

00347 1
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ESTUDIO DE CATALIZADORES BIMETALICOS
Pt-Ru SOPORTADOS: CARACTERIZACION Y
PROPIEDADES CATALITICAS EN LA REACCION
DE REDUCCION DE OXIDO NITRICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)
P R E S E N T A :
ING. QUIMICO LUCIANO ANTONIO GOMEZ CORTES

DIRECTORA DE TESIS: DRA. GABRIELA ALICIA DIAZ GUERRERO

MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
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.

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, por la dirección de la presente tesis, su amistad y sus conocimientos brindados durante mi formación académica.

A los miembros del jurado: Dr. Alfonso Huanosta Tera, Dr. Juan Manuel Méndez Acevedo, Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, Dra. Margarita Viniegra Ramírez, Dra. Nancy Martín Guaréguá, Dr. Miguel José Yacamán y Dr. Armando Vázquez Zavala, por la atención prestada a la revisión de esta tesis, así como por sus acertados comentarios y sugerencias.

Agradezco al Dr. Sergio Fuentes Moyado que con sus sabios consejos y motivación, influyeron en mi formación profesional.

De igual manera, al M.en C. Jesús Angel Arenas A. y al Dr. Mohamed Benaissa por sus acertados consejos y sugerencias durante la redacción de la presente tesis. Al Físico Roberto Hernández R. y al Sr. Luis Rendón V. por su asesoría técnica y apoyo en la obtención de imágenes por microscopía electrónica, de igual manera, al Ing. Quím. Samuel Tehuacanero N. por sus consejos y asesoramiento sobre digitalización de imágenes.

A los Srs. Alfredo Sánchez y Antonio Ramírez por las impresiones fotográficas. A JEOL y Phillips de México por los análisis EDX realizados.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ciencias a quien debo mi formación académica. Al Instituto de Física de la UNAM por las facilidades brindadas para la realización de este trabajo, asimismo al proyecto CONACYT 3634-E por hacer posible el desarrollo experimental de esta tesis.

A los compañeros y amigos Jesús Arenas, Roberto Hernández y Samuel Tehuacanero por su apoyo y amistad brindada desde siempre.

A los compañeros del laboratorio de catálisis por su apoyo y amistad, gracias.

A mis padres:

*Sra. Consuelo Cortés de Gómez y Sr. Pedro Gómez Alvarado,
las personas más hermosas y comprensivas que me han brindado e infundido el
deseo de superación,*

¡ Que Dios los Bendiga !

A mis hermanos:

*Ma. de los Angeles, Mari, Oscar, Pedro, Chelo y Lucy
por su apoyo brindado en todo momento*

A mis sobrinos:

*Ivan, Tania, Diana, Juan, Fabiola...,
que con sus risas y llantos son el alma del hogar.*

A mis dos amores que son mi razón de vivir,

*Carolina mi compañera,
por su apoyo, cariño y comprensión*

*Toñito mi pequeño,
que con su risa forma una melodía
que llega al corazón.*

ESTUDIO DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt-Ru SOPORTADOS:
CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES CATALÍTICAS EN LA REACCIÓN DE
REDUCCIÓN DE ÓXIDO NITRICO.

Ing. Químico Luciano Antonio Gómez Cortés

Resumen

El objetivo fundamental de este trabajo es investigar la influencia que tiene, la adición de rutenio en las propiedades catalíticas de platino para la reacción de reducción de óxido nítrico con hidrógeno. Asimismo, correlacionar la estructura de las partículas metálicas con sus propiedades catalíticas.

Se prepararon catalizadores Pt-Ru soportados en SiO_2 y Al_2O_3 utilizando el método de impregnación y como precursores de los metales el acetyl acetato de Pt y de Ru. La carga metálica total fue de 1.5% en peso y la relación atómica Pt/Ru se varió desde Pt puro hasta Ru puro.

La caracterización de los catalizadores se realizó tanto por métodos químicos como la quimisorción de H_2 como, por métodos físicos incluyendo la microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía de alta resolución (HREM) y EDX. La evaluación de la actividad catalítica se llevó a cabo en un sistema dinámico de reacción.

Los resultados referentes a la caracterización de la fase metálica indicaron que los tamaños medios de partícula determinados por dos técnicas independientes como TEM y quimisorción de hidrógeno, están en buen acuerdo. Los catalizadores soportados en sílice presentan una dispersión menor comparada con la de sus homólogos soportados en alúmina. Por otra parte, se observó que el tamaño promedio de partícula disminuye al incrementarse el contenido de Ru en el catalizador, ocurriendo esto en ambas series de catalizadores.

La HREM nos permitió visualizar con mayor detalle la estructura de las partículas metálicas soportadas. En particular, en el catalizador Pt₁₅₀-Ru₅₀/SiO₂ se midieron distancias interplanares cuyos valores son muy cercanos a aquellos correspondientes a Pt. Por otra parte, esta técnica permitió poner en evidencia en algunos de los catalizadores bimetalicos soportados en SiO₂ la presencia de partículas metálicas de dimensión cercana a 5 Å. El microanálisis elemental por EDX, partícula por partícula, realizado en los catalizadores bimetalicos Pt₁₅₀-Ru₅₀/SiO₂ y Pt₁₅₀-Ru₅₀/Al₂O₃, mostró la presencia de Pt y Ru en todas las partículas analizadas y una tendencia a la formación de partículas ricas en Pt.

Los resultados de actividad total mostraron que los catalizadores de Pt son mucho más activos que los de Ru, independientemente del soporte utilizado. En cuanto a los catalizadores bimetalicos su actividad total fue superior a la de Ru y con tendencia a seguir la composición nominal del catalizador. A composición idéntica (Pt₁₅₀-Ru₅₀) el catalizador soportado en Al₂O₃ resultó más activo.

Los resultados de selectividad indicaron que Ru tiene una marcada preferencia hacia la formación de N_2 , no observándose la formación de NH_3 . En contraste, Pt mostró una gran selectividad hacia NH_3 sobre todo a temperaturas bajas. En los catalizadores bimetalicos la composición química del catalizador parece influenciar la selectividad, presentándose ésta como una combinación de las propiedades de Pt y Ru. Por otra parte, se observó una cierta influencia del soporte en la selectividad tanto de los catalizadores monometálicos como del bimetalico estudiado.

Los resultados experimentales indican que las superficies catalíticas responsables del comportamiento observado, tendrían a foriori, arreglos atómicos diferentes de aquellos en los metales puros, con una alta probabilidad de que existan superficies mixtas Pt-Ru. Los átomos de Ru incorporados a la superficie de la partícula modificarían la actividad intrínseca de Pt, y podrían influenciar las concentraciones relativas de N, O, H y NO en la superficie determinando de esta manera la selectividad de la reacción.

INDICE

Página

| | |
|---------------------|----------|
| INTRODUCCION | 2 |
|---------------------|----------|

CAPITULO 1 "ANTECEDENTES"

| | | |
|-----------|---|----|
| 1.1 | Catálisis y Medio Ambiente | 6 |
| 1.2 | Oxidos de Nitrógeno "NOx" | 7 |
| 1.3 | Métodos Disponibles para el Control de las Emisiones de NOx | 10 |
| 1.3.1 | Dispositivos Primarios | 10 |
| 1.3.2 | Dispositivos Secundarios | 10 |
| 1.3.2.1 | Sistemas Húmedos para el Control de NOx | 12 |
| 1.3.2.2 | Sistemas Secos para el Control de NOx | 12 |
| 1.3.2.2.1 | Reducción Selectiva No Catalítica (SNCR) | 13 |
| 1.3.2.2.2 | Descomposición Catalítica del NO | 13 |
| 1.3.2.2.3 | Reducción Catalítica Selectiva (SCR) | 14 |
| 1.3.2.2.4 | Convertidores Catalíticos | 15 |
| 1.4 | Reducción de NO con CO | 17 |
| 1.4.1 | Catalizadores de Metales Base | 17 |
| 1.4.2 | Catalizadores de metales Preciosos | 17 |
| 1.5 | Reducción de NO con Hidrocarburos | 19 |
| 1.6 | Reducción de NO con Hidrógeno | 21 |

CAPITULO 2 "PREPARACION Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE METALES SOPORTADOS"

| | | |
|---------|---|----|
| 2.1 | Preparación de Catalizadores | 24 |
| 2.1.1 | Métodos de Preparación de Catalizadores de Metales Soportados | 25 |
| 2.1.1.1 | Impregnación | 25 |
| 2.1.1.2 | Adsorción o Intercambio Iónico | 27 |
| 2.1.2 | Función del Soporte en la Preparación de Catalizadores | 28 |
| 2.1.3 | Propiedades del Precursor | 28 |
| 2.1.4 | Catalizadores Bimetálicos | 30 |
| 2.1.4.1 | Preparación de Catalizadores Bimetálicos Soportados | 31 |
| 2.1.4.2 | Formación de Partículas Bimetálicas | 31 |

| | | |
|---|--|----|
| 2.2 | Caracterización de Catalizadores | 33 |
| 2.2.1 | Métodos Físicos | 35 |
| 2.2.1.1 | Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) | 35 |
| 2.2.1.2 | Microscopia Electrónica de Alta Resolución (HREM) | 38 |
| 2.2.2 | Métodos Químicos | 41 |
| 2.2.2.1 | Quimisorción de Gases | 41 |
| | | |
| CAPITULO 3 "DESARROLLO EXPERIMENTAL" | | |
| 3.1 | Preparación de Catalizadores | 44 |
| 3.2 | Caracterización de Catalizadores | 46 |
| 3.2.1 | Caracterización Química | 47 |
| 3.2.1.1 | Calibración del Sistema Volumétrico | 47 |
| 3.2.1.2 | Técnica Experimental | 48 |
| 3.2.1.3 | Determinación del Número de Moles Adsorbidos | 48 |
| 3.2.1.4 | Cálculo de la Dispersión | 51 |
| 3.2.2 | Caracterización Física | 53 |
| 3.2.2.1 | Preparación de Muestras | 53 |
| 3.2.2.2 | Determinación del tamaño de Partícula | 54 |
| 3.3 | Evaluación de la Actividad Catalítica | 55 |
| | | |
| CAPITULO 4 "RESULTADOS" | | |
| 4.1 | Caracterización de Catalizadores | 59 |
| 4.1.1 | Determinación del tamaño de partícula y dispersión total | 59 |
| 4.1.2 | Microscopia electrónica de alta resolución | 63 |
| 4.2 | Evaluación Catalítica | 66 |
| 4.2.1 | Determinación de la actividad total | 67 |
| 4.2.2 | Distribución de productos | 70 |
| 4.2.2.1 | Catalizadores soportados en sílice | 70 |
| 4.2.2.2 | Catalizadores soportados en alúmina | 76 |
| | | |
| CAPITULO 5 "DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS" | | |
| | | |
| CONCLUSIONES | | 85 |
| | | |
| BIBLIOGRAFIA | | 87 |

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. Esto se manifestó primero en los países industrializados y ricos, pues en ellos se conjugaban las mayores perturbaciones ambientales y los más abundantes recursos para atenuarlas, en la actualidad la preocupación por la ecología se ha extendido a casi todo el resto del orbe. Con el propósito de contrarrestar los efectos de la contaminación a principios de los años 70's en E.U.A. y Japón se legislaron normas de calidad del aire (también para suelo y agua) con el propósito de regular las emisiones de contaminantes. Estas normas se han implementado en varios países y eventualmente son modificadas, siendo cada vez más estrictas de tal manera que los límites emitidos por las fuentes contaminantes sean mínimos. En respuesta a estas legislaciones, varias industrias han implementado programas para el desarrollo de tecnología que permita el control de emisiones contaminantes al medio ambiente.

No obstante la implementación de normas y dispositivos anticontaminantes, los problemas de contaminación siguen presentes. El smog, la lluvia ácida y otras formas de contaminantes urbanos son problemas que requieren solución. La formación de estos contaminantes son originados por dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x) y algunos hidrocarburos que son químicamente activos. Además de estos contaminantes existen otros como el dióxido de carbono (CO_2), el óxido nítrico (N_2O), el ozono (O_3), los compuestos volátiles orgánicos (VOC) y los compuestos cloro fluoro carbonos (CFC) también promueven daños al medio ambiente [1]. El desarrollo de nuevas tecnologías de punta introducen una gran variedad de nuevos compuestos químicos sintéticos como CFC, los cuales por ser estables e inertes propician su difusión y acumulación en la atmósfera, el tricloroetileno, los fosgenos, y diversos compuestos organometálicos han originado nuevos problemas de contaminación de la atmósfera. Se ha confirmado que los compuestos CFC

destruyen la capa de ozono, por lo cual su uso se ha restringido y será prohibido su uso en un futuro cercano. Las principales consecuencias de la contaminación ambiental son los cambios climáticos, así como sus efectos, provocan fenómenos como la fusión de las masas polares, el incremento del nivel del mar, variaciones en la temperatura del medio ambiente y daños a la salud.

Dentro de las tecnologías desarrolladas para combatir la contaminación, los procesos catalíticos han demostrado tener un papel importante. Uno de los logros alcanzados por la catálisis son los convertidores catalíticos [2-4].

A finales de la década de los sesentas y principio de los setentas, se estableció que los niveles de gases contaminantes emitidos por automóviles, deberían ser reducidos y de esta manera disminuir la contaminación ambiental. Un primer intento realizado en aquella época fue, diseñar motores más eficientes, sin embargo, con ésta opción no fue posible alcanzar los niveles deseados. Los procesos catalíticos surgieron entonces como una alternativa con grandes posibilidades para disminuir los niveles de contaminación. No obstante la viabilidad de los mismos, en aquella época no se conocían con exactitud las especificaciones que deberían tener los catalizadores para dichos propósitos. Para el desarrollo de estos catalizadores, se requirió de estudios y de la experiencia acumulada en el campo. Una de las compañías que destinó grandes presupuestos en estas investigaciones fue la General Motors; en la cual se probaron alrededor de 1500 fórmulas de catalizadores, antes de que el catalizador fuera comercializado en otoño de 1974 [5].

Los estudios anteriores dieron lugar a los **convertidores catalíticos**, los cuales han sido utilizados en E.U.A. desde 1974 para el control de emisiones de contaminantes en los escapes de automóviles. Este tipo de dispositivo ha evolucionado con el tiempo y en 1978 surge el denominado convertidor catalítico de tres vías "Three-way catalyst" [2]. Con este convertidor los hidrocarburos (HC), el monóxido de carbono (CO) y los óxidos de nitrógeno (NOx) pueden ser removidos simultáneamente en el mismo convertidor. Los HC y CO son oxidados a bióxido de carbono (CO₂), mientras que los NOx son reducidos a N₂.

En estos sistemas tanto nuevos como usados se ha reportado, la presencia de partículas multimetálicas (Pt, Pd, Rh) [6,7]. La formación de partículas multimetálicas en un catalizador es importante, debido a la posibilidad de enriquecimiento en la superficie de uno o más de los componentes situación que tendría una influencia en el comportamiento catalítico del sistema.

El uso de catalizadores bimetalicos para la reducción de los NOx ha mostrado una funcionalidad y un efecto sinérgico en un vasto número de combinaciones bimetalicas [8]. Dentro de los metales del grupo VIII, Ru ha mostrado una mayor selectividad para la reducción de los NOx a N₂ mientras que Pt es mucho más activo pero menos selectivo para la misma reacción [9]. El principal problema con los catalizadores de Ru para la reducción de NOx, bajo condiciones ricas en oxígeno, es la formación de óxidos de rutenio volátiles [10].

Asimismo, ha sido mostrado en catalizadores de metales soportados que el sistema Pt-Ru forma verdaderas partículas bimetalicas [11]. Los cambios observados en la actividad y selectividad para este sistema en reacciones con hidrocarburos, han sido correlacionados con la presencia de sitios duales Pt-Ru [12].

Los objetivos fundamentales de este trabajo son: 1) Investigar la influencia que tiene adicionar rutenio en las propiedades catalíticas de platino, como actividad y selectividad para la reacción de reducción de óxido nítrico con hidrógeno (en condiciones no oxidantes) en el intervalo de temperatura de 25 a 400 °C. 2) Estudiar mediante microscopia electrónica la estructura y las características morfológicas de las partículas bimetalicas Pt-Ru. 3) Encontrar la correlación entre las propiedades catalíticas y la estructura.

En el capítulo 1, se presenta una revisión sobre las principales fuentes que generan los NOx, así como la tecnología disponible para combatir a estos contaminantes, poniendo especial atención en los sistemas catalíticos.

En el capítulo 2, se abordan en forma breve los principales métodos de preparación de catalizadores de metales soportados, dando énfasis a los sistemas bimetalicos. Por otra parte se exponen las técnicas de uso convencional para la caracterización de catalizadores.

El capítulo 3, hace referencia a los procedimientos experimentales utilizados en la preparación y caracterización de catalizadores, así como, en la evaluación de la actividad y selectividad de éstos en la reacción de reducción de óxido nítrico.

El capítulo 4 presenta los resultados referentes a la caracterización de los catalizadores, así como de sus propiedades catalíticas: actividad y selectividad.

La discusión general de los resultados así como las conclusiones del trabajo se presentan en el capítulo 5.

CAPITULO 1

"ANTECEDENTES"

1.1 Catálisis y Medio Ambiente

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 [1,13,14]. En éste capítulo se expondrán algunos ejemplos que muestran como la catálisis contribuye a la preservación del medio ambiente.

En general son varias las áreas donde la catálisis juega un papel determinante, algunas de ellas se muestran a continuación:

- reformación de gasolinas,
- eliminación de óxidos de nitrógeno (NO_x)
- eliminación de óxidos de azufre (SO_x)
- eliminación de monóxido de carbono (CO)
- eliminación de emisiones de gases contaminantes de automóviles
- eliminación de ozono (O_3)
- eliminación de óxido nitroso (N_2O)
- eliminación y sustitución de compuestos de flurocarbonos (CFC)
- eliminación y sustitución de compuestos volátiles orgánicos (VOC)
- industria química
- remoción de gases tóxicos

Durante los últimos años, con la creación de leyes para regular las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera, se han implementado procesos (catalíticos y no catalíticos) que permiten disminuir los niveles de contaminación. Los procesos no catalíticos se conocen desde los años sesentas sin embargo, para su buen funcionamiento, se requiere resolver algunos problemas técnicos. Tal es el caso de los procesos de purificación basados en separación por adsorción y absorción, que requieren de un mantenimiento periódico para su regeneración.

Otro ejemplo lo constituyen los métodos térmicos que pueden conducir a reacciones secundarias indeseables como la formación de NOx. Además las temperaturas de trabajo para dichos procesos son muy altas, lo cual implica usar materiales especiales y caros.

La catálisis es una solución efectiva en el control de contaminantes del medio ambiente [1]. Dentro de la industria química hay dos estrategias generales a seguir en el combate contra la contaminación. Una de ellas es la creación de tecnología que elimine o minimice las emisiones de contaminantes al medio ambiente y la otra se refiere a la transformación de éstos contaminantes en compuestos inofensivos para el mismo.

Como ejemplos de la primera estrategia se pueden citar la sustitución de fosgenos por metil-isocianato con lo cual se evita la formación de ácido clorhídrico [15], o bien, la eliminación de azufre del petróleo mediante procesos de hidrodesulfuración con lo cual se mejora la calidad de los combustibles [16].

En lo referente a la segunda estrategia, se puede citar la utilización de la reducción catalítica selectiva (SCR) para la remoción de los NOx provenientes de fuentes estacionarias (plantas de combustión) así como los convertidores catalíticos.

A continuación se realiza una breve revisión sobre el origen del óxido nítrico "NO", sus efectos en el medio ambiente, así como la tecnología disponible para combatir su formación y para promover su remoción del medio ambiente. Se pondrá una atención especial en los procesos catalíticos de reducción de NO, debido a que son éstos los que prometen mayores ventajas.

1.2 Oxidos de Nitrógeno "NOx"

Aunque existen un total de siete óxidos de nitrógeno (NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄ y N₂O₅), el término "NOx" solo involucra al óxido nítrico (NO, 95%) y al dióxido de nitrógeno (NO₂, 5%). Las principales fuentes de estos óxidos se pueden clasificar en dos grupos:

I.- Fuentes móviles (transportes)

II.- Fuentes estacionarias (industrias, principalmente)

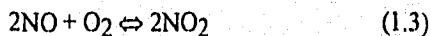
Se estima que el total de NO_x emitidos a la atmósfera, el 40% proviene del primer grupo y el resto de fuentes estacionarias [17]. Más del 97% de la formación de NO_x en ambas fuentes corresponde a procesos de combustión; el resto a procesos de otra índole como: descomposición microbiana de proteínas, relámpagos y actividad volcánica [1].

El mecanismo de formación de NO a partir del proceso de combustión y de explosiones, fue descrito por Zeldovich [18]. Este mecanismo involucra una serie de reacciones en cadena entre átomos de oxígeno y nitrógeno (reacciones 1.1 y 1.2). La cantidad de NO formado en un proceso de combustión, depende de la temperatura y de la concentración de N₂ y O₂. El NO es producido después de que todo el combustible ha sido quemado, esto se debe a que los átomos de oxígeno son preferentemente consumidos por el combustible.



La temperatura juega un papel importante en la formación de NO; su producción aumenta al incrementarse la temperatura y es dramática cuando ésta se aproxima a 150000 °C, ver tabla 1.1.

Aunque los NO_x están formados principalmente por NO, éste a su vez se transforma en NO₂ al reaccionar con el O₂ de la atmósfera [reacción (1.3)]. Varios autores han reportado estudios sobre la constante de equilibrio en función de la temperatura y la ecuación de velocidad [17-19].



| Temperatura, °C | Concentración de equilibrio de NO, p.p.m | Tiempo de formación de 500 p.p.m. de NO, (seg) |
|-----------------|--|--|
| 1093 | 180 | --- |
| 1316 | 550 | 1370.00 |
| 1538 | 1380 | 16.20 |
| 1760 | 2600 | 1.10 |
| 1982 | 4150 | 0.11 |

Tabla 1.1 Formación de NO en función de la temperatura (referencia 17)

Los NO_x al igual que otros contaminantes como SO_x, CO, etc., dañan severamente la ecología y en consecuencia la salud de las personas. Sin embargo, controlar las emisiones de los NO_x tiene una particular importancia, debido a que éstos poseen una alta reactividad química y en consecuencia desencadenan una serie de reacciones con la ayuda de la radiación ultravioleta y los gases que se encuentran en la atmósfera, dando lugar a la formación de otros contaminantes como: lluvia ácida, smog y ozono ver figura (1.1).

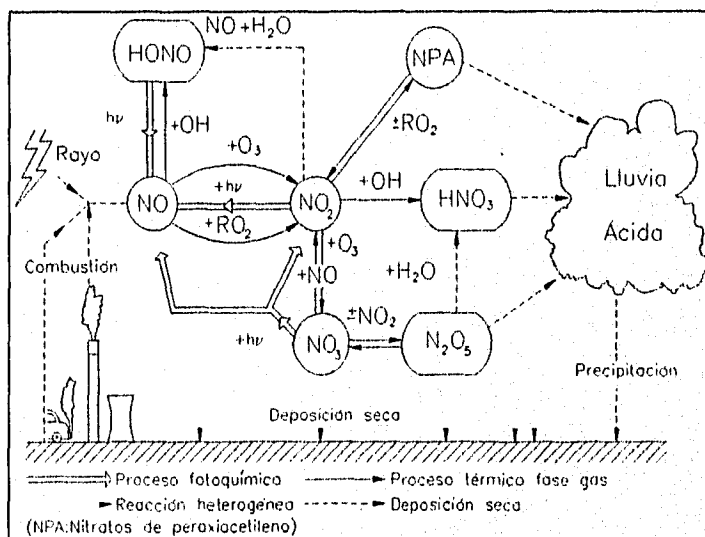


Figura 1.1 Transformaciones químicas del NO en la atmósfera.

1.3 Métodos Disponibles para el Control de las emisiones de NOx

Existen un gran número de dispositivos comerciales tanto térmicos como catalíticos para la remoción de los NOx [20]. Bosch y Janssen realizaron una excelente revisión sobre dispositivos para el control de los NOx y clasificaron éstos dispositivos según la figura 1.2.

1.3.1 Dispositivos Primarios

Diseñar tecnologías que logren combustiones más eficientes, contribuirá significativamente al control de las emisiones de NOx. Las variables que se relacionan con la formación del NOx en una combustión son:

- (i) el nivel de oxígeno (relación aire/combustible)
- (ii) la temperatura
- (iii) el tiempo de residencia en la zona de combustión.

Estas variables se deben controlar para poder disminuir la formación de los NOx. Se han realizado estudios en este sentido disminuyendo la temperatura de la flama y/o introduciendo el combustible en la cámara de combustión de una manera especial [20]. Otra alternativa sería la de utilizar catalizadores con la habilidad de quemar los combustibles a temperaturas más bajas.

1.3.2 Dispositivos Secundarios

Los dispositivos secundarios pueden subdividirse en húmedos y secos, éstos últimos a su vez, se subdividen en catalíticos y no catalíticos. Los procesos húmedos se realizan en solución acuosa, en cambio en los denominados procesos secos se involucran sistemas gas-gas o gas-sólido.

A continuación se tratarán brevemente los procesos húmedos y se dará una atención especial a los procesos secos, principalmente a los *procesos catalíticos* ya que éstos son más eficientes.

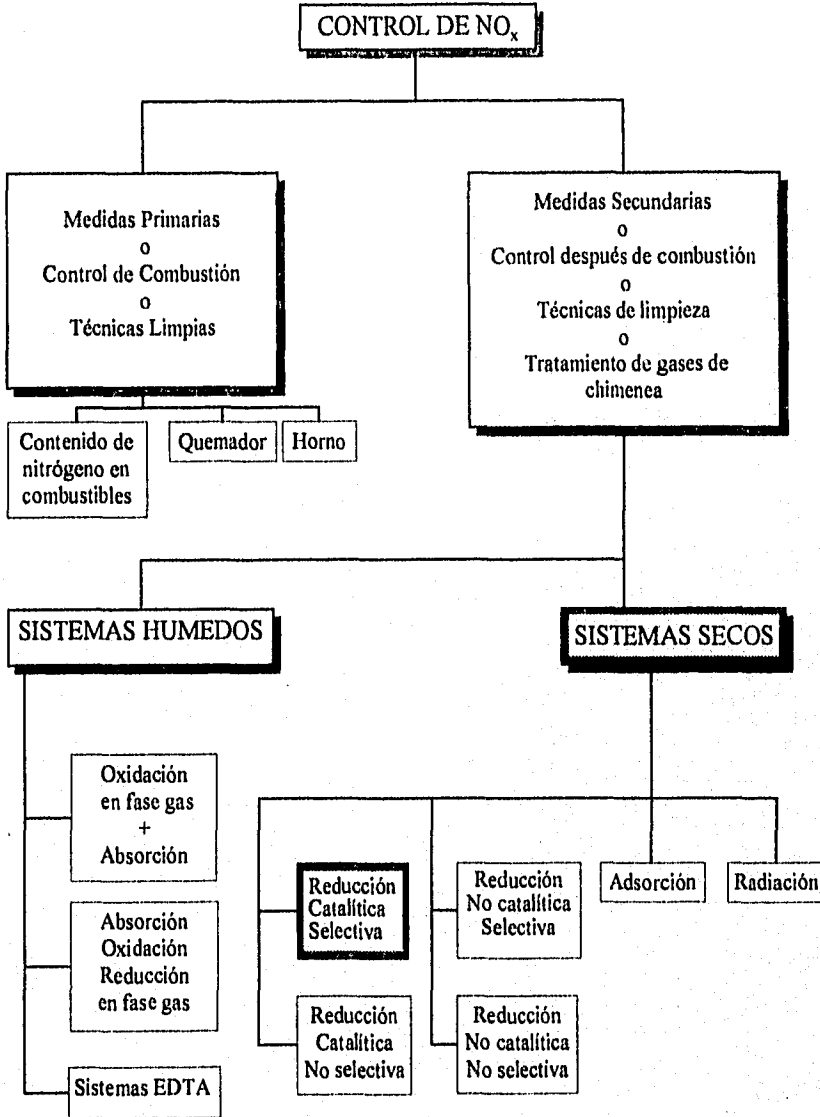


Figura 1.2 Técnicas disponibles para disminuir las emisiones de NO_x

1.3.2.1 Sistemas Húmedos para el Control de NOx

Estos sistemas son no catalíticos y se aplican a fuentes pequeñas de NOx. También se conocen como procesos de "lavado químico" y tiene la ventaja de remover simultáneamente óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre. Existen dos procesos principales para el control del NOx, estos son; el proceso de óxido/reducción y el proceso de adsorción de complejos [21].

Sin embargo, estos procesos requieren aún de grandes desarrollos para ser aplicados a gran escala. Algunas desventajas que tienen son: (i) el NO es insoluble en agua, por lo tanto se tiene que oxidar primero a NO₂ para que después se adsorba con una solución acuosa; este paso incrementa considerablemente el costo global del proceso; (ii) los productos formados contienen nitratos y nitritos los cuales originan problemas adicionales.

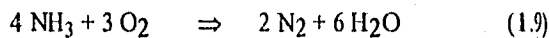
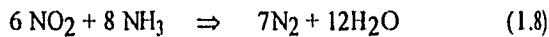
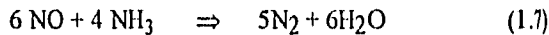
1.3.2.2 Sistemas Secos para el Control de NOx

Los procesos secos se dividen a su vez en no catalíticos y catalíticos. Actualmente los procesos para el control de los NOx son mayoritariamente catalíticos, debido a que éstos son más eficientes y con mayores posibilidades de aplicación.

En esta sección se mostrará como ejemplo de los procesos no catalíticos, la reducción selectiva no catalítica (SNCR). En cuanto a los procesos catalíticos, se discutirá, la descomposición catalítica del NO, la reducción catalítica selectiva (SCR) y los convertidores catalíticos. En las secciones 1.4 a 1.6 se mostraran los principales procesos de reducción catalítica, los cuales utilizan agentes reductores como, monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC) e hidrógeno (H₂).

1.3.2.2.1 Reducción Selectiva No Catalítica (SNCR)

En este proceso el NO_x es reducido selectivamente a N₂ y H₂O con NH₃ en el intervalo de temperatura de 850 a 1050 °C [20]. Las reacciones que se llevan cabo son:



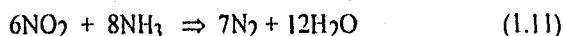
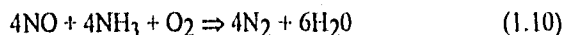
Este proceso alcanza solo un 50 % de eficiencia. Además, la SNCR tiene algunos problemas por superar. Uno de ellos es el intervalo de temperatura donde el proceso es efectivo (850 a 1050 °C), el cual es difícil de alcanzar a nivel industrial. El proceso también requiere de una relación NH₃/NO_x relativamente alta y esto causa severos problemas de corrosión y fugas de amoníaco.

1.3.2.2.2 Descomposición catalítica del NO

Una atractiva manera para controlar las emisiones de NO_x es la descomposición directa del NO, en oxígeno y nitrógeno moleculares con la ayuda de un catalizador [22-24]. Amirmazmi et al. [22] estudiaron la descomposición de NO sobre óxidos de hierro, cobalto, níquel, cobre y platino. Ellos observaron al N₂ y O₂ como los únicos productos de la descomposición. En cambio, Hardey y Hightower [23] en catalizadores de Rh/Al₂O₃ observaron que los productos de la descomposición del óxido nítrico fueron N₂ y N₂O. También, encontraron al igual que Winter [24], que la descomposición es inhibida por O₂ en todos los casos y proponen que ésta se debe a que el O₂ se quimisorbe en los mismos sitios donde se realiza la descomposición de óxido nítrico.

1.3.2.2.3 Reducción Catalítica Selectiva (SCR)

La reducción catalítica selectiva (SCR) se considera como una de las mejores tecnologías de control de NO en fuentes estacionarias [20]. Esta tecnología utiliza un catalizador para facilitar la reacciones entre los NOx y el amoníaco (NH₃) en presencia de O₂ en intervalos de temperatura que van de 150 a 450 °C; aunque hay un gran número de reacciones involucradas, estas se pueden representar por las siguientes:



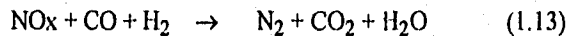
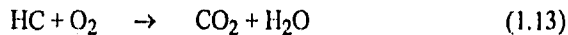
La reacción (1.10) es la que predomina, debido a que los NOx están formados por un 90 a 95% de NO.

Los catalizadores utilizados en esta tecnología son óxidos de vanadio soportados en cerámica ó monolito metálico y metales nobles soportados, que resistan el envenenamiento por SO₂ presente en los gases de reacción y que posean buena estabilidad mecánica [20]. La compañía W.R. Grace ha reportado un catalizador de vanadio/titanio/silice que muestra mejores propiedades [25]. Engelhard anuncia su proceso "ZNX" usando un catalizador a base de zeolita anclado a un soporte de cerámica en forma de paual de abeja (honeycomb-shaped) [26]. La ventaja de este dispositivo es que minimiza las caídas de presión.

No obstante el desarrollo que ha alcanzado la SCR, existen ciertos problemas que limitan su aplicación de la SCR. Por ejemplo para alcanzar el 80% de conversión en la reacción (1.10), se requiere inyectar al reactor catalítico amoníaco en exceso durante la reacción. Para este propósito se requiere un sofisticado sistema de inyección. Por otra parte, el NH₃ que no se consume en la reacción sale a la atmósfera, convirtiéndose este, en otro contaminante. Una buena revisión sobre el procesos SCR puede obtenerse en la referencia [20].

1.3.2.2.4 Convertidores Catalíticos

Los convertidores catalíticos son dispositivos para el control de la contaminación del aire por fuentes móviles. Estos se han utilizado desde 1974 en los Estados Unidos. La continua renovación de los índices permitidos de gases contaminantes emitidos a la atmósfera, obliga a mejorar la eficiencia de éstos dispositivos, de esta manera surge en 1978 el convertidor catalítico de tres vías (three way catalyst), con el cual el óxido de carbono (CO) y los hidrocarburos (HC) son oxidados a bióxido de carbono, mientras que los NOx son reducidos a nitrógeno molecular (N₂) vía las siguientes reacciones [2-4]:



Los metales responsables de la actividad catalítica en este convertidor son Pt, Rh y Pd. Se le denomina convertidor de tres vías por que tiene la habilidad de promover simultáneamente las tres reacciones anteriores.

Junto con CO, los HC y los NOx, oxígeno (O₂), bióxido de carbono (CO₂) y el vapor de agua también forman parte de los gases emitidos a la atmósfera. La concentración de éstos gases depende principalmente de los siguientes factores:

- Calidad del combustible
- Relación aire/combustible (A/C)
- Temperatura del motor
- Manera de conducir

Particularmente para que los NOx se transformen a N₂ y H₂O, se requieren de ciertas condiciones. Un factor importante es la concentración de oxígeno: un alto contenido de O₂ inhibe la reducción de los NOx mientras que una deficiencia de O₂ provoca una oxidación incompleta de CO y HC. Un parámetro que indica el contenido de oxígeno es la relación Aire/Combustible, la cual deberá mantenerse dentro de una relación óptima (estequiométrica) que

permita llevar a cabo las reacciones (1.12) a (1.14) de la mejor manera posible. La figura 1.3, muestra la concentración de los gases de escape en función de la relación A/C, de igual manera, se presenta una ventana con los límites que permiten alcanzar el 80% de eficiencia.

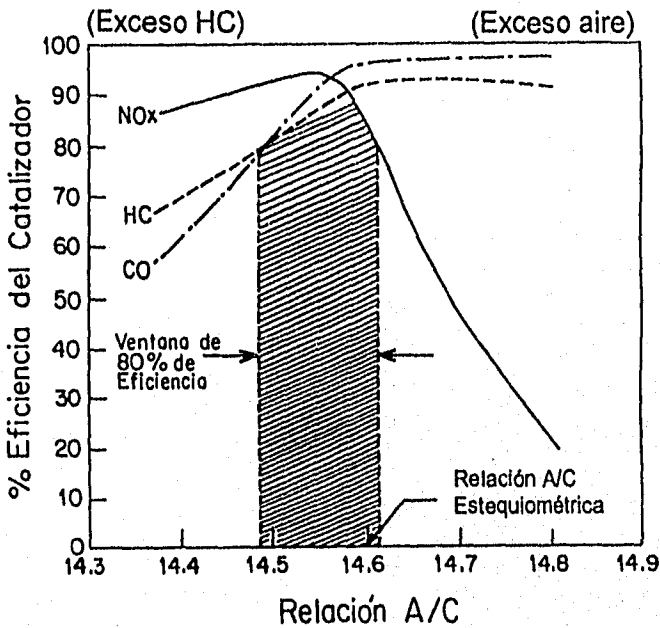


Figura 1.3 Conversión de NO, CO y HC por un convertidor catalítico de 3 vías en función de la relación aire/combustible (A/C).

Debido a la complejidad de los sistemas de reacción donde actúan los convertidores catalíticos, es conveniente estudiar reacciones modelo (controladas) entre la molécula de NO con cada una de las moléculas presentes en los gases de escape (CO, HC, H₂ etc.) y en diferentes catalizadores. Estudiar estas reacciones modelo nos permite comprender mejor los parámetros que determinan el comportamiento catalítico.

1.4 Reducción de NO con CO

La reacción entre NO y CO ha sido ampliamente investigada en los últimos años; se pueden consultar diversas revisiones entre ellas las de Shelef [27,28]. Esta reacción ha sido estudiada tanto con catalizadores de metales de acuñación (Cr, Fe, Cu, Ni etc.) , como de metales preciosos (Pt, Rh, Au, etc).

1.4.1 Catalizadores de metales Acuñación

Shelef y Kummer [28], propusieron un mecanismo general para la reacción de NO y CO sobre catalizadores de metales de acuñación. De manera general, ellos asumen que inicialmente se realiza una reducción de la superficie del catalizador con CO, seguida de una reoxidación con NO formando N_2O y/o N_2 como productos de reacción. Se encontró que el O_2 inhibe la reacción, debido a que éste compite con el NO por los sitios de adsorción.

London y Bell [29] estudiaron con espectroscopía infrarroja (I.R.) la adsorción e interacción de CO y NO en un catalizador CuO/SiO_2 . Los autores observaron una banda adicional en el espectro de I.R. a 2200 cm^{-1} , la aparición de esta banda se atribuyó a especies de isocianato del tipo Cu^+NCO^- . De estos estudios se resume que: primero se realiza una adsorción disociativa del NO, junto con la formación de N_2O como un compuesto intermedio en la superficie; éste se descompone a N_2 gaseoso mediante reducción con CO, manteniendo la superficie del catalizador en un estado reducido.

1.4.2 Catalizadores de metales preciosos

Los catalizadores de metales preciosos tienen una mayor actividad intrínseca que los metales de acuñación en la reacción de reducción de NO con CO y en consecuencia han sido ampliamente estudiados. La actividad catalítica sigue el siguiente orden, para una conversión de NO del 90% : RuO_2 ($210^\circ C$) > $5\%Ru-Al_2O_3$ ($260^\circ C$) > $5\%Pd-Al_2O_3$ ($270^\circ C$) > ReO_3 ($425^\circ C$) > CeO_2 ($480^\circ C$). Cabe destacar que Ru es el metal más activo en la reducción de NO con CO y también el más selectivo a N_2 . Se han propuesto diversos mecanismos que expliquen la actividad y selectividad del Ru. Taylor y Klimisch [30] propusieron que la alta selectividad del Ru (y también para el caso del Rh) se debe a la

habilidad de quimisorber fuertemente la molécula de NO, lo cual crea una gran probabilidad de tener átomos de nitrógeno adyacentes en la superficie del metal. Los mismos autores sugieren que el comportamiento catalítico del Ru depende del estado de su superficie [8,31], produciendo pequeñas cantidades de NH_3 a 450°C en una superficie oxidada, mientras que en superficies reducidas produce mayor cantidad de NH_3 a temperaturas similares. En estudios de reducción de NO con una mezcla de CO y H_2 , Voorhoeve y Trimble [32] observaron dos bandas de I.R. que corresponden a la formación de NH_3 en función de la temperatura.

La interacción en superficie del NO y el CO sobre Ru ha sido estudiada por diversos autores [34,35]. Undand [33], realizando estudios mediante I.R. de las reacciones intermedias y especies adsorbidas para la reacción CO-NO con varios catalizadores de metales preciosos, encontró que sólo en Ru se encuentra una banda de especies isocianato débilmente adsorbida. Estos resultados se correlacionan con la propiedad de la baja formación de NH_3 en catalizadores de Ru. Dalla y Shelef [34] reportaron que, en catalizadores de metales preciosos soportados en Al_2O_3 , gran parte de las especies de isocianato son adsorbidas por el soporte. Los cambios en la posición de las bandas fueron significativamente más pequeños cuando se varió el metal, que cuando se cambió el soporte a SiO_2 .

Solyosi y Sarkany [36] propusieron la formación de una especie isocianato en los sitios activos del metal, la cual migra hacia el soporte del catalizador. Esto podría explicar el cambio de posición de las bandas de los isocianatos cuando se varía el soporte del catalizador. Rives-Arnau y Munuera [37] investigaron el efecto de la interacción metal soporte en la reacción de CO-NO con catalizadores de Rh soportados en SiO_2 y en TiO_2 . Ellos encontraron que la actividad se incrementa con los catalizadores soportados en TiO_2 , lo cual se correlaciona con la cantidad de NO adsorbido. En catalizadores de Rh/ TiO_2 , los espectros de I.R. muestran que la adsorción de NO es parcialmente disociativa, como se observa por la baja intensidad de las bandas de absorción de NO. La adsorción disociativa sobre Rh/ TiO_2 fue relacionada con la alta capacidad del soporte de donar electrones, esto es, se observó una fuerte interacción metal soporte en catalizadores Rh/ TiO_2 , la cual no se observó en el caso de Rh/ SiO_2 .

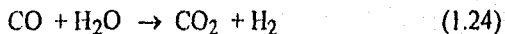
Los catalizadores de Pt también muestran una tendencia a la formación de isocianatos como especies intermedias; Unland [38] ha detectado estas especies en catalizadores de Pt. Dos bandas de I.R. fueron asignadas a especies isocianato de Pt a 2267 cm^{-1} y 2148 cm^{-1} . Dalla y Shelef [34] reportaron que en catalizadores de Pt soportado en SiO_2 y Al_2O_3 , las especies isocianato están asociadas con el soporte, formando enlaces Si-isocianato y Al-isocianato.

1.5 Reducción de NO con Hidrocarburos

El uso de hidrocarburos (HC) como agentes reductores de los NO_x , ha sido adoptado en varias aplicaciones comerciales. Sin embargo, en lo referente a estudios relacionados con cinética y mecanismo de reacción aún falta mucho por hacer. El propósito de la reacción entre HC y NO_x es obtener N_2 , CO_2 y H_2O como únicos productos, un ejemplo sería la reacción siguiente:



El CO y el N_2O también se pueden formar si la reacción es incompleta. La presencia de CO como parte de los productos puede originar la formación de H_2 vía la reacción:



y de esta manera formar NH_3 vía la reacción (1.26). Shelef [27] dice que existe la posibilidad de formar nitrilos, particularmente el acrilonitrilo, vía la reacción de propano-NO bajo ciertas condiciones.

Vartuli y Gonzalez [39] observaron en la reacción de CH_4 con NO en catalizadores de Pt/ SiO_2 , que a 350°C el NH_3 es el producto principal de la reacción. También se observó que el NH_3 no reacciona posteriormente con el NO debido a que el NH_3 es desorbido de la superficie del catalizador. Sin embargo en este trabajo no se observó la formación de N_2O , lo que sugiere que la formación de NH_3 fue promovida mediante la reacción de NO con átomos de hidrógeno provenientes de la disociación de metano en la superficie catalítica.

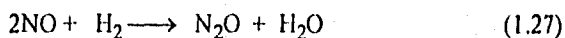
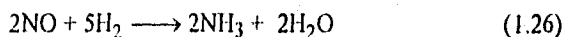
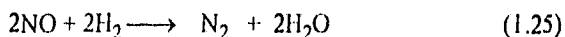
Una continuación de este estudio por los mismos autores [40] muestra que la adición de H_2 a la mezcla de reactivos incrementó la selectividad hacia NH_3 en 5 veces. En cambio en catalizadores de Ru/SiO_2 , se produce una mínima cantidad de NH_3 y no se observa ningún efecto promotor del H_2 . Vartuli y Gonzalez explicaron ésto en términos de que en Ru existe una fuerte adsorción del NO, originando una desorción lenta de esta molécula. En reacciones de reducción de NO con etileno se muestran resultados similares, aunque el efecto promotor del H_2 es muy pequeño. Esto fue parcialmente explicado debido a que los hidrocarburos insaturados no se disocian fácilmente en la superficie del catalizador.

Shlef y Gandhi [41] muestran resultados que contrastan con los de Vartuli y Gonzalez. Ellos estudiaron la reacción de NO con HC saturados y observaron una pequeña formación de NH_3 en catalizadores de NiO/Al_2O_3 y Ru/Al_2O_3 . En la misma reacción en presencia de HC insaturados se formó más NH_3 , aunque esto se observó a temperaturas elevadas (> 400 °C). El límite de formación del NH_3 fue su inestabilidad termodinámica; se determinó que el NH_3 se empieza a descomponer a partir de los 500 °C. La adición de vapor de agua a la mezcla de reactivos tiene poco efecto en la selectividad hacia NH_3 .

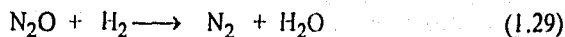
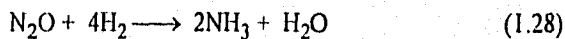
Por otra parte, se han estudiado la reacción de reducción de NO con otro tipo de hidrocarburos, como ejemplo Hamada et al. [42] estudiaron la reducción de NO con metanol y etanol en catalizadores de $\gamma-Al_2O_3$, Co/Al_2O_3 y H-ZSM-5 en presencia de vapor de agua y oxígeno. Estos catalizadores mostraron buena actividad para ésta reacción en atmósfera oxidante. En contraste, el catalizador de Cu-ZSM-5 utilizado para esta reacción fue inactivo en las mismas condiciones de reacción.

1.6 Reducción de NO con Hidrógeno

La reacción de reducción NO con H₂ ha sido ampliamente estudiada. Dependiendo de la estequiometría de la reacción y de las propiedades del catalizador se pueden obtener los siguientes productos:



asimismo, también se pueden presentar reacciones secundarias que involucren al N₂O, a saber:



En estudios realizados sobre el comportamiento catalítico de varios metales en esta reacción, se ha observado que los metales preciosos como Pt y Pd exhiben mayor actividad que los metales acuña. De estos metales el Ni y el Cu tienen mayor actividad que Fe, Co y Cr. Shelef y Gandhi [13], reportan un orden de actividad relativo para esta reacción de la siguiente manera: Pt,Pd > Cu > Ni > Fe > Cr/Co. Kobylinski y Taylor [43] observaron que en catalizadores soportados en Al₂O₃ la actividad varía como sigue: Pd > Pt > Rh > Ru, alcanzando un 50% de conversión a tan solo 120 °C. Recientemente Stenger y Hepburn [44] describen la cinética de la reducción de NO con H₂ sobre Pt, Pd y Rh soportados en alúmina en el intervalo de temperatura de 80 a 200 °C. Ellos encontraron que el Pt tiene la actividad intrínseca mas grande, mientras que el Pd fue el más selectivo hacia N₂ (el Ru no fue evaluado).

En catalizadores de Ni, al adicionarles Cr, la actividad disminuye en función del contenido de Cr [9,45]. En cambio, si se agrega cobre la actividad se incrementa hasta un cierto porcentaje atómico de Cu (24%), después de este máximo la actividad decrece. El sistema Ni-Cu ha sido ampliamente reportado

[46] como un eficiente sistema para la reducción de NO-H₂. En general, los catalizadores a base de Ni producen relativamente pocas cantidades de NH₃. Shelef y Gandhi [47] encontraron el siguiente orden de selectividad hacia NH₃: Ni<Fe<Cu<Cu/Cr.

En el caso de metales preciosos, diversos autores han realizado estudios comparativos; tal es el caso de Bauerle y Nobe [9] quienes encontraron el siguiente orden de actividad: Pt,Pd>Rh>Ru, mientras que Shelef y Gandhi [47] encontraron el orden relativo: Pd>Ru>Pt>Os. Ambos grupos coincidieron en la selectividad relativa hacia la formación de NH₃ sobre estos catalizadores: Pt,Pd>Rh>Ru [9], y Pt,Pd>Os>Ru [47]. La conclusión de que Ru produce menos NH₃ que cualquier otro metal precioso ha sido confirmado por muchos trabajos [9,45-48].

En un trabajo reciente, Burch y Scire [49] estudiaron la reacción de NO con H₂ sobre catalizadores de metales soportados en zeolita ZSM5. Estos catalizadores mostraron gran actividad para la reducción de NO, siguiendo el siguiente orden de actividad Pt>Rh>Co>Cu. El catalizador Co/ZSM5 fue el más selectivo hacia N₂, produciendo solo una pequeña cantidad de NH₃ en comparación con Pt/ZSM5, Rh/ZSM5 y Cu/ZSM5.

Las cantidades absolutas de N₂, N₂O y NH₃ formadas durante la reacción de NO-H₂ varían en función del catalizador, soporte, relación NO/H₂ y temperatura. Es decir, las condiciones en las que se efectúa la reducción de NO con H₂ tienen influencia directa en la actividad y selectividad. Si ésta se lleva a cabo en una atmósfera oxidante, en catalizadores de Rh, Cu y Ni [46,50] se observa una dramática reducción de la actividad. Asimismo, la formación de NH₃ en estos catalizadores, así como en Pt [51], disminuye al incrementar la concentración de O₂. Cuando hay un exceso de O₂ no se produce NH₃, pero la descomposición de NO también se inhibe. Se ha observado una influencia significativa del soporte en la selectividad hacia N₂ para catalizadores de Au soportados en SiO₂, MgO, y Al₂O₃ donde el orden de selectividad a N₂ es Al₂O₃>MgO>SiO₂.

En catalizadores de Ru, a altas concentraciones de NO, la formación de NH_3 se inhibe pero la actividad para la descomposición de NO también decrece. En general, incrementar la concentración de H_2 en la reacción de NO- H_2 se traduce en un aumento de selectividad hacia NH_3 [46,51].

Por otra parte, diversos autores han reportado órdenes de reacción [9,45] y energías de activación [45,48,52,53] para la reducción de NO con H_2 . En la reducción sobre Pt en el intervalo de temperatura de 100 a 300 °C se determinó primer orden para NO en exceso de H_2 , siendo el producto principal NH_3 , mientras que en exceso de NO el producto principal fue N_2 , con una dependencia de primer orden para H_2 y una dependencia inversa para NO. En Ru se encontró que la reacción es de orden cero en NO para la formación de NH_3 y de primer orden para la formación de N_2 [17]. Schleppey y Shah [52] encontraron energías de activación de 109.9 y 98.6 KJmol^{-1} para la formación de N_2 y NH_3 respectivamente sobre catalizadores de Ru.

El mecanismo de reacción para la reducción de NO con H_2 , ha sido discutido por varios autores [48, 54-56]. La reacción es muy compleja y da lugar principalmente a los tres productos ya mencionados; N_2 , N_2O y NH_3 . También se ha postulado la posibilidad de reacciones consecutivas involucrando a N_2O y NH_3 como productos intermedios para la formación de N_2 [55,56].

CAPITULO 2

"PREPARACION Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE METALES SOPORTADOS"

2.1 Preparación de Catalizadores

El objetivo fundamental en el diseño de catalizadores es obtener el perfil óptimo de un catalizador en un sistema de reacción particular. En otras palabras, las propiedades físicas y químicas como actividad, selectividad, estabilidad térmica y mecánica, dependerán esencialmente del método de preparación del catalizador. Considerando lo anterior, a partir de las pasadas dos décadas se realizan estudios para comprender mejor los fenómenos involucrados en la preparación y su mutua interacción con el comportamiento catalítico.

En los procesos de catálisis heterogénea se utilizan catalizadores sólidos, con una composición altamente compleja, sin embargo, pueden ser descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

Fase activa. Como su nombre lo indica, es por sí misma la responsable de la actividad catalítica. Esta puede ser un metal (Pt, Ru, Fe), un óxido (NiO, ZnO), un sulfuro (MoS₂, WS₂), o bien la combinación de varios elementos.

Soporte. Es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y permite optimizar sus propiedades catalíticas. El soporte puede ser poroso y tener una área superficial por gramo elevada (200 - 1000 m²/g), y con ello obtener una buena dispersión de la fase activa. Además, el soporte debe tener gran resistencia mecánica y térmica para soportar las condiciones extremas de reacción.

Promotor. Es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar el desempeño de un catalizador en cualquiera de sus propiedades. Existe dos tipos de promotores: *texturales*, los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y *electrónicos* los que aumentan la actividad.

2.1.1 Métodos de preparación de catalizadores de metales soportados.

El objetivo principal que persiguen los métodos de preparación de catalizadores de metales soportados es distribuir la fase activa de manera eficiente sobre la superficie del soporte. Existen varios métodos de preparación de catalizadores, sin embargo, los procesos comúnmente utilizados para preparar catalizadores de importancia industrial involucran los siguientes pasos:

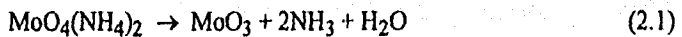
- a) Distribución del *precursor* de la fase activa (sustancia que contiene al metal, puede ser una sal, un ácido o un compuesto organometálico) sobre la superficie del soporte. Existe una amplia diversidad de técnicas para la distribución del precursor. Las técnicas de impregnación, intercambio iónico, precipitación y coprecipitación son algunas de ellas. En este trabajo solo se tratarán brevemente las dos primeras, debido a que son las más utilizadas. Para una amplia revisión sobre los métodos de preparación ver referencias [57-60].
- b) Secado y calcinación del catalizador.
- c) Reducción y activación de la fase metálica.

2.1.1.1 Impregnación

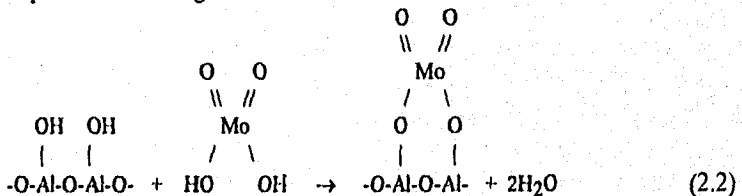
El término impregnación se refiere al método de preparación que involucra precursores del metal que no interactúan fuertemente con el soporte. Este tipo de preparación se encuentra en la categoría de interacción débil entre soporte y precursor. Un ejemplo de tal interacción es la preparación de catalizadores de Pt soportado en sílice mediante impregnación del precursor H_2PtCl_6 (ácido hexacloroplatinico). El complejo $[PtCl_6]^{2-}$ es una especie con carga negativa, la cual es repelida por las cargas negativas de la superficie de la sílice. Cuando uno utiliza este tipo de interacción precursor-soporte, el tamaño y la distribución de los cristallitos del metal tienen una fuerte dependencia de las propiedades físicas del soporte y de los tratamientos técnicos de acondicionamiento (calcinación y reducción).

Che y Bonneviot [57] describen el proceso de impregnación en términos de la siguiente secuencia de pasos:

- a).- Transferencia del precursor en solución, hacia la superficie externa del soporte.
- b).- Difusión por capilaridad de la sal metálica en solución, a través de los poros del soporte.
- c).- Deposición del precursor del metal sobre la superficie de los poros; esto ocurre en paralelo con los pasos anteriores.
- d).- Secado, el cual se efectúa a una temperatura alrededor de los 100 °C, es muy importante debido a que se efectúa una redistribución de los cationes y aniones del precursor en la superficie del soporte. Esta redistribución depende tanto de la velocidad de calentamiento como de la porosidad del soporte.
- e).- Calcinación (en aire o en oxígeno), en este paso ocurren dos fenómenos: primero, la *descomposición* del precursor para formar el óxido del metal, un ejemplo sería la descomposición del molibdato de amonio a óxido de molibdeno según la siguiente reacción:



y segundo, algunos *enlaces químicos* se forman debido a una deshidroxilación entre el óxido del precursor y el soporte. Un ejemplo típico para el sistema Mo/Al₂O₃ se puede representar de la siguiente forma:



- f) Un último paso sería la transformación del óxido del metal, a la fase metálica activa mediante un gas reductor (H₂, CO, etc.).

2.1.1.2 Adsorción ó Intercambio iónico.

El termino adsorción e intercambio iónico es usado indistintamente para describir la fuerte adsorción del precursor en los sitios superficiales del soporte. Por esta razón la adsorción cae dentro de la categoría de una interacción fuerte entre precursor-soporte.

Los substratos comúnmente utilizados como soportes de partículas metálicas, son óxidos inorgánicos que tienen protones o radicales oxidrilos en la superficie. Para fijar el precursor del metal a la superficie del soporte se efectúa un proceso de intercambio iónico (catión, anión) entre iones del soporte y iones del metal, resultando una fuerte interacción precursor-soporte.

En principio la interacción metal soporte es controlada por:

- (i) El tipo de soporte y el estado de la superficie:
numero de grupos funcionales, la acidez y/o basicidad.
- (ii) Las propiedades de la solución utilizada para la impregnación:
pH, tipo y concentración del precursor metálico y la presencia de una competencia entre iones.

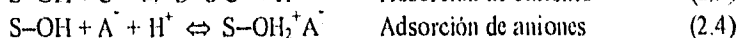
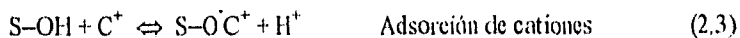
Debido a que la interacción iónica entre los sitios superficiales del soporte y el precursor es el factor dominante, las propiedades físicas del soporte no juegan un papel determinante como en el caso del método de impregnación. La estructura del soporte es importante, solo para determinar la capacidad total de adsorción y el área total de la superficie del soporte.

La polarización y la concentración de iones presentes en la superficie del soporte dependen de su ambiente químico y de la interacción tanto de aniones como de cationes. Los parámetros que describen el comportamiento de intercambio de iones en un óxido son el pH y el punto isoeléctrico (punto de carga cero).

Los materiales más comunes utilizados como soportes catalíticos son zeolitas, sílice-alúmina y sílice los cuales adsorben cationes; alúmina y titanea son

anfóteros (es decir que adsorben aniones en medio ácidos y cationes en medio básicos), y la magnesia adsorbe aniones.

El equilibrio de la adsorción puede ser representado por las siguientes ecuaciones:



2.1.2 Función del Soporte en la Preparación de Catalizadores

El papel que juega el soporte y el tipo de interacción metal soporte en los métodos de preparación se resume en la tabla 2.1

i) Impregnación. El soporte actúa como una *superficie física* donde la fase activa se deposita. Por otra parte, el soporte puede comportarse como un *solvente sólido* disolviendo los iones metálicos, mediante enlaces de hidrógeno de la misma manera que ocurre en el agua.

ii) Intercambio Iónico. Ajustando el valor del pH del soporte, se puede obtener una superficie con una densidad de carga adecuada para realizar una adsorción electrostática que genere una *dispersión atómica* de los iones metálicos en la superficie del soporte.

| METODO DE PREPARACION | PAPEL DEL SOPORTE | NATURALEZA DE LA INTERACCION METAL-SOPORTE |
|-----------------------|-------------------|--|
| Impregnación | Substrato | Fuerzas de Van der Waals |
| | Superficie física | Fuerzas de Van der Waals |
| | Solvente sólido | Enlace de Hidrógeno |
| Intercambio iónico | Placa Capacitor | Iones apareados |
| | Reactivo | Enlace iónico |

Tabla 2.1 Función del soporte en los métodos de preparación [57]

2.1.3 Propiedades del precursor.

Seleccionar el precursor apropiado es una variable importante en la preparación de catalizadores altamente dispersos. Generalmente, uno puede usar dos tipos de precursores para metales del grupo VIII a ó Ib.

El primero, es la familia de complejos clorometálicos $[MCl_n]^{x-}$. En este caso, el metal se encuentra en forma de un complejo aniónico en el cual la esfera de coordinación esta compuesta por cuatro ó seis átomos de cloro. Un ejemplo de este tipo de complejo es el anión $[PtCl_6]^{2-}$. Aunque esta especie es ampliamente utilizada en la preparación de catalizadores de Pt, éste no es un precursor apropiado para preparar catalizadores soportados en sílice por el método de adsorción, debido que la sílice es un soporte que adsorber cationes.

El segundo grupo, es la familia de complejos amino $[M(NH_3)_n]^{x+}$. En esta familia el metal está en forma de catión coordinado por diversas moléculas de amonio. Los principales complejos catiónicos usados son los de Ru, Rh e Ir con valencia III y complejo tetraamino de Pd y Pt con valencia II.

Recientemente, se han empleado compuestos de cúmulos metálicos del tipo carbonilo o compuestos tipo acetyl acetato como precursores, en la preparación de catalizadores para estudios de laboratorio. El uso de este tipo de precursores se ha incrementado debido a que ofrecen perspectivas interesantes [60-62].

i) Los catalizadores preparados con este tipo de precursores generalmente tienen altas dispersiones, los ligandos son fácilmente removidos, evitando de esta manera tratamientos térmicos a temperaturas elevadas.

ii) Estos catalizadores no contienen iones haluros, los cuales pueden enmascarar las propiedades catalíticas intrínsecas del metal.

iii) Las condiciones de descomposición de los cúmulos son relativamente más suaves (temperatura, presión etc.) lo que permite pensar en la obtención de partículas metálicas con estructura similar a la original del cúmulo. Esta propiedad conduce a la formación de sitios activos con propiedades diferentes a los obtenidos con precursores convencionales.

2.1.4 Catalizadores Bimetálicos

El estudio de los catalizadores bimetálicos ha tenido una importancia relevante en el desarrollo de la catálisis heterogénea. La motivación hacia los sistemas catalíticos bimetálicos es debida a que las propiedades catalíticas de un catalizador monometálico pueden ser modificadas por la adición de un segundo metal, es decir, se pueden promover cambios en su actividad, selectividad y estabilidad catalíticas para una reacción determinada [63-65].

Algunas de las aleaciones que tienen interés desde el punto de vista catalítico son las formadas entre metales de los grupos VIII y IB de la tabla periódica, así como, por metales de los mismos grupos. En el estudio de catalizadores de metales soportados el término "*dispersión*" se refiere a la fracción de átomos de una partícula metálica existentes en la superficie. El grado de dispersión aumenta cuando el tamaño de la partícula metálica disminuye y es una medida del área específica de la superficie del metal. El gran interés en el desarrollo de catalizadores bimetálicos altamente dispersos, ha impulsado el estudio de nanopartículas bimetálicas. De estos estudios surge el concepto de "*cúmulos bimetálicos*" (del inglés "*bimetallic clusters*") [63-65] para referirse a partículas pequeñas (< 10 nm) compuestas por 2 metales. Estos conceptos se pueden extender hacia cúmulos polimetálicos que involucren más de dos metales [65] y originan nuevos retos en el diseño de catalizadores, debido a que no se limitan a las combinaciones que en aleaciones volumétricas exhiban una alta solubilidad mutua. Esto es, en cúmulos bimetálicos formadas por sólo algunos cientos de átomos, se puede dar una gran variedad de combinaciones metálicas que no se conocen en las aleaciones volumétricas. Sinfelt [63,64] encontró que partículas pequeñas de Ru-Cu, Os-Cu y Pt-Ir forman clusters bimetálicos, originando una controversia debido a que los diagramas de fase para estos sistemas indican inmiscibilidad para formar una aleación másica. Estos resultados cuestionan la aplicabilidad de los diagramas de fase de sólidos para los cúmulos bimetálicos. Varias son las hipótesis propuestas para explicar la miscibilidad en estos cúmulos [66]. De cualquier manera, el estudio de la microestructura de las partículas multimetálicas pequeñas es un campo de gran interés para varias disciplinas científicas.

2.1.4.1 Preparación de Catalizadores Bimetálicos Soportados

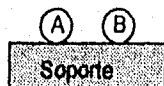
La preparación de catalizadores bimetálicos soportados se puede llevar a cabo por procedimientos similares a los utilizados en el caso de los catalizadores monometálicos, excepto que la solución impregnante debe contener los dos precursores de los metales (coimpregnación), o bien, impregnar sucesivamente con soluciones individuales para cada metal (impregnación sucesiva).

Posterior a la impregnación, se procede con el secado y los tratamientos térmicos de calcinación y reducción según la sección 2.1.1.1.

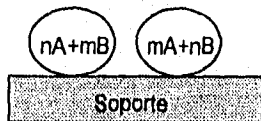
2.1.4.2 Formación de Partículas Bimetálicas

La formación de las partículas bimetálicas se relaciona con los procesos termodinámicos de nucleación y crecimiento de nanopartículas [67]. Dependiendo de las condiciones experimentales como; temperatura, atmósfera (reductora, oxidante), soporte y sobre todo de los metales A y B involucrados, se pueden formar los siguientes tipos de partícula:

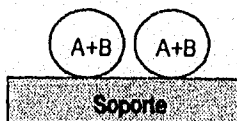
1) Partículas compuestas por átomos de un mismo metal



2) Partículas bimetálicas

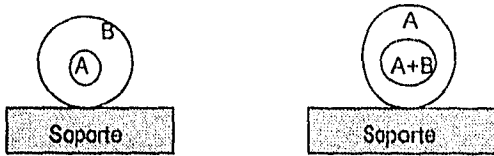


a) Partículas bimetálicas de composición heterogénea.



b) Partículas bimetálicas de composición homogénea

3) Partículas bimetalicas con dos fases de composición homogénea.



En el primer caso, los metales se comportan como entes individuales, es decir, no forman las partículas bimetalicas, por lo cual, se espera que el catalizador muestre un comportamiento catalítico aditivo, que corresponda a la suma de las propiedades de los metales en su forma individual.

El segundo y tercer caso se puede presentar dependiendo de la interacción entre los metales y de los tratamientos de calcinación y reducción principalmente. Son muy pocos los sistemas bimetalicos que cuentan con información experimental sobre la estructura de las partículas bimetalicas, algunos ejemplos de estos se muestran a continuación. En sistemas que forman partículas con una sola fase, se encuentran los sistemas Pd-Au [68], Pt-Fe [69,70], Fe-Pd [71] que son sistemas donde los diagramas de fase predicen miscibilidad completa. En sistemas donde los diagramas de fase para aleaciones másicas no indican miscibilidad, o bien, sólo en un estrecho intervalo de composición, se encuentran los sistemas Ru-Cu y Os-Cu soportados en SiO_2 , los cuales forman partículas bimetalicas cuando el grado de dispersión es muy alto [63,64]. Resultados similares fueron reportados para el sistema Pt-Sn [72], observándose dos tipos de estructura las cuales dependen del tratamiento térmico al cual fueron sometidas las partículas. Si estas son tratadas en una atmósfera oxidante se observa SnO_2 cubriendo al Pt que se encuentra en el corazón de la partícula, en cambio si la atmósfera es reductora se observan partículas formadas por las fases PtSn, Pt_2Sn y PtSn_4 .

2.2 Caracterización de Catalizadores

La caracterización de catalizadores de metales soportados es indispensable para correlacionar el comportamiento catalítico con la estructura y propiedades electrónicas del catalizador. En la actualidad existen un gran variedad de técnicas que se pueden emplear en la caracterización de catalizadores, mismas que nos proporcionan información diferente. Sin embargo, en el desarrollo de catalizadores de metales soportados solo algunas de estas técnicas son de uso convencional.

Dentro de las técnicas convencionales se encuentran las técnicas químicas como la *quimisorción selectiva de gases* con la cual se determina la dispersión de la fase activa y el tamaño promedio de partícula, la *reducción y desorción a temperatura programada* (TPR y TPD, respectivamente) las cuales nos permiten estudiar la reactividad de la superficie de las partículas. Por otra parte, existen técnicas físicas como la *difracción de rayos X*, la cual nos da información acerca de la estructura y las fases que componen el catalizador [73]; y sobre todo la *microscopía electrónica de transmisión*, que es sin duda el método más interesante, competitivo y complementario de los métodos físicos. El estudio de la forma y estructura de partículas pequeñas (1-10 nm) mediante *microscopía electrónica de alta resolución* (HREM, de High Resolution Electron Microscopy) ha contribuido en gran medida al estudio de estos sistemas [74,75].

Por otra parte, en las últimas dos décadas se ha desarrollado un gran número de técnicas modernas de análisis instrumental [76-79] que, sumadas a las técnicas tradicionales, han contribuido significativamente a la comprensión del fenómeno catalítico. Una lista selecta de estas técnicas de caracterización se presentan en la tabla 2.2.

Estas técnicas normalmente involucran el uso de fotones, iones y electrones de baja energía como sonda para estudiar superficies de materiales. La combinación de varias de estas técnicas provee información complementaria sobre las diferentes propiedades físicas y químicas de la interfase (superficie/reactivo), como composición química (AES, XPS, ISS); estructura geométrica (LEED, XRD, ISS, TEM, HREM, STM); estructura electrónica (UPS, XPS, BIS) y sobre los diferentes tipos de enlace entre moléculas adsorbidas y la superficie del catalizador. Algunas de estas técnicas requieren para su funcionamiento de sistemas de ultra alto vacío

(dispersión de electrones e iones) mientras que otras se pueden usar a presiones altas, o bien, para estudios en la interfase sólido-sólido y sólido-líquido (técnicas de dispersión de fotones).

| | |
|--------------------------------------|--|
| | <i>Dispersión de electrones</i> |
| Espectroscopía de electrones: | espectroscopía de electrones Auger (AES) espectroscopía de photoelectrones ultravioleta (UPS) espectroscopía de photoelectrones de rayos-X (XPS) difracción de electrones de baja energía (LEED) |
| Microscopía electrónica: | microscopía Auger de Barrido (SAM) microscopía electrónica de Barrido (SEM, STEM) microscopía electrónica de transmisión (TEM, STEM) microscopía electrónica de alta resolución (HREM) microscopía de tunelaje por barrido (STM) |
| | <i>Dispersión de Fotones</i> |
| Espectroscopía: | espectroscopía infrarroja (IR, FTIR) espectroscopía Raman resonancia magnética nuclear (NMR) absorción de rayos-X (EXAFS, SEXAFS, XANES) |
| | <i>Otras Técnicas</i> |
| Técnicas de quimisorción | desorción a temperatura programada (TPD) reducción a temperatura programada (TPR). quimisorción de selectiva de gases |

Tabla 2.2 Técnicas Modernas para la Caracterización de Catalizadores.

El estado actual y la evolución de estas técnicas se puede seguir en varias revisiones sobre el tema [76-79].

En este trabajo se utilizaron técnicas físicas como TEM y HREM, además técnicas químicas como la quimisorción de gases, las cuales se discutirán con más detalle.

2.2.1 Métodos Físicos

2.2.1.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El desarrollo de la microscopía electrónica a partir del invento de Ernest Ruska en la década de los treinta, permitió alcanzar el nivel de resolución espacial que demandaban los científicos y además, fundó un campo de investigación que a pesar de ser relativamente joven, ha alcanzado un lugar importante en la ciencia contemporánea.

Como resultado de la interacción del haz de electrones con una muestra cristalina, se pueden generar varias "señales" las cuales transmiten información referente a la naturaleza de la misma (Fig. 2.1).

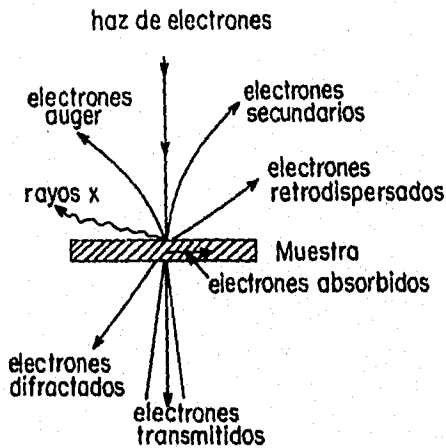


Figura 2.1 Interacción de un haz de electrones con un sólido cristalino.

En la figura 2.1, se observa que del haz de electrones que incide sobre la muestra, algunos electrones se transmiten a través de ella y algunos de éstos son difractados y toman la forma de haces difractados de Bragg que viajan desviados a

cierto ángulo con respecto al haz transmitido. En cambio, otros son retrodispersados, o bien, generan electrones secundarios o electrones Auger. Con esta gama de "señales electrónicas" se han desarrollado un vasto número de técnicas de análisis que, aunadas a la microscopía electrónica nos dan una información particular de la muestra a estudiar [80]. Con el uso de espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDS) es posible obtener información cualitativa y cuantitativa para elementos con $Z > 5$. En microscopios electrónicos equipados con un cañón de emisión de campo (FEG) con el cual se genera un haz electrónico de alta coherencia, es posible realizar un análisis elemental cuantitativo a partículas pequeñas de 0.5 nm de diámetro.

Por otra parte las imágenes se producen con los electrones transmitidos y/o difractados. En TEM convencional, el modo normal de operación es el de *campo claro*; donde la imagen se forma con el haz de electrones transmitidos (fig.2.2a). Cuando se hace imagen con solo una de las reflexiones de Bragg, y se bloquean con la apertura objetiva el haz transmitido y el resto de las reflexiones, se obtiene la imagen en el modo conocido como *campo oscuro* (fig.2.2b). En este modo las regiones de mayor intensidad luminosa son las que están contribuyendo con la reflexión de Bragg seleccionada, por lo cual, esta técnica nos da información de la orientación cristalina de las distintas zonas de la muestra [81].

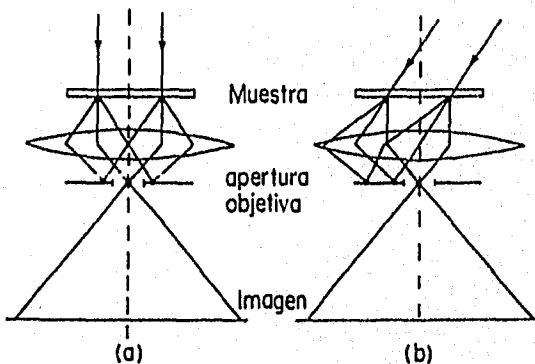


Figura 2.2 Formación de una imagen en un microscopio de transmisión
a) modo campo claro y b) modo campo oscuro

Otro modo de operación del TEM, es el *modo de difracción*, para obtenerlo, la lente intermedia se enfoca sobre el plano focal de la lente objetiva y el patrón de difracción es proyectado sobre la pantalla. La amplificación del patrón de difracción queda controlada por las lentes proyectoras. Este modo de operación nos proporciona información sobre la estructura de la muestra.

En el estudio de catalizadores de metales soportados, la microscopía electrónica de transmisión tiene una gran aplicación para determinar el perfil y tamaño de las partículas metálicas. Sin embargo, hay un número de factores que pueden dificultar y deformar los resultados obtenidos con TEM. Independientemente de las aberraciones inherentes a las lentes del microscopio estos factores, en el caso de catalizadores soportados, proceden generalmente de las características del sistema metal/soporte como: microcristalinidad, porosidad, heterogeneidad superficial y apilamientos de fase activa, dificultando la posibilidad de enfoque y en consecuencia originan errores sobre el tamaño de las partículas. Por otra parte, cuando los sustratos son fuertemente difractantes como alúmina o titanía, la estructura cristalina y su orientación relativa a la fase metálica, puede actuar sobre el contraste de las partículas provocando incluso su aparente extinción, especialmente para tamaños inferiores a 2 nm, que son precisamente los de mayor interés en catálisis, o bien, presentar como partículas, zonas que únicamente son producto de la topología del soporte. Finalmente cuando se trabajan con materiales que son malos conductores térmicos o eléctricos como Al_2O_3 , SiO_2 , sepiolitas, bentonitas etc., a pesar de que la mayoría de los microscopios modernos están equipados con cámaras anticontaminantes refrigeradas con nitrógeno líquido, se debe tener en cuenta la influencia del haz de electrones que calienta la muestra diferencialmente, induciendo carencia de contraste local e incluso alteraciones o modificaciones químicas en las partículas pequeñas.

Todos los factores anteriormente citados se deben considerar para una buena interpretación de las imágenes obtenidas por TEM, principalmente cuando se trabaja por el método convencional de campo claro. De cualquier manera, con el desarrollo de métodos más sofisticados como el de campo oscuro, campo oscuro de haz débil y sobre todo, transmisión por barrido (STEM), así como de los métodos de preparación de muestras (método directo, de replica y corte de ultramicrotomía) pueden reducirse a un mínimo los errores en la caracterización de catalizadores de metales soportados.

2.2.1.2 Microscopia Electrónica de Alta Resolución (HREM)

El conocimiento de la estructura de las nanopartículas es un paso crucial para comprender la actividad y selectividad catalítica. La HREM es una técnica que produce información acerca de la forma y la estructura atómica de las partículas pequeñas [74,75]. La base de la técnica es que bajo las condiciones adecuadas, la imagen representa una proyección del potencial cristalino de la muestra. Una excelente discusión de los principios de HREM puede encontrarse en la referencia [82].

Debido a que el límite de resolución punto a punto de los microscopios actuales en muestras cristalinas es de 0.1 nm, la HREM es sinónimo de "imágenes de red", por lo cual, se convierte en un método que nos permite estudiar al catalizador a una escala atómica. Actualmente, varios trabajos se enfocan a correlacionar la actividad del catalizador con las observaciones sobre ciertas imágenes de red [83-84].

La resolución (R) de un microscopio electrónico la podemos expresar como una función de la longitud de onda (λ) de los electrones y aberraciones de las lentes electromagnéticas, especialmente la aberración esférica (C_s).

$$R = 0.67\lambda^{3/4}C_s^{1/4} \quad (2.5)$$

Conforme aumenta la energía de los electrones, la longitud de onda disminuye y la posibilidad de alcanzar resolución atómica aumenta cuando la energía se aproxima a 1 MeV. Además, el efecto de aberración cromática disminuye al aumentar el voltaje de aceleración (varia como KV^{-1}). Sin embargo, el problema al aumentar la energía de los electrones, es que causan daño a la muestra.

La expresión fundamental en HREM, que reflejan los efectos de la aberración esférica (C_s), es la correspondiente al cambio de fase [$\chi(k)$] entre el haz de electrones dispersado un ángulo θ , respecto de un haz no dispersado es la siguiente:

$$\chi(k) = \frac{\pi}{2} \left[C_s \lambda^3 k^4 \right] + \pi \Delta f \lambda k^2 \quad (2.6)$$

donde:

$k = u \hat{i} + v \hat{j}$ es el vector de dispersión,
 $|k| = (u^2 + v^2)^{1/2} = \theta/\lambda$; $u = x/\lambda f$; $v = y/\lambda f$
 Δf es el desenfoque de la lente objetiva.

El término $\chi(k)$ está contenido en la denominada ecuación de transferencia de contraste (CTF), expresada como:

$$A(k) = P(k) \exp\{ix(k)\} \exp\left\{ \pi^2 \Delta^2 \lambda^2 \frac{k^4}{2} \right\} \left(\frac{Vx}{2\pi} \right) \quad (2.7)$$

donde la parte imaginaria de esta ecuación representa el contraste de fase a alta resolución.

El valor de desenfoque óptimo es conocido como el desenfoque de Scherzer, $\Delta f_{sch} = (3Cs\lambda/2)^{1/2}$, que se obtiene al igualar a cero la diferencial de la CTF.

En imágenes de alta resolución, los efectos de aberraciones y desenfoque de las lentes objetivas deben ser tomados en cuenta para dar una interpretación correcta de la estructura mostrada en las imágenes. Estas consideraciones indican que las imágenes de resolución atómica no pueden ser interpretadas por simple inspección [85]. La interpretación debe hacerse mediante el uso de simuladores de imágenes por computadora para lograr una optimización adecuada de las condiciones experimentales de la imagen. Para efectuar tal procedimiento se requiere el conocimiento de parámetros intrínsecos de la muestra y de las condiciones del microscopio.

Algunas de las condiciones a cumplir para que la imagen obtenida experimentalmente sea una representación del potencial cristalino, son las siguientes:

- 1.- El haz debe estar alineado a lo largo de un eje de óptico.
- 2.- El astigmatismo tiene que ser corregido totalmente.
- 3.- La muestra debe ser lo suficientemente delgada.
- 4.- El desenfoque de la lente objetiva debe ser el adecuado para obtener la transferencia óptima del contraste (Condición de Scherzer).

Este último punto depende del microscopio utilizado, pues está en relación directa con el coeficiente de aberración esférica y del voltaje utilizado. En particular en este trabajo se utilizó un microscopio JEOL 4000EX, con un coeficiente de aberración esférica nominal de 1 mm y un voltaje de aceleración de 400 Kv.

Yacamán et al. [75], calcularon la función de transferencia de contraste para un JEOL 4000EX en función del desenfoque del microscopio para los planos (200), (111) y (220) de una partícula de oro ver figura (2.3). La condición óptima de desenfoque se encuentra en los mínimos o máximos mostrados en la figura (2.3) los cuales corresponden a columnas de átomos con contraste negro y columnas de átomos con contraste blanco respectivamente. El valor de desenfoque para los mínimos corresponde ≈ -400 Å (puntos negros) y para los máximos ≈ -700 Å (puntos blancos). De la figura (2.3) se puede observar que para el caso de partículas metálicas el segundo máximo es más conveniente ya que los planos (111) y (200) pueden observarse simultáneamente.

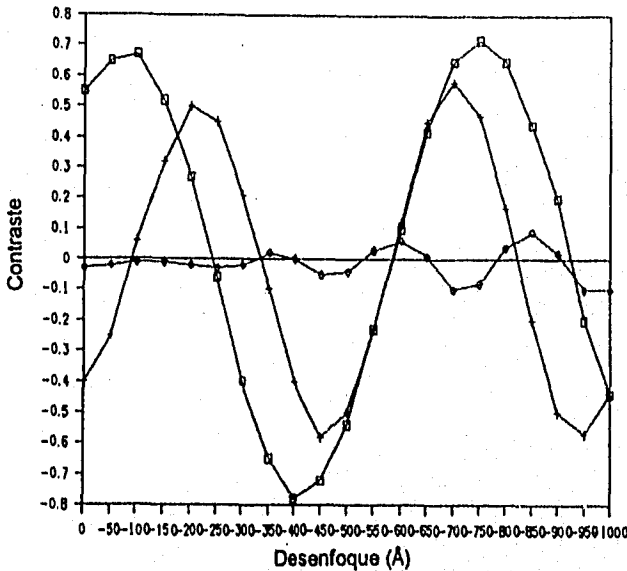


Figura 2.3 Función de transferencia de contraste para un JEOL 4000EX en función del desenfoque para los planos (111), (200) y (220) de una partícula de oro.

2.2.2 Métodos Químicos

2.2.2.1 Quimisorción de Gases

La actividad de los catalizadores heterogéneos depende esencialmente de las propiedades de superficie de la fase activa. En los catalizadores industriales, por razones económicas se intenta disminuir en la medida de lo posible la cantidad del componente activo, sin que por ello se afecte la actividad global del catalizador. Es decir, se pretende incrementar la relación superficie/volumen de la fase activa. A esta relación se le conoce como "dispersión".

En la preparación de catalizadores, la dispersión es un parámetro de gran utilidad en el control de calidad de catalizadores soportados. Sin embargo, es en el área científica donde tiene mayor importancia, principalmente en el estudio de los mecanismos de reacción. Para una interpretación apropiada de la cinética de reacciones catalizadas, se requiere del conocimiento exacto del número de átomos activos expuestos en la superficie.

La técnica más utilizada para determinar la dispersión es la quimisorción de gases como H_2 , CO , O_2 , N_2 , NO o N_2O . Una modalidad de la quimisorción de gases es la quimisorción selectiva, con la cual se puede determinar la composición química de la superficie en catalizadores bimetálicos [79].

En la práctica la dispersión D de la fracción activa de un catalizador se puede definir mediante la relación:

$$D = \frac{N_s}{N_{tot}} \quad (2.8)$$

donde:

N_s es el número de átomos activos expuestos en la superficie

N_{tot} es el número total de átomos de la fase activa en el catalizador.

Para conocer N_s se requiere medir el número de moles de gas quimisorbidos por la superficie de la fase activa y la estequiometría de la adsorción.

Experimentalmente, N_s se determina mediante un sistema volumétrico o gravimétrico [78]. De estos sistemas se obtiene una isoterma de adsorción tipo Langmuir que muestra el grado de recubrimiento de la superficie metálica y por lo tanto los moles de gas requeridos para formar una monocapa de gas químicamente adsorbidos a los átomos metálicos de la superficie.

Conociendo el número de moles de gas necesarios para formar la monocapa, la estequiometría de la quimisorción y el número de átomos superficiales por unidad de área, se puede determinar el área superficial de la fase activa mediante la siguiente relación:

$$A = \frac{n_{ads}}{n_s} x \quad (2.9)$$

donde:

- n_{ads} = número de moles de gas adsorbidos que forman la monocapa
- n_s = concentración de átomos en la superficie de la fase activa por m^2
- x = estequiometría de la adsorción.

El valor de n_s depende las propiedades cristalográficas de la fase activa. En catalizadores de metales soportados, donde la fase activa esta formada de pequeñas partículas metálicas con una superficie policristalina, la evaluación de n_s se determina asumiendo que la superficie está formada principalmente por planos cristalográficos de bajo índice. Una lista de valores de n_s se muestra en la tabla 2.3

| Metal | Concentración de átomos superficiales/ m^2 (10^{19}) |
|-----------|--|
| Cobalto | 1.51 |
| Cobre | 1.47 |
| Hierro | 1.63 |
| Molibdeno | 1.37 |
| Níquel | 1.54 |
| Paladio | 1.27 |
| Platino | 1.25 |
| Renio | 1.54 |
| Rodio | 1.33 |
| Rutenio | 1.63 |

Tabla 2.3 Valores de n_s para algunos metales [78].

La razón Volumen/Superficie (V/S) nos da una magnitud que es proporcional al tamaño característico de las partículas catalíticas. Si asumimos que todas las partículas soportadas son esferas con diámetro d , uno puede obtener la siguiente relación:

$$\frac{S}{V} = \frac{6}{d} \quad (2.10)$$

si $d = \Phi$ = al diámetro medio de partícula, entonces:

$$\Phi = 6 \frac{V}{A} \quad (2.11)$$

donde V es el volumen de la fase activa, el cual se determina con la densidad (ρ) y la masa (m) del metal. "A" es el área superficial de la fase activa y se determina con la ecuación 2.9. De esta manera sustituyendo 2.9 en 2.11, Φ se expresa de la siguiente manera:

$$\Phi = 6 \frac{m \text{ lbs}}{\rho \text{ lbs. x}} \quad (2.12)$$

Combinando las ecuaciones 2.8, 2.9 y 2.11 se puede obtener una relación entre la dispersión "D" y el tamaño medio de partícula " Φ ",

$$\Phi = 6 \frac{M' n_s}{D \rho N} \quad (2.13)$$

donde M' es el peso molecular de la fase activa del catalizador.

$$\text{Si} \quad K = 6 \frac{M' n_s}{\rho N} \quad (2.14)$$

la ecuación 2.13 se puede representar como:

$$\Phi = \frac{K}{D} \quad (2.15)$$

CAPITULO 3

"DESARROLLO EXPERIMENTAL"

3.1 Preparación de Catalizadores

Para este estudio se prepararon dos series de catalizadores bimetálicos por el método de impregnación. Las condiciones de preparación y los materiales utilizados se resumen en la tabla 3.1. Con el propósito de evitar la presencia de iones Cl^- y su consecuente influencia en las propiedades catalíticas, se utilizaron precursores organometálicos; el acetilacetonato (ACAC) de Pt y de Ru. El contenido metálico total en ambas series de catalizadores fue de 1.5 % en peso. Los soportes utilizados fueron, para la primera serie, sílice (SiO_2) Cab-O-Sil (Grado M-5) fabricada por Cabot Corporation (Boston, MA), con un área superficial de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro promedio de poro de 14.0 nm. Para la segunda serie se utilizó gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) Woelm, de $164 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro de poro entre 3 y 4 nm. La composición atómica nominal fue variada desde Pt puro hasta Ru puro, ver tabla 3.2.

| | |
|------------------------|---|
| Método de preparación: | Impregnación, por mojado incipiente |
| Carga Metálica: | 1.5 % en peso |
| Precusores: | Pt(ACAC) ₂ Ru(ACAC) ₃ |
| Soporte Serie A: | SiO ₂ , Cab-O-Sil (Grado M-5), 200 m ² /g |
| Soporte Serie B: | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Woelm, 164 m ² /g |
| Reducción: | Flujo de H ₂ a 400°C por 2 horas. |

Tabla 3.1 Condiciones de Preparación de Catalizadores

La impregnación del soporte se realiza con una solución del precursor que contenga la cantidad necesaria de metal para obtener el porcentaje en peso de metal deseado. El solvente utilizado para este tipo de precursores organometálicos es de naturaleza orgánica pudiéndose utilizar n-hexano ó benceno. En el caso de los catalizadores monometálicos, la solución del precursor se agrega a una cantidad determinada de soporte y se mantiene en agitación a temperatura ambiente, hasta que el solvente se evapora. Para la preparación de los catalizadores bimetalicos se realiza una coimpregnación, es decir, las soluciones de acetilacetato de Pt y de Ru a las concentraciones adecuadas para obtener las relaciones atómicas deseadas, se mezclan y se agregan al soporte de la misma manera que en el caso de los catalizadores monometálicos. Una vez evaporado todo el solvente, los soportes impregnados con los precursores metálicos se secan por 12 horas a 100 °C y posteriormente se someten a un tratamiento térmico a 400 °C en flujo de H₂ por 2 horas. Estos tratamientos tiene la finalidad por una parte de eliminar trazas de radicales orgánicos de acetilacetato que puedan encontrarse y por otra parte llevar a cabo la reducción del Pt y del Ru.

| SERIE A: Soporte SiO₂ | | |
|---|--------------|--------------|
| Catalizador | % atómico Pt | % atómico Ru |
| Pt | 100 | 0 |
| Pt75-Ru25 | 75 | 25 |
| Pt50-Ru50 | 50 | 50 |
| Pt25-Ru75 | 25 | 75 |
| Ru | 0 | 100 |

| SERIE B: Soporte Al₂O₃ | | |
|---|--------------|--------------|
| Catalizador | % atómico Pt | % atómico Ru |
| Pt | 100 | 0 |
| Pt50-Ru50 | 50 | 50 |
| Ru | 0 | 100 |

Tabla 3.2 Porcentaje atómico nominal de catalizadores Pt-Ru

3.2 Caracterización de Catalizadores

3.2.1 Caracterización Química

La determinación de la dispersión metálica se realizó mediante quimisorción de H_2 , utilizando un sistema volumétrico de adsorción, el cual se muestra en la figura 3.1. La técnica consiste en medir el volumen del hidrógeno adsorbido por el catalizador.

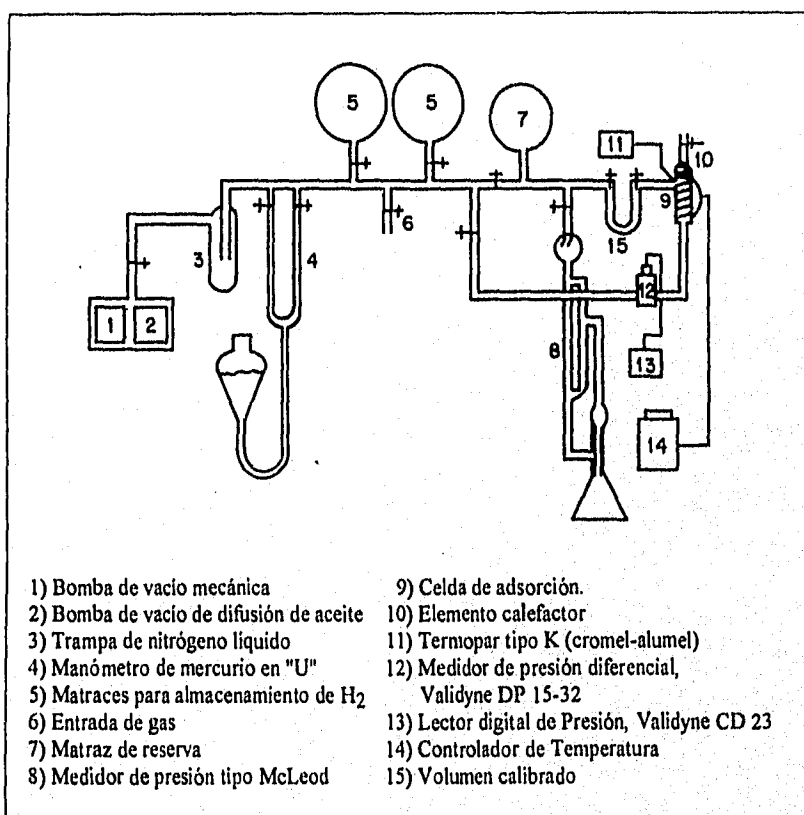


Figura 3.1 Esquema del equipo de quimisorción

3.2.1.1 Calibración del Sistema Volumétrico

Se determina el volumen calibrado (V_c), el volumen muerto (V_m), y la sección de respuesta lineal del transductor.

El volumen calibrado es el volumen de gas inyectado a la celda de adsorción. Para calibrarlo, se llena con mercurio el tubo que ha de contener al gas a inyectar. Conociendo la masa de mercurio que se requiere para ocupar todo el volumen de tubo y la densidad del mercurio se calcula el V_c .

El volumen muerto es la suma del volumen calibrado más el volumen de la celda de adsorción (menos el volumen de la muestra). Para conocerlo, se evacua el sistema a 10^{-6} torr durante dos horas. Se almacena gas (H_2) en el matraz de reserva y posteriormente se inyecta gas a la celda de adsorción. El V_m se calcula de la siguiente manera:

$$V_t = V_m + V_c \quad (3.1)$$

$$P_i V_c = P_f V_t \quad (3.2)$$

de donde:

$$V_m = (P_i V_c / P_f) - V_c \quad (3.3)$$

P_i = Presión inicial
 V_c = Volumen calibrado
 V_m = Volumen muerto
 P_f = Presión final.

La calibración del medidor de presión Validyne DP 15-32 se realizó con el manómetro de mercurio, haciendo inyecciones sucesivas de gas en un intervalo de presiones de 0 a 100 Torr. Se encontró que la respuesta es lineal y que no depende de la naturaleza del gas.

3.2.1.2 Técnica Experimental

Se introduce una cierta masa de catalizador a la celda de adsorción. El catalizador se reduce en flujo de H_2 a la temperatura de reducción. Para estos catalizadores fue de $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

Posteriormente se evacúa el sistema a la temperatura de reducción y se mantiene en alto vacío durante dos horas, enfriando posteriormente hasta la temperatura a la que se lleva a cabo el experimento.

La isoterma de adsorción H_2 se obtiene de acuerdo al siguiente protocolo:

- 1.- Se aísla la celda de adsorción del volumen calibrado (V_c), y se introduce una presión inicial de 100 torr de H_2 en el matraz de reserva.
- 2.- Se toma una alícuota de H_2 del matraz de reserva para llenar el V_c , inmediatamente después está alícuota se inyecta a la celda de adsorción. Se espera hasta ($\sim 20\text{--}40$ min.) que se alcance el equilibrio entre la fase adsorbida en el catalizador y la fase gaseosa. En ese momento se registra la presión final (P_f).
- 3.- Se aísla nuevamente la celda de adsorción del V_c .
- 4.- Se admite una vez más, el gas en el V_c y se repite el ciclo desde el paso 2.

3.2.1.3 Determinación del número de moles adsorbidas

Debido a que las presiones de trabajo son bajas, se utiliza la ecuación de los gases ideales.

$$PV = nRT \quad (3.4)$$

Por lo tanto, el número de moles inyectadas en el primer punto será:

$$n_1 = P_1 V_c / RT \quad (3.5)$$

El número de moles adsorbidas por la muestra, es la diferencia del número de moles inyectadas y el número de moles residuales en el equilibrio.

1. El número de moles residuales se obtiene a partir de la presión de equilibrio P_f y del volumen total V_t .

$$n_{R1} = V_t P_f / RT \quad (3.6)$$

2. Para los puntos sucesivos se tomará en cuenta la presión de equilibrio P_f de la inyección anterior, según la ecuación:

$$n_{Ik} = (P_i - P_{f(k-1)}) V_c / RT \quad (3.7)$$

(3.7) se puede escribir como:

$$n_{Ik} = n_{I1} - (P_{f(k-1)} V_c / RT) \quad (3.8)$$

Así, para cada punto de equilibrio el número de moles adsorbidas será:

$$n_{ads(k)} = n_{I(k)} - n_{R(k)} \quad (3.9)$$

donde :

P_i = Presión en el matraz reserva (constante), [mmHg]

V_c = Volumen calibrado, [cm³]

V_m = Volumen muerto, [cm³]

V_t = Volumen total ($V_c + V_m$), [cm³]

n_{Ik} = Número de moles inyectadas

n_{R1} = Número de moles residuales en la inyección k

P_k = Presión final de equilibrio en la inyección k, [mmHg]

$n_{ads(k)}$ = Número de moles adsorbidos en la inyección k.

R = Constante de los gases, [62358 mmHg cm³/mol K]

T = Temperatura absoluta, [K]

k = Número de inyección de gas

Las ecuaciones anteriores se aplican de la siguiente manera:

primera inyección:

$$n_{I1} = P_i V_c / RT$$

$$n_{R1} = V_t P_f / RT$$

$$n_{ads(1)} = n_{I(1)} - n_{R(1)}$$

segunda inyección:

$$n_2 = n_{I1} - (P_f(1) V_c / RT)$$

$$n_{I2} = n_{I(1)} + n(2)$$

$$n_{R(2)} = V_t P_f(2) / RT$$

$$n_{ads(2)} = n_{I(2)} - n_{R(2)}$$

tercera inyección:

$$n_3 = n_{I1} - (P_f(2) V_c / RT)$$

$$n_{I3} = n_{I(2)} + n(3)$$

$$n_{R(3)} = V_t P_f(3) / RT$$

$$n_{ads(3)} = n_{I(3)} - n_{R(3)}$$

"k"-ésima inyección:

$$n_k = n_{I1} - (P_f(k-1) V_c / RT)$$

$$n_{Ik} = n_{I(k-1)} + n(k)$$

$$n_{R(k)} = V_t P_f(k) / RT$$

$$n_{ads(k)} = n_{I(k)} - n_{R(k)}$$

Al trazar en un gráfico el número de moles adsorbidos, en función de la presión de equilibrio, se obtiene una isoterma de adsorción tipo Langmuir (figura 3.2). Por extrapolación de la región de saturación de la isoterma a presión cero, se determina el número de moles de gas quimisorbidos que se requieren para formar una monocapa en la superficie metálica [79]. Con este valor se puede determinar el número de átomos metálicos en la superficie del catalizador si se conoce la estequiometría de adsorción del gas en el metal.

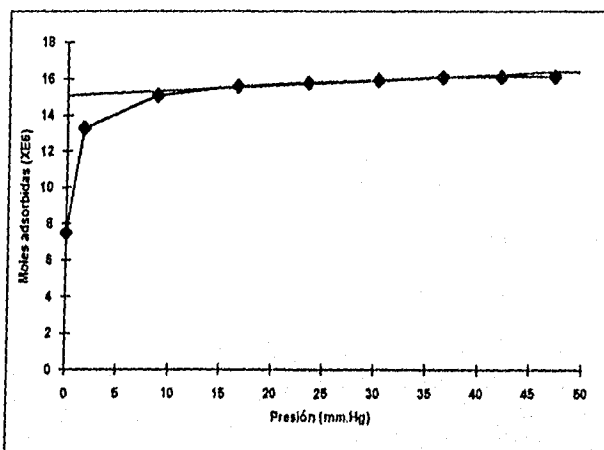


Figura 3.2 Isoterma de adsorción obtenida en el sistema volumétrico

3.2.1.4 Cálculo de la Dispersión

La dispersión "D" de un catalizador se puede conocer mediante la ecuación (2.8) del capítulo 2, donde el número de átomos metálicos en la superficie (N_s) se calcula utilizando la ecuación:

$$N_s = (N_{ads}) (X) (N_{Av}) \quad (3.10)$$

siendo:

N_{ads} son moles de gas quimisorbidos por el catalizador, N_{Av} es el número de Avogadro y X se refiere a la estequiometría de la adsorción.

Para el caso de la quimisorción de H_2 en superficies de Pt y Ru, $X = 2$, debido a que el hidrógeno se adsorbe disociativamente, esto es:



donde: $M = Pt, Ru$

El número total de átomos metálicos de la fase activa se determina de la manera siguiente:

$$N_{tot} = \left(\frac{\% \text{ metal}}{100} \right) \left(\frac{w N_A}{P.M.} \right) \quad (3.12)$$

donde “% metal” se refiere al porcentaje de metal en el catalizador, “w” es la masa de catalizador y “P.M.” es el peso atómico del metal.

Sustituyendo (3.10) y (3.12) en (2.8) y multiplicando por 100 se determina la dispersión total de la fase activa.

$$D = \frac{(N_{ads})(X)(P.M.)(100)}{(\% \text{ metal})(w)} \quad (3.13)$$

El tamaño medio de partícula y la dispersión del catalizador se relacionan según la ecuación 2.15 del capítulo 2.

Asimismo, la constante K se relaciona con la concentración de átomos superficiales del metal por m^2 y se determina con la ecuación 2.14. Los valores de K para el Pt y el Ru calculados según la ecuación 2.14 se muestran en la tabla 3.3. En el caso de los catalizadores bimetalicos, para determinar el valor de K se considera al porcentaje atómico de cada metal.

| K (Å) | | K (Å) | |
|-----------------------------|-------|---------------------------|-------|
| Catalizadores Monometálicos | | Catalizadores Bimetálicos | |
| Pt | 10.16 | Pt75-Ru25 | 10.05 |
| Ru | 9.73 | Pt50-Ru50 | 9.94 |
| | | Pt25-Ru75 | 9.83 |

Tabla 3.3 Valores de K , para Pt y Ru

3.2.2 Caracterización Física

La caracterización física de los catalizadores se realizó por la técnica de microscopía electrónica, utilizando un microscopio electrónico de transmisión Jeol 100 CX para obtener la distribución de tamaño de partícula y el diámetro promedio de partícula en ambas series de catalizadores, así como un microscopio de transmisión de ultra alta resolución Jeol 4000 EM para determinar la estructura cristalina de las partículas bimetalicas. Adicionalmente, con el propósito de conocer la composición química de los catalizadores bimetalicos se realizó un microanálisis elemental por EDX utilizando un microscopio JEM2010F (200kV) equipado con fuente de emisión de campo.

3.2.2.1 Preparación de Muestras

Para realizar estudios por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), se requiere que las muestras sean suficientemente delgadas ($\cong 200 \text{ \AA}$) en una área suficientemente grande ($> 10^{-8} \text{ cm}^2$) para que la imagen sea representativa del conjunto. En este trabajo las muestras fueron preparadas de la siguiente manera:

La muestra se muele cuidadosamente en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Luego, se prepara una suspensión en un líquido inerte, para dispersar la muestra. Este líquido puede ser agua destilada, metanol, tolueno, heptano etc., en nuestro caso utilizamos alcohol isopropilico. Posteriormente, con un tubo capilar se toma una gota de la suspensión, y se deposita sobre una rejilla para microscopía electrónica. En estas rejillas, se ha montado previamente una película-soporte transparente a los electrones. Esta película puede ser de plástico como colodión o formvar, carbón grafitico evaporado en alto vacío, o bien una película doble formada por una de colodión sobre la cual se deposita una película fina de carbón. En este trabajo, para muestras estudiadas por MET se utilizaron rejillas con película de carbón grafitico evaporado y rejillas de película de carbón con agujeros para las muestras estudiadas en HREM.

3.2.2.2 Determinación del Tamaño de Partícula

Para determinar el tamaño medio de partícula, así como la distribución de tamaño de partícula, se requiere de imágenes obtenidas por microscopia electrónica que muestren un buen contraste entre las partículas metálicas y el soporte. Estas imágenes son capturadas en negativos fotográficos. Midiendo directamente el diámetro de las partículas que se observan en los negativos y considerando la amplificación de la imagen, se puede conocer el diámetro de las partículas. Claro que, para obtener un valor promedio del tamaño de partícula, se requieren varias imágenes del mismo catalizador. Para que estadísticamente se obtenga un valor representativo del tamaño de partícula se requiere medir al menos 500 partículas para cada catalizador.

A partir de las medidas de microscopia electrónica se suele calcular el diámetro medio de partícula utilizando las siguientes ecuaciones:

$$dn = \frac{\sum ni di}{\sum ni} \quad (3.14)$$

$$ds = \frac{\sum ni(di)^3}{\sum ni(di)^2} \quad (3.15)$$

donde:

ni = número de partículas

di = diámetro de partícula

dn = diámetro promedio en número

ds = diámetro promedio en superficie

En diámetro promedio en número es igual a la media aritmética. En cambio, el diámetro promedio en superficie muestra una relación entre el volumen y la superficie de la partícula al igual que el diámetro medio " Φ " calculado por las ecuaciones (2.6) a (2.10) [79]. De esta manera, si se quiere comparar el diámetro promedio de partícula " Φ " obtenido por quimisorción de gases con el obtenido por microscopia electrónica, se utiliza el diámetro promedio en superficie " ds " calculado mediante la ecuación (3.15).

La distribución o frecuencia de tamaño de partícula del metal soportado se suele representar gráficamente en forma de histogramas, estos pueden relacionar:

$$\text{a) } ni \text{ vs. diámetro, } di \quad (3.16)$$

$$\text{b) } F_s = ni (di)^2 \text{ vs. diámetro, } di \quad (3.17)$$

$$\text{c) } f_s = \frac{ni(di)^2}{\sum ni(di)^2} (100) \text{ vs. diámetro, } di \quad (3.18)$$

donde :

ni = número de partículas

di = diámetro de partícula

F_s = frecuencia de superficie

f_s = porcentaje de superficie

3.3 Evaluación de la Actividad Catalítica

Se realizaron pruebas de actividad catalítica y selectividad en ambas series de catalizadores, utilizando la reacción de reducción de óxido nítrico (NO) con hidrógeno (H_2).

El sistema de reacción dispuesto para estas pruebas se muestra en la figura (3.3). Básicamente cuenta con cilindros que contienen tanto los gases de reacción como helio para diluir el H_2 y el NO, un microreactor de flujo continuo de lecho fijo, controladores de flujo másico "Tylan" para suministrar los gases al reactor catalítico, horno con controlador de temperatura "Omega" y un cromatógrafo de gases "Gow Mac" para analizar los productos de reacción. Este cromatógrafo esta equipado con detector de conductividad térmica, columnas de separación empacadas, válvula de inyección automática de muestras y un integrador registrador "Data Jet".

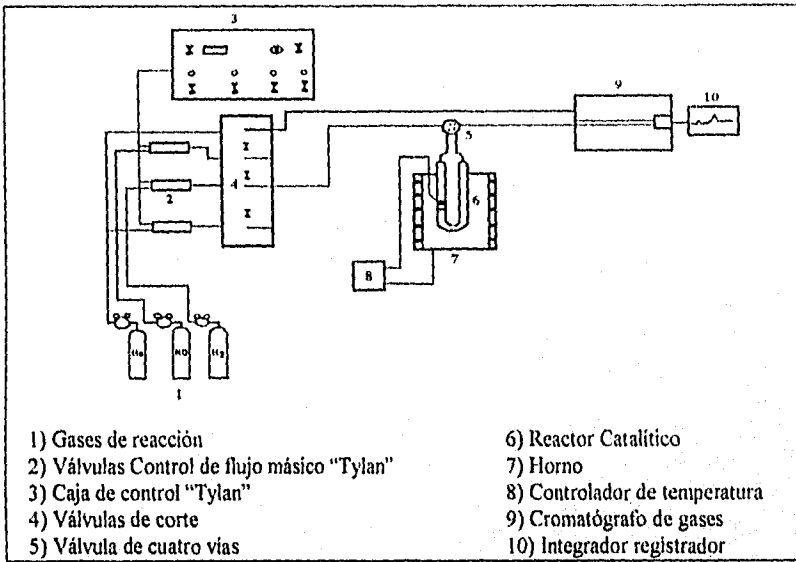


Figura 3.3 Sistema de Reacción Catalítico

Para evaluar la actividad y selectividad de cada catalizador se llevó a cabo el siguiente protocolo:

- 1.- Colocar en el reactor una cantidad conocida de catalizador, (50 mg)
- 2.- Reactivar el catalizador a 400 °C en flujo de H₂ durante 1 hora.
- 3.- Enfriar el catalizador a temperatura ambiente en flujo de helio.
- 4.- Realizar un análisis de los reactivos antes de iniciar la reacción
- 5.- Suministrar los gases de reacción al reactor catalítico.
- 6.- Incrementar la temperatura del reactor hasta un valor dado y esperar hasta la estabilización de la reacción (≈ 30 minutos).
- 7.- Realizar un análisis de productos para cada incremento de temperatura.

La composición de los gases a la entrada del reactor y condiciones generales utilizadas en la reacción fueron las siguientes:

| Gas | Flujo | % volumen |
|----------------|-------------|-----------|
| NO | 2 ml/min* | 1.66 |
| H ₂ | 4 ml/min* | 3.33 |
| He | 114 ml/min* | 95.01 |

Flujo total de reactivos 120 ml/min*

Relación molar NO/H₂ = 0.5

Masa de catalizador = 50 mg.

Temperatura de reacción = 25 - 400 °C

* Medidos a presión y temperatura ambiente.

Para analizar los productos de la reacción se utilizaron dos columnas de acero inoxidable, una de 1/8" por 2 m empacada con Porapak "Q" para separar H₂, N₂ y NO a 30 °C y otra columna de 1/8" por 4 m empacada con Chromosorb 103 para separar N₂O, NH₃ y H₂O a una temperatura de 130 °C.

El cromatógrafo de gases fue calibrado usando gases estándares, para convertir el área de cada producto a moles. Los factores de respuesta obtenidos se muestran en la tabla 3.4.

| Gas <i>i</i> | Fac. <i>i</i> (mol <i>i</i> /ml.) |
|------------------|-----------------------------------|
| NO | 3.54x10 ⁻¹¹ |
| N ₂ O | 2.23x10 ⁻¹¹ |
| N ₂ | 2.74x10 ⁻¹¹ |
| NH ₃ | 5.08x10 ⁻¹¹ |

Tabla 3.4. Factores de calibración para los gases analizados

Con los datos obtenidos mediante el análisis por cromatografía de gases se determina el porcentaje de conversión total de NO, utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{Conv. (NO)} = \frac{[\text{NO}]_i - [\text{NO}]_{\text{Tr}}}{[\text{NO}]_i} (100) \quad (3.19)$$

donde :

$[\text{NO}]_i$ = Concentración de NO inicial

$[\text{NO}]_{\text{Tr}}$ = Concentración de NO a la temperatura de reacción

Por otra parte, considerando los productos formados por la reacción, así como el NO sin reaccionar a una temperatura determinada, se calcula la selectividad para cada componente de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% S_i = \frac{C_i}{[\text{NO}] + \sum C_i} (100) \quad (3.20)$$

donde:

$\% S_i$ = % Selectividad del producto i

C_i = Concentración de producto i (moles)

$[\text{NO}]$ = Concentración de NO a la salida del reactor (moles).

CAPITULO 4

“RESULTADOS”

4.1 Caracterización de Catalizadores

4.1.1 Determinación del tamaño de partícula y dispersión total

De la medición directa de las partículas metálicas en las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión y utilizando las ecuaciones 3.15 y 3.18, se determinó el diámetro promedio y la distribución de tamaño de partícula para cada catalizador. En las figuras 4.1 a 4.4 se presentan imágenes representativas de algunos de los catalizadores objeto de este estudio. Las figuras 4.5 y 4.6 muestran la distribución de tamaño de partícula para los catalizadores soportados en sílice y en alúmina, respectivamente. Por otra parte, utilizando el método de quimisorción de hidrógeno en el sistema volumétrico descrito en el capítulo 3, se determinó la dispersión total y el tamaño promedio de partícula. En la Tabla 4.1 se muestran los resultados globales obtenidos por estas dos técnicas.

| Catalizador | $d_{s_{TEM}}$ (Å) | $d_{QUIM. DISP.}$ (Å) | D (%) |
|--|----------------------|--------------------------|----------|
| Pt/SiO ₂ | 79 | 69 | 14.7 |
| Pt ₇₅ -Ru ₂₅ /SiO ₂ | 65 | 57 | 17.5 |
| Pt ₅₀ -Ru ₅₀ /SiO ₂ | 51 | 34 | 29.3 |
| Pt ₂₅ -Ru ₇₅ /SiO ₂ | 42 | 33 | 28.7 |
| Ru/SiO ₂ | 35 | 28 | 34.5 |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 46 | 34 | 30.2 |
| Pt ₅₀ -Ru ₅₀ /Al ₂ O ₃ | 40 | 22 | 46.0 |
| Ru/Al ₂ O ₃ | 37 | 19 | 51.0 |

Tabla 4.1 Diámetro promedio de partícula y dispersión total de la fase activa.

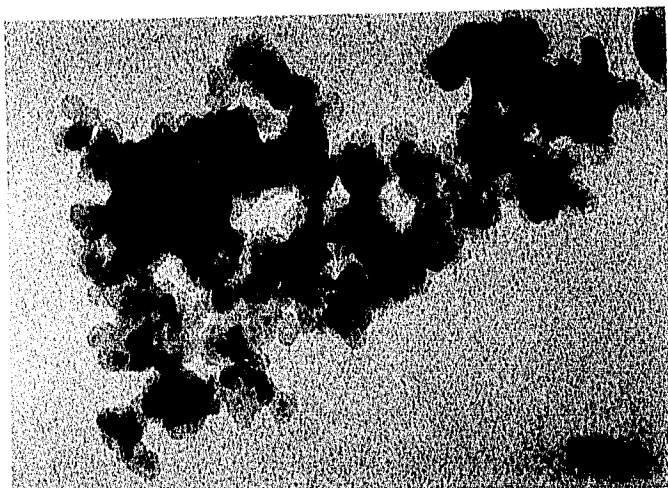


Figura 4.1 Imagen de una región representativa del catalizador Pt/SiO₂, obtenida por microscopia electrónica de transmisión (TEM).

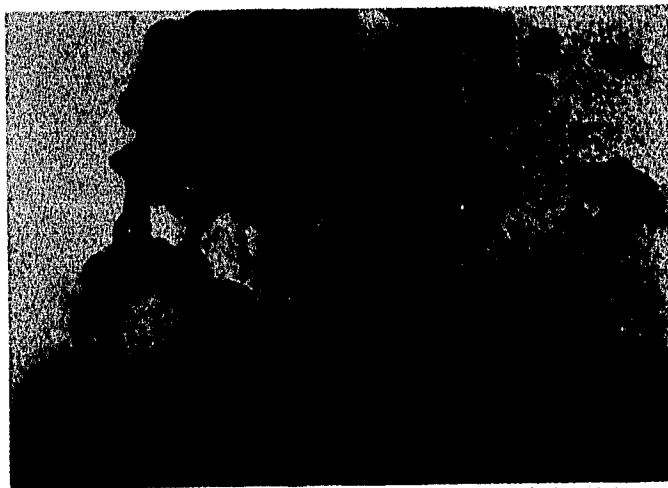


Figura 4.2 Imagen obtenida por TEM de una región del catalizador Ru/SiO₂

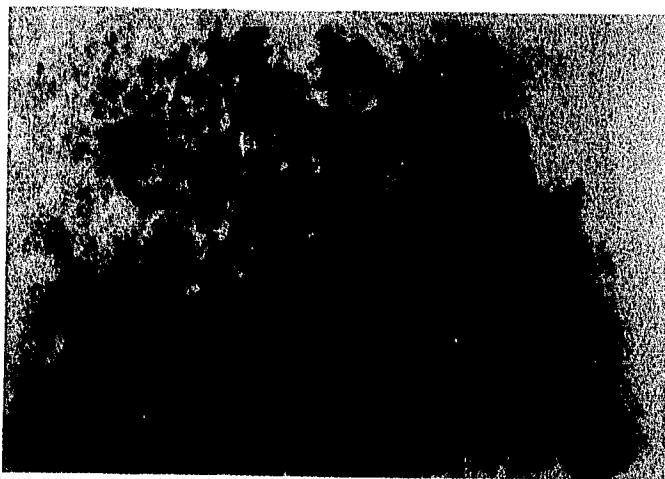


Figura 4.3 Imagen obtenida por TEM de una región del catalizador
 $\text{Pt}_{50}\text{-Ru}_{50}/\text{SiO}_2$

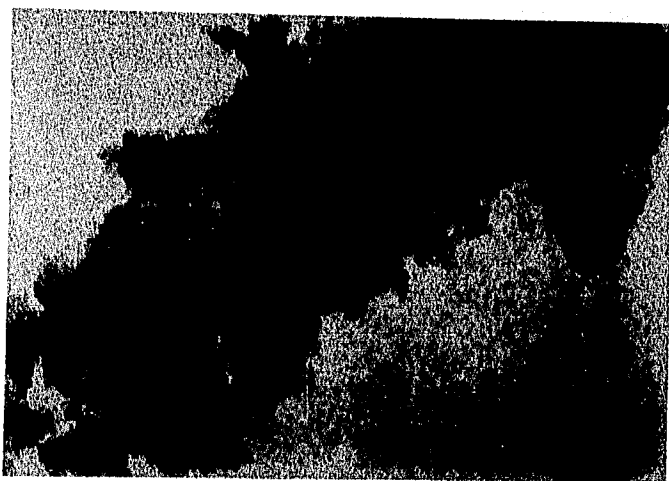


Figura 4.4 Imagen obtenida por TEM de una región del catalizador
 $\text{Pt}_{50}\text{-Ru}_{50}/\text{Al}_2\text{O}_3$

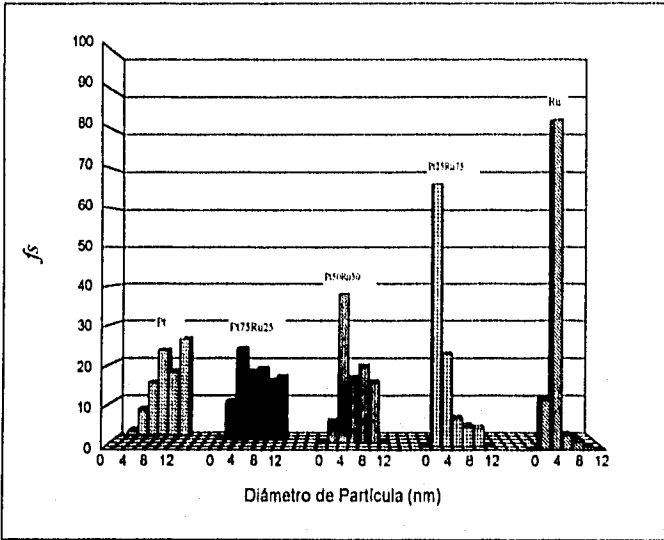


Figura 4.5 Distribución de tamaño de partícula en catalizadores Pt-Ru/SiO₂

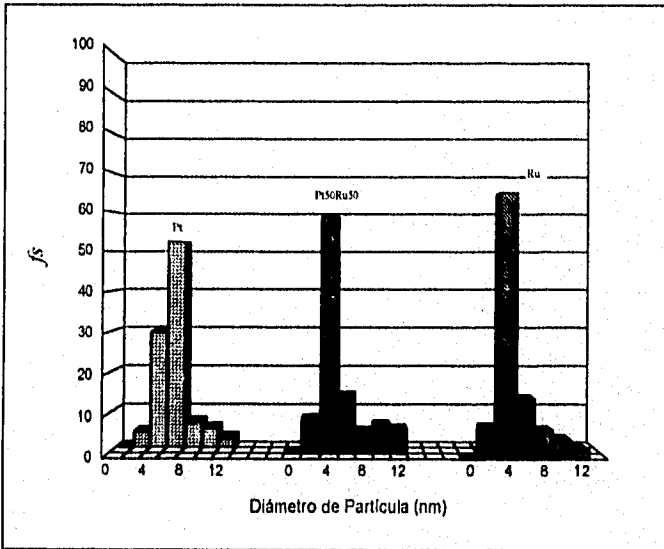


Figura 4.6 Distribución de tamaño de partícula en catalizadores Pt-Ru/Al₂O₃

Analizando los resultados contenidos en la tabla 4.1 podemos observar que el tamaño promedio de partícula determinado utilizando dos técnicas independientes como la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la quimisorción de hidrógeno, son del mismo orden de magnitud. Cuando el soporte es sílice, se observa que el catalizador monometálico de Pt tiene un tamaño de partícula de prácticamente el doble del observado en su homólogo de Ru. Esta observación no es válida cuando el soporte es alúmina donde el tamaño de partícula calculado para los catalizadores monometálicos es muy cercano.

Por otra parte, el tamaño promedio de partícula disminuye al incrementarse el contenido de Ru en el catalizador ocurriendo ésto en ambas series de catalizadores. Los catalizadores soportados en alúmina tienen dispersiones mayores que sus homólogos en sílice. La distribución de tamaño de partícula (figuras 4.5 y 4.6) es en general unimodal. La mejor dispersión de la fase metálica en los catalizadores soportados en alúmina podría estar correlacionada con el tipo de interacción que se establece entre el precursor metálico tipo ACAC y la superficie de la alúmina conduciendo a catalizadores con una dispersión mayor como ha sido mostrado para catalizadores de Rh y Pd preparados con este tipo de precursores [61].

4.1.2 Microscopía electrónica de alta resolución

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de alta resolución (HREM) nos permiten visualizar con mayor detalle la morfología y estructura de una partícula metálica determinada en el catalizador. En la figura 4.7 se muestran partículas representativas observadas en los catalizadores bimetálicos Pt-Ru, las cuales presentan resolución atómica y/o de red. En general, éstas presentan irregularidades estructurales en la superficie.

Por otra parte, en particular en el catalizador Pt₅₀-Ru₅₀/SiO₂ (fig. 4.7a), la medida de distancia interplanar en las direcciones señaladas en la figura, dio como resultado valores de $d_1 \sim 2.25 \text{ \AA}$ y $d_2 \sim 1.91 \text{ \AA}$, los cuales son muy cercanos a aquellos correspondientes a las distancias $d(111)$ y $d(002)$ del Pt, respectivamente.

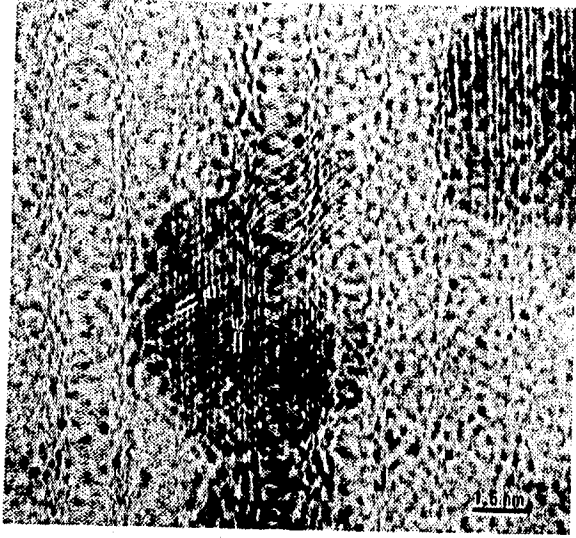
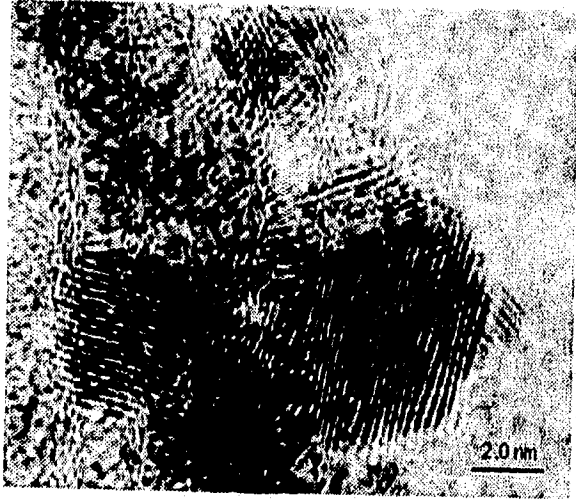
a) Pt₅₀-Ru₅₀/SiO₂b) Pt₅₀-Ru₅₀/Al₂O₃

Figura. 4.7 Imágenes de catalizadores bimetálicos Pt-Ru, obtenidas por Microscopía electrónica de alta resolución.

La observación por HREM de este catalizador mostró la existencia de algunas partículas de tamaño en el orden de los 5 Å (Figura 4.8).



Figura. 4.8 Micrografía obtenida por HREM, de otra área del catalizador $\text{Pt}_{50}\text{-Ru}_{50}/\text{SiO}_2$, que muestra partículas de tamaño $< 10 \text{ \AA}$

El microanálisis elemental por EDX (partícula por partícula) realizado a catalizadores bimetalicos $\text{Pt}_{50}\text{-Ru}_{50}$, permitió detectar la presencia simultánea de Pt y Ru en todas las partículas analizadas. Los resultados de estos análisis se resumen en la tabla 4.2.

| $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}/\text{SiO}_2$ | | $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}/\text{Al}_2\text{O}_3$ |
|---|-------|--|
| % Atómico (Promedio) | | % Atómico (Promedio) |
| Pt | 86.88 | 71.74 |
| Ru | 13.12 | 28.26 |

Tabla 4.2 Resultados del análisis por EDX realizado a catalizadores Pt-Ru

El análisis elemental cuantitativo indica que las partículas bimetálicas de composición nominal Pt₅₀-Ru₅₀ tienen una tendencia a formar partículas ricas en Pt, siendo ésto más marcado en aquellas soportadas en SiO₂. Es necesario mencionar, que los valores reportados en la tabla 4.2 son valores promedio y que, en cada uno de los catalizadores analizados, se observaron dos dominios de composición, tendiendo uno de ellos hacia la composición nominal y el otro hacia composiciones ricas en Pt. Aún cuando esta tendencia es similar para ambos catalizadores, en el catalizador Pt₅₀-Ru₅₀/Al₂O₃, un 50% de las partículas analizadas presentaron una composición cercana a la nominal mientras que en aquellas soportadas en SiO₂ solo un 20% de las partículas analizadas se acerca a la composición nominal Pt₅₀-Ru₅₀.

4.2 Evaluación Catalítica

La evaluación del comportamiento catalítico de las muestras se llevó a cabo en el sistema de reacción descrito en el capítulo 3. La reacción de reducción de óxido nítrico con hidrógeno utilizada para la evaluación catalítica puede conducir a diferentes productos dependiendo de las condiciones de reacción y el tipo de catalizador (ver sección 1.6 del capítulo 1). En este estudio los productos observados a la salida del reactor fueron: N₂, N₂O, NH₃ y H₂O así como el NO y el H₂ que no reaccionó.

La evaluación de las propiedades catalíticas se realizó desde dos puntos de vista; el primero de ellos considera la actividad catalítica total siguiendo el consumo de NO durante la reacción en función de la temperatura. Esto nos proporciona una idea acerca de la habilidad del catalizador para transformar el óxido nítrico. El segundo punto de vista considera el estudio de la distribución de productos a la salida del reactor, el cual está relacionado con la selectividad del catalizador.

4.2.1 Determinación de la actividad total

La actividad total del catalizador representada por el porcentaje de conversión de NO en función de la temperatura de reacción se muestra en la figuras 4.9 y 4.10 para las series A y B, respectivamente. Las curvas presentan la forma característica para este tipo de reacciones, es decir, tipo "S". Varios puntos pueden ser remarcados al observar las curvas de actividad: la clara diferencia en el dominio de temperatura en el cual son activos los catalizadores monometálicos, la tendencia que se manifiesta en las curvas de actividad de los catalizadores bimetalicos soportados en sílice y la diferencia de actividad que presenta el catalizador bimetalico Pt₅₀-Ru₅₀ en función del soporte utilizado.

Respecto al primer punto, podemos observar que los catalizadores monometálicos de Pt y Ru se comportan de manera similar independientemente del soporte utilizado; el catalizador de Pt es mucho más activo que su homólogo de Ru. Por otra parte, se puede apreciar que la adición de 25 y 50 % atómico de Ru a la muestra, conduce a catalizadores cuya actividad inicial es muy semejante a la de Pt con una tendencia posterior a la disminución de su actividad. Por otra parte, este comportamiento no se repite en el catalizador bimetalico con el porcentaje mayor de Ru.

Para efectos de una comparación cuantitativa de las diferencias en actividad total de las muestras, podemos definir arbitrariamente tres regiones, a saber:

- 1.- Temperatura de encendido (del inglés "light off"), T_c
- 2.- Temperatura al 50% de conversión, T_{50}
- 3.- Temperatura al 100% de conversión, T_{100}

La temperatura de encendido es la temperatura a la cual la pendiente de la curva de actividad cambia abruptamente para incrementos pequeños de temperatura. Los valores T_{50} y T_{100} son, respectivamente, las temperaturas a las cuales se alcanza el 50 y 100% de conversión de NO. En la tabla 4.3 se presentan estas temperaturas para cada uno de los catalizadores estudiados.

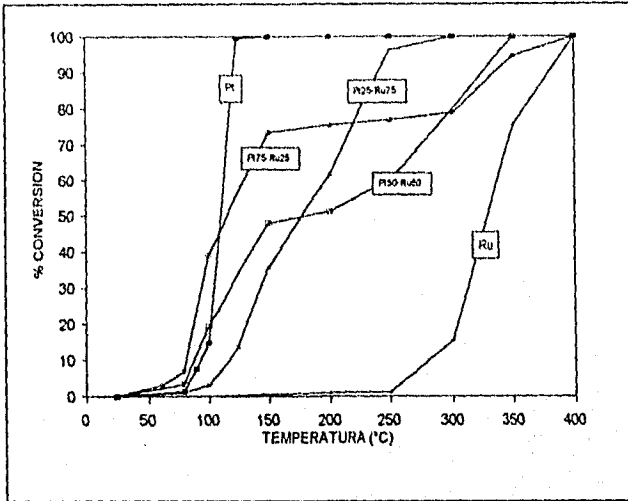


Figura 4.9. Actividad global de catalizadores Pt-Ru/SiO₂ en la reducción de NO con H₂.

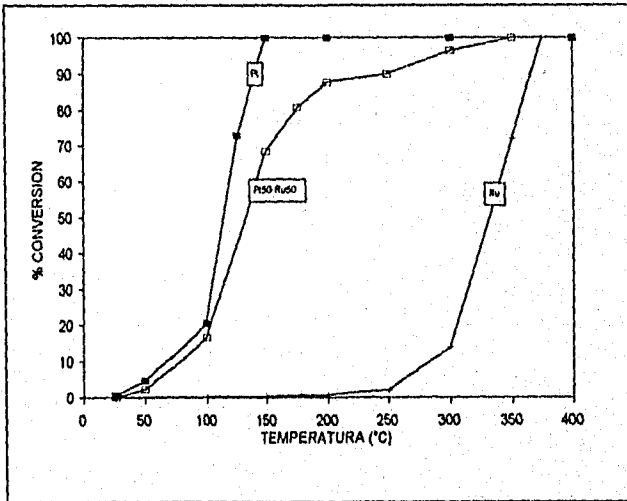


Figura 4.10. Actividad global de catalizadores Pt-Ru/Al₂O₃ en la reducción de NO con H₂.

| Catalizador | T _e (°C) | T ₅₀ (°C) | T ₁₀₀ (°C) |
|--|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Pt/SiO ₂ | 80 | 115 | 150 |
| Pt ₇₅ -Ru ₂₅ /SiO ₂ | 80 | 120 | 400 |
| Pt ₅₀ -Ru ₅₀ /SiO ₂ | 80 | 175 | 350 |
| Pt ₂₅ -Ru ₇₅ /SiO ₂ | 100 | 175 | 300 |
| Ru/SiO ₂ | 250 | 325 | 400 |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 50 | 120 | 150 |
| Pt ₅₀ -Ru ₅₀ /Al ₂ O ₃ | 50 | 130 | 350 |
| Ru/Al ₂ O ₃ | 250 | 325 | 375 |

Tabla 4.3. Temperaturas de encendido T_e, y para alcanzar 50 y 100% de conversión de NO, (T₅₀ y T₁₀₀).

De los datos contenidos en la tabla podemos observar:

1.- La temperatura de encendido T_e de los catalizadores de Ru es la misma independientemente del soporte. Por otra parte, para los catalizadores de Pt y para los bimetalicos, sí se observan diferencias; en los soportados en sílice T_e se encuentra en el rango de 80 a 100°C mientras que en Pt y en Pt₅₀-Ru₅₀ soportados en alúmina, ésta es 50 °C.

2.- En ambas series de catalizadores T₅₀ aumenta a medida que se incrementa el contenido de Ru en el catalizador, sin embargo, esta temperatura es inferior en los catalizadores soportados en alúmina.

3.- En cuanto a la temperatura requerida para alcanzar la conversión total del NO (T₁₀₀), ésta es inferior para los catalizadores monometálicos de Pt y oscila entre 300 y 400 °C para las muestras restantes.

A manera de conclusión sobre estas observaciones podemos decir que el platino independientemente del soporte utilizado presenta una actividad intrínseca mayor a la del rutenio. Los catalizadores bimetalicos presentan actividades catalíticas que se sitúan en términos generales más cerca de aquellas

del platino que del rutenio. Los catalizadores de Pt y bimetalicos soportados en alumina son más activos que sus homólogos en sílice.

La información presentada hasta este punto nos ilustra de manera parcial el comportamiento catalítico de los catalizadores objeto de este estudio. A continuación se presentan resultados sobre la selectividad de los mismos.

4.2.2 Distribución de productos.

La distribución en porcentaje mol de productos a la salida del reactor como función de la temperatura de reacción se muestra en las figuras 4.11 a 4.19 donde se presenta la selectividad a cada producto así como el NO que no fue transformado.

La selectividad para cada producto se determinó según la ecuación (3.20). Las concentraciones de H_2O producida, la cual fue prácticamente constante en todo el intervalo considerado, no fue tomada en cuenta.

4.2.2.1 Catalizadores soportados en sílice

En las figuras 4.11 y 4.12 se muestra la distribución de productos para los catalizadores monometalicos de Pt y de Ru, respectivamente. Analizando las figuras se puede observar que, como fue reportado en la tabla 4.3, la remoción total del NO ocurre a 150 °C para el Pt, mientras que para Ru esto ocurre hasta los 400 °C. Por otra parte, se observa claramente la tendencia del Pt hacia la formación de NH_3 , la cual alcanza un 50 %mol; en Ru, este producto no fue detectado. En relación a la formación de N_2O , la curva de producción alcanza en Pt un valor máximo para después disminuir hasta su desaparición a la temperatura máxima de trabajo. La cantidad formada de este producto en el catalizador de Ru, solo se observa en un intervalo muy pequeño de temperatura alcanzando un valor máximo de 15%. La selectividad hacia la formación de N_2 alcanza un valor no mayor a 65% a 400°C en Pt, mientras que en rutenio ésta es del 100% a la misma temperatura.

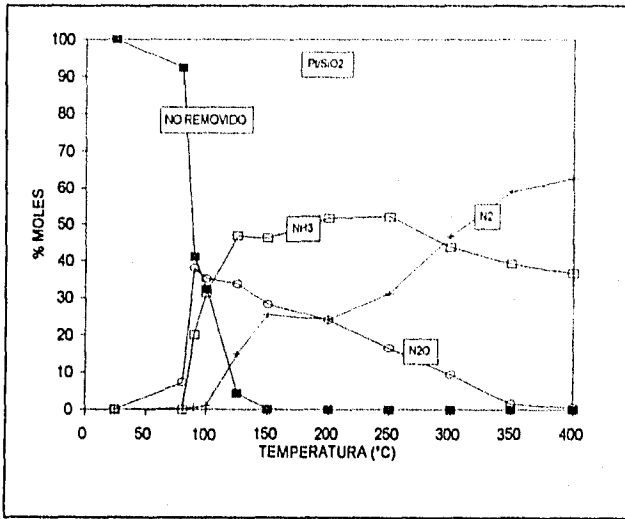


Figura 4.11. Distribución de productos en Pt/SiO₂

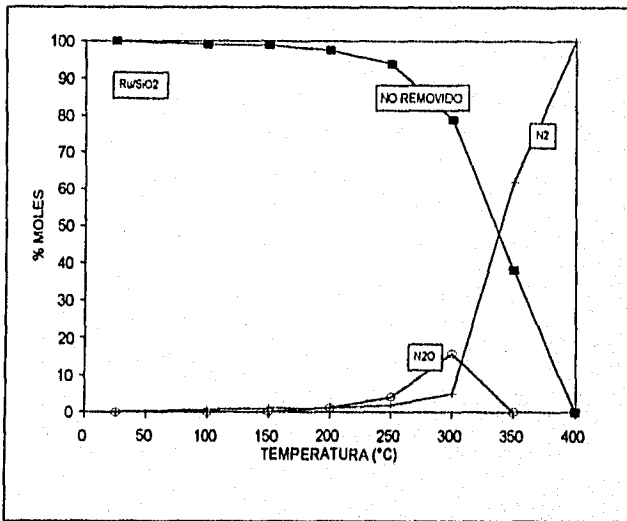


Figura 4.12. Distribución de productos en Ru/SiO₂

En las figuras 4.13 a 4.15 se presenta la distribución de productos de reacción para los catalizadores bimetalicos. Las figuras 4.13 y 4.14 muestran el comportamiento de los catalizadores Pt75-Ru25 y Pt25-Ru75, respectivamente. En general la distribución de productos en estos catalizadores bimetalicos es cercana a la observada para Pt, en el sentido de que producen altos porcentajes de NH_3 y N_2O . En el catalizador Pt75-Ru25, la formación de NH_3 es mayor que en el catalizador Pt25-Ru75 en todo el intervalo de temperatura estudiado y representa $\approx 25\%$ mol de los productos observados a 400°C . En contraste, en el catalizador Pt25-Ru75 el NH_3 desaparece a esta temperatura observándose al N_2 como único producto. Es de notar, que los catalizadores bimetalicos no transforman el NO a temperaturas a las cuales en Pt ya se alcanzó el 100% de conversión.

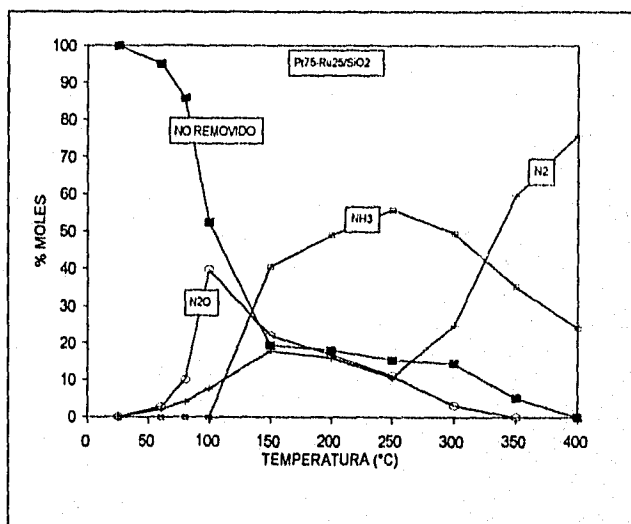


Figura 4.13. Distribución de productos con el catalizador Pt75-Ru25/SiO₂

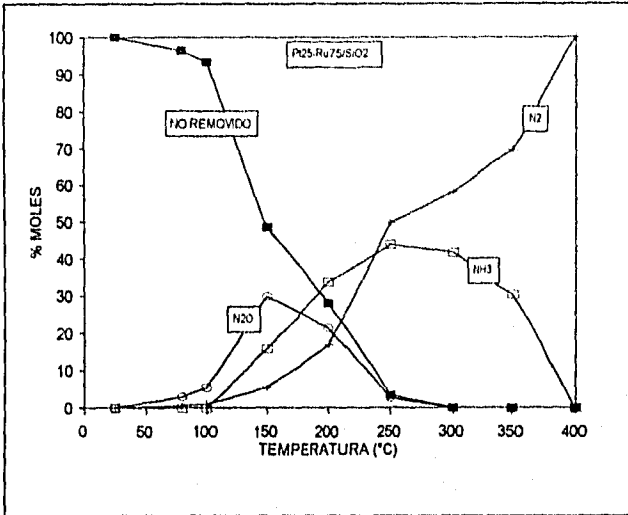


Figura 4.14. Distribución de productos utilizando el catalizador Pt₂₅-Ru₇₅/SiO₂

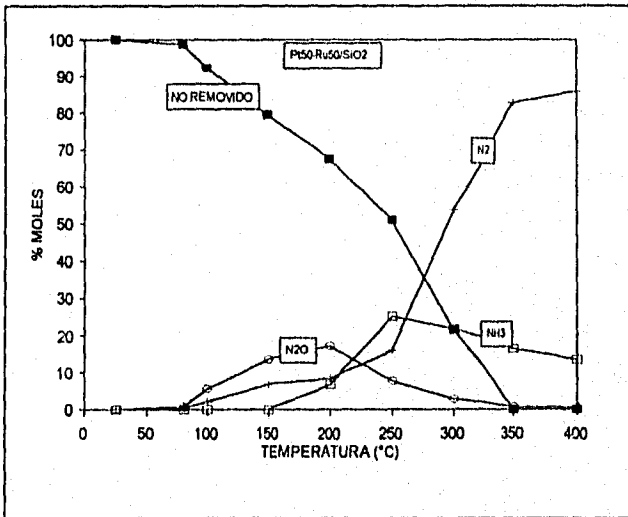


Figura 4.15. Distribución de productos utilizando el catalizador Pt₅₀-Ru₅₀/SiO₂

En la figura 4.15 se puede observar la selectividad desplegada por el catalizador Pt₅₀-Ru₅₀. Esta presenta un comportamiento muy interesante; la formación de NH₃ y N₂O es la más baja de los tres bimetalicos y del Pt monometalico, inclusive. Sin embargo, en este catalizador se observa un consumo moderado de NO necesitándose 350 °C para la eliminación total del mismo. Por otra parte, la formación de amoníaco en este catalizador es menor entre 100 y 350 °C a la observada en las otras muestras bimetalicas, y a 400 °C su producción es de aproximadamente 15% mol.

Para finalizar la presentación de los resultados correspondientes a los catalizadores soportados en sílice, en las figuras 4.16 y 4.17 se muestra la distribución de productos para dos mezclas mecánicas denotadas MX, con una relación atómica Pt/Ru=0.3 y Pt/Ru=1.0, respectivamente. Estas mezclas mecánicas contienen el mismo número de átomos de Pt y Ru por unidad de masa que los catalizadores mostrados en la figuras 4.14 y 4.15, respectivamente.

La distribución de productos en el catalizador MXPt/Ru=0.3 muestra que la formación de NH₃ es mayor en el intervalo de 150 a 300 °C que la observada en su homólogo bimetalico. Para el N₂O, se observa además de una producción mayor en el caso de la mezcla mecánica, que la desaparición de este producto en función de la temperatura de reacción es más lenta. La actividad total del catalizador mezcla mecánica es ligeramente superior a la observada en el catalizador bimetalico.

Por otra parte, el comportamiento del catalizador MXPt/Ru=1.0 difiere de manera importante del observado en su homólogo bimetalico (figura 4.15). La producción de amoníaco entre 100 y 300 °C y de N₂O entre 75 y 300 °C es muy superior a la observada en el catalizador bimetalico correspondiente. Así mismo, si bien la mezcla mecánica produce significativamente mayor cantidad de N₂ a temperaturas inferiores a 250 °C en comparación al catalizador bimetalico, la selectividad hacia este producto es menor dada la elevada producción de amoníaco y óxido nítrico en el mismo intervalo de temperatura. Otra diferencia marcada entre la mezcla mecánica y el catalizador bimetalico la constituye la evolución de la actividad total del catalizador. La actividad total de la mezcla mecánica es muy superior a la observada en el catalizador bimetalico alcanzándose el 100% de transformación del NO a 150 C (NO removido).

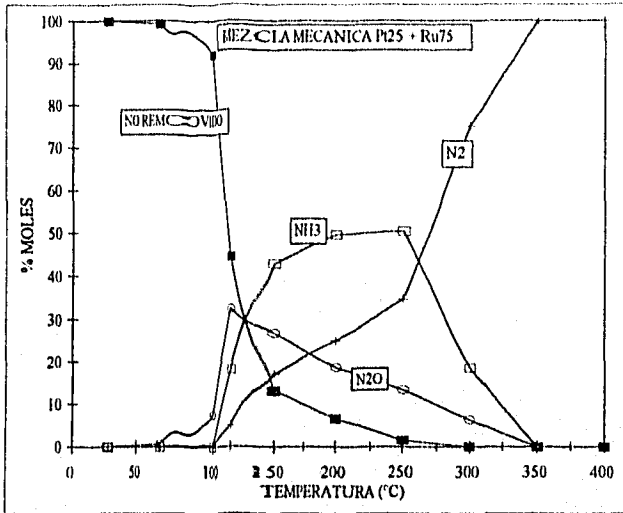


Figura 4.16. Distribuição de produtos en MXPt/Ru = 0.3

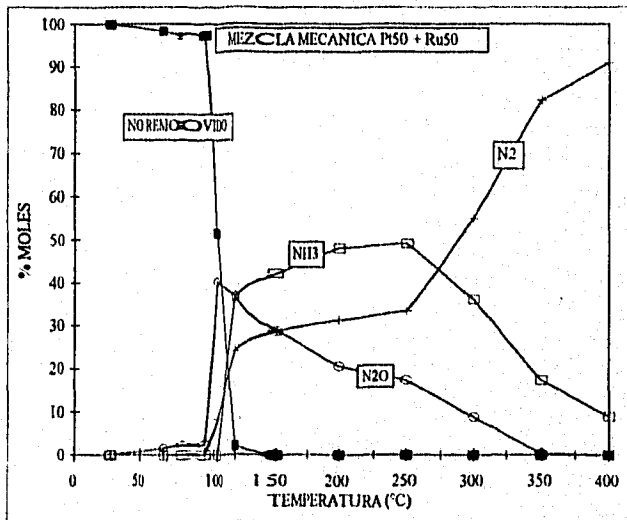


Figura 4.17. Distribuição de produtos en MXPt/Ru = 1.0

4.2.2.2 Catalizadores soportados en alúmina

En las figuras 4.17 a 4.19 se presenta la distribución de productos para los catalizadores soportados en alúmina. Las figuras 4.17 y 4.18 se refieren a los catalizadores monometálicos de Pt y Ru, respectivamente. Podemos observar que la distribución de productos en el caso del catalizador de Pt difiere de su homólogo en sílice en que la selectividad hacia la formación de N_2 es superior y consecuentemente aquella hacia la formación de N_2O y NH_3 es inferior. En el catalizador Ru/Al_2O_3 no se observó la formación de NH_3 como fue el caso también en el catalizador soportado en sílice, sin embargo, en el primero la formación máxima de N_2O solo alcanza un 5%mol mientras que en el de Ru/SiO_2 ésta se eleva hasta 15%.

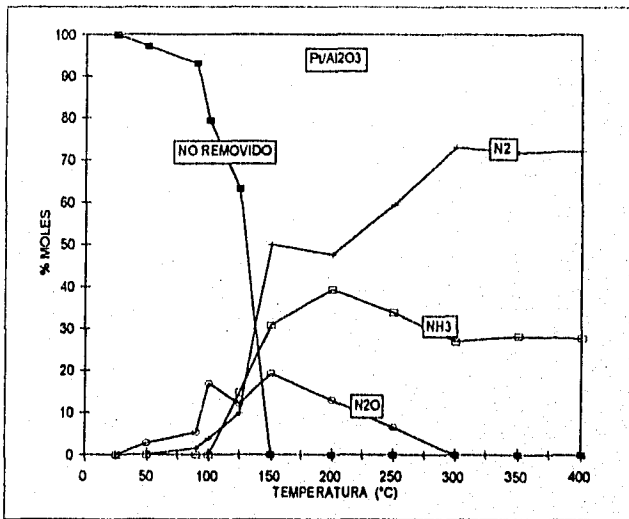


Figura 4.17. Distribución de productos en Pt/Al_2O_3

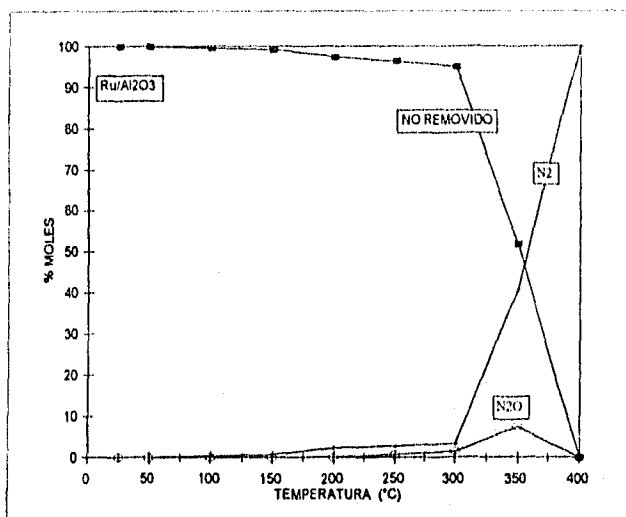


Figura 4.18. Distribución de productos en Ru/Al₂O₃

La figura 4.19 ilustra la distribución de gases a la salida del reactor para el catalizador binetálico Pt₅₀-Ru₅₀/Al₂O₃. Si bien, la formación de NH₃ a 250 °C es superior (40%mol) a la observada en su homólogo en sílice, la selectividad disminuye a valores del orden de 5% a 400 °C. Comparativamente en el catalizador Pt₅₀-Ru₅₀/SiO₂ a esta temperatura, se detecta aún 15% del producto. Por otra parte, la curva de distribución de N₂O es muy similar para los dos catalizadores. Finalmente, si comparamos las curvas del NO removido en ambos catalizadores, su comportamiento está en acuerdo con los resultados mostrados en las figuras 4.9 y 4.10 donde se observa que el catalizador binetálico Pt₅₀-Ru₅₀/Al₂O₃ es más activo que el catalizador Pt₅₀-Ru₅₀/SiO₂.

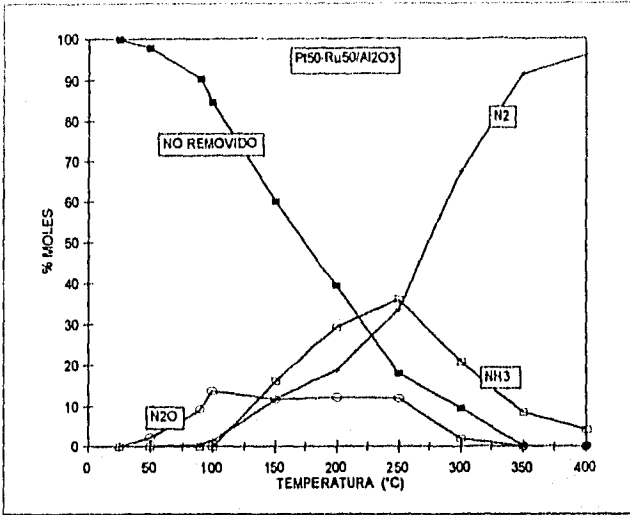


Figura 4.19. Distribución de productos utilizando el catalizador Pt50-Ru50/Al₂O₃

CAPITULO 5

“DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS”

El rutenio posee una selectividad excepcional hacia la formación de N_2 comparada con la observada en Pt, Pd e inclusive en Rh [30]. Por lo tanto, no es sorprendente, que los estudios concernientes a la interacción de NO en superficies monocristalinas de Ru y Pt, indiquen diferencias básicas en la quimisorción de la molécula en estas superficies metálicas. La literatura sobre la adsorción de NO en rutenio ha aportado datos para tratar de entender su selectividad [86-89]. En Ru (101) por ejemplo, el NO se adsorbe inicialmente en forma asociativa a 30 °C y ha sido sugerido que la reacción de disociación puede ser sensible a la estructura (es decir, al arreglo de los átomos que forman la superficie de la partícula). La gran selectividad hacia la formación de N_2 en la reducción de NO con H_2 y CO en catalizadores de rutenio soportado, comparada con aquella de catalizadores de Pt y Pd, ha sido explicada como resultado de la fuerte quimisorción del NO en Ru lo cual tiende a incrementar la posibilidad de combinación de especies N_{ads} adyacentes, conduciendo a la formación de N_2 [30,47]. Otro estudio de la adsorción de NO en Ru(10 $\bar{1}$ 0), utilizando análisis LEED y AES, mostró que el NO se disocia rápidamente en la superficie formando islas separadas de átomos de N_{ads} y O_{ads} . A temperaturas cercanas a 200 °C, el N_2 se desorbe conduciendo a la formación de un recubrimiento de oxígeno y finalmente a la desaparición de la disociación de NO. Sin embargo, si se encuentran presentes H_2 o CO, el oxígeno adsorbido puede ser removido continuando de esta forma la disociación del NO y la producción de N_2 [86].

En monocristales de Pt, la actividad para la adsorción de NO varía significativamente con la geometría de la superficie. Los planos (410) poseen una gran actividad para romper los enlaces N-O [43]. En general la actividad relativa para la disociación de NO sobre superficies de Pt varía de la siguiente manera: Pt(410) > Pt policristalino > Pt(100) > Pt(110) > Pt(111) [43].

La influencia de la estructura de la superficie en la selectividad para la reacción de reducción del NO con H_2 para aleaciones Pt-Rh ha sido remarcada por Siera et al. [90] e Hirano et al. [91]. La selectividad varía drásticamente en función del tipo de plano cristalográfico y composición química de la superficie; la relación N_2/NH_3 se incrementa en el orden siguiente (111)<(100)<(410), éste orden coincide con el encontrado para la facilidad de disociar la molécula de NO. Por otra parte, las superficies ricas en Pt promoverán la presencia de especies adsorbidas que conduzcan a la formación del N_2O y del NH_3 , mientras que superficies ricas en Rh serían más selectivas hacia la formación de N_2 .

Nuestro interés en este trabajo es comprender el comportamiento catalítico del sistema bimetalítico Pt-Ru en la reacción de reducción de NO con H_2 . Es bien sabido que las cantidades absolutas de los productos formados durante la reacción dependen en gran medida de las condiciones experimentales, es decir, del catalizador, soporte, composición de los gases de reacción y la temperatura [92]. Los resultados obtenidos bajo nuestras condiciones experimentales muestran que no se forma NH_3 en los catalizadores monometalíticos de Ru; comportamiento que está de acuerdo en general, con lo reportado en la literatura [92,93]. Por otra parte, la selectividad de Pt para promover la reducción de NO a N_2 sin formación de NH_3 es pobre, especialmente a bajas temperaturas [47] lo cual se observa también en este trabajo.

Como se mencionó previamente, el orden de la actividad total de los catalizadores monometalíticos es $Pt > Pt-Ru > Ru$, independientemente del soporte utilizado. Es interesante por otra parte, resaltar el hecho de que los catalizadores bimetalíticos Pt-Ru presentan una actividad total que sigue la composición nominal en el catalizador; es decir, la adición de Ru, el cual es "inactivo" a bajas temperaturas (<250 °C), provoca una caída en la actividad total del catalizador de Pt. Por otra parte, los catalizadores bimetalíticos muestran una selectividad interesante hacia la formación de NH_3 , siendo ésta considerablemente más baja que la observada para los catalizadores monometalíticos de Pt. En los catalizadores soportados en SiO_2 , esta selectividad a la temperatura máxima de trabajo varía como sigue: $Pt > Pt_{75}-Ru_{25} > Pt_{50}-Ru_{50} > Pt_{25}-Ru_{75}$. Esta tendencia se reproduce en los catalizadores soportados en alúmina donde la selectividad hacia la formación de N_2 en el catalizador bimetalítico es superior a la observada en el catalizador monometalítico de Pt.

Es necesario resaltar, por otra parte, que el comportamiento catalítico utilizando mezclas mecánicas ($MX_{Pt}/Ru=0.3$ y 1.0) como catalizador, mostró ser diferente al observado en las muestras bimetalicas correspondientes, siendo esto particularmente notorio para las muestras de composición atómica $Pt/Ru=1.0$.

Estos resultados sugieren que en los catalizadores bimetalicos, las superficies cataliticas responsables del comportamiento observado, tienen *a fortiori*, en función de la composición atómica en el catalizador, arreglos atómicos diferentes de los presentados por los metales puros, con una alta probabilidad de ocurrencia de superficies mixtas Pt-Ru.

En un trabajo reciente, Díaz et al. [95], proponen un modelo de partícula bimetalica Pt-Ru, generado mediante el programa CERIUSt. Desde el punto de vista físico en una solución sólida, el Ru se puede incorporar sustitucionalmente en la red de Pt, ya que los radios atómicos difieren menos del 15% ($Pt=1.37 \text{ \AA}$ y $Ru=1.32 \text{ \AA}$), lo cual satisface la ley empírica de Hume-Rother de radios atómicos, necesaria para la formación de soluciones sólidas [94]. Con base en los resultados obtenidos por HREM y EDX (sistema fcc y partículas bimetalicas enriquecidas en Pt), la composición metálica de la partícula modelo se fijó en Pt₇₅-Ru₂₅ asumiendo una estructura fcc donde, de los cuatro átomos que forman la celda unitaria, uno es de Ru. La partícula generada muestra diferentes tipos de planos superficiales, unos formados únicamente por átomos de Pt y otros, presentando diferentes relaciones atómicas Pt/Ru (figura 5.1).

Examinemos con mayor detalle como esta partícula modelo puede ayudarnos a explicar el comportamiento catalítico de nuestro sistema. La actividad de los catalizadores bimetalicos Pt-Ru/SiO₂ es más baja en comparación a la de Pt/SiO₂ puro. Como se reporta en la literatura, la actividad de las superficies de Pt para la disociación de NO, paso que se considera usualmente el determinante en reacciones que involucran a esta molécula, es sensible a la estructura. Hay una clara evidencia en trabajos experimentales [90,96] que muestra que la actividad de diversas superficies de Pt para esta reacción sigue el orden: $(111) < (110) < (410)$. Por lo tanto, la actividad de una partícula de Pt en la reacción de NO con H₂ estará relacionada con la presencia y accesibilidad de este tipo de superficies durante la reacción.

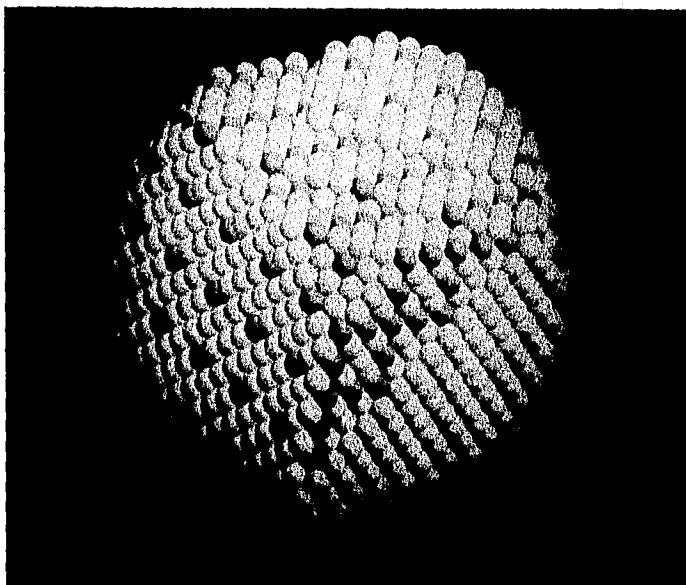


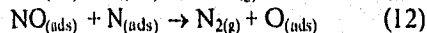
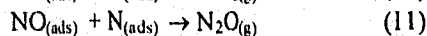
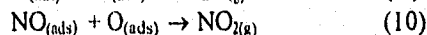
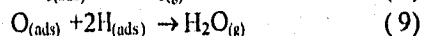
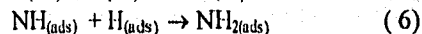
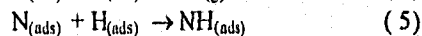
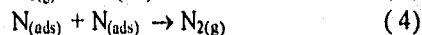
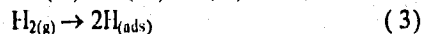
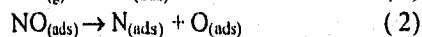
Figura 5.1 Partícula bimetalógica modelo de composición atómica Pt/Ru = 3.0 donde esferas claras y oscuras representan átomos de Ru y Pt respectivamente.

Si consideramos que las partículas bimetalógicas en nuestros catalizadores presentan superficies con arreglos topológicos donde un átomo de Pt se encuentra cerca de uno de Ru, la presencia de este último podría modificar la actividad intrínseca de planos formados únicamente por átomos de Pt y de esta manera ser responsable de la disminución en la actividad que muestran los catalizadores bimetalógicos con respecto a Pt. La existencia de partículas bimetalógicas presentando superficies ricas en Pt (sería el caso, por ejemplo, del catalizador bimetalógico Pt₇₅-Ru₂₅/SiO₂) explicaría la actividad catalítica observada a bajas temperaturas, la cual es cercana a la de Pt puro.

Por otra parte, la actividad y la selectividad de la muestra $\text{Pt}_{50}\text{-Ru}_{50}/\text{SiO}_2$ sugiere que la relación atómica Pt/Ru en la superficie es menor que en el caso del catalizador precedente. Por otra parte, para este mismo catalizador aún cuando no se verificó por EDX la composición de las partículas de tamaño inferior a 10 Å detectadas por HREM, podría sugerirse que dichas partículas podrían corresponder a pequeñas partículas de Ru puro. En un estudio reciente sobre las propiedades catalíticas y estructurales de catalizadores de Ru y preparados con el mismo tipo de precursor, ha sido reportada la identificación de nanopartículas de Ru de no más de 12 átomos utilizando la técnica de EXAFS [97].

Cuando la concentración de Ru en el catalizador se incrementa, la probabilidad de que se formen superficies donde la relación atómica Pt/Ru sea elevada decrece, siendo factible la formación simultánea de partículas de Pt así como de partículas ricas en Ru y/o Ru puro. La presencia de partículas de Pt, permitiría explicar la actividad global superior que el catalizador $\text{Pt}_{25}\text{-Ru}_{75}/\text{SiO}_2$ tiene en comparación al catalizador $\text{Pt}_{50}\text{-Ru}_{50}/\text{SiO}_2$.

Los mismos argumentos pueden ser utilizados para comprender la selectividad hacia NH_3 y N_2 desplegada por los catalizadores bimetalicos. El mecanismo de reacción que es generalmente aceptado para la reducción del NO en presencia de H_2 [90] y que da cuenta de los diferentes productos de reacción que pueden ser formados es el siguiente:



La presencia de H_2 y NO conduce a una serie de reacciones que pueden ocurrir simultáneamente en la superficie del catalizador. La adsorción y disociación del NO en la superficie del catalizador es necesaria para la obtención de los productos N_2 , NH_3 , H_2O y N_2O , los cuales provienen de las reacciones (4), (12), (5-8) y (11) siendo la reacción (2) el paso que determina la velocidad global del proceso. Siera et al. [90] establecen que las reacciones (2) y (4) depende en gran medida de la estructura y composición química de la superficie catalítica. Las superficies catalíticas que muestren gran actividad para la disociación del NO tendrán una alta concentración de nitrógeno adsorbido, lo cual favorece la formación de N_2 vía la reacción (4), en cambio si la concentración de átomos de nitrógeno en la superficie es baja, la probabilidad de que la reacción (4) ocurra disminuye dando lugar a que otras reacciones sean favorecidas. De esta manera y de acuerdo a las propiedades particulares de Pt y Ru para quimisorber y disociar la molécula del NO , las superficies que incluyan mayoritariamente átomos de Pt promoverán la formación de N_2O y NH_3 mientras que aquellas donde el Ru sea predominante, incrementarán la selectividad hacia la formación de N_2 . En nuestro caso concreto, la presencia de superficies mixtas Pt-Ru (con relaciones atómicas Pt/Ru diferentes), podría determinar la concentración relativa de $N_{(ads)}$, $O_{(ads)}$, $H_{(ads)}$ y $NO_{(ads)}$ en la superficie del catalizador y de esta manera establecer la selectividad de la reacción.

En el catalizador $Pt_{75}-Ru_{25}$, la exposición de planos ricos en Pt podría explicar la elevada producción de NH_3 vía las reacciones (5)-(7); en el catalizador $Pt_{50}-Ru_{50}$, la presencia de un número significativamente mayor de planos con una relación atómica Pt/Ru inferior podría explicar la disminución en la concentración de NH_3 producido y finalmente en el catalizador $Pt_{25}-Ru_{75}$, la presencia de planos densos de Ru explicaría el aumento en la selectividad hacia N_2 y paralelamente la disminución del NH_3 .

Otra posible reacción que podría considerarse en el esquema propuesto (reacciones 1 a 12) es la correspondiente a la descomposición de amoníaco como fuente de producción de N_2 . En la literatura ha sido propuesto un mecanismo tipo bifuncional para la reacción $NO+H_2$ utilizando catalizadores de dos componentes, donde uno de los metales posee una elevada selectividad para la formación de NH_3 (por ejemplo Pt, Pd, Cu) y el otro una considerable habilidad para descomponer esta molécula (Ni) [8].

Considerando esta posibilidad, la tendencia que la serie bimetalica presenta en función del contenido de Ru en el catalizador (aumento de N_2 y concomitante disminución de NH_3 para la máxima temperatura de trabajo) podría ser explicada por un mecanismo como el anterior. A temperaturas elevadas el NH_3 producido por Pt sería descompuesto por el Ru.

En este mismo sentido, un mecanismo bifuncional permitiría explicar la ausencia de un comportamiento aditivo en las mezclas mecánicas particularmente a concentraciones de Ru elevadas ($MXPt/Ru=0.3$).

Para finalizar, aún cuando los mismos argumentos podrían explicar el comportamiento del catalizador $Pt_{50}-Ru_{50}/Al_2O_3$, no debe perderse de vista la posibilidad de una diferente interacción fase metálica-soporte Al_2O_3 , comparada con aquella establecida con la sílice. Esta se manifiesta en la dispersión del metal y en las diferencias observadas en actividad total y selectividad de esta serie de catalizadores con respecto a sus homólogos soportados en sílice. Estas diferencias podrían ser una consecuencia de arreglos atómicos diferentes en la superficie de las partículas metálicas. Para el sistema Pt-Ru ha sido mostrado que la composición atómica superficial de partículas bimetalicas soportadas en sílice difiere de aquella cuando el soporte es alúmina [11b].

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el comportamiento catalítico de catalizadores de Pt, Ru y Pt-Ru soportados en SiO_2 y Al_2O_3 en la reacción de reducción de NO con H_2 en el intervalo de temperatura de 25 a 400 °C.

La caracterización de los catalizadores utilizando la microscopia electrónica de transmisión y la quimisorción de hidrógeno como técnicas de análisis mostró que cuando el soporte es SiO_2 , la dispersión de la fase metálica es menor que cuando el soporte es Al_2O_3 . En ambos soportes, la adición de Ru al catalizador se refleja en una disminución del tamaño de partícula.

La determinación cuantitativa por EDX de la composición metálica en las partículas de los catalizadores Pt50-Ru50, mostró evidencias de formación de verdaderas partículas bimetalicas con tendencia a presentar composiciones ricas en Pt. Por otra parte, la HREM permitió poner en evidencia en el catalizador Pt50-Ru50/SiO₂ la presencia de partículas con tamaños < 10 Å.

La actividad total de los catalizadores monometálicos (Pt y Ru) se encontró en buen acuerdo con lo reportado en la literatura. En el intervalo de temperatura de 200 a 250 °C, el comportamiento de los catalizadores bimetalicos sugiere una "dilución" del componente activo (Pt). Por otra parte, el catalizador Pt₅₀-Ru₅₀/Al₂O₃ fue más activo que su homólogo soportado en sílice.

En lo concerniente a la selectividad, la influencia de la adición de Ru a catalizadores de Pt se manifestó en general, como un aumento en la formación de N₂ y un significativo decremento en la obtención de NH₃.

La presencia de partículas bimetalicas exponiendo superficies compuestas por átomos de Pt y/o formando sitios mixtos (Pt-Ru) explicarían la actividad y selectividad de los catalizadores bimetalicos. Átomos de Ru incorporados a planos puros de Pt modificarían la actividad intrínseca de éste dando lugar a una disminución de actividad y a una modificación de la selectividad al influenciar las concentraciones relativas de N, O, H, y NO en la superficie del catalizador. De igual manera un mecanismo consecutivo donde el NH₃ formado en sitios de Pt se descomponga en sitios de Ru podría ser asumido para explicar la selectividad a la máxima temperatura de trabajo.

En relación a la influencia del soporte, los resultados indican que ésta se manifiesta en la dispersión y propiedades catalíticas de la fase activa. Una interacción diferente de la alúmina con el precursor metálico, podría explicar el aumento de la dispersión en los catalizadores soportados en Al₂O₃ así como la posibilidad de la ocurrencia de arreglos atómicos diferentes en la superficie de las partículas metálicas.

La consecución de otros estudios permitiría complementar y verificar la composición química superficial de las partículas bimetalicas soportadas en sílice y alúmina así como el mecanismo de reacción.

Bibliografia

1. Armor, J.N., *Appl. Catal. B* **1** (1992) 221-256
2. Taylor, K.C. "Automobile Catalytic Converters", p 97 En: *Catalysis and Automotive Pollution Control I*. Elsevier Sci. Publishers, (1987)
3. Taschner, K., "Environmental ist' Views on Automotive Exhaust Gases", p 17En: *Catalysis and Automotive Pollution Control II*. Elsevier Sci. Publishers, (1991).
4. Kathleen, C. Taylor, *Catal. Rev.Sci.Eng.* **35**(4), (1993)457-481
5. Hegedus, L.L. and Gumbleton, J.J. *Chemtech* **10**, 1980, 630
6. Kim, S. y D'Aniello, M.J. *J. Appl. Catal.*, **56** (1989),23
7. Powell, B.R., Chen, Y., *Appl. Catal.* **56**(1989)233
8. Klimish, R.L. and Taylor, K.C. *Environmental Science & Technology*, **7**(1973)127
9. Bauerle, G.L. and Nobe, K. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **13**, (1974), 185
10. Bell, W.E. and Tagami, M. *J. Phys. Chem.*, **67**(1963)2432
11. Alerasool, S. and Gonzalez, R.D. *J. Catal.*, **124**(1990)204
12. Diaz, G., Garin, F., Maire, G., Alerasool, S. and Gonzalez, R.D. *Appl. Catal. A:General*, **124**(1995)194
 - a) Diaz, G., Garin, F. and Maire, G. *J. Catal.* , **82**, (1983), 13
 - b) Miura, H., Tagushi, K., Sugiyama, K., Matsuda, T. and Gonzalez, R.D. *J. Catal.* **124**(1990)194
13. Shelef, M. and Gandhi, H.S. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **11** (1972) 2
14. Pimentel, *Opportunities in Chemistry*, National Academy Press, Washington, D.C., (1985).
15. Tanabe, Y., *Hydrocarb. Process.*, **60** (1981), 187
16. Satterfield C.N., "Heterogeneous Catalysis in Practice" , McGraw-Hill Book ,(1980)
17. Harrison, B., Wyatt, M., and Gough, K.G., *Catalysis*, **5**, (1985) 127
18. Zeldovich, J., *Acta Physicochim.*, URSS, **21**, (1946), 577
19. Morrison M.E., Rinker R.G. and Corcoran W., *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **5**, (1966), 175
20. Bosch, H. and Janssen, F., *Catal. Today*, **2** (1988), 369-532
21. Suzuki, N., Nishimura, K and Tokunaga O. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **17** (1980) 822
22. Amirnazmi, A., Benson, J.E. and Boudart, M. *J. Catal*, **30**, (1974) 55
23. Hardee, J.R. and Hightower, J.W. *J. Catal*, **86**, (1984) 137
24. Winter, E.R. *J. Catal*, **22**, (1971) 158
25. Beechman, J.W. and Hegedus, I.L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, (1991), 969
26. Byrne, J.W., Chen, J.M. and Speronello, B.K., *Catal. Today*, **13**, (1992) 33
27. Shelef, M., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **11**, (1975) 1
28. Shelef, M. and Kummer, J.T. *Chem. Eng. Symp. Ser.*, **67**(1971)74
29. London, J.W. and Bell, A.T. *J. Catal*, **31**, (1973)96

30. Taylor, K.C. and Klimisch, R.L. *J. Catal.*, **30**, (1973) 478
31. Taylor, K.C., Sinkevitch R.M. and Klimisch, R.L. *J. Catal.*, **35**, (1974) 34
32. Voorhieve, R.J. and Trimble, L.E., *J. Catal.*, **38**, (1975) 80
33. Unland, M.L., *J. Catal.*, **31**, (1973) 459
34. Dalla-Betta, R.A. and Shelef, M. *J.Mol. Catal.*, **1**,1(1975/1976) 431
35. Solymosi, F. and Rasko, J., *J. Catal.*, **49**, (1977) 240
36. Solymosi, F. and Sarkany, J., *Appl. Surf. Sci.*, **3**, (1979), 68
37. Rives-Arnau, V. and Munuera, G., *Appl. Surf. Sci.*, **6**, (1980), 122
38. Unland, M.L., *J.Phys. Chem.*, **77**, (1973), 1952
39. Vartuli, J.C. and Gonzalez, R.D. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **12**, (1973) 2
40. Vartuli, J.C. and Gonzalez, R.D. *J.Catal.*, **32**, (1974) 470
41. Shelef, M. and Gandhi, H.S., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **13**, (1974), 80
42. Hamada H., Kintaichi Y., Sasaki M., Ito T. and Yoshinari T. *Applied Catal. A:General* **88** (1992) L1-L7
43. Kobylinski T. and Taylor B. *J. Catal.*, **33** (1974) 376-384
44. Stenger H.G. Jr., and Hepburn J.S., *Energ. Fuels*, **1**(1987)412
45. Orsini, R.A., Tunick, S.A., Bauerle, G.L. and Nobe, K. *Atmos. Environ.*, **9**, (1975), 777
46. Ohara, T., "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides", ed. R.L. Klimisch and J.G. Larson, Plenum Press, (1975), p. 191
47. Shelef, M. and Gandhi, H.S., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **11**, (1972), 393
48. Otto, K. and Shelef, M., *Z Phys. Chem.*, **85** (1973), 308
49. Burch, R. and Scire, S. *Catal. Lett.* **2**(1994)177
50. Taylor, K.C.: "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides", ed. R.L. Klimisch and J.G. Larson, Plenum Press, (1975), p. 173.
51. Voorhoeve, R.J., Patel, C.N., Trimble, L.E. and Kerl, R.J. *J. Catal.*, **54**, (1978), 102
52. Schleppey, R. and Shah, Y.T., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **16** (1977) 47
53. Ayen, R.J. and Peters, M.S., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **1**, (1962) 204
54. Obuchi, A., Naito, S., Onishi, T. and Tamaru, K., *Surface Science*, **122**, (1982) 235
55. Wolf, R.M., Bakker, J.W., and Nieuwenhuys, B.E., *Surface Science*, **246** (1991) 135
56. Siera, J., Cobden, P., Tanaka, K., and Nieuwenhuys, B.E., *Catalysis Letters*, **10** (1991) 335
57. Che, M. and Bonneviot, L., *Studies in Surf. Sci. and Catal.*, **44**, (1989) 147
58. Che, M. and Bennett, C., *Adv. in Catal.*, **36**, (1989), 55
59. Rochefort, A. and Peltier, F. *Revue de l'Institut Francais Du Pétrole*, **46**, 2, (1991), 221
60. Fogger, K.: "Dispersed Metal Catalysts", *Catalysis Science and Technology* Ed. J.R. Anderson and Boudart (1984), 237-248

61. Boitiaux J. P., Cosyns J. and Vasudevan S.: *En Preparation of Catalysts II*. Elsevier Sci. Publishers, 1983, p123
62. Anderson, J.R., Elmes, P.S., Howe, R.F. and Mainwaring, D.E., *J.Catal.* 50(1977)508
63. Sinfelt, J.H., "Supported Bimetallic Cluster Catalysts", *J. Catal.*, 29, (1973), 308
64. Sinfelt, J.H. and Cusumano, J. A., "Bimetallic Catalysts", *Advance Material in Catalysis*, Academic Press, Inc., New York, (1977)
65. Sinfelt, J.H., "Polymetallic Cluster Catalysts", *Plat. Met. Rev.*, 20, (1976), 114
66. Anderson, J.R. *Structure of Metallic Catalysts*. London New York: Academic Press (1975)
67. Matthews J.W.: *Epitaxial Growth (Parte B)*. New York : Academic Press (1975)
68. Lan, Y.L. y Boudart, M.; *J.Catal.* 50 (1977) 530
69. Bartholomew, C.H. y Boudart, M.; *J.Catal.* 29 (1973) 278
70. Vannice, M.A. y Garten, R.L., *J. Molec. Catal.* 1 (1975/76) 201
71. Garten, R.L., *J. Catal.* 48 (1976), 18
72. Chojnacki T.P. and L.D. Schmidt, *J. Catal.* 129 (1991)473
73. Klug, H.P. y Alexander, L. E., *X-ray difraccion procedures*, Neu York, Wiley, 1954
74. Turkevich, J., Ban L. and Wall J., "*Perspectives for Catalytic Studies using Electron Microscopy*"
75. José-Yacamán, M., Avalos-Borja, M., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 34(1&2), 55-127, 1992
76. Somorjai G.A., *J.Phys. Chem.* 1990, 94, 1013-1023.
77. Woodruff, D.P.; Delchar, T.A. *Modern Techniques in Surface Science*: Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 1986
78. Anderson, J.R. and Pratt, K.C. *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*. Sydney Academic Press, 1985. 457p
79. Delatnay, Francis. *Characterization of Heterogeneous Catalysts*. New York: Marcel Dekker, 1984. 409 p. (Chemical Industries;15).
80. Goodhew, P.J. and Humphreys F.J. *Electron Microscopy and Analysis*, London. Taylor & Francis, 1998
81. Hirsch P.B., Howie, A., Nicholson, R.B. Pashley D.W. and Whelan, M.J. *Electron Microscopy of Thin Crystals*, London, Butterworths, 1969
82. Krivanek, O. *High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*, (Buseck, P. Cowley, J. and Eyring, C. eds.), Oxford University Press, 1988.
83. Tesche, B., Knözinger, H y Gate, B.C., *J. Catal.* 64, (1980)232
84. Cowley J.M., Wheatley y Kehl, W.O., *J. Catal.*, 56(1979), 185
85. José-Yacamán, M., Diaz, G. y Gómez, A., *Catal. Today* 23 (1995)161-199
86. Ku R., Gjostein N.A. and Bonzel H.P., *Surf. Sci.*, 64 (1977) 465
87. Thomas G.E. and Weinberg W.H., *Phys. Rev. Lett.* 41(1978) 1181

88. Bonzel H.P. and Fischer T.E., *Surf. Sci.*, 51 (1975) 213
89. Reed P.D., Comrie C.M. and Lambert R.M., *Surf. Sci.*, 72 (1978) 423
90. Siera J., Nieuwenhuys B., Hirano H., Yamada T. and Tanaka K.I., *Cat. Lett.*, 3 (1989) 179
91. Hirano H., Yamada T., Tanaka K.I., Siera J., Cobden P. and Nieuwenhuys B.E., *Surf. Sci.*, 262 (1992) 97
92. Nishida T., Egawa C., Naito S. and Tamura K. *J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1*, 80 (1984) 1567
93. Muraki H. and Fujitani Y., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25 (1986) 414
94. Hume-Rothery W., *Electrons, atoms, metals and alloys*, 3rd., Dover, 1963.
95. Diaz G., Gómez-Cortés A. and Benaissa M. , aceptado en *Cat. Lett.* (1995)
96. Banholzer W.E., Park Y.O., Park K.M. and Masel R.I., *Surf. Sci.*, 128 (1983) 176
97. Sánchez Siera M. C., García Ruiz J., Garzia Proietti M. and Blasco J., *J.of Mol. Catal. A:Chemical*, 96 (1995) 65