de activación. Las reacciones con energía de activación alta serán favorecidas a temperaturas elevadas.

Catalizar una reacción, implica reemplazar la etapa de transformación por varias etapas más rápidas que se llevan a cabo sólo en presencia de un catalizador. Esto significa que la intervención de un catalizador abre un camino nuevo a la reacción, compuesta de reacciones elementales con energías de activación menores.

La comparación entre una reacción no catalizada y una catalizada, se ilustra en la Figura 2.

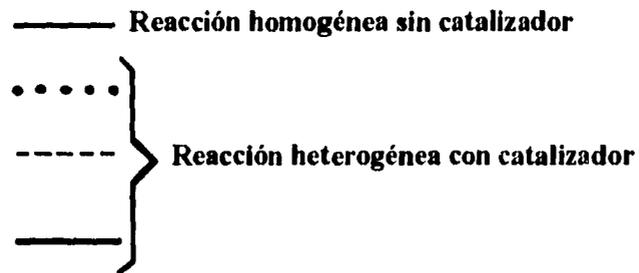
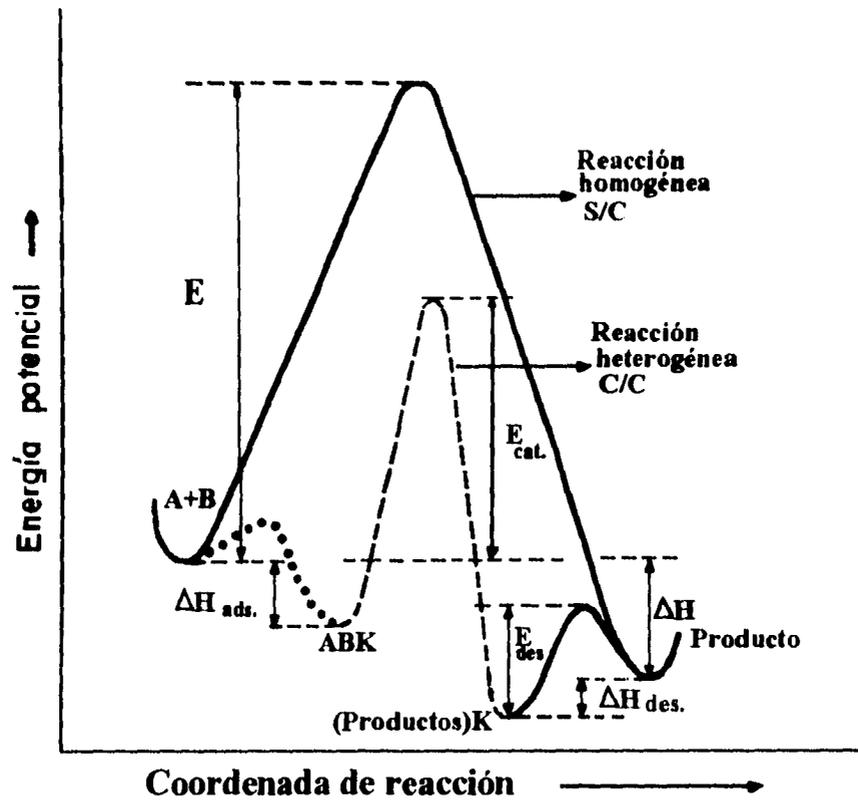


FIGURA 2. Diagrama de energía potencial para una reacción sin catalizador (S/C) y con catalizador (C/C).

1.5 TIPOS DE CATÁLISIS

De acuerdo a las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones químicas catalizadas, podemos clasificarlas para su estudio en:

- a) Catálisis Homogénea
- b) Catálisis Enzimática
- c) Catálisis Heterogénea

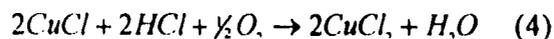
CATÁLISIS HOMOGÉNEA

Se habla de una reacción catalítica homogénea cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, ya sea líquida ó gaseosa, teniéndose una rapidez de la reacción similar en todos los puntos del sistema. Se observa también que la naturaleza de los productos no influye en el proceso.

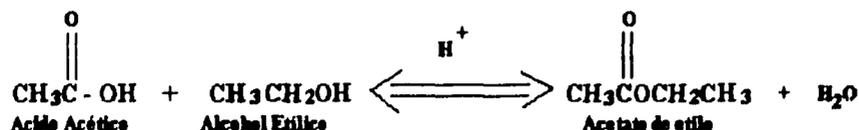
En este tipo de catálisis, la rapidez de transformación en las reacciones químicas son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudiar los mecanismos de reacción aislando las especies intermedias resulta más fácil.

La catálisis homogénea es muy importante a nivel industrial, debido a que muchos procesos como en los casos de polimerización de olefinas para la obtención de polietileno, proceso oxo o reppe de carbonilación de olefinas para la obtención de ácido acético, adición de olefinas para la obtención de polibutadieno y polimerización-condensación para la obtención de fibra de poliéster, se realizan en fase homogénea, aunque uno de los mayores inconvenientes en este tipo de catálisis es el de separar el catalizador de los productos, lo que se traduce en costos mayores.

Por ejemplo, el proceso Wacker que se utiliza para la oxidación de etileno a acetaldehído, se realiza en solución acuosa conteniendo cloruros de paladio (II) y cobre (II). El PdCl_2 es agregado con el C_2H_4 en relación estequiométrica para formar Pd^0 , el cual es reconvertido a PdCl_2 por reacción con CuCl_2 [3]. Las reacciones involucradas son:



Otro ejemplo lo constituye la catálisis ácido-base, con gran aplicación industrial en los procesos de esterificación, saponificación, hidrólisis, halogenación, etc. Como ejemplo podemos citar la reacción que se efectúa en la obtención de acetato de etilo mediante esterificación, la cual se realiza en medio ácido [4]:



CATÁLISIS ENZIMÁTICA

La catálisis enzimática tiene su ámbito de acción particularmente en las reacciones que ocurren en los sistemas vivos. Los catalizadores son proteínas conocidas con el nombre de enzimas, las cuales son moléculas orgánicas que generalmente contienen una proteína que forma un coloide liofílico. Estas enzimas reciben su nombre en función de su actividad específica en ciertas reacciones, por ejemplo, la enzima ureaza cataliza con eficiencia la hidrólisis de la urea.

Debido a la naturaleza particular de las enzimas se hizo necesario estudiarlas fuera del dominio de la catálisis homogénea.

Los estudios efectuados han mostrado que solo una región relativamente pequeña de la proteína, denominada centro activo, presenta actividad catalítica. En la catálisis enzimática se observan selectividades muy elevadas y temperaturas bajas. Los mecanismos de reacción de las enzimas son muy complejos siendo estos y la rapidez de transformación en las reacciones afectados por cambios en la concentración, el pH y la temperatura.

La actividad catalítica de las enzimas es muy superior a la de los catalizadores inorgánicos.

CATÁLISIS HETEROGÉNEA

En la catálisis heterogénea, el catalizador es insoluble en el sistema en el que provoca la transformación, formando una fase distinta, generalmente sólida.

El fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se elige como catalizador. La reacción se lleva a cabo en la

superficie sin involucrar el interior del sólido, siendo necesaria una interacción química entre la superficie del catalizador y el sistema (reactivos-productos), llamada adsorción. Dicha interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie.

En la Tabla 1 se muestra la división de los sólidos con propiedades catalíticas, así como algunas de las reacciones en las que ellos participan [5]:

TABLA 1

Tipo de sólidos	Reacciones	Catalizador
Conductores	Hidrogenación, Deshidrogenación, Hidrólisis (oxidación)	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru.
Semiconductores (óxidos y sulfuros)	Oxidación Deshidrogenación Desulfuración (hidrogenación)	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ , WS ₂ , MoS ₂
Aislantes (óxidos)	Deshidratación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Aislantes (óxidos)	Isomerización, Polimerización, Craqueo, Alquilación	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , zeolitas

Las reacciones que tienen lugar en la superficie de catalizadores sólidos transcurren a través de una serie de procesos físicos y químicos que pueden representarse por las siguientes etapas:

- 1.- Difusión de reactivos a la superficie
- 2.- Adsorción de los reactivos en la superficie
- 3.- Reacción en superficie

4.- Desorción de los productos

5.- Difusión de los productos a la fase fluida

Usualmente los pasos 1 y 5 son rápidos, por lo tanto cualesquiera de los pasos 2, 3 o 4, puede ser el paso limitante (el más lento) en cualquier reacción heterogénea.

1.6 ACTIVIDAD CATALÍTICA

La actividad de un catalizador puede definirse como la rapidez de reacción observada bajo condiciones determinadas (de presión y temperatura), referida a algún parámetro característico del catalizador (como la masa, volumen, área, sitio activo, etc.) y es una medida empírica.

Otra forma de evaluar la actividad catalítica es mediante el TON (turnover number o frecuencia de rotación), que es un parámetro que expresa la relación de las moléculas de reactivo transformadas por sitio activo del metal y por unidad de tiempo. La frecuencia de rotación es independiente del contenido metálico del catalizador:

$$TON = \frac{V_r N_A}{N_s}$$

siendo:

V_r = la rapidez de reacción [moles/seg-gr cat]

N_A = número de Avogadro [moléculas/mol]

N_s = número de sitios activos por gramo de catalizador

1.7 SELECTIVIDAD CATALÍTICA

La selectividad de un catalizador interviene cuando el sistema a transformar puede evolucionar, bajo las condiciones de operación en muchas direcciones termodinámicamente posibles. Un catalizador puede favorecer fuertemente una de estas reacciones, formando uno o más productos deseados y la selección del catalizador permite orientar a voluntad la transformación.

Un catalizador es más selectivo mientras mayor concentración del producto deseado se obtenga.

La selectividad se define como la concentración de producto obtenido respecto del total de productos formados:

$$\% S = \frac{C_i}{\sum C_i}$$

Donde:

C_i = concentración del producto deseado

$\sum C_i$ = suma de todos los productos obtenidos

La selectividad puede verse afectada por factores como la presión, la temperatura, la composición del reactivo y el grado de conversión.



CAPITULO II



CAPITULO II

CAPITULO II

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

II.1 COMPONENTES DE UN CATALIZADOR

En los catalizadores sólidos utilizados en procesos catalíticos heterogéneos se distinguen 3 componentes [6]:

- a) Fase Activa
- b) Soporte
- c) Promotor

FASE ACTIVA

La fase activa es la directamente responsable de la actividad catalítica. Debemos distinguir entre dos tipos de catalizadores; los másicos y los soportados. Los primeros están constituidos exclusivamente por fase activa, aun cuando no presenten por ello sitios activos en cualquier punto de su masa. Son ejemplos de este tipo de catalizadores las zeolitas, el níquel Raney, el platino Adams, las cromitas de cobre, etc. En los catalizadores soportados, la fase activa se deposita sobre un material que en principio se supone inerte. Ejemplos de este tipo de catalizadores son los metales del grupo del platino depositados sobre soportes como alúmina, sílice, carbón, etc.

Como parte de los catalizadores soportados, los sistemas bimetálicos han sido objeto de numerosos estudios, debido a que se ha observado que la adición de un segundo metal al catalizador, mejora propiedades como la estabilidad, la selectividad y la resistencia al envenenamiento.

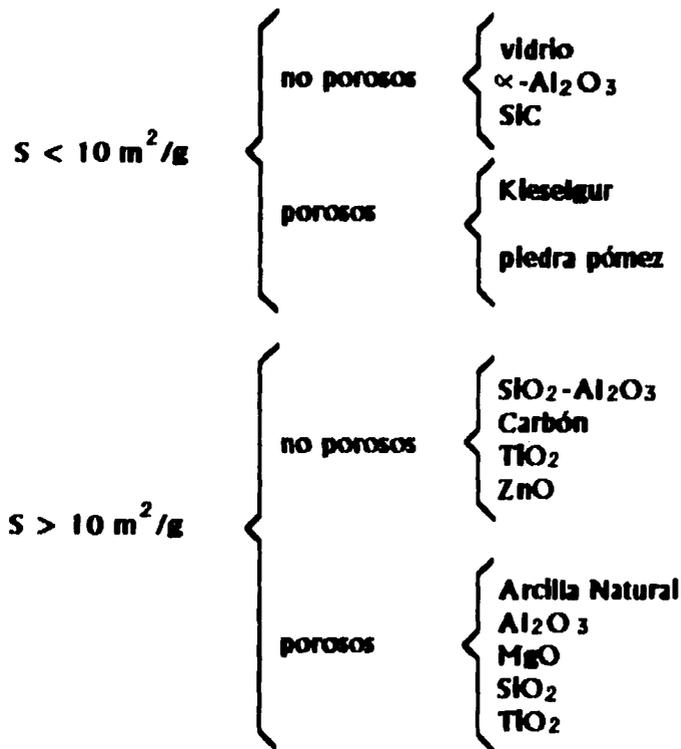
SOPORTE

El depositar la fase activa sobre un soporte tiene como objetivo principal el incrementar el área expuesta de la misma dispersándola en forma de pequeños cristallitos. El soporte confiere por otra parte estabilidad mecánica y/o térmica a la fase activa, previniendo el sinterizado cuando la reacción se realiza a temperaturas elevadas. La superficie específica del soporte, la cual puede variar de $1\text{m}^2/\text{g}$ hasta

mas de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, contribuye a lograr este objetivo. Los soportes pueden a su vez en determinadas circunstancias, ejercer una acción paralela y/o cooperativa con la fase activa en una reacción. Estos catalizadores se denominan bifuncionales y la existencia de sitios ácidos en la superficie del soporte es la responsable de tal comportamiento.

Por otra parte, se ha demostrado recientemente la posible influencia tanto química (interacción metal-soporte) como física (epitaxia) que ciertos soportes ejercen sobre la fase activa [7].

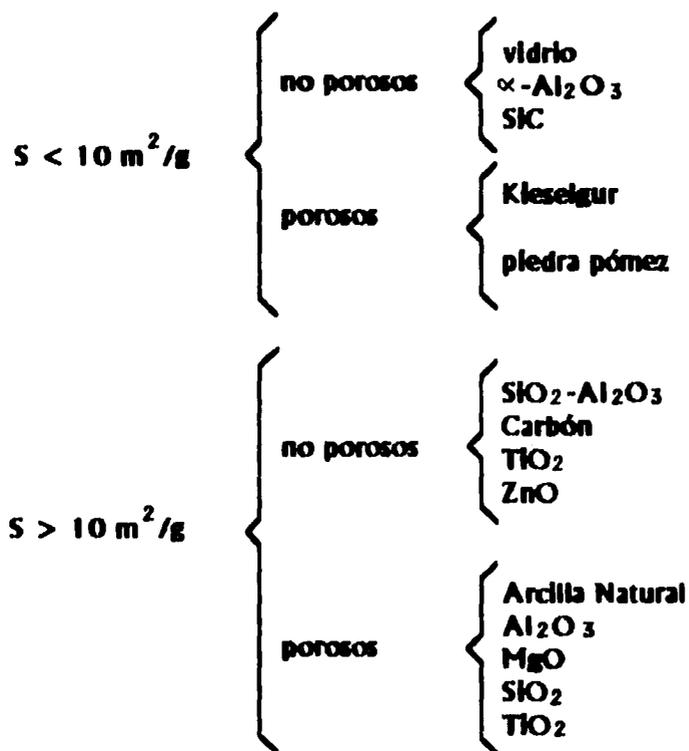
Una clasificación de soportes en función de su área superficial se presenta a continuación [8]:



mas de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, contribuye a lograr este objetivo. Los soportes pueden a su vez en determinadas circunstancias, ejercer una acción paralela y/o cooperativa con la fase activa en una reacción. Estos catalizadores se denominan bifuncionales y la existencia de sitios ácidos en la superficie del soporte es la responsable de tal comportamiento.

Por otra parte, se ha demostrado recientemente la posible influencia tanto química (interacción metal-soporte) como física (epitaxia) que ciertos soportes ejercen sobre la fase activa [7].

Una clasificación de soportes en función de su área superficial se presenta a continuación [8]:



PROMOTOR

El promotor es la sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas cantidades, mejora las características del catalizador, ya sea actividad, selectividad y/o estabilidad.

Los promotores se clasifican en electrónicos y texturales y por sí mismos no poseen en general actividad catalítica.

II.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

En general, los catalizadores deben reunir ciertas cualidades como:

- a) Actividad, selectividad y estabilidad química (resistencia a cambios de estructura cristalina y venenos) adecuadas.
- b) Estabilidad mecánica (resistente a erosión y abrasión).
- c) Estabilidad térmica.

En la preparación de catalizadores de metales depositados en soportes encontramos varios procesos, así como fenómenos que involucran la química inorgánica, química de superficie y coloidal, química de cluster, etc.

La preparación de catalizadores tiene gran influencia en la distribución (dispersión) de la fase metálica sobre el soporte. Aunque es posible la depositación directa del metal sobre el sustrato, la industria requiere de métodos que permitan optimizar la producción así como disminuir costos. Las etapas en general involucradas en la preparación de catalizadores son las siguientes [9]:

- 1) Distribución del compuesto precursor sobre la superficie del sustrato, ya sea por impregnación, intercambio iónico, coprecipitación, etc.
- 2) Secado y/o calcinación del catalizador.
- 3) Transformación del compuesto precursor a fase activa metálica por reducción.

Debido a que es necesario escoger un método adecuado de preparación a continuación se mencionan los métodos más comunes, así como las ventajas y desventajas que presentan.

COPRECIPITACIÓN

Este método incluye la precipitación simultánea o coprecipitación de la fase activa y el soporte en solución, siendo necesaria una etapa de filtrado y lavado del precipitado que contiene al metal. Los precursores pueden ser de tipo hidróxido, nitrato, carbonato, silicato, etc. Posteriormente se procede a la calcinación y reducción.

Ventajas: Hay un buen contacto entre la fase y el soporte y cuando se calcina el precipitado formado se tiene al componente activo disperso, tanto en el volumen como en la superficie.

Desventajas: Después de la reducción, es difícil obtener tamaños uniformes de las partículas del metal, debido a la presencia de óxidos de ambas especies (soporte y fase activa), donde los compuestos intermedios formados por ejemplo, aluminatos del metal presentan diferentes grados de reducibilidad.

IMPREGNACIÓN CLÁSICA E IMPREGNACIÓN POR MOJADO INCIPIENTE

IMPREGNACIÓN CLÁSICA

La impregnación consiste en poner en contacto un soporte determinado con una solución que contenga al precursor del metal. El depósito del precursor en el soporte puede llevarse a cabo en medio acuoso o en medio orgánico. El solvente utilizado, puede ser removido por evaporación durante la etapa de secado.

IMPREGNACIÓN POR MOJADO INCIPIENTE

Se dice que se realiza una impregnación por mojado incipiente cuando la cantidad de solución corresponde al volumen de poro del soporte. En el secado se lleva a cabo la distribución final de la fase activa en la superficie del soporte. Se observa en este tipo de preparación una interacción débil entre el precursor y el soporte.

La influencia de las condiciones del pretratamiento utilizado y de las propiedades físicas del soporte se verán reflejadas en el tamaño y distribución de los cristales metálicos obtenidos.

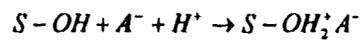
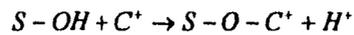
Cuando la carga metálica aumenta y excede el volumen de poro del catalizador, el exceso de precursor agregado se deposita fuera de la estructura del poro dando lugar a partículas grandes de metal. La textura del soporte juega un papel importante en este método, ya que el volumen de poro afecta la distribución del tamaño de partícula cuando realizamos un secado lento.

Ventajas: La técnica es muy simple con bajos costos de equipo y cargas metálicas reproducibles.

Desventajas: La distribución de tamaños de partícula puede ser muy amplia y las dispersiones obtenidas no son muy elevadas. Otro problema que se puede presentar se relaciona con la solubilidad del precursor metálico, teniendo en ocasiones que realizar la impregnación en etapas múltiples.

INTERCAMBIO IÓNICO

En este método el precursor interacciona con el soporte. La reacción se produce entre los grupos funcionales superficiales del sólido y los iones de la sal impregnante. El precursor en solución debe ser capaz de disociarse generando un catión o un anión que en contacto con el soporte pueda establecer un enlace químico en la superficie del mismo. El tipo de intercambio iónico que se lleva a cabo lo podemos representar como:



La interacción esta controlada por:

a) El tipo de soporte y estado de su superficie (la naturaleza de los grupos funcionales superficiales, de sus propiedades ácido-base y su concentración).

b) La solución impregnante (pH, tipo de precursor y presencia de iones competidores).

Los pasos involucrados en este tipo de preparaciones son: inmersión del soporte en una solución del metal, agitación, filtrado, lavado y secado.

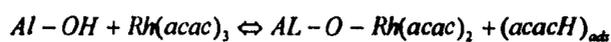
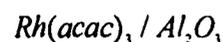
Las propiedades físicas del soporte no juegan un papel importante, siendo la interacción entre la superficie del sólido y los iones del precursor metálico, el factor dominante.

Ventajas: Alto control de la dispersión y distribución de las especies activas en el catalizador.

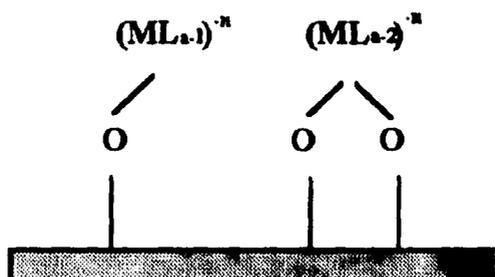
Desventajas: Se tiene un alto costo del proceso debido a que se requieren sistemas complejos de reciclado de las aguas madres cuando la solución del precursor se reajusta para volver a utilizarla.

INTERCAMBIO DE LIGANDOS

En éste método se lleva a cabo un intercambio entre grupos OH en la superficie del soporte y ligandos de un precursor organometálico, como por ejemplo:



Las etapas involucradas son: dilución del precursor organometálico en el solvente orgánico, agitación hasta alcanzar el equilibrio, filtrado y secado a temperatura ambiente. El intercambio de ligandos se representa como:



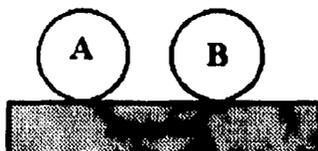
II.3 CATALIZADORES BIMETÁLICOS

La preparación de los catalizadores soportados que incluyen más de un metal se puede llevar a cabo utilizando los métodos anteriormente mencionados para catalizadores monometálicos. En particular para catalizadores bimetálicos, la solución impregnante debe contener a los dos precursores de los metales y realizarse una coimpregnación o bien se puede realizar una impregnación con soluciones individuales de cada metal, realizando la impregnación sucesivamente.

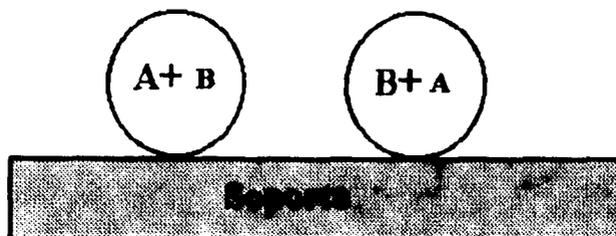
Una vez secado el soporte, se puede continuar con los tratamientos térmicos que para su preparación se requieran.

Se ha observado por trabajos previos [10] que la formación de partículas bimetálicas, esta relacionada con los procesos termodinámicos involucrados para la formación de las partículas. Dependiendo de las condiciones experimentales como: atmósfera (reductora, oxidante), soporte y sobre todo de los metales A y B involucrados, se pueden formar los siguientes tipos de partículas:

a) Partículas compuestas por átomos de un mismo metal



b) Partículas heteroatómicas (bimetálicas)



c) Partículas compuestas por los dos metales, con segregación



En el primer caso, los metales se comportan como entes individuales, es decir, no interactúan en el estado altamente disperso, por lo cual, se espera que el catalizador muestre un comportamiento catalítico aditivo de las propiedades de los metales en forma individual.

En el segundo y tercer caso, se esperaría un comportamiento distinto, especialmente si los metales en su forma individual tienen diferente actividad catalítica para una reacción determinada.

II.4 TRATAMIENTOS DE PREAMBIVACIÓN

SECADO

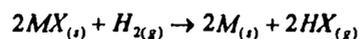
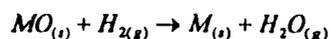
Después de que el precursor metálico en solución y el soporte han sido puestos en contacto se procede a un tratamiento térmico, donde se remueve completamente el solvente utilizado en la depositación del precursor.

CALCINACIÓN

El tratamiento de calcinación se realiza en atmósfera oxidante (aire, O_2). Consiste en descomponer el precursor y formar óxidos del metal.

REDUCCIÓN

La activación final de los catalizadores consiste en la transformación del precursor y/o óxidos formados, al estado metálico en forma de pequeños cristalitas metálicos. Siendo el H_2 utilizado comúnmente en la reducción para la activación del catalizador, las reacciones que se llevan a cabo en la reducción son las siguientes:



II.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En muchas de las actividades industriales que utilizan catalizadores sólidos, es necesario buscar nuevas alternativas que permitan desarrollar catalizadores más resistentes a la desactivación, y que la regeneración de los mismo sea posible. El desarrollo de catalizadores más activos que ahorren energía permitiendo la operación a bajas temperaturas es siempre deseable. En muchos casos la reducción de sólo unos cuantos grados de temperatura, puede disminuir significativamente los costos, de igual forma al mejorar las propiedades de los catalizadores para aumentar la selectividad del y/o los productos deseados, puede traer beneficios económicos enormes para las compañías .

Diversos métodos fisicoquímicos se han desarrollado en la caracterización de catalizadores [11] y la utilización de ellos dependerá de la disposición de los equipos, la naturaleza de la especie (algunos restringidos a monocristales) y la facilidad de interpretación de los resultados.

II.5.1 ADSORCIÓN

La adsorción de un gas en un sólido puede en principio proveer información valiosa acerca de la estructura porosa y el área superficial del mismo. La adsorción de moléculas de una fase fluida (gaseosa o líquida) en la superficie de un sólido, es una propiedad intrínseca del mismo y consiste en fijar

en su superficie las moléculas, átomos o iones del fluido que se encuentra en contacto con ella. Las técnicas para la medición del área superficial utilizando la adsorción se pueden clasificar en dos categorías: aquellas relacionadas con la estimación de la cantidad adsorbida requerida para formar un tipo específico de capa adsorbida, de tal manera que, multiplicando el número de moléculas adsorbidas por el área efectiva por molécula, obtenemos el área superficial total del sólido; y aquellos métodos que no involucran de manera explícita el área efectiva por molécula. La estimación de la cantidad adsorbida para formar una monocapa en la superficie del sólido es un caso particular de la primera categoría.

En función de la naturaleza del enlace que se presenta entre las moléculas adsorbidas (adsorbato) y la superficie donde se produce la adsorción (adsorbente), podemos distinguir dos tipos de adsorción:

A) Adsorción Física (Fisisorción(5)): La fijación en la superficie es producida por fuerzas de tipo Van der Waals, no habiendo rearrreglo electrónico del sistema adsorbato-adsorbente. Sólo intervienen fuerzas de atracción electrostáticas o fuerzas de atracción dipolares.

Características generales de la adsorción física:

- 1.- No es específica, ya que cualquier gas en condiciones adecuadas se adsorbe en cualquier sólido.
2. Las moléculas son adsorbidas sin modificación.
3. Los calores de adsorción varían entre 2 y 6 Kcal/mol.
4. La adsorción se realiza a temperaturas bajas, dependiendo del punto de ebullición del adsorbato.
5. La adsorción se realiza en capas multimoleculares.
6. El equilibrio entre la superficie sólida y la molécula de gas se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible, debido a que los requerimientos de energía son muy pequeños, por tanto, no se requiere energía de activación para la adsorción física.

B) Adsorción Química (Quimisorción): En la quimisorción se forman verdaderos enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie del sólido debido a la tendencia que tiene ésta de saturar sus valencias libres. Estos enlaces son generalmente polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos del adsorbato y el adsorbente, provocando un cambio en el número de electrones de conducción en el sólido.

Características generales de la adsorción química:

1. Hay especificidad, debido a que sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
2. Hay disociación de átomos, iones o radicales debido al enlace químico que se forma.
3. Los calores de adsorción son mayores variando entre 10 y 200 Kcal/mol debido a la reacción superficial que involucra el rompimiento y formación del enlace.
4. La adsorción no excede de una capa molecular.
5. La quimisorción requiere de una energía de activación para iniciar el proceso.
6. La temperatura a la cual se realiza la adsorción depende de la energía de activación de la misma.

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Cuando una cierta cantidad de gas es admitida en un sólido que se encuentra al vacío, parte del gas es adsorbido en la superficie y parte quedará en fase gas. La relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión a la cual se encuentra en equilibrio se conoce como isoterma de adsorción.

Adsorción física de gases

La medición del área superficial total de una muestra requiere de la adsorción física no selectiva utilizándose moléculas simples no polares como los gases nobles y el nitrógeno como adsorbato. Sin embargo, si el catalizador

está presente en la fase metálica, el nitrógeno puede ser una mala elección dado que es quimisorbido por algunos metales. De los gases nobles el argón y el kriptón son los más convenientes; en casos donde un área superficial muy pequeña deba ser medida, se utiliza el xenón. Las isothermas que se observan en la adsorción física pueden variar ampliamente; siendo los tipos básicos los mostrados en la Figura 3 [12]. El tipo I no es de utilidad práctica para la medida del área superficial total y será discutida más tarde. Las isothermas del tipo II son características de sólidos no porosos, mientras que la isoterma del tipo IV, es característica de sólidos con mesoporos; de donde de acuerdo al tamaño de poro se clasifican en microporosos (menores de 20 Å), mesoporos (de 20 a 500 Å) y macroporosos (mayores de 500 Å). De ambos tipos de isothermas es posible calcular el área específica del sólido y en la actualidad en efecto, la determinación de este parámetro se basa en la adsorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición del mismo. La isoterma tipo IV se caracteriza por presentar el fenómeno de histéresis donde se observa que en un intervalo relativamente grande de presiones la isoterma de adsorción y de desorción no se asemejan debido a que se produce una condensación capilar en los poros intermedios, siendo este tipo de isoterma útil para obtener la distribución de tamaño de poro.

Las isothermas del tipo III y V son características de sistemas adsorbato-adsorbente donde la interacción es inusualmente débil, y son mucho menos comunes que los otros tipos.

Para obtener la capacidad de formación de una monocapa a partir de la isoterma tipo II, es necesario interpretarla en términos cuantitativos. Un buen número de teorías han sido formuladas con este propósito, la más conocida de ellas y quizás la más útil en relación a la determinación del área superficial es aquella desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller [13]. Aún cuando se basa en un modelo admitido como sobre simplificado y con posibilidad de críticas, la teoría conduce a una expresión, la ecuación BET, la cual ha probado su éxito en la evaluación de áreas superficiales a partir de isothermas tipo II. La ecuación BET en forma linealizada se escribe como sigue:

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \frac{p}{p_0}$$

siendo

n = cantidad de gas adsorbida en un gramo de adsorbente a la presión equilibrio p .

n_m = capacidad de la monocapa.

p_0 = presión de vapor del adsorbato en el estado condensado, a la temperatura de la adsorción.

c = constante relacionada con el calor de adsorción de la primera capa y el calor de condensación del adsorbato.

Mediante un gráfico de p/p_0 vs $\frac{p}{n(p_0 - p)}$ se obtienen los valores de n_m y c ,

con lo cual conociendo la capacidad de adsorción de la monocapa es posible calcular el área superficial.

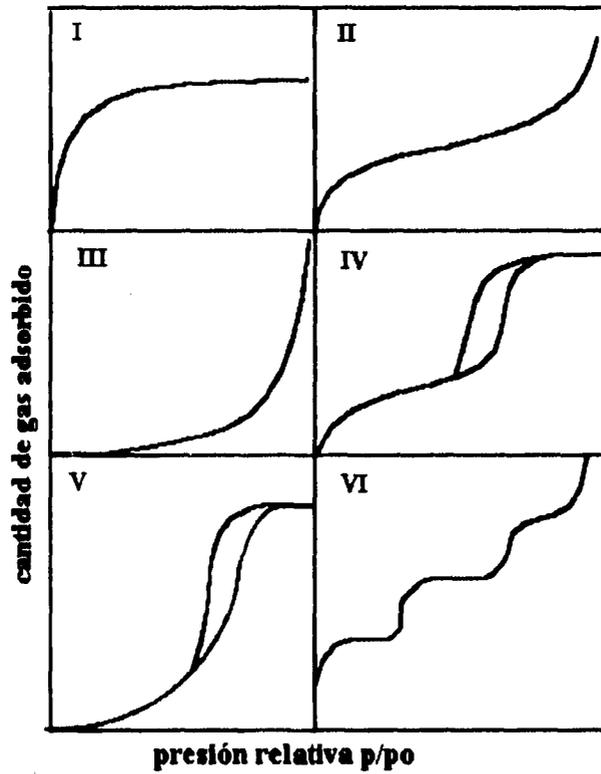


Figura 3. Tipos de Isotermas observadas en la adsorción física.

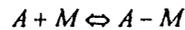
Quimisorción de gases

La adsorción selectiva que se requiere para la medida del área superficial metálica en un catalizador soportado, es la medición de la quimisorción de un gas en la superficie metálica con una relativamente pequeña adsorción (idealmente cero) en el componente no metálico del catalizador (soporte). La isoterma de adsorción es del tipo I (Figura 3). La adsorción puede seguirse en un equipo volumétrico y/o gravimétrico, siendo X , la cantidad adsorbida a una presión dada y X_{\max} la cantidad máxima que puede adsorberse en la superficie, a esta relación se le conoce como grado de recubrimiento o fracción de la superficie cubierta, expresado como sigue:

$$\theta = \frac{X}{X_{\max}}$$

A) ISOTERMA DE LANGMUIR

Suponiendo que en toda el área superficial hay n sitios energéticamente equivalentes y en cada uno se adsorbe solo una molécula de gas, el equilibrio se alcanza cuando la velocidad de adsorción y la velocidad de desorción son iguales; representamos dicho equilibrio por:



donde A es la molécula adsorbida, M es un sitio de adsorción y $A - M$ es la especie quimisorbida. La posición de equilibrio es definida usualmente por una constante de equilibrio b :

$$b = \left\{ \frac{[A - M]}{[A][M]} \right\}_{eq}$$

donde $[A]$ puede remplazarse por P , que es la presión de A en el equilibrio y $[M]$, la cual es la concentración de sitios vacantes la podemos remplazar por $n(1 - \theta)$ y $[A - M]$ similarmente por $n\theta$.

Haciendo la sustitución de estos parámetros obtenemos:

$$b = \frac{n\theta}{Pn(1 - \theta)}$$

Rearreglando la ecuación obtenemos:

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}$$

A esta relación entre la fracción de la superficie recubierta y la presión se le conoce como Isoterma de Langmuir (Figura 4a).

En una isoterma de Langmuir, se obtiene por interpolación a presión cero, la cantidad de gas requerida para formar en la superficie una monocapa de gas adsorbido.

La constante b es el llamado coeficiente de adsorción de A en el sólido en cuestión. Su magnitud refleja la fuerza de adsorción de A , es decir, si b es muy grande, la molécula A se adsorbe fuertemente en la superficie. El valor de b afecta la forma de la isoterma, mientras más grande sea éste, mayor será el grado de recubrimiento a una presión dada, Figura 4b.

La adsorción es regularmente un proceso exotérmico, la aplicación del principio de Le Chatelier's muestra que b puede disminuir con el incremento de la temperatura.

El calor de adsorción puede calcularse mediante la ecuación de Van Hoff para un proceso isocórico, debido a que b es una constante que varía con el cambio de temperatura.

Cuando llevamos a un gráfico la constante de equilibrio θ y el inverso de V_P podemos obtener el calor de adsorción que se desprende, en función de la temperatura.

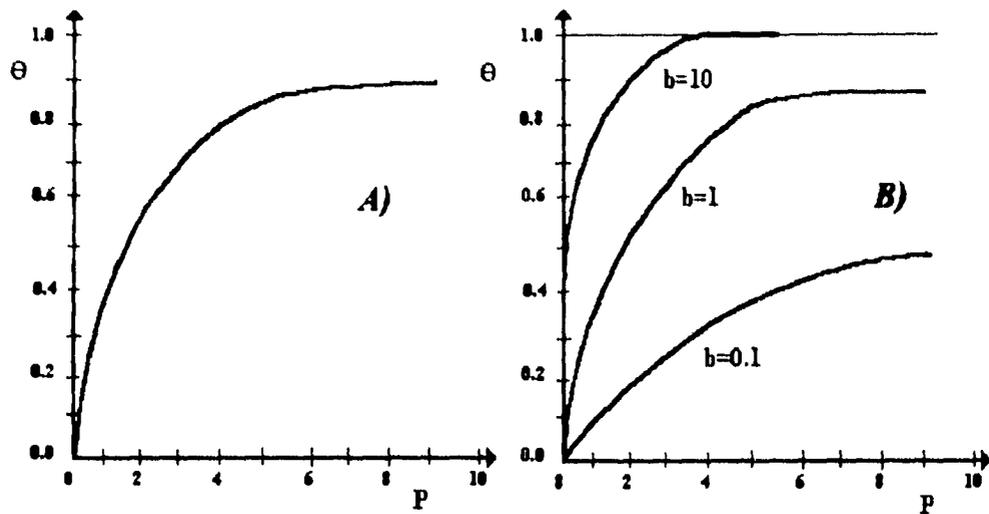


FIGURA 4. a) Isotherma de Adsorción de Langmuir y b) Isotherma de Adsorción de Langmuir con variación de la constante b.

B) ISOTERMA DE TEMKIN

No todas las adsorciones obedecen la isoterma de adsorción de Langmuir, debido principalmente a que la suposición de sitios energéticamente equivalentes, raramente ocurre, además de que la entalpía de adsorción (la cual se relaciona frecuentemente con la fuerza de enlace entre la especie adsorbida y la superficie) disminuye al aumentar el grado de recubrimiento.

La isoterma de Temkin, elimina la suposición de los sitios equivalentes y la ecuación propuesta es de la siguiente forma:

$$\theta = k_1 \ln(k_2 b P)$$

donde k_1 y k_2 son constantes cuyos valores dependen de la entalpía de adsorción inicial, suponiendo un incremento lineal de la entalpía de adsorción con el grado de recubrimiento.

C) ISOTERMA DE FREUNDLICH

La isoterma de Freundlich tiene la siguiente forma:

$$\theta = k P^{\frac{1}{n}}$$

asumiendo en este caso una disminución logarítmica del calor de adsorción.

ÁREA SUPERFICIAL TOTAL

Conociendo la capacidad de adsorción de una monocapa en un sólido no poroso es posible calcular el área superficial. De la construcción de la isoterma de adsorción, con el número máximo de moléculas adsorbidas cuando $\theta = 1$ (el valor al cual se alcanza la saturación), el área total en la superficie la calculamos por:

$$AT_{\text{sup}} = n A$$

donde

AT_{sup} = área total superficial

A = área por molécula

n = número de moléculas

DISPERSIÓN

En un catalizador cuya fase activa se deposita en la superficie de un soporte, la dispersión se define como el número de átomos de metal activo situados en la superficie del catalizador, respecto del total presente en toda la masa catalítica, y se expresa como:

$$\%D = \frac{N_s}{N_m}$$

donde

N_s = número de átomos superficiales

N_m = número total de átomos metálicos

El número de átomos superficiales es un parámetro que puede ser accesible de la isoterma de adsorción química.

C) ISOTERMA DE FREUNDLICH

La isoterma de Freundlich tiene la siguiente forma:

$$\theta = k P^{\frac{1}{n}}$$

asumiendo en este caso una disminución logarítmica del calor de adsorción.

ÁREA SUPERFICIAL TOTAL

Conociendo la capacidad de adsorción de una monocapa en un sólido no poroso es posible calcular el área superficial. De la construcción de la isoterma de adsorción, con el número máximo de moléculas adsorbidas cuando $\theta = 1$ (el valor al cual se alcanza la saturación), el área total en la superficie la calculamos por:

$$AT_{\text{sup}} = n A$$

donde

AT_{sup} = área total superficial

A = área por molécula

n = número de moléculas

DISPERSIÓN

En un catalizador cuya fase activa se deposita en la superficie de un soporte, la dispersión se define como el número de átomos de metal activo situados en la superficie del catalizador, respecto del total presente en toda la masa catalítica, y se expresa como:

$$\%D = \frac{N_s}{N_m}$$

donde

N_s = número de átomos superficiales

N_m = número total de átomos metálicos

El número de átomos superficiales es un parámetro que puede ser accesible de la isoterma de adsorción química.

QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO

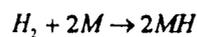
La utilización de hidrógeno como adsorbato para la quimisorción tiene como ventajas las siguientes:

- a) el fenómeno de quimisorción es muy sencillo
- b) la adsorción física es insignificante y
- c) prácticamente no se da la adsorción en portadores óxidos.

Las desventajas son:

- a) la posibilidad de disolución ó difusión de hidrógeno en el metal y formación de hidruros.
- b) la sensibilidad a las impurezas.
- c) algunas veces los resultados pueden ser engañosos debido al hidrógeno residual en el catalizador después de la reducción a altas temperaturas.

La molécula de H_2 puede adsorberse asociativa o disociativamente. Este último caso puede representarse por:



donde:

M = átomo superficial del metal

En la quimisorción de hidrógeno, así como en la de cualquier otro gas resulta importante conocer la estequiometría del enlace entre el adsorbato y el adsorbente para que la cantidad de gas quimisorbido en la superficie del catalizador pueda relacionarse con el área superficial.

II.5.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICA

El uso de las técnicas físicas en la caracterización de catalizadores soportados proporciona información acerca de los tipos de fases químicas, estructuras, morfología y tamaño de partícula presentes en un sistema determinado.

QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO

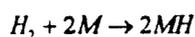
La utilización de hidrógeno como adsorbato para la quimisorción tiene como ventajas las siguientes:

- a) el fenómeno de quimisorción es muy sencillo
- b) la adsorción física es insignificante y
- c) prácticamente no se da la adsorción en portadores óxidos.

Las desventajas son:

- a) la posibilidad de disolución ó difusión de hidrógeno en el metal y formación de hidruros.
- b) la sensibilidad a las impurezas.
- c) algunas veces los resultados pueden ser engañosos debido al hidrógeno residual en el catalizador después de la reducción a altas temperaturas.

La molécula de H₂ puede adsorberse asociativa o disociativamente. Este último caso puede representarse por:



donde:

M = átomo superficial del metal

En la quimisorción de hidrógeno, así como en la de cualquier otro gas resulta importante conocer la estequiometría del enlace entre el adsorbato y el adsorbente para que la cantidad de gas quimisorbido en la superficie del catalizador pueda relacionarse con el área superficial.

II.5.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICA

El uso de las técnicas físicas en la caracterización de catalizadores soportados proporciona información acerca de los tipos de fases químicas, estructuras, morfología y tamaño de partícula presentes en un sistema determinado.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

La microscopía permite observar las partículas del catalizador, como también obtener información sobre su tamaño, forma y distribución en el soporte, así como la orientación de la estructura cristalina observada [11].

La fuente de iluminación en la microscopía electrónica es un haz de electrones. Una vez emitido éste, pasa a través de varias lentes electromagnéticas (condensadoras, objetivas, intermedias y proyectoras). La muestra de interés es colocada entre las lentes condensadoras y las lentes objetivas, sobre una rejilla de cobre preparada especialmente para la depositación de la muestra. La función principal de las lentes objetivas es obtener la primera imagen ampliada de la muestra, las lentes intermedias y proyectoras sirven para amplificar la imagen real formada detrás del objetivo (primera imagen intermedia).

La imagen finalmente se proyecta sobre una pantalla fluorescente, vista a través de una ventana de vidrio. Debajo de la pantalla se encuentra una cámara fotográfica, la cual se encuentra al vacío, al igual que el resto de la columna del microscopio.

El microscopio electrónico consta además de los sistemas óptico y de vacío, de un complejo sistema electrónico, con el que se controla el cañón de electrones, las lentes electromagnéticas y el sistema de vacío.

Al interactuar el haz de electrones con la muestra diferentes tipos de señales pueden generarse (Figura 5), las cuales proporcionan información diferente.

Cuando se requiere realizar pruebas nanométricas para el modo de microscopía de barrido (STEM), microdifracción de electrones, microanálisis de rayos X ó EELS, se coloca a un costado y arriba de la muestra una lente "sonda".

En la Figura 6, podemos observar una representación esquemática de los componentes de un Microscopio Electrónico de Transmisión.

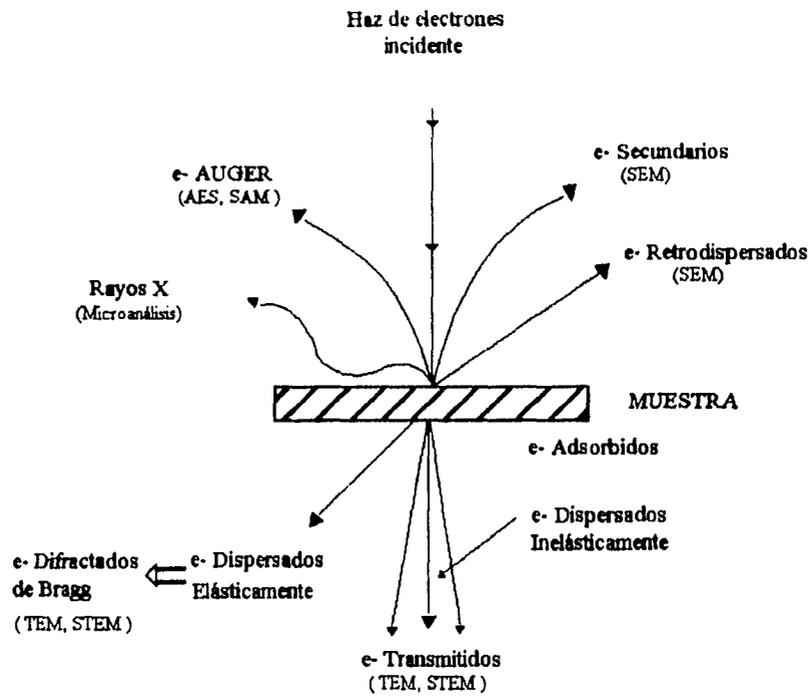


FIGURA 5. Posibles señales generadas al hacer interactuar el haz de electrones con la muestra y el tipo de información que proporcionan.

La Microscopía Electrónica de Transmisión involucra una variedad de técnicas de imagen, entre las cuales para el estudio de catalizadores heterogéneos las más utilizadas convencionalmente son las siguientes [14]:

- a) Difracción electrónica
- b) Técnica de campo claro
- c) Técnica de campo oscuro

A) PATRÓN DE DIFRACCIÓN

Cuando el haz de electrones se hace incidir sobre la muestra a estudiar, algunos electrones son dispersados elásticamente por los núcleos y nubes electrónicas de la muestra. En los materiales cristalinos esta dispersión toma la forma de uno o más haces difractados de Bragg que viajan desviados cierto ángulo con respecto al haz transmitido. Dichos haces son enfocados en el plano focal de la lente objetiva para formar un patrón de difracción. El modo de difracción, nos proporciona información sobre la estructura de la muestra (estructura atómica, de la fase, etc.), así como detectar defectos en el material (fallas de apilamiento y dislocaciones).

B) IMAGEN DE CAMPO CLARO

La imagen se produce cuando uno o varios puntos del patrón de difracción, son amplificados por la lente proyectora o intermedia. Para producir el contraste en la imagen se inserta una apertura en la lente objetiva, la cual no permite el paso de haces correspondientes a ciertas reflexiones de Bragg. Así, la imagen de campo claro estará formada por el haz transmitido y por los electrones inelásticos que pudieran estar presentes.

C) IMAGEN DE CAMPO OSCURO

Cuando la imagen se hace con sólo una de las reflexiones de Bragg y se interceptan con la apertura objetiva, el haz transmitido y el resto de las reflexiones de Bragg, formándose sólo la imagen por un haz difractado, obtenemos una imagen de campo oscuro. Las regiones contribuyendo a la intensidad del haz difractado son observadas en ésta imagen, por lo que esta técnica es muy utilizada en la caracterización de microestructuras muy complejas.

La forma más simple de obtener una imagen de campo oscuro de una muestra cristalina es, colocar la apertura del objetivo alrededor de un haz difractado y entonces operar el microscopio en modo de imagen normal.

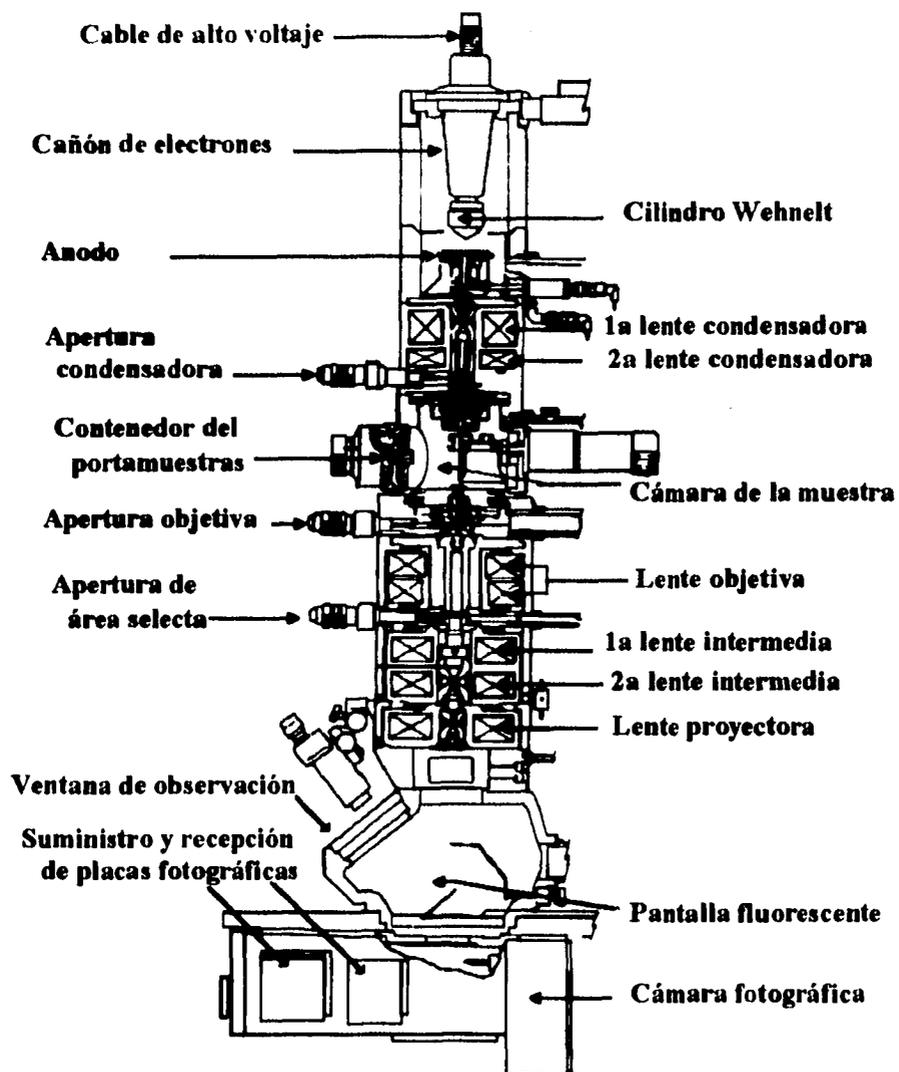


FIGURA 6. Representación esquemática de la sección transversal de un Microscopio Electrónico de Transmisión (JEOL 100CX), mostrando sus diferentes componentes.



CAPITULO III

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación clásica, con cargas metálicas totales de 0.3, 1.0 y 2.0 por ciento en peso de metal utilizando como precursores los compuestos acetilacetonato de paladio Pd(ACAC)₂ y acetilacetonato de rutenio Ru(ACAC)₃ y como solvente benceno. Así mismo se preparó un catalizador bimetalico de composición atómica Pd₅₀-Ru₅₀, para cada carga del metal. El soporte utilizado fué γ -alúmina (Al₂O₃), con las siguientes características:

γ -Al₂O₃ Rhone Poulanc, libre de Cl⁻

área superficial de 204 m²/gr

diámetro de poro de 1.6-2.0 nm

En la Tabla 2 se muestran los catalizadores preparados:

TABLA 2

0.3 % en peso de metal	1.0 % en peso de metal	2% en peso de metal
Pd/Al ₂ O ₃	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/Al ₂ O ₃
Ru/Al ₂ O ₃	Ru/Al ₂ O ₃	Ru/Al ₂ O ₃
Pd ₅₀ -Ru ₅₀ /Al ₂ O ₃	Pd ₅₀ -Ru ₅₀ /Al ₂ O ₃	Pd ₅₀ -Ru ₅₀ /Al ₂ O ₃

El protocolo de preparación fué el siguiente:

1) Se pesa la cantidad necesaria del precursor metálico para cada porcentaje deseado, así como la cantidad de soporte para cada catalizador.

2) En los catalizadores monometálicos, el precursor del metal es disuelto en benceno y agregado al soporte. En los catalizadores bimetálicos, los precursores son disueltos separadamente en benceno y son agregados simultáneamente al soporte.

3) La evaporación del solvente y secado de la muestra se realizó a temperatura ambiente dentro de una campana de ventilación. Durante el proceso la muestra se mantiene en agitación constante.

4) La reducción del catalizador se realiza con un flujo de hidrógeno de 1 ml/seg a temperatura programada en dos etapas con una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto. El protocolo de reducción se muestra en la Tabla 3:

TABLA 3

Catalizadores	Temperatura de la 1ra. etapa	Tiempo en la 1ra. etapa	Temperatura de la 2da. etapa	Tiempo de la 2da. etapa
Rutenio 0.3, 1.0 y 2.0 % en peso	200 °C	30 minutos	400 °C	4 horas
Paladio 0.3, 1.0 y 2.0 % en peso	200 °C	30 minutos	400 °C	3 horas
Pd ₅₀ -Ru ₅₀ 0.3, 1.0 y 2.0 % en peso	200 °C	30 minutos	400 °C	3 horas

III. 2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La quimisorción de gases se utilizó para la caracterización de los catalizadores utilizando hidrógeno como adsorbato y un equipo volumétrico para la determinación experimental de las isothermas de adsorción.

El volumen de gas es adsorbido en la superficie del catalizador, el cual se obtiene de la diferencia entre la cantidad total de gas introducida en la celda de adsorción y la cantidad de gas que ocupa el volumen muerto del sistema en el equilibrio de la adsorción.

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

Los componentes del equipo volumétrico utilizado, se muestran en la Figura 7, siendo descritos a continuación:

- 1) **Bomba Mecánica** : Su función consiste en hacer un prevacío en todo el sistema para eliminar los gases, grasas y aceites que pudiera contener el sistema, proporcionando un vacío de 10^{-3} torr.
- 2) **Bomba de Difusión** : Se utiliza para alcanzar el vacío requerido para la quimisorción que es de por lo menos 10^{-5} torr.
- 3) **Trampa de Nitrógeno Líquido** : Esta trampa evita que los vapores de aceite de la bomba de difusión pasen al sistema deteriorando el vacío mismo.
- 4) **Manómetro de Mercurio Tipo "U"** : Se utiliza para medir la presión de hidrógeno en los matraces de almacenamiento y de reserva.
- 5) **Entrada de Gas** : Por esta entrada se admite el hidrógeno que se utiliza en la reducción del catalizador, así como para realizar la quimisorción.
- 6) **Matraces de Almacenamiento** : En ellos se almacena el gas que se utiliza como adsorbato.
- 7) **Matraz de Reserva** : Almacena el gas que se utilizará en la quimisorción.
- 8) **Manómetro de Mercurio Tipo McLeod** : Se utiliza para medir el vacío de todo el sistema.
- 9) **Celda de Adsorción** : En ella se coloca la muestra del catalizador.
- 10) **"U"** : El volumen calibrado o U, es la cantidad de gas que se inyecta sucesivamente a la muestra, esto es, el volumen de gas que se admite en la celda de adsorción.
- 11) **Resistencia Eléctrica** : Permite la modificación de la temperatura en la celda de adsorción.

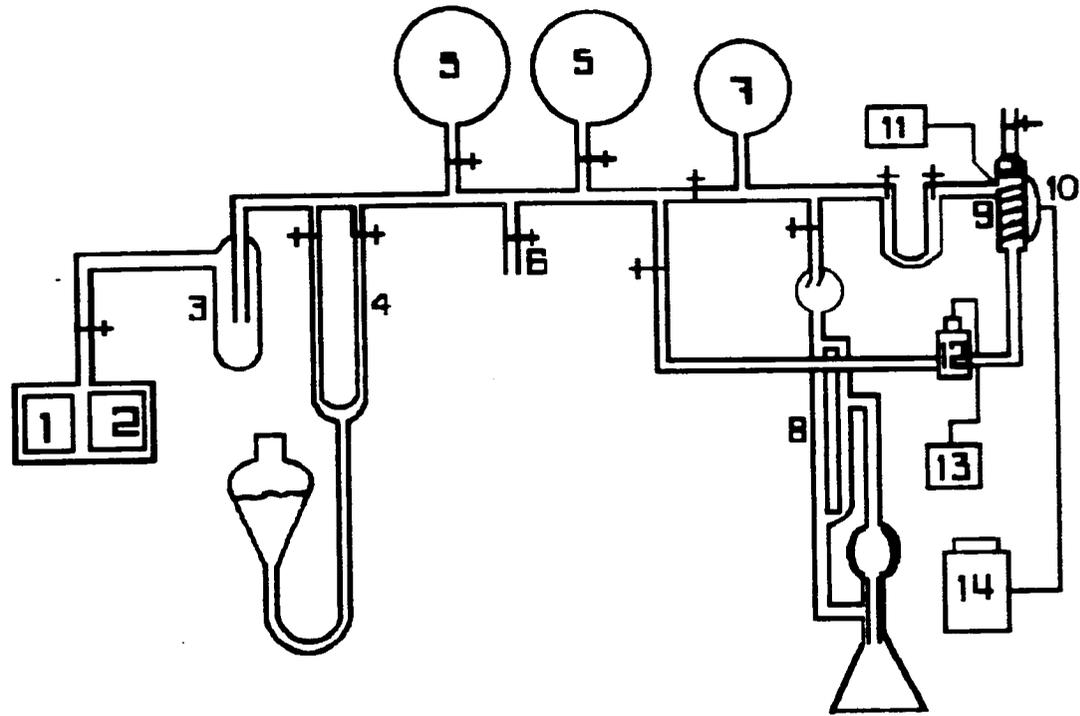


FIGURA 7. COMPONENTES DEL EQUIPO VOLUMETRICO

12) Regulador de Voltaje : Controla la corriente en la resistencia eléctrica.

13) Medidor de Temperatura : Mide la temperatura a la que se encuentra la celda de adsorción.

14) Transductor : Está constituido por dos bobinas separadas por una placa metálica, en uno de sus extremos se encuentra conectado al sistema de vacío y por el otro a la celda de adsorción. Cuando se admite el gas a la muestra, se produce el cambio de presión diferencial, que modifica la distancia entre las bobinas y la placa metálica, produciendo una señal registrada en el lector digital.

15) Lector de Presión : Registra la presión de equilibrio.

CALIBRACIÓN DEL SISTEMA

Es necesario determinar el volumen calibrado (V_c), el volumen muerto (V_m) y la sección de respuesta lineal del transductor.

El volumen calibrado representa el volumen del gas que será admitido a la celda de adsorción y se determina antes de unirlo al sistema de vacío.

El tubo se pesa vacío y luego se pesa lleno de mercurio, la diferencia nos dará la cantidad de mercurio que hay en el tubo de inyección. Dividiendo la masa del mercurio entre la densidad del mercurio, obtenemos el volumen calibrado expresado como:

$$V_c = \frac{M_{Hg}}{\rho_{Hg}}$$

siendo:

M_{Hg} = masa de mercurio

ρ_{Hg} = densidad del mercurio

el volumen muerto, lo calculamos con la siguiente ecuación:

$$V_m = \left(P_i \frac{V_c}{P_f} \right) - V_c$$

donde:

P_i = presión inicial

P_f = presión final

V_c = volumen calibrado

V_m = volumen muerto

El volumen total (V_t) se obtiene sumando el volumen muerto y el volumen calibrado:

$$V_t = V_m + V_c$$

CALIBRACIÓN DEL TRANSDUCTOR

La calibración del transductor se realiza mediante inyecciones sucesivas de gas, en un rango de presiones de 0 - 100 torr, medidas en el manómetro de mercurio. El procedimiento es el siguiente:

- a) Se evacúa el sistema junto con la celda de adsorción a una presión menor a 10^{-5} torr durante dos horas, calibrando el lector de presión a $P=0$.
- b) Se aísla la celda de adsorción del resto del sistema, cerrando las válvulas de la U y se introducen 100 torr de hidrógeno en el matraz de reserva.
- c) Se va introduciendo el volumen de gas que se encuentra en el matraz de reserva a la celda de adsorción, mediante inyecciones correspondientes al volumen calibrado, tomando la lectura de presión dada en el lector.
- d) Finalmente en la última inyección se deja pasar todo el volumen de gas que se tiene en el matraz de reserva y se ajusta el lector a $P=100$, con los datos obtenidos se encuentra que la respuesta del transductor es lineal.

TÉCNICA DE OPERACIÓN DEL EQUIPO

- 1) En la celda se coloca una masa conocida de catalizador y se reactiva en un flujo de hidrógeno de 1 ml/seg por espacio de una hora a una temperatura de 400 °C.
- 2) Evacuamos el sistema hasta alcanzar un vacío aproximado de 10^{-5} torr, utilizando para ello la bomba mecánica y la difusora, manteniendo la misma temperatura en 400 °C por una hora.

3) Posteriormente, se enfría la celda hasta la temperatura a la cual se realizará la quimisorción, siendo en nuestro caso para el rutenio a temperatura ambiente y para el paladio y bimetálicos a temperatura de 70 °C. A ésta temperatura se ha reportado la inhibición de la formación del β -PdH [15].

4) Se aísla la celda de adsorción del volumen calibrado (U), igualmente éste se aísla del matraz de reserva y se introduce 100 torr de presión de hidrógeno en el matraz de reserva que se encuentra aislado del resto del sistema.

5) Se introduce gas del matraz de reserva en la U, aislándolo posteriormente.

6) Se permite el ascenso del gas a la celda de adsorción esperando el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio entre la fase adsorbida sobre el catalizador y la fase gaseosa.

7) Una vez alcanzado el equilibrio (observándose una lectura de presión constante), se registra la presión final.

8) Se aísla nuevamente la celda de adsorción de la U y se repiten los pasos 5, 6 y 7 hasta que las inyecciones realizadas sean las suficientes para construir el gráfico de la isoterma correspondiente.

ALGORITMO DE CÁLCULO

A) Moles adsorbidas

El número de moles adsorbidas por la muestra en el primer punto, se obtienen de la diferencia de las moles iniciales y las moles residuales en el primer punto, expresadas como:

$$N_{ads1} = N_{i1} - N_{r1}$$

siendo:

N_{i1} = moles iniciales en la primera inyección

N_{r1} = moles residuales en la primera inyección

N_{ads1} = moles adsorbidas en la primera inyección

Debido a que podemos considerar que a presiones bajas (10 - 400 torr) la mayoría de los gases presenta un comportamiento casi ideal, podemos utilizar la ecuación de los gases ideales para calcular las moles iniciales y residuales, con la ecuación :

$$PV = nRT$$

El número de moles inyectadas en el primer punto se calcula como:

$$N_{i1} = \frac{P_i V_c}{RT}$$

donde:

P_i = presión inicial

V_c = volumen calibrado

R = constante de los gases ideales

T = temperatura en K

N_{i1} = moles iniciales en la primera inyección

Las moles residuales se obtienen a partir de la presión de equilibrio (P_f) y del volumen total (V_t), expresados como:

$$N_{r1} = \frac{P_f V_t}{RT}$$

donde:

P_f = presión final

V_t = volumen total

R = constante de los gases ideales

T = temperatura en K

N_{r1} = moles residuales en la primera inyección

De esta forma podemos calcular el número de moles adsorbidas por la muestra en el primer punto. Para los puntos sucesivos, el número de moles inyectados se calculan mediante las ecuaciones siguientes:

$$N_k = N_{i1} - \frac{P_{f(k-1)} V_c}{RT}$$

$$N_{i1} = N_k + N_{(k-1)}$$

de donde :

N_k = número de moles en la késima inyección

N_{i1} = número de moles iniciales en la késima inyección

N_{i1} = moles iniciales en la primera inyección

El número de moles residuales de las inyecciones sucesivas, se expresa como:

$$N_{rk} = \frac{P_{rk} V_t}{RT}$$

Finalmente, podemos calcular el número de moles adsorbidas en la késima inyección mediante la ecuación:

$$N_{adsk} = N_{ik} - N_{rk}$$

donde:

N_{rk} = número de moles residuales en la késima inyección

P_{rk} = presión final en la késima inyección

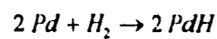
N_{i1} = número de moles iniciales en la késima inyección

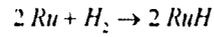
N_{adsk} = número de moles adsorbidas en la késima inyección

Para la construcción de la isoterma llevamos a un gráfico el número de moles adsorbidas contra la presión de equilibrio de cada késima inyección.

B) Dispersión y tamaño de partícula

Para calcular la dispersión primero es necesario conocer las estequiometrías de la adsorción de hidrógeno en cada metal, las cuales son las siguientes [16] :





El cálculo del tamaño de partícula se lleva a cabo utilizando la siguiente expresión:

$$\phi = \frac{K(i)}{\%D}$$

donde

ϕ = tamaño de partícula

$K(i)$ = constante

$\%D$ = porcentaje de dispersión

La constante $K(i)$ se calcula suponiendo una partícula metálica como una esfera de radio r y diámetro d mediante la siguiente ecuación:

$$K(i) = \frac{M 100 \sigma 6}{N \rho}$$

donde

M = masa molecular del metal en gramos

σ = número de sitios activos expuestos por m^2 de metal

ρ = densidad del metal

N = número de Avogadro

Estas constantes se encuentran reportadas en tablas [17]. Para nuestro caso tenemos:

$\sigma Ru = 1.18 \times 10^{19}$	$\sigma Pd = 1.27 \times 10^{19}$	sitios/ m^2
$\rho Ru = 12.2 \times 10^6$	$\rho = 12.0 \times 10^6$	g/m^2
$K Ru = 973$	$K Pd = 1059$	A

III. 3 CARACTERIZACIÓN FÍSICA

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

La muestra del catalizador que se analizará en el microscopio requiere de los siguientes pasos, para su depositación en la rejilla:

- 1.- La muestra se pulveriza finamente en un mortero de ágata lo cuál permite su mejor observación en el microscopio.
- 2.- Se suspende la muestra en algún solvente apropiado y fácil de evaporar, siendo en este caso, alcohol isopropílico.
- 3.- Para mejorar la dispersión de la muestra en el solvente se utiliza un ultrasonido.
- 4.- Se deposita una gota de la muestra en una rejilla de cobre, mediante un tubo capilar. Para la utilización de dicha rejilla en el microscopio, ésta se prepara con una capa de colodión y se recubre con una película de carbón, lo que permite la depositación de la muestra para su observación, así como para dar conductividad a la muestra. Otra forma de preparar las rejillas es mediante la depositación directa del catalizador en la misma.
- 5.- Finalmente se deja evaporar el solvente obteniéndose una capa muy delgada de la muestra, que posteriormente se observa en el microscopio.

CÁLCULO DEL TAMAÑO PROMEDIO DE PARTÍCULA

Para obtener el tamaño de partícula del metal, así como la distribución de tamaño de las mismas, se hace un conteo directo de los diámetros de las partículas encontradas a partir de los negativos de las placas fotográficas obtenidas por medio del microscopio ó a partir de la impresión de los negativos.

Para calcular el tamaño promedio de las partículas de los metales se utiliza la siguiente ecuación, que tiene su origen en la ley de granulometría [11]:

$$\phi = \frac{\sum_i n_i (d_i)^3}{\sum_i n_i (d_i)^2}$$

donde:

ϕ = diámetro promedio de partícula

n_i = número de partículas

d_i = diámetro de la partícula en Å

Este diámetro promedio representa el diámetro promedio calculado en superficie, el cual se compara directamente con el tamaño promedio calculado por métodos químicos.

DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

La representación gráfica de la distribución del tamaño de partícula del metal soportado, suele hacerse por medio de un histograma. El gráfico se construye poniendo en las abscisas un intervalo de tamaño de partícula medido y en las ordenadas el número de partículas contadas en cada intervalo.

Para la construcción de los histogramas se lleva a un gráfico:

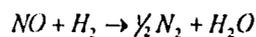
$$\% \left[\frac{n_i(d_i)^2}{\sum n_i(d_i)^2} \right] \text{ vs } \phi$$

$$\% \left[\frac{n_i}{\sum n_i} \right] \text{ vs } \phi$$

que representan las distribuciones del tamaño de partícula en superficie y el tamaño de partícula en número respectivamente.

III.4 ACTIVIDAD CATALÍTICA Y SELECTIVIDAD DE PRODUCTOS DE REACCIÓN

La actividad catalítica de los catalizadores fué probada en la reacción de reducción de óxido nítrico (NO) con hidrógeno (H₂). La reacción esperada es:



sin embargo, otros productos son también posibles tales como: NH_3 y N_2O .

DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA PARA LA EVALUACIÓN CATALÍTICA

Para poder evaluar la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción, así como la selectividad, se utilizó el sistema mostrado en la Figura 8, donde se tienen los siguientes componentes:

- 1) Suministro de gases : Alimenta al sistema de evaluación catalítica, los reactivos que posteriormente serán transformados.
- 2) Caja de control y monitoreo de gases : Manda la señal a los reguladores para el control de flujo de gas a la entrada del sistema. Marca Tylan RO - 28
- 3) Reguladores de flujo másico : Se encargan de regular el flujo másico del sistema. Modelo FC - 260 V
- 4) Válvulas de aguja : Se utilizan como válvulas de paso, así como también para controlar la entrada de gas al sistema.
- 5) Válvula By-pass : Controla la dirección del flujo, que puede ser el paso directo de los gases al cromatógrafo o bien al sistema de reacción.
- 6) Reactor : El reactor utilizado es un tubo de vidrio en "U", el cual tiene un lecho poroso en donde se deposita la muestra de catalizador que se utilizará para la reacción.
- 7) Homo : La función del horno consiste en elevar la temperatura del reactor por medio de una resistencia eléctrica.
- 8) Controlador de temperatura : Controla el voltaje que permite un aumento o disminución de temperatura en el horno. Debido a que dicho voltaje se transmite por pulsaciones, se puede programar para aumentar o disminuir la temperatura en intervalos constantes de tiempo, lo que permite tener un control adecuado de la temperatura.
- 9) Caudalímetro : Mide la velocidad de flujo del sistema, lo que permite verificar el flujo real del sistema.
- 10) Cromatógrafo de gases : En su conjunto nos permite separar y analizar los productos de reacción, así como identificar y medir los componentes de la mezcla de entrada. Marca

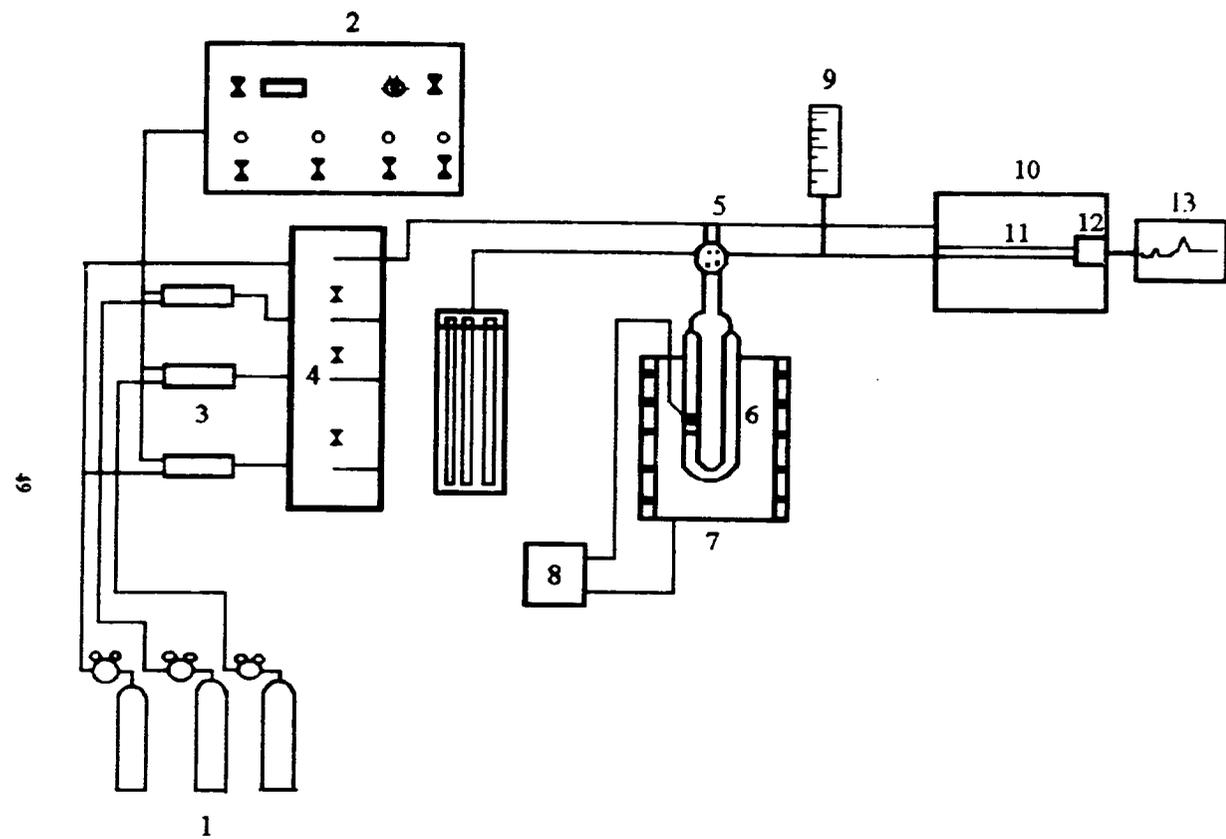


FIGURA 8. SISTEMA DE REACCION

GOW MAC serie 550P Thermal Conductivity Detector, equipado con válvulas de inyección automáticas.

11) Columnas : Se utilizó una columna empacada con Chromosorb 103, que permite separar N_2O , NH_3 y H_2O y una columna empacada con Porapak Q, la cual separa el NO , H_2 y N_2 .

12) Detector : El detector nos indicará la presencia de cada componente de la mezcla por medio de una señal eléctrica que se puede relacionar con la concentración de cada componente en la mezcla. El detector que utiliza el cromatógrafo es un detector de conductividad térmica, cuyo funcionamiento se basa en la diferencia de conductividad térmica entre el gas transportador (He) y la conductividad térmica de los componentes de la muestra. La corriente del filamento fué constante e igual a 250 mA.

13) Integrador : Se encarga de registrar la señal mandada por el detector para cuantificar los productos separados en la columna por medio de un gráfico que representa el área de cada componente separado.

Las condiciones cromatográficas que se utilizaron fueron las siguientes :

a) Para la columna empacada con Chromosorb 103:

Temperatura del detector	160 °C
Temperatura del inyector	120 °C
Temperatura inicial de la columna	130 °C
Temperatura final de la columna	135 °C

b) Para la columna empacada con Porapak Q :

Temperatura del detector	100 °C
Temperatura del inyector	15 °C
Temperatura inicial de la columna	15 °C
Temperatura final de la columna	18 °C

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- 1) Se colocan 40 mg de catalizador en el reactor.
- 2) Se reactiva la muestra haciendo pasar un flujo de hidrógeno de 1 ml/ seg al reactor a una temperatura de 400 °C durante una hora.
- 3) Posteriormente se enfría el sistema de reacción a la temperatura de inicio del experimento.
- 4) Se procede a especificar los flujos de reactivos utilizando los controladores de flujo másico. El reactor permanece aislado durante este paso utilizando para ello la válvula de 4 vías (By pass), las condiciones experimentales de reacción se muestran en la Tabla 4 :

TABLA 4

Flujo de reactivos	Flujo en ml/min
H ₂	3.0
NO	1.5
He	95.5
Flujo Total	120

Relación molar NO/H₂=1/2.

- 5) A continuación se procede a realizar una inyección de la mezcla de reacción al cromatógrafo, lo que permite tener un blanco de referencia del tiempo de retención y el área de cada reactivo.
- 6) Se cambia la dirección de la válvula de By-pass introduciendo el flujo de reactivos al sistema de reacción.
- 7) La reacción se realiza en un intervalo de temperaturas entre 40 y 400 °C.
- 8) A cada temperatura de reacción, se hace un análisis de los productos mediante la inyección de una cierta cantidad de muestra al cromatógrafo; de esta forma podemos seguir la evolución de la reacción a diferentes temperaturas, permitiéndonos conocer el

porcentaje de conversión del NO y los diferentes productos que se obtienen a cada temperatura.

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD

La actividad se evaluó por medio del porcentaje de conversión de óxido nítrico (NO) a cada temperatura de reacción, siendo calculado de la siguiente forma:

$$\% \text{ NO convertido} = \left[\frac{(NO_i) - (NO_r)}{(NO_i)} \right] * 100$$

donde:

(NO_i) = concentración de óxido nítrico inicial

(NO_r) = concentración de óxido nítrico a la temperatura T

EVALUACIÓN DE LA SELECTIVIDAD

Para evaluar la selectividad se determinaron las moles de producto obtenidas en la reacción. Para ello se determinaron los factores de respuesta para cada uno de ellos, los cuales se compararon con los obtenidos por Harvey et al. [18], encontrándose en buen acuerdo. Los factores de respuesta se muestran en la tabla 5.

El número de moles de producto se calcula entonces de la siguiente forma:

$$Moles_i = Area_i * Factor_i$$

siendo el área del componente i la obtenida de los cromatogramas.

TABLA 5

Productos	Ci [(mol _i ml) ⁻¹ (área _i) ⁻¹]
NO	3.54x10 ⁻¹¹
N ₂ O	2.23x10 ⁻¹¹
N ₂	2.74x10 ⁻¹¹
NH ₃	5.08x10 ⁻¹¹
H ₂ O	2.23x10 ⁻¹²

De esta manera calculamos los moles de cada componente a cada temperatura. La selectividad se obtiene con la siguiente ecuación:

$$\% Moles_i = \frac{Moles_i}{\sum Moles_i} \times 100$$

Podemos representar entonces en un gráfico el % *Moles* de cada componente a la temperatura de reacción, lo que nos proporciona el comportamiento de los productos de reacción en función de la temperatura para cada muestra.



CAPITULO IV

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

a) Quimisorción de hidrógeno

La caracterización de la fase metálica utilizando la quimisorción de hidrógeno permitió la estimación de la dispersión y el tamaño promedio de partícula metálica.

Las isothermas de adsorción experimentales, en las Figuras 9a y 9c son aquellas obtenidas en la caracterización de los catalizadores Ru/Al₂O₃ y Ru₅₀Pd₅₀/ Al₂O₃ al 2.0 % en peso de metal. La forma de la isoterma está en buen acuerdo con una isoterma tipo Langmuir. En el caso de los catalizadores monometálicos de Pd, se tuvieron problemas recurrentes para la obtención de las isothermas de adsorción; la saturación no se observó para ninguna de las dos muestras analizadas y la dispersión y tamaño de partícula se estimaron utilizando el valor de moles adsorbidas al punto donde se notara inflexión de la curva después de la primera inyección de hidrógeno. Como ejemplo se presenta en la Figura 9b la curva correspondiente al catalizador Pd/Al₂O₃ al 2.0 % en peso.

Los catalizadores con la carga metálica más baja (0.3% en peso) no pudieron ser analizados por esta técnica debido a limitaciones del equipo volumétrico en cuanto a la masa de catalizador que es posible utilizar para el análisis.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6 donde se presenta: la carga metálica, el porcentaje atómico de cada metal, el porcentaje de dispersión y el tamaño promedio de partícula.

TABLA 6

DISPERSIÓN Y TAMAÑO PROMEDIO DE PARTÍCULA

Carga metálica % en peso	Pd % at.	Ru % at.	% D	φ Quím [Å]
2.0	100	-	4.2	255
	50	50	30.8	33
	-	100	40.4	24
1.0	100	-	5.3	199
	50	50	22.3	46
	-	100	36.4	27

Podemos observar de los resultados presentados, que los catalizadores monometálicos de Pd, para ambos contenidos metálicos, presentan una dispersión baja muy similar. En consecuencia, el tamaño de partícula observado es muy elevado. Por el contrario, los catalizadores de Ru tienen dispersiones muy aceptables del orden del 40% y tamaño de partícula inferior a 30Å. Considerando los catalizadores bimetálicos, la dispersión es buena en ambos casos con tamaños de partícula promedio del orden de $40 \pm 7 \text{Å}$. Es de notar para la serie monometálica de Ru y los catalizadores bimetálicos, que el aumento en el contenido metálico al pasar de 1.0 a 2.0 % en peso no se traduce en un aumento en el tamaño de partícula como en el caso del Pd.

Con base en estos resultados podemos concluir que en el caso de los catalizadores monometálicos de Ru, no se observa una modificación significativa en el tamaño promedio de partícula en función del contenido metálico, siendo por otra parte el catalizador con mayor carga el más disperso. Este hecho podría explicarse como resultado de alguna variación en el protocolo durante la preparación de los catalizadores. La misma tendencia se reproduce en los catalizadores bimetálicos. En el caso de las muestras monometálicas de Pd, el comportamiento es el esperado en función de la variación del contenido metálico, sin embargo, los problemas observados durante la experimentación nos llevan a pensar que los valores reales de la dispersión y el tamaño de partícula pueden estar alejados de los reportados en la Tabla 6. La baja capacidad de adsorción que fue observada experimentalmente, podría en este caso explicarse por una oxidación accidental de la superficie durante el experimento.

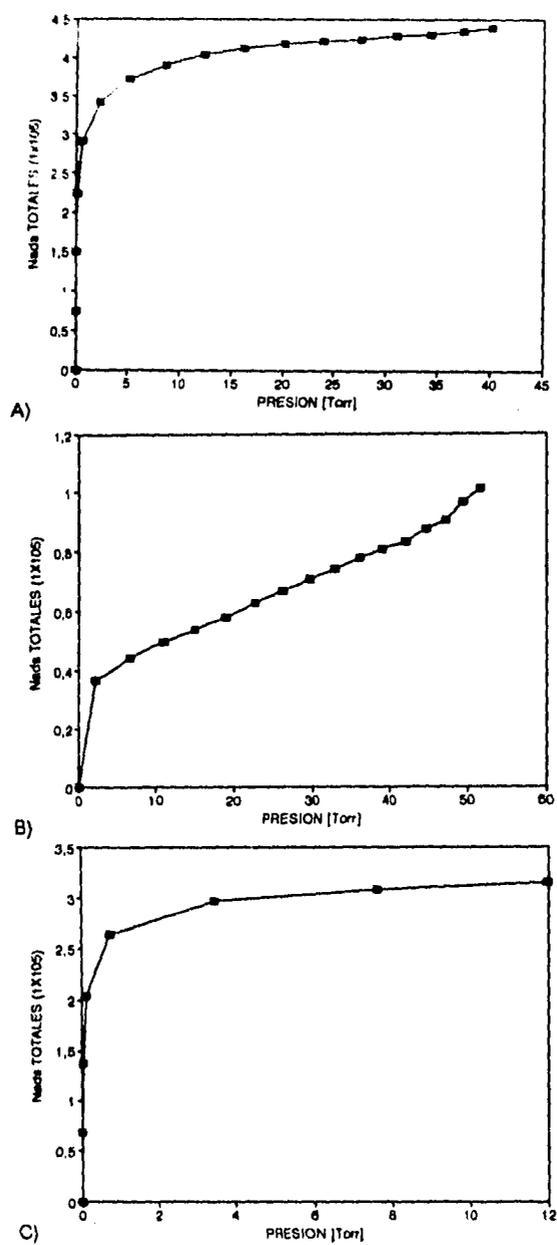


FIGURA 9. Isothermas de adsorción de hidrógeno para catalizadores a 2.0% en peso de metal, a) Ru/Al₂O₃, b) Pd/Al₂O₃ y c) Pd₉₀Ru₁₀/Al₂O₃.

b) Microscopía Electrónica de Transmisión

Como técnica física de caracterización de los catalizadores, la microscopía electrónica de transmisión permitió con el microscopio JEOL 100CX la determinación de la distribución de tamaño de partícula, y el tamaño promedio para los catalizadores con cargas metálicas de 1.0 y 2.0% en peso. El análisis de las muestras monometálicas y bimetálicas al 0.3% en peso de metal puso en evidencia la ausencia de partículas metálicas indicando ésto que el tamaño promedio de partícula para estos catalizadores estaba por debajo de la resolución del instrumento ($<10 \text{ \AA}$).

En la Tabla 7 se presentan los diámetros promedio obtenidos en número y superficie. Así mismo, los histogramas de distribución de tamaño de partícula para cada carga metálica, se pueden observar en las Figuras 10 y 11 para el caso de la distribución de tamaños en número y superficie en catalizadores de paladio, respectivamente; para los catalizadores de rutenio en las Figuras 12 y 13, y para los catalizadores bimetálicos en la Figura 14.

TABLA 7

TAMAÑOS PROMEDIO DE PARTÍCULA EN NÚMERO Y EN SUPERFICIE

Carga Metálica % en peso	Pd %at	Ru %at	ϕ [Å] MET Número	ϕ [Å] MET Superficie
2.0	100	-	63	100
	50	50	53	85
	-	100	33	38
1.0	100	-	60	110
	50	50	47	64
	-	100	25	39

El primer punto a señalar de los resultados presentados en la Tabla 7 es el valor del tamaño promedio de partícula determinado para los catalizadores de Pd, el cual es prácticamente la mitad del observado por quimisorción de hidrógeno; 100 Å para el catalizador al 2.0 %en peso y 110 Å para la muestra al 1.0% en peso. En general, los valores de tamaño promedio por TEM son superiores a los que se determinan por quimisorción de gases; ésto nos indica

en efecto la sobrestimación del valor para los catalizadores de Pd por quimisorción de H₂.

Los valores observados en los catalizadores monometálicos de Ru están en buen acuerdo con aquellos determinados por el método químico. Lo mismo puede decirse del catalizador bimetalico al 1.0% de metal. El valor determinado para el catalizador bimetalico con mayor carga metálica se desvía significativamente del valor obtenido por quimisorción de hidrógeno. Esta sobrevaluación podría ser el resultado de errores inherentes al factor humano en la apreciación y medición del tamaño de partícula.

Por otra parte, es interesante notar la diferencia en los histogramas de distribución de tamaño de partícula, tanto en número como en superficie que presentan los diferentes catalizadores; las distribuciones de tamaño (Figuras 10 a 13) en ambas series de catalizadores monometálicos muestran la presencia de un porcentaje mayor de partículas de tamaño inferior a 50 Å en los catalizadores al 2.0% en metal.

En las Figura 15 y 16 se muestran micrografías representativas de zonas con partículas metálicas en los catalizadores estudiados.

A manera de resumen de los resultados de caracterización tanto química como física, podemos decir que comparando los valores de tamaño promedio de partícula para cada serie de catalizadores (monometálicos, bimetalicos) a contenidos metálicos del 2.0 y 1.0% en peso de metal, los catalizadores no presentan diferencias significativas, es decir, por ejemplo los catalizadores monometálicos de Pd a los contenidos metálicos de referencia, no presentan tamaños promedio de partícula diferentes, y este comportamiento se reproduce para las otras series de catalizadores. Se estima que las muestras con carga metálica de 0.3% tienen una dispersión superior y por lo tanto un tamaño promedio significativamente menor que el observado en los otros casos. La microscopía electrónica permitió poner en evidencia, sin embargo, que aun cuando el valor de tamaño promedio no difiere de manera importante cuando el contenido metálico se duplica, la distribución de tamaños sí presenta variaciones significativas.

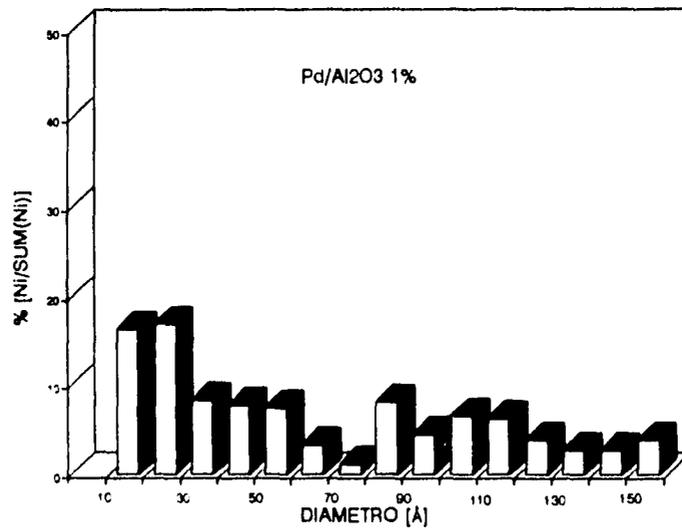
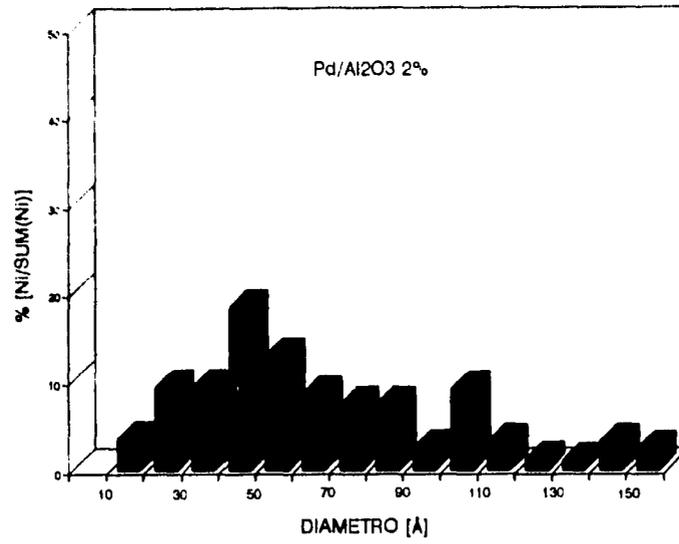


FIGURA 10. Distribución de tamaño de partícula en número para catalizadores de paladio a diferente carga metálica.

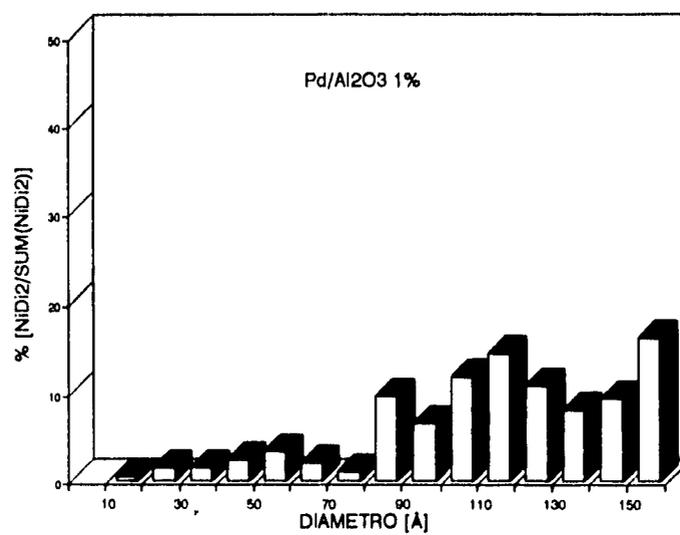
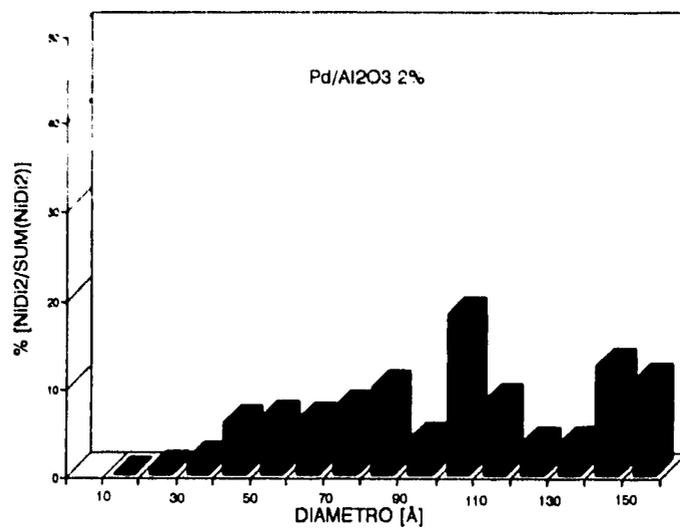


FIGURA 11. Distribución de tamaño de partícula en superficie para catalizadores de paladio a diferente carga metálica.

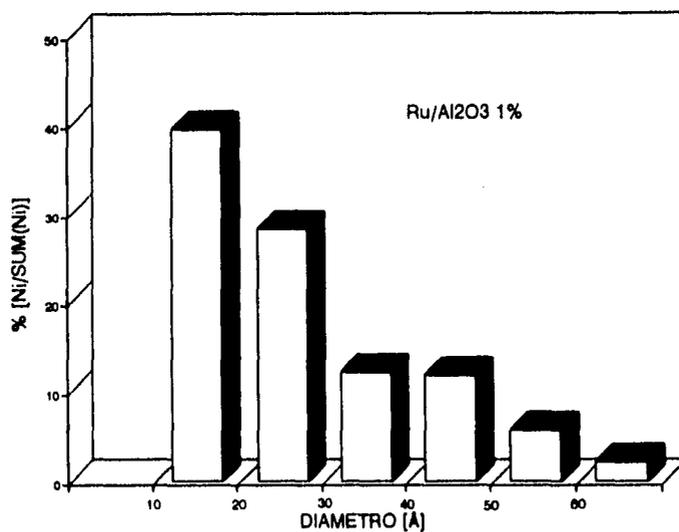
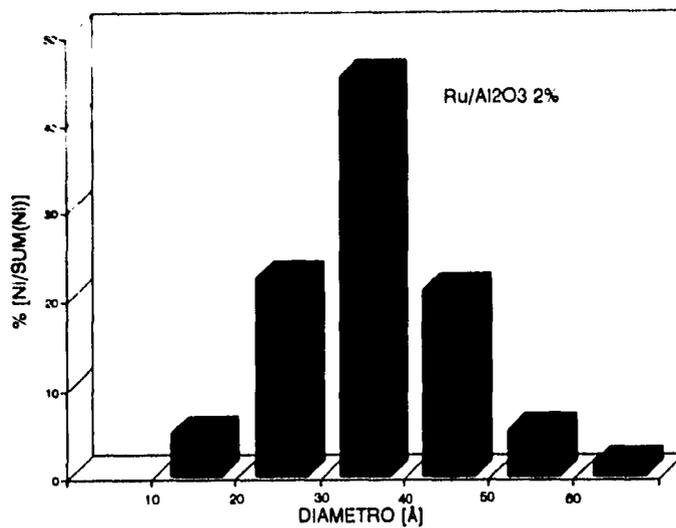


FIGURA 12. Distribución de tamaño de partícula en número para catalizadores de rutenio a diferente carga metálica.

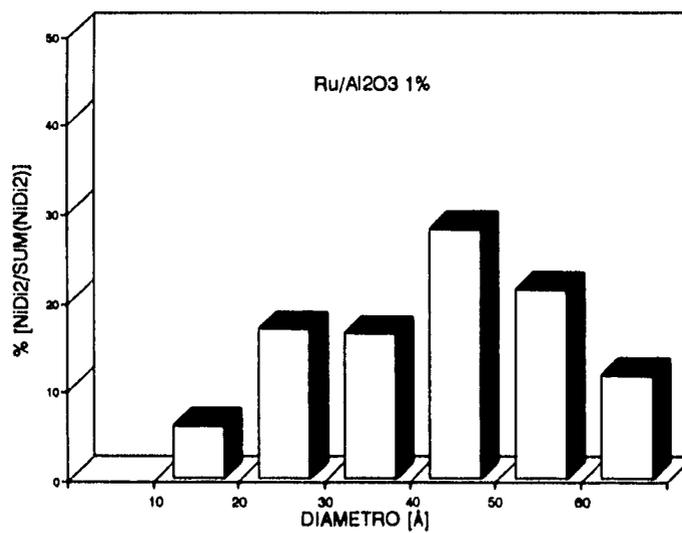
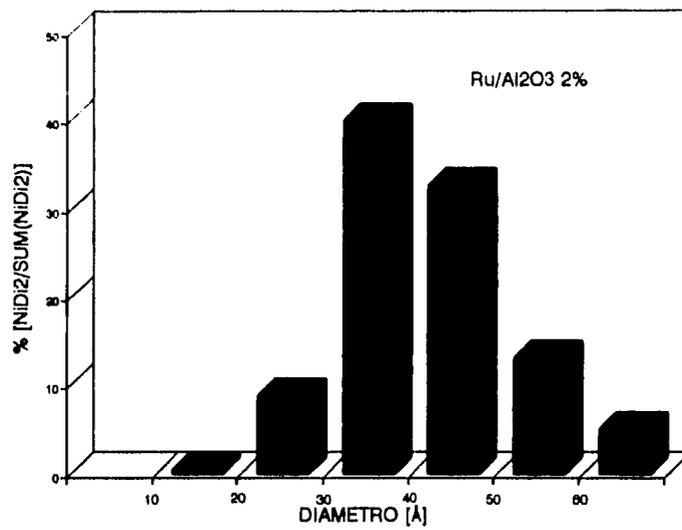


FIGURA 13. Distribución de tamaño de partícula en superficie para catalizadores de rutenio a diferente carga metálica.

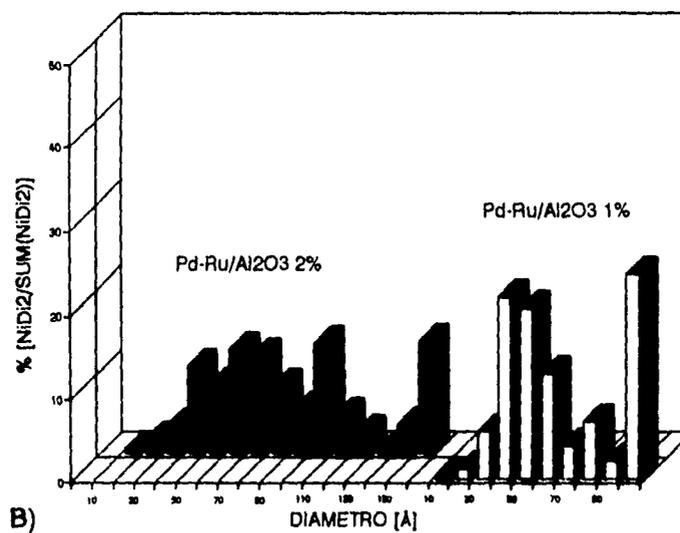
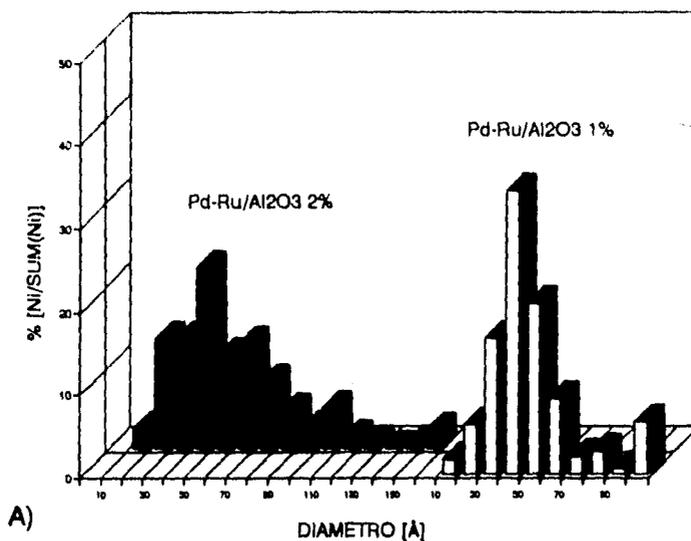


FIGURA 14. Distribución de tamaño de partícula para catalizadores bimetalicos a diferente carga metálica en a) número y b) superficie.

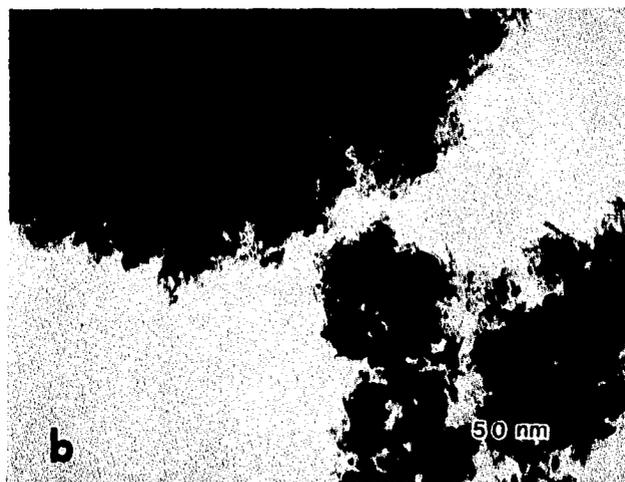
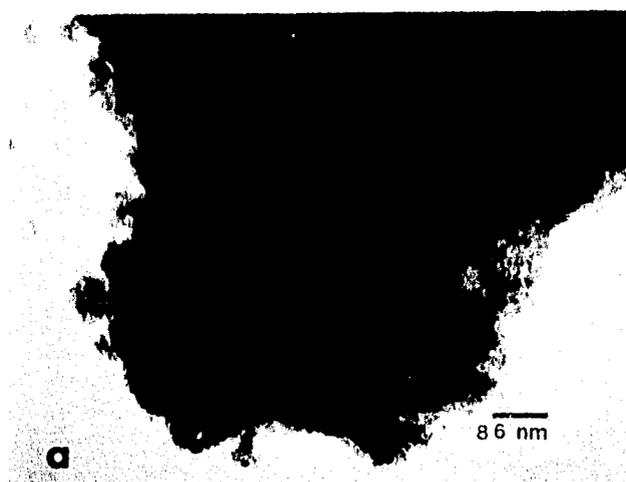


FIGURA 15. Micrografías representativas de zonas con partículas metálicas de catalizadores de paladio a cargas metálicas de a) 2% y b) 1%.

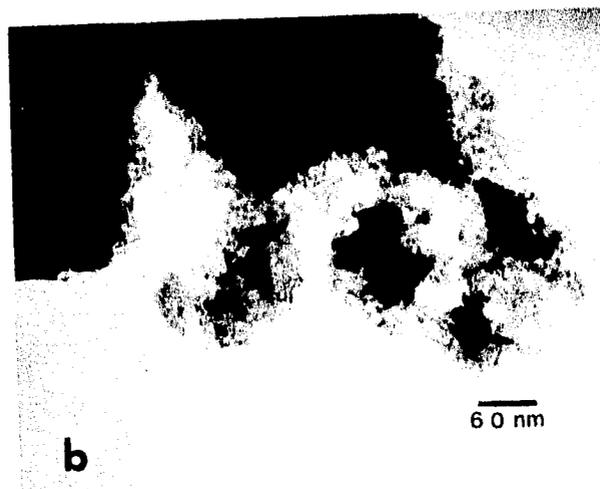
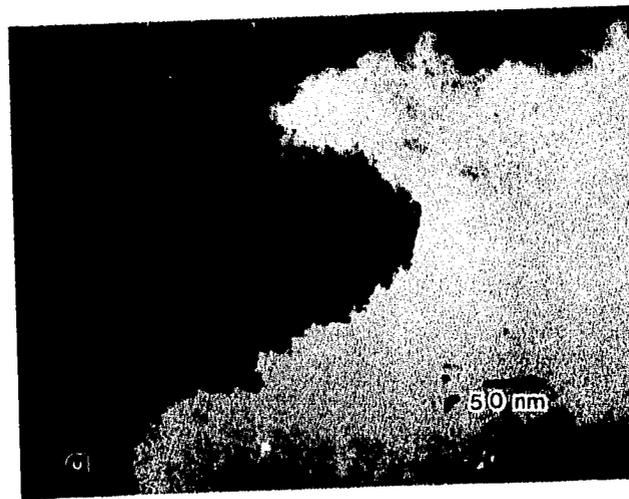


FIGURA 16. Micrografías representativas de zonas con partículas metálicas de catalizadores de rutenio a cargas metálicas de a) 2% y b) 1%.

IV.2 ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD CATALÍTICAS

a) Actividad Catalítica

La evolución del porcentaje de conversión del NO en función de la temperatura de reacción para las diferentes series de catalizadores monometálicos y bimetálicos se muestra en las Figuras 17a, 17b y 17c. La forma general de las curvas de actividad es la esperada para este tipo de reacción(tipo "S"); una etapa de actividad baja o moderada seguida de un incremento abrupto en la conversión del reactivo a cierta temperatura.

Podemos observar para la serie de catalizadores de Pd (Figura 17a), que los catalizadores a contenidos altos de metal presentan una temperatura de encendido similar y una tendencia general también similar en función de la temperatura de reacción. El catalizador al menor contenido metálico es el menos activo pero su comportamiento general es el mismo que los precedentes; se observa una zona de disminución del grado de conversión en todos los casos, incrementándose posteriormente hasta alcanzar 100%. El mismo comentario es válido para la serie de catalizadores de Ru (Figura 17b) en cuanto a la reactividad en función de la carga metálica, sin embargo la tendencia de comportamiento en función de la temperatura es diferente para este metal; no se observa disminución en la conversión a ninguna temperatura.

Es importante hacer notar así mismo, la diferencia de dominio de temperatura en el que son activos los catalizadores monometálicos; el paladio es mucho más activo que el rutenio; el primero tiene actividad catalítica significativa desde 75 °C, mientras el segundo comienza a ser activo a partir de 250 °C.

Los catalizadores bimetálicos tienen un comportamiento similar a los precedentes en cuanto a su reactividad en función de la carga metálica, siendo el menos activo el catalizador al 0.3%. Es necesario notar también que la reactividad de los catalizadores es más cercana a la observada para el Pd monometálico (Figura 17c).

Para comparar las reactividades de los diferentes catalizadores de una manera más directa, se eligió arbitrariamente la temperatura a la que se alcanzan el 50 y el 100 %de conversión de NO. Los datos se muestran en la

Tabla 8 para las series de catalizadores de Ru, Pd y RuPd a cada carga metálica. Es claro que el catalizador de Ru presenta la temperatura más elevada para alcanzar 50% de conversión de NO y los catalizadores bimetalicos presentan temperaturas más cercanas a aquellas observadas para Pd (Tablas 8b y 8c). Salvo en un caso (Pd2.0), los valores de temperatura a la que se alcanza el 100% de conversión en el caso del Ru y el Pd son del mismo orden (≈ 350 °C) y este valor disminuye notoriamente en los catalizadores bimetalicos (Tabla 8c).

TABLA 8
TEMPERATURAS (°C) DE CONVERSIÓN DEL ÓXIDO NITRICO

a) Ru/Al₂O₃

Contenido metálico %en peso	50%	100%
2.0	280	350
1.0	320	350
0.3	340	400

b) Pd/Al₂O₃

Contenido metálico %en peso	50%	100%
2.0	100	150
1.0	120	300
0.3	124	350

c) Pd₅₀Ru₅₀/Al₂O₃

Contenido metálico %en peso	50%	100%
2.0	130	250
1.0	120	250
0.3	203	250

En función de la carga metálica, el orden de reactividad de los catalizadores de Ru y Pd, para alcanzar 50% de conversión es el siguiente:

$$2.0 > 1.0 > 0.3$$

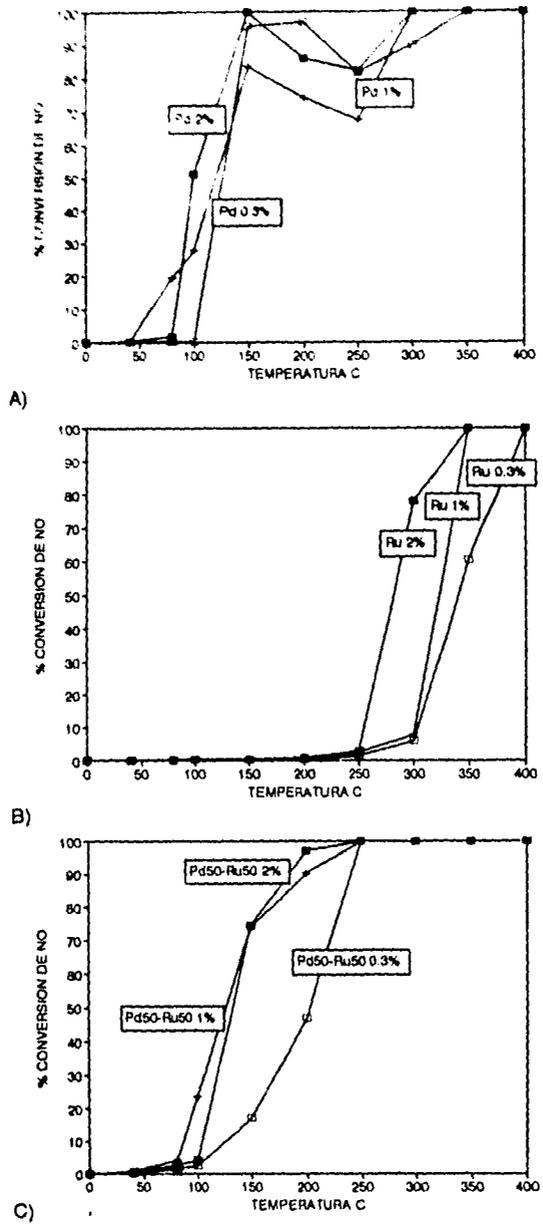


FIGURA 17. Actividad total de los catalizadores en la reducción de NO con H₂ a diferente carga metálica. a) Pd/Al₂O₃, b) Ru/Al₂O₃ y c) Pd₅₀Ru₅₀/Al₂O₃.

b) Selectividad Catalítica

Los productos de reacción observados a la salida del reactor en las condiciones experimentales de este trabajo fueron: N_2 , N_2O , NH_3 y H_2O . El porcentaje mol del NO transformado y del N_2 , N_2O , y NH_3 formados en función de la temperatura de reacción para los catalizadores a cada carga metálica, se muestra en la Figuras 18(Pd/Al_2O_3), 19(Ru/Al_2O_3) y 20($Pd-Ru/Al_2O_3$). La concentración del H_2O producida (observada en todos los catalizadores) no fue llevada a los gráficos siendo su valor prácticamente constante en todo el intervalo de temperatura.

Las curvas de selectividad hacia la formación de N_2 , N_2O , y NH_3 en función de la temperatura de reacción para la serie de catalizadores Pd/Al_2O_3 , Figuras 18a, 18b y 18c, muestran puntos comunes pero también diferencias de comportamiento en función de la carga metálica. La evolución del N_2O es muy semejante en los tres casos observándose una concentración máxima a $150\text{ }^\circ\text{C}$ y posterior decrecimiento en función de la temperatura de reacción. Las curvas correspondientes a la producción de N_2 tienen un comportamiento similar en los tres catalizadores; la concentración se incrementa con la temperatura de reacción presentándose una disminución en la formación del producto a $200\text{ }^\circ\text{C}$ (que coincide con el aumento de la concentración de NO a la salida del reactor) y posterior recuperación hasta el valor máximo alcanzado a $400\text{ }^\circ\text{C}$. El comportamiento del NH_3 se diferencia substancialmente para cada catalizador. El catalizador al menor contenido metálico (Figura 18c) presenta la selectividad más elevada hacia la formación de este producto el cual es observado a partir de $150\text{ }^\circ\text{C}$ en toda la serie de catalizadores.

El comportamiento de los catalizadores Ru/Al_2O_3 muestra también diferencias en función de la carga metálica. En los tres casos, no se observa producción de amoníaco, siendo los únicos productos el N_2 y el N_2O . El catalizador al menor contenido metálico (Figura 19c) es el que presenta una selectividad más baja hacia la formación de N_2 a la máxima temperatura de trabajo (95%). Esto se correlaciona con la formación del N_2O la cual es mayor para este mismo catalizador. Las muestras al 2.0 y 1.0% (Figuras 19a y 19b, respectivamente), alcanzan ambas un 100% de producción de N_2 a temperaturas elevadas.

La Figura 20 muestra la evolución de los productos de reacción para la serie $Pd_{50}Ru_{50}/Al_2O_3$. Para la serie bimetálica, el catalizador al 1.0% (Figura 20b)

es el que presenta la selectividad más elevada hacia la formación de N_2 con desaparición completa de N_2O y NH_3 a $350\text{ }^\circ\text{C}$. Este catalizador y el de contenido metálico al 2.0% presentan un máximo en la producción de NH_3 a $200\text{ }^\circ\text{C}$. En el catalizador bimetálico al 0.3% las distribuciones del NH_3 y del N_2O en el intervalo de temperatura que fue analizado es prácticamente del mismo tipo y significativamente inferior en términos generales a lo producido en los otros dos catalizadores.

La selectividad hacia los diferentes productos al 50 y 100% de conversión de NO ($\% \alpha$), se muestra en la Tabla 9, para las tres series de catalizadores. El valor de la selectividad a 100% de conversión se refiere en este caso a la temperatura máxima de operación ($400\text{ }^\circ\text{C}$) y se denota $100_{T_{max}}$.

La Tabla 9a nos muestra que para la serie de catalizadores Ru/Al_2O_3 cuando se ha convertido 50% del NO , la selectividad hacia N_2 es muy semejante ($\approx 45\%$); cuando se alcanza el 100% de conversión el valor relativo de ésta disminuye aunque no de manera significativa en función del contenido metálico. El comportamiento inverso se observa para el N_2O ; el catalizador al 0.3% de metal presenta el valor más elevado en la formación de este producto.

En el caso de los catalizadores Pd/Al_2O_3 (Tabla 9b) la tendencia es semejante pero hay que hacer notar que la selectividad es mucho menor que la observada en la serie de Ru , 13%, para los contenidos metálicos extremos. Es también de notar que la concentración de NH_3 a la máxima temperatura de trabajo y a 100% de conversión aumenta para el catalizador con el menor contenido metálico (28%).

El comportamiento de los catalizadores bimetálicos (Tabla 9c) hacia la formación de N_2 es muy semejante al 50 % de conversión. A conversión completa las muestras al 1.0 y 0.3% presentan una selectividad del mismo orden. El N_2O es prácticamente constante y la producción de NH_3 es mayor, a 100% de conversión en el catalizador con mayor carga metálica (21%).

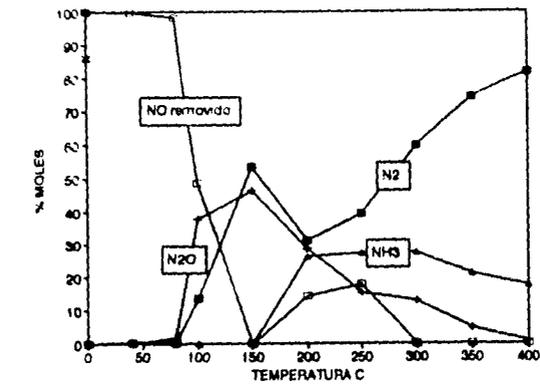
es el que presenta la selectividad más elevada hacia la formación de N_2 con desaparición completa de N_2O y NH_3 a $350\text{ }^\circ\text{C}$. Este catalizador y el de contenido metálico al 2.0% presentan un máximo en la producción de NH_3 a $200\text{ }^\circ\text{C}$. En el catalizador bimetálico al 0.3% las distribuciones del NH_3 y del N_2O en el intervalo de temperatura que fue analizado es prácticamente del mismo tipo y significativamente inferior en términos generales a lo producido en los otros dos catalizadores.

La selectividad hacia los diferentes productos al 50 y 100% de conversión de NO ($\% \alpha$), se muestra en la Tabla 9, para las tres series de catalizadores. El valor de la selectividad a 100% de conversión se refiere en este caso a la temperatura máxima de operación ($400\text{ }^\circ\text{C}$) y se denota $100_{T_{max}}$.

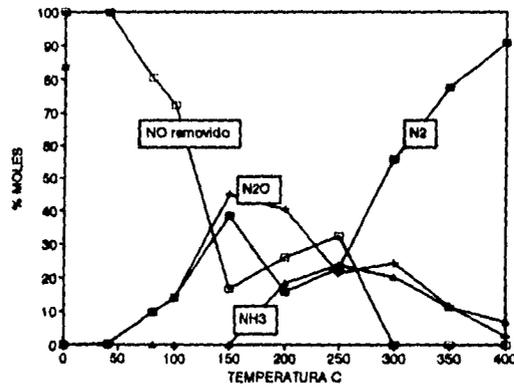
La Tabla 9a nos muestra que para la serie de catalizadores Ru/Al_2O_3 cuando se ha convertido 50% del NO , la selectividad hacia N_2 es muy semejante ($\approx 45\%$); cuando se alcanza el 100% de conversión el valor relativo de ésta disminuye aunque no de manera significativa en función del contenido metálico. El comportamiento inverso se observa para el N_2O ; el catalizador al 0.3% de metal presenta el valor más elevado en la formación de este producto.

En el caso de los catalizadores Pd/Al_2O_3 (Tabla 9b) la tendencia es semejante pero hay que hacer notar que la selectividad es mucho menor que la observada en la serie de Ru , 13%, para los contenidos metálicos extremos. Es también de notar que la concentración de NH_3 a la máxima temperatura de trabajo y a 100% de conversión aumenta para el catalizador con el menor contenido metálico (28%).

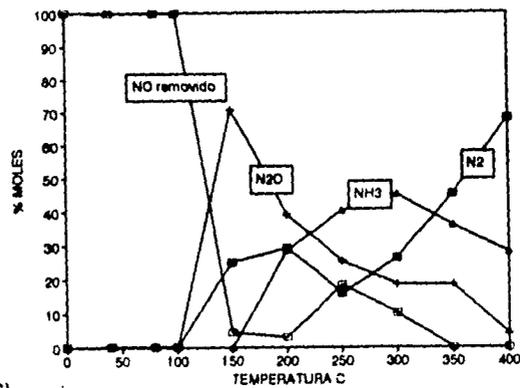
El comportamiento de los catalizadores bimetálicos (Tabla 9c) hacia la formación de N_2 es muy semejante al 50 % de conversión. A conversión completa las muestras al 1.0 y 0.3% presentan una selectividad del mismo orden. El N_2O es prácticamente constante y la producción de NH_3 es mayor, a 100% de conversión en el catalizador con mayor carga metálica (21%).



A)



B)



C)

FIGURA 18. Distribución de productos en función de la temperatura de reacción en catalizadores de paladio a cargas metálicas de a) 2.0%, b) 1.0% y c) 0.3% en peso.

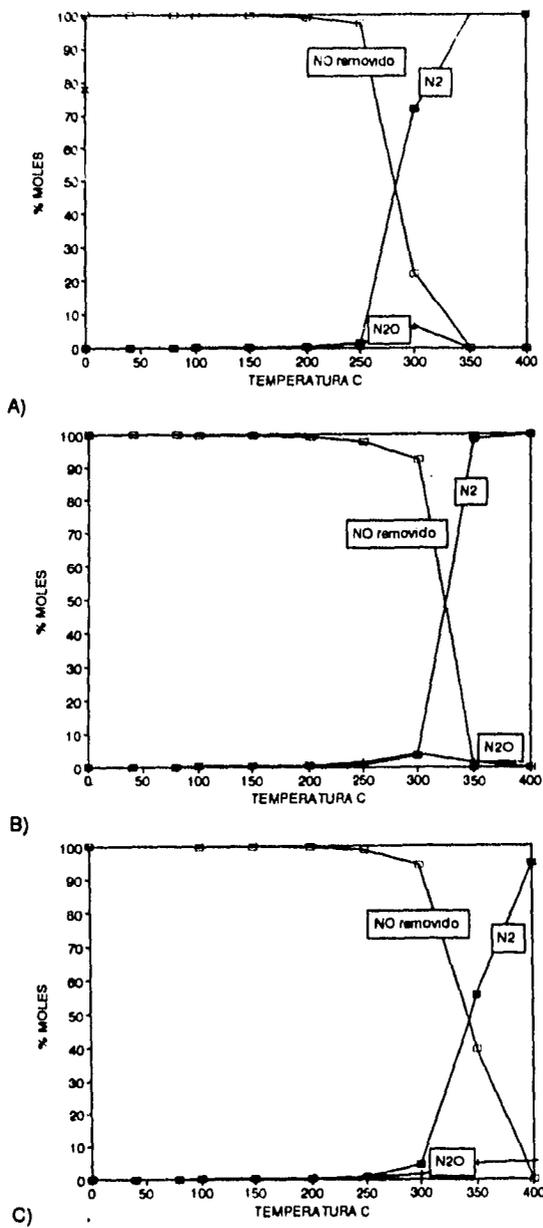


FIGURA 19. Distribución de productos en función de la temperatura de reacción en catalizadores de rutenio a cargas metálicas de a) 2.0%, b) 1.0% y c) 0.3% en peso.

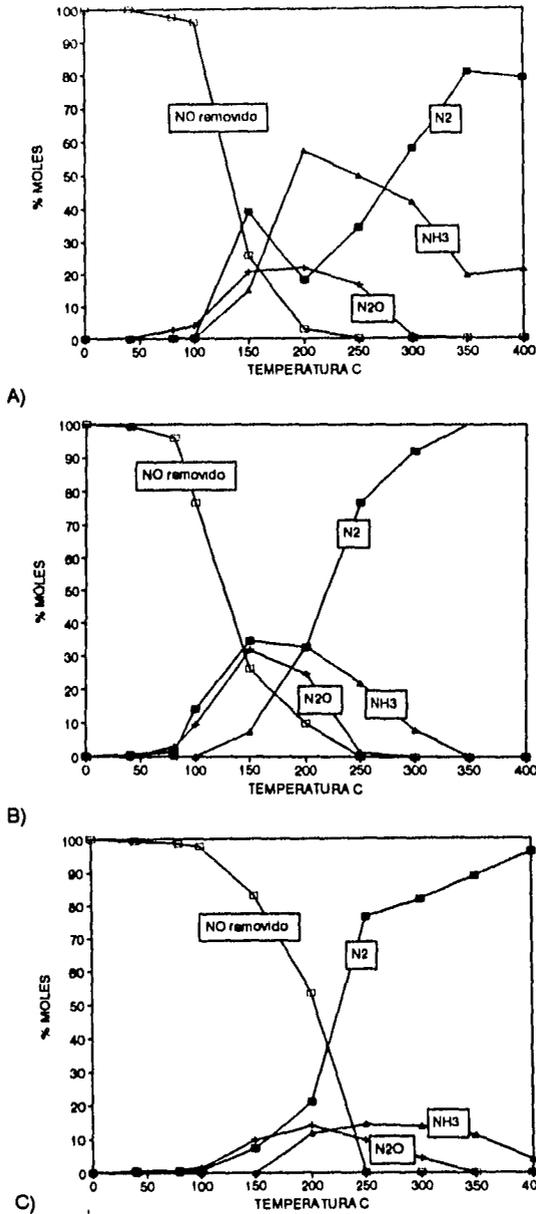


FIGURA 20. Distribución de productos en función de la temperatura de reacción en catalizadores bimetálicos Pd₅₀Ru₅₀ a cargas metálicas de a) 2.0%, b) 1.0% y c) 0.3% en peso.

TABLA 9
SELECTIVIDAD DE PRODUCTOS EN % MOL

a) Ru/Al₂O₃

Contenido Metálico % en peso	%α	N ₂	N ₂ O	NH ₃	NO
2.0	50	46	4	-	50
	100 _{Tmax}	100	-	-	-
1.0	50	47	3	-	50
	100 _{Tmax}	100	-	-	-
0.3	50	45	5	-	50
	100 _{Tmax}	94	6	-	-

b) Pd/Al₂O₃

Contenido Metálico % en peso	%α	N ₂	N ₂ O	NH ₃	NO
2	50	13	37	-	50
	100 _{Tmax}	82	1	17	-
1	50	24	26	-	50
	100 _{Tmax}	90	2	8	-
0.3	50	13	37	-	50
	100 _{Tmax}	68	4	28	-

c) Pd₅₀Ru₅₀/Al₂O₃

Contenido Metálico % en peso	%α	N ₂	N ₂ O	NH ₃	NO
2	50	25	15	10	50
	100 _{Tmax}	79	-	21	-
1	50	25	21	4	50
	100 _{Tmax}	100	-	-	-
0.3	50	24	14	12	50
	100 _{Tmax}	97	-	3	-

IV. 3 DISCUSIÓN

La utilización de catalizadores metálicos se ha incrementado fuertemente en los últimos años debido a su aplicación en la eliminación de gases contaminantes generados por automóviles. Los metales más utilizados son el Pt y el Pd los cuales catalizan reacciones de oxidación, y el Rh que se encarga de las reacciones de reducción. El convertidor catalítico de tres vías que se utiliza comercialmente para la purificación de los gases de escape en automóviles está compuesto de Pt y/o Pd y Rh. La oxidación del CO y de los hidrocarburos no quemados en CO₂ y H₂O es eficientemente realizada por el Pt y el Pd, la reducción de los NOx es llevada a cabo por el Rh.

Desde el punto de vista fundamental, la influencia de la dispersión metálica en reacciones de oxidación, ha sido puesta en evidencia para catalizadores de Pt y Pd en reacciones de oxidación de alcanos [19-23]. En el caso de oxidación de olefinas, la reacción se favorece en pequeñas partículas contrariamente a la reacción de parafinas la cual es más fácil en partículas grandes y esto para los tres metales Pt, Pd y Rh.

La reducción catalítica de óxidos de nitrógeno utiliza como agentes reductores sea los hidrocarburos [24], el hidrógeno [25] o el CO [26]. El Rh es el más citado, sin embargo, el Ru es el metal con la selectividad más pronunciada para la reducción de NO en N₂ [27].

La sensibilidad a la estructura en la reacción de reducción del NO en Rh, difiere según el agente reductor utilizado. Estudios han mostrado que la reacción es sensible a la estructura cuando el agente reductor es H₂ [28], e insensible si éste último es el CO [29]. La etapa determinante sería, sea la descomposición del NO adsorbido, sea la recombinación de átomos de nitrógeno adsorbidos [30].

La interacción del óxido nítrico en superficies cristalinas de metales de transición ha sido muy estudiada en los últimos años; la mayor parte de los trabajos se refieren al Pt [31-33], en menor extensión al Ru y Ni [34,35] y muy pocos relativos al Pd [36-38]. El objetivo de la mayoría de estos trabajos ha sido la comprensión de la interacción del NO en superficies metálicas, asociada a procesos elementales como adsorción, disociación y desorción. Trabajos previos han mostrado una clara tendencia del Ni, Rh e Ir a adsorber disociativamente al NO mientras Cu, Pd y Pt lo hacen de manera asociativa.

La adsorción de NO en Pd es fundamentalmente asociativa con una ligera tendencia a la disociación y particularmente sensible a los defectos estructurales [36]. Este comportamiento dual del Pd no parece ser sorprendente dado que este elemento se encuentra en la frontera entre los grupos.

El estudio de la adsorción de NO en superficies de Pd(111), (331) y Pd policristalino[36-38] ha mostrado que en Pd(111) la adsorción a temperatura ambiente se realiza en forma molecular, excepto en defectos tales como escalones [36,38]. En Pd(331), que en realidad es una superficie (111) escalonada, la disociación ocurre en los sitios presentes en los escalones [37] sin embargo, también fue mostrado que pequeñas concentraciones de oxígeno bloquean estos sitios inhibiendo la disociación. Productos como NO, N₂ y N₂O son observados durante la desorción a temperatura programada del NO en planos (331).

Xu y Goodman en un estudio del efecto de tamaño de partícula en la descomposición del NO y reducción con CO en catalizadores modelo de Pd depositado por evaporación en películas de sílice, encontraron una fuerte dependencia con el tamaño de partícula; las pequeñas partículas de Pd son más activas para la disociación del NO pero menos activas para la formación de N₂O comparadas con partículas grandes de Pd (250 Å)[39].

Por otra parte la gran selectividad para la formación de N₂ en la reducción del NO con H₂ y CO en catalizadores soportados de Ru en comparación a catalizadores de Pt o Pd, ha sido explicada como resultado de la fuerte quimisorción del NO en la superficie del Ru tendiendo a incrementar la probabilidad de apareamiento de especies N_(ad) y consecuentemente la formación de N₂ [40,41].

La influencia de la estructura superficial en la selectividad para la reacción de reducción del NO con H₂ para aleaciones PtRh ha sido remarcada por Siera et al. [42] e Hirano et al. [43]. La selectividad varía drásticamente en función de la estructura y composición de la superficie; la relación N₂/NH₃ se incrementa en el orden de tipo de superficie (111)<(100)<(410), el cual coincide con el encontrado para la ruptura del enlace N-O. Las superficies ricas en Pt promoverán la presencia de especies adsorbidas que conduzcan a la formación del N₂O y del NH₃, mientras que superficies ricas en Rh serían más selectivas hacia la formación de N₂.

Ha sido bien establecido que la concentración absoluta de los diferentes productos formados durante la reducción del NO con H₂ varía de acuerdo a las

condiciones de reacción, es decir, en función del catalizador, del soporte, de la composición del gas, y de la temperatura [44]. La actividad y selectividad catalíticas globales presentadas por las series de catalizadores monometálicos de Pd y Ru, están en buen acuerdo respecto a lo reportado en la literatura para estos metales [41,45], es decir, la secuencia de actividad para la reacción de reducción del NO con H₂ es Pd>Ru, y la producción de NH₃ es importante en Pd no observándose dicho producto en el caso de los catalizadores de Ru (ó si se produce, la concentración está por debajo del límite de detección en nuestras condiciones experimentales). Es sin embargo interesante en cada serie de catalizadores, por una parte, la tendencia en la distribución de productos en el intervalo de temperatura estudiado, y por otra, la secuencia que los catalizadores siguen respecto de la formación de productos indeseables como NH₃ y N₂O, y ambos como función del contenido metálico en el catalizador.

Veamos el caso de la serie de catalizadores de Pd; la tabla 9b nos indica la propensión de los catalizadores al 2.0 y 0.3% en contenido metálico a la producción de NH₃; siendo en el segundo de ellos donde ésta es mucho más marcada. La selectividad considerando el comportamiento global en todo el intervalo de temperatura así como a la temperatura máxima de operación varía en la siguiente forma:

Pd0.3>Pd2.0>Pd1.0

y aquella relativa al N₂O

Pd0.3>Pd1.0>Pd2.0.

La caracterización de la fase metálica, como fue mencionado anteriormente, permitió estimar que en el catalizador al menor contenido metálico el tamaño promedio de partícula podría situarse muy por debajo del observado en las otras dos muestras; y si bien, entre los catalizadores al 2.0 y 1.0% el valor del tamaño promedio no es significativamente diferente, recordemos que las distribuciones de tamaño de partícula sí presentan diferencias. Asumiendo que la producción de NH₃ es favorecida en "partículas pequeñas" en el caso del Pd, el orden de selectividad hacia la formación de este producto podría explicarse con base en la presencia de un porcentaje mayor de "partículas pequeñas (<70Å)" (28.5%) en la muestra al 2.0% en comparación a aquella al 1.0% de metal (12.6%) (Figura 11).

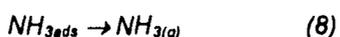
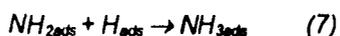
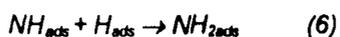
El mismo tipo de razonamiento es aplicable en el caso de los catalizadores Ru/Al₂O₃ respecto a la formación del N₂O. La selectividad hacia su formación en los diferentes catalizadores es:

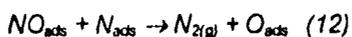
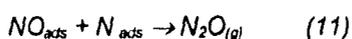
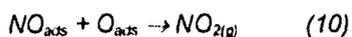
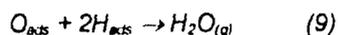


El catalizador al menor contenido metálico favorece la presencia de N₂O, y las distribuciones de tamaño de partícula para los otros dos catalizadores muestran un mayor número de "partículas pequeñas (<40Å)" en el catalizador al 2.0% en peso de metal (49.2%) (Figura 13).

En el caso de los catalizadores bimetalicos, el comportamiento de la selectividad observada en términos globales y/o al 50 y 100% de conversión (100_{Tmax}) no puede ser explicado en los mismos términos que los casos precedentes; recordemos la posibilidad de formación de partículas bimetalicas cuya composición superficial difiera de la nominal e incluso la formación de fases segregadas. Esta última posibilidad (partículas monometalicas) no parece ser la que defina el comportamiento de los catalizadores, la evolución de los diferentes productos no es en ningún caso el resultado de un comportamiento aditivo de fases separadas como lo muestra la comparación de las Figuras 18 , 19 y 20.

El mecanismo de reacción que es generalmente aceptado en la reducción del NO en presencia de H₂ [46] y que da cuenta de los diferentes productos de reacción que pueden observarse es el siguiente:





Del mecanismo propuesto podemos observar que la adsorción y disociación del NO en la superficie del catalizador, es necesaria para la obtención de los productos N_2 , N_2O y NH_3 , los cuales provienen de las reacciones en superficie (4), (5-7) y (11). Tomando como referencia lo anteriormente expuesto, la alta selectividad hacia la formación de NH_3 y N_2O en los catalizadores de Pd donde se estima por una parte (catalizador al 0.3%), y por otra, donde las distribuciones de tamaño indican la presencia de "partículas pequeñas", está en buen acuerdo con lo reportado en la literatura; las superficies de Pd con defectos promueven la disociación del NO [37]. Las partículas metálicas al disminuir su tamaño presentan una proporción mayor de sitios superficiales de baja coordinación ("defectos") donde la adsorción y posterior disociación del NO puede tener lugar. Es interesante considerar que el punto donde se observa una disminución en la conversión del NO coincide en todos los casos con un aumento significativo de la concentración de NH_3 y disminución de N_2 en la fase gas; esto parece indicar que a la temperatura a la que esto ocurre los N_{ads} son utilizados preferentemente para la formación de NH_3 a expensas del N_2 . La concentración de N_2O también disminuye; las reacciones (5-7) se llevarían a cabo preferencialmente e incluso, parecería que la adsorción de NO podría verse afectada, por otras especies en superficie, como pudieran ser los O_{ads} . El resultado neto sería una disminución en la actividad, lo que efectivamente observamos experimentalmente.

La selectividad desplegada por la serie de catalizadores de Ru puede explicarse también con base en el mecanismo anterior. Como se mencionó, la selectividad de este metal para la formación de N_2 se ha explicado como el resultado de formación de islas de N_{ads} y O_{ads} en la superficie del catalizador con apareamiento de N_{ads} adyacentes para la formación de N_2 y esto siendo favorecido por la presencia de planos densos ("grandes partículas") [46]. Al disminuir el tamaño de partícula en el catalizador, observamos por una parte una concentración mayor de N_2O y una disminución del N_2 ; las "pequeñas partículas" no presentan planos densos lo que permitiría explicar el

comportamiento del catalizador al 0.3%. En los catalizadores con mayor carga, existen partículas con tamaño $>40\text{\AA}$, que explicaría el aumento de la selectividad hacia la formación de N_2 .

Finalmente, para explicar el comportamiento de la serie bimetálica a composición nominal constante, debemos recordar que la concentración relativa de las diversas especies adsorbidas que dan lugar a los productos de reacción, dependerá en el caso de un catalizador bimetálico de la estructura pero también de la composición superficial de las partículas metálicas o en este caso bimetálicas. Tomando como referencia los trabajos en aleaciones PtRh, superficies ricas en Pd deberían promover selectividades altas hacia N_2O y NH_3 , y superficies ricas en Ru deberían ser más selectivas hacia N_2 . El diagrama de fases del sistema másico PdRu [47] indica que no es posible la obtención de una serie ininterrumpida de soluciones sólidas entre Pd y Ru, debido a la diferente estructura cristalina de los metales, sin embargo, a la escala nanométrica la formación de partículas bimetálicas de metales con estructura cristalina diferente ha sido puesta en evidencia [48]. La formación de diferentes tipos de partículas bimetálicas en función del número de átomos metálicos totales en el catalizador parece ser lo que se observa en este caso; al contenido metálico mayor, se produce mucho NH_3 lo que de acuerdo al razonamiento anterior podría implicar partículas bimetálicas donde la superficie sea mayoritariamente Pd; el catalizador al 1.0% en metal podría ser imaginado como una superficie mixta donde átomos de Ru y Pd se encuentran expuestos; y por último el catalizador al menor contenido metálico donde el porcentaje o tipo de superficie mixta es diferente del observado en el caso anterior. La determinación de la composición superficial en Pd y Ru permitiría corroborar esta hipótesis.



CAPITULO V



CAPITULO V

CONCLUSIONES

Se prepararon catalizadores monometálicos de Pd, Ru y Pd₅₀Ru₅₀, al 0.3, 1.0 y 2.0% en peso de metal soportados en alúmina por el método de impregnación.

La determinación del tamaño promedio de partícula por métodos químicos y físicos mostró para todas las series de catalizadores que en los catalizadores al 1.0 y 2.0 % en peso, el tamaño de partícula no cambia significativamente. La MET permitió por otra parte establecer que las distribuciones de tamaño de partícula para estas dos cargas metálicas muestran diferencias. Se estimó que los catalizadores al 0.3% en peso de metal presentan una dispersión mayor que la observada para las cargas metálicas de 1.0 y 2.0 % en peso.

La evaluación de las propiedades catalíticas de las diferentes series de catalizadores se realizó en la reacción modelo de reducción de óxido nítrico (NO) en presencia de hidrógeno (H₂) en el intervalo de temperatura de 40 a 400 °C. La actividad total de los catalizadores monometálicos en función del contenido metálico sigue el orden 2.0% ≈ 1.0% > 0.3%. Los catalizadores Pd/Al₂O₃ son más activos que los catalizadores Ru/Al₂O₃. Los catalizadores bimetalicos presentan una actividad total más cercana a la observada en Pd que a la de Ru.

La selectividad hacia los diferentes productos, N₂, N₂O, NH₃, presenta variaciones en función del contenido metálico en las series monometálicas. Los resultados sugieren que la formación del N₂O en Ru y del NH₃ en Pd, se favorece en "pequeñas partículas" metálicas.

En los catalizadores bimetalicos, la influencia del tamaño de partícula aunada a la posibilidad de formación de partículas bimetalicas de composición superficial diferente para cada contenido metálico se refleja en las distribuciones de productos; superficies metálicas ricas en Pd o superficies mixtas PdRu podrían ser las responsables del comportamiento observado.



CAPITULO VI

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

- [1] Charles M. Satterfield. Heterogeneous Catalysis in Practice. Mc Graw-Hill Book Company
- [2] J. M. Smith. Chemical Engineering Kinetics. 3th ed. Mc Graw Hill Kogakosha 1981.
- [3] R. T. Morrison y R. N. Boyd. Organic Chemistry. 3a. ed., Allyn and Bacon, Boston, 1973.
- [4] T.W. Graham Solomons. Química Orgánica. Editorial Limusa.
- [5] G.C. Bond. Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications. Oxford Science Publications
- [6] Jesús Blanco / Ricardo Linarte. Catálisis fundamentos y aplicaciones industriales. Editorial Trillas México 1976.
- [7] J. P. Boitiaux, J. Cosyns and S. Vasudevan, Preparation of Catalysts III, G. Poncelet, P. Grange and P.A. Jacobs (Editors). 1983. Elsevier Science Publishers B.V. pag. 123.
- [8] M. Che and C. O. Bennet, Adv. Catal., 36, 55 (1989).
- [9] K. Foger. Dispersed Metal Catalysts. Catalysis Science and Technology. Ed. J.R. Anderson and M. Boudart, Vol. 2.
- [10] a) Ollis D.F., J. Catal., 23, 131(1971).
c) Offnnan D.W., J. Catal., 27, 374, (1972).
c) Sachtler W.M.H. Catal. Ref. Sci. Eng., 14 193 (1975).
- [11] Francis Delannay. Characterization of Heterogeneous Catalysts. Marcel Dekker, INC.
- [12] S.J. Gregg y K.S.W. Sing, Adsorption, surface area and porosity, Academic press, Inc., (1982).
- [13] Brunauer S., Emmett P.H. and Teller E., J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, (1938).

- [14] M.J. Yacamán, A. Gómez, D. Romeu y K. Rioja. Notas de Física(microscopía electrónica). Vol. 4, no. 4, 1981. IFUNAM.
- [15] Zoltan Paál, P. G. Menon. Hydrogen effects in catalysis Fundamentals and practical applications. Nueva York (1988).
- [16] a) Kubicka H., J. Catal., 20, 163 (1971).
 b) Dalla Betta R.A., J. Catal., 34,57 1974
 c) Aben P.C., J. Catal., 10, 224 (1968).
 d) Moss R.L., Catalysis Chemical Society London 1981. vol. 4, pag. 31.
- [17] J. R. Anderson / K. C. Pratt. Introduccion to characterization and testing of catalysts. Division of Materials Science University of Melbourne Australia. Ed Academic Press (1985).
- [18] Harvey G. Stenger, Jr., and Jeffrey S. Hepburn, *Energy & Fuels*, 1, 412 (1987).
- [19] L. M. Carballo and E.E. Wolf, J. Catal. , 53, 366 (1978).
- [20] Y. F. Y. Yau, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19, 293 (1980).
- [21] Ibid, J. Catal., 87, 1952 (1984).
- [22] K. Otto, J. M. Andino and C. L. Parks, J. Catal., 131, 243 (1991).
- [23] T. R. Balwin and R. Burch, *Appl. Catal.*, 68, 301 (1991).
- [24] Y. Kintaichi, H. Hamada, M. Tabata, M. Sasaki and T. Ito, *Catal. Lett.*, 6, 239 (1990).
- [25] J. H. Jones, J. T. Kummer, K. Otto, M. Shelef and E.E. Weaver, *Environ. Sci. Tech.* 5, 590 (1971).
- [26] Shelef M. and Kummer J. T., *Chem. Eng. Prog. Symp.*, 67, 74 (1971).
- [27] Mordecai Shelef and Haren S. Gandhi, *Ind. Eng. Chen. Prod. Res. Develop.*, 11, 2 (1972).
- [28] H. C. Yao, Y. F. Yu and K. Otto, J. Catal. 56, 21 (1979).

- [14] M.J. Yacamán, A. Gómez, D. Romeu y K. Rioja. Notas de Física(microscopía electrónica). Vol. 4, no. 4, 1981. IFUNAM.
- [15] Zoltan Paál, P. G. Menon. Hydrogen effects in catalysis Fundamentals and practical applications. Nueva York (1988).
- [16] a) Kubicka H., J. Catal., 20, 163 (1971).
 b) Dalla Betta R.A., J. Catal., 34,57 1974
 c) Aben P.C., J. Catal., 10, 224 (1968).
 d) Moss R.L., Catalysis Chemical Society London 1981. vol. 4, pag. 31.
- [17] J. R. Anderson / K. C. Pratt. Introduccion to characterization and testing of catalysts. Division of Materials Science University of Melbourne Australia. Ed Academic Press (1985).
- [18] Harvey G. Stenger, Jr., and Jeffrey S. Hepburn, *Energy & Fuels*, 1, 412 (1987).
- [19] L. M. Carballo and E.E. Wolf, J. Catal. , 53, 366 (1978).
- [20] Y. F. Y. Yau, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19, 293 (1980).
- [21] *Ibid*, J. Catal., 87, 1952 (1984).
- [22] K. Otto, J. M. Andino and C. L. Parks, J. Catal., 131, 243 (1991).
- [23] T. R. Balwin and R. Burch, *Appl. Catal.*, 68, 301 (1991).
- [24] Y. Kintaichi, H. Hamada, M. Tabata, M. Sasaki and T. Ito, *Catal. Lett.*, 6, 239 (1990).
- [25] J. H. Jones, J. T. Kummer, K. Otto, M. Shelef and E.E. Weaver, *Environ. Sci. Tech.* 5, 590 (1971).
- [26] Shelef M. and Kummer J. T., *Chem. Eng. Prog. Symp.*, 67, 74 (1971).
- [27] Mordecai Shelef and Haren S. Gandhi, *Ind. Eng. Chen. Prod. Res. Develop.*, 11, 2 (1972).
- [28] H. C. Yao, Y. F. Yu and K. Otto, J. Catal. 56, 21 (1979).

- [29] T. Engel and G. Ertl, *Adv. Catal.*, 28, 2 (1979).
- [30] S. H. Oh, G. B. Fisher, J. E. Carpenter and W. Goodman, *J. Catal.*, 100, 360 (1986).
- [31] H.P. Bonzel and G. Pirurg, *Surf. Sci.*, 62, 45 (1977).
- [32] J. L. Gland and B. A. Sexton, *Surf. Sci.*, 94, 355 (1980).
- [33] C. T. Campbell, G. Ertl and J. Segner, *Surf. Sci.*, 115, 309 (1982).
- [34] H. Conrad, G. Ertl, J. Kuppers and E.E. Latta, *Surf. Sci.*, 50, 296 (1975).
- [35] G. E. Thomas and W. H. Weinberg, *Phys. Rev. Lett.*, 41, 11 (1978).
- [36] H. Conrad, G. Ertl, J. Kuppers and E. E. Latta, *Surface Sci.*, 65, 235 (1977).
- [37] P.W. Davies and R. M. Lambert *Surf. Sci.*, 110, 227 (1981).
- [38] S. Jorgensen, N.D.S. Canning and R.J. Madix, *Surf. Sci.*, 179,322 (1987).
- [39] Xueping Xu and D. Wayne Goodman, *Catal. Lett.*, 24, 31 (1994).
- [40] M. Shelef and H.S. Gandhi, *Ing. Eng. Chem. Prod. Res Develop.*, 8, no. 4, 392 (1972).
- [41] K.C. Taylor and R.L. Klimisch, *J. Cat.*, 30, 478 (1973).
- [42] J. Siera, B. E. Nieuwenhuys, H. Hirano, T. Yamada and K. I. Tanaka, *Cat. Lett.* , 3, 179 (1989).
- [43] a) H. Hirano, T. Yamada, K. I. Tanaka, J. Siera, P. Cobden and B. E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.*, 262, 97 (1992).
b) H. Hirano, T. Yamada, K. Tanaka, K. Siera and B.E. Nieuwenhys, *Surf. Sci.* 222, 179 (1989).
- [44] T. Nishida, C. Egawa, S. Naito and K. Tamaru, *J. Chem. Soc. Faraday Trnas.*, 1, 80, 1567 (1984).
- [45] T.P. Koblinski and B.W. Taylor, *J. Catal.*, 33, 376 (1974).
- [46] a) R.M. Wolf, J.W. Bakker and B.E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.*, 246, 135 (1991).

b) J. Siera, P. Cobden, K. Tanaka and B.E. Nieuwenhuys,
Cat. Lett., 10, 335 (1991)

c) L. Heezen, V.N. Kilian, R.F. van Slooten, R. M. Wolf and B.E.
Nieuwenhuys. Catalysis and Automotive Pollution Control, A.
Crucq and A. Frennet (editors), 1991 Elseviers Science Publishers
B. V., Amsterdam.

[47] M. Hansen and K. Anderko. Constitution of Binary Alloys. Mc Graw
Hill book company. 1958

[48] John H. Sinfelt, J. Catal., 29, 308 (1973).