



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Pt, Pd Y Pt-Pd
SOPORTADOS EN ALÚMINA, EN LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN DE
2-PROPANOL"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

Ing. Químico RICARDO VALDEZ CASTRO

Tutor: Dra. Amelia Olivas Sarabia



Ensenada B.C, México 2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

A mis padres, Rosalva Castro Castro y Lucio Valdez Romero

A mis hermanos Arturo, Juan Carlos y Lucía Marlene

A toda mi familia y amigos

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, un especial y afectuoso agradecimiento a mi asesora Dra. Amelia Olivas Sarabia, por sus sabios consejos para hacer de mí una mejor persona y por todo el apoyo brindado durante este tiempo de convivencia y de trabajo.

Agradezco al Dr. Vitalii Petranovskii y al Dr. Enrique Samano Tirado, miembros de mi comité tutorial por brindarme su ayuda y asesorías para la realización de este trabajo.

Quiero agradecer al Dr. Trino Armando Zepeda, por su fuerte apoyo, tanto académico como personal, en la elaboración de esta tesis.

A una persona que ha sido como un padre para mí, al Ing. Jorge López Guerrero, gracias a él mi vida ha sido más placentera y feliz, a él, gracias por su fuerte amistad y apoyo incondicional a lo largo de todos estos años.

Un agradecimiento por su tiempo y apoyo a Dr. Sergio Fuentes Moyado, Dr. Felipe Castellón Barraza, Dr. Juan Manuel Quintana y Dr. Mario Del Valle, miembros del comité evaluador en la presentación de examen de grado.

A los técnicos del centro de Nanociencias y Nanotecnología – UNAM, a Eric Flores Aquino, Eloísa Aparicio Ceja, Francisco Ruiz, Jesús Antonio Díaz Hernández, Israel Gradilla, Gumesindo Vilchis, Margot Sainz Romero, Juan Peralta, Carlos González, Delia Rochín y Jorge Palomares, por su asistencia técnica en el desarrollo de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo económico recibido durante todo este tiempo.

A Elida Jesús mi novia, que ha sido un motivo muy importante para seguir en este camino, a ella por su apoyo en los momentos difíciles, por brindarme un amor que me llena de felicidad.

Un agradecimiento especial al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC-España por brindarme la oportunidad de hacer una estancia de investigación, realizando la caracterización físico-química de los soportes y catalizadores mediante técnicas para la caracterización de sólidos, tales como: TPR, TPD y propiedades texturales de los catalizadores.

A la Dra. Bárbara Pawelec y José Luís García Fierro por sus valiosas enseñanzas y apoyo desinteresado para la realización de esta tesis.

A dios por guiarme y cuidarme a través de estos años y por darme la fortaleza y la oportunidad de lograr mis metas en la vida.

INDICE

Dedicatoria	i
Agradecimientos	ii
Índice	iv
Resumen	vi
1. Introducción	1
2. Antecedentes	5
3. Objetivos	8
4. Conceptos Básicos	
4.1 Definición de un catalizador y velocidad de reacción	10
4.2 Clasificación de catalizadores	11
4.3 Métodos de impregnación	13
5. Parte Experimental	
5.1 Síntesis de los Materiales	15
5.2 Caracterización Físicoquímica de los Materiales	
5.2.1 Microscopia electrónica de barrido	17
5.2.2 Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía	18
5.2.3 Difracción de rayos X	19
5.2.4 Microscopia electrónica de transmisión	21
5.2.5 Adsorción-desorción de nitrógeno	22
5.2.6 Espectroscopia de reflectancia difusa	24
5.2.7 Reducción a temperatura programada	26

5.2.8	Desorción a temperatura programada	27
5.2.9	Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier en la adsorción de CO.	28
5.3 Caracterización Química de los Catalizadores		
5.3.1	Actividad catalítica	29
6. Resultados y Discusión		
6.1 Resultados de la Caracterización Físicoquímica de los Materiales		
6.1.1	Microscopia electrónica de barrido	32
6.1.2	Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía	35
6.1.3	Difracción de rayos X	37
6.1.4	Microscopia electrónica de transmisión	40
6.1.5	Adsorción-desorción de nitrógeno	45
6.1.6	Espectroscopia de reflectancia difusa	48
6.1.7	Reducción a temperatura programada	51
6.1.8	Desorción a temperatura programada	53
6.1.9	Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier en la adsorción de CO.	56
6.2 Resultados de la Caracterización Química de los Catalizadores		
6.2.1	Actividad catalítica	58
7. Conclusiones		64
8. Referencias		66
9. Anexos		

Resumen de la tesis que presenta **Ricardo Valdez Castro**, para la obtención del grado de **Maestro en Ciencias** en el **Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales**. Ensenada, Baja California.

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Pt, Pd Y Pt-Pd
SOPORTADOS EN ALÚMINA, EN LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN DE
2-PROPANOL"**

En la actualidad los catalizadores tienen un gran auge en la sociedad, ya que permiten aprovechar al máximo la materia prima que se emplea en la industria para lograr mejores rendimientos en la obtención de productos útiles para el ser humano. Se sabe que uno de los factores más importantes sobre el desempeño catalítico de los sistemas Pt, Pd y Pt-Pd en numerosas reacciones es la acidez del material donde son soportados. Sin embargo, aun no se ha reportado un estudio sistemático del efecto de la acidez del soporte sobre el desempeño catalítico de estos sistemas. Para esto se propuso utilizar alúminas comerciales que poseen acidez superficial variable. Se utilizaron alúminas básicas, con acidez media y con acidez fuerte, para preparar catalizadores soportados a base de Pt y Pd. El efecto de la acidez de estos materiales se analizó mediante la termodesorción programada de amoníaco, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier en la absorción de CO y se determinó la actividad catalítica en la reacción de la descomposición de 2-propanol, además de otras técnicas de caracterización de materiales. En el caso de los catalizadores de Pt no hubo diferencia en la cuanto a la actividad catalítica como efecto de la acidez de la alúmina pero hubo una diferencia enorme en cuanto a la selectividad. La alúmina básica mostró una selectividad al 100% hacia un solo producto que fue el éter diisopropílico. En el caso de los catalizadores de Pd la actividad catalítica en función de la acidez del soporte si marco diferencias, el catalizador con alúmina media mostró mejor conducta como catalizador en comparación con las alúminas de acidez débil y fuerte además la selectividad fue principalmente hacia propileno. Comparando con las muestra de Pt en general la actividad de las muestras fue menor y a una mayor temperatura.

Palabras clave: Catalizadores de Pt y Pd, alúmina, impregnación, acidez.

1. Introducción

Estudios recientes sobre catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd soportados en sílica-alúmina y β -zeolita utilizados en reacciones de hidrogenación de tolueno, naftaleno y dibenzotiofeno demostraron que la actividad catalítica depende en gran medida de la acidez del soporte ^[1]. Los catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd han mostrado un gran desempeño cuando se utilizan en reacciones de hidrogenación, hidrodesulfuración, reformación y oxidación. Sin embargo, no ha sido reportada la aplicación de estos sistemas para reacciones de la descomposición de alcoholes. Está reportado que la dispersión de la fase activa, la formación de aleaciones metálicas y más importante la acidez del catalizador, naturaleza y fuerza de los sitios ácidos presentes en los catalizadores juegan un papel preponderante sobre la actividad, pero más importante en la selectividad catalítica. Algunos de los materiales en los que influyen las propiedades ácidas sobre la actividad catalítica son las zeolitas ^[2,3], los óxidos de circonio puros y boratados ^[4], los compuestos fosforados ^[5], los sulfatados ^[6], etc. Los metales del grupo del platino, “platinum group metals” (PGM) que consiste de 6 elementos; platino, paladio, rodio, iridio, rutenio y osmio tienen propiedades físicas, químicas y mecánicas únicas que los hacen importantes en cuanto a sus aplicaciones. Hoy en día el paladio es el principal componente en los convertidores catalíticos y en partes electrónicas de automóviles, mientras que el platino se utiliza principalmente en catálisis y en la reformación de petróleo. Además, el platino y el paladio en conjunto con el oro-plata-cobre son utilizados para elaborar una gran variedad de artículos dentales. También está reportado que la presencia de aleaciones de ellos con metales nobles incrementa la actividad catalítica para algunas reacciones de compuestos orgánicos ^[16]. Los catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd han mostrado un buen desempeño cuando se utilizan en varias reacciones; sin embargo, no hay información acerca de estos sistemas soportados en un material de diferente acidez para la reacción de descomposición de un alcohol.

En un material ácido destacan dos tipos de sitios ácidos, Lewis y/o Brønsted. Tenemos que un ácido de Lewis es un aceptor de electrones, capaz de recibirlos de una base de Lewis para conformar una relación ácido-base ^[7]. Muchos cationes de metales, fundamentalmente metales de transición, se consideran ácidos de Lewis y se utilizan como tales en diferentes reacciones. Cabe mencionar que la acidez superficial es una de las características más importantes de nuestros soportes en la síntesis de los catalizadores utilizados para este estudio, ya que si está bien definida la acidez podremos hacer una mejor correlación de los resultados.

Algunos compuestos tales como el BF₃, AlCl₃, SnCl₄ y TiCl se han utilizado como catalizadores o como soporte de catalizadores con acidez de Lewis para reacciones de síntesis orgánica ^[8-11]. Por otro lado, un ácido de Brønsted es un donante de protones; por ejemplo, el ácido clorhídrico es un ácido de Brønsted puesto que dona un protón al agua:



Observe que el ion H⁺ es un átomo de hidrógeno que perdió su electrón; es decir, es únicamente un protón. Entre los ácidos de Brønsted comúnmente utilizados se encuentran el ácido clorhídrico (HCl), el ácido nítrico (HNO₃), el ácido acético (CH₃COOH), el ácido sulfúrico (H₂SO₄) y el ácido fosfórico (H₃PO₄) ^[12].

Con el fin de explicar la actividad catalítica de los ácidos de Lewis se puede hacer uso del concepto fuerza ácida que se relaciona de manera intuitiva con las interacciones coulombianas entre el catalizador y el soporte. Los ácidos fuertes se definen como muy buenos aceptores de electrones, de pequeño de tamaño y los ácidos débiles son los que representan propiedades opuestas ^[13]. Una selección de especies ácidos de Lewis ordenados de acuerdo a su fortaleza ácida en solución acuosa se presenta en la tabla 1 ^[14].

Tabla 1.- Clasificación de ácidos de Lewis, según Pearson.

Fuertes	Intermedios	Débiles
H ⁺	Fe ²⁺	Cu ⁺
Fe ³⁺	Ni ²⁺	Hg ²⁺
Co ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
Al ³⁺	Zn ²⁺	
La ³⁺		

Para lograr relacionar el parámetro de acidez de los materiales se utilizaron diversas técnicas de caracterización. La acidez total, así como la distribución de los sitios ácidos superficiales en catalizadores heterogéneos, se puede determinar por varias técnicas analíticas. Entre las más empleadas se tiene la termodesorción programada de amoníaco y la descomposición de alcoholes ^[15].

La meta en la preparación de materiales catalíticos para aplicaciones industriales es obtener un material con alta actividad, selectividad y estabilidad. Para este propósito, la fase activa, en nuestro caso, los metales Pt y Pd, deberán estar lo suficientemente dispersados en los soportes utilizados (alúminas). Los métodos comunes utilizados para la preparación de catalizadores soportados requieren de una combinación de diversas etapas tales como depósito de la fase activa, secado, calcinación y activación, generalmente bajo flujos de He a temperaturas de 300-400 °C. Por otro lado, es bien conocido que las alúminas (Al₂O₃) juegan un papel importante en el desempeño de los catalizadores, ya que pueden manifestar actividad catalítica para la realización de ciertas reacciones. Además, la (γ-alúmina) es una de las más utilizadas en catalizadores industriales ^[17].

En el presente trabajo se realizó una investigación sistemática del efecto de la acidez del soporte sobre el desempeño catalítico de los sistemas Pt, Pd y Pt-Pd soportados. Para esto se propone utilizar alúminas comerciales que poseen acidez superficial variable. Se utilizarán alúminas básicas, con acidez media y con acidez fuerte, para preparar catalizadores soportados a base de Pt y Pd. El efecto de la acidez de estos materiales será evaluado

mediante la termodesorción programada de amoníaco, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier en la absorción de CO y se determinará la actividad catalítica en la reacción de la descomposición de 2-propanol. Los materiales serán caracterizados por microscopía electrónica de barrido denominada como SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electronic Microscopy), microscopía electrónica de transmisión llamada TEM por sus siglas en inglés (Transmission Electronic Microscopy), espectroscopía de rayos X por dispersión de energía con el nombre de EDS por sus siglas (Energy Dispersive Spectroscopy), difracción de rayos X denominada como XRD por sus siglas en inglés (X-Ray Diffraction), adsorción-desorción de nitrógeno, espectroscopía de reflectancia difusa (ERD Uv-vis), reducción a temperatura programada llamada TPR por sus siglas del inglés (Temperature Programmed Reduction) y desorción a temperatura programada nombrada como TPD también por sus siglas originarias del inglés (Temperature Programmed Desorption) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier en la absorción de CO llamada FTIR de CO proveniente de sus siglas en inglés (Fourier transform infrared spectroscopy).

2. Antecedentes

Los óxidos de Pd han mostrado ser buenos catalizadores para reacciones de oxidación ya que estos interactúan fácilmente con el oxígeno e hidrocarburos sobre su superficie. Estos óxidos son generalmente muy poco utilizados en reacciones de hidrogenación debido a que durante la reacción se logran reducir formando partículas metálicas de Pd⁰ ($\text{PdO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pd}^0 + \text{H}_2\text{O}$).

Por otro lado, existe una amplia gama de óxidos que generalmente se han utilizado como soporte de metales catalíticos. Tales óxidos son: alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), magnesia (MgO), dióxido de titanio (TiO_2), dióxido de zirconio (ZrO_2), óxidos mixtos y zeolitas, los cuales no interactúan fuertemente con el oxígeno; por lo tanto, no se recomienda utilizar estos catalizadores para reacciones de oxidación. Sin embargo, estos óxidos interactúan fácilmente con el agua y son buenos catalizadores para reacciones de deshidratación ^[18].

Las futuras aplicaciones de los catalizadores con respecto a la descomposición de alcoholes podrían incluir los procesos de generación de energía. Cabe mencionar, que una descripción completa del mecanismo de descomposición no ha sido bien establecida ^[19]; en particular, el papel de los sitios ácidos y básicos de la superficie. Aunque existen diferentes puntos de vista concernientes al mecanismo de la deshidratación de alcoholes sobre el óxido de aluminio, se cree que el mecanismo inicia con la interacción directa del grupo hidroxilo del alcohol con la superficie de óxido ^[20]. Se supone que los sitios ácidos y/o básicos de la superficie toman parte en el procedimiento de deshidratación. Otra interacción química, es a través del átomo de O del grupo OH, el cual interactúa con un sitio de ácido de Lewis (superficie de Al), y el protón de OH interactúa con un sitio básico de Lewis (el oxígeno de la superficie).

Las alúminas son muy usadas como soportes para la preparación de catalizadores debido a que tienen propiedades texturales favorables como alta resistencia térmica e hidrotérmica, estabilidad química e interesantes características ácido-base. La actividad catalítica de los catalizadores soportados en alúmina depende en gran medida de las propiedades texturales del soporte; tales como, elevada área superficial, volumen de poro clasificado como grande y la distribución de poros en el rango de mesoporos. Por otro lado, las propiedades ácido-base de la alúmina pueden ofrecer resultados favorables para una buena actividad catalítica ^[21-23]. Se ha reportado en la literatura que la γ -alúmina posee una área superficial entre 150-300 m²/g, con una gran cantidad de micro y macroporos (volumen total de poro de 0.3 a 1 ml/g) ^[24].

Los catalizadores a base de metales nobles comúnmente son usados en reacciones de química ambiental tales como la hidrodesulfuración de petróleo ^[25], hidrodechloración de moléculas orgánicas ^[26], reducción de NO ^[27] e hidrogenación de aromáticos ^[28, 29]. Por otro lado, el platino soportado sobre alúmina es un catalizador muy utilizado en los procesos de reformación ^[30]. También se dice que los tratamientos con oxígeno e hidrógeno a los catalizadores de Pt/Al₂O₃ son procedimientos fundamentales para una mejora en la activación y regeneración de catalizadores a base de platino ^[31,32]. Los catalizadores de Pd son muy efectivos para las reacciones de hidrogenación. El rendimiento de los catalizadores de paladio puede mejorar al adicionar ciertos metales, tales como Pt, Au, etc. La adición de platino a catalizadores de paladio ha mostrado que incrementa la actividad para las reacciones de oxidación en comparación con el catalizador monometálico de puro paladio ^[33-37].

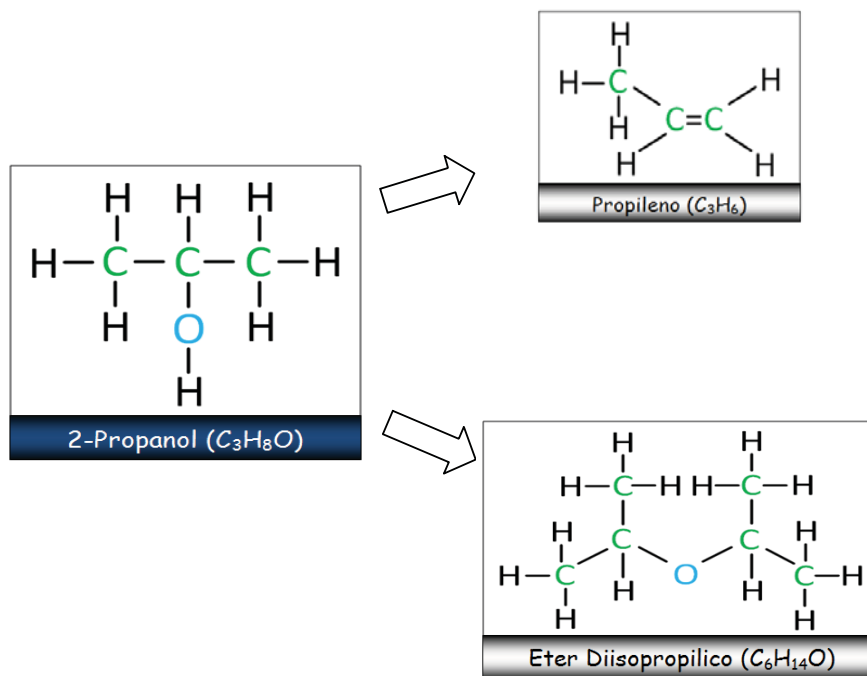


Figura 1. Esquema de la reacción que se lleva cabo en la descomposición de 2-propanol.

Por otro lado, las reacciones de descomposición de alcoholes son consideradas de gran importancia. Por ejemplo, los productos resultantes en la descomposición de 2-propanol, son el propileno y el eter-diisopropilico ^[40,41], como se muestra en el figura 1. Se considera importante la reacción por los usos que se les da a sus productos.

El propileno es un gas combustible que se utiliza para realizar cortes finos en metales a altas temperaturas, además de ser un gas reactivo para la síntesis orgánica en la producción de acetona, óxido de propileno, etc. La producción de eter-diisopropilico resulta ser atractiva puesto que puede mezclarse con las gasolinas como aditivo para elevar el número de octano ^[41]. Como podemos ver, es de gran importancia la selectividad catalítica en la descomposición de 2-propanol. Nuestra hipótesis es que los catalizadores a base de Pt, Pd y Pt-Pd podrían ser utilizados para la preparación de catalizadores para esta reacción.

3. Objetivos

Objetivo general:

Evaluación del efecto de la acidez (básica, media y fuerte) en los catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd soportados en alúmina en la reacción de la descomposición de 2-propanol.

Objetivos Específicos:

1. Síntesis de los catalizadores de Pt, Pd, Pt-Pd, sobre el soporte alúmina con acidez variable por el método impregnación.
2. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados, que comprende:
 - a) Realizar análisis químico utilizando la espectroscopía de rayos X por dispersión de energía.
 - b) Observar la morfología de los materiales mediante microscopía electrónica de barrido.
 - c) Determinar las fases cristalinas de los soportes y catalizadores mediante la difracción de rayos X.
 - d) Calcular el área superficial, así como también determinar las propiedades texturales de los catalizadores a partir de la adsorción-desorción de nitrógeno.
 - e) Obtener el tamaño de partícula a partir de las micrografías de la microscopía electrónica de transmisión para los catalizadores más activos.
 - f) Determinar la temperatura de reducción de los catalizadores mediante la reducción a temperatura programada.
 - g) Obtener la acidez total de los catalizadores y la fuerza de estos mediante la desorción a temperatura programada.
 - h) Relacionar la fuerza ácida de los catalizadores con una molécula de prueba (CO) por medio de la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

3. Caracterización Química

- a) Determinar la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de descomposición de 2-propanol.

4. Conceptos Básicos

La catálisis ha jugado un papel importante en las industrias químicas de procesamiento; sería imposible imaginar a la industria sin ella. A continuación mencionaremos algunos conceptos que nos ayudarán a comprender más fácilmente el trabajo presentado. Así mismo, nos darán una visión más amplia sobre el concepto de catálisis, además de algunas descripciones importantes que se tomaron en cuenta para realizar este estudio.

4.1 Definición de catalizador y velocidad de reacción

Un catalizador es un material que cambia la velocidad y selectividad de una reacción química tomando parte íntimamente en ella pero sin llegar a formar parte de los productos deseados.

Generalmente, la velocidad de una reacción química puede considerarse como el producto de una constante k por una función de las concentraciones de reactantes y productos. La constante k varía exponencialmente con la temperatura de reacción, siguiendo la ecuación de Arrhenius ($k = A e^{-E_a/RT}$), donde A es una constante y E_a es la energía de activación del proceso. La introducción de un catalizador adecuado en el sistema debe afectar favorablemente los valores de E_a y A y, por tanto, aumentar la velocidad de la reacción.

4.2 Clasificación de catalizadores

En esta sección, se hará énfasis en los tres tipos de catalizadores: catalizadores homogéneos, catalizadores heterogéneos y catalizadores enzimáticos. Los catalizadores homogéneos son sustancias que se añaden a una fase reactante para acelerar una reacción dada. Por ejemplo, la oxidación de alcanos y arenos para dar ácido tereftálico o la polimerización de olefinas para dar polietileno, etc. En la catálisis homogénea, todas las especies cinéticamente activas, incluyendo el catalizador, constituyen la misma fase con una velocidad de reacción

similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso de que uno de los reactivos es un gas y que los otros, junto 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 líquido-gas. La naturaleza de los productos tampoco influye. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, la posibilidad de envenenamiento es pequeña y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil para poder aislar las especies intermedias ^[18].

Respecto a los catalizadores heterogéneos, son insolubles en los sistemas químicos en los cuales que provoca la transformación y forma una fase distinta, 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. Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos, silicatos, fosfatos) con alta energía reticular.

Una reacción sin catalizador entre una molécula gaseosa A y una B se lleva a cabo por el camino marcado con una línea continua azul en la figura 2. Al introducir un catalizador (K), las moléculas A y B interaccionan con él, si el catalizador es heterogéneo se dice que A y B se adsorben a la superficie formando un complejo superficial ABK inestable (línea puntuada). Este complejo superficial reaccionará al suministrarle energía de manera que formará los productos que quedan fijos sobre la superficie (línea de guiones negros). Para desorber los productos, es necesario adicionar energía (línea naranja continua). El aumento en la velocidad de la reacción es proporcional a la diferencia entre E-Ec. Cabe mencionar que el catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción.

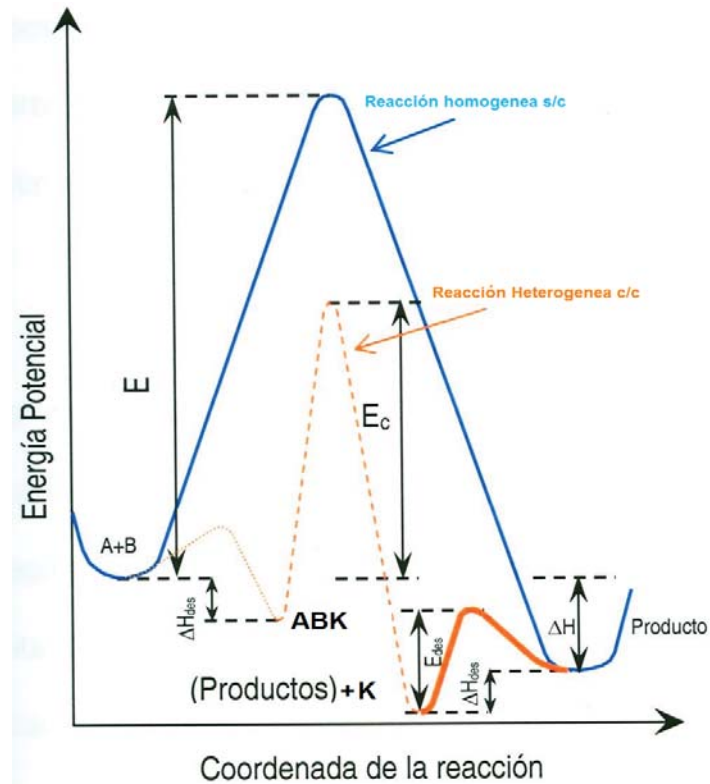


Figura 2: Curva de energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo.

Las enzimas son catalizadores desarrollados en la naturaleza para lograr la velocidad y la coordinación de una multitud de reacciones químicas necesarias para desarrollar y mantener la vida. La velocidad de reacción de los catalizadores enzimáticos son 10^7 veces mayor que los catalizadores convencionales en condiciones normales de presión y temperatura. Este tipo de especies catalizan un gran número de reacciones químicas produciendo materiales y energía usados para la sobrevivencia del ser humano. De hecho, entre los diferentes catalizadores industriales, destacan principalmente los catalizadores naturales porque estos generan poco desperdicio y los efectos de transformación son rigurosos. Las enzimas tienen limitaciones, al igual que cualquier otro catalizador altamente especializado. Las limitaciones principales son las condiciones de temperatura y de acidez a la que se encuentre la enzima ya que estas especies toleran solamente un intervalo pequeño y cualquier descontrol de estas dos variables en los equipos utilizados puede significar grandes pérdidas ^[42].

4.3 Métodos de impregnación

Este procedimiento requiere un contacto directo del soporte con una cierta cantidad de solución del metal precursor, usualmente una sal; generalmente se mezclan por corto tiempo para después pasar por un proceso de secado y finalmente ser calcinado, para obtener el compuesto. De acuerdo a la cantidad de solución usada, existen 2 tipos de impregnación. La primera llamada “impregnación seca”, se debe a que el volumen de la solución que contiene al precursor no excede el volumen de poro del soporte. El segundo tipo de impregnación llamada “impregnación húmeda” es más simple que el anterior ya que comprende el uso de un exceso de solución con respecto al volumen de poro del soporte. Este tipo de impregnación se usó para preparar los catalizadores que se estudiaron, utilizando un 20% en exceso de volumen de solución.

En el siguiente capítulo se describirá la síntesis de los materiales utilizados y las técnicas de caracterización que se utilizaron para realizar este estudio. Incluyendo en esta última el fundamento básico de cada técnica, así como el equipo utilizado para el análisis y sus características fundamentales.

Parte Experimental

*"Nunca consideres el estudio como un deber, sino como una oportunidad para penetrar en el maravilloso mundo del saber." **Albert Einstein***

Parte Experimental

5.1 Síntesis de los materiales

Los soportes utilizados en este trabajo fueron; alúmina ácida, débilmente ácida y básica, con un tamaño de grano de 58 Å y de la marca Sigma Aldrich. Los catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd (relación atómica Pt/Pd = 1) soportados sobre alúmina con diferente acidez se prepararon por el método de impregnación siguiendo los pasos de la figura 3. Usando una solución acuosa ácida (HCl), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) y agua ^[43]. Las muestras de Pt se sintetizaron con 3% peso del metal en cuestión. Como existe una diferencia del peso atómico de Pt y Pd, los catalizadores a base de Pd se prepararon con la misma carga atómica que se utilizó para los catalizadores de Pt. Para preparar los catalizadores bimetalicos se utilizó el 50% de átomos de Pt que se utilizaron en la síntesis de los catalizadores monometálicos de dicho metal y en el caso de Pd se utilizó el mismo número de átomos de Pt para lograr la relación 1:1 entre los dos metales. Para una mejor comprensión del peso teórico de los metales se muestra en la tabla 2.

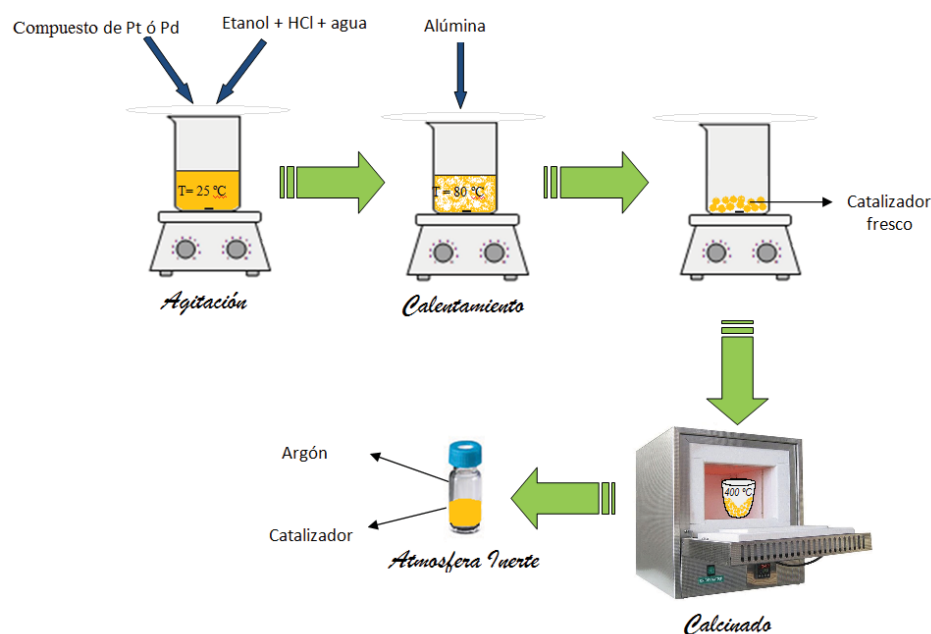


Figura 3: Esquema de la preparación de los catalizadores.

Los compuestos que se utilizaron para la preparación de los catalizadores fueron: ácido hexacloroplatínico hidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y nitrato de paladio (II) bi-hidratado ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Después de la impregnación, los catalizadores fueron secados a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 hr. Enseguida se calcinaron durante 6 hr a $400\text{ }^\circ\text{C}$, en un horno tradicional en atmósfera al ambiente con el fin de eliminar impurezas y humedad así darle más estabilidad a los materiales.

Tabla 2.- Relación entre porcentaje peso y atómico en la síntesis de los catalizadores.

	Pt	Pd	Pt-Pd
% atómico	1.6	1.6	1.6
% peso	3	7.7	5.4

5.2 Caracterización Físicoquímica de Materiales

5.2.1 Microscopía electrónica de barrido

El SEM es un instrumento que permite la caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. Para facilitar la emisión de electrones de las muestras orgánicas se recubren dichos materiales con una pequeña capa de metal que puede ser Au, Pd, etc. El SEM es un microscopio que utiliza electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos de la superficie de la muestra con los que se puede formar una imagen ^[44]. Algunas otras interacciones que se producen al hacer incidir electrones sobre un material puede observarse en la figura 4, la cual nos servirá más adelante para un ilustrar cuales interacciones se usan para formar la imagen en la técnica de microscopía electrónica de transmisión.

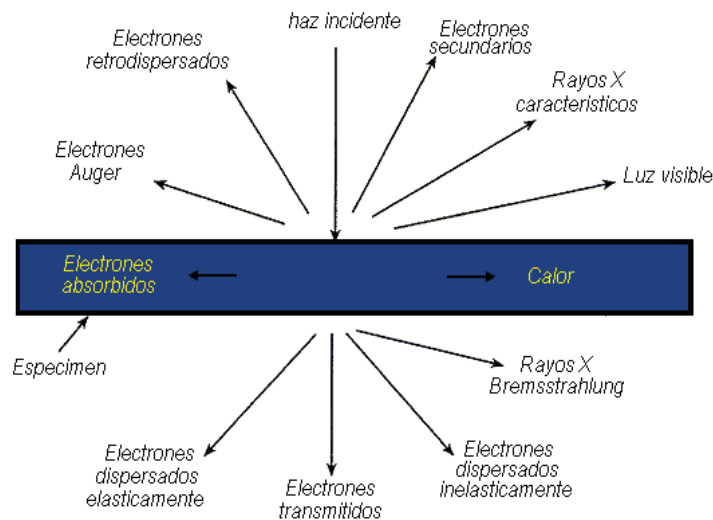


Figura 4. Esquema de interacción de electrones con la materia.

En el caso de microscopios electrónicos de barrido, la resolución puntual es del orden de 1 nm. En términos de amplificación podemos decir que amplifica 200, 000 veces. Cabe mencionar que no es recomendable utilizar un instrumento hasta sus últimas posibilidades de amplificación, ya que al mismo tiempo que se amplifica la imagen, también se amplifican los

defectos (aberraciones ópticas, corrimientos por inestabilidades en el alto voltaje, corrimientos por calentamiento de la muestra, etc.). Como ejemplo de esta técnica se muestra la figura 5 perteneciente a una de las alúminas utilizadas.

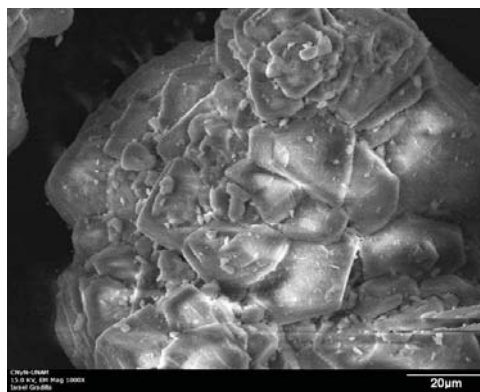


Figura 5. Micrografía de Al₂O₃ característica de un análisis de microscopia electrónica de barrido.

Para llevar a cabo el análisis por esta técnica se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5300 con filamento de tungsteno, operado a 10 kV para obtener las imágenes de la morfología superficial de los soportes y catalizadores. En el SEM los electrones son acelerados en un campo eléctrico en la parte del cañón del microscopio, estos son acelerados debido a una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 volts para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio.

5.2.2 Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía

La espectroscopía de electrones dispersados de rayos X, es una técnica usada para la identificación de los elementos en los materiales. El sistema EDS normalmente se encuentra montado en un microscopio electrónico de barrido (SEM) y se usa un cañón de electrones para generar rayos X a partir de la muestra. La composición de la muestra se determina analizando la energía de sus rayos X característicos. La resolución de EDS depende de la muestra y de la energía primaria del cañón de electrones^[45]. La mínima energía de radiación

X medida en equipos convencionales es de aproximadamente 0.1 eV, con lo cual se excluye la identificación de litio (Li) (0.052 KeV) por esta técnica. Las mediciones de los demás elementos con número atómico mayor a 5 son posibles.

Cuando un electrón incidente golpea y saca un electrón de una órbita cercana al núcleo, se produce, por lo tanto, un hueco en una órbita interna, el cual tratará de ser ocupado por un electrón de una capa superior. Suponiendo que el electrón tiene que perder energía para pasar a un nivel más bajo; esta energía en “exceso” se emite como un rayo X. Como los niveles de energía están bien definidos y dependen de cada átomo, el valor de energía de este rayo X es único y se le llama entonces “característico”. Si al salir el rayo X característico, golpea y saca un electrón de una capa superior, entonces este electrón se lleva el exceso de energía, y como el rayo X tenía una energía definida, el electrón saliente (llamado Auger), tendrá también una energía característica y a su vez puede ser usado para hacer análisis químico; esto siempre y cuando se tenga un detector sensible a estos electrones. Los espectros de rayos X se representan en forma de histogramas, calibrados en unidades de energía y cuentas correspondientes a la detección individual de fotones, que permiten la cuantificación elemental mediante un programa de computadora^[46].

5.2.3 Difracción de rayos X

Este análisis se utilizó con el fin de confirmar que los soportes no sufrieron un colapso en su estructura, ya que se sometieron a condiciones ácidas en el proceso de síntesis de los catalizadores.

El fenómeno de difracción consiste en la interferencia de las ondas reflejadas por los distintos planos de una estructura ordenada cuando un haz luminoso incide con un ángulo θ sobre dicha estructura. La ley de Bragg^[47] establece que la interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta observación se traduce matemáticamente en la ecuación 1. A partir de la ecuación

de Bragg, para una λ conocida, variando θ , se puede encontrar las distancias (d) características como se observa en el esquema de la figura 6.

$$n \cdot \lambda = 2d \times \text{Sen } \theta \quad \text{ecuación (1),}$$

donde:

n : número entero (denominado orden de reflexión).

λ : longitud de onda incidente.

d : distancia interplanar.

θ : ángulo formado entre el rayo incidente y los planos cristalinos de la muestra.

La utilización de la técnica de difracción de rayos X (DRX) se justifica en que una gran parte de los sólidos están compuestos por sustancias cristalinas, con sus átomos formando redes tridimensionales con distancias interatómicas del orden de la longitud de onda de la radiación X. Por tanto, estos planos cristalinos actúan como rejillas de difracción al hacerles incidir rayos monocromáticos. Cada sustancia cristalina tiene determinados parámetros característicos como la distancia entre planos atómicos, que da lugar a un difractograma único, que permite la identificación de una gran variedad de ellas.

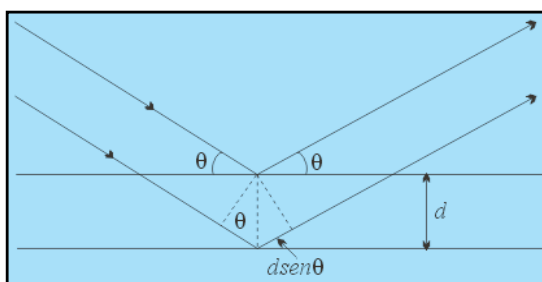


Figura 6. Esquema acerca de la ley de Bragg.

Para este análisis, se utilizó alrededor de 0.5 g de catalizador. El análisis se llevó a cabo en un equipo X'pert Philips, haciendo un barrido en la muestra desde un ángulo 2θ de 10° a 80° , utilizando radiación $\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$, trabajando a 45 Kv y 30 Amp.

5.2.4 Microscopía electrónica de transmisión

Las características físicas y químicas de los materiales dependen en gran medida del arreglo de los átomos. Este es especialmente el caso de muchos materiales, como metales, aleaciones, semiconductores, cerámicos, etc. Por consiguiente, el análisis del arreglo atómico, el cuál es conocido como análisis de la estructura, es un punto de partida para aclarar el origen de estas características. Las imágenes de TEM son ampliamente utilizadas para analizar microestructuras de muchos materiales. Dichas imágenes se forman usando los electrones transmitidos y los dispersados elásticamente (regularmente $<10^\circ\text{C}$) con respecto a la dirección del haz incidente ya que en esta microscopía el detector está justamente debajo de la muestra ^[48].

Las imágenes se pueden producir a partir de electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante). Se deberá tener en cuenta el espesor de la muestra y las condiciones de focalización. Microcristales muy delgados son los ideales para esta medición (espesor $< 500 \text{ \AA}$) y se deben tomar varias fotos con diferentes condiciones de focalización para hacer una mejor interpretación de los resultados obtenidos. Esta técnica tiene una ventaja fundamental que es la de la observación física de las partículas de los metales y además permite mostrar los defectos en los materiales. Lo que es muy difícil de estudiar con otras técnicas. El análisis de las muestras se llevo a cabo en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 4000 EX para este análisis las muestras se molieron finamente, después se dispersaron en alcohol isopropílico y finalmente se depositaron sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbón.

En comparación con la técnica SEM esta técnica es enfocada en la determinación del tamaño de las partículas metálicas y de la fase cristalina del material y en el SEM sólo se observa la morfología de la muestra, por lo tanto sólo podemos ver el tamaño promedio de los aglomerados, mas no de las partículas metálicas que en este caso son la fase activa del catalizador.

5.2.5 Adsorción-desorción de nitrógeno.

La idea central del método BET (Brunauer, Emmet & Teller) supone que un gas, por ejemplo nitrógeno al adsorberse sobre superficies sólidas limpias llenará toda la superficie disponible formando multicapas desde el inicio de la adsorción. La otra hipótesis que se tiene que tomar en cuenta para la ecuación BET es que las interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato son tan pequeñas que pueden ser despreciadas. El área superficial resulta ser una medida del área del sólido en m^2/g , que se utiliza para dispersar algún metal; es decir, toda el área que puede ser aprovechada para llevar a cabo una adsorción. El área superficial de un material es útil para saber qué cantidad de metal podemos depositar sobre una superficie y con esto no desperdiciar el material metálico. La ecuación BET es una generalización de la ecuación de Langmuir para un proceso de fisisorción en multicapas (en la isoterma de Langmuir se considera que la sustancia adsorbida forma una sola monocapa). Para la deducción de la isoterma de Langmuir se hacen las siguientes consideraciones: a) la superficie del adsorbato es homogénea energéticamente; b) no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas; c) la adsorción termina cuando se forma la monocapa; d) las moléculas no se desplazan por la superficie del adsorbente; y e) a determinadas condiciones de presión y temperatura, se establece el equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en la fase gaseosa o líquida ^[49].

En la literatura podemos encontrar miles de isotermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de materiales porosos. A pesar de la diversidad la mayoría de estas isotermas, las cuales son el resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación IUPAQ (figura 7).

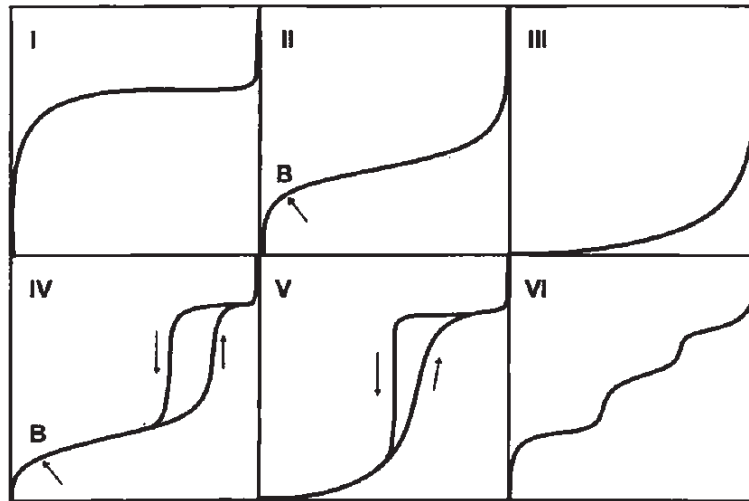


Figura 7. Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAQ.

Este análisis se evaluó a partir de la adsorción-desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, en un intervalo de presiones relativas usando un equipo Micromeritics ASAP 2000. Las muestras se degasificaron a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 18 hr previamente al análisis. El área superficial se calcula a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, en el intervalo de presiones P/P_0 de 0.005-0.25 utilizando la ecuación descrita por el método BET.

La ecuación llamada BET es la que se muestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{V}{V_m(C)} + \frac{(C-1)P}{V_m(C)P_0} \quad \text{ecuación (2),}$$

En donde:

V = Volumen total adsorbido

P_0 = Presión de vapor de saturación del gas que se adsorbe.

P = Presión de vapor en la fase fluida.

V_m = Es la capacidad de la monocapa.

$C = \text{aprox. igual a } \exp [-(\Delta H_{\text{ads}} - \Delta H_{\text{liq}}) / RT]$, es un constante que involucra al calor de adsorción de la primera monocapa con el calor liberado al formarse una segunda y subsecuentes capas.

Con respecto a la distribución de tamaño de poro obtenido a partir de las isothermas de adsorción decimos que es bien conocido que en sólidos porosos en isothermas de tipo IV específicamente utilizando la región de la isoterma en donde se produce la histéresis se calcula con la ecuación de Kelvin, y las aportaciones de: Barret, Joyner y Hanelda (BJH) que es más popular y el de uso habitual ^[50].

5.2.6 Espectroscopia de reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa en el intervalo de UV-Vis se uso para verificar la incorporación de los iones de Pt y Pd dentro de la red de la alúmina mesoporosa.

Esta técnica se apoya en el fenómeno de atenuación de la luz cuando esta pasa por una muestra o es reflejada por la superficie de la misma. Las causas de la atenuación en los materiales ópticos son varias, el resultado total de la transmitancia o reflectancia resulta ser suficiente para determinar las propiedades de los materiales.

La espectroscopía de reflectancia difusa en el intervalo de UV-vis es una técnica analítica sumamente utilizada para la caracterización de diversos materiales. Los fotones en el ultravioleta y visible no son lo bastante energéticos para promover un electrón de un estado base a uno de mayor energía, pero sí lo suficiente energéticos para lograr una excitación de los electrones más externos. En la tabla 3 se muestra el tipo de excitación y la energía involucrada ^[51].

Tabla 3. Características de los fotones en el intervalo de ultravioleta visible.

<i>Región del Espectro</i>	<i>λ (nm)</i>	<i>Energía (eV)</i>	<i>Tipo de Excitación</i>
Ultravioleta	200-400	6.89-3.10	Electrónica
Visible	400-750	3.10-1.65	Electrónica

El uso de la espectroscopía de reflectancia difusa (ERD UV-vis) en diversos materiales se divide en dos categorías esenciales: a) medidas cuantitativas y b) caracterización de propiedades ópticas y electrónicas. La primera categoría se usa en la preparación de materiales desde los precursores, reactantes y productos finales de reacción monitoreando la concentración en función de la respuesta del medio. En aplicaciones cuantitativas es necesario medir la absorbancia o reflectancia a una sola longitud de onda. La segunda aplicación es la caracterización de las propiedades ópticas y electrónicas de materiales, el principal uso de la reflectancia difusa (ERD Uv-Vis) ^[52].

La espectroscopía de reflectancia difusa estudia la radiación reflejada por la muestra, y puede ser de dos tipos: la reflectancia especular y reflectancia difusa. La reflectancia especular es la luz que se refleja a partir de la luz incidente, y la reflectancia difusa ocurre en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de dispersión y absorción, como se esquematiza en la figura 8, y predomina cuando los materiales de la superficie reflejantes son poco absorbentes a la longitud de onda de la luz incidente ^[53,54].

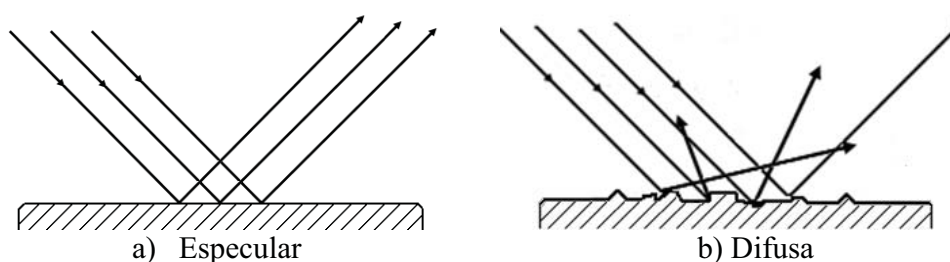


Figura 8. Esquema de los procesos de reflectancia difusa y especular.

La reflectancia difusa se explica por la teoría de Kubelka-Munk ^[55]. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de

absorción y de dispersión, de forma que la radiación reflejada puede escribirse en función de un coeficiente k y un coeficiente de dispersión s ^[56]. La ecuación Kumelka Munk se describe mediante:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad \text{ecuación (3),}$$

donde R es la reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción de radiación incidente reflejada.

Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo Scan Cary Varian, realizando un barrido en la longitud de onda (190 nm hasta 850 nm). Mientras se realizaba el análisis se llevó a cabo un cambio de lámpara a 370 nm (Visible hacia Ultravioleta), automáticamente por la programación del equipo. Para llevar a cabo el análisis de DRS UV-vis se utilizó una velocidad de barrido de 600 nm/min, además se utilizó un blanco de referencia de PTF Halon (varian). Para completar el análisis se colocó la muestra en una celda de cuarzo con dimensiones aproximadas de 2 cm de alto, y 1 mm de ancho.

5.2.7 Reducción a temperatura programada

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR) resulta útil para la caracterización de metales soportados al proporcionar información sobre las propiedades de reducción-oxidación y las interacciones metal-metal y metal-soporte ^[57]. Los experimentos se realizan sometiendo al catalizador en forma oxidada a un incremento programado de temperatura usando también una corriente reductora y registrando el consumo de hidrógeno. El consumo de hidrógeno observado corresponde a la reducción de las fases oxidadas de acuerdo a la siguiente estequiometría:



donde M es la parte metálica. El análisis de TPR se llevó a cabo usando el equipo Micromeritics TPR/TPD 2900 con un detector de conductividad térmica (DCT) con filamento de oro. Las condiciones de análisis fueron las siguientes:

-Mezcla reductora: 10% v/v H₂ en Ar

-Flujo de la mezcla: 1 cm³/s

-Intervalo de temperatura: 25-800 °C para platino y -10 a 800 °C para los catalizadores que contienen paladio.

-Velocidad de calentamiento: 15 °C/min

-Corriente de filamentos: 50 mA

Para llevar a cabo el análisis de TPR la corriente de mezcla reductora (hidrógeno) se divide en dos, que al entrar en el equipo se dirigen una al detector y la otra a la muestra, las cuales sirven de comparación, pues no tienen la misma conductividad térmica al ser analizadas por el DCT. La corriente de gas de salida pasa por una trampa fría refrigerada por 2-propanol fundente que mantiene a una temperatura alrededor de -88 °C durante todo el experimento con el fin de condensar el agua procedente de la reducción de la muestra, ya que si el agua llega hasta el detector (DCT) no obtendríamos resultados reales. La adquisición de datos se realizó por medio de una computadora acoplada al equipo que permite la adquisición de datos al mismo tiempo que se efectúa el análisis.

5.2.8 Desorción de amoníaco a temperatura programada

La actividad ácida global de los catalizadores depende del número de centros ácidos generados, pero también de la fortaleza de los mismos. De acuerdo con esta técnica, la temperatura de desorción de amoníaco se relaciona directamente con la fortaleza de los centros ácidos, mientras que el área bajo el perfil es proporcional a la acidez total de acuerdo a la ecuación 5.

$$\text{Moles NH}_3 \text{ desorbidos} = 8,018 \times 10^{-11} \times A \quad \text{ecuación (5),}$$

donde A es el área bajo la curva (perfil de TPD) de la sección de cada tipo de acidez. Mediante la técnica de desorción de amoniaco a temperatura programada, se determina la acidez total y la fortaleza de los centros ácidos en los catalizadores. Para ello se satura previamente la muestra con un gas, en nuestro caso amoniaco gas que queda adsorbido sobre los centros ácidos ^[58]. Las medidas se realizaron en el equipo descrito para las medidas de RTP igualmente se emplea un detector de conductividad térmica (DCT) con filamento de oro para el análisis de TPD. La muestra de 0.05 g se coloca en el reactor de cuarzo provisto de termopar y se reduce con una corriente reductora (1 cm³/s de 10% H₂/Ar v/v), desde temperatura ambiente hasta 800 °C, con una rampa de 10 °C/min. Enseguida, se enfría hasta 100 °C en corriente de 90 mL/min de He. A continuación, se satura con amoniaco seco con un flujo de 90 mL/min al 5% molar NH₃/He. El amoniaco fisisorbido se elimina por calentamiento a 250 °C, durante media hora con un flujo de 100 mL/min de He. Posteriormente se calienta desde 25 °C hasta 800 °C (10 °C/min) y se registra el perfil de desorción en función de la temperatura. Esta técnica no permite distinguir la naturaleza de los centros ácidos; para esto se empleó la técnica denominada espectroscopía infrarroja con una corriente de una molécula sonda ^[51].

5.2.9 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier de adsorción de CO

Esta técnica nos permite obtener información del tipo de especies presentes en la superficie de un catalizador y estimar de una manera cualitativa la contribución de cada una de ellas. Además, permite obtener información de la reactividad de estas especies con el CO. El método se basa en el uso de CO como molécula de prueba para identificar las diferentes especies presentes en la superficie del catalizador. Cuando una molécula de CO se adsorbe, ésta dona cierta densidad de electrones hacia el sitio de adsorción. En metales de transición, donde el CO se puede adsorber a un solo átomo, lo que se denomina “adsorción lineal” y el

pico de absorción aparece entre 2000 y 2200 cm^{-1} . Dentro de esta región se encuentran las señales para CO adsorbido en óxidos de metales de transición, los cuales aparecen desde 2115 hasta 2200 cm^{-1} , aproximadamente. Si el átomo está en estado metálico, los picos de IR se encuentran entre 2115 y 2100 cm^{-1} [59].

Los espectros de infrarrojo (IR) de CO adsorbido en nuestros catalizadores con una corriente de CO= 15 mL/min en un espectrómetro Nicolet con transformada de Fourier en el modo de transmitancia, utilizando una resolución de 4 cm^{-1} . Los experimentos in situ fueron llevados a cabo en una celda de cuarzo. En todos los experimentos se aseguró la eliminación de impurezas haciendo pasar el CO a través de una trampa enfriada con nitrógeno líquido.

5.3 Caracterización Química de Materiales

5.3.1 Actividad Catalítica

La finalidad de la caracterización de la acidez en cualquier catalizador es correlacionar este parámetro con la actividad y selectividad catalítica que se manifiesta por medio de alguna reacción química de prueba. Por lo general se estudia alguna reacción modelo, en el presente caso fue la deshidratación de 2-propanol que es uno de los métodos comunes para caracterizar catalizadores sólidos ácidos.

La determinación de la actividad catalítica se realizó en un reactor de flujo continuo In-Situ Research Instruments HP-150. En este análisis se utilizó 0.3 g de catalizador fresco con un flujo de alcohol de 6.4×10^{-7} moles por segundo. En este estudio se trabajó a presión atmosférica en un intervalo de temperatura de 100 °C a 250°C para algunos catalizadores y de 100 °C a 300 °C para otros, dependiendo de la actividad catalítica que mostraron los materiales para la reacción de descomposición de 2-propanol. Los productos de reacción se analizaron por medio de un cromatógrafo de gases HP 6890, empleando una columna rellena de polisiloxano capaz de separar productos de reactivos, de 30 m de longitud y 0.5 mm de

diámetro, con una impresora para obtener directamente los cromatogramas correspondientes al análisis. El reactor que se utilizó se muestra en la figura 9 y su funcionamiento se describe detalladamente en el apéndice 1.

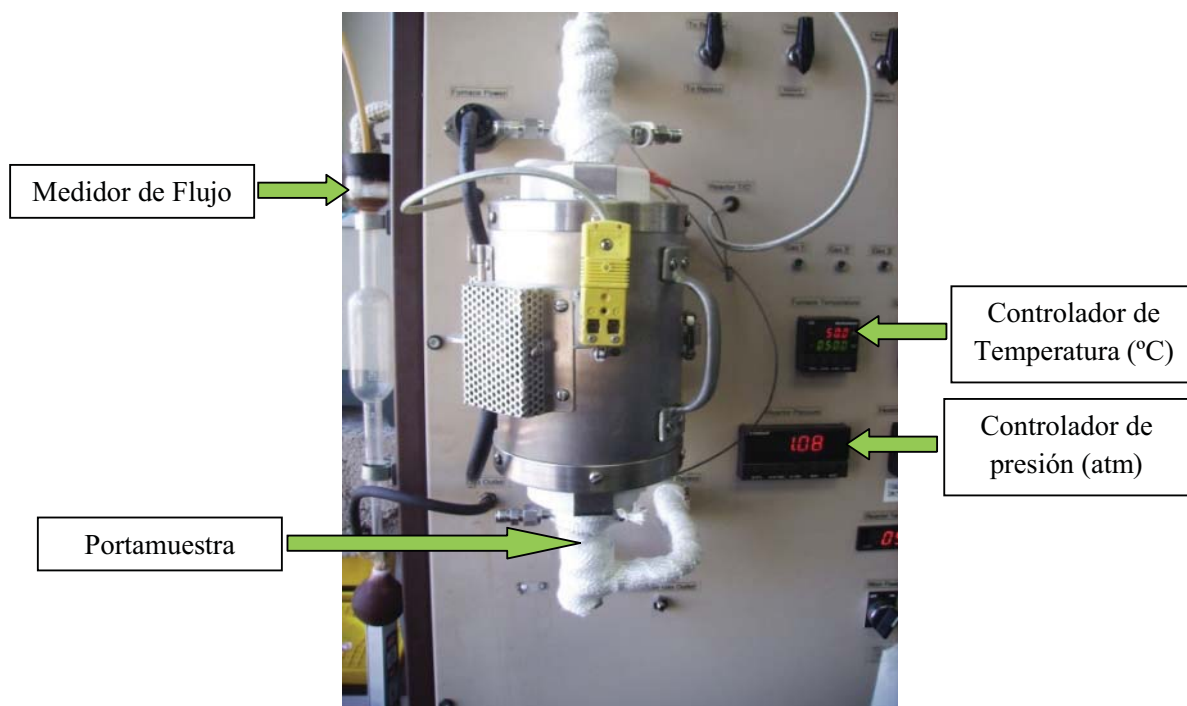


Figura 9: Reactor de flujo continuo utilizado para realizar los experimentos.

Resultados y Discusión

Vive tu tiempo

Date tiempo para trabajar: *es el precio del triunfo.*

Date tiempo para pensar: *es la fuente del poder.*

Date tiempo para jugar: *es el secreto de la eterna juventud.*

Date tiempo para leer: *es el fundamento de la sabiduría.*

Date tiempo para ser amigo: *es el camino de la felicidad.*

Date tiempo para soñar: *es atar tu carrera a una estrella.*

Date tiempo para amar y ser amado: *es el privilegio de los dioses.*

Date tiempo para mirar alrededor: *el día es muy corto para ser egoísta.*

Date tiempo para reír: *es la música del alma.*

Capítulo 6. Resultados y Discusión

6.1 Resultados de la Caracterización Física de los Materiales

6.1.1 Microscopía electrónica de barrido

Mediante esta técnica se obtuvo la información morfológica de los soportes y catalizadores. En las figuras 10, 11, 12 y 13 se presentan las micrografías correspondientes a los soportes puros, a los catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd, respectivamente. En la figura 10 podemos observar la presencia de aglomerados con forma irregular de morfología poliédrica. Es posible notar que los aglomerados tienen un tamaño promedio de 80 μm de diámetro. Comparando las imágenes de todos los soportes, observamos que no hay cambios significativos en la morfología de los soportes. Se puede concluir que la variación de la acidez no afecta el tipo de morfología de la alúmina.

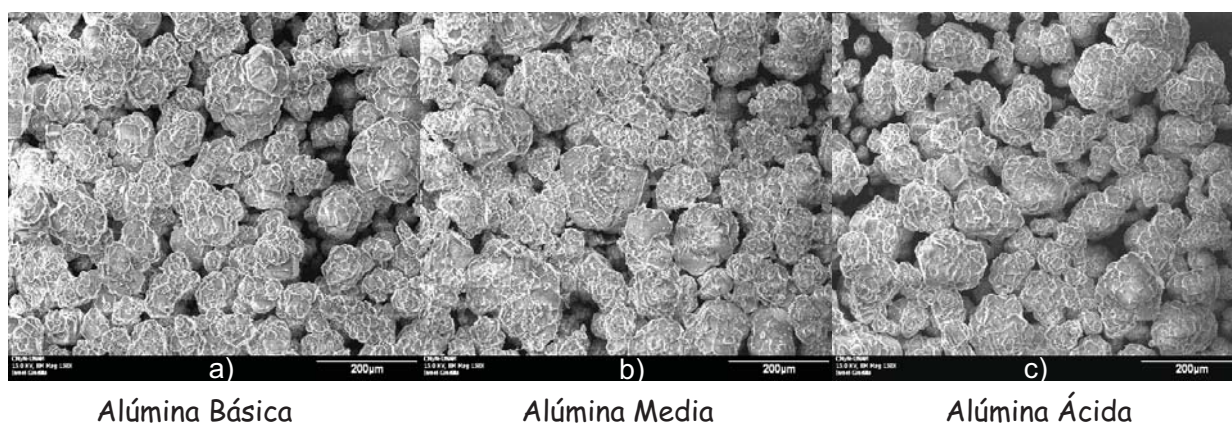


Figura 10. Los incisos a), b) y c) corresponden a las muestras con acidez básica, media y ácida respectivamente.

Las figuras 11 a), b), y c) muestran micrografías correspondientes a las muestras de los catalizadores a base de Pt soportado sobre alúmina con una acidez básica, media y ácida, respectivamente. En estas muestras también se observa la presencia de aglomerados con forma irregular poliédrica con un tamaño también heterogéneo. Es posible notar que las

imágenes de las tres muestras son parecidas y que en ninguna de ellas se logra apreciar la presencia de las partículas de Pt de tamaño grande.

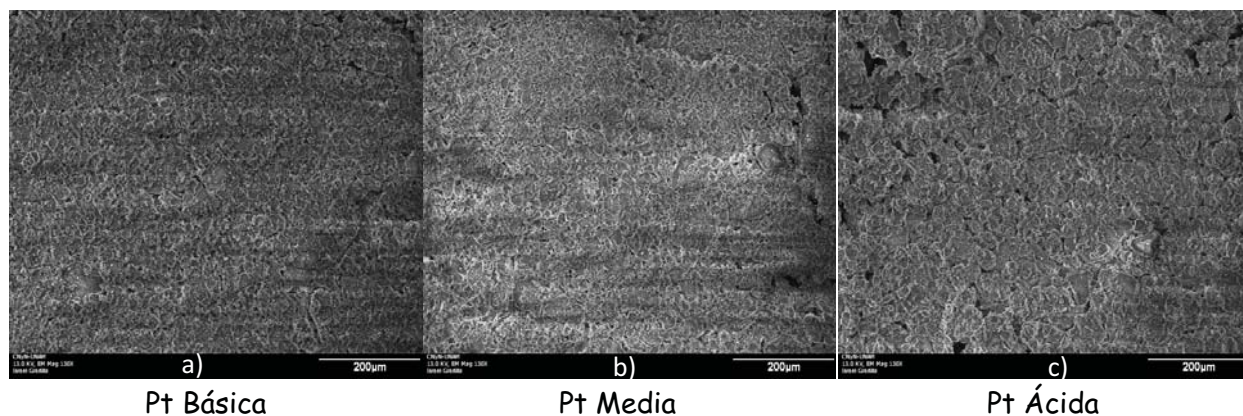


Figura 11. Morfología de los catalizadores de Pt, soportados en 3 diferentes soportes a) Pt/Al₂O₃ básica, b) Pt/Al₂O₃ media y c) Pt/Al₂O₃ ácida, respectivamente.

En la figura 12 a), b), y c) se presentan las micrografías correspondientes a los catalizadores a base de Pd soportado sobre alúmina, con una acidez básica, media y ácida, respectivamente. Se puede observar que la morfología de estas muestras no es homogénea. Es evidente que el Pd afectó la morfología del soporte, principalmente en la muestra que tiene una acidez media, ya que se observó una mayor irregularidad en los aglomerados en comparación con las muestras de Pd/Al₂O₃ básica y ácida.

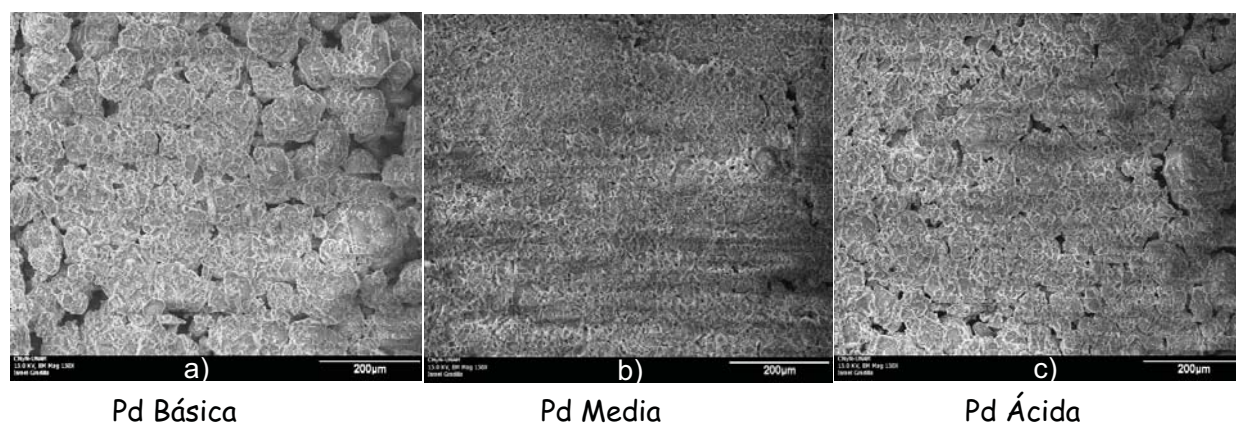


Figura 12. Morfología de los catalizadores conteniendo Pd, a) Pd/Al₂O₃ básica, b) Pd/Al₂O₃ media y c) Pd/Al₂O₃ ácida.

En los catalizadores bimetálicos de Pt-Pd (figura 13), se observa alta irregularidad y heterogeneidad en la morfología. Se puede notar la presencia de aglomerados de diferente forma y tamaño.

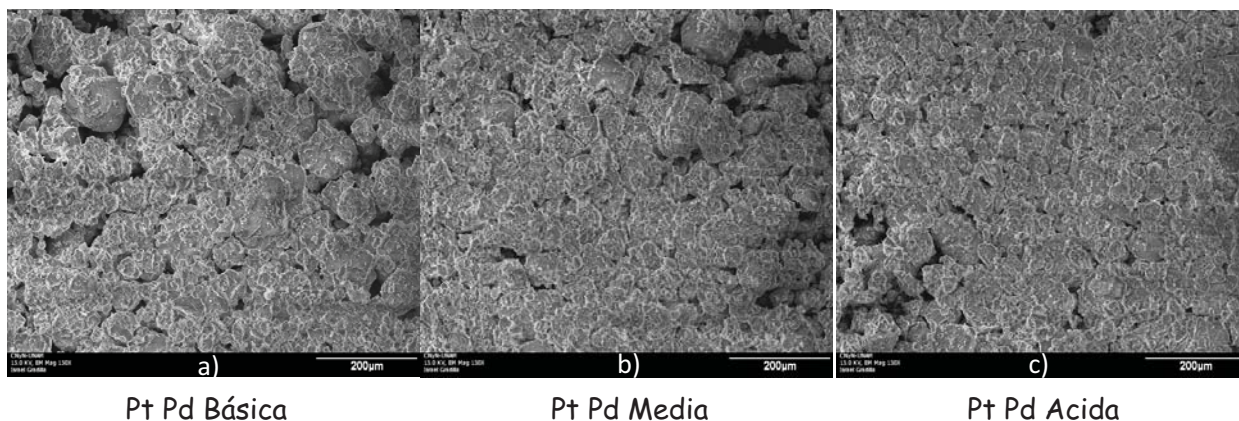


Figura 13.- Morfología de los catalizadores conteniendo Pt-Pd, a) Pt-Pd/Al₂O₃ básica, b)Pt-Pd/Al₂O₃ media y c)Pt-Pd/Al₂O₃ ácida.

La morfología de los soportes puros en escala de 200 μm es similar, no se observó nada peculiar en estos materiales, en cambio cuándo se agregaron los iones de Pt, el tamaño de los aglomerados disminuyó en un orden de magnitud aproximadamente. En el caso de la adición de los iones de Pd el tamaño de los aglomerados disminuyó en el orden siguiente: Pd/Al₂O₃ básica > Pd/Al₂O₃ ácida > Pd/Al₂O₃ media, siendo los cúmulos de este último material del mismo orden de magnitud que las alúminas con Pt. Para el caso de las alúminas preparadas con los bimetálicos de Pt-Pd hubo irregularidad y heterogeneidad en la morfología de las tres muestras lo que las hacía indistinguible entre ellas. Con los resultados de la adición de los iones de Pt y Pd por separado en cada tipo de alúmina se esperaba que al adicionarse estos simultáneamente, la muestra de Pt-Pd/ Pd/Al₂O₃ media presentase una morfología con aglomerados de un orden de magnitud menor que los aglomerados de los soportes puros lo cual no resultó así. Por esta técnica no fué posible asegurarnos de esta hipótesis.

6.1.2 Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía

Los espectros de EDS para las tres muestras de alúmina se presentan en la figura 14. En estos espectros podemos observar que el contenido promedio de Cl presente en los soportes es diferente y la concentración relativa de este tiene el siguiente orden: alúmina ácida > alúmina media > alúmina básica. Eso nos indica que en principio el cambio en la acidez nominal de los soportes está vinculada a una pequeña cantidad de cloro presente en los materiales. Cabe mencionar que la muestra de alúmina con una acidez básica no contiene cloro en su formulación, como se esperaba. Los resultados sobre el contenido de los elementos en todas las muestras analizadas, expresados en % atómico se resumen en la tabla 4.

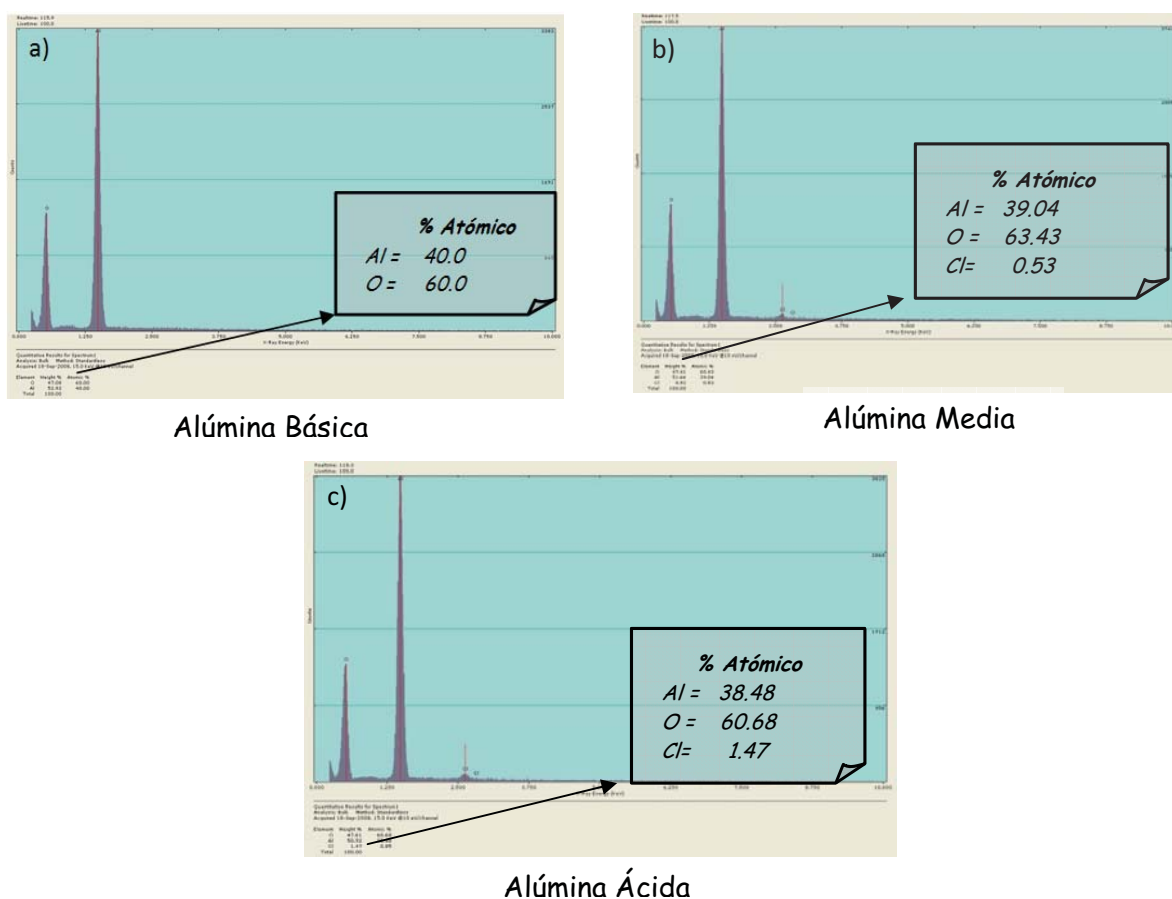


Figura 14. Resultados de los análisis de EDS de los soportes utilizados para preparar los catalizadores.

Los catalizadores bimetalicos independientemente del soporte utilizado presentaron concentraciones menores de Pt y Pd, con respecto a los catalizadores monometalicos, siendo el contenido de Pd aproximadamente 10 veces mayor que el contenido de Pt. Este resultado indica que en las condiciones de la síntesis de los materiales el depósito de Pd se favorece en comparación con el depósito de Pt. En esta tabla se observa que el cloro está presente en todos los catalizadores con excepción de la muestra Pd/Al₂O₃ básica. En las muestras a base de Pt se observa una concentración de cloro y de platino en el siguiente orden; Pt/Al₂O₃ media > Pt/Al₂O₃ ácida > Pt/Al₂O₃ básica. En cuanto a las muestras sintetizadas a base de Pd no se observa una tendencia clara con respecto a las concentraciones de cloro y platino.

Tabla 4. Porcentajes atómicos determinados por EDS de los catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd soportados en los tres tipos de alúminas.

Catalizador	Oxigeno	Aluminio	Cloro	Paladio	Platino
Al ₂ O ₃ básica	60.0	40.0	--	--	--
Al ₂ O ₃ media	60.4	39.0	0.53	--	--
Al ₂ O ₃ ácida	60.6	38.5	0.85	--	--
Pt/Al ₂ O ₃ básica	61.3	36.7	1.7	--	0.21
Pt/Al ₂ O ₃ media	61.5	36.2	2.0	--	0.29
Pt/Al ₂ O ₃ ácida	61.5	36.3	1.9	--	0.23
Pd/Al ₂ O ₃ básica	59.7	38.3	--	1.48	--
Pd/Al ₂ O ₃ media	60.5	38.2	0.7	0.53	--
Pd/Al ₂ O ₃ ácida	61.0	36.8	1.4	0.68	--
Pt-Pd/Al ₂ O ₃ básica	62.0	35.1	2.6	0.31	0.03
Pt-Pd/Al ₂ O ₃ media	62.4	34.2	3.1	0.27	0.02
Pt-Pd/Al ₂ O ₃ ácida	62.0	35.3	2.5	0.28	0.03

Considerando que las reacciones catalíticas se llevan a cabo en la superficie de los catalizadores, es muy importante conocer si los valores nominales de la composición de los materiales en la superficie son iguales o cercanos a los valores determinados por EDS. La preparación de los materiales se realizó a través de técnicas de impregnación que tienen la característica de depositar en la superficie los metales deseados, los resultados por EDS nos indican que los valores en porcentajes atómicos de Pt, Pd y Pt-Pd sobre los soportes no son en

la mayoría de los casos cercanos a los valores nominales con excepción de la muestra de Pd/Al₂O₃ básica con 1.48 % de Pd cercano al 1.6 % nominal de Pd, por lo que podemos inferir que al sintetizar los catalizadores hubo homogeneidad. Pero en el caso de que uno de los metales fué menos detectable que el otro como pasó con el Pt ~0.03% sugiere también el hecho de que el metal se difunde hacia el volumen siendo esta peculiaridad más notoria para el Pt en los catalizadores bimetálicos.

6.1.3 Difracción de rayos X

Esta técnica se utilizó para estudiar las fases del soporte y de los metales que están presentes en nuestros catalizadores. Como se observa en la figura 15, el análisis de XRD nos indicó que los tres soportes corresponden al mismo tipo de estructura, la fase γ -alúmina. Los patrones de difracción de rayos X de los tres tipos de alúmina exhiben picos anchos a los ángulos de 2θ , de 37.3°, 45.8° y 67.2°. La presencia de estos picos indica que la fase que obtuvimos del soporte pertenece a la gamma alúmina^[60].

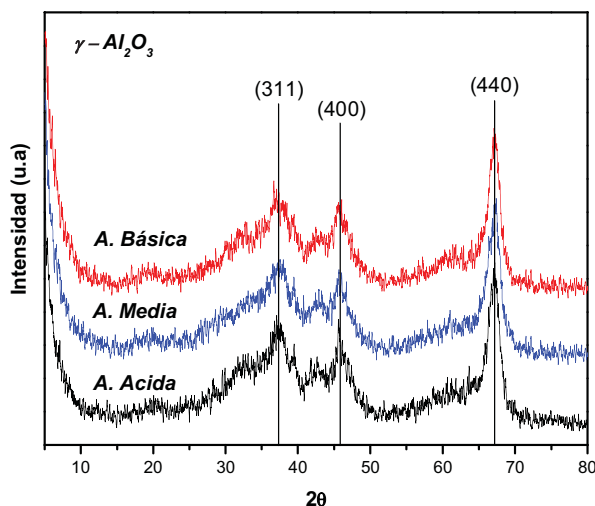


Figura 15. Difractogramas de rayos X de los soportes utilizados en la síntesis de los catalizadores.

En las figuras 16 a), b) y c) se presentan los difractogramas de rayos X correspondientes a los catalizadores preparados. En esta figura, también se observaron picos de difracción anchos a 37° , 45.8° y 67.2° en 2θ característicos debido a la presencia de la fase gamma alúmina del soporte. Con respecto a las 3 figuras mencionadas en este párrafo se observa notoriamente que los picos correspondientes al soporte utilizado no deja apreciar claramente la fase metálica. Por este motivo se ha colocado una línea de guiones en la posición donde debería aparecer la fase cristalina metálica.

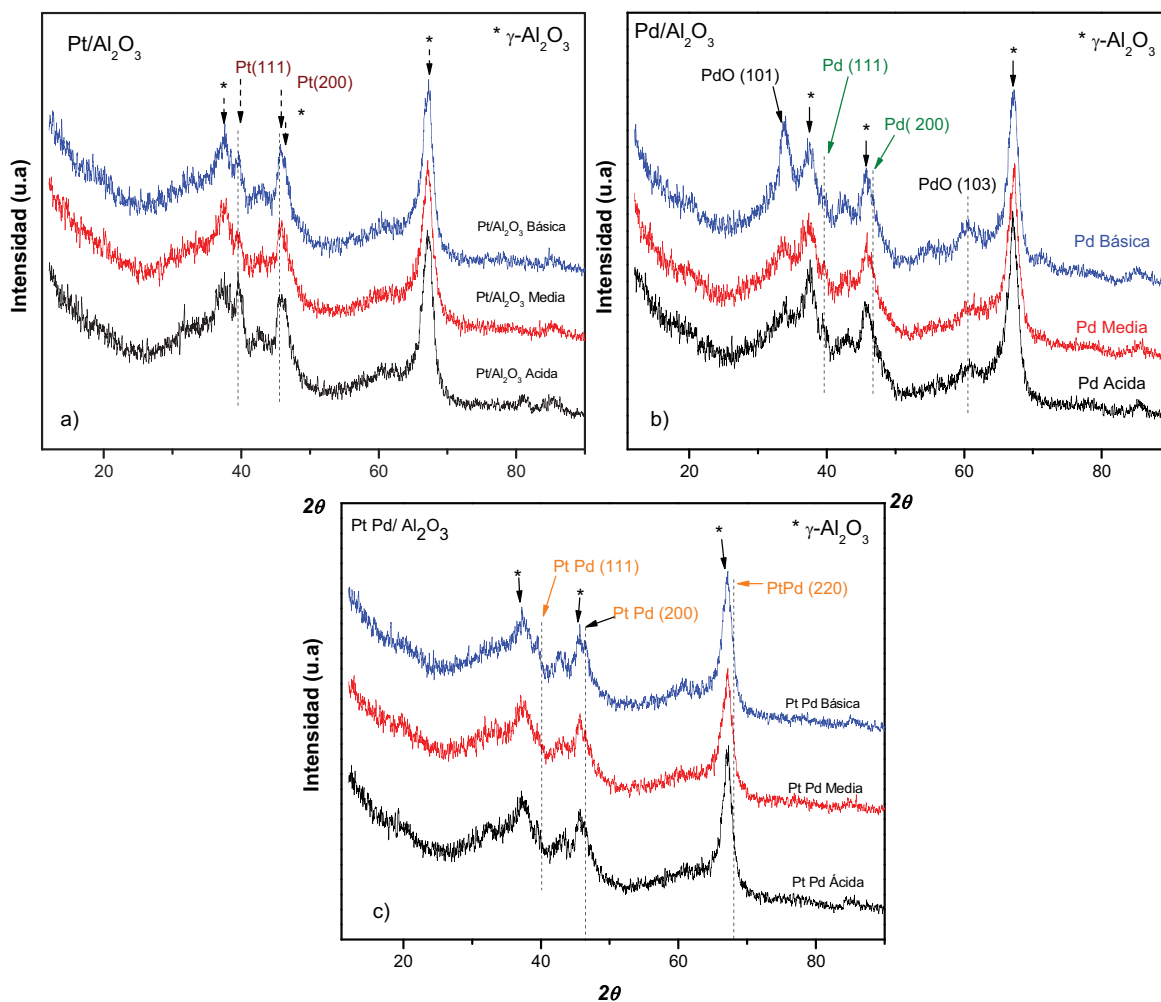


Figura 16. Difractogramas de los catalizadores de Pt, Pd y Pt Pd soportados en γ - Al_2O_3 .

A continuación, asignamos las posiciones donde deberían aparecer los picos para los 3 tipos de catalizadores. En el caso de las muestras a base de Pt se observan dos señales a 39.5° y 45.5° las cuales son asignadas a la presencia de la fase de PtO_2 , con similitudes del trabajo presentado por Zhiming Cui y col. ^[61]. Las muestras a base de Pd presentan dos difracciones, una a 33.7° y otra a 68° en 2θ , que son características a la fase de PdO ^[62,63]. Por último, en los catalizadores bimetálicos Pt-Pd, podemos notar que las difracciones a 40° , 46.5° y 68° se traslapan con las características del soporte. De acuerdo con K. Persson y col. ^[64], estas señales podrían ser atribuidas a la reducción de la aleación $\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x$.

A partir de las mediciones de difracción de rayos X, no es posible observar con claridad la presencia de los metales Pt y Pd, principalmente debido a que la cantidad adicionada es pequeña, de 1.6 % atómico nominal para cada uno, y 0.8% nominal para cuando se encuentran como bimetálicos, además de haber un apantallamiento por la señal que caracteriza al soporte, en este caso los tres tipos de alúmina. También de estos resultados se puede inferir que al sintetizar los catalizadores hubo homogeneidad. Para complementar estos resultados se hicieron análisis de TEM, que es una técnica más puntual y se pueden observar las partículas metálicas sobre el soporte.

6.1.4 Microscopía electrónica de transmisión

La figura 17 a) presenta una micrografía correspondiente al catalizador de Pt soportado sobre alúmina básica (Pt/Al₂O₃ básica). En las figuras 17 b) y c) se presentan las ampliificaciones de zonas de interés de esta muestra. En la figura 17 b), se observa una distancia interplanar de aproximadamente 2.265 Å, la cual es característica a la fase del Pt metálico con un plano cristalino preferencial (111) la cual se muestra en la tabla 5 [65]. El tamaño de partícula promedio de Pt en esta muestra fué de 8±2 nm. En la tabla 6, se recopilan los tamaños promedio de partícula presentes en los catalizadores. Estos valores se obtuvieron a partir de un análisis estadístico de las micrografías obtenidas por TEM.

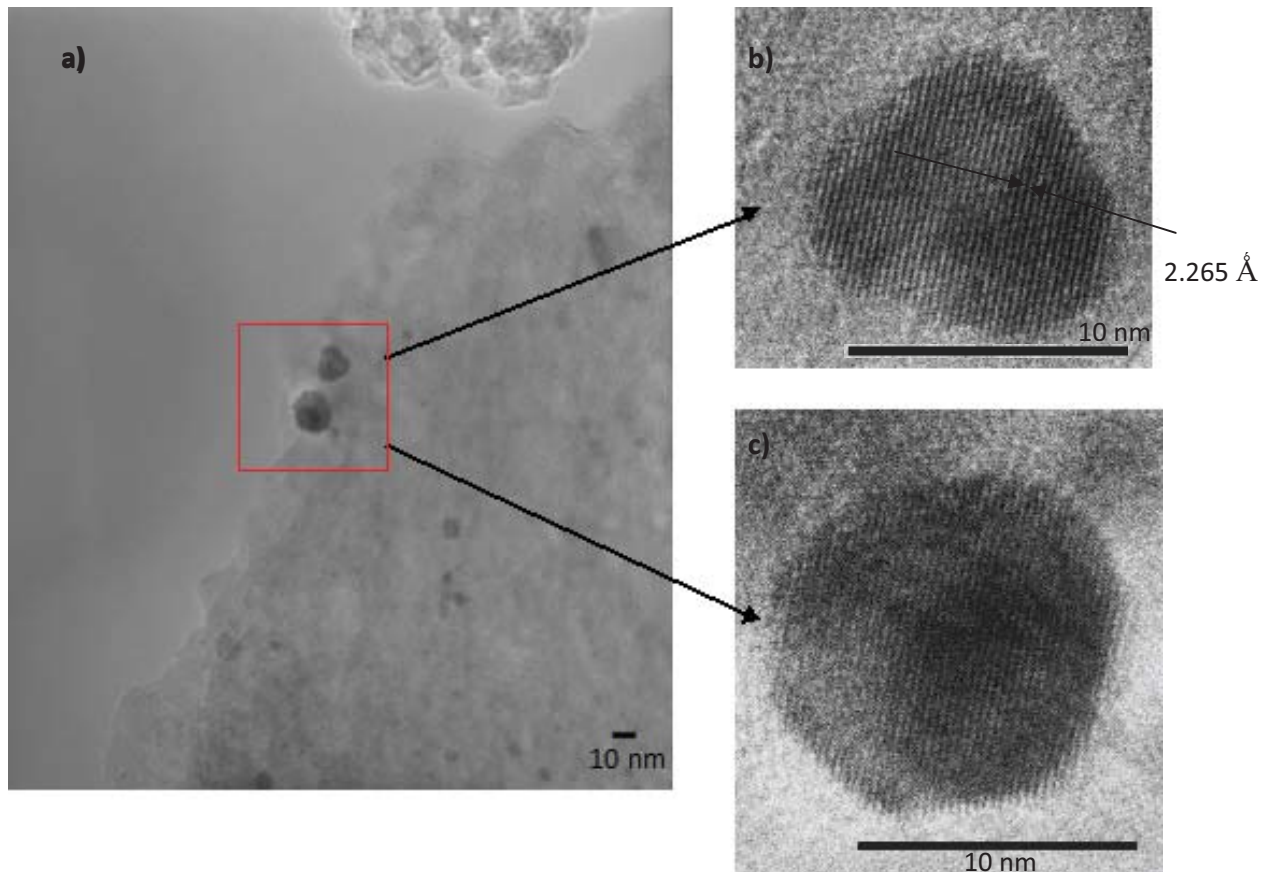


Figura 17. Micrografías de TEM de la muestra de Pt/Al₂O₃ básica.

En estas micrografías amplificadas se observa que las partículas tienen una forma irregular. Las fases de estas partículas fueron determinadas a partir de las distancias interplanares observadas en las micrografías. Cabe mencionar que las ampliificaciones de las zonas de interés fueron de 12 X.

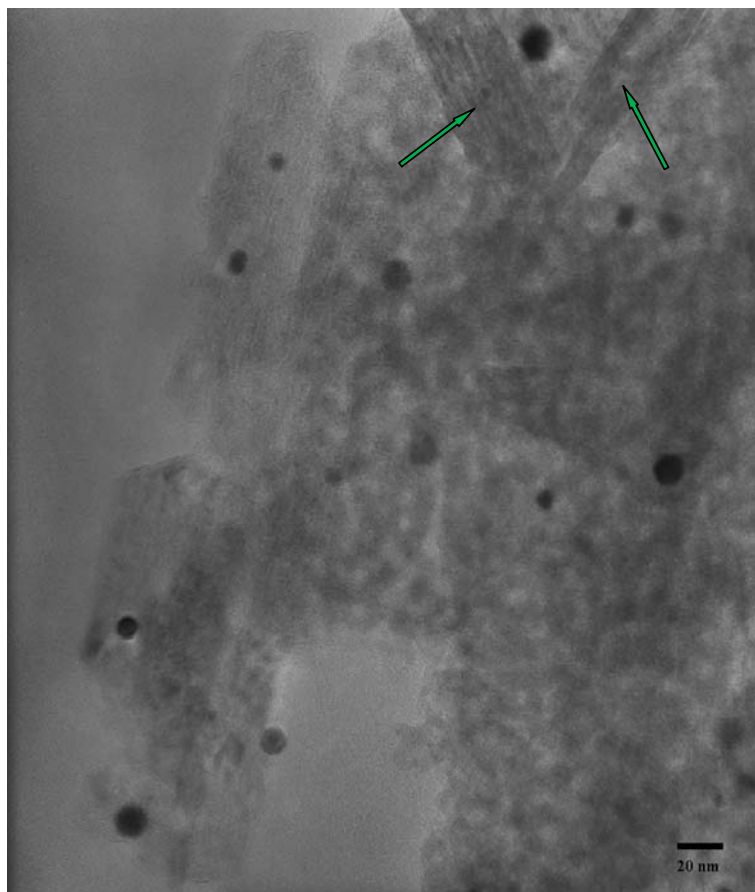


Figura 18. Micrografía de TEM de otra zona de interés de la muestra de Pt/Al₂O₃ básica.

En la figura 18, se observa claramente la estructura del soporte de alúmina, señalada con flechas de color verde. Dicha estructura tiene forma de fibras, en las cuales están soportadas las partículas metálicas de Pt. Este resultado coincidió con los análisis de TEM del trabajo publicado por Karel K y col. ^[66].

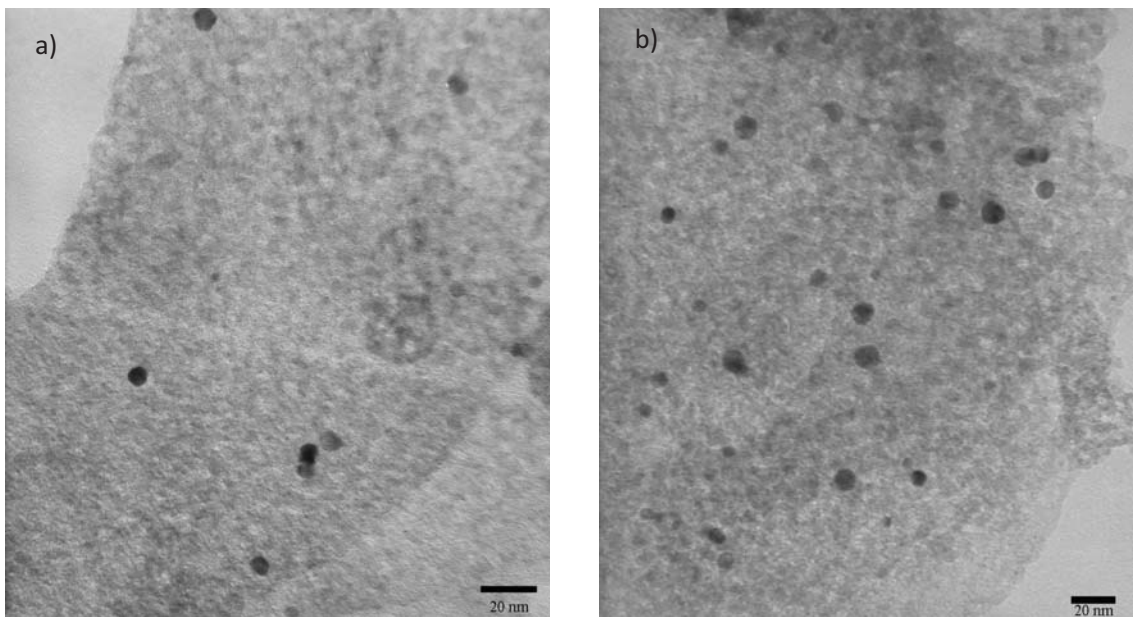


Figura 19. Micrografías de TEM para las muestras de a) Pt/Al₂O₃ media y b) Pt/Al₂O₃ ácida.

En los tres catalizadores monometálicos sintetizados a base de Pt se observó un tamaño promedio de partícula similar de 8nm. En la muestra de Pt/Al₂O₃ ácida se observó a simple vista que tiene un mayor número de partículas por unidad de área que la muestra de Pt/Al₂O₃ media y finalmente la muestra de Pt/Al₂O₃ básica mostró en las micrografías un menor número de partículas que las muestras anteriores. Se debe considerar que esta técnica es puntual y se eligieron las zonas de estudio del material al azar.

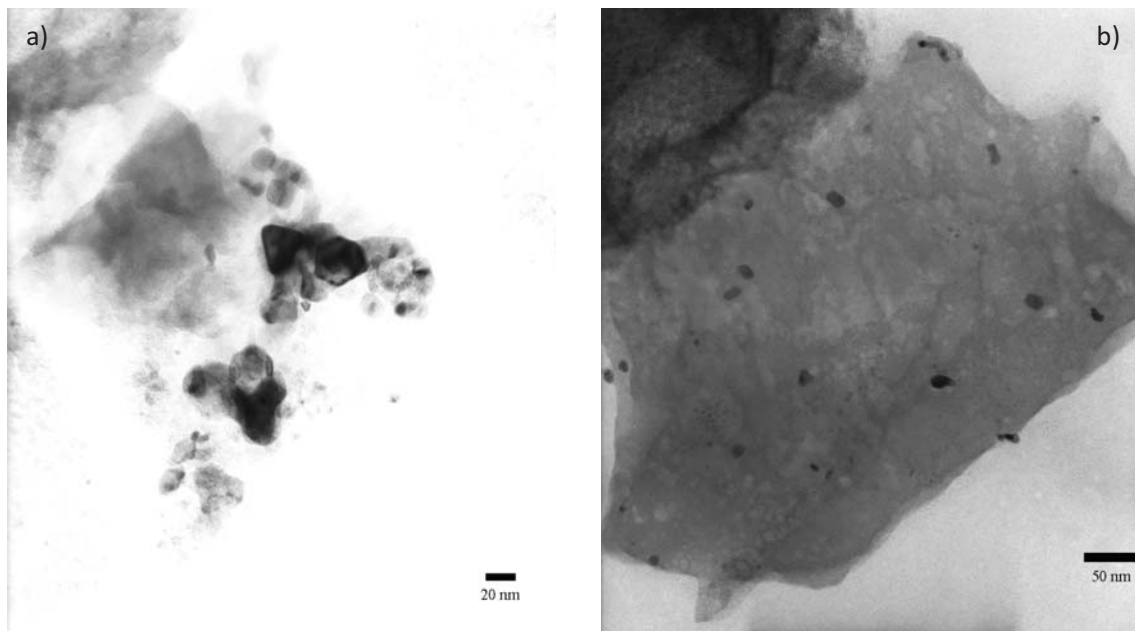


Figura 20. Micrografías de TEM para las muestras de a) Pt-Pd/Al₂O₃ básica y b) Pt-Pd/Al₂O₃ media.

En las figuras 20 a) y b) se muestran las micrografías correspondientes a los catalizadores de Pt-Pd/Al₂O₃ básica y media, respectivamente. En las cuales se observa que el tamaño de partícula de la muestra de Pt-Pd/Al₂O₃ media es un poco menor que el tamaño de las partículas de las muestras de Pt-Pd/Al₂O₃ básica y ácida. Comparando los resultados de las muestras de Pt-Pd y las de Pt, es posible observar que todos los catalizadores sintetizados a base de Pt presentan un tamaño promedio de partícula menor que en los catalizadores bimetálicos, esto da indicios de que podría haberse formado un compuesto de Pt-Pd lo que explicaría el incremento del tamaño de las partículas.

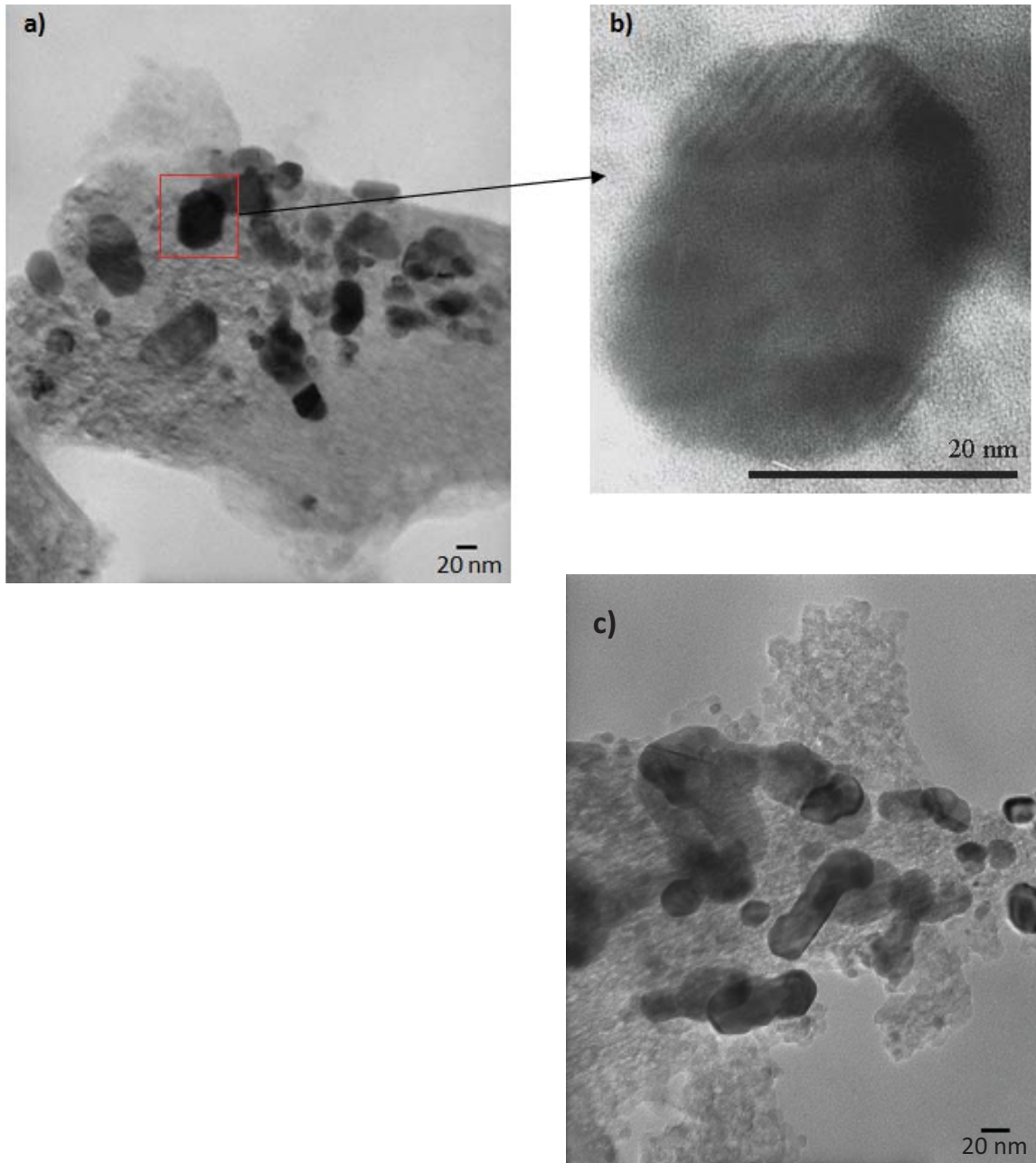


Fig. 21. Micrografías de TEM de la muestra de Pt-Pd/Al₂O₃ ácida.

Tabla 5. Relación de hkl en función de las distancias interplanares para el Pt.

2θ	Intensidad	Distancia Interplanar (Å)	(hkl)
39.80	100	2.2650	111
46.28	47.55	1.9615	200
67.53	27.67	1.3870	220
81.35	30.79	1.1829	311
85.80	8.87	1.1325	222

En la figura 21 se presentan las micrografías correspondientes a la muestra de Pt-Pd/Al₂O₃ ácida. En la figura 21 b) se observa una partícula con cristalinidad bien definida en las orillas, y en la parte central se observa ausencia de cristalinidad. En la figura 21 c) se observan partículas grandes y de forma irregular.

Tabla 6. Tamaños de partícula promedio de los catalizadores.

Catalizador	Tamaño de partícula (nm)
Pt/Al ₂ O ₃ básica	8±2
Pt/Al ₂ O ₃ media	8±1
Pt/Al ₂ O ₃ ácida	7±2
Pt-Pd/Al ₂ O ₃ básica	25±5
Pt-Pd/Al ₂ O ₃ media	16±2
Pt-Pd/Al ₂ O ₃ ácida	22±2

6.1.5 Adsorción-desorción de nitrógeno.

En la figura 22 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de N₂ correspondientes a todos los soportes y catalizadores. La determinación del área superficial de todos los catalizadores se obtuvo por el método BET. Este método es el procedimiento estándar más utilizado para la determinación de estas propiedades en este tipo de materiales. Los catalizadores soportados en alúmina básica presentan un valor alrededor de 145±5 m²/g como se puede ver en la tabla 7. Para el caso de los catalizadores soportados sobre la

alúmina con acidez media, presentan un valor de área superficial de $169 \pm 7 \text{ m}^2/\text{g}$ y para el caso de los catalizadores soportados sobre alúmina ácida presentan un valor alrededor de $134 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$.

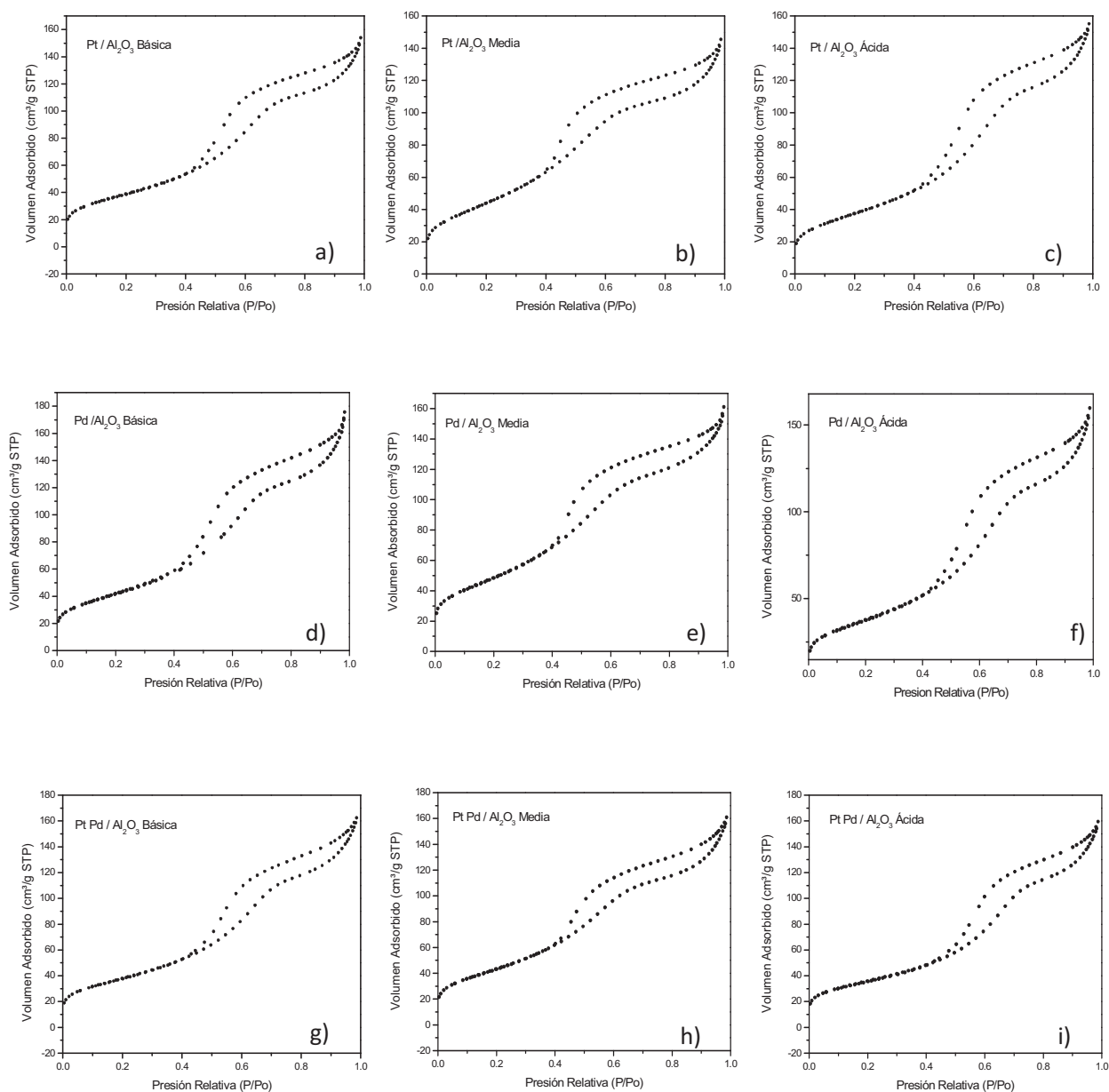


Figura 22: Isothermas de adsorción-desorción de N₂, para catalizadores Pt, Pd y Pt-Pd soportados en Al₂O₃.

El mayor beneficio del uso de estos soportes es que se favorece la formación de partículas metálicas estables y dispersas, lo que influye de manera positiva en la actividad catalítica. La reducción del área superficial de los catalizadores con respecto a los soportes se atribuye al tratamiento de calcinación aplicado después del proceso de impregnación con Pt, Pd y/o Pt-Pd.

Tabla 7. Propiedades texturales de catalizadores soportados en alúminas con acidez variable.

Catalizador/suporte	BET (m ² /g) ^a	Total V _p (cm ³ /g) ^a	d _p (nm) ^a
Al ₂ O ₃ básica	156.6	-	-
Al ₂ O ₃ media	173.6	-	-
Al ₂ O ₃ ácida	140.1	-	-
Pt/Al ₂ O ₃ básica	142.2	0.24	5.05
Pt/Al ₂ O ₃ media	165.1	0.23	4.29
Pt/Al ₂ O ₃ ácida	137.7	0.24	5.19
Pd/Al ₂ O ₃ básica	152.2	0.28	5.23
Pd/Al ₂ O ₃ media	179.9	0.25	4.46
Pd/Al ₂ O ₃ ácida	137.9	0.25	5.34
Pt-Pd/Al ₂ O ₃ básica	140.0	0.25	5.33
Pt-Pd/Al ₂ O ₃ media	162.4	0.25	4.73
Pt-Pd/Al ₂ O ₃ ácida	129.7	0.25	5.63

^a Área superficial BET, volumen del poro (V_p) y diámetro promedio de poro (d_p) fueron calculados a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.

Analizando la tabla 7 se observa que los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ con acidez media tuvieron en promedio una mayor área superficial y a su vez se encontró que estos mismos catalizadores presentaron un menor diámetro de poro (d_p). Cabe mencionar, que los catalizadores soportados sobre Al₂O₃ básica y ácida tuvieron una ligera disminución en los valores de área superficial con respecto a su soporte, probablemente debido a que los metales (Pt y Pd) difunden más fácilmente en el soporte.

De acuerdo a la clasificación de la IUPAQ, todas las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de nuestros catalizadores como se observa en la figura 22 pertenecen a isothermas del tipo IV. En este tipo de isoterma aparece la histéresis a bajas presiones relativas (p/p_0), indicando la presencia de materiales mesoporosos, este ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por la propiedades percolativas que presentan los catalizadores aquí sintetizados ^[67].

6.1.6 Espectroscopía de reflectancia difusa

La figura 23 presenta los espectros ERD UV-vis correspondientes a los soportes sin catalizador. Los cuales serán comparados con los espectros obtenidos después de depositar las especies metálicas sobre estos materiales, para conocer el tipo de iones que tenemos en nuestro catalizador con el fin de relacionarlo con otras técnicas de caracterización. Los espectros obtenidos en el estudio de estos soportes son similares a los resultados reportados en la literatura para este tipo de materiales mesoporosos ^[68].

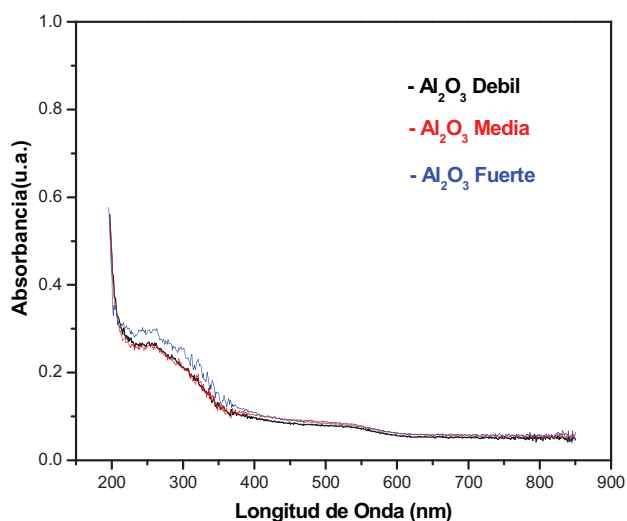


Figura 23. Espectros de reflectancia difusa de los soportes.

Los espectros de reflectancia difusa para los catalizadores monometálicos Pd/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃ se muestran en la figura 24. En el caso de los catalizadores a base de Pd se observa una banda de absorción alrededor de 270 nm para los catalizadores Pd/Al₂O₃ ácida y Pd/Al₂O₃ básica, y una banda alrededor de 460 nm para el catalizador Pd/Al₂O₃ ácida, las cuales se atribuyen a la presencia de partículas de Pd²⁺ de acuerdo con lo reportado en la literatura [69]. Se presenta un decremento en la banda de 400-800 nm en los espectros de reflectancia difusa de las muestras de Pt/Al₂O₃. Esta disminución se debe a que los aglomerados de metal en estos catalizadores a base de Pt no son del mismo tamaño que las partículas metálicas.

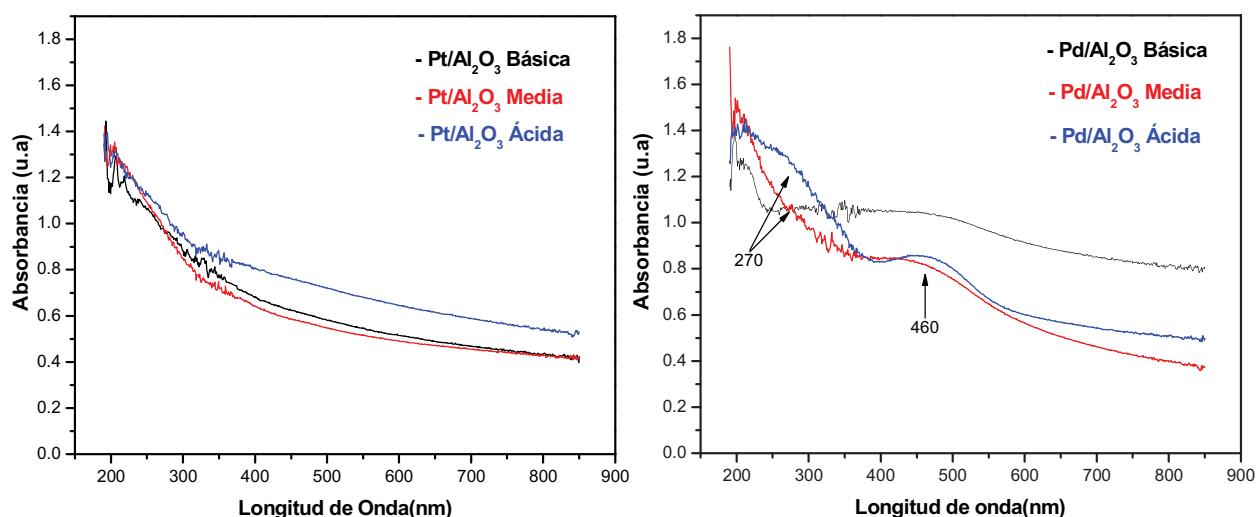


Figura 24. Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores monometálicos Pd/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃.

Los espectros para los catalizadores bimetálicos Pt-Pd/Al₂O₃ se muestran en la figura 25. En esta figura se observa que todos los catalizadores presentan cuatro bandas de absorción, a 217, 277, 330 y 480 nm. Estas bandas se asignan a la presencia de iones de Pd²⁺ como se observó en los espectros de los catalizadores a base de Pd. Además, analizando estos espectros se puede observar que el platino estabiliza al estado catiónico de paladio, debido a que su estado catiónico es más uniforme en comparación con los catalizadores monometálicos.

Resumiendo esta parte, podemos decir que tenemos Pd^{2+} en los catalizadores, Pt metálico y en los catalizadores bimetalicos Pd^{2+} estabilizado por Pt metálico.

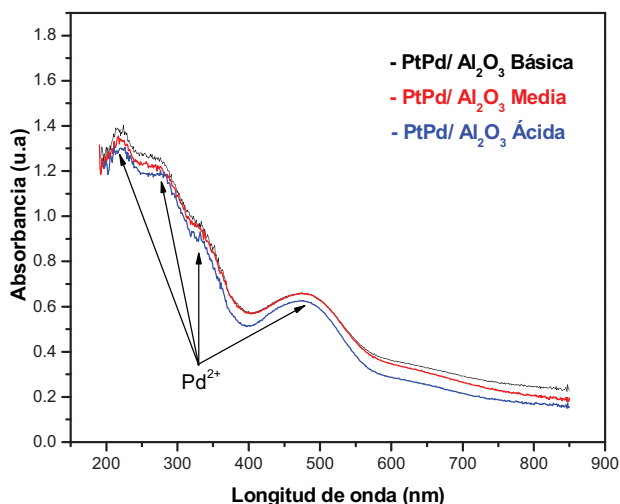


Figura 25. Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores bimetalicos Pt-Pd/Al₂O₃.

Mediante el análisis de ERD UV-vis se confirmó la presencia de los iones de Pt y Pd en los catalizadores aquí sintetizados. Se observó un incremento en la absorbancia de todos los catalizadores en comparación con los soportes de alúmina, debido a la presencia de diferentes especies de Pt y Pd que se depositaron en estos soportes. En la figura 22 se observa solamente un tipo de especie para Pt que corresponde a su forma metálica (Pt^0), mientras que en los espectros de los catalizadores elaborados a base Pd se observa claramente la especie Pd^{2+} sólo en la muestra de Pd/Al₂O₃ ácida. Además, en esta misma figura no se observa bien definida la banda de Pd^{2+} para los catalizadores Pd/Al₂O₃ básica y media; se pudiera deber a que el paladio esté parcialmente en su forma metálica.

6.1.7 Reducción a Temperatura Programada

Los perfiles de TPR para los catalizadores a base de Pd se presentan en la figura 26. En esta figura se observa que la muestra Pd/Al₂O₃ básica presenta un pico positivo a 18 °C correspondiente al consumo de hidrogeno. Además en esta misma figura se distingue un pico a 25 °C para Pd/Al₂O₃ media. Es importante señalar la observación de un pico negativo a 85 °C presente para todas las muestras a base de Pd que se atribuye a la presencia de hidruros de Pd (β -PdH) ya observados anteriormente en la literatura [70-73]. El pico positivo de mayor consumo de hidrógeno en los tres catalizadores se atribuye a la reducción de PdO [73]. El pico alrededor de 450 °C para la muestra Pd/Al₂O₃ básica, y otro pico apenas visible alrededor de 400 °C para las muestras de Pd/Al₂O₃ media y ácida es asignado a la reducción de especies de óxido de Pd que están interactuando fuertemente con el soporte [73,74].

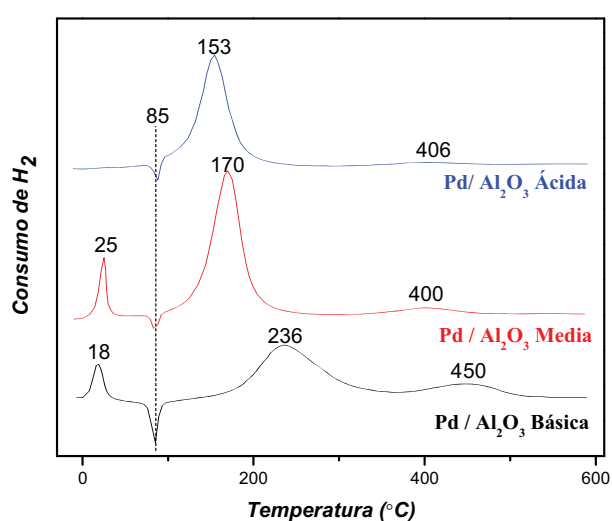


Figura 26. Perfiles de reducción a temperatura programada para catalizadores monometálicos de Pd con diferente acidez.

Los perfiles de TPR para los catalizadores a base de Pt se presentan en la figura 27. En todas las muestras se observó un pico alrededor de 234 °C y otro pico en el intervalo de 358-388 °C. En la muestra de Pt/Al₂O₃ básica se observó un pico a 388 °C, en la muestra de Pt/Al₂O₃ media a 358 °C y finalmente en la muestra de Pt/Al₂O₃ ácida a 380 °C. La

variación en la posición de este pico se atribuye a la presencia de especies de Pt de diferente tamaño y forma.

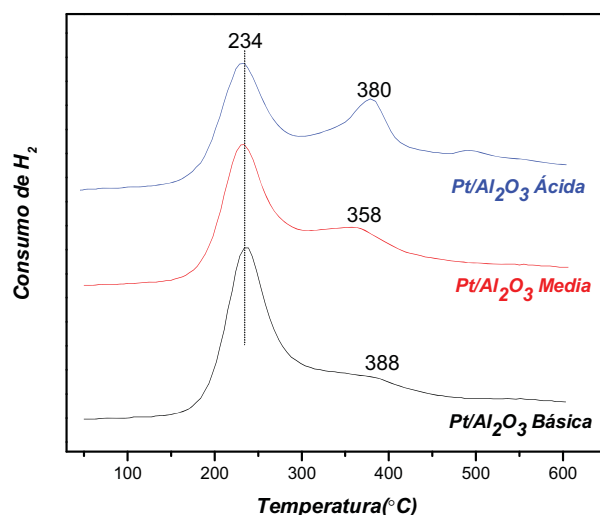


Figura 27. Perfiles de reducción a temperatura programada para catalizadores monometálicos de Pt con diferente acidez.

Los perfiles de TPR correspondientes a los catalizadores bimetálicos de Pt-Pd se presentan en la figura 28. Se encontró un pico intenso alrededor de 120 °C para las tres muestras bimetálicas. Además todas las muestras bimetálicas presentaron un pico de intensidad débil alrededor de 400 °C que se atribuye a la reducción de especies de Pt y Pd de tamaño pequeño [74].

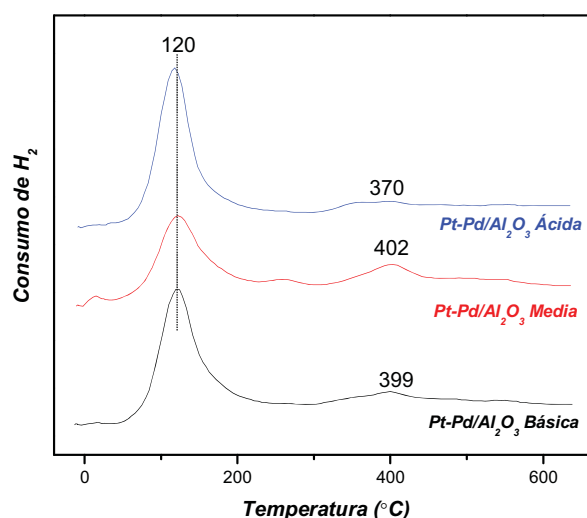


Figura 28. Perfiles de reducción a temperatura programada, para catalizadores bimetálicos Pt-Pd con diferente acidez.

En general, en base a los perfiles de TPR de las muestras de Pd se observó la presencia de especies de Pd²⁺ y también hidruros de Pd al presentar picos negativos en el espectro. Con respecto a los perfiles de TPR de muestras de Pt se observó la presencia de óxido de platino, el cual se redujo a 234 °C obteniendo así Pt⁰. Finalmente, en los perfiles de TPR para los catalizadores bimetálicos se observó una sola señal correspondiente a la especie de Pt-Pd, lo cual indica la formación de una aleación entre estos dos metales en los catalizadores sintetizados por este método. Se esperarían dos contribuciones que mostrarán las mismas dimensiones en el caso de presentarse óxidos de dos metales por separado, lo cual no se observó en estos perfiles de TPR, sino que se presentó solamente un pico indicando la formación de una fase única.

6.1.8 Desorción a Temperatura Programada

Los resultados obtenidos de la desorción a temperatura programada de amoníaco para todos los catalizadores se muestran en la figura 29. La fuerza ácida de los sitios se determinó en función de la temperatura a la que se desorbe el amoníaco. Dado que la evaluación del número de sitios ácidos resulta difícil (debido a que normalmente las curvas presentan una amplitud grande), por claridad se realizó una deconvolución gaussiana de dichas curvas ^[75]. El área obtenida para cada catalizador está directamente relacionada con la concentración de amoníaco por gramo de catalizador. La acidez de un material se puede dividir en tres zonas de temperatura, dependiendo de la fuerza de los sitios ácidos. Los centros de acidez básica $100^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$, los centros de acidez media en el intervalo de $300^{\circ}\text{C} < T < 550^{\circ}\text{C}$, y los centros de acidez alta observados en $T > 550^{\circ}\text{C}$.

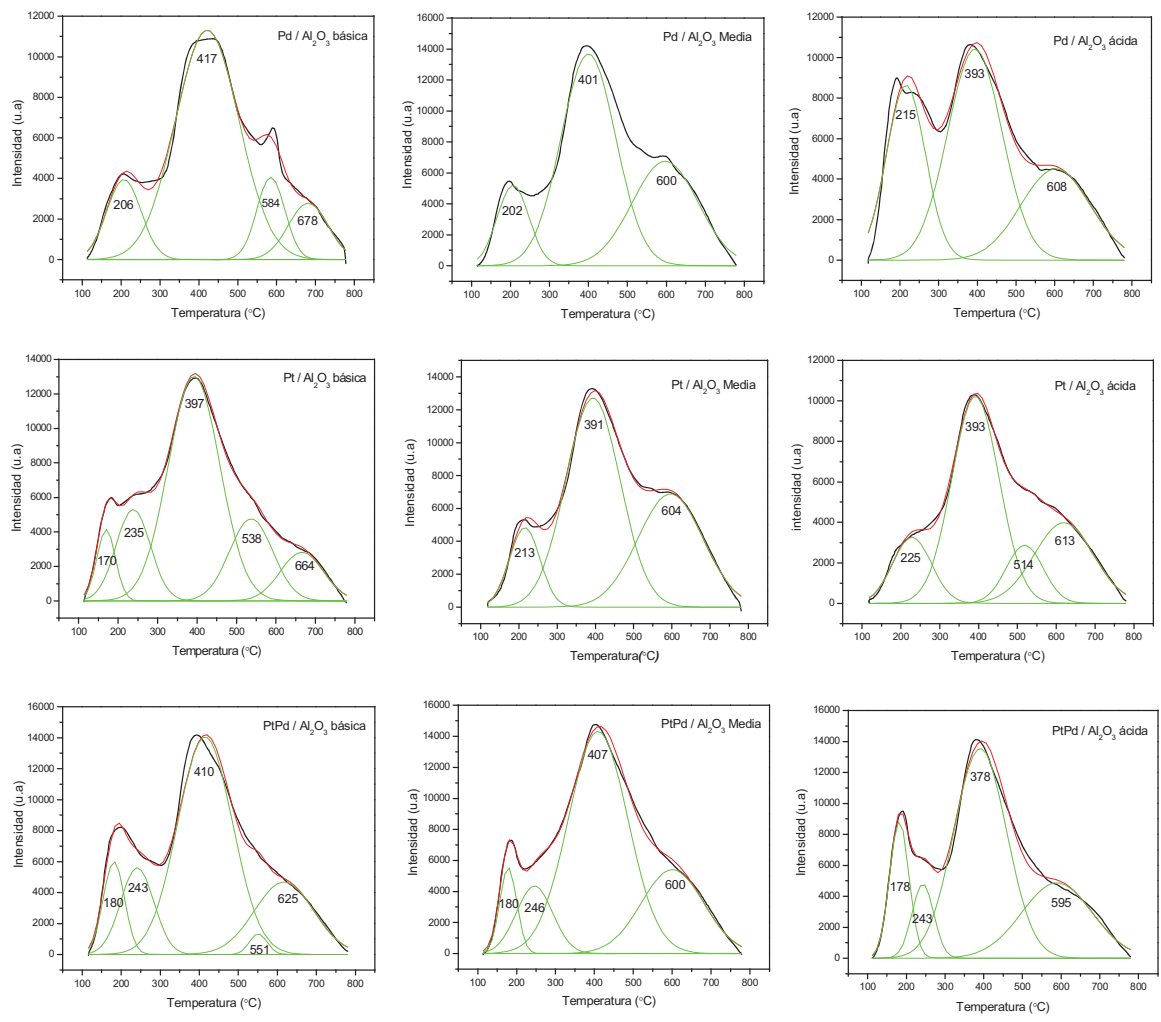


Figura 29. Perfiles de desorción de NH₃ a temperatura programada.

La deconvolución de los espectros se realizó con una precisión de $r^2 \approx 0.96$, lo que significa que el ajuste matemático realizado a los perfiles de desorción de NH₃ con nuestros datos experimentales es bastante aceptable, ya que solo tenemos un 4% de error en dicho ajuste. Los valores de la acidez de todos los catalizadores se recopilan en la tabla 8 de acuerdo a la fuerza de estos.

Tabla 8. Resultados de NH₃ desorbido de los catalizadores, en el análisis de desorción a temperatura programada.

<i>Catalizador</i>	<i>NH₃ desorbido en centros de acidez básica(mmol)</i>	<i>NH₃ desorbido en centros de acidez media(mmol)</i>	<i>NH₃ desorbido en centros de acidez fuerte (mmol)</i>	<i>total</i>
Pt/Al ₂ O ₃ ácida	33	125	88	246
Pt/Al ₂ O ₃ media	39	182	118	338
Pt/Al ₂ O ₃ básica	66	171	83	320
Pd/Al ₂ O ₃ ácida	88	148	81	316
Pd/Al ₂ O ₃ media	43	193	115	351
Pd/Al ₂ O ₃ básica	35	186	35	255
Pt-Pd/Al ₂ O ₃ ácida	71	185	89	345
Pt-Pd/Al ₂ O ₃ media	62	220	87	372
Pt-Pd/Al ₂ O ₃ básica	81	198	77	356

De acuerdo a los datos mostrados en la tabla 8 se observa que en el caso de los catalizadores de Pt la muestra con acidez media presenta la mayor cantidad de sitios ácidos. Para el caso de los materiales conteniendo Pd la muestra de acidez media también es la que posee la mayor cantidad de sitios ácidos al igual que las muestras de Pt, siguiendo con esta tendencia para el caso de los materiales bimetálicos soportados en alúmina de acidez media; en general de acuerdo a las medidas de acidez obtenidas, los catalizadores tienden a una acidez en el siguiente orden: acidez media > acidez fuerte > acidez débil.

Por otro lado sumando los centros ácidos de las tres regiones, acidez básica, acidez media y acidez fuerte se obtiene un valor de sitios ácidos totales. De estos valores se infirió que la muestra de Pt-Pd/Al₂O₃ media presentó un mayor número de sitios ácidos totales y la muestra de Pt/Al₂O₃ ácida presentó el menor número de centros ácidos totales.

6.1.9 Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier de adsorción de CO

La adsorción de CO se utilizó para revelar la naturaleza de los sitios metálicos de la superficie en los catalizadores reducidos. Los espectros de IR de la quimisorción de CO se muestran en la figura 30. Se usó CO como molécula de prueba y la técnica de infrarrojo (IR) para detectar las distintas frecuencias de estiramiento de CO. Es ampliamente conocido que las frecuencias de CO observadas en el IR dependen del sitio de la superficie en el cual se adsorbe.

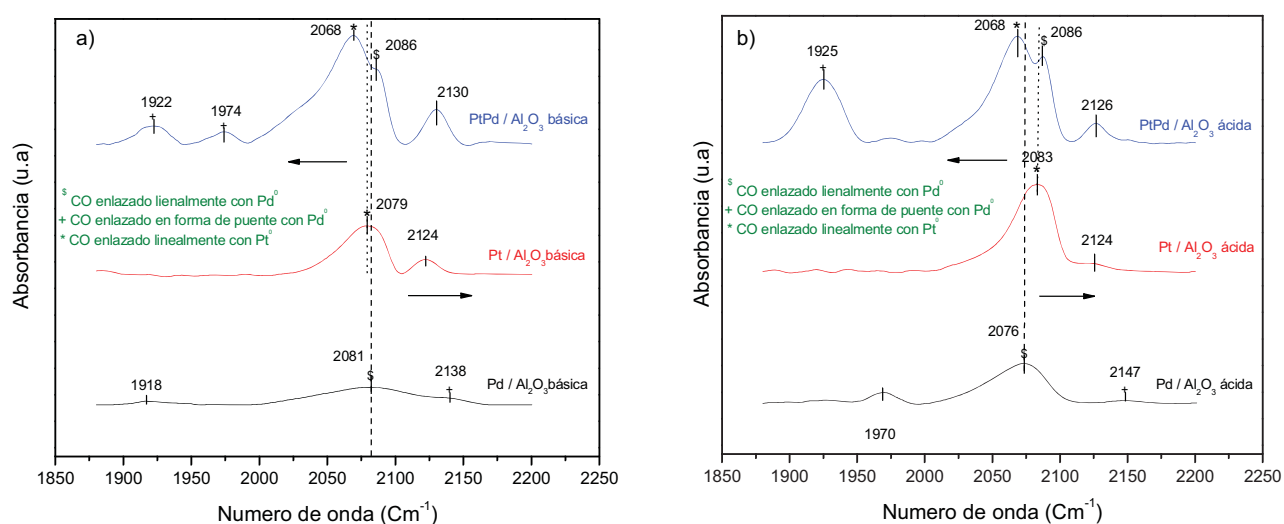


Figura 30. Espectros de infrarrojo de adsorción de CO para los catalizadores soportados en alúmina básica y ácida.

Se observa en la figura 30 a) que el catalizador de Pd/ Al_2O_3 básica presenta una banda de absorción a 2081 cm^{-1} perteneciente a CO enlazado linealmente con Pd metálico [70], misma que aparece en el catalizador bimetalico pero desplazada hacia la derecha (aumenta 5 cm^{-1}). También se observa en esta misma figura que el catalizador de Pt/ Al_2O_3 básica presenta una banda de adsorción en 2079 cm^{-1} asignada a CO enlazado linealmente con Pt metálico [70], en el caso de la muestra bimetalica para este soporte aparece esta misma banda desplazada

hacia la izquierda (disminuye 11 cm^{-1}). En el caso de la figura 28 b) se experimenta la misma tendencia de las bandas de adsorción, lo cual significa que la energía de enlace entre la molécula de CO y el paladio en el catalizador bimetalico disminuye con respecto a su monometalico. A su vez, la energía de enlace entre la molécula de CO y el platino en el catalizador bimetalico aumenta con respecto a su monometalico. Otra peculiaridad de estos resultados es que la intensidad de las bandas de absorción de CO aumenta en los catalizadores bimetalicos independientemente del soporte utilizado, esto pudiera ser debido a que la manera en que se adsorbe el CO en la superficie de PT y Pd es predominantemente lineal esto es, que no se formaría un puente entre Pt-CO-Pd por que la probabilidad de acomodar más moléculas de CO aumenta.

De acuerdo a que lo único diferente que hay entre cada conjunto de muestras de tres tipos es la acidez del soporte, es posible asegurar que el desplazamiento de las bandas de absorción de CO está directamente relacionado con esta acidez de los materiales, puesto que la capacidad de los metales de aceptar electrones provenientes del enlace de C-O es lo que está definido como un ácido de Lewis, y la fuerza de estos dependerá entonces de la cantidad de electrones que sea capaz de albergar dicho material.

6.2 Resultados de la Caracterización Química de los Catalizadores

6.2.1 Actividad Catalítica

Se realizó la determinación de la actividad catalítica en una reacción de prueba para catalizadores ácidos. La selectividad de los productos de la descomposición del 2-propanol suministra información fundamental para la investigación de las propiedades ácido-base de los sitios catalíticos. De esta manera, los catalizadores se pueden identificar según su selectividad hacia la formación de propileno o éter-diisopropílico que seguía una ruta de deshidratación, o de acetona, que seguiría una ruta de deshidrogenación. Está reportado en la literatura que la selectividad de esta reacción se orienta hacia la deshidratación en presencia de sitios ácidos. Mientras que con la presencia de sitios básicos la selectividad se orienta hacia la deshidrogenación ^[76].

Primeramente se realizó un barrido para determinar la actividad catalítica desde una temperatura de 25 °C hasta 600 °C, lo cual sirvió para determinar la temperatura a la cual los diferentes catalizadores en estudio presentaban mayor actividad catalítica en la reacción de descomposición de 2-propanol. Los productos de la reacción se determinaron por un cromatograma como el que se muestra en el apéndice 2. Todos los catalizadores a base de Pt tuvieron una conversión de 100% a una temperatura de 250 °C. El catalizador Pt/Al₂O₃ básica presentó una selectividad de 100% hacia el éter-diisopropílico, mientras que las muestras Pt/Al₂O₃ media y ácida tuvieron una selectividad hacia el éter-diisopropílico en un 70% para el éter diisopropílico y un 30% hacia el propileno, como se observa en la figura 31.

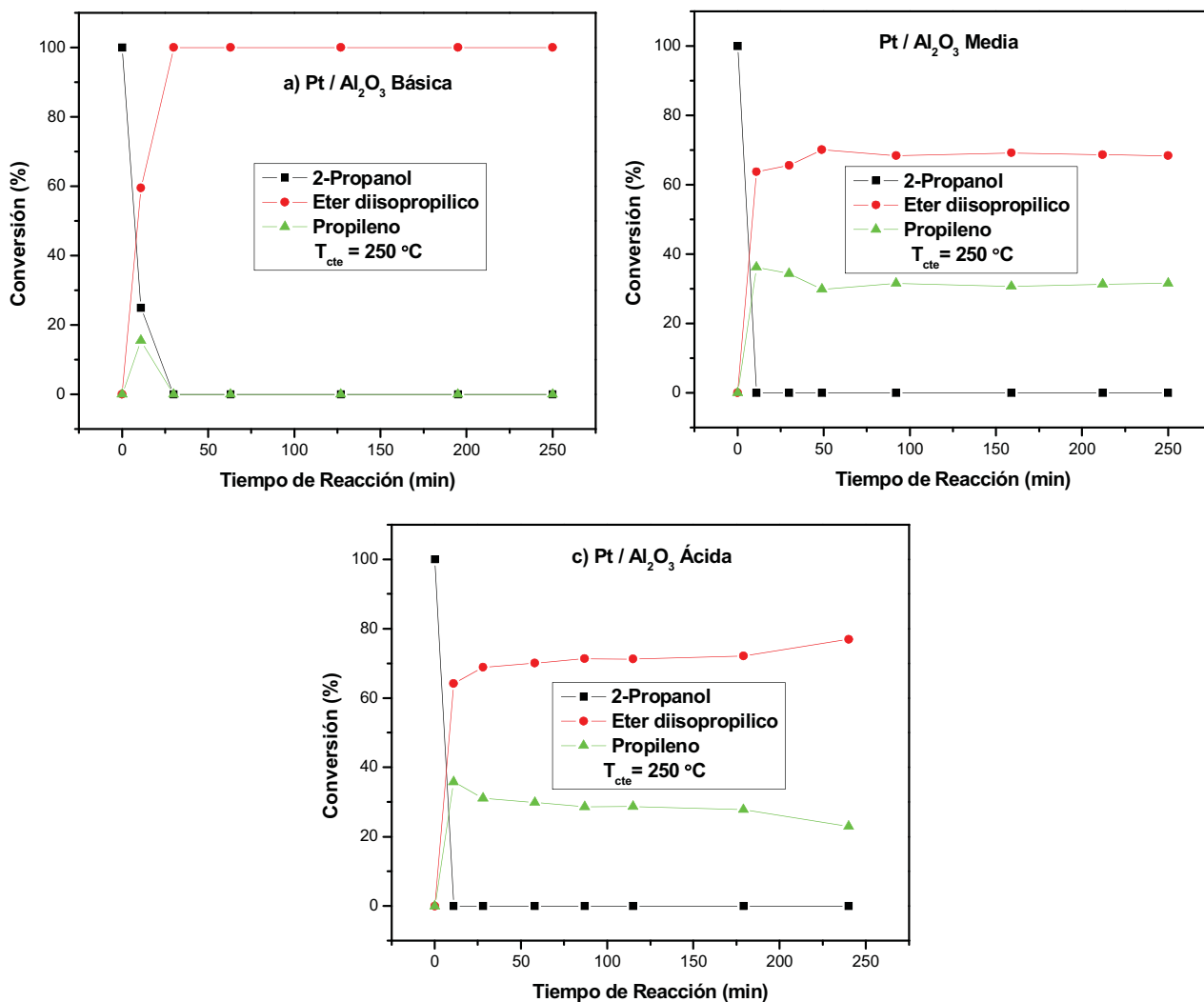


Figura 31. Actividad catalítica para los catalizadores Pt/Al₂O₃ básica, media y ácida.

En los catalizadores de Pd/Al₂O₃ básica y ácida se observó que la actividad catalítica logró el 100% de conversión a una temperatura de 300 °C, pero a los pocos minutos disminuyó a un 90%, (figura 32), donde se mantuvo estable durante el resto de la reacción a excepción del catalizador Pd/Al₂O₃ media. El catalizador Pd/Al₂O₃ media también logró el 100% de conversión, pero presentó una selectividad del 90% hacia el propileno y un 10%

hacia éter-diisopropílico. El catalizador Pd/Al₂O₃ es uno de los catalizadores más investigados para esta reacción por su alta actividad catalítica [77-79]. Sin embargo, el mayor problema asociado con este catalizador es la disminución de la actividad catalítica a altas temperaturas por la sinterización de la fase activa [80].

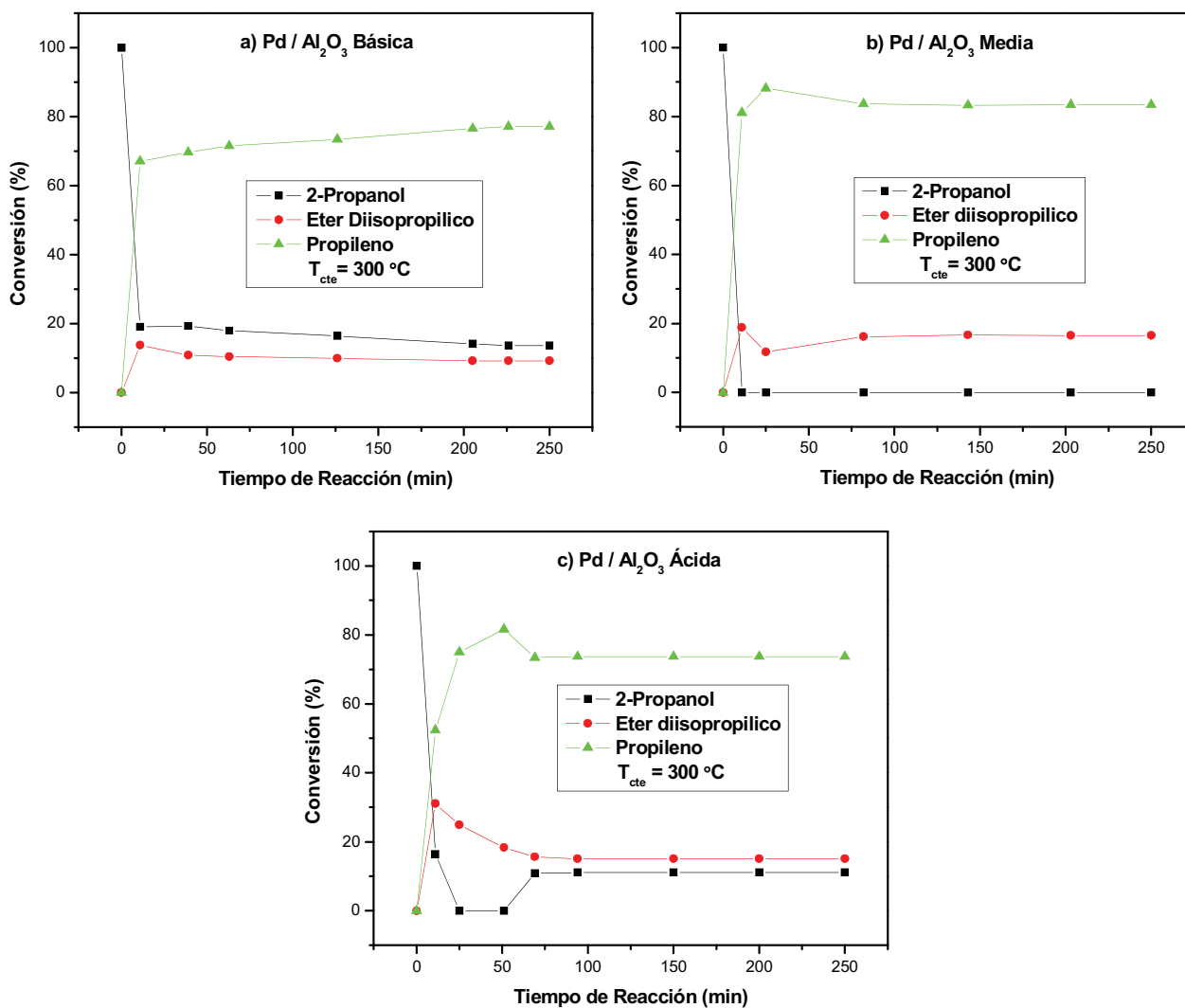


Figura 32. Actividad catalítica para los catalizadores Pd/Al₂O₃ básica, media y ácida.

En la figura 33 se observa la actividad catalítica de los catalizadores de Pt-Pd. Todas las muestras de Pt-Pd/Al₂O₃ lograron una conversión de 100%. A esa temperatura estas muestras

fueron estables durante el transcurso de la reacción. Además, las muestras de Pt-Pd/Al₂O₃ ácida y básica mostraron una selectividad de 80% hacia propileno y 20% hacia éter-diisopropílico. Por otro lado, la muestra de Pt-Pd/Al₂O₃ media logró una selectividad de 100% hacia el propileno.

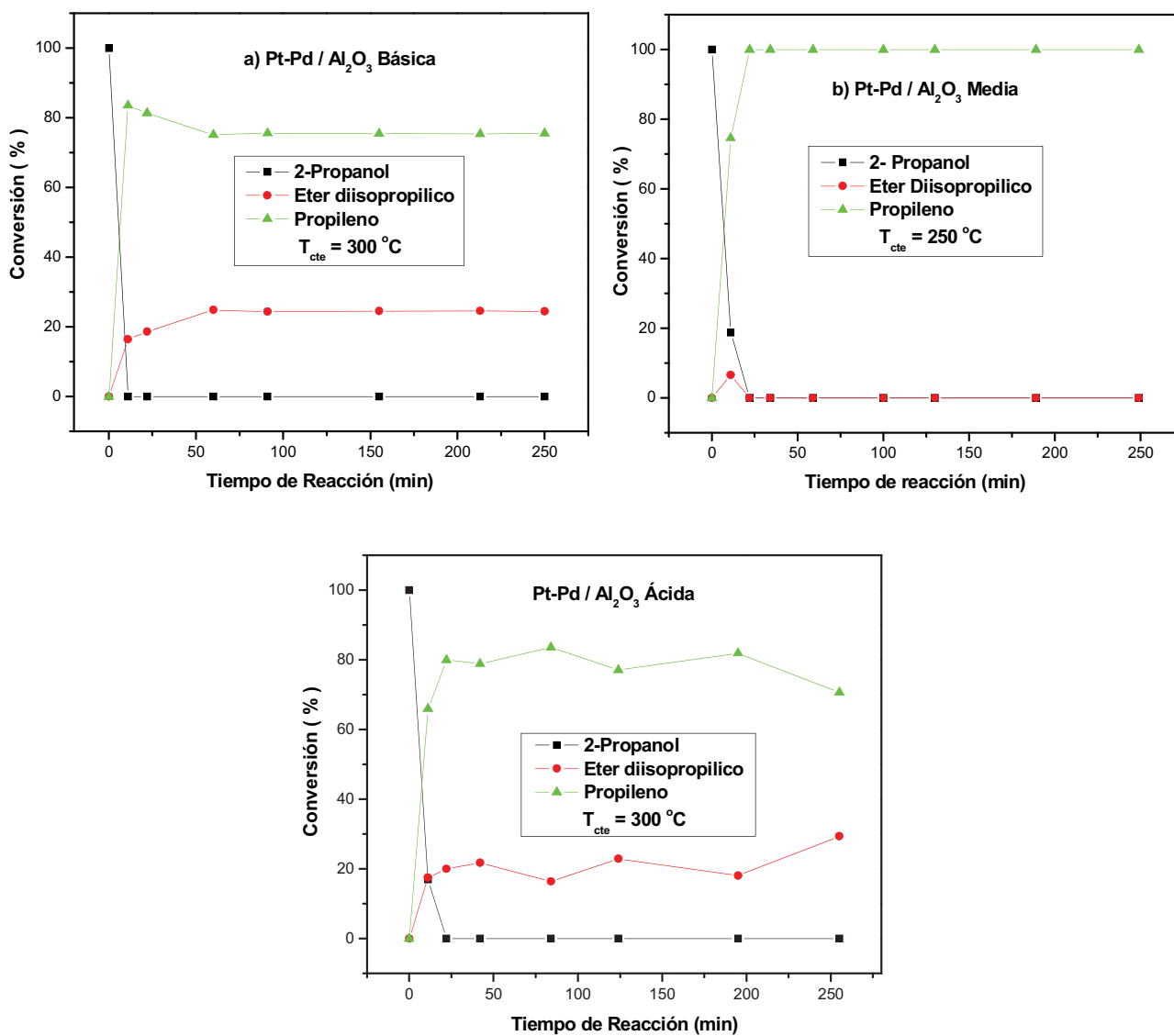


Figura 33. Actividad catalítica para los catalizadores Pt-Pd/Al₂O₃ básica, media y ácida.

La velocidad de reacción en nuestros catalizadores se resume en la tabla 9. Las velocidades de reacción se determinaron a una conversión de 10%, de acuerdo a la convención establecida para este campo de la ciencia con el objetivo de poder comparar los resultados de todos los catalizadores entre sí incluyendo los de origen comercial. La conversión se calculó mediante la ecuación 6 (la obtención de la ecuación 6 se muestra en el apéndice 1).

$$v = (F_A \cdot X_A) / m, \quad \text{ecuación (6),}$$

donde:

v = velocidad de reacción.

F_A = flujo molar de 2-propanol.

X_A = conversión a una temperatura constante.

m = masa del catalizador.

Tabla 9. Velocidad de reacción para los catalizadores a base de Pt, Pd y Pt-Pd.

Catalizador	v , 10% conversión (mol / g. s)
Pt/Al ₂ O ₃ básica ^a	1.08 x 10 ⁻⁷
Pt/Al ₂ O ₃ media ^a	1.75 x 10 ⁻⁷
Pt/Al ₂ O ₃ ácida ^a	2.63 x 10 ⁻⁷
Pd/Al ₂ O ₃ básica ^b	1.73 x 10 ⁻⁷
Pd/Al ₂ O ₃ media ^b	1.94 x 10 ⁻⁷
Pd/Al ₂ O ₃ ácida ^b	1.6 x 10 ⁻⁷
Pt-Pd/Al ₂ O ₃ básica ^b	1.96 x 10 ⁻⁷
Pt-Pd/Al ₂ O ₃ media ^a	1.52 x 10 ⁻⁷
Pt-Pd/Al ₂ O ₃ ácida ^b	1.6 x 10 ⁻⁷

v = Velocidad de reacción a una conversión de 10% (mol, g⁻¹ s⁻¹).

a= Temperatura de 250 °C

b= Temperatura de 300 °C

Se observa de la tabla 8, que el catalizador de Pt/Al₂O₃ básica presentó la menor velocidad de reacción a una conversión de 10% y a su vez el catalizador de Pt/Al₂O₃ ácida presentó la mayor velocidad de reacción a esta conversión.

En general, los resultados de actividad catalítica mostraron que todos los catalizadores sintetizados y estudiados fueron capaces de llevar a cabo la reacción de la descomposición del 2-propanol. La muestra de Pt/Al₂O₃ básica presentó una conversión de 100% con selectividad de 100% hacia el éter diisopropílico a una temperatura de 250 °C. La muestra Pt-Pd/Al₂O₃ media presentó también una conversión de 100% y con una selectividad de 100% hacia el propileno a la misma temperatura. Los catalizadores de Pt demostraron gran estabilidad durante toda la reacción probados en un tiempo de 5 horas al igual que los catalizadores bimetalicos. Por otro lado los catalizadores de Pd, como se observó se desactivaron después de un cierto tiempo de reacción.

Capítulo 7 Conclusiones

La morfología de los tres soportes puros utilizados es similar; cuando se agregaron los iones de Pt, el tamaño de los aglomerados disminuyó en un orden de magnitud. Cuando se adicionaron los iones de Pd el tamaño de los aglomerados disminuyó en el orden siguiente: Pd/Al₂O₃ básica >Pd/Al₂O₃ ácida >Pd/ Al₂O₃ media, siendo los cúmulos de este último material del mismo orden de magnitud que las alúminas con Pt. La morfología de las muestras de los bimetalicos de Pd-Pt sobre las alúminas fué irregular heterogénea e indistinguible entre ellas.

A partir de las mediciones de difracción de rayos X, se identifican débilmente las fases metálicas de Pt y Pd en las muestras del metal soportado en los tres tipos de alúmina. Se observaron señales asignadas a la presencia de óxido de paladio (PdO). Al igual que en los muestras de Pt y Pd, en los catalizadores bimetalicos Pt-Pd, las señales se traslaparon con las señales características del soporte.

Los catalizadores bimetalicos independientemente del soporte utilizado presentaron concentraciones menores de Pt y Pd, con respecto a los catalizadores monometálicos, siendo el contenido de Pd aproximadamente 10 veces mayor que el contenido de Pt. Este resultado indica que en las condiciones de la síntesis de los materiales el depósito de Pd se favorece en comparación con el depósito de Pt.

Los catalizadores de Pd presentaron una acidez más débil que los de Pt, esto es, las especies de Pd actuaron con una acidez de Lewis más débil aceptando un menor número de electrones pertenecientes a la molécula de CO, mientras que los de Pt actuaron como ácidos de Lewis más fuertes aceptando un mayor número de electrones al interactuar con el CO.

En general, los resultados de actividad catalítica mostraron que todos los catalizadores sintetizados y estudiados fueron capaces de llevar a cabo la reacción de la descomposición del 2-propanol. La muestra de Pt/Al₂O₃ básica presentó una conversión de 100% con selectividad de 100% hacia el éter diisopropílico a una temperatura de 250 °C, la muestra Pt-Pd/Al₂O₃ media presentó también una conversión de 100% y con una selectividad de 100% hacia el propileno a la

misma temperatura. Los catalizadores de Pt demostraron gran estabilidad durante toda la reacción probados en un tiempo de 5 horas al igual que los catalizadores bimetálicos. Por otro lado los catalizadores de Pd, como se observó, se desactivaron después de un cierto tiempo de reacción.

Estos resultados nos llevan a concluir que la acidez del soporte, en este caso la alúmina, juega un rol preponderante en la actividad catalítica de los catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd. En el caso de los catalizadores de Pt no hubo diferencia en la cuanto a la actividad catalítica como efecto de la acidez de la alúmina pero hubo una diferencia enorme en cuanto a la selectividad. La alúmina básica mostró una selectividad al 100% hacia un solo producto que fué el éter diisopropílico. En el caso de los catalizadores de Pd la actividad catalítica en función de la acidez del soporte sí marco diferencias; el catalizador con alúmina media mostró mejor conducta como catalizador en comparación con las alúminas de acidez débil y fuerte; además, la selectividad fué principalmente hacia propileno. Comparando estos últimos con los catalizadores elaborados a base Pt, en general la actividad catalítica de las muestras de Pd fué menor y llevada a cabo a una mayor temperatura.

Con respecto a las muestras bimetálicas la acidez tuvo un efecto similar a las muestras con Pt, todas tuvieron un 100 % de conversión pero en la muestra de Pt-Pd en alúmina media la temperatura fué menor que en las otras dos y la selectividad de esta muestra fué completamente hacia propileno mientras que las otras dos muestras tuvieron selectividad hacia una mezcla de los dos productos.

Es importante reportar con qué acidez se trabaja cuando el soporte es alúmina.

Apéndice 1

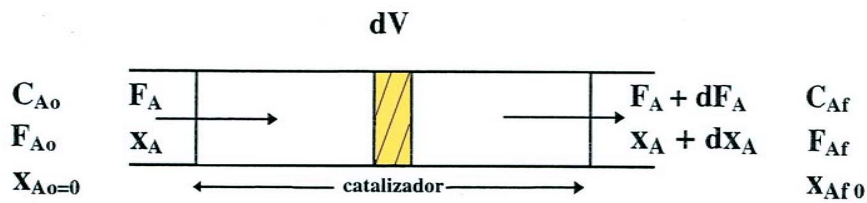
Reactor continuo de flujo de pistón (PFA) en condiciones isotérmicas

En un reactor de flujo continuo la alimentación de los reactantes y la salida de los productos se hace en forma ininterrumpida. Las variables del sistema cuando el reactor alcanza el estado estacionario son independientes del tiempo. Si el reactor es de forma tubular, la variable independiente es la longitud del mismo a lo largo del cual pueden existir variaciones de temperatura, presión y composición. Ahora bien, si este reactor es isotérmico, la temperatura se mantiene constante durante la reacción de manera que será necesario sustraer calor si la reacción es exotérmica ^[81].

El reactor continuo tubular se considera como un sistema ideal cuando las sustancias que circulan por su interior se comportan de acuerdo a un esquema de flujo de pistón (PFA, Plug Flow Assumption). La suposición de flujo de pistón se puede interpretar como:

- En cada sección del reactor, perpendicular al flujo, la velocidad másica, presión, temperatura y composición son uniformes. Por lo tanto, cada elemento de fluido tardara el mismo tiempo al pasar a través del reactor y seguirá la misma secuencia de temperatura, presión y composición.
- Las moléculas del reactante o producto no se trasladan de un elemento de fluido a otro en su camino a través del reactor.

Lo anterior significa que no hay mezclado en la dirección del flujo y como la composición del fluido varía con la coordenada de posición en la dirección del flujo, el balance de materia para un componente de la reacción ha de referirse a un elemento diferencial de volumen dV . Así para el reactante A, la ecuación resulta ser para el elemento de volumen dV



Entrada de (A) = salida de (A) + desaparición por reacción de (A) + acumulación

$$F_A = F_A + dF_A + (v) dV$$

considerando que:

$$dF_A = d [F_{A0} (1-X_A)] = -F_{A0} dX_A$$

que sustituyendo en la ecuación (*) se tiene:

$$F_{A0} dX_A = (v) dV$$

que es la ecuación de A para el diferencial de volumen dV, es necesario integrarla para todo el reactor:

$$\int dV / F_{A0} = \int dX_A / (v)$$

la primera integral de 0 a V y, la segunda integral de 0 a X_{Af} quedando:

$$V / F_{A0} = \int dX_A / (v)$$

Cuando se emplean catalizadores sólidos es preferible utilizar la masa o el volumen del catalizador (W) en lugar del volumen del reactor.

$$W / F_{A0} = \int dX_A / (v) \quad \text{Ecuación de diseño}$$

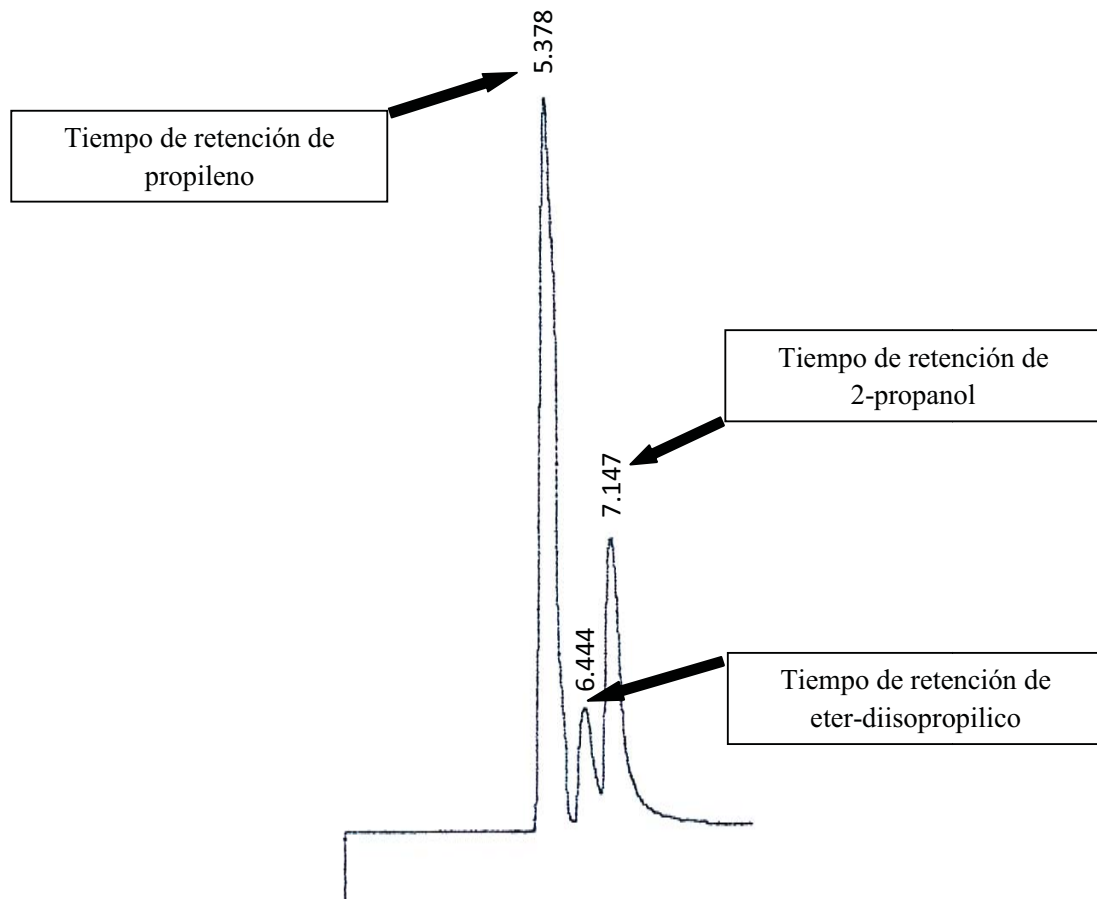
Para cada medición en un reactor diferencial, la ecuación de diseño de flujo de pistón se convierte en:

$$W / F_{A0} = 1 / (v) \int dX_A \quad \text{desde 0 hasta } X_{Af} \quad \text{Integrando}$$

$$v = [F_{A0} / W] (X_A)$$

Apéndice 2.

Cromatógrama típico de la reacción de descomposición de 2-propanol, con catalizadores de Pt-Pd.



RT	Área	Ancho	Área %
5.378	2372058	.463	63.925
6.444	358992	.441	9.674
7.147	979635	.492	26.400

8. Referencias

- [1] B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, S. Van Bokhorst, S. Rojas, J.L.G. Fierro. *Appl. Catal. A: General* 225 (2002) 223–237.
- [2] R. Le van Mao, T. M. Nguyen, J. Yao. *Applied Catalysis* 61 (1990) 161-173.
- [3] R. García Alamilla, C.E. Ramos Galván, G. Sandoval Robles, J.A. Melo Banda, L.A. García Serrano. *Rev. Mex. Ing. Quim.* 4 (2005) 253-260.
- [4] L. A. Cortez-Lajas, J. M. Hernández Enriquez, A. Castillo Mares, G. Sandoval Robles, L. A. García Serrano, R. García Alamilla. *Rev. Mex. Ing. Quim.* 5, 3 (2006) 321-327.
- [5] J. M. Hernández Enríquez, L. A. Cortez Lajas, R. García Alamilla, A. Castillo Mares, G. Sandoval Robles, J. L. Rivera Armenta, L.A. García Serrano *Rev. Mex. Ing. Quim.* (2008).
- [6] R. Silva Rodrigo, J.M. Hernández Enríquez, A.Castillo Mares, J.A. Melo Banda, R. García Alamilla, M. Picquart, T. López Gornne. *Catalysis Today*, 107 (2005) 838-843.
- [7] A. Cotton, J. F. Wilkinson. “Advances in Inorganic Chemistry”, Ed. Acad. Press, New York, 1980.
- [8] H.Yamamoto, K. Maruoka, K. Furuta. “Acid-Base Catalysis”, Ed. Kodansha, Tokyo, 1988.
- [9] H. Yamamoto, “Lewis Acid Reagents. A Practical Approach”, Ed. Univ. Press, Oxford, 1999.
- [10] K.Tanabe, “Solid Acids and Bases, their catalytic properties”, Ed. Acad. Press, New York, 1970.
- [11] W. R. Moser, D. W. Slocum, “Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions”. Ed. ACS, Washington D.C., 1992.
- [12] R. Chang. “Química”, Ed.McGraw-Hill, 2002.
- [13] R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.
- [14] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 64 (1987) 561; *y*, *Coord. Chem. Rev.*, 100 (1990) 403.
- [15] H. Lin, A. Ko. *Journal of Chinese Chemical Society*, 47 (2000) 509-518.
- [16] T. Endo, T. Kuno, T. Yoshimura, K. Esumi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2005) 1875.
- [17] J. Blanco y R. Linarte. “*Catálisis, Fundamentos y aplicaciones industriales*”, Ed. Trillas (1976).
- [18] S. Fuentes y G. Díaz. “*Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?*” Ed. Fondo de Cultura Económica, 1998.
- [19] S. Cai and K. Sohlberg, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 193 (2003) 157-164
- [20] E.C. DeCanio, V.P. Nero, J.W. Bruno, *Journal of Catalysis.* 135 (1992) 444.
- [21] F. Schüt, K. Unger, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. “Preparation of Solid Catalyst”, Wiley, 1999.
- [22] J. Cejka, *Appl. Catal. A*, 245 (2003) 327.
- [23] R.B. Bagwell, G.L. Messing, *Key Eng. Mater.* 115 (1996) 45.
- [24] R. Navarro, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, P.T. Vasudevan, *Recent Res. Des. Cat.* 1 (1996) 7.
- [25] W. Qian, Y. Yoda, Y. Hirai, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl. Catal. A.* 184 (1999) 81.
- [26] M. Bonarowska, J. Pielaszek, W. Juszczak, Z. Karpinski, *Journal of Catalysis* 195 (2000) 304.

- [27] A.O. Bamwenda, A. Ogata, J. Oi, S. Kushiya, *Applied Catalysis A* 126 (1997) 151.
- [28] H. Yasuda, T. Kameoka, T. Sato, N. Kijama, Y. Yoshimura, *Applied Catal. A: General* 185 (1999) 199.
- [29] A. Corma, A. Martinez, V. Martinez Soria, *Journal of Catalysis* 169 (1997) 480.
- [30] H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, and J. Volter. *Journal of Catalysis* 81 (1983) 8-16 .
- [31] R.M.J. Fiedorow and S.E. Wanke. *Journal of Catalysis*, 43 (1976) 34.
- [32] M. Kraft and H. Spindler. "Proceedings International Congress on Catalysis, 4th (Moscow, 1968)". A. Kiadó Vol. 2 (1971) 286.
- [33] K. Narui, H. Yata, K. Furuta, A. Nishida, Y. Kohtoku, T. Matsuzaki, *Appl. Catal. A*. 179 (1999) 165.
- [34] A. Ersson, H. Kusar, R. Carroti, T. Griffin, S. Järas, *Catal. Today* 83 (2003) 265.
- [35] K. Persson, A. Ersson, A. Manrique Carrera, J. Jayasuriya, R. Fackhrai, T. Fransson, S. Järas, *Catal. Today* 100 (2005) 479.
- [36] K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, N Iverlund, S. Järas. *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 139.
- [39] K. Nomura, K. Noro, Y. Nakamura, Y. Yazawa, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Harroti, *Catal. Lett.* 53 (1998) 167.
- [40] J. M.F. Aquino, C. D.R. Souza, A.S. Araujo. *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 467-470.
- [41] L.J. Rodríguez-Castillo, A. Castillo Mares, R. Garcia Alamilla, R. Silva Rodrigo, G. Sandoval Robles y S. Robles Andrade. *Rev. Mex. Ing. Quim.* 5, 3 (2006) 329-334.
- [42] K. Drauz and H.Waldmann. "Enzyme Catalysis in Organic Synthesis", Ed. Wiley, 2002.
- [43] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari. *Catalysis Today* 77 (2003) 299-314.
- [44] Z.L Wang. "Handbook of Microscopy for Nanotechnology", Ed. Springer, 2005.
- [45] C. Hollerith, D. Wernicke, M. Bühler, F.V. Feilitzsch, M. Huber, J.Höhne, T. Hertrich, J. Jochum, K. Phelan, M. Stark, B. Simmacher, W. Weiland, W. Westphal. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 520 (2004) 606-609.
- [46] E. N. Kaufmann. "Characterization of Material", Ed. Wiley, 2005.
- [47] R. Jenkins and R.L. Snyder. "Introduction to X-ray Powder Diffractometry", Jhon Wiley & Sons Inc. New York 1996.
- [48] S. Horiuchi. "Fundamentals of High Resolution Transmission Electron Microscopy", Elsevier Science, 1994.
- [49] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2 (1938) 309-319.
- [50] E.P. Barret , L.G. Joyner and P.H.J. Halenda. *Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- [51] Skoog, Holler y Nieman. "Principios de Análisis Instrumental", Ed. McGraw-Hill, 2001.
- [52] D. Harvey. "Modern Analytical Chemistry", Ed. McGraw-Hill, 2000.
- [53] H. C. Lindon. "Enciclopedia of Spectroscopy and Spectroscopy", Academic Press, 2000.
- [54] Cary Manual UV-Vis, Diffuse Reflectance Accesory, Varian (1997).
- [55] B. Patrick Caldwell. *Journal Optical Society of America*, 58, 6 (1968).
- [56] C. Degueudre , S'Oprey and W. Franciotti, *Corrosion Science* 38, 10 (1996) 1963-1982
- [57] B. Delmon, P. Berteau, J.-L. Dallons, A. Van Gysel. *Appl. Catal. A* 70 (1991), 307-323.

- [58] R.J. Cvetanovic, Y. Amenomiya. *Catal. Rev.* 6 (1972), 21-48.
- [59] H.J. Tiznado Vázquez, Tesis Doctoral. Ensenada B.C. México. Marzo de 2004.
- [60] S.R. Sandoval Ramírez. Tesis de Maestría. Ensenada B.C. México Mayo de 2005.
- [61] Z.Cui, C. Liu, J.Liao, W. Xing, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7807-7811.
- [62] B. Pawelec, A.M. Venezia, V. La Parola, E. Cano Serrano, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro. *Appl. Surface Science* 242 (2005) 380-391.
- [63] A.M. Venezia, V. La Parola, g. Deganello, B. Pawelec, and J.L.G.Fierro. *Journal of Catalysis* 215 (2003) 317-325.
- [64] K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, J.L.G. Fierro y S.G Järas. *Journal of Catalyst* 243 (2006) 14-24.
- [65] B. Downs, R. Swaminathan and K. Bartelmehs. *American Mineralogist* 78, (1993), 1104-1107.
- [66] K. K. Czanderna, K.J. Morrissey, C. B. Carter Robert, P. Merril. *Journal of Catalysis* 89, 182-184 (1984)
- [67] S.J. Gregg and K. S. W. Sing. "Adsorption, Surface Area and Porosity" 2nd Edition, Academic Press, 1982.
- [68] N. Topsoe, K. Pedersen, Eric G. Derouane. *J. Catal.* 70 (81), 41-52.
- [69] D. Tessier, A. Rakai and F. Bozon Verduraz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88, 5 (1992) 741-749
- [70] D. Sousa Brandao, R. Machado Galvao, M. da Graca, M. Carneiro da Rocha, P. Bargiela, E. Andrade Sales, *Catalysis Today* 133 (2008) 324-330.
- [71] R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, R. Mariscal, and J. L. G. Fierro. *Journal of Catalysis*, 189 (2000) 184-194
- [72] G. Neri, M.G. Musolino, C. Milone, D. Pietropaolo, S. Galvagno. *Appl. Catal. A.* 208 (2001) 307-316.
- [73] B. Aristizabal, C.A. Gonzalez, I. Barrio, M. Montes, C. Montes. *J. Mol. Catal.* 222 (2004) 189-198.
- [74] A. N. Ardilla Arias, M.A. Martinez, G. Fuentes Zurita, C. Montes de Correa. *Rev. Fac. Ing. Antioquia* 42 (2007) 132-147.
- [75] G. Chen, W.T. Chou and C.T. Yeh. *Appl. Catal.*, 8 (1983) 389.
- [76] F. Arena, R. Dario, A. Parmaliana. *Appl. Catal. A: General* 170 (1998) 127-137.
- [77] R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young, R. G. Lee, *Journal of Catalysis*, 122 (1990) 295.
- [78] T.R. Baldwin, R. Burch. *Appl. Catal.* 66 (1990) 337.
- [79] P. Briot, M. Primet, *Appl. Catal.* 68 (1991) 301.
- [80] P. Euzen, J.H. Legal, b. Rebours, G. Martin. *Catal. Today* 47 (1999) 19.
- [81] A. Olivas Sarabia. Tesis Doctoral, Ensenada B.C. México. Diciembre de 1998.