



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

## **FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN.**

EFFECTO DEL TIPO DE SOPORTE EN CATALIZADORES  
DE ORO PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE CO.

### **TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTAN:  
AGUILAR TAPIA ANTONIO  
REZA GÓMEZ OMAR ALBERTO.

ASESOR: DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO

2008



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.

## **Dedicatorias Antonio.**

A mis padres Carlos Aguilar Melgoza y Candelaria Tapia Aguilar, por todo el cariño, comprensión y por todo el apoyo incondicional durante toda mi vida y a quienes jamas encontraré la forma de agradecer todo su esfuerzo y sacrificios para que pudiera terminar mi carrera profesional, es por eso que quiero que sientan este triunfo como suyo pues gracias a sus enseñanzas he llegado a ser la persona que soy. Gracias por todo lo que me han dado, los amo.

A Javi por ser mi compañero incondicional, mi mejor amigo, mi cómplice, pero sobre todo por ser mí hermano, gracias por estar conmigo en todo momento y por compartir conmigo tantos momentos divertidos. Gracias Nano, te quiero mucho.

Nadxelii por todo tu amor, paciencia y todo el apoyo que me has brindado en todo momento y por todo lo que nos queda por vivir, sabes que la única condición es -que seas tú". Princesa gracias por ser mi luz y mi felicidad, te amo.

A Euri, Raro, Yaz y Yuli, con quienes empecé esta aventura, por todos los momentos que pasamos juntos que los hace tan especiales.

A Yanett y Roy por todo su apoyo y sus consejos y a quienes les deseo todo lo mejor como pareja.

A Adolfo, Isra y Manu por muy buenos amigos y por todas esas anécdotas que hicieron más amena y divertida mi estancia en la universidad.

A Reza, mi hermano éste no es el primer y espero que tampoco sea el último proyecto que realizamos juntos. Gracias por tu gran amistad y todo tu apoyo.

A todos ustedes les agradezco por ser mas que mis amigos, ser mi familia, estar con ustedes fue una gran alegría y una bendición. Los quiero mucho.

## **Dedicatorias Omar.**

Son tantas cosas, y a tantas personas a las que tengo que agradecer que es muy difícil empezar, creo que primero es a Dios y a la Virgen María, por poner esas pruebas a lo largo de mi vida, pero sobretodo por estar a mi lado y darme la fuerza necesaria para superar todas y cada una de ellas, gracias Dios, siempre estuviste conmigo cuando te necesite.

Gracias a mis padres, por enseñarme el camino, por darme su apoyo, su esfuerzo, su trabajo de toda una vida, pero sobretodo por corregirme, por estar ahí siempre, por no dejarme nunca.

A mi madre por ser dura conmigo y comprensiva al mismo tiempo, por enseñarme que nadie te regala nada en esta vida, que todo lo que se tiene es por el esfuerzo y el trabajo de uno mismo.

A mi padre por apoyarme siempre, por comprenderme, por ser un ejemplo para mí, de persona, por enseñarme a perseverar en todo lo que hago.

Gracias papas esto es de ustedes, esto es un reconocimiento para ustedes, todo lo que soy es por ustedes, y gracias a ustedes en este momento estoy escribiendo estas palabras, siéntanse orgullosos, por que yo estoy orgullosos de ser su hijo. Los amo mucho.

A mis hermanos:

Ana siempre estuviste conmigo desde niño, eres un ejemplo para mi, gracias por ser tan buena conmigo.

Vero gracias por aguantarme tanto, y por el apoyo que me has dado

Cesar gracias por ser mi carnal, mi amigo y mi cómplice en tantas cosas.

A mis sobrinos

David y Alexis, gracias por la alegría que me han dado, por aguantarme tanto, los quiero mucho

Kevin por que a pesar de todo siempre vas a ser mi sobrino; Valeria por ser una niña muy linda.

A Sharon:

Se que no soy una persona fácil, gracias por comprenderme, por apoyarme a lo largo de esta tesis, por amarme como me amas.

A mis amigos

Toño por compartir toda esta aventura des de el principio de la carrera hasta este punto final, gracias hermano.

Raro tu sabes que onda carnal no hay mas que decir, tu lo sabes y yo lo se, jeje, por tu amistad incondicional, sabes que de mi siempre tendrás a mas que un amigo.

Yaz por dejarme compartir mi locura contigo un buen rato, por ser mi cómplice en tantas cosas, te quiero mucho y lo sabes.

Yanett y Roy, por todo ese relajó por darme la oportunidad de conocerlos y de compartir tantas cosas.

Euri, Isra, Miguel y Adolfo, por tanto cotorreo, tanta carrilla, tanto apoyo, por hacer mucho mejor la estancia en esta carrera.

Lucia y Yuli, por ser unas buenas amigas

Manu, Ivan, Beto, Pepe, Rene, Hugo, Alejandro, Anita, Abi, y a toda la banda por tanto relajó.

Y todos los que voluntariamente, pero sobretodo a los que involuntariamente aportaron algo a mi vida, gracias

## **Agradecimientos.**

Queremos agradecer principalmente a la Universidad Nacional Autónoma de México por darnos la oportunidad de formar parte esta gran institución, de la cual nos sentimos muy orgullosos.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por darnos la oportunidad de concluir la carrera y ser un segundo hogar para nosotros ya que en ella conocimos a mucha gente invaluable que ahora forma parte de nuestra familia.

A nuestro asesor, el Dr. Rodolfo Zanella Specia, por aceptarnos en este proyecto y por su apoyo y tiempo dedicado a lo largo trabajo. Gracias profesor por todas las facilidades para el desarrollo de la tesis. Muchas Gracias Profesor.

A todos en el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico por el apoyo brindado pero sobretodo por hacer mas amena nuestra instancia.

A los Sinodales, por el tiempo para poder revisar este trabajo y por sus aportaciones. Además de que con todos tomé alguna clase y siempre fue un placer, muchas gracias por compartir sus conocimientos.

## Tabla de contenido.

1. Introducción.....	1
1.1 Catálisis.....	1
1.2 Catálisis con oro.....	9
1.3 Métodos de preparación.....	10
1.4 Reacción de oxidación.....	19
1.5 Efecto de soporte.....	29
1.6 Aplicaciones.....	36
2. Objetivos.....	40
3. Metodología de trabajo.....	41
3.1 Preparación de catalizadores.....	41
3.1.1 Depósito – precipitación con Urea (DPU).....	41
3.1.2 Adsorción catiónica (A. C.).....	44
3.1.3 Impregnación incipiente (ImpN).....	47
3.1.4 Coprecipitación.....	48
3.1.5 Tratamiento térmico.....	49
3.2 Pruebas catalíticas.....	49
3.3 TPR.....	50
4. Resultados y análisis de resultados.....	52
4.1 Depósito – precipitación con Urea (DPU).....	54
4.2 Adsorción catiónica (A. C.).....	65
4.3 Impregnación incipiente (ImpN).....	72
4.4 Coprecipitación.....	78
4.5 Pruebas de reducibilidad (TPR).....	83
5. Conclusiones.....	86
6. Bibliografía.....	88
Anexo 1.....	95

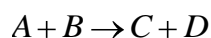
## 1. Introducción.

### 1.1 Catálisis.

El término catálisis agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente *in-situ*. Bajo tal condición la catálisis es una rama de la cinética química.

La cinética química se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo en el nivel molecular de tales transformaciones. El concepto de velocidad de reacción traduce la rapidez con la que en un sistema se produce una transformación química. La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas las cuales en su conjunto constituyen el mecanismo de reacción. La velocidad se define en términos de parámetros que pueden ser medidos durante la transformación; así, podemos definirla como la variación de la concentración de uno de los reactivos que desaparece, o de uno de los productos que aparece, en el sistema respecto del tiempo.

Para una reacción química del tipo



la velocidad de la reacción puede representarse como

$$V = \frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = +\frac{dC}{dt} = +\frac{dD}{dt}$$

donde  $\frac{dA}{dt}$ ,  $\frac{dB}{dt}$ ,  $\frac{dC}{dt}$ , y  $\frac{dD}{dt}$  representan la variación de la concentración de A, B, C ó D respecto del tiempo y el signo (-) representa la desaparición de reactivos (A ó B) y el signo (+) la aparición de productos (C ó D).

De manera general, las características de una reacción pueden ser determinadas si se conoce a cada instante la composición química del sistema.



En la mayoría de las reacciones, la velocidad de transformación es proporcional a la concentración de reactivos elevados a una potencia; por ejemplo para la reacción



$$V \propto [A]^p [B]^q, \text{ ó}$$

$$V = k [A]^p [B]^q$$

donde:

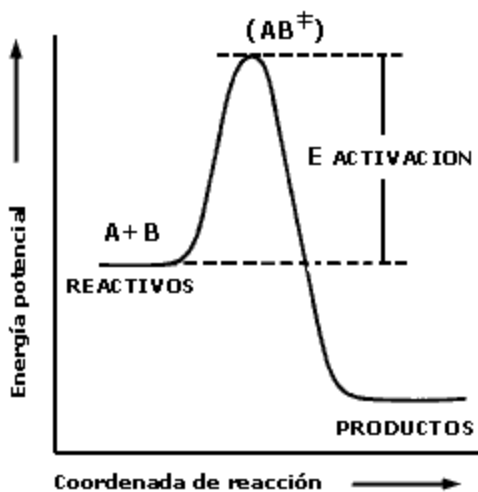
$k$  = constante de proporcionalidad (*constante de velocidad*)

$p$  y  $q$  = órdenes parciales de reacción.

$p + q = n$  = orden global de reacción.

Los órdenes de velocidad pueden ser enteros, fraccionarios, positivos, negativos, o aun cero. En general este orden no está relacionado con la estequiometría de la reacción, sino más bien con el mecanismo de la misma.

Para que una reacción química se lleve a cabo, es necesario suministrar una cierta cantidad de energía a las moléculas de reactivo. Esto puede ser representado de la manera siguiente para la reacción anterior (Figura 1).



**Figura 1.1 Diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica.**

Las moléculas de  $A$  y  $B$  son "activadas" de manera que se favorezca su combinación para llegar a un cierto "estado de transición" o "complejo activado" ( $AB$  en el diagrama), el cual al descomponerse puede dar lugar a los productos. La

barrera energética que separa los reactivos de los productos se denomina *energía de activación*. La velocidad de reacción depende de esa energía de activación a través de la constante de velocidad ( $k$ ). Esta constante de velocidad depende también de la temperatura y la forma matemática de representarla es a través de la llamada ley de Arrhenius.

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

donde:

$k$  = constante de velocidad

$k_0$  = factor preexponencial

$E_a$  = energía de activación

$R$  = constante de los gases ideales

$T$  = Temperatura en grados K

De la ecuación de Arrhenius podemos observar que la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la barrera energética ( $E_a$ ) es inversamente exponencial.

El término  $k_0$  o factor preexponencial comprende el número de choques efectivos entre las moléculas de reactivo encontrando su origen en la teoría cinética de los gases. El término exponencial que incluye la energía de activación en la ecuación anterior es mayor que el término preexponencial ( $k_0$ ) siendo por tanto generalmente el factor determinante de la velocidad de una reacción química. En la figura anterior se observa que los productos se encuentran en un nivel energético menor que los reactivos, lo que significa que durante la reacción se ha producido un desprendimiento de energía (generalmente en forma de calor). La reacción en cuestión se denomina entonces exotérmica. Si se hubiera producido el fenómeno inverso la reacción sería endotérmica.

W. Ostwald fue el primero en señalar que la presencia de un catalizador en el sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de la transformación. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción.

La catálisis es una rama de la cinética química que estudia el efecto acelerador y/o orientador de una sustancia química (catalizador) en un medio de reacción. La catálisis es el fenómeno en el cual una o varias sustancias incrementan la velocidad de reacción química sin aparecer en coeficientes estequiométricos de la misma. La catálisis es esencialmente un fenómeno químico. La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química.

Por su propia naturaleza la catálisis está íntimamente relacionada con múltiples aspectos de las llamadas ciencias básicas, por ejemplo, en fisicoquímica es vital en el estudio de la energía de superficies y los mecanismos de adsorción, la teoría de velocidades de reacciones químicas, el estudio de energías de activación y las múltiples técnicas espectroscópicas disponibles para la observación de fenómenos físico-químicos, como son la espectroscopía en el ultravioleta, en el infrarrojo, resonancia paramagnética del electrón y resonancia magnética nuclear. En sus aspectos más físicos la catálisis está íntimamente relacionada con varias ramas de la física del estado sólido. El estudio de la estructura de superficies sólidas se puede hacer mediante rayos X y microscopía electrónica. También es importante el uso de las propiedades eléctricas y ópticas de un sólido para correlacionar las características del sólido, por ejemplo, metal, aislante o semiconductor, con sus propiedades como agente catalizador en procesos como hidrogenación, oxidación, polimerización, etc. [24]

En función del medio reaccionante y del catalizador, la catálisis se divide en tres tipos: homogénea, heterogénea y enzimática. Entre ellas, la más utilizada en los procesos industriales es la catálisis heterogénea.

#### - **Catálisis enzimática.**

Recibe su nombre del catalizador, que es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide liofílico. Dada la

naturaleza particular del catalizador, la catálisis enzimática no pertenece clara y definitivamente al dominio de la catálisis homogénea. Está caracterizada por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas.

Se puede afirmar con base, que sin la catálisis enzimática no sería posible la vida. Es suficiente decir que el proceso base de la actividad vital, la asimilación del  $\text{CO}_2$  por la clorofila de las plantas es un proceso fotoquímico y catalítico. La transformación por las células, de albúminas, grasas carbohidratos así como la síntesis de otras moléculas son catalíticas. La formación de las cadenas de RNA, que es la base del código genético depende de la presencia de ciertas enzimas.

#### - **Catálisis homogénea.**

Donde todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil para poder aislar las especies intermedias.

Las características más importantes en una reacción en fase homogénea son:

1. El efecto del catalizador es puramente cinético. No hace posible una reacción termodinámicamente prohibida, pero puede acelerar enormemente una reacción permitida, al proveer un camino de baja energía de activación.
2. El sitio catalítico microscópico opera de una manera cíclica, a través de una serie de reacciones que se repiten cada vez que se transforma una molécula de substrato.

3. La especie catalítica activa no es necesariamente el mismo compuesto que se añade a la mezcla de reacción como catalizador. Pueden suceder muchas reacciones del llamado catalizador. A menudo, las reacciones precatalíticas dan lugar a un periodo de inducción antes de que comience la catálisis [24].

- **Catálisis heterogénea.**

En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

En la catálisis heterogénea, el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Como la reacción química se pasa en dos dimensiones, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente. La catálisis heterogénea está limitada al estudio de reacciones provocadas en las moléculas por el campo de fuerza del sólido y se limita a algunos angstroms. Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos silicatos, fosfatos) con alta energía reticular.

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, pueden ser descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

La *fase activa*, como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto

de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, o puede ser muy sensible a la temperatura, por lo cual se requiere de un *soporte* para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El *soporte* es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada.

Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy altos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo en altas temperaturas.

El *promotor* es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: *texturales* los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y *electrónicos*, los que aumentan la actividad.

Los catalizadores óxidos pueden ser clasificados en dos tipos: por estructura o por su enlace con el oxígeno. Aquellos que son de estructura iónica en los cuales los átomos de oxígeno son fácilmente transferidos, la sustancia puede ser un buen catalizador de oxidación parcial; en general la movilidad de los átomos de oxígeno provoca que se formen óxidos no estequiométricos.

Los óxidos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) son muy buenos catalizadores de oxidación debido a que fácilmente interaccionan con el oxígeno en su superficie. [25]

Existe una clase especial de óxidos como la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) los cuales no interaccionan mucho con el oxígeno y son, por lo tanto, malos

catalizadores de oxidación [26]. Sin embargo, estos óxidos interactúan fácilmente con el agua y son muy buenos catalizadores de deshidratación.

Observamos entonces que existe cierta compatibilidad entre catalizador, reactivos y productos. Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido. Este requerimiento nos lleva al concepto de *adsorción*.

La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor.

La quimisorción ocurre cuando un enlace químico, definido en este caso como un intercambio de electrones, se forma. El grado de intercambio y lo simétrico que sea dependen de los materiales involucrados. La quimisorción es particularmente importante en la catálisis heterogénea. La adsorción del reactante por la superficie del catalizador crea un enlace químico, alterando la densidad electrónica alrededor de la molécula reactante y permitiendo reacciones que normalmente no se producirían en otras circunstancias.

Algunas de las características de la quimisorción son:

1. Hay especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
2. Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.

3. Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor.
4. La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación). Proceso activado no espontáneo.

## **1.2 Catálisis con oro.**

El oro, como un metal, ha fascinado a la humanidad desde el inicio de la civilización, como elemento es un componente de algunos de las más bellas piezas de arte jamás producidas. Una razón para esta fascinación radica en sus cualidades por ser un material bello y brillante, así como por ser inmutable, por ejemplo no se corroe bajo condiciones normales y mantiene su belleza por mucho tiempo. Por muchos años el oro ha sido considerado químicamente inerte y poco interesante [57].

No obstante referencias ocasionales en la vieja literatura de la habilidad del oro para catalizar ciertas reacciones, este metal tenía hasta hace algunos años la reputación de ser uno de los menos usados catalíticamente. Los recientes descubrimientos de que algunos de los catalizadores de oro soportados pueden afectar la oxidación del monóxido de carbono por debajo de la temperatura ambiente tiene enfocada la atención de muchos científicos y tecnólogos sobre la habilidad del metal en ese aspecto [58].

Hasta hace algunos años el oro había sido considerado como un metal poco reactivo, por lo que sus aplicaciones en catálisis habían sido muy escasas [1-7]. Luego del descubrimiento a finales del los 80's que el oro depositado sobre un óxido metálico, preferentemente sobre un óxido de la primera serie de transición (por ejemplo  $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), en forma de partículas muy pequeñas ( $< 5$  nm) podía ser un catalizador muy activo en oxidación de CO a bajas temperaturas (temperatura ambiente e inferiores, 200 K) [1-7], ha habido en la literatura especializada un enorme interés por estudiar este tipo de materiales, lo que se



refleja en un aumento exponencial, en los últimos años, del número de publicaciones internacionales relacionadas con el oro nanométrico soportado. La deposito-precipitación y la coprecipitación son mejores métodos que la impregnación y proporcionan el contacto deseado entre el soporte y el metal [58]. Dichas publicaciones han reportado, que el oro en forma nanométrica, además de ser activo en la reacción de oxidación de CO [1-7], puede catalizar otras muchas reacciones destacando varias reacciones relacionadas con el abatimiento de la contaminación del aire como la reducción de N<sub>2</sub>O y de NO<sub>x</sub>, la descomposición de ozono y la oxidación completa de hidrocarburos [1-7].

### **1.3 Métodos de preparación.**

Es deseable comenzar con algunas observaciones generales del uso de términos para describir los métodos de preparación, pues en algunas ocasiones su uso es inadecuado. Los métodos se dividen en dos clases: (i) en donde el soporte y el precursor del oro se forman al mismo tiempo y (ii) en el que el precursor de oro se aplica al soporte.

Dentro de la segunda clase se encuentran los métodos siguientes:

En la impregnación, los poros del soporte se llenan de una solución del precursor del oro. Donde apenas se utiliza el volumen necesario, el método es impregnación incipiente, pero algunas veces se utiliza un exceso de la solución del precursor y el solvente se remueve por evaporación, de modo que la solución concentrada finalmente resida en los poros. En estos métodos, la dispersión del metal obtenida en última instancia depende críticamente de las condiciones de secado [59].

Los óxidos sólidos en suspensión acuosa están generalmente cargados eléctricamente como se puede observar más directamente en experimentos de electroforesis, la carga se atribuye aparentemente a uno de dos mecanismos [5-7,

36, 56, 81, 87, 129]: (a) una disociación anfotérica en la superficie de los grupos MOH; y (b) absorción de metales hidroxocomplejos derivados de productos de hidrólisis del material disuelto del sólido, por ejemplo, para una disociación anfotérica de  $M^{2+}(OH)_2$  (acuoso).

Ambos mecanismos explican cualitativamente la dependencia del pH de la superficie cargada y la existencia de un pH resultante en una carga neta cero, llamada el punto isoeléctrico PIE o punto de carga cero ZPC. El término punto isoeléctrico es ampliamente usado para representar el pH al cual la superficie de un óxido sólido inmerso tiene carga neta cero y el pH resultante en concentraciones equivalentes (eléctricamente) de complejos positivos y negativos.

El término PIES ha sido usado cuando se refiere a los sólidos y PIE cuando se refiere a especies disueltas. Los PIES y el ZPC son iguales por definición.

En la adsorción iónica, las especies catiónicas del oro son adsorbidas a través de una interacción electrostática sobre la superficie de los grupos  $O^-$  del soporte cuando el pH de la solución es más alta que el punto de carga cero (PZC), o bien, los precursores aniónicos de oro son adsorbidos en la superficie de los grupos  $OH_3^+$  cuando el pH de la solución está por debajo del PZC del soporte. Los hidroxilos sobre la superficie de un óxido pueden ser protonados o deprotonados dependiendo del pH de la solución, y el valor del pH para el cual la carga eléctrica total de la superficie es cero es el PZC [26].

El término depósito —precipitación (DP) se emplea a menudo en la preparación de los catalizadores de oro. Estrictamente hablando, esto implica un proceso por el que el hidróxido o el óxido hidratado se depositan sobre la superficie del soporte, lo que resulta en un aumento gradual del pH de la solución en la cual el soporte es suspendido. El precipitado puede ser nucleado por la superficie del soporte, y cuando se realiza correctamente, toda la fase activa se une al soporte. Este

procedimiento fue desarrollado originalmente por Geus y colaboradores [60, 61] para la elaboración de catalizadores soportados en níquel y cobre.

El tamaño de las partículas de oro es un parámetro muy importante en la obtención de catalizadores activos [9, 14, 62, 63]. Para la mayoría de las reacciones, solamente los catalizadores con pequeñas partículas de oro (5 nm) muestran una alta actividad [2, 8]; esto es especialmente cierto para la oxidación del monóxido de carbono [41, 64, 65]. El método de preparación tiene una fuerte influencia sobre el tamaño de la partícula [8, 38, 65].

Los precursores usados en la preparación de catalizadores de oro soportados son sales o complejos donde el oro usualmente se encuentra en estado de oxidación 3+; algunos de ellos se encuentran en estado de oxidación 1+, el cual es mas inestable. El precursor de Au<sup>III</sup> mas utilizado es el ácido cloro áurico (HAuCl<sub>4</sub>\*3H<sub>2</sub>O) el cual se encuentra comercialmente como un sólido naranja; en solución acuosa es un ácido fuerte capaz de disolver alumina y magnesia. La especiación de los iones de oro depende fuertemente de la concentración, el pH y la temperatura de la solución. El cloruro de oro (AuCl<sub>3</sub>) es usado ocasionalmente [26].

Para la mayoría de los métodos de preparación el oro se encuentra en estado de oxidación 3+ después del secado, pero es fácilmente reducido al estado de oxidación cero por tratamiento térmico el cual puede ser realizado por cualquier gas. Las formas oxidadas del oro son muy inestables en aire, ya que el óxido áurico (Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es formado endotérmicamente. Los tratamientos térmicos generalmente son realizados con aire, pero es importante que el metal sea formado bajo condiciones controladas pues variables como la naturaleza del gas, la velocidad de flujo la velocidad de calentamiento y la temperatura final influyen el tamaño de partícula. El método de preparación, el tratamiento térmico y la naturaleza del soporte óxido pueden afectar la morfología de las partículas. Los precursores de los catalizadores de oro no son fácilmente

manejables pues son muy sensibles a las condiciones ambientales (luz y aire) [26].

A continuación se da una descripción de los métodos de preparación mas utilizados:

- **Impregnación Incipiente (ImpN)**

El primer catalizador de oro soportado fue preparado por impregnación (IMP) [8, 66] que es el método más simple y puede ser usado con cualquier soporte. Los precursores mas utilizados fueron el ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) [66-70] y el cloruro de oro ( $\text{AuCl}_3$ ) [71]; el complejo de etilendiamina ( $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ ) [69, 72] también ha sido utilizado. La sílica, alúmina y magnesia fueron los primeros soporte óxidos utilizados pero también se prepararon catalizadores con titanía y óxido férrico. Muchas de estas preparaciones dieron después del tratamiento térmico partículas grandes de oro (10-35 nm) para bajos depósitos de oro (1-2% wt) y catalizadores con poca actividad.

Las partículas grandes pueden deberse a que la presencia de ión cloruro promueve la movilidad y aglomeración de las especies de oro durante el tratamiento térmico [2, 73, 74]. Además es sabido que actúa como veneno para muchas reacciones catalíticas. Sigue presente en el soporte incluso después de la calcinación a 600 °C [75], pero la reducción con hidrógeno muestra que es removido como HCl [2]. Un tratamiento con vapor puede ser más efectivo. Sin embargo, el  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  preparado por impregnación y reducido con hidrógeno sigue mostrando partículas de oro grandes (10-30 nm) [28].

Muchos de los iones  $\text{AuCl}_4^-$  (o especies derivadas) interactúan con la titanía durante la impregnación incipiente al pH natural de la solución (<1), pero no todo es removido con los lavados con agua (con una carga remanente de oro de 0.6-0.9 % wt) [22]. Después de la calcinación el tamaño principal de la partícula fue

mucho menor (3 nm) que para una muestra no lavada (>10 nm). Esto no es sin embargo un método práctico por obtener partículas de oro bien dispersas, pues se necesita recuperar y reutilizar el oro perdido en los lavados.

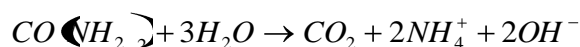
- **Coprecipitación (COPPT)**

Pequeñas partículas de oro soportados sobre varios óxidos tales como  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , fueron obtenidos primero por coprecipitación en 1987 [1, 27, 38]. Esto fue realizado adicionando carbonato de sodio a una solución acuosa que contenía  $\text{HAuCl}_4$  y el nitrato del metal que llevaría a la producción del soporte. El coprecipitado fue lavado, secado, y calcinado en aire; el método dio una alta dispersión de oro. Este es un método de un solo paso, y fácil de realizar. Sin embargo, muchas de las partículas de oro pueden ser integradas a la fase másica del soporte [76].

- **Depósito-precipitación con urea (DPU).**

El método es comúnmente referido como depósito-precipitación (DP) pues el hidróxido metálico se supone que precipita sobre el óxido metálico. Esto ha sido muy utilizado para preparar catalizadores de oro sobre soportes óxidos dando tamaños de partículas pequeñas.

La urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) actúa como una base retardante ya que no hay reacción cuando es disuelto en una suspensión del soporte en la solución acuosa de la sal metálica a temperatura ambiente; la hidrólisis solo ocurre cuando es calentado alrededor de 60 °C de acuerdo a la siguiente ecuación [26]:



donde hay una gradual y homogénea liberación de los iones hidroxilo y un incremento en el pH de la solución.

En un primer intento de preparar catalizadores de oro soportados de esta manera [31, 77], el  $\text{HAuCl}_4$  fue agregado a una suspensión del soporte en solución con urea calentado a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , después se calcinó a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , se obtuvieron partículas de oro grandes sobre titania, sílica y alúmina.

En un estudio más extenso [21, 22] se encontró que partículas de oro mas pequeñas se pueden obtener sobre titanio, aluminio y ceria, manteniéndolo a un tiempo de reacción (como mínimo 4h) a  $80^\circ\text{C}$  mayor. Sin embargo, se encontró que todo el oro en solución (8% wt) fue depositado sobre los soportes dentro de la primera hora, mientras que el pH de la suspensión se mantuvo ácido (pH  $\sim 3$ ). Después de eso las muestras “maduran”, mientras que el pH continua incrementándose, hasta alcanzar después de 4 h un pH de 7. Después de un cuidadoso lavado con agua, se seca a vacío a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  y se calcina con aire a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , las partículas de oro encontradas disminuyen su tamaño conforme el tiempo del DP se incrementa.

La fase de oro que se precipita sobre el soporte es de color anaranjado, y su composición química es  $\text{AuN}_{2.2}\text{O}_{1.2}\text{C}_{0.9}\text{H}_{4.2}\text{Cl}_{0.1}$ . La naturaleza amorfa del precipitado no es muy clara aún pero uno puede observar que la proporción de N:O:C:H<sub>2</sub> está cerca de la urea (2:1:1:4). Lo que se propone es que se presenta una reacción entre el complejo aniónico de hidroxloruros de oro(III) y los productos de la hidrólisis de la urea puesto que no se presenta un precipitado mientras la suspensión no se calienta, según lo observado en un estudio de espectroscopía de Raman [21]. Por lo tanto fue propuesto que el depósito comienza cuando la especie aniónica hidroxloro-oro (III) presente en la solución a un pH entre  $\sim 2$  (pH inicial) y  $\sim 3$  (pH de precipitación) comienza a interactuar con la carga positiva de la superficie del óxido. Estos actúan como sitios de nucleación para la precipitación del compuesto anaranjado. Esta interpretación es consistente cuando se hace para un soporte de sílica, el cual tiene un PZC  $\sim 2$  no todo el oro se deposita y las partículas de oro son grandes. El hecho de que el tamaño de partícula de oro disminuya con el tiempo tomado para DP fueron atribuidas a un

fenómeno de precipitación, por ejemplo, de redispersión de la fase de oro soportada [21].

El método del DPU es aplicable a los mismos soportes que para el DP en un pH fijo. También conduce a pequeñas partículas de oro, pero con un tiempo más largo de preparación (por lo menos ~4 h en vez de 1 h). Sin embargo, tiene la ventaja que todo el oro en la solución se deposita sobre el soporte; por lo tanto no hay pérdida de oro en la solución, y la carga puede ser fácilmente controlada *a priori*. Con este método, es fácil preparar un sistema de muestras con la misma carga de oro pero diversos tamaños de partícula, variando sistemáticamente el tiempo [26].

Además de los soportes de titania, alúmina y ceria, el método de DPU se han aplicado a otros soportes. Las partículas de oro soportadas en el óxido férrico son relativamente pequeñas (3 —7nm) después del tratamiento térmico [78]. Otros estudios reportan el uso del método de DPU para el depósito de oro sobre otros soportes (MgO, CaO, SrO<sub>2</sub> y BaO) [79]. Después de la calcinación a 400 °C, se obtienen partículas de oro de tamaño moderado sobre magnesia (8nm) y sobre el óxido de calcio (6nm). En todos los casos todo el oro en solución se deposita sobre el soporte.

- **Adsorción catiónica.**

Solo el catión de Au<sup>III</sup> bis-etilendiamina (ó 1,2-diminoetano), [Au(en)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>, ha sido usado para preparar catalizadores de oro por intercambio catiónico de zeolitas, o adsorción catiónica sobre soportes óxidos, la síntesis del complejo es fácil [80].

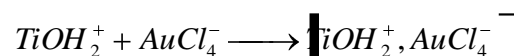
Este intercambio catiónico ha sido usado para el deposito de oro sobre soportes óxidos por adsorción catiónica, el PCZ del óxido debe de ser inferior al pH de la solución del precursor, para así poder tener una superficie cargada negativamente, todas las preparaciones se tienen que realizar a temperatura ambiente, debido a que el catión se descompone por arriba de los 60 °C. Au/TiO<sub>2</sub>

preparado a 25 °C y un pH de 9, dio partículas de oro de 2.5 nm después de la calcinación a 300 °C [21], pero el contenido de oro (1% wt.) era menor del valor esperado de 3% wt calculado sobre la base de toda la superficie de hidroxilos, tres de estos interactúan con un catión trivalente.

Pequeñas partículas de Au/SiO<sub>2</sub> (1.5-2.8 nm) han sido preparadas por este método [23], siendo uno de los pocos métodos en fase líquida que permiten el depósito de nanopartículas (<5nm) sobre SiO<sub>2</sub> [23].

- **Adsorción aniónica**

Como el HAuCl<sub>4</sub> da complejos aniónicos en solución acuosa, la adsorción aniónica es en principio posible ya que el pH de la solución es más bajo que el punto de la carga cero del soporte; la superficie del soporte está entonces positivamente cargada. Este método fue estudiado para la preparación de Au/TiO<sub>2</sub> en un pH fijo 2, bajo varias condiciones del tiempo y temperatura 23 °C y 80 °C [22], el equilibrio fue alcanzado rápidamente (< 15 min), pero el oro depositado nunca excedió el 1.5 % peso, que corresponde a cerca de 20% de la cantidad del oro en la solución; los valores de  $d_{Au}$  se encontraban siempre entre 4 y 6 nm. Bajo estas condiciones, las especies principales en solución a 23 °C y 80 °C son AuCl<sub>3</sub>(OH)<sup>-</sup> y AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, y éstas interactúan electrostáticamente con la superficie de la titania (PZC ~6) [26]. Por otra parte, si uno refiere a los resultados de la impregnación seguidos por el lavado con agua, en donde el AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> es la especie principal de oro en la solución de impregnación a pH < 1, después del lavado con agua, todavía se encuentran restos de oro, así que la interacción electrostática también está ocurriendo con este método de preparación:





## **Retiro de cloruros cuando se usa cloruros de oro como precursor.**

La mayoría de los métodos descritos hasta ahora implican el uso de  $\text{HAuCl}_4$  como precursor, pero la presencia del cloruro es perjudicial para obtener tamaño de partícula de oro pequeñas y buena actividad catalítica. En DP se realiza generalmente a un pH alto, entonces la mayoría de los enlaces Au-Cl están hidrolizados, y el lavado cuidadoso con agua al final de la preparación quita el cloruro restante. Para impregnación y absorción aniónica, se utilizan pH más bajos, de modo que el complejo todavía contiene al cloruro que se encuentra en la esfera de coordinación del oro; esto da lugar a la sinterización para formar partículas algo grandes de oro durante la calcinación [81].

Sin embargo, hay métodos más eficaces para quitar cloruros después del depósito de oro. Dos grupos [81, 82, 83] han reportado que después de la preparación de  $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$  usando absorción aniónica, lavándose con una solución de amoníaco resultará en la eliminación de los cloruros. Después de la calcinación fueron obtenidas partículas mucho más pequeñas del oro (4 nm) que después del lavado con agua (10 —20 nm), y ningún cambio importante fue observado en el oro depositado (1.5 en vez de 2 % peso). De acuerdo con estos resultados, otro grupo de catalizadores fue lavado recientemente con una solución de amoníaco justo después de la impregnación de varios soportes (sílica, alúmina y titanía) con  $\text{HAuCl}_4$  [84]. Asombrosamente, el oro no fue eliminado y pequeñas partículas de oro (~3 nm) se obtuvieron después de la calcinación 300 °C y al parecer en muchos tipos de soportes incluyendo la sílica. Otro grupo ha propuesto un tratamiento bajo gas de amonio seguido de un lavado con agua para quitar el cloruro después de la impregnación y se logró obtener pequeñas partículas de oro sobre titanía [85].

## 1.4 Reacción de oxidación de CO.

El descubrimiento en 1987 de Masatake Haruta y asociados [1, 39] de que partículas muy pequeñas de oro (<5 nm) soportados en diversos óxidos favorecen la reacción de oxidación del monóxido de carbono incluso debajo de temperatura ambiente [1, 39], ocasionó el gran interés en el oro como catalizador que ocurrió posteriormente. El oro es más activo que los metales nobles de los grupos 8-10 [40].

Para una reacción tan simple, el mecanismo propuesto es extraordinariamente difícil. Al parecer, varios tipos de mecanismos son posibles, dependiendo de la manera y del grado de la implicación del soporte. La reacción podría ocurrir en la interfase entre la partícula de oro metálico y el soporte, o posiblemente entre el monóxido de carbono adsorbido sobre la partícula de oro y el di-oxígeno activado por el soporte. Alternativamente, la reacción podría ocurrir en partículas del oro solamente, eso es cualquiera de las partículas metálicas de oro, o las partículas que contienen grupos de  $\text{Au}^0$  y sitios  $\text{Au}^1\text{-OH}$  o  $\text{Au}^{\text{III}}$ .

La actividad de un catalizador del oro soportado para la oxidación del monóxido de carbono depende principalmente de tres características: (i) tamaño de partícula del oro, (ii) naturaleza química del soporte y (iii) su estructura física. Haciendo esta generalización, se asume que otros factores tales como la presencia del ión cloruro o de otros compuestos, y del vapor de agua son de poca importancia aunque pueden tener influencia. El tamaño de partícula, y en algunos casos la naturaleza física y química del soporte, es determinante para la elección del método de preparación, incluyendo cualquier tratamiento previo antes de que se mida la actividad.

## - **Mecanismos de la oxidación del monóxido de carbono.**

En principio debemos estar listos para aceptar que no hay un único mecanismo para esta reacción; en particular el mecanismo se puede diferenciar a partir de un tipo de catalizador a otro, esos diversos mecanismos pueden funcionar al mismo tiempo en un catalizador dado, y por consiguiente un mecanismo en particular puede ser predominante bajo un sistema dado de condiciones de reacción, temperatura, nivel de humedad, y probablemente presiones parciales. En algunos sistemas, como por ejemplo, Au/TiO<sub>2</sub>, se observa que debajo ~ -53 °C, la conversión es muy baja, la energía de activación es casi cero; cuando la temperatura se incrementa, se lleva a cabo otro proceso que tiene una energía de activación mucho más alta, y la reacción procede por un mecanismo diferente.

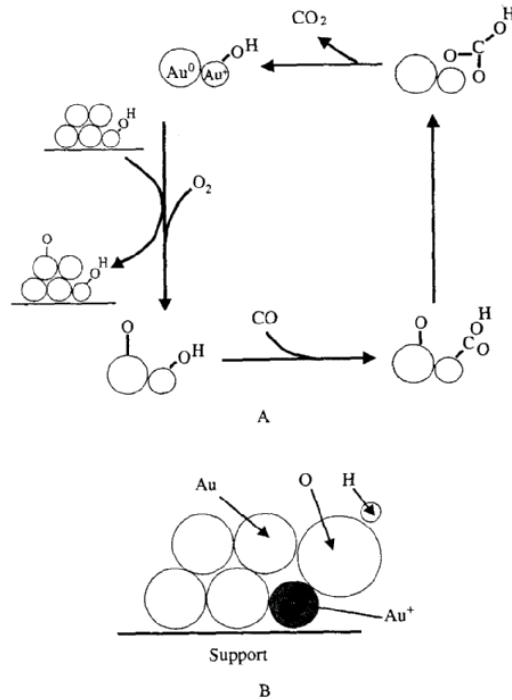
Podemos distinguir cuatro tipos principales de mecanismos: [1] la reacción se produce solamente sobre la partícula metálica de oro, [39] el mecanismo requiere de la disponibilidad simultánea del oro metálico y de la especie catiónica del oro, [40] el mecanismo implica la colaboración entre el metal y el soporte, con la ayuda posible de la especie catiónica y [42] el mecanismo procede solamente vía especie catiónica en los soportes.

## - **Mecanismos en la partícula de oro solamente**

Los mecanismos para la oxidación del monóxido de carbono que se han propuesto y que implican solamente el componente del oro deben ser menos complicados que aquellos en donde el soporte también está implicado, y de hecho lo son. La coadsorción del monóxido y del oxígeno sobre cúmulos aniónicos de oro de tamaño-seleccionados (de Au<sub>2</sub><sup>-</sup> a Au<sub>20</sub><sup>-</sup>) preparados por vaporización láser, demostró que la reacción ocurre sobre dichos cúmulos de oro, [86, 87] y procede con una coadsorción que es cooperativa y no competitiva. Un producto intermedio metastable fue aislado en 100K y asignado a la estructura Au<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup> (peroxiformado de carbonato), [87] lo que indica que este complejo puede representar un paso

dominante en la oxidación catalítica del monóxido de carbono. Los resultados de DFT sobre pequeñas partículas no soportadas [88, 89] concuerdan en la coadsorción de los reactivos sin la disociación del oxígeno, esta reacción se llevará a cabo por el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Un artículo [88] usando  $Au_{10}$  una partícula rígida neutral, sugiere dos posibles rutas, la mencionada anteriormente y la otra que involucraria la disociación del oxígeno. Partículas neutras  $Au_{13}$  y  $Au_{55}$  tanto de forma icosaédricas como cubo-octaédricas han sido estudiadas por DFT [90], en éste estudio la molécula de monóxido de carbono se adsorbe inicialmente en átomos de oro polarizados positivamente, con una molécula de oxígeno en un átomo vecino polarizado negativamente. Esta idea tiene alguna semejanza con el concepto de coadsorción cooperativa.

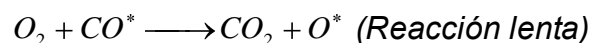
En el caso de soportes de óxidos cerámicos ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $MgO$ ) se espera poca contribución del óxido, [5] y el tipo de mecanismo descrito arriba puede ser aplicado. Se ha pensado que puede ocurrir otro mecanismo propuesto para  $Au/Al_2O_3$  como se muestra en la Figura 1.2 (A) [3, 73, 91], pero requiere un catión  $Au^+$  en la esquina de la partícula, incluyendo un grupo OH- Figura 1.2 (B). Posteriormente una molécula de oxígeno se adsorbe disociativamente en los defectos de los átomos de oro metálico. Después una molécula de monóxido de carbono llega y reacciona vía un ión hidroxycarbonil como se muestra, liberando dióxido de carbono y restaurando el centro inicial. El mismo intermediario ha sido también propuesto para la reacción sobre  $Au/Fe_2O_3$  conteniendo tanto  $Au^0$  como  $Au^{III}$  [92]. La existencia de la entidad de  $Au^I OH$  en la interfase oro-alumina ha sido deducida por observaciones en la desactivación de los catalizadores.



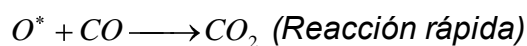
**Figura 1.2 (A) Mecanismo y (B) modelo de unión de Au<sup>0</sup> y Au<sup>+</sup>-OH**

La dificultad principal con los mecanismos que involucran solamente el metal es encontrar una manera plausible de activar las moléculas de oxígeno. La formación del ión O<sub>2</sub><sup>-</sup>, en la cual los enlaces O-O son considerablemente débiles, aparece posiblemente sobre partículas pequeñas [93, 94] y sugiere que la adsorción del oxígeno y del monóxido de carbono es mutuamente de apoyo y abre una posible ruta para el mecanismo solamente en el metal.

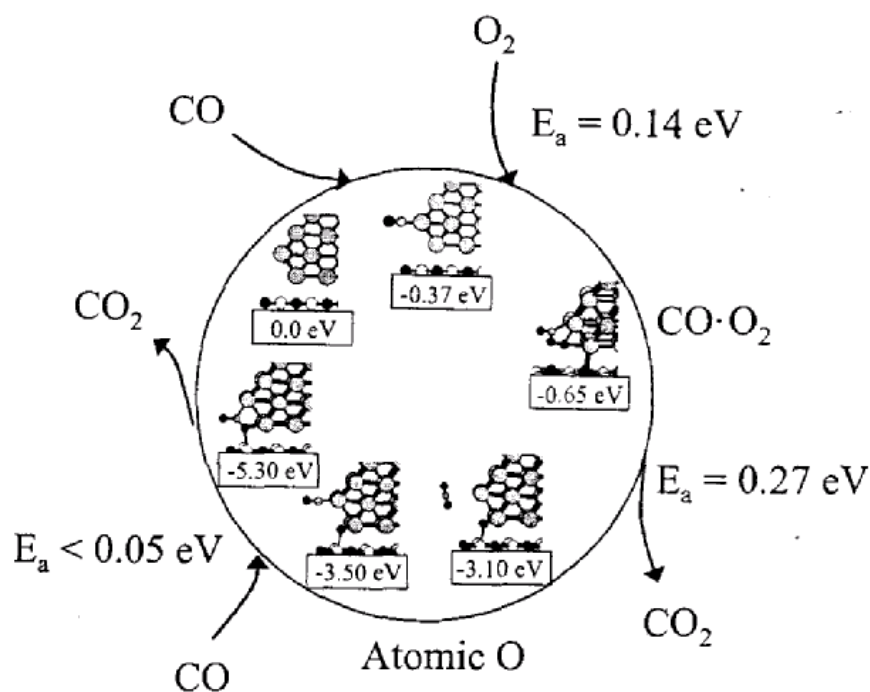
Los sistemas de Au/MgO y Au/Mg(OH)<sub>2</sub> han recibido considerable atención experimental, ambos con catalizadores "reales" y "modelo" [95-98] y cálculos teóricos [99-103]. Cálculos de DFT sobre partículas de Au<sub>12</sub> y Au<sub>34</sub> y las superficies de Au(211) y (221) conducen a un mecanismo propuesto del tipo Eley-Rideal [99], en el cual el oxígeno gaseoso reacciona con el monóxido adsorbido en el oro, a través de la formación de un complejo metaestable O-O-CO:



el átomo extra de oxígeno adsorbido en el oro reacciona rápidamente con una segunda molécula de CO:



El mecanismo para la reacción en la interfase del metal-soporte en Au/MgO también ha sido propuesto (Figura 1.3) [100, 101], tres átomos de oro y un ión de Mg se combinan para formar un intermediario metaestable O-O-CO.



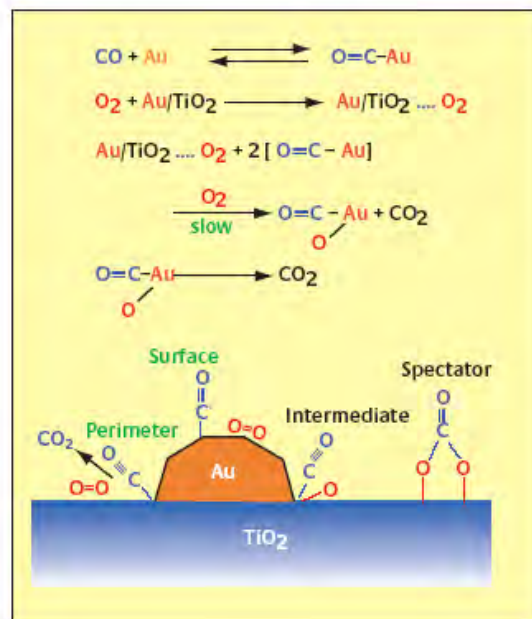
**Figura 1.3 Ciclo catalítico para la oxidación de monóxido de carbono para la interfase Au/MgO.**

Los sitios de oro aniónico formados por transferencia de electrones desde el soporte han sido mencionados en el caso de Au/MgO [37, 97] y una correlación entre la concentración y los centros F en la magnesia formados por calentamiento en una película ultrafina de MgO/Mo (100) a altas temperaturas, con la actividad del Au/MgO también se ha incrementado. Un mecanismo "solo metálico" también ha sido sugerido para un catalizador modelado de Au/TiO<sub>2</sub> (110). Una actividad máxima se encontró para una capa de espesor de dos átomos de oro [104, 105].

La reacción con catalizadores de oro soportados en óxidos cerámicos muestran particular sensibilidad a la presencia de agua en la alimentación; este efecto benéfico implica un papel para cualquier grupo hidroxil sobre el soporte, cerca de las partículas de oro, o fijado a iones de Au<sup>+</sup> sobre el borde. El papel del agua como promotor de la quimisorción de los reactivos sobre partículas de oro en Au/MgO (100) ha sido anticipado por cálculos DFT.

### **-Mecanismos que involucran al soporte**

Ahora es el turno de considerar los mecanismos que han sido propuestos para la reacción sobre el catalizador donde el soporte se le asigna un papel activo. La presencia del soporte provee una ruta de escape al problema de la quimisorción de oxígeno, y los mecanismos discutidos tienen el rasgo común de que el oxígeno es activado en muchas maneras por el soporte, mientras el monóxido de carbono es quimisorbido sobre partículas metálicas de oro, éste concepto enfoca su atención en la periferia de la partícula, donde los dos reactantes adsorbidos se pueden encontrar; por ejemplo, sobre una reacción en la interfase oro-soporte. Varios grupos consideran que las partículas de oro son totalmente metálicas [5, 28, 40, 41, 106, 107, 108] (Figura 1.4) mientras otros proponen que los cationes de oro se encuentran también presentes, por ejemplo, la reacción entre el monóxido de carbono adsorbido y una molécula de oxígeno, asumiendo ser una velocidad determinante, y la suposición (si se considera como tal) que la reacción con el átomo de oxígeno residual será rápida.



**Figura 1.4 Mecanismo propuesto por Haruta.**

Las maneras en que el soporte activa la molécula de oxígeno algunas veces no se especifica. Un cuidadoso análisis cinético en la reacción de Au/TiO<sub>2</sub> muestra que solo en el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood se involucra una adsorción no competitiva de los reactantes donde se observa la dependencia de la velocidad con sus presiones [71], estos dos diferentes pero cercanos sitios adyacentes en el borde de la partícula puede ser involucrados, y la importancia de esta región del borde es lo más destacado por la superioridad de soportes y métodos de preparación que dan partículas que se maximizan a lo largo de la región interfacial, para formar pequeñas partículas de forma hemisférica.

Se ha propuesto un mecanismo más específico para la activación del oxígeno. Los soportes en cuestión son todos hasta cierto punto reducibles, y se presume que existen vacancias de oxígeno en su superficie, cualquiera de los resultados de desorción térmica o de reducción de monóxido de carbono se vierten sobre el metal [109]. Tales vacancias pueden ser más comunes cerca de las partículas de oro que en cualquier otro lugar. Las moléculas de oxígeno pueden adsorberse en estas vacancias como O<sub>2</sub><sup>-</sup> el cual ha sido identificado por EPR [5, 110, 111] y

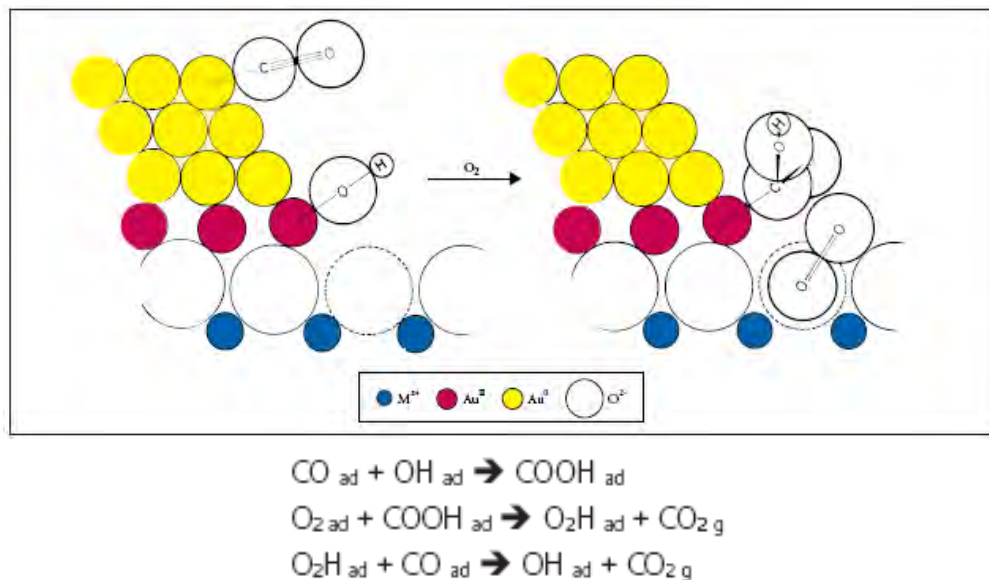


entonces, y si no se encuentra cerca de un sitio de oro, puede migrar hacia él [112]; y esto significa que la distancia que atraviesa es menor conforme el tamaño de la partícula disminuye para cargas de oro dadas, y por lo tanto el número de las especies activadas de oxígeno cerca de las partículas de oro puede incrementarse. El ión superóxido  $O_2^-$  puede disociarse en el borde de las partículas antes de reaccionar [5]. No hay evidencia de experimentos con [41]  $O_2$  en los que los iones óxidos puedan reaccionar con el monóxido de carbono sobre  $Au/TiO_2$  [5, 110, 113-116].

El papel específico de las vacancias en la superficie aniónica es apoyado por la observación, frecuentemente hecha, como un caso común de desactivación de espectadores no reactivos de iones carbonato [2, 5, 40, 117-119] que bloquean esos sitios, evitando la adsorción de las moléculas de oxígeno. Los carbonatos son descompuestos con calentamiento con aire, y la actividad parcial no es completamente restaurada. La estabilidad del carbonato a baja temperatura, cuando la superficie de titania se satura con ellos [118, 120] ha llevado a la sugerencia de que la reacción entonces ocurre únicamente sobre el oro [2, 40, 121]. La toxicidad del ión cloruro puede ser comprendida por la ocupación de las vacancias aniónicas.

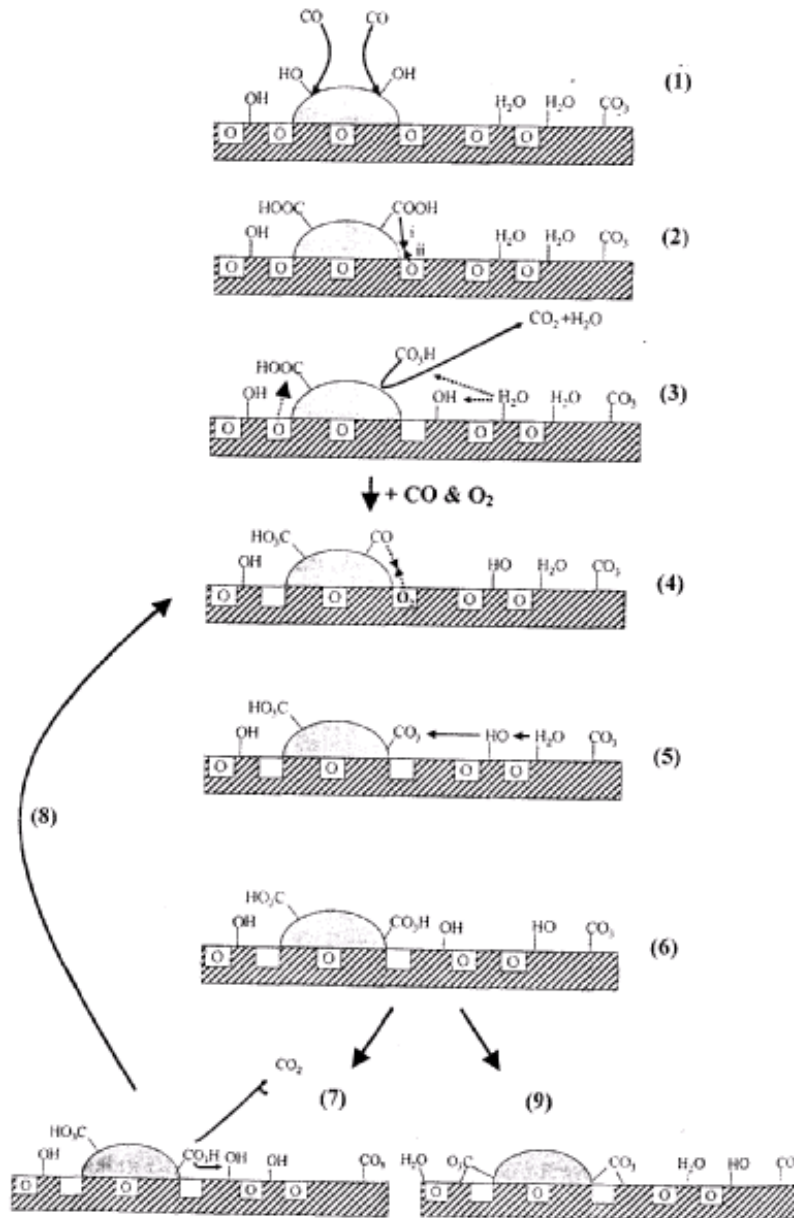
Un mecanismo adicional [42], atribuye importancia al oro catiónico en la interfase entre el metal y el soporte, apareciendo en el borde de la partícula (Figura 1.5). Vale la pena explicar como surge esta idea. Al mismo tiempo que se avanzaba, había mucha confusión en la literatura a cerca de la importancia sobre la necesidad de la calcinación en la preparación de catalizadores activos, una incertidumbre que sigue existiendo, esto se consideró como que podría ser entendido si las entidades del oro fueran responsables de la reacción a temperatura ambiente. Si dichas entidades empezaron como metal, pueden por lo tanto oxidarse, o si empezaron como un óxido pueden ser parcialmente reducidas. La localización más creíble para cualquier catión se pensó que fuera a la interfase, ya que en los metales soportados de los grupos 8-10 una capa de cationes

formando un "pegamento químico" pudiera ser la responsable de la estabilidad de pequeñas partículas. Tales especies, mostradas como iones  $\text{Au}^{3+}$  [4], pero también se podrían encontrar  $\text{Au}^+$ , podrían tener que soportar un anión, como el ión hidroxilo (Figura 6.10), y la reacción puede entonces proceder como se muestra, por oxidación de un ión hidroxycarbonil por  $\text{O}_2^-$  [26].



**Figura 1.5 Mecanismo propuesto por Bond y Thompson.**

Otros soportes son más fácilmente reducibles que la titania. Basado en un estudio (TAP), un mecanismo elaborado ha sido propuesto para la reacción sobre  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  [33] (Figura 1.6), esto aparece para emplear iones de la red del óxido adyacente a las partículas de oro, y los iones  $\text{O}_2^-$  ocupando las vacancias creadas por su uso, el producto es formado por descomposición de  $-\text{CO}_4\text{H}$ . Se hizo un uso extensivo de iones hidroxil sobre el oro y el soporte, así como de las moléculas de agua al final [26].



**Figura 1.6 Modelo esquemático de la oxidación de monóxido de carbono sobre Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (secado) propuesto por Makkee.**

Sobre la ceria, el oro no reducido parece tener un mayor papel en la reacción. La ceria puede proveer sitios para la formación de especies del tipo superóxido y peróxido [100], o actúa como un abastecedor de oxígeno para una reacción del tipo van Krevelen y Mars [97]. Ocasionalmente se sugiere que la reacción puede

llevarse a cabo sobre el soporte mismo modificado por los iones de oro, y formando un sólido del tipo  $Ce_{1-x}Au_xO_{2-\delta}$  [98].

Cuatro publicaciones en particular sostienen la idea de un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood [129, 138, 139, 152], donde las moléculas de oxígeno se adsorben en el borde de la partícula, los enlaces O-O son expandidos por la transferencia de un electrón del oro, iniciada por la presencia de cationes Ti y vacancias de oxígeno a la interfase. Otros cálculos [153, 154] indican la expansión de la red de la partícula del oro debido a una unión mal hecha con la red del soporte, como fue en realidad observado con Au/MgO (100) [155] y con Au/anatasa-TiO<sub>2</sub> (110) [156], esto se pensó por el incremento de la efectividad del oro en el efecto catalítico de la oxidación del monóxido de carbono. Por otro lado, varios estudio EXAFS (adsorción de rayos X) han mostrado que las partículas de oro soportadas exhiben una contracción de la distancia de la red oro-oro cuando el tamaño de partícula es inferior a 3 nm [25, 27, 29], es decir, en el rango de tamaño donde es más activo.

### **1.5 Efecto del soporte.**

En varios de los trabajos recientes de Haruta y colaboradores [27, 28, 29], encontraron que el principio de la actividad de los catalizadores de oro para la reacción de oxidación de CO puede variar ampliamente con la elección del soporte. Muchos investigadores atribuyen este efecto a las diferencias de la distribución del tamaño de partícula en los diferentes soportes (aunque el depósito del oro se mantenga constante) [30, 31]. Sin embargo, Grunwaldt y colaboradores, mostraron una gran diferencia en la actividad entre catalizadores soportados en zirconia y titania ( $Au/TiO_2 \gg Au/ZrO_2$ ) aun cuando los tamaños de partícula fueron idénticos [32]. Los autores creen que el soporte afecta la habilidad de las partículas de oro de activar (disociar) al oxígeno. Estos resultados fueron interpretados como diferencias entre soportes reducibles y no reducibles. Behm y colaboradores [5], encontraron que la actividad de los catalizadores de oro

soportados en óxidos metálicos “no reducibles” fue considerablemente menor que los soportes óxidos metálicos “reducibles”, como el Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/TiO<sub>2</sub> fueron poco más de 5 veces más activos que Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además el grupo de Behm reportó que la actividad de estos soportes inertes fue más sensible al tamaño de las partículas soportadas. Los autores atribuyen esta diferencia en la actividad a una posible diferencia en el mecanismo de adsorción del oxígeno. Más recientemente, la oxidación de CO por oro soportado sobre alúmina y titania ha sido comparado por Haruta y colaboradores [10] y solamente pequeñas diferencias en la actividad entre los catalizadores de oro fueron encontradas cuando se tuvo cuidado en asegurar que las partículas de oro estuvieron bien dispersadas.

Es casi imposible distinguir claramente entre los efectos físicos y catalíticos debido a que son intrínsecamente dependientes del tamaño de partícula por lo que éstos están condicionados por el contacto con el soporte, debido a que por lo menos en el contexto de catálisis de partículas pequeñas se emplea necesariamente el contacto con el soporte, y sus diversas aplicaciones dependen de sobre que estén soportados. Además, cuanto más pequeña es la partícula, mayor será la fracción de átomos directamente en contacto con el soporte y por lo tanto influenciado por él. Es por lo tanto virtualmente imposible dibujar una distinción clara entre los efectos intrínsecos del tamaño de partícula y éstos, eso es debido a las interacciones metal—soporte.

La estructura y la estabilidad de las partículas pequeñas de oro es una función de la naturaleza química y física del soporte en el que se depositan [33, 34, 36, 37], está claro que el grado de la influencia del soporte sobre una partícula metálica dependerá de la fracción de los átomos del metal directamente en contacto con él; para las partículas de la misma forma esto aumentará mientras que el tamaño disminuye, pero también dependerá de la forma de la partícula, el cuál es condicionado por las fuerzas químicas en la interfase [35].

La naturaleza química del soporte desempeña un papel dominante en la determinación de la actividad catalítica [28, 38]. Los mejores son los óxidos de los metales base de los grupos 8 —10 y los hidróxidos de los metales alcalino térreos [28, 38].




En varias de las reacciones en las que el oro ha sido estudiado, pero principalmente en el caso de la oxidación de CO, hay discordancia en lo que respecta al papel que juega el soporte durante la reacción. Hay autores que proponen que los óxidos metálicos reducibles como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{NiO}$  generan catalizadores más activos que los óxidos inertes como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{SiO}_2$  [8,9,2]. Sin embargo muchas veces las conclusiones de estos trabajos han sido obtenidas con materiales con tamaños de partícula de oro diferentes o bien preparados por métodos de síntesis diferentes. Hay otros trabajos que muestran que la actividad catalítica es la misma en catalizadores de oro sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  preparados por CVD y con los mismos tamaños de partícula [10], lo que indicaría que el tipo de soporte no tendría efecto sobre la actividad catalítica.

Muchas de las diferencias en catalizadores de oro soportados en diferentes óxidos podrían también derivar de la variación en las propiedades de los óxidos. Por ejemplo el efecto del punto isoeléctrico en el depósito del Au o el papel de la reducibilidad del óxido que afectaría la transferencia de oxígeno entre el soporte y las nanopartículas de oro. Debido a que el oro no adsorbe bien el oxígeno [11], la elección del soporte es muy importante, de tal manera que éste pueda proveer oxígeno reactivo. En el caso de soportes inertes, el tamaño de partícula debe ser estrictamente controlado en el rango de 2-3 nm, de tal forma que ambos, el oxígeno y el monóxido de carbono puedan ser adsorbidos y activados en la superficie del oro. Recientemente se ha propuesto que la naturaleza del soporte (sobre todo el grado de reducibilidad) además de afectar la actividad catalítica puede afectar la nucleación, el crecimiento y la morfología de las nanopartículas de oro, ya que las interacciones partícula sustrato pueden verse considerablemente modificadas [11]. También se ha demostrado que una fuerte

interacción entre las partículas de oro y los defectos superficiales del soporte son críticos para obtener altas actividades catalíticas en oxidación de CO [12]. Los defectos estructurales del soporte podrían funcionar como centros de anclaje de las partículas de oro, evitando la difusión que produce partículas más grandes. Así el dopar el óxido de titanio incorporando otro metal a su estructura como por ejemplo el cerio o hierro pudiera incrementar el número de defectos estructurales, lo que estabilizaría las partículas de oro.

Una rápida mirada a la literatura reciente sobre catalizadores de oro soportado muestra que hay dos factores principales que aseguran una alta actividad catalítica, al menos para oxidación: Estos son (i) el soporte y (ii) el tamaño de la partícula. El método de preparación preferente (coprecipitación) logra la formación de un soporte que puede participar en la reacción y/o estabilizar a las especies activas de oro [28], y al mismo tiempo forma partículas suficientemente pequeñas que son efectivas. Esta feliz conjunción, sin embargo, solo se obtiene por el uso de cationes de elementos ubicados principalmente en la primera fila de series de transición, y unos pocos elementos de transición, ya que solo ellos pueden formar hidróxidos u óxidos hidratados en presencia de un álcali. La Figura 1.7 muestra, todos los elementos de la primera fila, desde el escandio hasta zinc, han sido usados como soporte, pero pocos han sido basados en elementos pesados.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Li	Be	B	⊙										
Na	Mg	Al	Si										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb
		Ce											

Oxido  Hidróxido  Elemento 

**Figura 1.7 Una porción de la tabla periódica mostrando cuales óxidos e hidróxidos y cuales elementos han sido usados como soportes para catalizadores de oro.**

La microestructura del soporte puede ser un factor de gran importancia para asegurar un catalizador de oro estable para la oxidación de monóxido de carbono. El uso de hidróxidos recién precipitados como soporte para la adición por  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{NO}_3$  calcinado a no más de 200 °C, genera un material irregular, defectuoso, y amorfo que contiene ambas especies  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : La fosfina es oxidada por  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  arriba de 200 °C y su presencia es benéfica para la actividad catalítica. El oro parece tener un papel en la estabilización del área superficial del soporte, pero en este caso el ligando de la fosfina hace una importante contribución adicional

Trabajos recientes han demostrado que la naturaleza del soporte tiene un papel decisivo en la actividad de catalizadores de oro: el oro soportado en alúmina y magnesia presentó una actividad más importante que la del oro soportado en sílica. Hay pruebas de que la interacción entre el soporte y las partículas de oro tienen una influencia importante sobre el funcionamiento de los catalizadores.



Aunque tanto el oro por si mismo y la titania pura son inactivos para la reacción de oxidación del monóxido de carbono por debajo de los 227 °C, el Au/TiO<sub>2</sub> al 1 % y el polvo de oro en titania depositado en su superficie son activos a 15 °C [71, 122, 123].

Se han estudiado diferentes óxidos metálicos como soportes en la preparación de catalizadores de oro, algunos de los cuales se mencionan a continuación:

- **Óxidos de hierro.**

Los óxidos de hierro son los soportes más efectivos para el oro, pero mucho depende del método de preparación [76], los catalizadores de oro preparados por impregnación de óxido férrico con H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O son menos activos que aquellos preparados por coprecipitación. Las preparaciones empleando impregnación de hidróxido férrico precipitado (Fe(OH)<sub>3</sub>) con una solución de [Au(PPH<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> han resultado mejores [77]. El sistema es complicado por el hecho de que la presencia del oro puede afectar la naturaleza del óxido de hierro y su temperatura de fase de transición: con Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por coprecipitación, la proporción de ferrihidrato (Fe<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O) incrementa con el contenido de oro, probablemente debido a la disolución de iones Au<sup>3+</sup> en el óxido de hierro que inhibe el desarrollo de hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o geotita [76].

- **Titania**

Muchas de las preparaciones de Au/TiO<sub>2</sub> han sido hechas por el método de DP y son más activas que las realizadas por coprecipitación [39] o por CVD, ya que las partículas son más pequeñas [42]. Los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> hechos por DP utilizando NaOH o urea, teniendo diferentes contenidos de oro pero tamaños de partículas similares muestran la misma velocidad específica después del secado o la calcinación [32]. Se ha puesto en entredicho la necesidad de activar térmicamente los catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub>.

Los catalizadores preparados en la oscuridad por tanto inicialmente carente de  $\text{Au}^0$  necesita ser calentado en aire para ser activado, el uso de una mezcla reactante a baja temperatura no reduce el  $\text{Au}^{\text{III}}$  [32], pero las preparaciones hechas a la luz pueden contener algo de  $\text{Au}^0$ , los cuales son suficientes para activar la reacción, y para producir suficiente calor para completar la reducción bajo las condiciones de reacción y hacer al catalizador activo sin ningún otro tratamiento térmico [17, 31].

#### - **Alúmina.**

Aunque las actividades reportadas para el  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  son muy variables, estos catalizadores se han catalogado como menos activos que los correspondientes a los catalizadores de  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  preparados por el mismo método y teniendo un tamaño similar de partícula, por ejemplo, por DP [12, 47, 85]. A 298 K no muestra actividad, pero con la exposición de reactantes a 373 K se asegura una mayor actividad que después de una calcinación a 623 K [86, 87].

Cuando se consideran los resultados para catalizadores de  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se tiene que recordar que los óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de aluminio pueden existir en muchas formas cristalinas y pueden tener una amplia gama de áreas superficiales, las que pueden cambiar en función del pretratamiento. Los cambios en la estructura, área superficial durante la preparación, no son siempre reportados.

#### - **Sílica.**

La sílica es probablemente el soporte menos usado para el oro, pues las pequeñas partículas son difíciles de obtener pues la interacción soporte-metal es débil, las actividades reportadas son muy bajas en comparación con los catalizadores de  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  correspondientes [56].

## - Zirconia.

Los catalizadores de Au/ZrO<sub>2</sub> son menos activos que los catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub>, sin importar el método de preparación utilizado: depósito de oro coloidal [83, 91], DP [12] ó vaporización láser [70].

## - Ceria.

Hay ciertamente similitud entre la ceria y el óxido férrico: los cationes Ce<sup>4+</sup> y Fe<sup>3+</sup> son completa y fácilmente reducibles, y en el caso de la ceria la red de la superficie los iones del óxido son fácilmente movilizados, por lo tanto los cationes vacantes son comunes.

Las actividades reportadas para catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> para la oxidación de monóxido de carbono son variables, algunas veces baja [95] y algunas veces tan alta como el Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [96].

El Au/CeO<sub>2</sub> preparado por DP y secado a 393 K, fue tan activo como el Au/TiO<sub>2</sub> calcinado a 673 K [26].

## 1.6 Aplicaciones.

En la última década, y principalmente por los esfuerzos de Haruta, las partículas de oro, particularmente aquellas que están por debajo de 5 nm, han empezado a llamar la atención por sus propiedades catalíticas únicas [2, 8, 9, 40-44]. En años recientes las partículas de oro soportadas han mostrado ser efectivas como catalizadores para la oxidación de CO a bajas temperaturas [27], oxidación selectiva de propeno a óxido de propeno [45], reacción del desplazamiento del gas de agua [46], reducción de NO [47], hidrogenación selectiva de acetileno (ó butadieno) [48], y otras reacciones [2, 8, 9, 40, 41, 49-51]. El oro ha demostrado potencial industrial también para la hidroclicación de etino a cloruro de vinilo [51-

53] y como un componente bimetálico en la catálisis de la producción del monómero de acetato de vinilo [54, 55]. La oxidación de CO a bajas temperaturas es de particular importancia, encontrando aplicaciones en la calidad del aire en interiores [56].

Debido a las propiedades de los catalizadores de oro, éstos pueden tener diversas aplicaciones muy útiles. Entre dichas aplicaciones se encuentran, catalizadores para el control de emisiones y la contaminación, para algunos procesos químicos en las que se requiere obtener sustancias específicas, para la producción de hidrógeno puro para la emergente “economía del hidrógeno”, y para celdas de combustible y sensores para detectar gases inflamables o venenosos o sustancias en solución [26].

La primera aplicación práctica conocida para el oro como catalizador dentro de procesos industriales está bien establecido para la producción del monómero de acetato vinílico, y se ha construido una planta piloto para la producción de glicolato de metilo [26]. También se hacen investigaciones para usar catalizadores de oro en respiradores de monóxido de carbono y otras aplicaciones para el control de la contaminación ambiental [26].

### **1.6.1 Tecnologías para el control de emisiones y contaminación ambiental.**

Los catalizadores de oro son altamente activos para la oxidación de muchos componentes en el aire del ambiente a bajas temperaturas, particularmente el monóxido de carbono y compuestos malolientes que contienen nitrógeno tales como la trimetilamina. Esta capacidad ofrece un campo para aplicaciones relacionadas con el mejoramiento de la calidad del aire y el control de olores, utilizados así en edificios, transporte o en otras aplicaciones relacionadas tales como su utilización en máscaras de gas [26].

Los dispositivos purificadores de aire son necesarios para protección respiratoria (mascaras de gas) y para remover monóxido de carbono y trazas de COV (Compuestos orgánicos Volátiles) y ozono del aire interior del espacio de oficinas y en submarinos o naves espaciales en misiones largas. Estudios en la oxidación del monóxido de carbono sobre catalizadores de oro (soportados en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ ) en aire real confirman que son muy útiles para la remoción de monóxido de carbono tanto en bajas concentraciones (10-100 ppm) como en altas concentraciones (10 000 ppm) [125, 126]

El Au/  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es también un catalizador utilizado para la descomposición y eliminación simultánea del ozono y del monóxido de carbono a cualquier proporción en presencia de oxígeno a temperatura ambiente [127].

### **1.6.2 Catalizadores para autos.**

La contaminación del aire generada por fuentes móviles es el más grande desafío en el campo del control de la contaminación. En los últimos 60 años los vehículos han incrementado de 40 millones de vehículos a cerca de 70 millones, y se estima un incremento de 920 millones de vehículos para el año 2010 [128]. Los tres mayores contaminantes emitidos por motores de combustión interna son el monóxido de carbono, hidrocarburos libres de metano y óxidos de nitrógeno [129]. Los catalizadores que son capaces de remover estos 3 contaminantes simultáneamente, son llamados como catalizadores de 3 vías. Típicamente, estos catalizadores deben operar en presencia de un 10% de agua y 10-60 ppm de dióxido de azufre, en un rango de temperaturas de 623 a 1273 K y velocidades espaciales de 10 000 a cerca de 100 000  $\text{h}^{-1}$  para la duración de 100 000 millas de operación [129, 130].

La eficiencia del catalizador es usualmente evaluada bajo el manejo de condiciones simuladas usando el procedimiento de la prueba federal estandarizada. Un problema clave identificado por dicha prueba es la liberación de

hidrocarburos no quemados durante el modo de arranque en frío de la prueba cuando el monolito del catalizador esta a temperatura ambiente. Como consecuencia el catalizador no alcanza la temperatura de descomposición del hidrocarburo de alrededor de 573 K hasta aproximadamente 2 minutos después de empezar la prueba. Durante éste retraso, más del 50% del total de hidrocarburos sin quemar son emitidos al ambiente [129, 130].

Un catalizador de oro con baja temperatura de actividad para la oxidación de monóxido de carbono y de hidrocarburos pudiera ser apropiado para combatir los problemas de emisión al arranque en frío y para remover los óxidos de nitrógeno de las máquinas diesel [131].

## 2. Objetivos.

- Preparar nanopartículas de oro soportadas en diferentes óxidos metálicos reducibles y no reducibles.
- Someter los catalizadores obtenidos a pruebas de ciclos catalíticos de calentamiento-enfriamiento, en la reacción de oxidación de monóxido de carbono para conocer el efecto de la reducibilidad del soporte sobre la actividad y la estabilidad de las partículas de oro
- Comparar las actividades de los diferentes catalizadores y ver el efecto de los diferentes soportes en el rendimiento de la reacción
- Elaborar soportes mixtos adicionando elementos como el hierro por métodos similares a los que hemos puesto a punto para la síntesis de nanopartículas de oro, con el objeto de mejorar sus propiedades catalíticas (sobre todo su estabilidad) en condiciones de reacción específicas, por ejemplo a altas temperaturas o bien para crear catalizadores multifuncionales capaces de catalizar varias reacciones a la vez.
- Hacer pruebas de reducibilidad del oro (TPR) en cada uno de los soportes para conocer si hay relación entre esta y la actividad catalítica.

### 3. METODOLOGÍA DE TRABAJO.

En este capítulo se describirán los métodos de preparación de los catalizadores tanto el depósito-precipitación con urea (DPU), como el de Adsorción Catiónica (AC), coprecipitaciones e impregnación incipiente (ImpN); con los cuales se busca obtener oro depositado en forma de nanopartículas sobre los óxidos propuestos.

#### 3.1. Preparación de Catalizadores.

La totalidad de la parte experimental de ésta tesis se realizó en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM, en el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología.

##### 3.1.1. Depósito-Precipitación con Urea (DPU).

Éste método fue utilizado para la preparación de nanopartículas de oro sobre los siguientes soportes.

**Tabla 3.1 Soportes utilizados para la preparación de catalizadores de oro por el método de DPU**

Soporte.	Marca
TiO <sub>2</sub>	<b>Aeroxide P-25</b> <b>Degussa</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>Aeroxide C Degussa</b>
CeO <sub>2</sub>	<b>Alfa Aesar</b>
SiO <sub>2</sub>	<b>Aerosil 380 Degussa</b>
Arcilla	<b>SHCa-1</b>
Arcilla	<b>Swy-1mont</b>
Arcilla	<b>NAu2 (&lt; 0.1mm)</b>
TiO <sub>2</sub>	<b>Pellet</b>
ZnO <sub>2</sub>	<b>Reassel</b>



ZnO <sub>2</sub>	<b>Baker</b>
ZrO <sub>2</sub>	<b>Comercial</b>
ZrO <sub>2</sub>	<b>Nanoestructurado</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub></b>	<b>Sintetizado.</b>

El precursor de oro fue el HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (ácido cloroáurico trihidratado) de Sigma-Aldrich. Los soportes fueron previamente secados a 100 °C por un mínimo de 24 horas para eliminar el agua y cualquier sustancia que pudieran tener adsorbidos dichos soportes.

Para llevar a cabo el método fue necesario preparar una solución del precursor de oro (ácido cloroáurico trihidratado) con una concentración de 4.2 x 10<sup>-3</sup> M [22]. La cantidad de oro se determinó partiendo del porcentaje en peso deseado a depositar sobre una cantidad determinada en gramos de soporte, para lo cual se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{m_{Au^{3+}}}{m_{Au^{3+}} + m_{sop}} \quad \text{Ec. (3.1)}$$

$$m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} = m_{Au^{3+}} \left( \frac{P.M._{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{P.M._{Au^{3+}}} \right) \quad \text{Ec. (3.2)}$$

$$V_{agua\_destilada} = m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} \times \frac{1}{P.M._{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}} \times \frac{1}{\rho_{\text{ácido cloroáurico}}} \quad \text{Ec. (3.3)}$$

Donde:

$x$  = Fracción en peso de Au.

$m_{Au^{3+}}$  = Masa de iones de Au<sup>3+</sup> (g).

$m_{sop}$  = Masa del soporte (g).

$m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}$  = Masa del ácido cloroáurico (g).

$P.M._{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}$  = Peso molecular del ácido cloroáurico (g/mol).

$P.M._{Au^{3+}}$  = Peso molecular del ión  $Au^{3+}$  (g/mol).

$V_{agua\_destilada}$  = Volumen de agua destilada (mL).

$[Ac.cloroáurico]$  = Concentración de ácido cloroáurico =  $4.2 \times 10^{-3}$  (mol/L).

Para obtener la concentración deseada del precursor, fue necesario disolver en agua destilada la cantidad obtenida del mismo de la Ec. (3.2). Para conocer el volumen necesario de agua destilada se obtuvo a partir de la Ec. (3.3)

Una vez disuelto el ácido cloroáurico en el volumen de agua destilada requerida, se agregó la cantidad necesaria de urea, que es el agente basificante, para tener una concentración 0.42 M para mantener una relación 1:100 ( $Au^{3+}$ : urea) [22].

La solución final se colocó en un reactor de doble pared tipo batch; en agitación y a una temperatura de 80 °C. Previamente el reactor fue cubierto para evitar el paso de la luz, ya que se sabe que el ácido cloroáurico es fotosensible. A esta solución se le agregó el soporte y se dejó en agitación por un periodo de 16 horas para disminuir el tamaño de partícula [13], procurando una agitación vigorosa.

Para asegurar que la temperatura se mantuviera constante (80 °C) al interior del reactor, ésta fue controlada por medio de un recirculador de agua, la cual pasaba por la pared externa del reactor.

Después de las 16 horas de reacción, el producto final obtenido se sometió a un proceso de lavado con el fin de eliminar los iones  $Cl^-$  que se pueden encontrar adheridos en el soporte. El proceso de lavado consiste en lo siguiente: La muestra se distribuye en tubos que posteriormente se colocaron en una centrífuga (Eppendorf Centrifuge 5804) durante 6 minutos a 10 000 rpm. El sólido se separa de las aguas madres a las cuales se les mide el pH, posteriormente se resuspende el sólido en el reactor con 50 mL de agua destilada por cada gramo de soporte utilizado. La suspensión se agita por 10 minutos.

El paso anterior se repite 3 veces más, llevando un registro de los pH's de las aguas madres, esto es para asegurar una mayor eliminación de dichos iones  $\text{Cl}^-$ .

A continuación el sólido ya lavado se introduce en una estufa a vacío a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas, esto es para eliminar la mayor cantidad de agua posible. El sólido seco fue etiquetado y guardado en un desecador para evitar el contacto con el aire y apartado de la luz para evitar la reducción del oro.

Para cada uno de los soportes se prepararon catalizadores al 2% en peso de oro, exceptuando el rutilo, el cual fue preparado al 4% en peso. Los cálculos de estas preparaciones se muestran en el Anexo 1.

### 3.1.2. Adsorción catiónica (A. C.)

Éste método fue utilizado para la preparación de nanopartículas de oro sobre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ . En la tabla 3.2 se describen las preparaciones llevadas a cabo por éste método.

**Tabla 3.2 Soportes utilizados para la preparación de catalizadores de oro por el método de A.C.**

Soporte	Marca	Agente basificante
$\text{TiO}_2$	Aeroxide P-25 Degussa	<b>NaOH</b>
$\text{TiO}_2$	Aeroxide P-25 Degussa	<b>Etilendiamina.</b>
$\text{SiO}_2$	Aerosil 380 Degussa	<b>NaOH</b>
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	<b>Aerosil 380 Degussa</b>	<b>Etilendiamina.</b>

Para éste método el precursor de oro utilizado es  $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ , éste complejo no se encuentra disponible comercialmente por lo que es necesario prepararlo. En el Anexo 1 se muestra el método de preparación de éste precursor.

Para éste método se utilizaron 2 reactivos diferentes como agentes basificantes, NaOH 0.5 M y etilendiamina 1 M, el procedimiento experimental es el mismo para ambos reactivos.

Para llevar a cabo el método fue necesario preparar una solución del precursor de oro  $Au(en)_2Cl_3$  con una concentración de  $4.2 \times 10^{-3}$  M. La cantidad de oro se determinó partiendo del porcentaje en peso deseado a depositar sobre una cantidad determinada en gramos de soporte, para lo cual se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{m_{Au^{3+}}}{m_{Au^{3+}} + m_{sop}} \quad \text{Ec. (3.1)}$$

$$m_{Au(en)_3Cl_3} = m_{Au^{3+}} \left( \frac{P.M. \cdot Au(en)_2Cl_3}{P.M. \cdot Au^{3+}} \right) \quad \text{Ec. (3.4)}$$

$$V_{\text{agua\_destilada}} = m_{Au(en)_2Cl_3} \times \frac{1}{P.M. \cdot Au(en)_2Cl_3} \times \frac{1}{[Au(en)_2Cl_3]} \quad \text{Ec. (3.5)}$$

Donde:

$m_{Au^{3+}}$  = Masa de iones de  $Au^{3+}$  (g).

$m_{sop}$  = Masa del soporte (g).

$m_{Au(en)_3Cl_3}$  = Masa del complejo (g).

$P.M._{Au(en)_3Cl_3}$  = Peso molecular del complejo (g/mol).

$P.M. \cdot Au^{3+}$  = Peso molecular del ión  $Au^{3+}$  (g/mol).

$V_{\text{agua\_destilada}}$  = Volumen de agua destilada (mL).

$[Au(en)_2Cl_3]$  = Concentración del complejo =  $4.2 \times 10^{-3}$  (mol/L).

Para obtener la concentración deseada del precursor, fue necesario disolver en agua destilada la cantidad obtenida del mismo de la Ec. (3.4). El volumen necesario de agua destilada se obtuvo a partir de la Ec. (3.5)

La selección del pH de trabajo fue en base al punto isoeléctrico (PIE) de los soportes. El punto isoeléctrico del  $\text{TiO}_2$  y del  $\text{SiO}_2$  es 6.2 y 2.2 respectivamente. Dado que la superficie de estos óxidos se encuentra cargada negativamente cuando se trabaja a pH's superiores al PIE se propuso la adsorción catiónica del complejo  $\text{Au(en)}_2^{3+}$  sobre éstos óxidos.

Una vez disuelto el  $\text{Au(en)}_2\text{Cl}_3$  en el volumen de agua destilada requerida, ésta solución se mezcla con el óxido correspondiente dentro de un reactor de doble pared tipo batch; en agitación y a una temperatura de 45 °C, ya que por arriba de los 60 °C se descompone el complejo. Previamente el reactor fue cubierto para evitar el paso de la luz, para evitar la reducción del complejo. A esta solución se le agregó gota a gota la solución del agente basificante hasta alcanzar un pH estable de entre 9 – 9.5 y se dejó en agitación por un total de 2 horas, procurando una agitación vigorosa.

Después de las 2 horas de reacción, el producto final obtenido se sometió al proceso de lavado descrito anteriormente (sección 3.1.1).

El sólido seco fue etiquetado y guardado en un desecador para evitar el contacto con el aire y apartado de la luz para evitar la reducción del oro [13].

Estas muestras fueron tratadas térmicamente a 200° C, y posteriormente se les dio un tratamiento térmico a las muestras de  $\text{Au/SiO}_2$  primero a 200° C con  $\text{H}_2$  y después fue llevado hasta 400° C con un flujo de aire, esto para activar dichas muestras.

### 3.1.3 Impregnación incipiente (ImpN).

Éste método fue utilizado para la preparación de nanopartículas de oro sobre los siguientes soportes.

**Tabla 3.3 Soportes utilizados para la preparación de catalizadores de oro por el método de ImpN.**

Soporte	Condición.
TiO <sub>2</sub> (Ti-2)	<b>Pellet</b>
TiO <sub>2</sub> (Ti-3)	<b>Pellet</b>
ZrO <sub>2</sub> (Zr-1, 70/30)	<b>Pellet</b>
ZrO <sub>2</sub> (Zr-2, 50/50)	<b>Pellet</b>
<b>ZrO<sub>2</sub> (Zr-3, 30/70)</b>	<b>Pellet</b>

El precursor de oro fue el H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (ácido cloroáurico trihidratado) de Sigma-Aldrich.

Para conocer el volumen de impregnación de la muestra se determinó el volumen de poro, para ello se pesó 1 g de muestra y se midió la cantidad necesaria de agua destilada requerida para mojar la muestra, con la ayuda de una bureta de 10 mL se gotea agua destilada para mojar la superficie de la muestra, se lee el volumen necesario y en base a éste y al peso de la muestra se determina el volumen de poro.

Con ayuda de las ecuaciones 3.1 y 3.2 se obtuvieron los gramos necesarios de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O para impregnar las muestras.

Una vez calculados los gramos necesarios de precursor se disuelven en el volumen de agua destilada calculado a partir del volumen de poro (mL/g) y del peso de la muestra.

Se colocó la cantidad de soporte requerida sobre un vidrio de reloj y con la ayuda de una pipeta Pasteur se goteó la solución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sobre el soporte de manera que el soporte se mojara incipientemente y se dejó madurar durante 1h para que se lleve a cabo la iteración de las especies de oro con las especies superficiales del soporte.

Transcurrido el tiempo necesario para la impregnación, el sólido obtenido se somete a un proceso de lavado, el cual consiste en lo siguiente: Se colocó la muestra ya seca en un vaso de precipitados con agitación y se agregó 100 mL de una solución 1 M de  $\text{NH}_3\text{OH}$  durante 10 minutos. Pasado dicho tiempo se separó la muestra de la solución por decantación y se repitió el procedimiento una vez más. Lo cual se hace para eliminar los iones cloruro presentes en el precursor que pueden ser venenos catalíticos para el catalizador [13]. Por último se repitió el paso anterior solo que esta vez se realiza con 100 mL de agua destilada [13]. Al igual que en los métodos anteriores, el sólido seco fue etiquetado y guardado en un desecador para evitar el contacto con el aire y apartado de la luz para evitar la reducción del oro.

Para cada una de las impregnaciones se prepararon catalizadores al 1% en peso de oro. Los cálculos de estas preparaciones se muestran en el Anexo 1.

#### **3.1.4 Método de coprecipitación (COPPT).**

El método de coprecipitación de nanopartículas de oro mas óxido de hierro sobre óxido de titanio consiste en poner en suspensión el óxido de titanio en la solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dentro del reactor, a la cual se le gotea a razón de 2 mL/min una solución que contiene  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , y se deja reaccionar por 4 horas, de tal manera que coprecipiten compuestos de Au y de Fe. El material obtenido se lava con 200 mL de agua destilada cuatro veces. La muestra lavada se seca a vacío y se trata térmicamente en aire para reducir el Au y oxidar el Fe. [26]. Los cálculos de esta preparación se muestran en el Anexo 1.

### 3.1.5 Tratamiento térmico.

La calcinación de los materiales, se llevo a cabo *in situ*, colocando las muestras en un reactor vertical de cuarzo con un plato poroso. Se le hizo circular un flujo de aire para la calcinación, con una proporción al peso del material, de 2 ml/min del gas por cada mg de sólido. La muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada (200 o 300 °C), con una rampa de 2 °C/min y se mantuvo a esta temperatura por 4 horas.

Aunque el aire es una mezcla oxidante la reducción del oro es posible debido a la descomposición del precursor de oro con el oxígeno y la formación de  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , el cual al ser inestable ( $H_f = +19.3 \text{ kJ/mol}$ ) se descompone y forma  $\text{Au}^0$ .

Estas condiciones se ocuparon para todas las muestras.

### 3.2 Pruebas catalíticas.

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un sistema de reacción acoplado a la salida con un cromatógrafo de gases. El sistema de reacción en fase gas, es un sistema de micro-reacción (in-situ research, RIG-150) provisto de un reactor de cuarzo en el que se realizó *in-situ* el tratamiento térmico de los materiales previo a la reacción de oxidación con monóxido de carbono, para evitar posibles cambios del material al ser expuesto a condiciones distintas a las del tratamiento o las de reacción. Además, el sistema de reacción esta acoplado a una unidad de caracterización por cromatografía (agilent technologies 6890N) y espectrometría de masas (agilent technologies 5975 Inert), lo que permite identificar los compuestos a la salida del reactor, cuantificar el grado de reacción y con esto evaluar el funcionamiento del catalizador.

Para evaluar el funcionamiento de los distintos catalizadores, cada una de las muestras fue sometida a un tratamiento térmico *in situ* que consiste en colocar en



el reactor vertical de cuarzo de lecho poroso, 40 mg de muestra, la cual se le hizo pasar un flujo de aire de 80 mL/min y al mismo tiempo calentándola desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 200 °C o 300 °C, dependiendo de las condiciones de las pruebas de actividad, a razón de 2°C/min, y permaneciendo en dicha temperatura por un período de 4 horas. Posteriormente se realizaron pruebas de desactivación, es decir, se hizo reaccionar los distintos catalizadores con una mezcla de gases que contenía: 60 mL/min de N<sub>2</sub>, 20 mL/min de CO (5%)/N<sub>2</sub>, y 20 mL/min de O<sub>2</sub> (5%)/N<sub>2</sub>, además de someterlas a un calentamiento desde temperaturas por debajo de los 0 °C ( $T \approx -6$  °C), hasta una temperatura de 200, 300 o hasta 400 °C, dependiendo de las condiciones de tratamiento térmico del catalizador. Una vez alcanzada la temperatura seleccionada, el flujo de la mezcla de los gases era desviada mediante un *by pass*, mientras que la muestra fue enfriada nuevamente hasta por debajo de los 0 °C, una vez alcanzada ésta temperatura, se abrió nuevamente la válvula del flujo del *by pass* para comenzar de nuevo el proceso de calentamiento en presencia de la mezcla reaccionante descrito arriba.

El procedimiento descrito anteriormente se llevaba a cabo en 3 ocasiones para analizar la actividad de cada catalizador.

### **3.3 Pruebas de Reducción a Temperatura Programada (TPR).**

Los experimentos de TPR fueron realizados en un equipo Micrometrics TPD/TPR 2900. El equipo dispone de un horno programable en un rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta los 1273 K.

En todos los experimentos se puso una cantidad de muestra de 100 mg, haciendo previamente un barrido con N<sub>2</sub> con un flujo de 20 mL/min por aproximadamente 16 h, posteriormente se hizo pasar un flujo de argón a razón de 80 mL/min hasta que la señal de la celda de termconductividad se estabilizara. Una vez estabilizada la

señal se hizo pasar una mezcla de Ar/H<sub>2</sub> (10%) con un flujo de 80 mL/min hasta que la señal se estabilizara nuevamente. Una vez logrado esto y con la misma mezcla de gases la muestra se calienta desde temperatura ambiente hasta 800 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Posteriormente se enfría la muestra hasta temperatura ambiente haciendo pasar N<sub>2</sub> con un flujo de 20 mL/min. Se realizaron pruebas TPR para los catalizadores de depósito-precipitación y adsorción catiónica seleccionados.

#### 4. Resultados y análisis de resultados.

Para realizar éste estudio se requiere construir graficas de la fracción de conversión de CO vs. Temperatura, para ello es necesario convertir los conteos obtenidos del integrador del cromatógrafo a fracción de conversión de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} \quad \text{Ec. (4.1)}$$

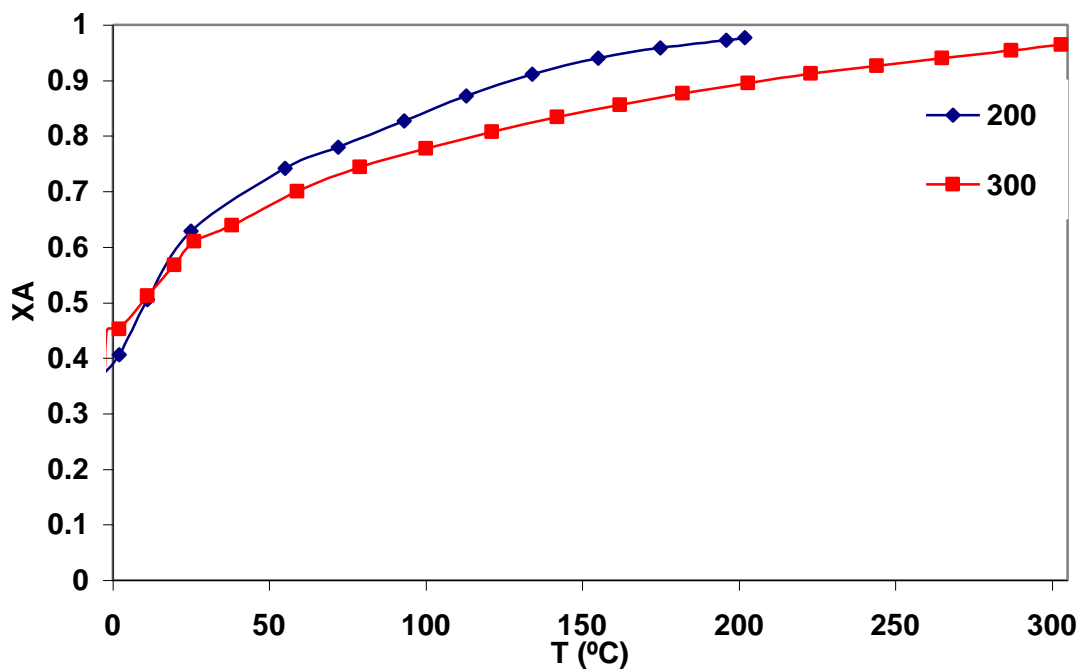
Donde:

$X_A$  = Fracción de conversión de CO.

$C_{A0}$  = Concentración inicial de CO.

$C_A$  = Concentración de CO a la salida del reactor.

Para comenzar con este estudio primero se debe determinar una temperatura optima, es decir, aquella en donde el rendimiento de la reacción sea el mas alto (y por tanto la actividad catalítica). Para ello se ocupo un catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> al 2% preparado siguiendo el método de Deposito-Precipitación con Urea (DPU), descrito anteriormente. El catalizador fue calcinado tanto a 200 °C como a 300 °C y se les sometió a la prueba de actividad en la reacción de oxidación de monóxido de carbono para conocer su actividad catalítica en dicha reacción. Estos resultados se muestran en la figura 4.1



**Figura 4.1 Au/TiO<sub>2</sub> al 2% comparación de temperaturas.**

Este tipo de gráficas muestran la fracción de conversión del CO alimentado contra la temperatura de reacción. La fracción de conversión del CO se obtuvo de acuerdo a la Ecuación (4.1).

De acuerdo a la Figura 4.1 se determinó que la temperatura óptima de reacción es a 200 °C debido a que muestra una mayor actividad a diferentes temperaturas a lo largo de la reacción con respecto a la obtenida con 300 °C. Una vez obtenida la temperatura óptima, se procede a realizar las pruebas de estabilidad para todos los catalizadores, con diferentes soportes y métodos de preparación.

Un estudio previo sobre catalizadores del mismo tipo (Au/TiO<sub>2</sub>) [7] en un rango de temperaturas de 100 hasta 400 °C mostró que la temperatura óptima de tratamiento térmico para obtener una mayor actividad es de 200 °C, lo que coincide con nuestro resultado.

#### 4.1 Catalizadores por el método de Depósito Precipitación con Urea (DPU).

Se preparó una serie de muestras de oro sobre varios soportes tanto reducibles como no reducibles, para hacer una comparación de las actividades catalíticas (de calentamiento-enfriamiento) de dichas muestras en la reacción de oxidación del monóxido de carbono. Previo a la reacción las muestras fueron almacenadas en un desecador y protegidas de la luz. Las muestras fueron tratadas térmicamente *in-situ* a un flujo de 80 mL/min de aire justo antes de ser probadas catalíticamente [41].

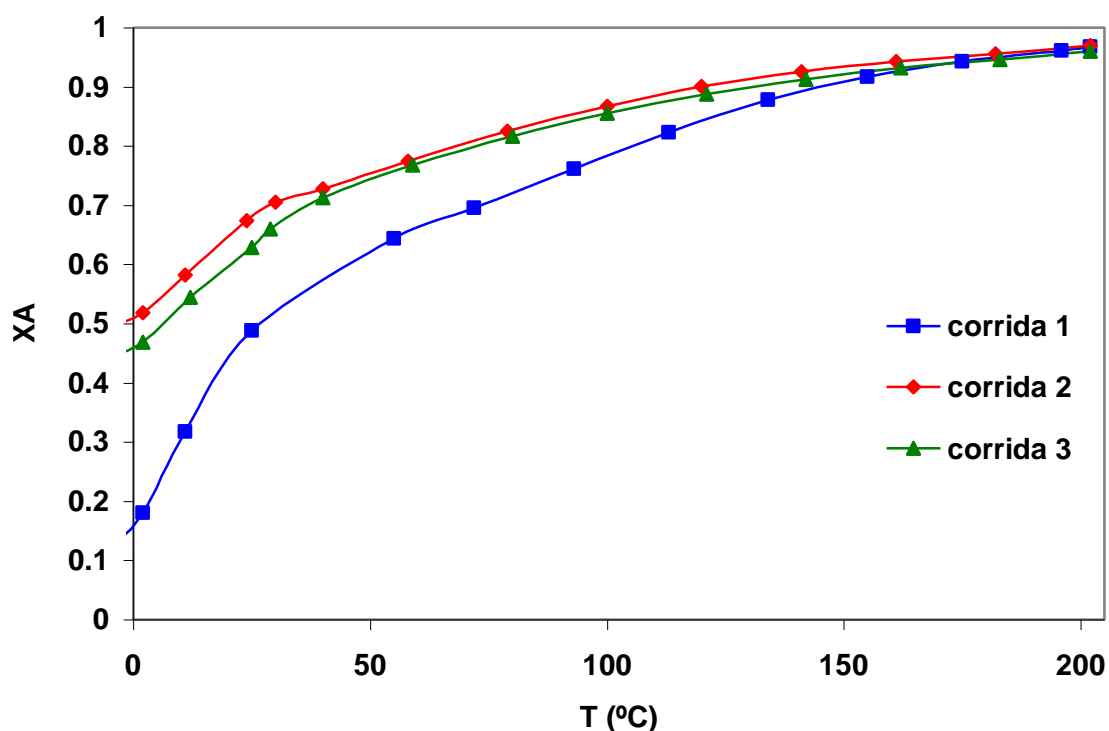
**Tabla 4.1 Muestras de Au/diferentes óxidos preparadas por DPU con  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a 80 °C.**

Soporte.	Condición.
Au/TiO <sub>2</sub>	<b>Polvo</b>
Au/CeO <sub>2</sub>	<b>Polvo</b>
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>Polvo</b>
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>Polvo</b>
Au/SiO <sub>2</sub>	<b>Polvo</b>
Au/ZnO <sub>2</sub> (Reassel)	<b>Polvo</b>
Au/ZnO <sub>2</sub> (Baker)	<b>Polvo</b>
Au/ZrO <sub>2</sub> (Comercial)	<b>Polvo</b>
Au/ZrO <sub>2</sub> (Nanoestructurado)	<b>Polvo</b>
Au/ SHCa-1	<b>Arcilla</b>
Au/ Swy-1mont	<b>Arcilla</b>
<b>Au/ NAu2 (&lt; 0.1mm)</b>	<b>Arcilla</b>

En la Figura 4.2 se muestra la curva de conversión contra temperatura de reacción en la que se realizaron 3 pruebas de calentamiento-enfriamiento para determinar la estabilidad del catalizador para una muestra de Au/TiO<sub>2</sub> tratada térmicamente en aire a 200° C. En esta figura se observa que para la primera prueba de calentamiento (corrida 1) la actividad es menor respecto a las subsecuentes

pruebas de calentamiento-enfriamiento (corridas 2 y 3). Esto indica que el catalizador en lugar de desactivarse se activa durante el primer calentamiento. Esto pudo ser debido a la exotermicidad de la reacción. Lo que seguramente provocó durante la primera corrida que en la parte final de la prueba, la temperatura de la muestra se elevara más allá de 200° C. Lo que indicaría que la temperatura óptima de tratamiento térmico sería ligeramente mayor de 200° C, pero menor de 300° C.

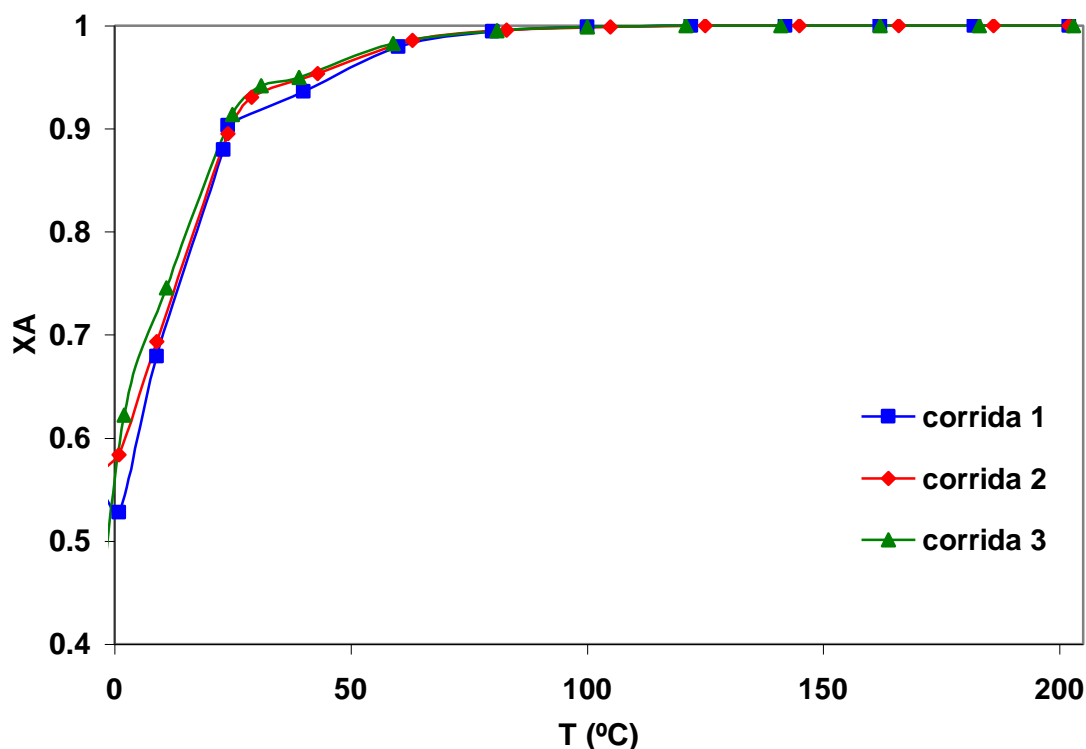
La ligera desactivación que se observa entre las corridas 2 y 3 puede deberse a una posible adsorción de ciertas especies (venenos catalíticos) sobre los sitios activos ó una reestructuración molecular debido al incremento de temperatura lo que origina un aumento en los tamaños de partícula de la fase activa (aglomeración de las partículas de oro).



**Figura 4.2 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/TiO<sub>2</sub> en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200 °C**

En la Figura 4.3 se muestra la curva de conversión contra temperatura de reacción para un catalizador de Au/CeO<sub>2</sub>, en la cual se puede observar que prácticamente

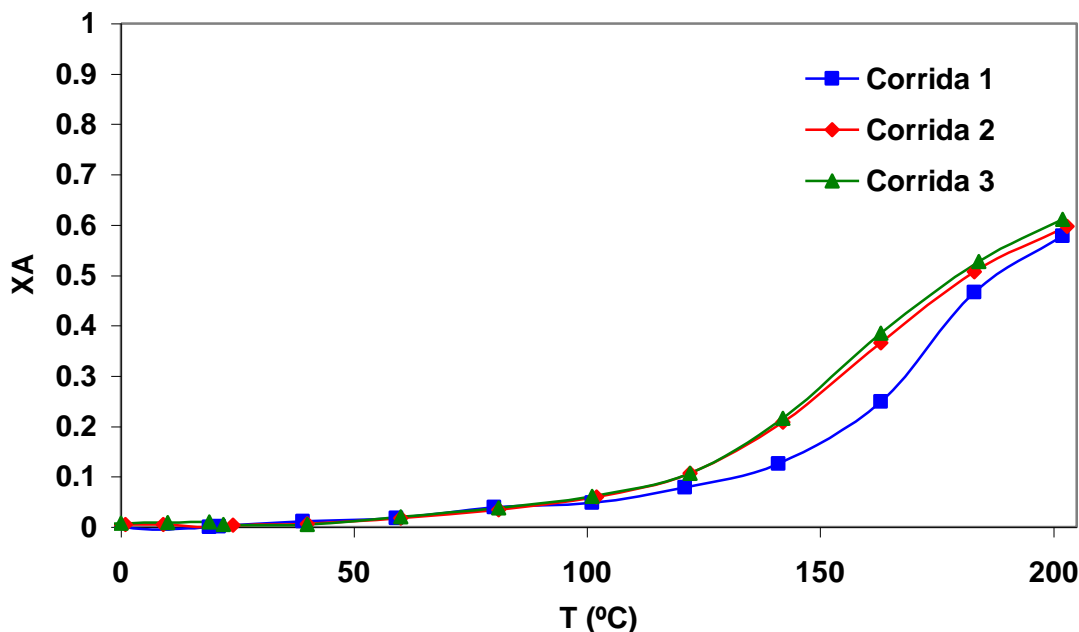
no hay desactivación de la muestra al menos para 3 pruebas de calentamiento-enfriamiento, lo que indica que la muestra  $\text{Au/CeO}_2$  se mantiene estable. También se observa que tiene una alta actividad a bajas temperaturas ( $\sim 0$  a  $30^\circ\text{C}$ ) y alcanzando el 100% de conversión a una temperatura de  $\sim 80^\circ\text{C}$ , lo que indica que éste catalizador es muy efectivo a bajas temperaturas de reacción.



**Figura 4.3 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra  $\text{Au/CeO}_2$  en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a  $200^\circ\text{C}$**

En la Figura 4.4 se muestra la curva de conversión contra temperatura de reacción de una muestra de  $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ , el cual, al no contar con dicho soporte, se preparó a partir de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  por el método de coprecipitación y una vez obtenido el soporte el catalizador fue preparado por el método de depósito-precipitación. En esta figura se observa que para la primera prueba de calentamiento (corrida 1) la actividad es menor respecto a las subsecuentes pruebas de calentamiento-enfriamiento (corridas 2 y 3). Esto indica que el catalizador en lugar de desactivarse se activa durante el primer calentamiento, como se observó para la muestra de  $\text{Au/TiO}_2$  (Figura 4.2). Para las corridas 2 y 3

no se observa indicios de desactivación, es decir, la muestra se mantuvo estable. Se observa que tiene una baja actividad desde 0 hasta  $\sim 100^\circ\text{C}$  y que la fracción de conversión máxima alcanzada a  $200^\circ\text{C}$  fue de  $\sim 0.6$ .



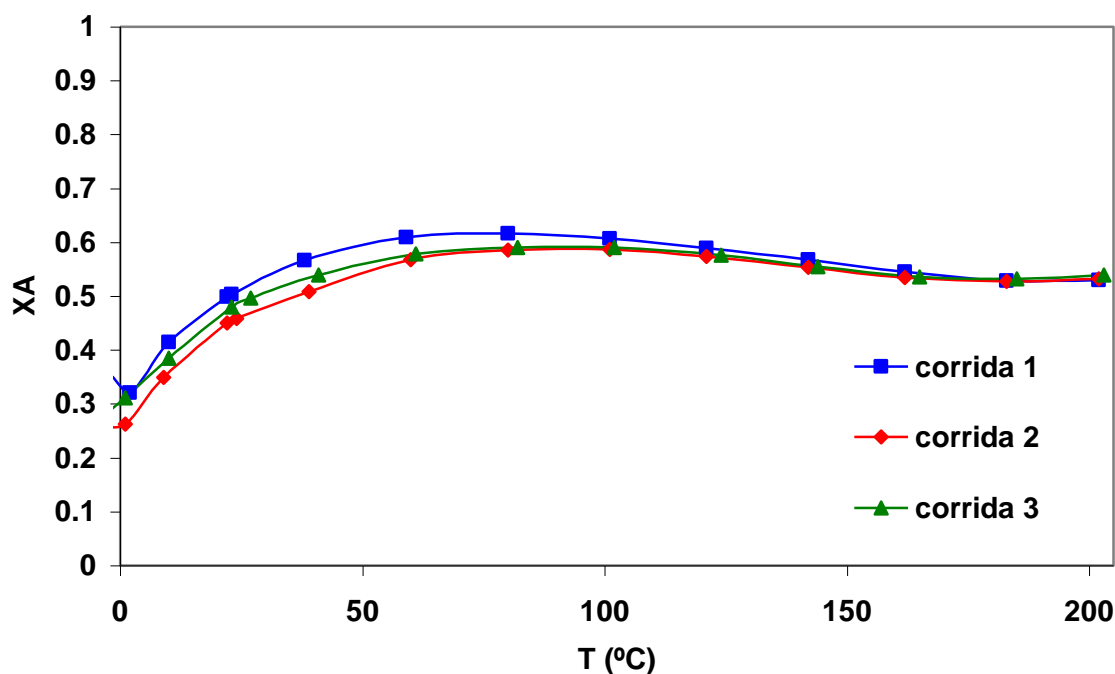
**Figura 4.4 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a  $200^\circ\text{C}$**

En la Figura 4.5 se muestra la curva de conversión contra temperatura de reacción para la muestra  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , en la cual se puede observar una ligera desactivación de la muestra conforme fueron pasando las pruebas de calentamiento-enfriamiento debido a los fenómenos de desactivación mencionados anteriormente (muestra  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ ). También se puede apreciar que se alcanza una conversión máxima a  $\sim 60^\circ\text{C}$  y a partir de éste punto sufre una ligera desactivación, este comportamiento se ha observado en catalizadores con soportes mixtos como  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  [134] para lo cual aun no hay una explicación clara para dicho fenómeno.

En catalizador de  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , es un caso muy particular, debido principalmente a que el soporte es un óxido no reducible con lo que se esperaría que tuviera una baja o nula actividad, y sin embargo, muestra una actividad mediana comparable



con algunos de los catalizadores de soportes reducibles. Como se menciona en la introducción (Figura 1.2) éste comportamiento no está bien definido con respecto al posible mecanismo [3, 73, 91] en el que el soporte no interviene en la reacción la cual se lleva a cabo en sitios de baja coordinación como esquinas de las nanopartículas de oro.

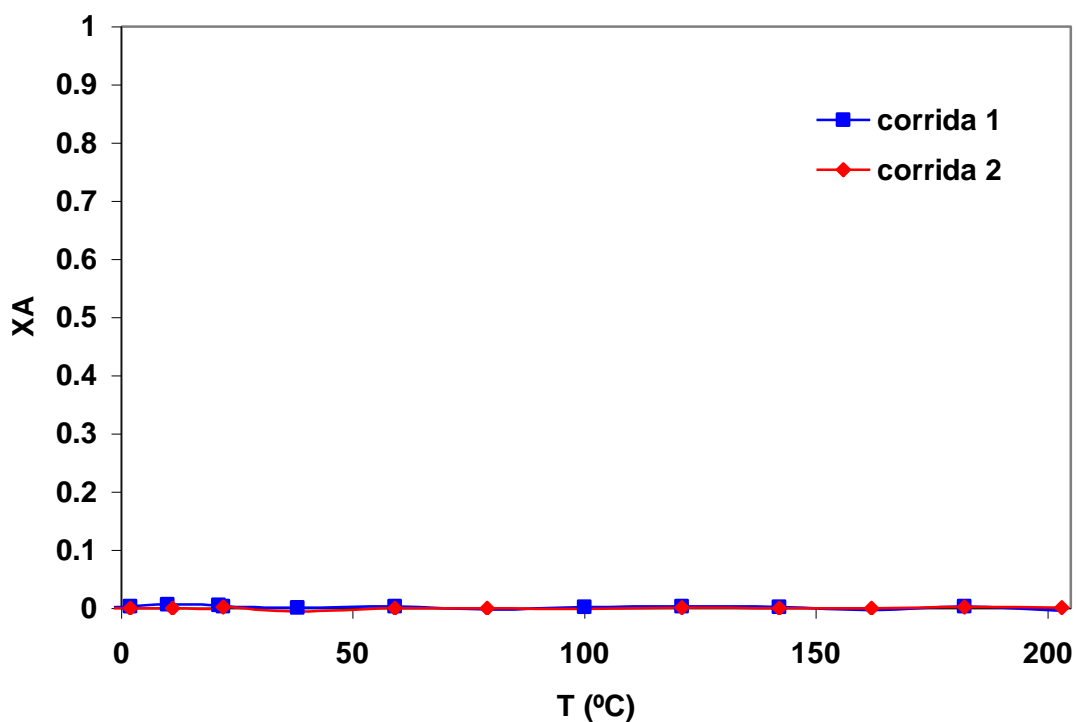


**Figura 4.5 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (DPU 7) en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200 °C**

En las Figuras 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 y 4.10, se muestra la curva de conversión contra temperatura de reacción para las muestras de Au/SiO<sub>2</sub>, Au/ZnO<sub>2</sub> (Reassel), Au/ZnO<sub>2</sub> (Baker), Au/ZrO<sub>2</sub> (Comercial), Au/ZrO<sub>2</sub> (Nanoestructurado), respectivamente, en las cuales se muestra una actividad prácticamente nula en el rango de temperaturas de reacción estudiada, esto pudiera explicarse debido a que los soportes son óxidos no reducibles.

Según los mecanismo propuestos por Bond y Thompson [42] y Makkee y colaboradores [92], en los cuales el soporte juega un papel importante dentro de la reacción de oxidación de monóxido de carbono, pues se propone que hay una

interacción entre los oxígenos del soporte y el CO, lo que explica que para soportes reducibles la actividad es alta ya que es posible dicha interacción, mientras que para soportes no reducibles no existe esta interacción lo cual reduce notablemente la actividad del catalizador.



**Figura 4.6 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/SiO<sub>2</sub> en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200 °C**

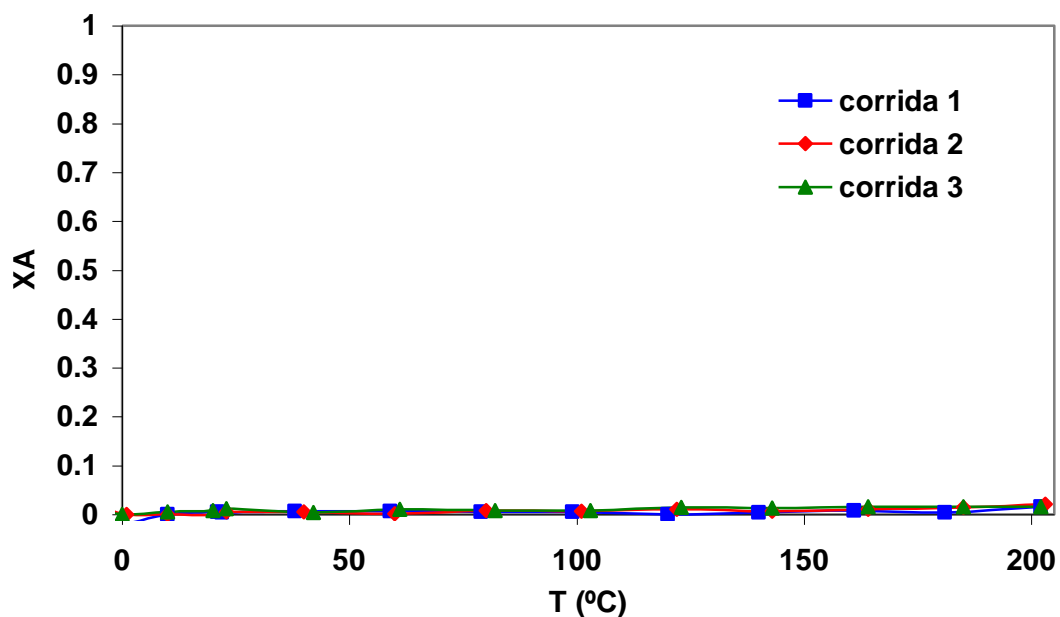


Figura 4.7 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/ZnO<sub>2</sub> en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200°C

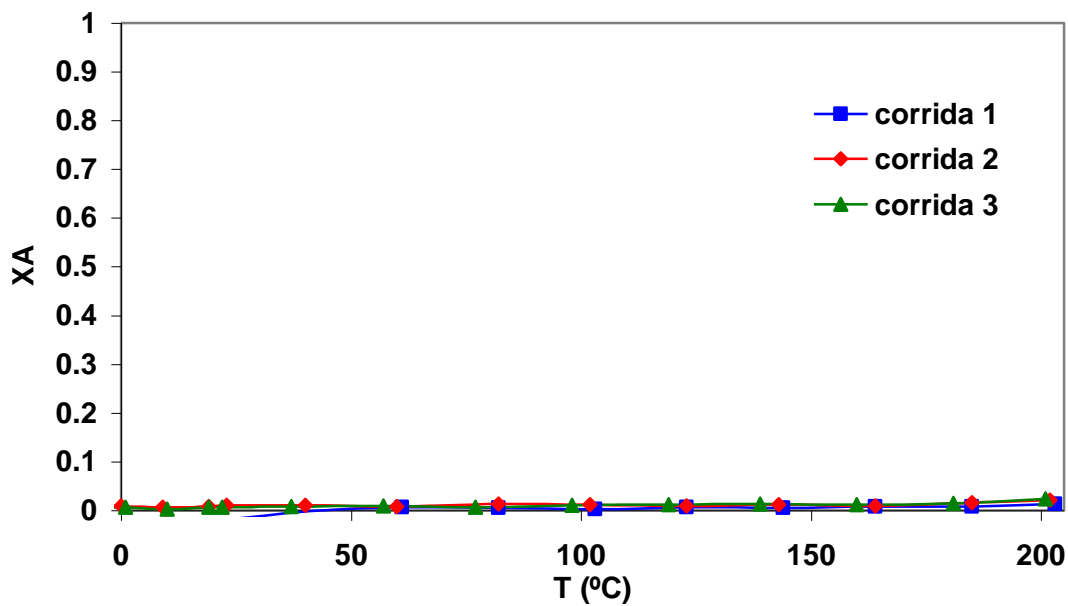


Figura 4.8 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/ZnO<sub>2</sub> en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200°C

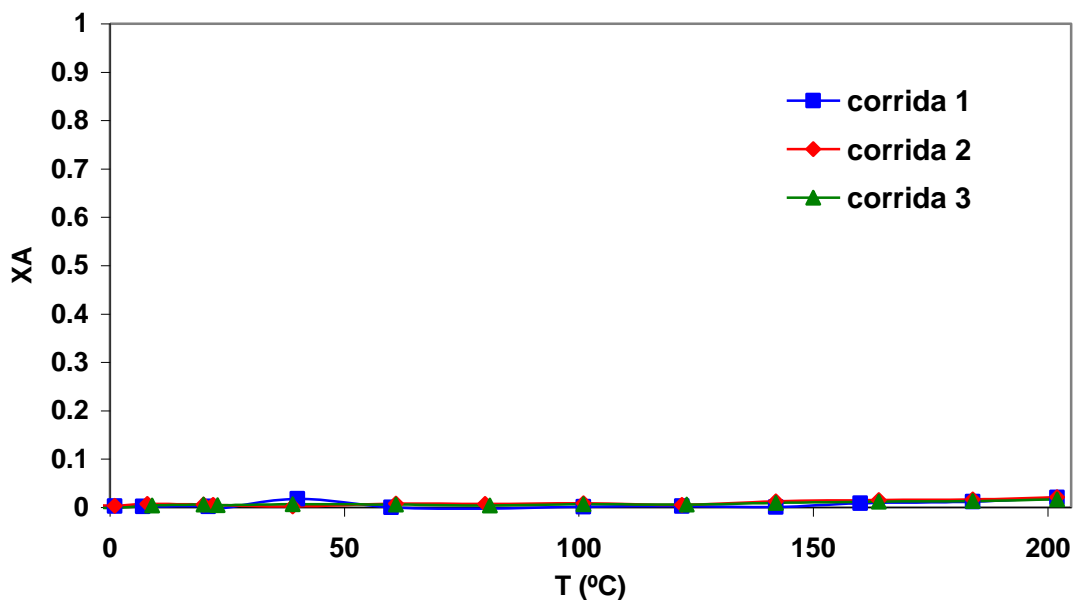


Figura 4.9 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/ZrO<sub>2</sub> (Comercial) en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200° C.

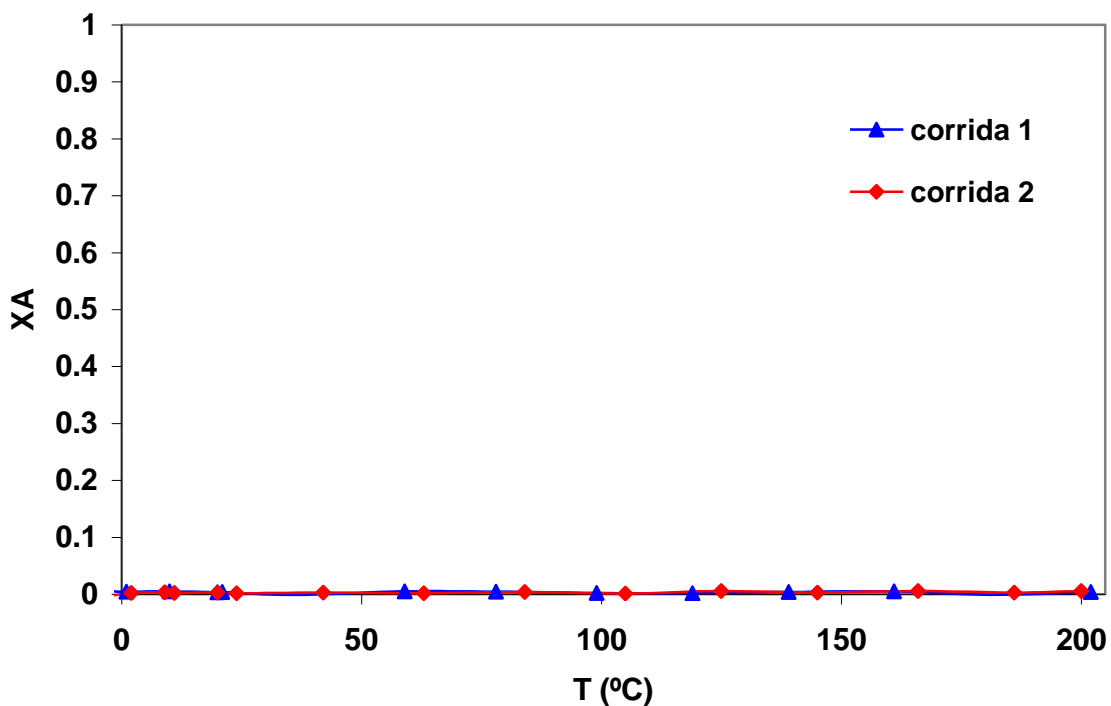
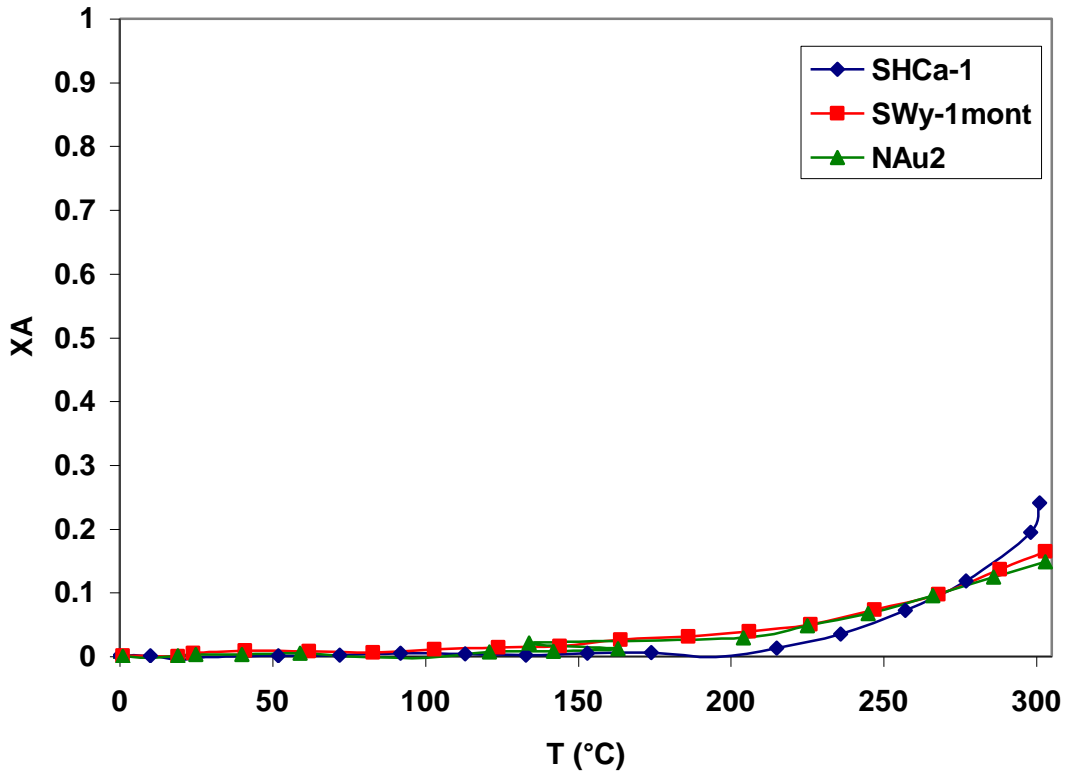


Figura 4.10 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/ZrO<sub>2</sub> (Nanoestructurado) en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200°C



**Figura 4.11 Prueba de actividad para las 3 arcillas en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 300° C**

La Tabla 4.2 muestra a los catalizadores en orden de mayor a menor actividad, así como su temperatura de conversión a 0° C, como también la temperatura máxima de conversión, se puede observar que el catalizador más activo en todo el rango de temperatura es el Au/CeO<sub>2</sub>, ya que a una temperatura de 120° C alcanza una fracción de conversión de 1; seguido del catalizador de Au/TiO<sub>2</sub>, que muestra una buena actividad en todo el rango de temperatura hasta llegar a una conversión máxima de 0.96 a 200° C; posteriormente sigue el Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que a pesar de que a temperaturas bajas es menos activo que el Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, llega a ser más activo alcanzando una fracción de conversión de 0.61 a 200° C mientras que la muestra soportada en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 200° C tiene una fracción de conversión de 0.54, sin embargo alcanza su máxima conversión de 0.59 a 90° C. El resto de las muestras tienen una actividad prácticamente nula en todo el rango de temperaturas siendo el menos activo el catalizador de Au/SiO<sub>2</sub>

**Tabla 4.2 Comparación de fracciones de conversión de muestras de Au/diferentes óxidos preparadas por DPU del más activo al menos activo.**

	Muestra	Fracción de conversión a 0°C	Fracción de conversión máxima/Temperatura (°C)
1	Au/CeO <sub>2</sub>	0.62	<b>1/120</b>
2	Au/TiO <sub>2</sub>	0.45	<b>0.96/200</b>
3	Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.008	<b>0.61/200</b>
4	Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31	<b>0.59/90</b>
5	Au/SHCa-1	0.003	<b>0.24/300</b>
6	Au/SWy-1mont	0.003	<b>0.16/300</b>
7	Au/NAu-2	0	<b>0.15/300</b>
8	Au/ZnO <sub>2</sub> (Baker)	0	<b>0.023/200</b>
9	Au/ZnO <sub>2</sub> (Reassel)	0	<b>0.02/200</b>
10	Au/ZrO <sub>2</sub> (Comercial)	0.004	<b>0.016/200</b>
11	Au/ZrO <sub>2</sub> (Nanoestructurado)	0.002	<b>0.005/200</b>
12	<b>Au/SiO<sub>2</sub></b>	<b>0</b>	<b>0.0001/200</b>

La Figura 4.12 muestra la comparación de las actividades catalíticas máximas alcanzadas por cada uno de los catalizadores mencionados anteriormente, se puede observar que los catalizadores soportados sobre óxidos reducibles logran una mayor actividad, y que los catalizadores soportados sobre óxidos no reducibles presentan una nula o poca actividad en la reacción de oxidación de monóxido de carbono, por ejemplo, para metales reducibles como el Ti tiene valencias 3<sup>+</sup> y 4<sup>+</sup>, es decir, se puede reducir, mientras que para metales no reducibles como el Si solamente tiene valencia 4<sup>+</sup>, por ello el TiO<sub>2</sub> es reducible y el SiO<sub>2</sub> no lo es.

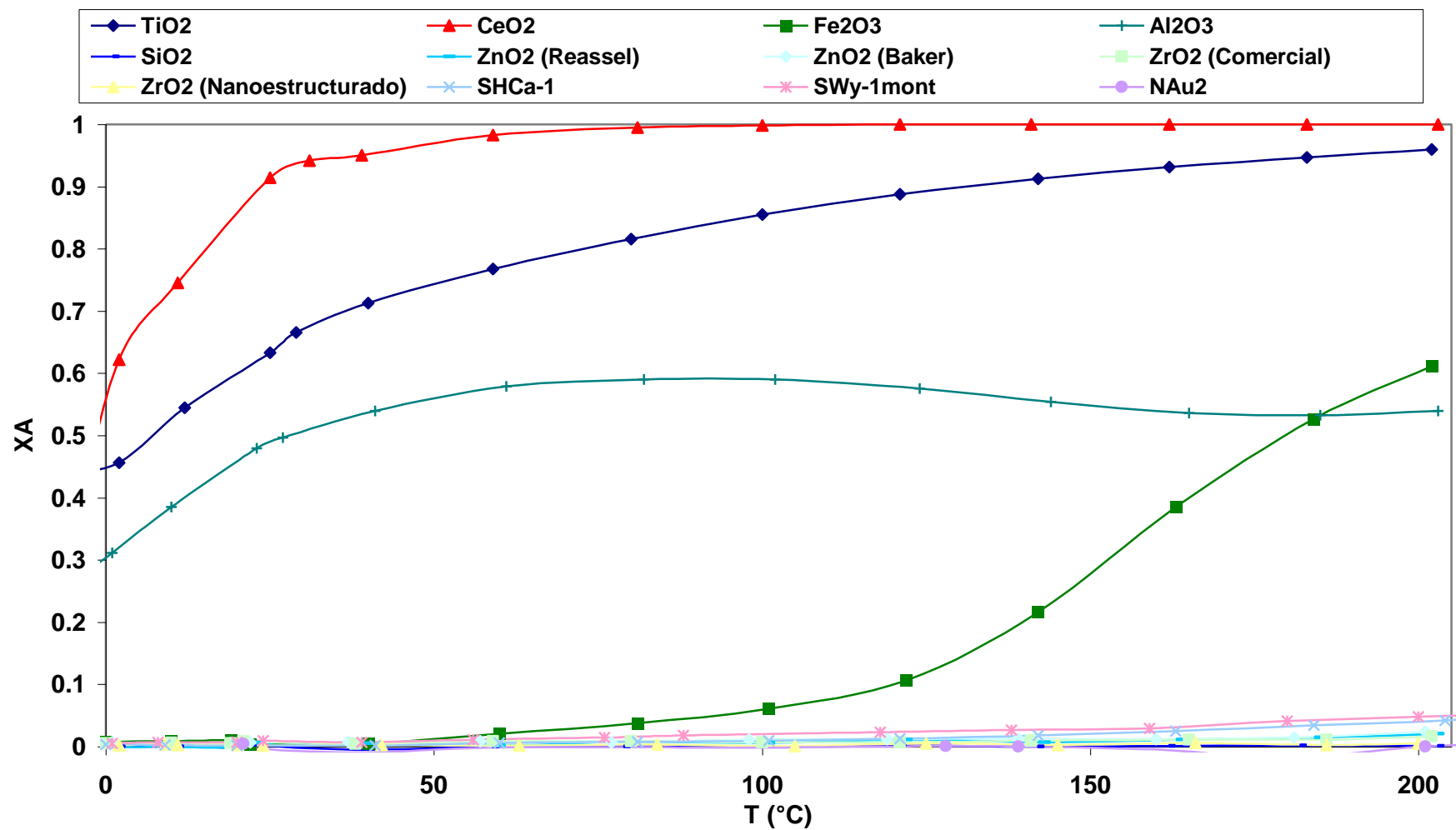


Figura 4.12 Comparación de la actividad del Au en diferentes soportes por el método de DPU para la reacción de oxidación de monóxido de carbono.

## 4.2. Preparación de Catalizadores por el método de Adsorción Catiónica (AC).

Se prepararon muestras sobre un soporte reducible ( $\text{TiO}_2$ ) y sobre un soporte inerte ( $\text{SiO}_2$ ), además se varió el tipo de basificante entre etilendiamina y NaOH, para hacer una comparación de las actividades catalíticas de dichas muestras en la reacción de oxidación del monóxido de carbono.

Se sabe que el método de depósito-precipitación con NaOH o con urea son útiles para preparar nanopartículas de Au sobre soportes con PIE entre 4 y 9, sin embargo, para soportes con PIE inferiores a 4 como el  $\text{SiO}_2$  (PIE = 2), el método falla, por ésta razón se han propuesto métodos como la adsorción catiónica para el depósito de nanopartículas de Au para soportes con bajos PIE [23]. Se ha probado que éste método es también útil para el depósito de Au sobre  $\text{TiO}_2$  [21, 22] por lo que en éste trabajo se decidió preparar catalizadores de Au sobre éstos dos óxidos para comparar el efecto de la reducibilidad del soporte en muestras preparadas por el mismo método.

La variación entre etilendiamina y NaOH se realizó para estudiar el efecto de los posibles residuos de carbón sobre la actividad catalítica en las muestras preparadas con el primer basificante.

**Tabla 4.3 Muestras de Au/diferentes óxidos y preparadas con diferentes basificantes por AC con  $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$  a 45 °C.**

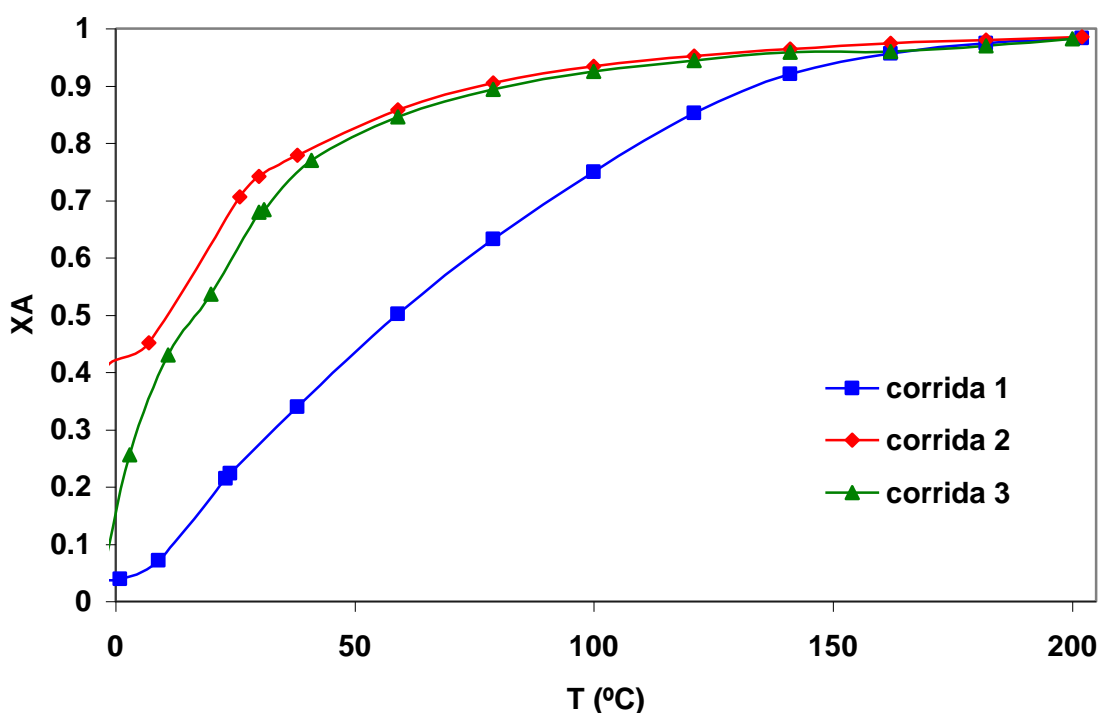
Muestra	Agente basificante	Condición
Au/ $\text{TiO}_2$ NaOH	NaOH	<b>Polvo.</b>
Au/ $\text{TiO}_2$ Et	Etilendiamina.	<b>Polvo.</b>
Au/ $\text{SiO}_2$ NaOH	NaOH	<b>Polvo.</b>
<b>Au/<math>\text{SiO}_2</math> Et</b>	<b>Etilendiamina.</b>	<b>Polvo.</b>

En las Figuras 4.13 y 4.14, se muestran las curvas de conversión contra temperatura de reacción para las muestras de Au/ $\text{TiO}_2$  basificada con NaOH y Au/ $\text{TiO}_2$  basificada con etilendiamina, respectivamente, en las cuales se observa que para la primera prueba de calentamiento (corrida 1) la actividad es

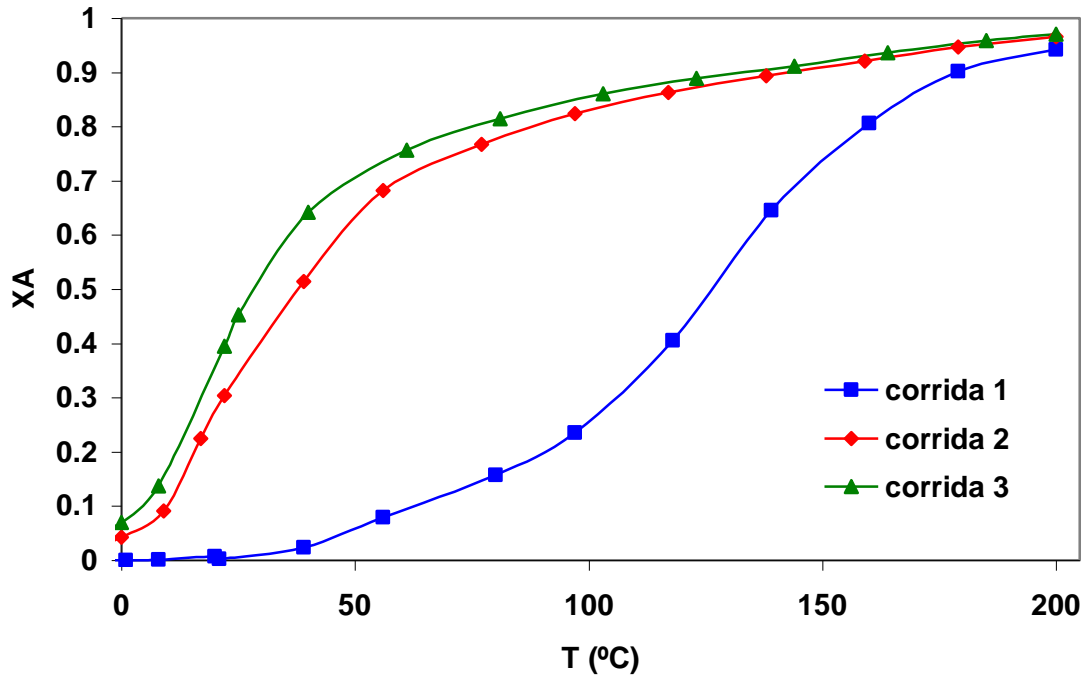


menor respecto a las subsecuentes pruebas de calentamiento-enfriamiento (corridas 2 y 3). Esto indica que el catalizador se esta activando durante la primer corrida debido posiblemente a que su temperatura de calcinación óptima es ligeramente mayor de los 200° C pero menor de 300° C. En el caso de las siguientes corridas la ligera desactivación que se observa pude deberse a la adsorción de ciertas especies (venenos catalíticos) sobre los sitios activos o una reestructuración molecular debido al incremento de la temperatura, lo que origina un aumento en los tamaños de partícula de la fase activa.

También se observa para la muestra Au/TiO<sub>2</sub> NaOH presenta una mayor actividad con respecto a la muestra Au/TiO<sub>2</sub> Et, esto puede deberse a que ésta última fue basificada con etilendiamina, por lo que pudo contener una mayor cantidad de residuos de carbono después del tratamiento térmico, lo cual pudiera ser causante de la menor actividad catalítica observada.

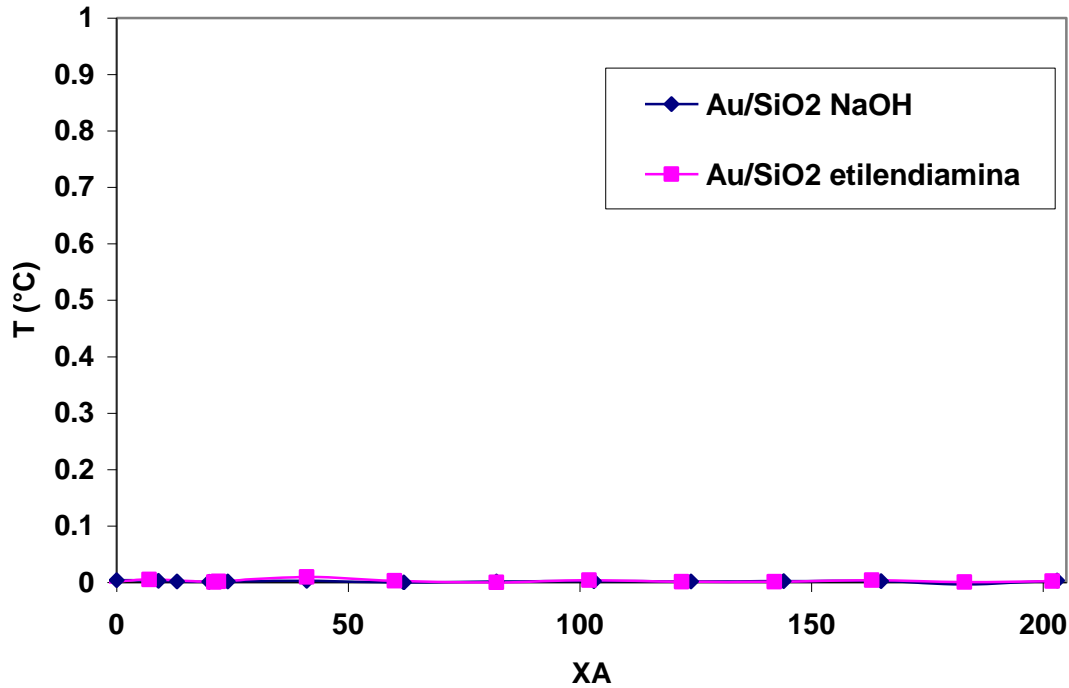


**Figura 4.13 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/TiO<sub>2</sub> basificado con NaOH en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200°C.**



**Figura 4.14 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/TiO<sub>2</sub> basificado con etilendiamina en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200°C.**

En la Figura 4.15 se muestran las curvas de conversión contra temperatura de reacción para las muestras de Au/SiO<sub>2</sub> basificada con NaOH y Au/SiO<sub>2</sub> basificada con etilendiamina, en la que se puede observar que no hay actividad de los catalizadores, por lo que a éstas muestras se les hizo otro tratamiento térmico, primero a 200° C con He y posteriormente hasta 500° C con aire, los resultados de dichas muestras se muestran mas adelante.



**Figura 4.15 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de las muestras Au/SiO<sub>2</sub> basificada con NaOH y Au/SiO<sub>2</sub> basificada con etilendiamina en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200°C.**

En las Figuras 4.16 y 4.17, se muestran las curvas de conversión contra temperatura de reacción para las muestras de Au/SiO<sub>2</sub> basificada con NaOH y Au/SiO<sub>2</sub> basificada con etilendiamina, respectivamente, a las cuales se les hizo un tratamiento térmico primero a 200° C con He y posteriormente a 500° C con aire, en donde se muestra un comportamiento singular de la actividad de éstos catalizadores en función de la temperatura en las curvas, pues durante la corrida, la muestra se activa, llega a su máximo y posteriormente se desactiva y a una mayor temperatura se vuelve a activar. Este mismo comportamiento ha sido reportado previamente por M. Daté y colaboradores [132], C.Y. Mou y colaboradores [133] y por H. Zhu y colaboradores [134], sin dar una explicación precisa para este fenómeno.

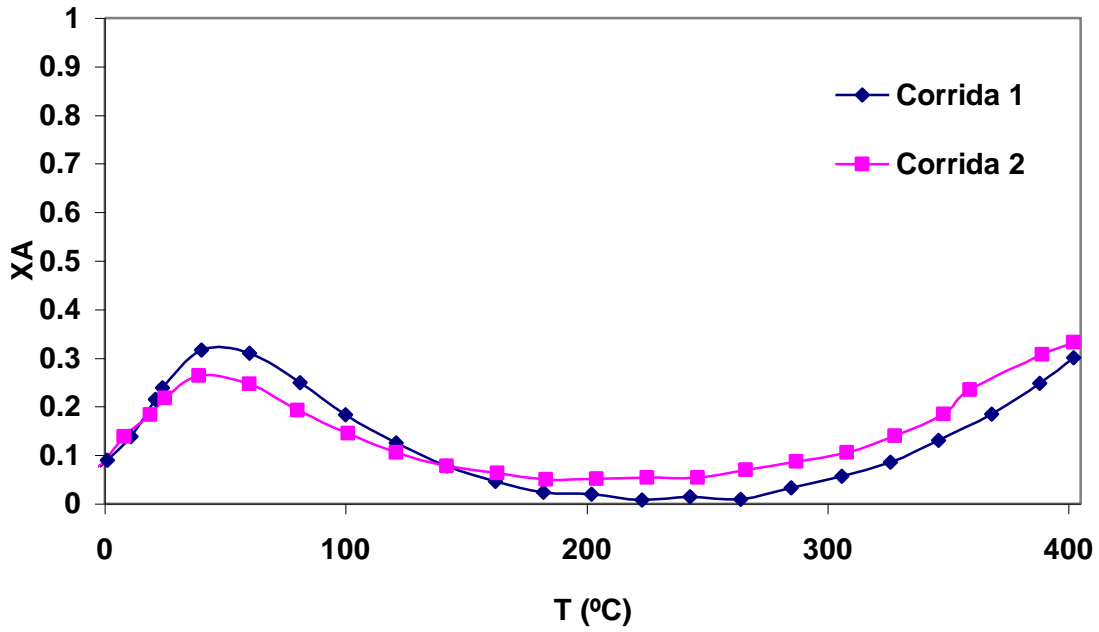


Figura 4.16 Prueba de actividad para 2 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/SiO<sub>2</sub> basificado con NaOH en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 400°C.

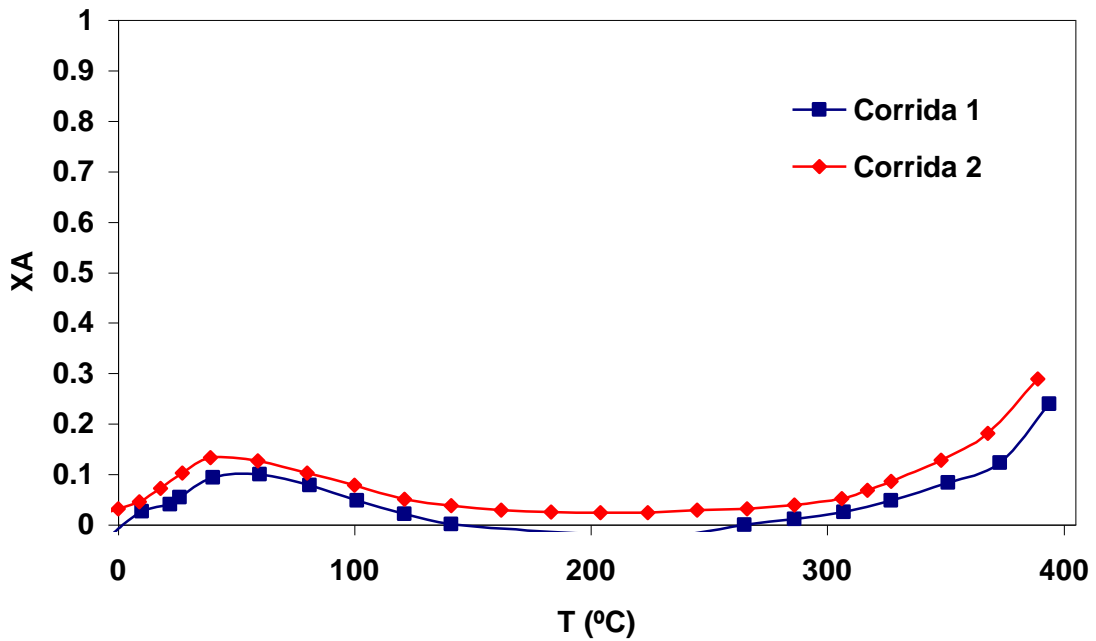


Figura 4.17 Prueba de actividad para 2 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/SiO<sub>2</sub> basificado con etilendiamina en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 400°C.

La Figura 4.18 muestra la comparación de las actividades catalíticas máximas alcanzadas por cada uno de los catalizadores mencionados anteriormente para el método de A.C. Es importante recordar que las muestras de Au/SiO<sub>2</sub> fueron tratadas térmicamente de manera diferente que el resto de las muestras. Dichas muestras de Au/SiO<sub>2</sub> fueron tratadas inicialmente en H<sub>2</sub> a 200° C por que un tratamiento de este tipo ha mostrado ser efectivo para generar pequeñas partículas de Au/SiO<sub>2</sub> (~2 nm) [23]. Posteriormente las muestras fueron tratadas con aire a 400° C para tratar de eliminar los residuos de carbón que pudieran estar presentes en el catalizador y que podrían envenenarlo; se puede observar claramente una mayor actividad para los catalizadores soportados sobre TiO<sub>2</sub>, que es un óxido reducible, que para los soportados en SiO<sub>2</sub>, que es un óxido no reducible, además de que las muestras de estos últimos soportes mostraron un comportamiento extraño para el cual aun no hay una explicación adecuada. Por otro lado, se puede observar que de las muestras soportadas en TiO<sub>2</sub> la que alcanza una mayor actividad es la que se basificó con NaOH, mientras que la que se basificó con etilendiamina presentó ligeramente menor actividad debido posiblemente a la presencia de carbono en esta muestra. El mismo fenómeno se observa para las muestras soportadas en SiO<sub>2</sub> en donde la basificada con NaOH tiene una mayor actividad en comparación con la muestra basificada con etilendiamina. También se muestra una mayor actividad para catalizadores soportados sobre óxidos metálicos reducibles que para los no reducibles.

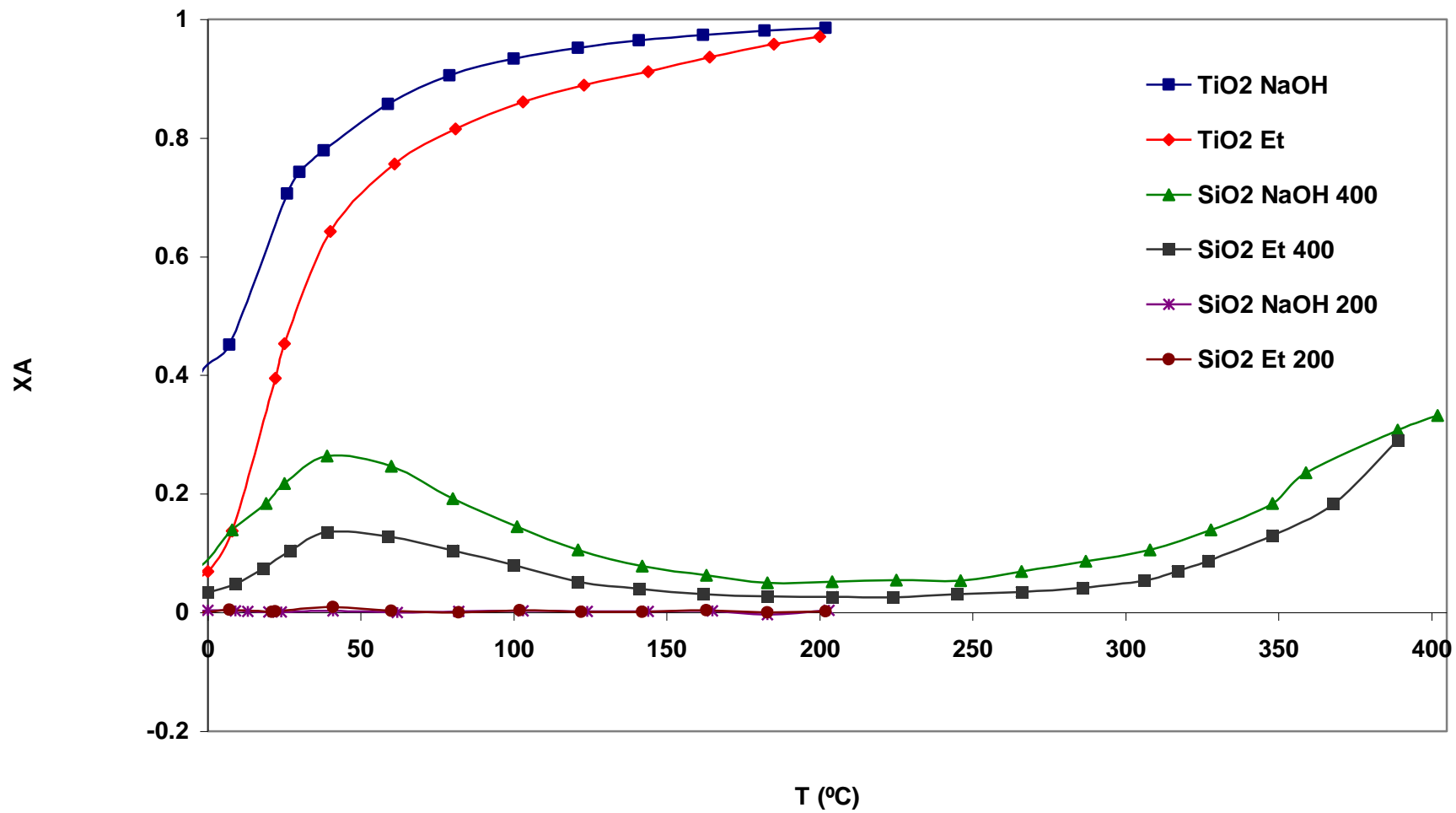


Figura 4.18 Comparación de la actividad del Au en diferentes soportes y basificantes por el método de AC para la reacción de oxidación de monóxido de carbono.

### 4.3. Preparación de Catalizadores por el método de Impregnación incipiente (ImpN).

Se prepararon muestras por el método de impregnación incipiente ya que por su condición de pellet's no era posible su preparación por el método de DPU debido a que las condiciones de preparación (temperatura y agitación) destruyen el pellet y no permite un estudio preciso de éste tipo de muestras. Dichas muestras se prepararon sobre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  de las cuales la proporción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  era diferente para cada soporte, para hacer una comparación de las actividades catalíticas de dichas muestras en la reacción de oxidación del monóxido de carbono.

**Tabla 4.4 Muestras de Au/diferentes óxidos preparadas por impregnación incipiente (ImpN) con  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

Muestra.	Composición	Condición.
Au/ $\text{TiO}_2$ (Ti-2)	50% $\text{TiO}_2$ , 50% $\text{Al}_2\text{O}_3$	<b>Pellet</b>
Au/ $\text{TiO}_2$ (Ti-3)	30% $\text{TiO}_2$ , 70% $\text{Al}_2\text{O}_3$	<b>Pellet</b>
Au/ $\text{ZrO}_2$ (Zr-1)	70% $\text{ZrO}_2$ , 30% $\text{Al}_2\text{O}_3$	<b>Pellet</b>
Au/ $\text{ZrO}_2$ (Zr-2)	50% $\text{ZrO}_2$ , 50% $\text{Al}_2\text{O}_3$	<b>Pellet</b>
<b>Au/<math>\text{ZrO}_2</math> (Zr-3)</b>	<b>30% <math>\text{ZrO}_2</math>, 70% <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	<b>Pellet</b>

En las Figuras 4.19 y 4.20, se muestran las curvas de conversión contra temperatura de reacción para las muestras de Au/ $\text{TiO}_2$ ; Ti-2 con una proporción, 50%  $\text{TiO}_2$  y 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Ti-3, con una proporción 30%  $\text{TiO}_2$  y 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente, en las cuales se observa que al aumentar la proporción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el soporte, aumenta la actividad del catalizador esto puede deberse a que en la muestra Ti-2 el  $\text{TiO}_2$  estuvo menos accesible (una menos cantidad en su superficie) que sobre la muestra Ti-30; aunque la fracción de conversión máxima es de 0.46 para el Ti-3, que es una conversión baja en comparación con un catalizador preparado solamente con  $\text{TiO}_2$ , por lo que la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  baja considerablemente la actividad de un soporte óxido metálico reducible.

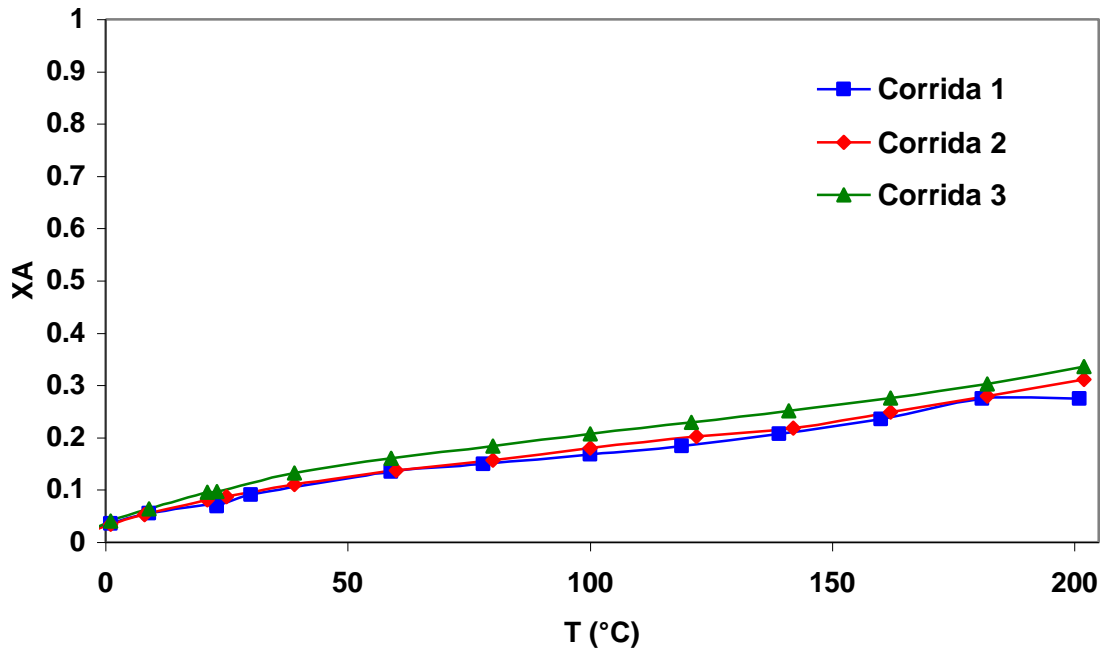


Figura 4.19 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/TiO<sub>2</sub> Ti-2 en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200° C.

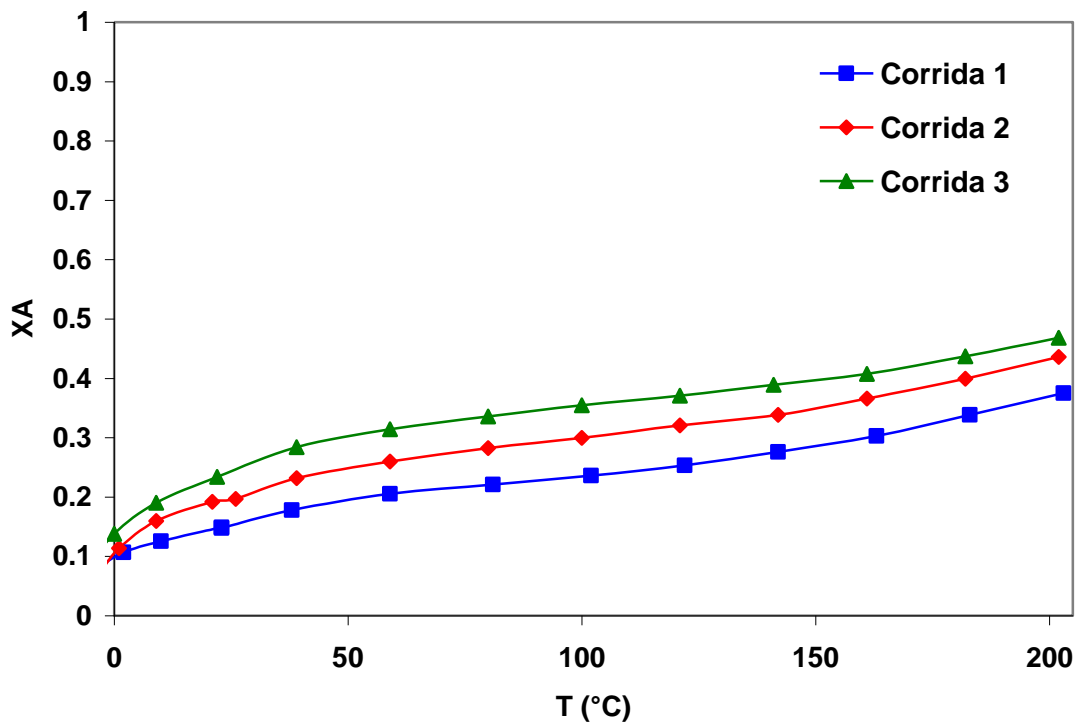
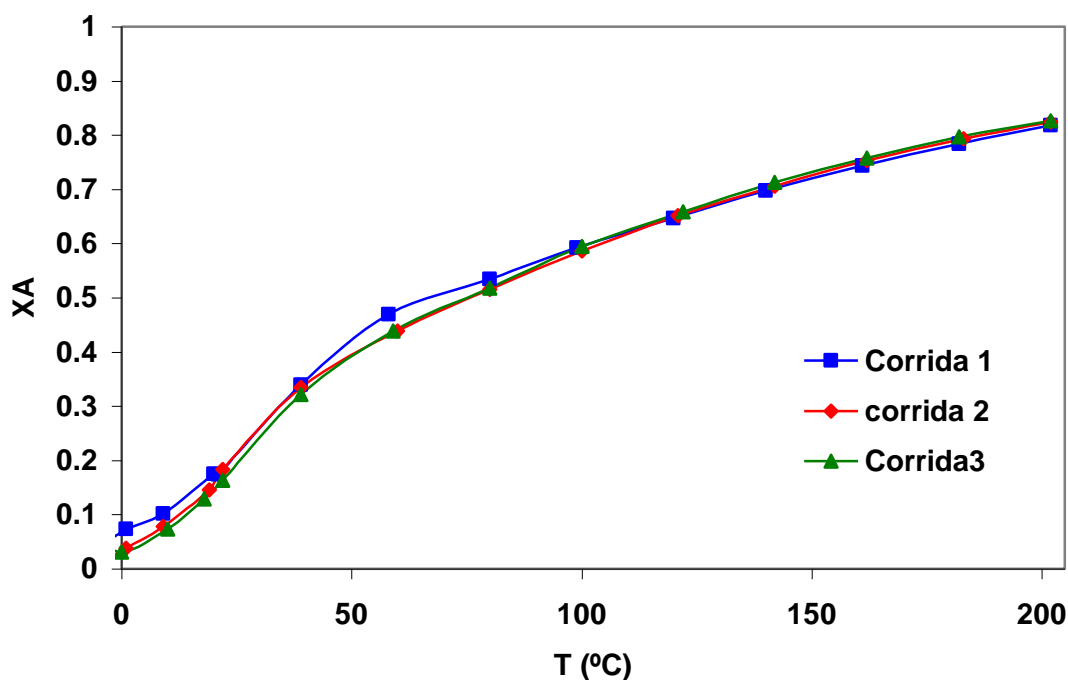


Figura 4.20 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/TiO<sub>2</sub> Ti-3 en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200° C.



En las Figuras 4.21, 4.22 y 4.223 se muestran las curvas de conversión contra temperatura de reacción para las muestras de Au/ZrO<sub>2</sub>; Zr-1 con una proporción 70% ZrO<sub>2</sub> y 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zr-2, con una proporción 50% ZrO<sub>2</sub> y 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Zr-3, con una proporción 30% ZrO<sub>2</sub> y 70% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente, en las cuales se observa que a pesar de que las 3 muestras alcanzan una fracción de conversión máxima igual de 0.8, la proporción ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> influye en el comportamiento del catalizador en todo el rango de temperaturas, es decir que a temperaturas bajas es donde se puede apreciar la diferencia entre las muestras, pues el catalizador soportado sobre 50% ZrO<sub>2</sub> y 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zr-2) a temperaturas mas bajas es la que tiene un mayor grado de conversión y hace que en las muestras se incremente el grado de conversión en comparación con un solo soporte óxido metálico no reducible.



**Figura 4.21 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/ZrO<sub>2</sub> Zr-1 en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200°C.**

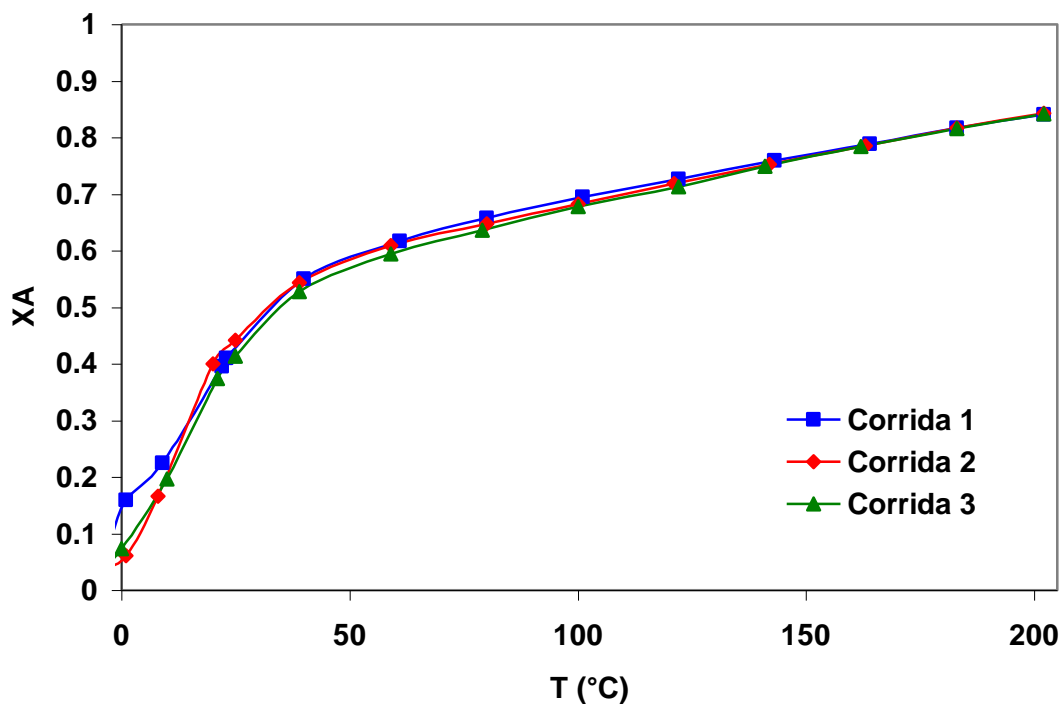


Figura 4.22 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/ZrO<sub>2</sub> Zr-2 en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200°C.

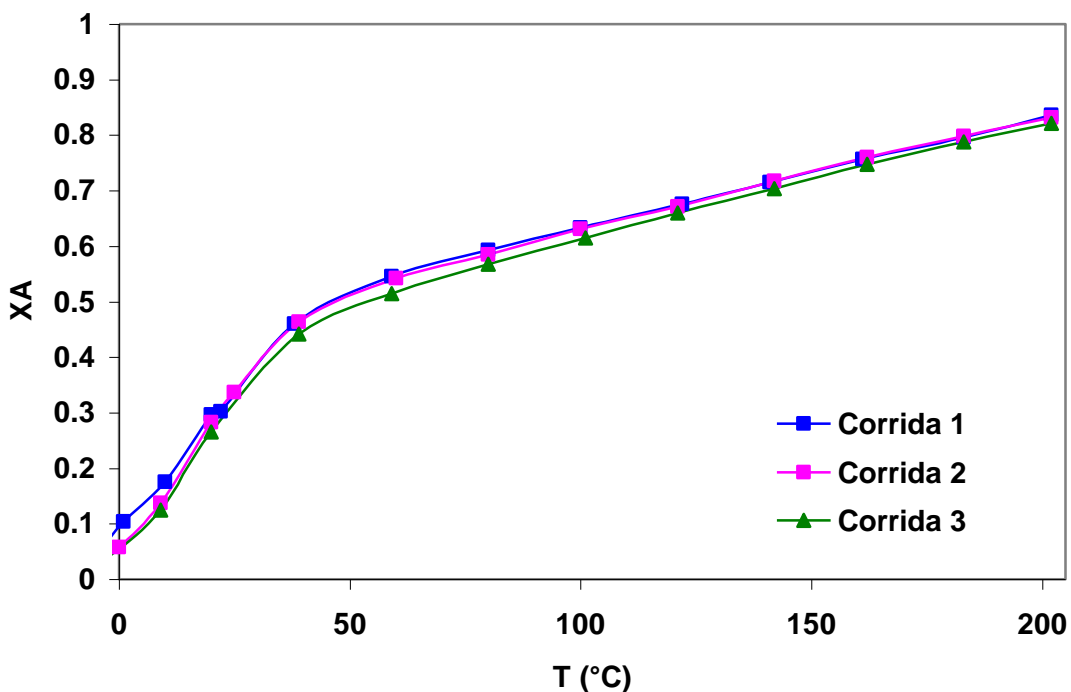


Figura 4.23 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/ZrO<sub>2</sub> Zr-3 en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200°C.

La Figura 4.24 muestra la comparación de las actividades catalíticas máximas alcanzadas por cada uno de los catalizadores mencionados anteriormente para el método de ImpN, para este caso se puede observar que las muestras con mayor actividad fueron las que contienen  $ZrO_2$  afectadas por la presencia de  $Al_2O_3$  que lo vuelve considerablemente más reactivo, pues a pesar de ser óxidos metálicos no reducibles tienen un grado de conversión mayor que las muestras de los pellets que contienen proporción de  $TiO_2/Al_2O_3$ , con lo que la presencia del  $Al_2O_3$  en los pellets modifica considerablemente las propiedades del soporte haciéndolo menos reactivo que si solo fuera del óxido metálico reducible.

Con lo anterior se observa que la presencia del  $Al_2O_3$  disminuye las propiedades catalíticas de los soportes metálicos reducibles, y sucede lo contrario con soportes metálicos no reducibles, pues la presencia de dicho óxido aumenta considerablemente las propiedades catalíticas de estos últimos soportes.

También se puede observar que el soporte óptimo que alcanzó un mayor grado de conversión en todo el rango de temperaturas es el de Zr-2, es decir la que guarda una proporción 50% de  $ZrO_2$  y 50% de  $Al_2O_3$  pues se muestra mas reactivo en todo el rango de temperaturas, y en la muestra Zr-3, cuando se aumenta la proporción de  $Al_2O_3$ , disminuye ligeramente el grado de conversión del catalizador a bajas temperaturas.

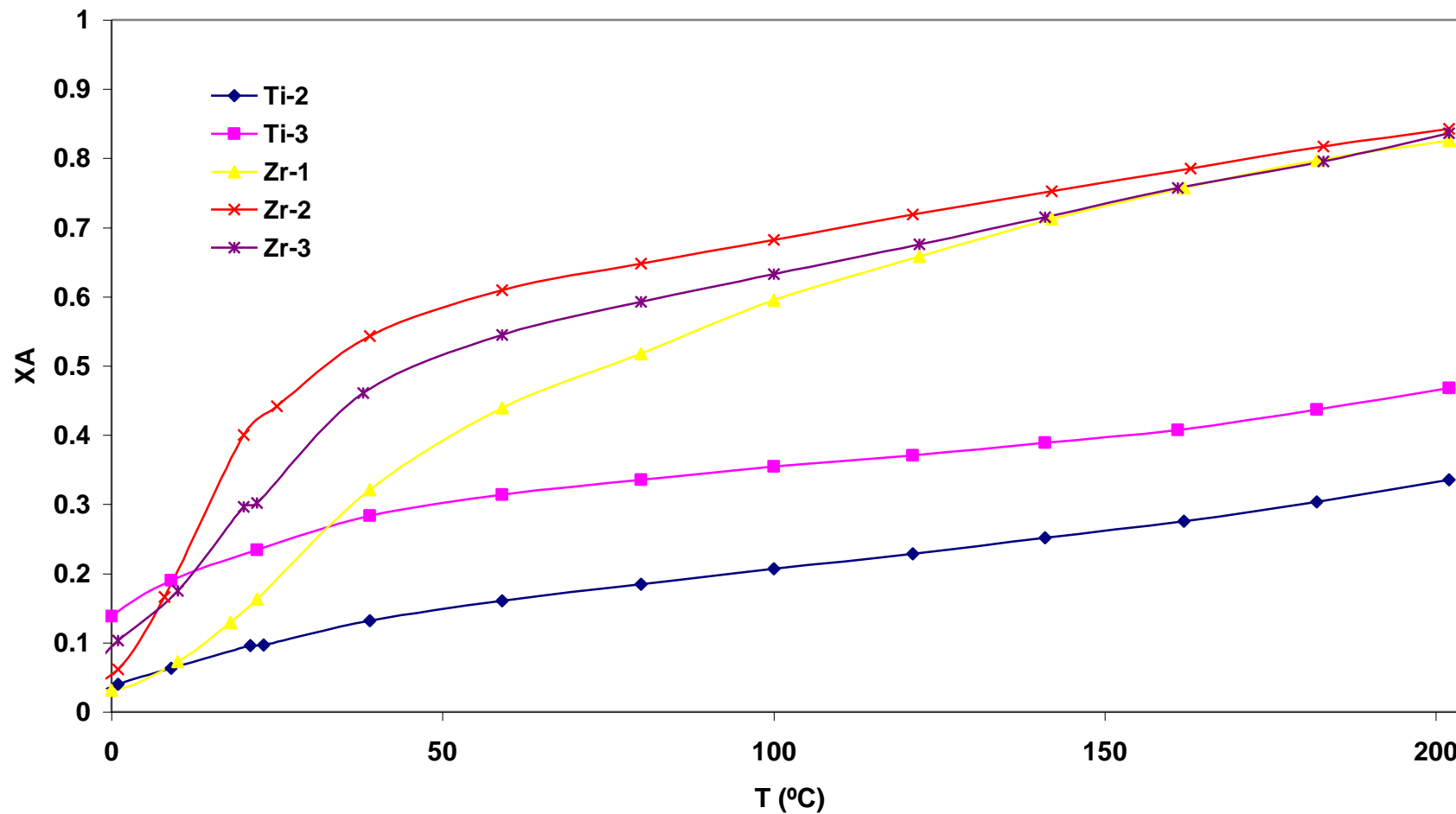


Figura 4.24 Comparación de la actividad del Au en diferentes soportes por el método de ImpN para la reacción de oxidación de monóxido de carbono.

#### 4.4. Preparación de Catalizadores por el método de Coprecipitación (COPPT) (Soportes mixtos).

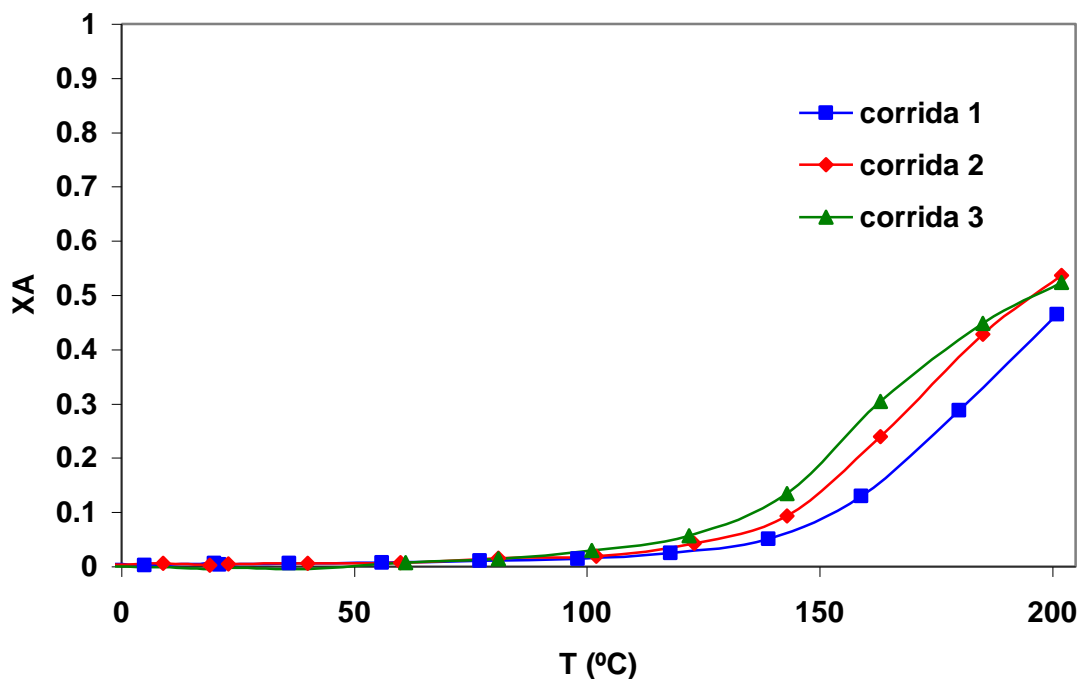
Se prepararon muestras en la que se coprecipitó Au y Fe sobre un soporte de  $\text{TiO}_2$ , para analizar la actividad catalítica de muestras con soportes mixtos en la reacción de oxidación del monóxido de carbono con el objeto de estudiar si la presencia de un soporte mixto puede mejorar las propiedades catalíticas de los catalizadores.

En la siguiente tabla se aprecian las diferentes muestras preparadas para éste estudio, las cuales son Au-Fe/ $\text{TiO}_2$ , en la que se coprecipitaron al mismo tiempo el Au y el Fe, Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  DPU y Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  ImpN, en las que se vario el método de preparación del soporte mixto, ya sea precipitado por el método DPU o impregnando el  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla 4.5 Muestras de Au/soportes mixtos preparada por coprecipitación (COPPT).**

Muestra.	Condición.
Au-Fe/ $\text{TiO}_2$	<b>Polvo</b>
Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ DPU	<b>Polvo</b>
<b>Au/<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>-<math>\text{TiO}_2</math> ImpN</b>	<b>Polvo</b>

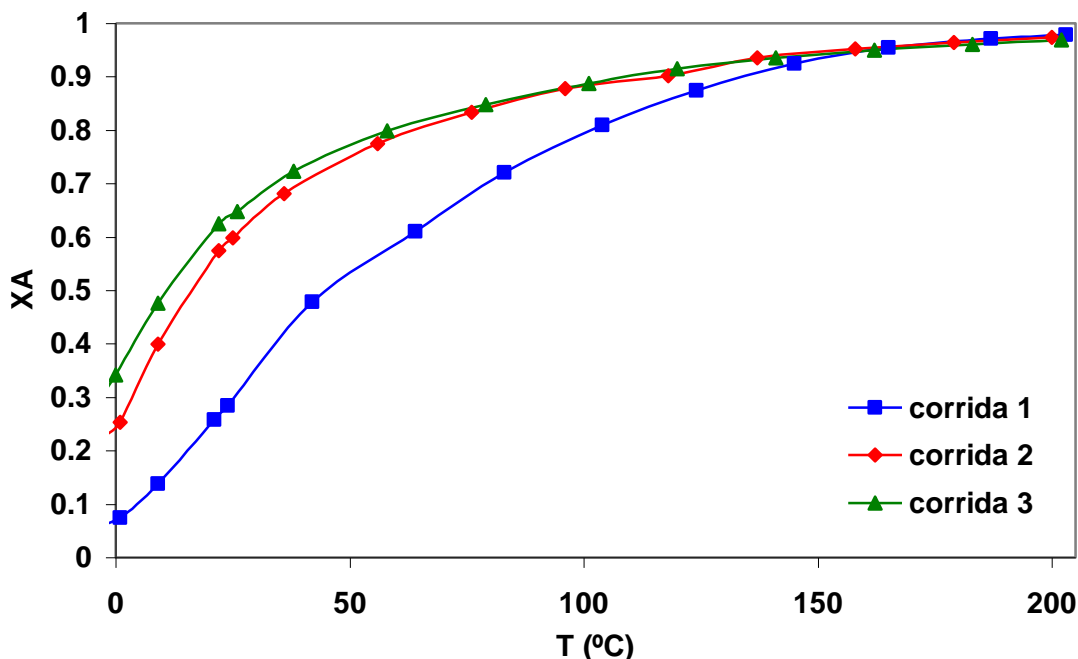
En la Figura 4.25 se muestra la curva de conversión contra temperatura de reacción para la muestra Au-Fe/ $\text{TiO}_2$ , en la cual se puede observar que la muestra permanece estable en las tres corridas, y muestra un comportamiento similar en todas ellas, pues en las tres comienza a mostrarse actividad alrededor de los  $150^\circ \text{C}$  y la fracción de conversión máxima alcanzada por todas ellas es de alrededor de 0.5, mostrando una fracción de conversión media para la reacción de oxidación de monóxido de carbono.



**Figura 4.25 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au-Fe/TiO<sub>2</sub> en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200°C.**

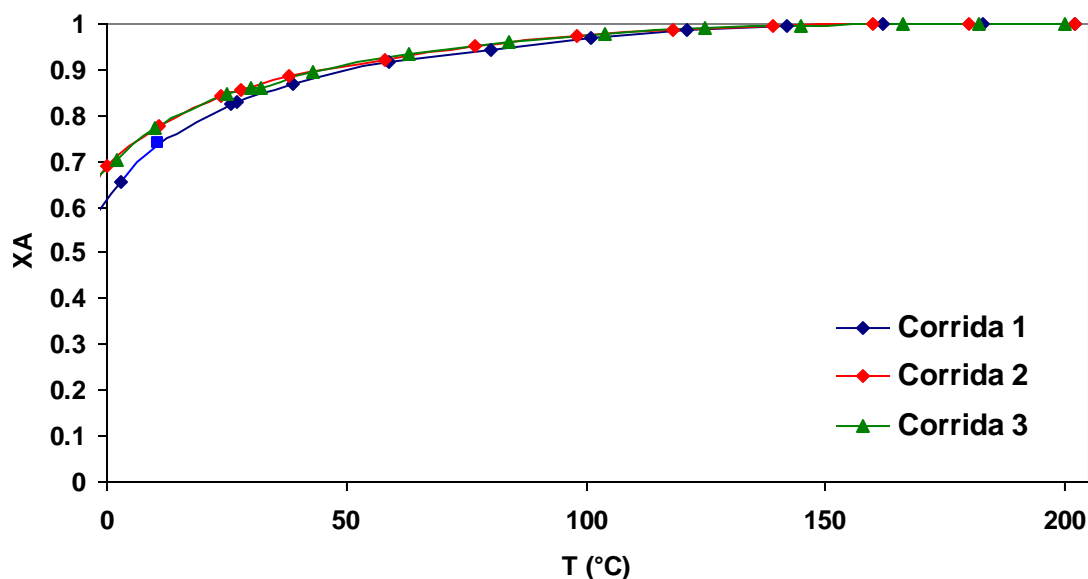
En la Figura 4.26 se muestra la curva de conversión contra temperatura de reacción para una muestra de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, este catalizador se preparó partiendo de la elaboración del soporte por el método de DPU para obtener un soporte compuesto de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, en el que al no contar con el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como tal, se preparó a partir de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> por el método de coprecipitación y posteriormente se le agregó por el método de depósito-precipitación el precursor de Au, esto con la finalidad de observar como influye un soporte mixto de óxidos reducibles en la estabilidad del catalizador. En esta Figura se observa que para la primera prueba de calentamiento (corrida 1) la actividad es menor respecto a las subsecuentes pruebas de calentamiento-enfriamiento (corridas 2 y 3). Esto indica que el catalizador en lugar de desactivarse se activa durante el primer calentamiento, como se observó para la muestra de Au/TiO<sub>2</sub> (figura 4.2). Para las corridas 2 y 3 no se observa indicios de desactivación, es decir, la muestra se mantuvo estable. También en la misma figura se observa que tanto a bajas temperaturas como a la

temperatura máxima de 200° C, tiene una mayor actividad que la muestra de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4.5) que es un soporte puro.



**Figura 4.26 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200°C**

En la Figura 4.27 se muestra la curva de conversión contra temperatura de reacción para un catalizador de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, este catalizador se preparó partiendo de la elaboración del soporte por el método de ImpN para obtener un soporte compuesto de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, en el que al no contar con el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como tal, se preparó a partir de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> por el método de coprecipitación y posteriormente se le agregó el precursor de Au por el método de DPU, con el fin de observar como influye un soporte mixto de óxidos reducibles y su preparación en la estabilidad del catalizador; en dicha figura se puede observar que no hay una desactivación aparente de la muestra conforme fueron pasando las pruebas, lo que indica que la muestra se mantiene estable. También se aprecia que en todo el rango de temperatura ésta catalizador da mayores actividades con respecto a las muestras de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4.5), que es un soporte puro, y Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (Figura 4.25), por lo que el método de preparación del soporte influyó en gran medida resultando en una mayor estabilidad del catalizador.



**Figura 4.27 Prueba de actividad para 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a 200° C**

La Figura 4.28 muestra la comparación de las actividades catalíticas máximas alcanzadas por cada uno de los catalizadores mencionados anteriormente preparados con soportes mixtos así como las muestras Au/TiO<sub>2</sub> y Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparadas por DPU, en la cual se puede observar que el catalizador más activo es aquel en el cual el soporte fue preparado por el método de ImpN en donde se puede apreciar que fue muy estable en todo el rango de temperaturas alcanzando el 100% de conversión alrededor de los 160° C siendo más activa que los catalizadores soportados sobre soportes puros, en comparación con la muestra en la que el soporte fue preparado por DPU, en la que se observa que es menos activo a bajas temperaturas y ligeramente menos activo a temperaturas más altas, esto es debido posiblemente a que al ser preparado por el método de depósito-precipitación pudo no haberse depositado todo el Fe en el TiO<sub>2</sub>, el Fe pudo precipitar sin interactuar con el TiO<sub>2</sub> o bien el soporte (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>) pudo contaminarse con la urea o con los productos de su descomposición (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, OH); finalmente la muestra en la que se coprecipitó el Au y el Fe al mismo tiempo, presenta nula actividad hasta una temperatura alrededor de los 50° C donde la actividad es baja hasta los 150 ° C y posteriormente se incrementa alcanzando un grado de conversión medio a la temperatura de 200° C.



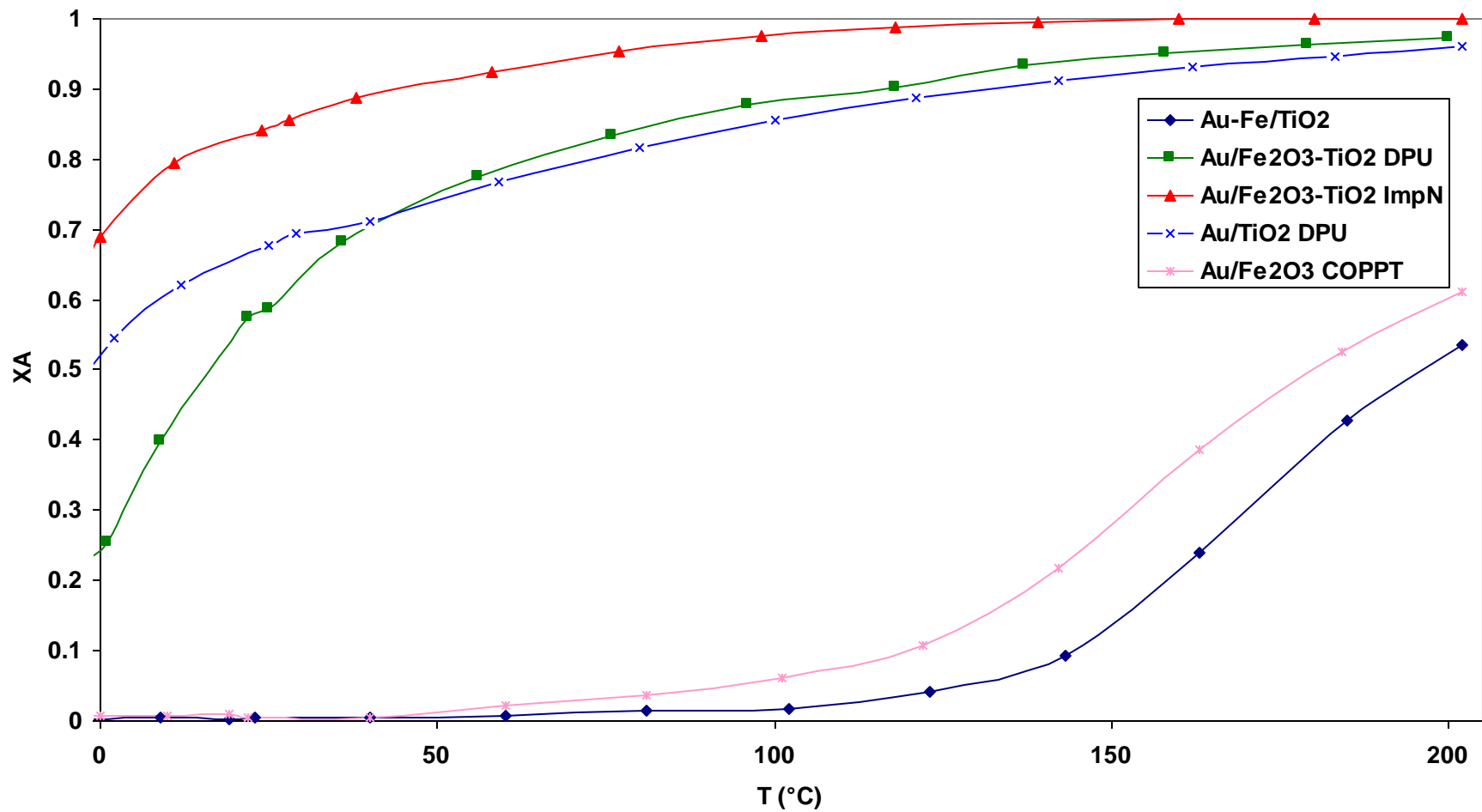


Figura 4.28 Comparación de la actividad del Au en soportes mixtos para la reacción de oxidación del monóxido de carbono.

#### 4.5. Pruebas de reducibilidad (TPR).

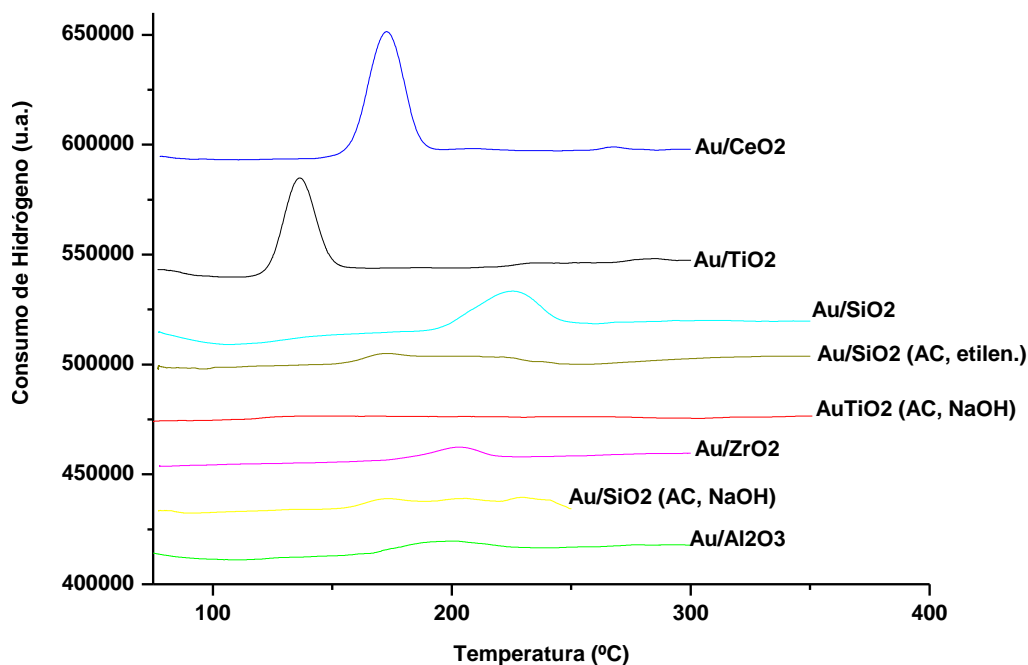
Para esta parte de la experimentación se pesaron 100 mg de muestra y se les hizo pasar una mezcla de Ar/H<sub>2</sub> (10%) con un flujo de 80 mL/min, calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 800 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

**Tabla 4.6 Muestras de Au sobre diferentes soportes preparadas por diferentes métodos.**

Muestra	Método	Condición
Au/TiO <sub>2</sub>	DPU	<b>Polvo.</b>
Au/TiO <sub>2</sub> NaOH	A. C. (NaOH)	<b>Polvo.</b>
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DPU	<b>Polvo.</b>
Au/CeO <sub>2</sub>	DPU	<b>Polvo.</b>
Au/SiO <sub>2</sub>	DPU	<b>Polvo.</b>
Au/ZrO <sub>2</sub>	DPU	<b>Polvo.</b>
Au/SiO <sub>2</sub> NaOH	A. C. (NaOH)	<b>Polvo.</b>
<b>Au/SiO<sub>2</sub> Et</b>	<b>A. C. (etilendiamina)</b>	<b>Polvo.</b>

La Figura 4.29 muestra los diagramas de los TPR de los catalizadores mencionados anteriormente, para el caso del Au/TiO<sub>2</sub> la T<sub>máx</sub> es de 130° C, ese pico muestra la reducción del Au<sup>3+</sup> a Au<sup>0</sup> [135], para la muestra de Au/TiO<sub>2</sub> NaOH realizada por AC y basificada con NaOH, no se alcanza a observar un máximo para determinar la reducción del Au; para la muestra de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la T<sub>máx</sub> es de 200° C y se aprecia la reducción del Au<sup>3+</sup>; en la muestra Au/CeO<sub>2</sub> se observa que la T<sub>máx</sub> es de 165° C y se ve claramente el pico de reducción del Au<sup>3+</sup>. Para Au/SiO<sub>2</sub>, la T<sub>máx</sub> es de 220° C y a pesar de que es un óxido no reducible se distingue muy bien el pico de reducción del oro; para la muestra del catalizador Au/ZrO<sub>2</sub> la T<sub>máx</sub> de la muestra es de 200° C y se distingue un pequeño pico e la reducción del Au<sup>3+</sup>; en el caso del Au/SiO<sub>2</sub> NaOH preparado por AC y basificado con NaOH, la T<sub>máx</sub> es de 170° C y finalmente para la muestra Au/SiO<sub>2</sub> Et preparada por AC y basificada con etilendiamina se muestra un pico con una T<sub>máx</sub> de 170°C y un segundo pico continuo alargado

con una  $T_{\text{máx}}$  de 202 °C, lo que muestra que primero se lleva a cabo la reducción del  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^{1+}$  y el segundo pico muestra la reducción del  $\text{Au}^{1+}$  a  $\text{Au}^0$ .



**Figura 4.29** Graficas de consumo de  $\text{H}_2$  de catalizadores de Au

La Tabla 4.7 muestra el consumo de hidrógeno en moles para cada una de las muestras a las que se le realizó la prueba de TPR, en la que se puede observar que los catalizadores que consumieron mayor cantidad de hidrógeno para reducir el oro fueron aquellos soportados en óxidos metálicos reducibles. También se puede observar que la cantidad de hidrógeno consumida para la muestra de  $\text{Au/SiO}_2$  es mayor a la cantidad consumida por el  $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ , por lo que esto no está necesariamente relacionado con la actividad catalítica de los catalizadores.

**Tabla 4.7 Moles consumidos de hidrógeno para cada una de las muestras.**

Muestra	Método	Consumo de hidrógeno (moles)
Au/TiO <sub>2</sub>	DPU	<b>1.9011 X 10<sup>-5</sup></b>
Au/TiO <sub>2</sub> NaOH	A. C. (NaOH)	<b>1.07675 X 10<sup>-5</sup></b>
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DPU	<b>7.40271 X 10<sup>-6</sup></b>
Au/CeO <sub>2</sub>	DPU	<b>2.43953 X 10<sup>-5</sup></b>
Au/SiO <sub>2</sub>	DPU	<b>1.48054 X 10<sup>-5</sup></b>
Au/ZrO <sub>2</sub>	DPU	<b>5.72028 X 10<sup>-6</sup></b>
Au/SiO <sub>2</sub> NaOH	A. C. (NaOH)	<b>3.19662 X 10<sup>-6</sup></b>
<b>Au/SiO<sub>2</sub> Et</b>	<b>A. C. (etilendiamina)</b>	<b>9.75812 X 10<sup>-6</sup></b>

## 5. Conclusiones.

Se encontró que para las pruebas catalíticas, la temperatura óptima de calcinación fue de alrededor de 200° C, ya que para algunas muestras la temperatura requerida fue mayor como se pudo observar en los resultados mostrados en las pruebas de actividad, por ejemplo, en la muestra Au/TiO<sub>2</sub>.

Después de haber sometido a todos los catalizadores a las pruebas de estabilidad se encontró que los catalizadores más estables y más activos fueron aquellos preparados con soportes reducibles, como el TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con lo que la reducibilidad del soporte tiene una gran influencia sobre el comportamiento de los catalizadores.

En general, los métodos de preparación de catalizadores que dieron mejores resultados fueron los de DPU y AC, con los que se prepararon catalizadores puros, en donde también se aprecia que los mejores soportes son los reducibles, ya que los catalizadores preparados con soportes no reducibles presentaron actividades bajas o nulas, teniendo como un caso particular al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ya que siendo un óxido no reducible, presenta una actividad considerable y en algunos casos comparable con algunos soportes reducibles como el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, debido probablemente a que la reacción se lleva a cabo en sitios de baja coordinación como se ha propuesto por algunos autores previamente [3, 73, 91].

En el caso de los catalizadores preparados por el método de ImpN, se comparó la actividad entre catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub>, que es un soporte reducible, con una cierta proporción de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y catalizadores soportados en ZrO<sub>2</sub>, que es un soporte no reducible, con una cierta proporción de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y se comprobó que la presencia del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifica las propiedades del soporte reducible disminuyendo la actividad del catalizador; por el contrario con el soporte no reducible aumenta considerablemente la actividad del catalizador favoreciendo a la reacción de oxidación del monóxido de carbono, posiblemente debido a un efecto sinérgico entre el ZrO<sub>2</sub> y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En el caso de los catalizadores preparados con soportes mixtos se mostraron un mayor rendimiento y estabilidad de los catalizadores siendo más activos dichos soportes mixtos ( $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) en comparación con los catalizadores sobre soportes puros ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), con lo que los soportes mixtos mejoran las propiedades catalíticas de los catalizadores.

Después de llevar a cabo las pruebas de reducibilidad del oro se puede decir que no hay una relación entre la temperatura de reducción del oro y la actividad catalítica, debido a que los resultados obtenidos de consumo de hidrógeno no coinciden con las pruebas de actividad.

## 6. Bibliografia.

- [1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **2** (1987) 405.
- [2] M. Haruta, *CATTECH* **6** (2002) 102.
- [3] C.K. Costello, M.C. Kung, H.-S. Oh, K.H. Kung, *Appl. Catal. A* **232** (2002) 159.
- [4] M. Daté, M. Haruta, *J. Catal.* **201** (2001) 221.
- [5] M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C.v. Veen, M. Muhler, V. Plzak, R.J. Behm, *J. Catal.* **197** (2001) 113.
- [6] S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **91** (1995) 227.
- [7] R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, *J. Catal.* **222** (2004) 357.
- [8] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **41** (1999) 319.
- [9] M. Haruta, *Chem. Record* **3** (2003) 75.
- [10] M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta, *Catal. Lett.* **51** (1998) 53.
- [11] B.K. Min, W.T. Wallace, D.W. Goodman, *Surf. Sci.* **600** (2006) L7-L11.
- [12] T.V. Choudhary, D.W. Goodman, *Appl. Catal. A* **291** (2005) 32.
- [13] R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today* **107-108** (2005) 768.
- [14] T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka, M. Haruta, *Surf. Interf. Anal.* **31** (2001) 73.
- [15] M. Daté, Y. Ichihashi, T. Yamashita, A. Chiorino, F. Boccuzzi, M. Haruta, *Catal. Today* **72** (2002) 89.
- [16] B. Schumacher, V. Plzak, K. Kinne, R.J. Behm, *Catal. Lett.* **2003** (2003) 109.
- [17] C.K. Costello, J.H. Yang, H.Y. Law, Y. Wang, J.N. Lin, L.D. Marks, M.D. Kung, H.H. Kung, *Appl. Catal. A* **243** (2003) 15.
- [18] M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, X. Wang, O. Kajikawa, O. Okada, *Appl. Catal. A* **41** (2003) 43.
- [19] Z.P. Liu, S.J. Jenkins, D.A. King, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 156102.
- [20] P. Buffat, J.P. Borel, *Phys. Rev. A* **13** (1976) 2287.
- [21] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A* **291** (2005) 62.

- [22] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 7634.
- [23] R. Zanella, A. Sandoval, P. Santiago, V.A. Basiuk, J.M. Saniger, *J. Phys. Chem. B* (2006).
- [24] "Hidrocarburos y ciencia básica y aplicada" *La catálisis en México*, Consulta permanente del programa universitario de energía, 1ª edición 1985, México D. F.
- [25] *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?*  
<http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/cataliza.htm>
- [26] G.C. Bond, C. Louis and D.T. Thompson, *Catalytic Science Series Vol. 6: Catalysis by gold*. (2006).
- [27] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima, *J.Catal.* **115** (1989) 301
- [28] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet and B. Delmon, *J. Catal.*, **144** (1993) 175
- [29] M. Haruta, S. Tsubota, A. Ueda, and H. Sakurai, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **77** (1993) 45
- [30] Y. Yuan, A.P. Kozlova, K. Asakura, H. Wan, K. Tsai, and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, **170** (1997) 191
- [31] M.A.P. Dekkers, M.J. Lippits, and B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Today*, **54** (1999) 381
- [32] J.D. Grunwaldt, C. Kiener, C. Wögerbauer, and A. Baiker, *J. Catal.*, **181** (1999) 223
- [33] R. Meyer, C. Lemire, Sh.K. Shakhutdinov and H.-J. Freud, *Gold Bull.* **37** (2004) 72
- [34] K. Okazaki, S. Ichikawa, Y. Maeda, M. Haruta and M. Kohyama, *Appl. Catal. A*, (7B) 4595
- [35] G.C. Bond in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, (eds.) VCH, Weinheim, 1997, Vol. 2, p. 752
- [36] M. Jacob, H. Levanon and P.K. Kamat, *Nano Lett.* **3** (2003) 353
- [37] H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sánchez, U. Heiz and U. Landman, *Angew. Chem. Int. Ed* **42** (2003) 1297



- [38] M. Haruta, H. Kageyama, N. Kamijo, T. Kobayashi and F. Delannay, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **44** (1988) 33
- [39] M. Haruta, K. Saika, T. Kobayashi, S. Tsubota and Y. Nakahara, *Chem. Express*, **3** (1998) 159
- [40] M. Haruta and M. Daté, *Appl. Catal. A.* **222** (2001) 427
- [41] M. Haruta, *Catalysis Today*, **36** (1997) 153
- [42] G.C. Bond and D.T. Thompson, *Gold Bull.* **33** (2000) 41
- [43] G.C. Bond, *Catal. Today*, **72** (2002) 5
- [44] D.T. Thompson, *Appl. Catal. A.* **243** (2003) 201
- [45] T. Hayashi, K. Tanaka and M. Haruta, *J. Catal.* **178** (1998) 566
- [46] D. Andreeva, V. Idakeiv, T. Tabakova, A. Andreev and R. Giovanoli, *Appl. Catal. A: General*, **134** (1996) 275
- [47] A. Ueda and M. Haruta, *Gold Bull.* **32** (1999) 3
- [48] G.C. Bond, P.A. Sermon, G. Webb, D. Buchanan and P.B. Wells, *J. Chem. Commun.* (1973), 444
- [49] H. Sakuri and M. Haruta, *Catal. Today*, **29** (1996) 361
- [50] T. Aida, R. Higuchi and H. Niiyama, *Chem. Lett.* (1990), 2247
- [51] G. Hutchings, *Catal. Today*, **72** (2002) 11
- [52] G.J. Hutchings, *J. Catal.*, **96** (1985) 292
- [53] B. Nkosi, M.D. Adams, N.J. Coville and G.J. Hutchings, *J. Catal.* **128** (1991) 366
- [54] *Gold Bull.* **36** (2003) 21
- [55] D.J. Gulliver, and J.S. Kitchen, EU Patent #654301, BP. *Chem. Int. Ltd.* (1995)
- [56] G. Srinivas, J. Wright, C.S. Bai, and R. Cook, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **101** (1996) 427.
- [57] G.J. Hutchings, M. Haruta, *Appl. Catal. A: General*, **2** (2005) 291
- [58] G.C. Bond and D.T. Thompson, *Catal. Rev.-Sci. Eng: Catalysis by gold.* **41** (1999) 319-388.
- [59] G.C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, Clarendon Press, Oxford (1987).
- [60] L.A. Hermans and J.W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **4** (1979) 113.

- [61] J.A. van Dillen, J.W. Geus, L.A. Hermans and J. van der Meijden Proc. 6th Intern. Congr. Catal., London, 1976, G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tompkins (eds.), The Chemical Society, London (1977) p. 677.
- [62] M. Mavrikakis, P. Stoltze and J.K. Norskov, *Catal. Lett.* **64** (2000) 101.
- [63] M. Valden, X. Lai and D.W. Goodman, *Science* **281** (1998) 1647.
- [64] A.I. Kozlov, A.P. Kozlova, K. Asakura, Y. Matsui, T. Kogure, T. Shido and Y. Iwasawa, *J. Catal.* **196** (2000) 56
- [65] A.I. Kozlov, A.P. Kozlova, H. Liu and Y. Iwasawa, *Appl. Catal. A* **182** (1999) 9.
- [66] P.A. Sermón, G.C. Bond and P.B. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **75** (1979) 385.
- [67] K. Blick, T.D. Mitrelias, J.S.J. Hargreaves, G.J. Hutchings, W.W. Joyner, C.J. Kiely and F.E. Wagner, *Catal. Lett.* **75** (1998) 385.
- [68] N.W. Cant and W.K. May, *J. Phys. Chem.* **75** (1971) 2914.
- [69] S. Galvano and G. Parravano, *J. Catal.* **55** (1978) 178.
- [70] W. Vogel, D.A.H. Cunningham, K. Tanaka and M. Haruta, *Catal Lett.* **40** (1996) 175.
- [71] S.D. Lin, M. Bollinger and M.A. Vannice, *Catal. Lett.* **17** (1993) 245.
- [72] J.Y. Lee and J. Schwank, *J. Catal.* **102** (1986) 207.
- [73] H.H. Kung, M.C. Kung and C.K. Costello, *J. Catal.* **216** (2003) 425.
- [74] H.S. Oh, J.H. Yang, C.K. Costello, Y.M. Wang, S.R. Bare, H.H Kung and M.C. Kung, *J. Catal.* **210** (2002) 375.
- [75] *Report of the Osaka National Research Institute* **393** (1999).
- [76] A.M. Venecia, G. Pantaleo, A. Longo, G.D. Carlo, M.P. Castello, F.L. Liotta and G. Deganello, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 2821.
- [77] M.A.P. Dekkers, M.J. Lippits and B.E. Nieuwenhuys, *Catal Lett.* **56** (1998) 195.
- [78] M. Khoudiakov, M.-C. Gupta and S. Deevi, *Appl. Catal. A: Gen.* **291** (2005) 151.
- [79] N.S. Patil, B.S. Uphade, P. Jana, S.K. Bharagava and V.R. Choudhary, *J. Catal.* **223** (2004) 236.
- [80] B.P. Block and J.J.C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 4722.

- [81] S. Inova, C. Petit and V. Pitchon, *Appl. Catal. A* **267** (2004) 191.
- [82] Q. Xu, K.C.C. Kharas and A.K. Dayte, *Catal. Lett.* **85** (2003) 229.
- [83] S. Inova, V. Pitchon, Y. Zimmermann and C. Petit, *Appl. Catal. A: Gen.* **298** (2006) 57.
- [84] L. Delannoy, N.E. Hassan, N. Nguyen Le To and C. Louis, Submitted to *J. Phys. Chem. B*.
- [85] W.-C. Li, M. Cokotti and F. Schüth, *J. Catal.* **237** (2006) 190.
- [86] W.T. Wallace and R.L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **124**(2002) 7499.
- [87] L.D. Socaciu, J. Hagen, T.M. Brenhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen and U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 10437.
- [88] W. Yan, B. Chen, S.M. Mahurin, V. Schwartz, D.R. Mullins, A.R. Lupini, S.J. Pennycook, S. Dai and S.H. Overbury, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 10676.
- [89] J.T. Miller, A.J. Kropf, Y. Zha, J.R. Regalbuto, L. Delannoy, C. Louis, E. Buns and J.A. van Bokhoven, *J. Catal.* **240** (2006) 222.
- [90] M. Okumura, Y. Kitagawa, M. Haruta and K. Yamaguchi, *Appl. Catal. A: Gen.* **291** (2005) 37.
- [91] C.K. Costello, J.H. Yang, H.Y. Law, Y. wang, J.N. Lin, L.D. Marks, M.D. Kung and H.H. Kung, *Appl. Catal. A: Gen.* **243** (2003) 15.
- [92] S.T. Daniells, A.R. Overweg, M. Makke and J.A. Moulijn, *J. Catal.* **230** (2005) 52.
- [93] T. Fukushima, S. Galvagno and G. Parravano, *J. Catal.* **57** (1979) 177.
- [94] H. Berndt, I. Pitsch, S. Evert, K. Stuve, M.-M. Pohl, J. Radnik and A. Martin, *Appl. Catal. A: Gen.* **244** (2003) 169.
- [95] O. Meerson, G. Sitja and C.R. Henry, *Eur. Phys. J. D* **34** (2005) 119.
- [96] Z. Yan, S. Chinta, A.A. Mohamed, J.P. Fackler Jr. and D.W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 1604.
- [97] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.D. Schneider, H. Häkkinen, R.N. Barnett and U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 9573.
- [98] B. Yoon, H. Häkkinen, U. landman, A.S. Wörz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai and U. Heiz, *Science* **307** (2005) 40.
- [99] Z.-P. Liu, P. Hu and A. Alavi, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 14770.

- [100] L.M. Molina, and B. Hammer, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 206102.
- [101] L.M. Molina, and B. Hammer, *Phys. Rev. B.* **69** (2004) 155424.
- [102] Z.-P. Liu, X.-Q. Gong, J. Kohanoff, C. Sanchez and P. Hu, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 266102.
- [103] L.M. Molina, and B. Hammer, *Appl. Catal. A: Gen.* **291** (2005) 21.
- [104] M.S. Chen and D.W. Goodman, *Science* **306** (2004) 252.
- [105] D.C. Meier and D.W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 1892.
- [106] S. Arai, F. Mortin, A.J. Renouprez and J.L. Rousset, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 1199.
- [107] L. Guzzi, D. Horvath, Z. Paszti, L. Toth, Z.E. Horvath, A. Karacs and G. Peto, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 3183.
- [108] R.J.H. Grisel and B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Today* **64** (2001) 69.
- [109] G.C. Bond, M.J. Fuller and L.R. Olloy, *Proc. 6<sup>th</sup> Intern. Congr. Catal.*, G.C. Bond, P.B. Welles and F.C. Tompkins, (eds.) The Chemical Society, London (1976), p. 356.
- [110] H. Liu, A.I. Kozlov, A.P. Kozlova, T. Shido, K. Asakura and Y. Iwasawa, *J. Catal.* **185** (1999) 252.
- [111] M. Okumura, J.M. Coronado, J. Soria, M. Haruta and J.C. Conesa, *J. Catal.* **206** (2001) 168.
- [112] J.-D. Grunwaldt and A. Baiker, *J. Phys. Chem. B.* **103** (1999) 1002.
- [113] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa and M. Haruta, *J. Catal.* **202** (2001) 256.
- [114] B. Schumacher, Y. Denkwitz, V. Plzak, M. Kinne and R.J. Behm, *J. Catal.* **224** (2004) 449.
- [115] M. Olea and Y. Iwasawa, *Appl. Catal. A: Gen.* **275** (2004) 35.
- [116] M. Olea, M. Kunitake, T. Shido and Y. Iwasawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 627.
- [117] A.K. Tripathi, V.S. Kamble and N.M. Gupta, *J. Catal.* **187** (1999) 332.
- [118] F. Boccuzzi, A. Chiorino, S. Tsubota and M. Haruta, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 3625.
- [119] A. Knell, P. Barnickel, A. Bauker and A. Wokaun, *J. Catal.* **137** (1992) 306.

- [120] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva and T. Tabakova, *J. Catal.* **188** (1999) 176.
- [121] M. Haruta, M. Daté, Y. Iisuka and F. Boccuzzi, *Shokubai (Catalyst and catalysis)* **43** (2001) 125.
- [122] S.D. Lin and M.A. Vannice, *Catal. Lett* **10** (1991) 47.
- [123] Z.M. Liu and M.A. Vannice, *Catal. Lett.* **43** (1997) 51.
- [124] M.A. Bollinger and M.A. Vannice, *Appl. Catal. B: Environ.* **8** (1996) 417.
- [125] K.-C. Wu, Y.-L. Tung, Y.-L. Chen and Y.-W. Chen, *Appl. Catal. B: Env.* **53** (2004) 11.
- [126] H. Sakurai, M. Haruta and S. Tsubota, *Proc. GOLD 2003*, Vancouver, Canada, Sept.-Oct., 2003;  
[http://www.gold.org/discover/sci\\_indu/gold2003/index.html](http://www.gold.org/discover/sci_indu/gold2003/index.html)
- [127] Z. Hao, D. Cheng, Y. Guo and Y. Liang, *Appl. Catal. B: Env.* **33** (2001) 217.
- [128] J. Kaspar, P. Fornasiero and N. Hickey, *Catal. Today.* **77** (2003) 419.
- [129] J.R. Mellor, A.N. Palazov, B.S. Grigorova, J.F. Greyling, K. Reddy, M.P. Letsolao and J.H. Marsh, *Catal. Today* **72** (2002) 145.
- [130] R.J. Farrauto and C.H. Bartholomew, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Chapman & Hall, London, 1997.
- [131] G. Patric, E. van der Lingen, C.W. Corti, R.J. Holliday and D.T. Thompson, *Preprints CAPoC 6*, Brussels, October 2003, O14.
- [132] M. Daté, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem. Int.*, Ed. **43** (2004) 2129.
- [133] A.Q. Wang, Y.-P. Hsieh, Y.-F. Chen, C.-Y. Mou, *J. Catal.* **237** (2006) 197.
- [134] H. Zhu, Z. Ma, J.C. Clark, Z. Pan, S.H. Overbury, S. Dai, *Appl. Catal. A: Gen.* **326** (2007) 88-99.
- [135] R. Zanella, A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, G. Díaz y J.M. Saniger, *J. of Mol. Catal. A: Chem.* **278** (2007) 200-208.

## Anexo 1.

a) Cálculos para la preparación de catalizadores por DPU al 2% en peso de Au por gramo de soporte.

$$0.02 = \frac{m_{Au^{3+}}}{m_{Au^{3+}} + 1}$$

$$m_{Au^{3+}} = 0.0204 g_{Au^{3+}}$$

$$m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} = (0.0204 g_{Au^{3+}}) \cdot \left( \frac{393.83 g_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} / mol}{197 g_{Au^{3+}} / mol} \right) = 0.0407 g_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}$$

$$V_{H_2O} = \frac{0.0407 g_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{\left( \frac{393.83 g_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} / mol}{0.2 \times 10^{-3} M} \right)} = 0.0246 L_{H_2O}$$

$$m_{urea} = V_{H_2O} \cdot PM_{urea} \cdot 0.42M = 0.0246 L \left( \frac{60.06 g}{mol_{urea}} \right) (0.42M) = 0.6205 g_{urea}$$

b) Cálculos para la preparación de catalizadores por AC al 2% en peso de Au por gramo de soporte.

- Preparación del complejo  $Au(en)_2Cl_3$ .

En principio se prepara una solución de 1 mL de éter con 2 mL de etilendiamina. Se prepara una segunda solución que contiene 2 g de  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  en 20 mL de éter. Se mezclan las 2 soluciones dentro de una campana de extracción, produciéndose una reacción muy violenta (formación del complejo).

La solución obtenida se lava con 2 – 4 mL de agua destilada, esto es para la redisolución del complejo. En esta parte se forman 2 fases, una de solución acuosa y otra de precipitado (complejo)

A la solución anterior se le agregaron 20 ml de alcohol etílico para su recristalización, estos dos últimos pasos se repitieron cuatro veces. El precipitado se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente en flujo de aire. El filtrado y el secado se hicieron tratando de evitar el contacto con la luz. El precursor se etiquetó y guardó en el desecador al vacío.

- Cálculos para la solución de NaOH 0.5M.

$$0.05L_{H_2O} \times \frac{0.5mol}{L} \times \frac{40g_{NaOH}}{mol} \times \frac{100g_T}{98g_{puros}} = 1.02g_{NaOH}$$

- Cálculos para la solución de etilendiamina 0.1M.

$$0.05L_{H_2O} \times \frac{0.1mol}{L} \times \frac{60.1g_{etilen.}}{mol} \times \frac{mL_{etilen.}}{0.897g_{etilen.}} = 0.335mL_{etilen.}$$

- Cálculos para la solución de etilendiamina 1 M.

$$0.05L_{H_2O} \times \frac{1mol}{L} \times \frac{60.1g_{etilen.}}{mol} \times \frac{mL_{etilen.}}{0.897g_{etilen.}} = 3.35mL_{etilen.}$$

- Cálculos para el catalizador.

$$0.02 = \frac{m_{Au^{3+}}}{m_{Au^{3+}} + 1}$$

$$m_{Au^{3+}} = 0.0204g_{Au^{3+}}$$

$$m_{Au(en)_2Cl_3} = (0.0204g_{Au^{3+}}) \cdot \left( \frac{423.52g_{Au(en)_2Cl_3} / mol}{197g_{Au^{3+}} / mol} \right) = 0.0438g_{Au(en)_2Cl_3}$$

$$V_{H_2O} = \frac{0.0438g_{Au(en)_2Cl_3}}{\left( \frac{423.52g_{Au(en)_2Cl_3} / mol}{1.2 \times 10^{-3}M} \right)} = 0.0246L_{H_2O}$$

**c) Cálculos para la preparación de catalizadores por ImpN al 1% en peso de Au por gramo de soporte.**

- Cálculos para la solución de  $\text{NH}_3\text{OH}$  1M.

$$0.1L_{\text{H}_2\text{O}} \times \frac{1\text{mol}}{L} \times \frac{35.05g_{\text{NH}_3\text{OH}}}{\text{mol}} \times \frac{1\text{mL}_{\text{NH}_3\text{OH}}}{0.902g_{\text{NH}_3\text{OH}}} \times \frac{100g_{\text{disueltos}}}{28.3g_{\text{puros}}} = 13.87\text{mL}_{\text{NH}_3\text{OH}}$$

- Cálculos para el catalizador.

$$0.01 = \frac{m_{\text{Au}^{3+}}}{m_{\text{Au}^{3+}} + 1}$$

$$m_{\text{Au}^{3+}} = 0.01010 g_{\text{Au}^{3+}}$$

$$m_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = (0.01010g_{\text{Au}^{3+}}) \cdot \left( \frac{393.83g_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}}{197g_{\text{Au}^{3+}}/\text{mol}} \right) = 0.0202g_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$$

**d) Cálculos para la preparación de catalizadores por COPPT al 2% en peso de Au por gramo de soporte.**

- Cálculos para la solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1M.

$$0.05L \times \frac{1\text{mol}}{L} \times \frac{105.99g_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{\text{mol}} = 5.29g_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

- Cálculos para Fe al 10% en peso.

$$0.1 = \frac{m_{\text{Fe}^{3+}}}{m_{\text{Fe}^{3+}} + 1}$$

$$m_{\text{Fe}^{3+}} = 0.1111 g_{\text{Fe}^{3+}}$$

$$m_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = (0.1111g_{\text{Fe}^{3+}}) \cdot \left( \frac{404g_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}}{55.84g_{\text{Fe}^{3+}}/\text{mol}} \right) = 0.803g_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$$



$$V_{H_2O} = \frac{0.803 g_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}}{\left( \frac{404 g_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}}{mol} \right) (M)} = 0.00199 L_{H_2O}$$

- Cálculos para el Au al 2% en peso.

$$0.02 = \frac{m_{Au^{3+}}}{m_{Au^{3+}} + 1}$$

$$m_{Au^{3+}} = 0.0204 g_{Au^{3+}}$$

$$m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} = (0.0204 g_{Au^{3+}}) \cdot \left( \frac{393.83 g_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} / mol}{197 g_{Au^{3+}} / mol} \right) = 0.0407 g_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}$$