



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DEL SISTEMA ÓXIDO DE COBRE-ÓXIDO
DE CERIO PARA LA ADSORCIÓN QUÍMICA DEL DIÓXIDO DE AZUFRE**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. C. Arturo Rodas Grapaín



TUTORA: Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero

AÑO: 2010



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.

El presente trabajo fue realizado en el Departamento de Física Química del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM), México, D. F. Los estudios por termogravimetría y espectrometría por absorción atómica fueron llevados a cabo en el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), Cuernavaca, Morelos. Los espectros Raman de las muestras evaluadas se obtuvieron en el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM, México, D. F.

Dedicado a mi hermano Jesús

AGRADECIMIENTOS

A Dios, a mi esposa Yolanda y a toda mi familia, por su invaluable apoyo incondicional.

Al personal técnico de los laboratorios del IFUNAM (Pedro Huidrobo y Manuel Aguilar), del IIE (Guadalupe Rodríguez y Teodoro Quiñónez), y a la Dra. América Vázquez y Dr. Roberto Y. Sato del CCADET-UNAM. Un agradecimiento muy especial a la Q. Josefina Tenopala y a Rosa María Viñas, por su incomparable apoyo y amistad.

Al Dr. Antonio L. Gómez Cortés y al Dr. Jesús Arenas Alatorre del IFUNAM, por sus valiosas aportaciones a mi trabajo doctoral.

A los doctores Daniel M. Lyons, Kevin M. Ryan y Michael A. Morris del Departamento de Química de la Universidad Colegial de Cork (UCC), Irlanda, por sus recomendaciones y sugerencias al protocolo de preparación de CeO_2 mesoporoso, así como a los doctores Arturo Martínez Arias y Miguel Ángel Bañares del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), España, por sus apreciables opiniones al análisis de los espectros Raman.

A todos(as) mis compañeros(as) de trabajo en el IIE que siempre me impulsaron a continuar y concluir este ciclo de mi vida, en especial a Georgina Blass, Norma A. Beltrán, Roberto Flores y Margarita Barrera.

RECONOCIMIENTOS

Al Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM), por todas las facilidades proporcionadas para la elaboración del presente trabajo, especialmente al Departamento de Física Química. Un reconocimiento y agradecimiento especial a mi tutora, la Dra. Gabriela A. Díaz Guerrero, por su gran calidad humana, paciencia y apoyo.

Al Instituto de Investigaciones Eléctricas, por el permiso y apoyo otorgado para la realización del presente trabajo, en especial a los Doctores Leonardo Rejón García y José M. González Santaló.

A todos los miembros del jurado (Dra. Mirna Estrada, Dra. Érika Martín, Dra. Margarita Viniegra, Dr. José M. Saniger, Dr. Gustavo Tavizón), por sus gentiles y acertadas recomendaciones y sugerencias a mi trabajo doctoral.

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN	<i>i</i>
ABSTRACT	<i>iv</i>
LISTA DE TABLAS	<i>vii</i>
LISTA DE FIGURAS	<i>viii</i>
NOMENCLATURA	<i>x</i>
ABREVIATURAS	<i>xi</i>
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	<i>1</i>
Referencias	<i>6</i>
Capítulo 2 ANTECEDENTES	
2.1. Propiedades y usos del dióxido de cerio.	<i>8</i>
2.2. Métodos de preparación del dióxido de cerio y óxido de cobre-óxido de cerio	<i>10</i>
2.2.1. Métodos de preparación de CeO ₂	<i>10</i>
2.2.2. Preparación de óxido de cobre-óxido de cerio (Cu-Ce-O)	<i>16</i>
2.3. Adsorción química de SO ₂ en CeO ₂ y Cu-Ce-O	<i>19</i>
2.4. Vacancias de oxígeno en el CeO _{2-x} y M-Ce-O (M=Metal)	<i>25</i>
2.5. Referencias	<i>28</i>
Capítulo 3 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	
3.1. Introducción	<i>35</i>
3.2. Preparación de óxidos adsorbentes basados en CeO ₂	<i>36</i>
3.2.1. Preparación de CeO ₂ por plantillas orgánicas	<i>36</i>
3.2.2. Preparación de Cu-Ce-O utilizando plantillas orgánicas	<i>37</i>
3.2.3. Preparación de CuO/CeO ₂ (impregnados)	<i>38</i>
3.3. Caracterización de los óxidos adsorbentes preparados	<i>39</i>
3.3.1. Análisis termogravimétrico	<i>39</i>
3.3.2. Espectrometría por Absorción Atómica	<i>39</i>

	Pág.	
3.3.3.	Adsorción física de nitrógeno	55
3.3.4.	Difracción de Rayos X	58
3.3.5.	Microscopía electrónica de transmisión	65
3.3.6.	Reducción térmica programada	67
3.3.7.	Espectroscopía FTIR con reflectancia difusa	70
3.3.8.	Espectroscopía Raman	76
3.3.9.	Adsorción de dióxido de azufre (SO ₂) seguida por termogravimetría	83
3.4.	Referencias	96
Capítulo 4	RESULTADOS EXPERIMENTALES	
4.1.	Introducción	50
4.2.	Análisis termogravimétrico	50
4.3.	Adsorción física de nitrógeno	55
4.4.	Difracción de Rayos X	58
4.5.	Microscopía electrónica de transmisión	56
4.6.	Reducción térmica programada	58
4.7.	Espectroscopía FTIR con reflectancia difusa	62
4.8.	Espectroscopía Raman	68
4.9.	Adsorción de dióxido de azufre (SO ₂) seguida por termogravimetría	73
4.10.	Referencias	86
Capítulo 5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	102
Anexo 1	PROGRAMA DE CÓMPUTO TPROM.EXE	105
Anexo 2	TRABAJOS PUBLICADOS	112

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el efecto del contenido de vacancias de oxígeno, el tamaño de cristal y el área específica de dióxido de cerio (CeO_2) en la capacidad de adsorción de dióxido de azufre (SO_2). Se evaluó además, en sistemas óxido de cobre-óxido de cerio (etiquetado en el presente trabajo como Cu-Ce-O), el efecto del contenido de cobre y del precursor utilizado.

El dióxido de cerio fue sintetizado usando la técnica de plantillas orgánicas (tensoactivos) reportada en la literatura y el protocolo de preparación se modificó para incluir el cobre en el caso de los óxidos Cu-Ce-O. Los óxidos se caracterizaron por TGA, BET, XRD, TEM, TPR, y espectroscopías DRIFT y Raman. La adsorción de SO_2 en ausencia de O_2 fue seguida por TGA, desde temperatura ambiente hasta $850\text{ }^\circ\text{C}$.

Los óxidos sintetizados, CeO_2 y Cu-Ce-O, presentaron un diámetro de poro en el intervalo de los mesoporos, con una contribución importante de microporos, así como una alta área específica, la cual es mayor a la obtenida empleando técnicas de preparación convencionales. La alta área específica se mantiene aún en óxidos calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$, los cuales muestran valores de hasta $112\text{ m}^2/\text{g}$. El precursor de óxido de cobre que condujo a las mejores propiedades texturales en Cu-Ce-O fue el nitrato de cobre (II).

Para CeO_2 , se observó un incremento lineal en la adsorción de SO_2 con respecto al área específica. De igual forma, conforme el tamaño de cristal decrece y el parámetro de celda se incrementa, la adsorción de SO_2 aumenta. Este comportamiento se correlacionó con un incremento en las vacancias de oxígeno en CeO_2 . Se encontró una correlación lineal entre el parámetro de celda y el área bajo la curva de la banda Raman situada a 585 cm^{-1} (A_{585}) la cual corresponde a la “huella espectroscópica” de las vacancias de oxígeno en CeO_2 . El aumento observado en el parámetro de celda al generarse vacancias de oxígeno en la red cristalina de CeO_2 , se explica por la presencia de cationes Ce^{3+} en la celda unitaria los cuales poseen un radio iónico mayor (0.128 nm) que los iones Ce^{4+} (0.111 nm).

Para óxidos Cu-Ce-O, al disminuir el tamaño de cristal del óxido de cerio y al aumentar el contenido de cobre se generan más vacancias de oxígeno evidenciado por un incremento del

área A_{585} de la banda Raman, lo que lleva a una mayor adsorción de SO_2 . No se observó una correlación entre la capacidad de adsorción y el área específica, lo cual podría atribuirse a que el óxido de cobre contribuye también a la adsorción de SO_2 . Cálculos estequiométricos basados en los resultados de adsorción de SO_2 seguidos por TGA, mostraron un excedente significativo de SO_2 adsorbido en los óxidos Cu-Ce-O, aun suponiendo que todo el óxido de cobre presente en el óxido Cu-Ce-O reacciona con SO_2 . En estos óxidos se puso en evidencia la presencia de dos tipos de especies cobre: cationes Cu^{2+} en una fase CuO segregada y cationes cobre incorporados en la red cristalina de CeO_2 . Lo anterior implica que la presencia de dichos cationes incorporados en CeO_2 promueve la generación de nuevos sitios en los cuales se adsorbe SO_2 adicional. Dichos sitios de adsorción están relacionados a vacancias de oxígeno generadas por la incorporación de especies cobre en la red cristalina de CeO_2 .

En todos los óxidos sintetizados se observó que las especies SO_x quimisorbidas en una atmósfera ausente de oxígeno molecular son térmicamente estables hasta $690\text{ }^\circ\text{C}$. Por DRIFT se identificó que dichas especies corresponden a sulfatos.

Se propone una reacción de acoplamiento redox entre cationes cobre (Cu^{1+} , Cu^{2+}) y cationes cerio (Ce^{4+} , Ce^{3+}), para explicar la adsorción de SO_2 en los óxidos Cu-Ce-O. A partir de dicho esquema se deduce que el oxígeno adicional para la oxidación de SO_2 a sulfato superficial podría ser suministrado por el oxígeno reticular que se difunde hacia las vacancias de oxígeno superficiales presentes en los óxidos, ya sea en CeO_2 o Cu-Ce-O.

Los resultados obtenidos sugieren que los óxidos sintetizados son candidatos potenciales para su aplicación como materiales adsorbentes en la desulfuración de gases de combustión a altas temperaturas ($500\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$) en sistemas de combustión convencionales o avanzados que quemaran combustibles fósiles sulfurados para la generación de energía, entre otras aplicaciones.

ABSTRACT

In the present work, the effect of oxygen vacancies content, crystal size and specific surface area of cerium dioxide (CeO_2) in its SO_2 sorption capacity was studied. Also, copper precursor and content effects in copper oxide-cerium oxide systems (labeled in this work as Cu-Ce-O) were analyzed.

Cerium dioxide was synthesized using an organic template (surfactants) technique reported in the literature, and the preparation protocol was modified to include copper in Cu-Ce-O oxides. All these oxides were characterized by TGA, BET, XRD, TEM, TPR, DRIFT and Raman spectroscopies. SO_2 sorption, in absence of molecular oxygen, was studied using TGA, from room temperature to 850 °C.

CeO_2 and Cu-Ce-O oxides showed high surface area and mesoporous structure with contribution of micropores. The surface area value and its thermal stability was higher (112 m^2/g for oxides calcined 700 °C) compared to that reported for oxides prepared by conventional techniques. The best textural properties in Cu-Ce-O oxides were obtained using copper(II) nitrate as copper oxide precursor.

For CeO_2 , an increase in the SO_2 sorption capacity with respect to the specific surface area was observed. The same was observed as the cell parameter increases. This behavior was correlated with the oxygen vacancies in CeO_2 . A linear correlation was observed between the cell parameter and the area of the Raman band located at 585 cm^{-1} (A_{585}), which corresponds to “the spectroscopic footprint” of oxygen vacancies in CeO_2 . The increase in the cell parameter as oxygen vacancies are generated is explained by the presence of Ce^{3+} ions which have a higher ionic radius (0.128 nm) compared to Ce^{4+} ion (0.111 nm).

For Cu-Ce-O oxides, when CeO_2 crystal size decreases and copper content increases a higher SO_2 uptake was observed. This was explained by a further increase in the oxygen vacancies evidenced by an increase of the Raman band, A_{585} . No correlation between the SO_2 sorption capacity and the specific surface area was found for these oxides. This result could be

explained taking into account the contribution of copper oxide to this process. However, stoichiometric calculations based on the experimental SO₂ sorption results showed an additional SO₂ uptake in Cu-Ce-O oxides, even assuming that all copper present reacts with SO₂. Two copper species were evidenced in these oxides: Cu²⁺ ions present as CuO in a segregated phase and copper ions incorporated into CeO₂ lattice. In order to preserve electro-neutrality of the lattice, substitution of Ce⁴⁺ by a Cu²⁺ ion generates an oxygen vacancy while incorporation of Cu¹⁺ generates three oxygen vacancies. This implies that the presence of copper species in CeO₂ promotes the generation of new active sites (oxygen vacancies) where the SO₂ can be adsorbed.

According to the TGA experiments, SO_x chemisorbed species in all synthesized oxides in absence of molecular oxygen are thermally stable until 690 °C, and these species were identified as sulfates by DRIFT.

A redox coupling reaction between copper ions (Cu¹⁺, Cu²⁺) and cerium ions (Ce⁴⁺, Ce³⁺) is proposed to explain the SO₂ sorption process in Cu-Ce-O oxides. According to this reaction scheme, additional oxygen is required for SO₂ oxidation, and this could be supplied by reticular oxygen, which is diffused through the oxygen vacancies that are present in CeO₂ and Cu-Ce-O.

The obtained results suggest that the synthesized oxides are potential candidates as sorbent materials for being applied in high temperature (500-700 °C) flue gas desulfurization in either conventional or advanced combustion systems that burn sulfurated fossil fuels for energy generation, among other applications.

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2.1. Métodos de preparación de CeO ₂ .	<i>11</i>
Tabla 4.1. Etiquetas y características de los óxidos preparados.	<i>54</i>
Tabla 4.2. Resultados del refinamiento Rietveld de muestras de CeO ₂ (Ce500, Ce700) y Cu-Ce-O (CuCe500A01, CuCe500N01, CuCe500A04, CuCe500N04).	<i>63</i>
Tabla 4.3. Números de onda para el CO adsorbido en especies cobre Cu ⁰ , Cu ¹⁺ y Cu ²⁺ soportadas en alúmina (Al ₂ O ₃), sílice (SiO ₂), zirconia (ZrO ₂) y ceria (CeO ₂).	<i>71</i>
Tabla 4.4. Números de onda para el NO adsorbido en especies cobre Cu ⁰ , Cu ¹⁺ y Cu ²⁺ soportadas en alúmina (Al ₂ O ₃), sílice (SiO ₂), zirconia (ZrO ₂) y ceria (CeO ₂).	<i>75</i>
Tabla 4.5. Capacidad de adsorción de SO ₂ (teórico y experimental).	<i>91</i>

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Fig. 2.1.	Estructura cristalina del dióxido de cerio, CeO ₂ .	8
Fig. 2.2.	Clasificación de las curvas de adsorción-desorción, según la IUPAC.	13
Fig. 2.3.	Secuencia de formación de la plantilla orgánica y de mesoporos de CeO ₂ .	13
Fig. 2.4.	Tabla periódica donde se muestran los elementos químicos que como óxidos fueron probados por Lowell <i>et al.</i> [64] y DeBerry <i>et al.</i> [65] para la adsorción del SO ₂ .	20
Fig. 2.5.	Formación de sulfato de cerio (III), Ce ₂ (SO ₄) ₃ , en la adsorción química de SO ₂ en CeO _{2-x} , propuesto por Flouty [21].	25
Fig. 2.6.	Tipos de defectos en sólidos cristalinos.	26
Fig. 3.1.	Secuencia de preparación de CeO ₂ mesoporoso ordenado.	36
Fig. 3.2.	Protocolo de preparación modificado para los óxidos Cu-Ce-O.	38
Fig. 3.3.	Perfil TPR de CuO-Alfa Aesar.	43
Fig. 4.1.	Termogramas de materiales sin calcinar preparados por tensoactivos.	51
Fig. 4.2.	Espectros FTIR de una muestra seca y sin calcinar de hexadecilamina y acetato de cerio (HDA-AcCe), y muestras calcinadas de CeO ₂ (Ce285, Ce700) y Cu-Ce-O (CuCe285A04, CuCe700A04).	53
Fig. 4.3.	Curvas de adsorción-desorción para (A) Ce400, (B) CuCe285A04, (C) CuCe500N01, y (D) CuCe700N04.	55
Fig. 4.4.	Distribución del tamaño de poro para los óxidos Ce500, CuCe285A04, CuCe500N01, CuCe700N04.	56
Fig. 4.5.	Patrón de difracción del óxido Ce285.	59
Fig. 4.6.	Patrones de difracción de los óxidos preparados por tensoactivos (Ce285 y CuCe285N04) y por impregnación (CuOCeAL05 y CuOCeAL01), en dos zonas de valores 2θ.	60
Fig. 4.7.	Patrones de difracción de los óxidos Ce700, CuCe285A04, CuCe700A04, CuCe285A01, CuCe700A01, y CuCe700N04. Se incluye el difractograma del CuO (Fluka).	61
Fig. 4.8.	Patrón de difracción de los óxidos (a) CuCe500N04 y (b) CuCe500A04, empleando nitrato y acetato de cobre como precursores, respectivamente.	62
Fig. 4.9.	Imágenes TEM de (a) una muestra sin calcinar de acetato de cerio (III)-hexadecilamina- acetato de cobre (II), y (b) misma muestra calcinada a 285 °C (CuCe285A04).	66
Fig. 4.10.	Perfil TPR del (a) CuO comercial (Alfa Aesar) y (b) CeO ₂ (Ce500).	67
Fig. 4.11.	Perfil TPR del óxido CuCe700N04.	68
Fig. 4.12.	Perfil TPR del óxido CuOCeAL03.	70
Fig. 4.13.	Adsorción del CO en CeO ₂ (Ce500) seguida por DRIFT.	71

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Fig. 4.14.	Espectros DRIFT para la adsorción del CO en CuCe500N04.	72
Fig. 4.15.	(a) Orbitales moleculares del monóxido de carbono, CO; (b) Interacción de los orbitales atómicos de un centro metálico con el CO (modelo de Blyholder).	73
Fig. 4.16.	Espectro DRIFT para la adsorción (a 25 °C) de CO y NO en el óxido CuCe700N04.	75
Fig. 4.17.	Espectros Raman de CeO ₂ comercial (CeAA) y de los óxidos Ce500, CuCe500A04 y CuCe500N04.	77
Fig. 4.18.	Deconvolución de los espectros Raman de CeO ₂ y Cu-Ce-O.	81
Fig. 4.19.	Relación entre el inverso del tamaño de cristal (L^{-1}) y el área bajo el pico Raman relacionado a las vacancias de oxígeno (A_{585}) para óxidos CeO ₂ y Cu-Ce-O.	82
Fig. 4.20.	Relación entre el parámetro de celda, a , del CeO ₂ y el área bajo el pico Raman relacionado a las vacancias de oxígeno (A_{585}), para CeO ₂ y Cu-Ce-O preparado por plantillas orgánicas.	82
Fig. 4.21.	Adsorción de SO ₂ en CeO ₂ (Ce500, Ce700) y CeO ₂ comercial Alfa-Aesar (CeAA) y Aldrich (CeA).	83
Fig. 4.22.	Adsorción de SO ₂ en óxidos Cu-Ce-O con un contenido nominal de cobre del 4% en peso, preparados con acetato de cobre (CuCe500A04, CuCe700A04) o nitrato de cobre (CuCe500N04, CuCe700N04) como precursor.	84
Fig. 4.23.	Adsorción de SO ₂ en óxidos Cu-Ce-O con un contenido nominal de cobre del 1% en peso, preparados con acetato de cobre (CuCe500A01, CuCe700A01) o nitrato de cobre (CuCe500N01, CuCe700N01) como precursor.	84
Fig. 4.24.	Adsorción de SO ₂ en CuO/CeO ₂ preparados por impregnación, empleando CeO ₂ comercial (CuOCeAL01, CuOCeAL03), o bien CeO ₂ preparado por tensoactivos calcinado a 700 °C (CuOCe700-01, CuOCe700-05).	85
Fig. 4.25.	Espectros DRIFT de CeO ₂ y Cu-Ce-O sometidos a la adsorción isotérmica de SO ₂	86
Fig. 4.26.	Capacidad de adsorción del SO ₂ por gramo de muestra en CeO ₂ y Cu-Ce-O.	87
Fig. 4.27.	Relación entre el área específica y la capacidad de adsorción de SO ₂ en CeO ₂ comercial (CeAA, CeAL) y CeO ₂ preparado por tensoactivos (Ce285, Ce500, Ce700).	89
Fig. 4.28.	Relación entre área de la banda Raman relacionada a las vacancias de oxígeno (A_{585}) y la capacidad de adsorción de SO ₂ en CeO ₂ y Cu-Ce-O.	90
Fig. 4.29.	Arreglo bidimensional de la estructura cristalina de CeO ₂ .	93

NOMENCLATURA

a	Parámetro de celda, nm
A	Área bajo una curva, unidades cuadradas
A_{585}	Área asignada a vacancias de oxígeno, counts-cm ⁻¹
C_0	Concentración de hidrógeno, μmol/cm ³
Ce_{Ce}^x	Catión Ce ⁴⁺ en la red cristalina
Ce'_{Ce}	Catión Ce ³⁺ en la red cristalina
Cu''_{Ce}	Catión Cu ²⁺ en la red cristalina que sustituye a un catión Ce ⁴⁺
Cu'''_{Ce}	Catión Cu ¹⁺ en la red cristalina que sustituye a un catión Ce ⁴⁺
Chi^2	Parámetro estadístico de bondad de ajuste
d_p	Diámetro de poro, nm
F	Rapidez de un flujo gaseoso, cm ³ /min
F_{2g}	Modo activo Raman triplemente degenerado para estructuras cristalinas tipo fluorita
k	Constante de velocidad de reacción
K	Constante de equilibrio
L	Tamaño de cristal, nm
$\{m_{SO_2}\}_{Cu-Ce-O}$	Peso de SO ₂ adsorbido por peso de muestra de Cu-Ce-O, g/g
$\{m_{SO_2}\}_{CeO_2}$	Peso de SO ₂ adsorbido por peso de muestra de CeO ₂ , g/g
NC	Número de coordinación de un ion en una red cristalina
n_{Cu}	Moles de cobre
n_{SO_2}	Moles de dióxido de azufre
O_O^x	Anión oxígeno O ²⁻ en la red cristalina
O_X^x	Sitio oxígeno de carga neutra en la red cristalina.
P_{MC}	Parámetro de Malet-Caballero
S	Área específica, m ² /g
S_0	Cantidad inicial de especies reducibles, μmol
T	Temperatura, °C
$V_{\dot{O}}$	Vacancia de oxígeno en una red cristalina

NOMENCLATURA (continúa)

β	Ancho medio del pico de difracción, radianes
$\Delta T/\Delta t$	Rapidez de calentamiento, K/min o °C/min
λ	Longitud de onda, Å
π	Orbital pi de enlace o enlace pi
π^*	Orbital o enlace pi de antienlace
σ	Orbital o enlace sigma
ν	Frecuencia vibracional, cm^{-1}
θ	Ángulo de Bragg, radianes

ABREVIATURAS Y SIGLAS

BET	Brunauer-Emmer-Teller (modelo matemático para determinar el área específica).
BJH	Barret-Joyner-Halenda (método para obtener la distribución del tamaño de poro).
CTAB	Bromuro de cetil-trimetil amonio (<i>Cetyl trimethylammonium bromide</i> , por sus siglas en inglés).
CVD	Deposición química de vapor (<i>Chemical Vapor Deposition</i> , por sus siglas en inglés).
DRIFT	Espectroscopía FTIR por reflectancia difusa (<i>Diffuse Reflectance Infra-Red with Fourier Transform</i> , por sus siglas en inglés).
XRD	Difracción de rayos X (<i>X-Ray Diffraction</i> , por sus siglas en inglés).
EELS	Espectroscopía de electrones de baja energía (<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> , por sus siglas en inglés).
EPR	Espectroscopía de Resonancia Paramagnética (<i>Electron Paramagnetic Resonance</i> , por sus siglas en inglés).
FCC	Craqueo catalítico de hidrocarburos líquidos (<i>Fluid Catalytic Cracking</i> , por sus siglas en inglés).
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy</i> , por sus siglas en inglés).
ICDD	Centro internacional de datos de difracción (<i>International Centre for Diffraction Data</i> , por sus siglas en inglés).
IGCC	Ciclo combinado con gasificación integrada (<i>Integrated Gasification Combined Cycle</i> , por sus siglas en inglés).
IR	Infra-Rojo (<i>Infra-Red</i> , por sus siglas en inglés).
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , por sus siglas en inglés).
ppm _v	Partes por millón en volumen. $1 \text{ ppm}_v = 1 \times 10^{-6} \text{ moles/mol}$ (aplicado a gases).
RIM	Modelo del ion rígido (<i>Rigid Ion Model</i> , por sus siglas en inglés).
SEM	Microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i> , por sus siglas en inglés).
SOFC	Celda de combustible de óxido sólido (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i> , por sus siglas en inglés).
STM	Microscopía de tunelaje por barrido (<i>Scanning Tunneling Microscopy</i> , por sus siglas en inglés).
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (<i>Transmission Electronic Microscopy</i> , por sus siglas en inglés).
TCD	Detector de conductividad térmica (<i>Thermal Conductivity Detector</i> , por sus siglas en inglés).
TG	Termogravimetría.
TGA	Análisis termogravimétrico (<i>Thermogravimetric Analysis</i> , por sus siglas en inglés).
TPD	Desorción térmica programada (<i>Temperature Programmed Desorption</i> , por sus siglas en inglés).
TPR	Reducción térmica programada (<i>Temperature Programmed Reduction</i> , por sus siglas en inglés).
TWC	Catalizador de conversión de tres vías (<i>Three-Way Conversion Catalyst</i> , por sus siglas en inglés).

ABREVIATURAS Y SIGLAS (continúa)

U. A.	Unidades de área.
u. a.	Unidades arbitrarias.
UAP	Ultra alta pureza. Corresponde a la calidad de un gas comercial.
US-EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (<i>United States-Environmental Protection Agency</i> , por sus siglas en inglés).
XANES	Espectroscopía de absorción de rayos X cercana al límite estructural (<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i> , por sus siglas en inglés).
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> , por sus siglas en inglés).

INTRODUCCIÓN

El dióxido de azufre (SO_2) es un gas incoloro de olor picante y sumamente tóxico a altas concentraciones, y sus efectos en el ser humano son desde la irritación de garganta y ojos hasta la muerte a altas concentraciones (400-500 ppm_v) [1-4]. El SO_2 es soluble en agua a temperatura ambiente (3,927 cm³ de SO_2 por 100 ml de H_2O @ 20 °C [2]), formando iones bisulfito en solución, HSO_3^{1-} [2-4]. En el aire, el SO_2 se oxida a trióxido de azufre, SO_3 , y con la humedad del aire se transforma en ácido sulfúrico, H_2SO_4 , el cual precipita en la superficie terrestre como lluvia ácida [1-5]. El principal efecto nocivo de la lluvia ácida es la alteración de la acidez de mantos acuíferos con la consecuente mortandad de la flora y fauna acuáticas [1, 3-5].

El dióxido de azufre se genera a partir de fuentes biogénicas y antropogénicas. Las principales fuentes biogénicas de emisión son las erupciones volcánicas. En este caso, el azufre proviene de los minerales sulfurados del subsuelo (piritas, FeS_2 , evaporitas, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), se funden con el magma volcánico y el azufre fundido se oxida en presencia de aire y vapor de agua [1]. De esta forma, el SO_2 está presente en nuestra atmósfera en concentraciones desde 0.3 a 1 ppm_v [4]. Por otro lado, la principal fuente antropogénica de emisión de SO_2 es la combustión de combustibles fósiles sulfurados (combustóleo, carbón, coque de petróleo, etc.). Este proceso es empleado en su mayoría para la generación de energía. En México, la mayor parte de la energía eléctrica que se genera en las centrales termoeléctricas se produce a partir de la combustión de combustóleo, el cual posee un alto contenido de azufre (~ 4% en peso, [5]).

En contraparte, el SO_2 es útil como materia prima en procesos industriales, tales como en la manufactura de ácido sulfúrico, celulosa, en la conservación de alimentos, entre otros productos y procesos químicos de interés industrial [6, 7]. No obstante, estos procesos presentan emisiones fugitivas de SO_2 durante su transporte (bridas, válvulas, etc.) y almacenamiento, por lo que existe un cierto nivel de inmisión de SO_2 generando un riesgo de ambiente laboral.

De acuerdo a la US-EPA, en el 2005, la actividad industrial, doméstica y de transporte en los Estados Unidos descargó a la atmósfera 18,867 millones de toneladas métricas de SO_2 [8]. En México, la emisión anual (2005) de SO_2 producida en la combustión de combustibles fósiles para la generación de energía, fue de 1,267 millones de toneladas [9]. Como se mencionó en párrafos anteriores, el SO_2 es precursor de la lluvia ácida, de aquí la importancia en controlar sus emisiones en gases de combustión o bien, su detección y contingencia en ambientes laborales.

Para abatir las descargas de SO_2 a la atmósfera existen diversas tecnologías comerciales para su control en procesos de combustión de combustibles fósiles. Dichas tecnologías se dividen en húmedas (basadas en la absorción de SO_2 en una solución acuosa alcalina, principalmente de hidróxido de calcio), y también existen las tecnologías secas (basadas en la adsorción de SO_2 en catalizadores-adsorbentes de óxido de cobre (II) soportado en óxido de aluminio o alúmina, $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$), siendo estas últimas mucho más eficientes que las primeras, además de que son regenerables y reducen catalíticamente a los óxidos de nitrógeno, NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$), los cuales son precursores de ozono troposférico [4, 5].

Desde un punto de vista de eficiencia energética, el control de las emisiones de SO_2 en fuentes fijas debe llevarse a cabo a la misma temperatura de los gases de combustión. Con esta medida se aprovecha la entalpía de los gases sin requerir una reducción o incremento de su temperatura, lo cual redundaría en un aumento de los costos de operación. En México, la temperatura de los gases de combustión en las centrales termoeléctricas convencionales (combustóleo o carbón), es desde $550\text{ }^\circ\text{C}$ (al salir de la caldera) hasta aproximadamente $200\text{ }^\circ\text{C}$ (en chimenea) [10]. Para otros sistemas de combustión, como las centrales de ciclo combinado o en centrales supercríticas y ultrasupercríticas, los gases de combustión que salen de la caldera tienen una temperatura de hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Debido al estado de oxidación del azufre en SO_2 , este gas puede actuar como ácido o base de Lewis. De acuerdo a su rapidez de adsorción, SO_2 se adsorbe más fácilmente en CeO_2 , seguido por ZrO_2 y CuO , y se adsorbe muy poco en Al_2O_3 y TiO_2 , entre otros óxidos [11, 12]. Debido a las propiedades redox del óxido de cerio –un óxido tipo fluorita – este óxido es un buen

candidato para aplicarlo en reacciones de oxidación, ya sea como soporte o como fase activa. Lo anterior se debe a que el catión cerio en el óxido de cerio tiene la facilidad de intercambiar entre sus estados de oxidación 4+ y 3+ ($\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$) donando oxígeno. De acuerdo a esta propiedad, SO_2 puede adsorberse en CeO_2 para transformarse en sulfato de cerio (III), el cual es un proceso dependiente de la temperatura. Dicho sulfato de cerio podría ser regenerado mediante tratamientos térmicos.

En general, el desempeño de un óxido adsorbente puede mejorarse incrementando su área específica. Nuevas técnicas de preparación permiten obtener polvos de nanopartículas de CeO_2 con propiedades texturales mejoradas con respecto al CeO_2 convencional. Una de estas técnicas es la preparación por plantillas orgánicas empleando tensoactivos, la cual permite producir nanocristales de CeO_2 de alta área específica [13, 14]. Por otra parte, cuando el tamaño de cristal de un óxido tiende a escalas nanométricas, se generan microesfuerzos en la celda unitaria con la consecuente distorsión de la misma, generando defectos puntuales (vacancias) en el óxido [15]. En el caso del CeO_2 , se ha observado que conforme disminuye su tamaño de cristal se generan vacancias de oxígeno con la consecuente reducción de cationes Ce^{4+} a Ce^{3+} adyacentes a la vacancia [16-19].

Otra propiedad interesante del CeO_2 es su comportamiento al impurificarlo con metales de transición. Cuando esto ocurre, cierta cantidad del dopante se incorpora a la red cristalina del CeO_2 , sustituyendo cationes Ce^{4+} por el catión metálico correspondiente (Cu^{1+} o Cu^{2+} , por ejemplo), con la posibilidad de generar vacancias de oxígeno y la respectiva reducción de cationes Ce^{4+} a Ce^{3+} adyacentes [20, 21].

Con base en lo anterior, una propuesta para mejorar el desempeño del óxido de cerio para la adsorción de SO_2 es mediante la reducción de su tamaño de partícula a escalas nanométricas, lo cual es posible a través del método de preparación. Además, teóricamente habría un incremento adicional al proceso de oxidación del dióxido de azufre si el CeO_2 se dopa con el óxido de un metal de transición que además sea activo para la adsorción de este gas, como lo es el óxido de cobre, CuO . Con ello, se podrían diseñar nuevos materiales compuestos de óxido de cobre-óxido de cerio, que permitan incrementar la captura de SO_2 presente en una

atmósfera dinámica o estática. Con ello se lograría un aumento en la eficiencia global del proceso químico de interés, ya sea para el control de las emisiones de SO_2 a la atmósfera o en sensores químicos para ambientes laborales y de proceso.

De acuerdo a lo mencionado, la hipótesis planteada en el presente trabajo es que la generación de vacancias de oxígeno en CeO_2 incrementa la adsorción de SO_2 en este óxido, las cuales podrían promover la oxidación de SO_2 a sulfato superficial. La cantidad de dichas vacancias de oxígeno en el dióxido de cerio puede incrementarse reduciendo su tamaño de cristal y/o a través de la incorporación de cationes cobre en la red cristalina, con lo cual se esperaría un incremento en la adsorción de SO_2 .

De esta manera, el desempeño del dióxido de cerio en la adsorción del dióxido de azufre puede mejorarse si CeO_2 se impurifica con cationes cobre y se reduce el tamaño de cristal del CeO_2 a escalas nanométricas. Esto último puede lograrse empleando un método de preparación apropiado que permita obtener CeO_2 de alta área específica.

Los objetivos generales del presente trabajo son los siguientes:

- a) Obtener dióxido de cerio (CeO_2) y óxido de cobre-óxido de cerio (Cu-Ce-O) de alta área específica usando la técnica de plantillas orgánicas.
- b) Evaluar el efecto del área específica y tipo de precursor de cobre (nitrato o acetato) en la adsorción de SO_2 en los óxidos Cu-Ce-O .
- c) Correlacionar las vacancias de oxígeno en CeO_2 y Cu-Ce-O con la capacidad de adsorción de SO_2 de los materiales.

La presente tesis está estructurada de la siguiente forma: En el Capítulo 2 se describen y comparan las técnicas de preparación de CeO_2 y Cu-Ce-O , así como una revisión del estado del arte relacionada a la adsorción de SO_2 en este tipo de óxidos y la caracterización de las vacancias de oxígeno. En el Capítulo 3 se mencionan los protocolos de preparación y técnicas de caracterización empleados en el presente trabajo, para CeO_2 y Cu-Ce-O preparados por plantillas orgánicas (tensoactivos). En el Capítulo 4 se analizan y correlacionan los resultados

obtenidos en la caracterización y adsorción de SO₂ en los óxidos preparados, y en el último y quinto capítulo se incluyen las conclusiones y recomendaciones al trabajo de investigación realizado. Las referencias bibliográficas citadas en la presente tesis se incluyen al final de cada capítulo.

Al final de la presente tesis se presentan dos Anexos. El primero trata sobre el código fuente en FORTRAN90 del programa TProm.EXE, el cual fue elaborado como una herramienta de cálculo (ejecutable en ambiente Windows[®]), para estimar el tamaño de cristal a partir de la ecuación de Scherrer, tomando como punto de partida el ancho a la mitad de la altura del pico más intenso del patrón de difracción de rayos X. Este valor se obtiene del proceso de cálculo de Refinamiento Rietveld, empleando para ello la suite de cómputo Fullprof. En el segundo Anexo se recopilan los trabajos publicados en congresos y revistas nacionales e internacionales.

Referencias

- [1] Lens, P. N. L., Pol, L. H. **Environmental technologies to treat sulfur pollution. Principles and engineering.** 2000. IWA Publishing. Inglaterra.
- [2] Greenwood, N. N., Earnshaw, A. **Chemistry of elements.** 2^a. Edición. 1997. Butterworth-Heinemann. EEUUA. Pp. 698-701.
- [3] Albert, L. A. **Curso básico de toxicología ambiental.** 1997. UTEHA. México.
- [4] Dobbins, R. A. **Atmospheric motion and air pollution. An introduction for students of engineering and science.** 1979. John Wiley & Sons. EEUUA. P. 161.
- [5] De Nevers, Noel. **Air pollution control engineering.** 1995. McGraw-Hill. EEUUA. Pp. 456-458.
- [6] Cotton, F. A., Wilkinson, G. **Química inorgánica avanzada.** 1998. LIMUSA. México. Pp. 640-643.
- [7] Austin, G. T. **Manual de procesos químicos en la industria.** 5^a. Edición en inglés. 1^a. edición en español. 1988. McGraw-Hill.
- [8] Página de Internet de la **Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA,** por sus siglas en inglés): www.epa.gov. Agosto, 2009.
- [9] Página de Internet de la **Secretaría de Energía (SENER):** <http://www.sener.gob.mx/webSener/portal/index.jsp?id=80>. Agosto, 2009.
- [10] Flores, R., Rodas, A., Palma, C., Meléndez, Y. I., Meléndez, X. S., Laura L. González, L. L. **Thermogravimetric studies on the effect of the support in sorbent-materials applied to flue gas desulfurization.** Fuel (2008) 87: 1115-1126.
- [11] Lowell, P. S., Schwitzgebel, K., Parsons, T. B., Sladek, K. J. **Selection of metal oxides for removing SO₂ from flue gas.** Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. (1971) 10(3): 384-390.
- [12] DeBerry, D. W., Sladek, K. J. **Rates of reaction of SO₂ with metal oxides.** Can. J. Chem. Eng. (1971) 49: 781-785.
- [13] Lyons, M., Ryan, K., Morris, M. **Preparation of mesoporous ceria with enhanced thermal stability.** J. Mater. Chem. (2002) 12: 1207-1212.
- [14] Terribile, D., Trovarelli, A., Llorca, J., Leitenburg, C. Dolcetti, G. **The synthesis and characterization of mesoporous high-surface area ceria prepared using a hybrid organic/inorganic route.** J. Catal. (1998) 178: 299-308.
- [15] Qin, W., T. Nagase, T., Umakoshi, Y., Szpunar, J. A. **Relationship between microstrain and lattice parameter change in nanocrystalline materials.** Philos. Mag. Lett. (2008) 88(3):169-179.
- [16] Zhang, F. G. Chan, S. W., Spanier, J. E., Apak, E., Jin, Q., Robinson, R. D., Herman, I. P. **Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis.** Appl. Phys. Lett. (2002) 80(1): 127-129.

- [17] Wu, L., Wiesmann, H. J., Moodenbaugh, A. R., Klie, R. F., Zhu, Y., Welch, D. O., Suenaga, M. **Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size.** Phys. Rev. B (2004) 69: 125415-125423.
- [18] Tsunekawa, S., Ito, S., Kawazoe, Y. **Surface structures of cerium oxide nanocrystalline particles from the size dependence of the lattice parameters.** Appl. Phys. Lett. (2004) 85: 3845 -3847.
- [19] Dutta, P., Pal, S., Seehra, M. S. **Concentration of Ce³⁺ and oxygen vacancies in cerium oxide nanoparticles.** Chem. Mater. (2006) 18: 5144-5146.
- [20] Hočevar, S., Krašovec, U. O., Orel, B., Aricó, A. S., Kim, H. **CWO of phenol on two differently prepared CuO–CeO₂ catalysts.** Appl. Catal. B: Environ. (2000) 28: 113–125.
- [21] Shan, W., Shen, W., Li, C. **Structural characteristics and redox behaviors of Ce_{1-x}Cu_xO_y solid solutions.** Chem. Mater. (2003) 15: 4761-4767.

ANTECEDENTES

2.1. Propiedades y usos del dióxido de cerio.

El dióxido de cerio o ceria (CeO_2) es un sólido de color amarillo pálido o blanco, dependiendo de su pureza (a mayor pureza es más claro), cuya estructura cristalina es tipo fluorita, grupo espacial $m\bar{3}m$, con un ordenamiento cúbico centrado en las caras (*fcc*, por sus siglas en inglés), como se aprecia en la Fig. 2.1.

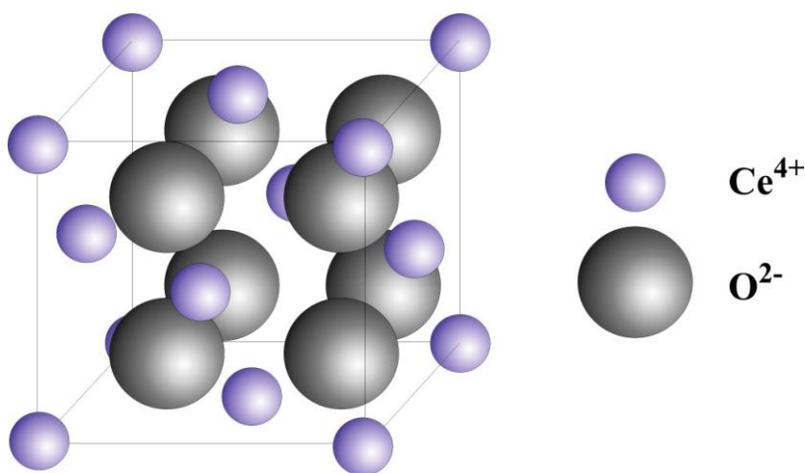


Fig. 2.1. Estructura cristalina del dióxido de cerio, CeO_2 [1].

En la Fig. 2.1 se observa que los cationes Ce^{4+} se localizan en las esquinas y caras del cubo de la celda unitaria, mientras que los aniones O^{2-} se ubican dentro del cubo. Si se unen celdas similares en cada cara del cubo observamos que cada catión posee 8 átomos vecinos, es decir, cada catión y anión tiene un número de coordinación de 8 y 4, respectivamente [1-3].

El CeO_2 es insoluble en agua, moderadamente soluble en ácidos fuertes y funde a la temperatura de $2400\text{ }^\circ\text{C}$ [4]. Se emplea como abrasivo en la industria del vidrio para pulir superficies y en la industria de la cerámica se usa en esmaltes y refractarios de alta temperatura. Otro uso del CeO_2 es en semiconductores, cátodos y capacitores, o también como diluyente en combustibles nucleares. En Química Analítica se emplea como oxidante en

análisis cuantitativo y en forma pura o dopada se emplea como electrodo en celdas de combustible de óxido sólido o SOFC, por sus siglas en inglés [4-7].

Otras aplicaciones del CeO_2 se presentan en catálisis heterogénea donde juega un papel importante en ciertas reacciones redox, ya que puede donar oxígeno reduciéndose a Ce^{3+} generando vacancias de oxígeno, adquiriendo una estructura CeO_{2-x} [5, 8-12]. Así por ejemplo, el CeO_2 se emplea en la oxidación catalítica de compuestos orgánicos en aguas residuales, o bien, el CeO_2 se usa en la combustión catalítica en máquinas Diesel, cuya función es la de reducir las emisiones de partículas no quemadas a la atmósfera [5]. En la industria automotriz, el CeO_2 se utiliza en convertidores catalíticos, conocidos como catalizadores de tres vías (TWC, por sus siglas en inglés), cuyo uso está relacionado a la eliminación catalítica de hidrocarburos no quemados, CO y óxidos de nitrógeno (NO_x) en las emisiones vehiculares, los cuales son precursores de ozono, O_3 , en la atmósfera [5, 12].

A pesar de su gran campo de aplicación, uno de los problemas de emplearlo en forma pura como soporte o catalizador está relacionado con su estabilidad textural, la cual no es lo suficientemente alta para cubrir los requerimientos de algunas aplicaciones catalíticas de interés industrial a altas temperaturas, como por ejemplo en la purificación de gases en el proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos líquidos (FCC, por sus siglas en inglés), o en la gasificación de combustibles fósiles, donde la temperatura del proceso es de aproximadamente $800\text{ }^\circ\text{C}$ [5, 7]. No obstante, existen otros procesos industriales que se llevan a cabo a temperaturas relativamente bajas ($\leq 500\text{ }^\circ\text{C}$) [5, 7], donde el empleo de CeO_2 es prometedor. Ejemplo de dichos procesos es la eliminación de CO del gas de síntesis para usar el hidrógeno en celdas de combustible, o bien, en la limpieza de gases de combustión en la generación de energía eléctrica a partir de combustibles fósiles, o también el empleo de CeO_2 como sensor de SO_2 .

Debido a lo anterior, numerosos esfuerzos en varias partes del mundo se han enfocado a obtener CeO_2 , cuyas propiedades físicas y químicas sean definidas desde el método de preparación y que sean las más apropiadas a la aplicación de interés, ya sea como catalizador,

óxido adsorbente, electrodo o sensor de gases, entre otras [5]. A partir de aquí surgen diversas técnicas de preparación de CeO_2 , mismas que se presentan a continuación.

2.2. Métodos de preparación del dióxido de cerio y óxido de cobre-óxido de cerio.

2.2.1. Métodos de preparación de CeO_2 .

Una de las formas más sencillas de producir CeO_2 es mediante la calcinación de una sal de cerio (III) [4], siendo las más comunes la sal de nitrato de cerio (III) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) y la de acetato de cerio (III) ($\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_3$). La sal de cerio es calcinada en una mufla donde se descompone térmicamente en óxidos de nitrógeno (NO , NO_2) para el caso del nitrato, y en óxidos de carbono (CO , CO_2) en el caso del acetato, obteniendo al final de la calcinación ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$) un polvo amarillo pálido de CeO_2 [13, 14]. No obstante, las propiedades texturales del polvo obtenido son pobres (baja área específica y porosidad), debido a los cambios intrapartícula durante la descomposición térmica de la sal de cerio.

Otras técnicas de preparación más sofisticadas emplean medios acuosos donde se forma el CeO_2 desde la solución, siendo una de ellas la técnica de precipitación. En esta técnica se disuelve una sal soluble de cerio (III) en un medio acuoso, donde se agrega otro compuesto químico (hidróxido de sodio, NaOH , por ejemplo), cuyo anión se combina con el cerio y éste precipita debido a su baja solubilidad. De acuerdo a las reglas de solubilidad, los hidróxidos y carbonatos de cerio (III) o cerio (IV) son insolubles, contrario a la alta solubilidad de los nitratos, cloruros o acetatos de dichos cationes. De la literatura se sabe que los cationes Ce^{3+} y Ce^{4+} forman complejos en soluciones acuosas alcalinas, los cuales forman estructuras moleculares de cadenas infinitas que precipitan. Estos precipitados presentan consistencia gelatinosa que normalmente es de color amarillo, y adquieren un color violáceo cuando existe una combinación de cationes Ce^{3+} y Ce^{4+} en el precipitado [1]. Bajo condiciones altamente alcalinas, el catión Ce^{3+} se oxida a Ce^{4+} llegando a formar el óxido de cerio hidratado, $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, de color amarillo que se descompone fácilmente en medios ácidos [1].

Existe una variedad de técnicas de preparación del CeO_2 [15-19], como se muestra en la Tabla 2.1, a partir de las cuales se han logrado obtener películas altamente orientadas y polvos de nanopartículas con propiedades texturales mejoradas. Sin embargo, pocas son las técnicas que proporcionan una mejora considerable en las propiedades texturales de polvos de CeO_2 , además de que incrementen su estabilidad térmica al sinterizado.

Tabla 2.1. Métodos de preparación de CeO_2 .

Técnica	Descripción	Ref.
<i>Pirólisis</i>	Una sal de cerio (III) se descompone térmicamente hasta obtener el CeO_2 . Es la técnica más económica y simple de producir CeO_2 de baja área específica.	[4, 20]
<i>Precipitación</i>	Se prepara una disolución acuosa de una sal de cerio (comúnmente acetato o nitrato de cerio (III)), a la cual se le agrega hexametilentetramina, carbonato de amonio o hidróxido de potasio, con el propósito de precipitar el carbonato o hidróxido de cerio en un medio alcalino. El precipitado se lava y filtra y el producto seco se calcina en presencia de aire para obtener finalmente el CeO_2 .	[21, 22]
<i>Condensación gaseosa</i>	Un filamento de cerio se calienta al vacío y los átomos evaporados se depositan mediante condensación en un sustrato de tipo metálico (rutenio) o polimérico. El cerio depositado es posteriormente oxidado de manera controlada para obtener películas de CeO_2 altamente orientadas. Este método de preparación se emplea normalmente para estudios de microscopía electrónica o en espectroscopía de fotoemisión.	[23-25]
<i>Sol-gel</i>	Esta técnica implica varios procesos químicos y físicos, tales como la hidrólisis, agregación macromolecular, secado y densificación, a partir de una sal de cerio (comúnmente se emplea nitrato de cerio (III)). La calidad del CeO_2 obtenido depende del estricto cuidado en la preparación y añejado. Con esta técnica se mejoran ciertas propiedades físicas del CeO_2 , como son el tamaño de partícula (partículas homogéneas y más pequeñas), el área específica y su resistencia mecánica.	[17, 23, 24, 26]
<i>Hidrólisis hidrotérmica</i>	Una solución acuosa de una sal de cerio se mantiene a un pH alcalino, donde el catión Ce^{3+} se hidroliza a temperaturas elevadas (1000-1700 °C), con lo cual se logra además la calcinación del producto final. La reacción de hidrólisis se acelera cuando se incrementa la presión del sistema, por lo que en esta técnica se emplea normalmente una autoclave como reactor.	[24, 27, 29]
<i>Electroquímica</i>	Emplea el proceso de dos electrodos (cátodo y ánodo), con el fin de generar mediante un proceso electroquímico un precipitado de hidróxido de cerio a partir de una solución acuosa de una sal de cerio. Este método de preparación emplea una temperatura baja de operación, por lo que los costos de síntesis son bajos. Un estricto control del proceso de precipitación produce un CeO_2 de alta pureza.	[23, 29]
<i>Tensoactivos</i>	Consiste en la formación de plantillas orgánicas a partir de estructuras micelares de tensoactivos y donde se deposita el precursor de CeO_2 (comúnmente nitrato de cerio (III)). La plantilla orgánica se remueve mediante procesos térmicos a baja temperatura o bien, mediante procesos químicos (ataque ácido), obteniendo finalmente por calcinación CeO_2 de alta área superficial.	[16, 18, 30, 31]
<i>Sonoquímica</i>	Mediante la aplicación de ultrasonido a una solución acuosa de urea y nitrato de cerio y amonio, se puede obtener nanopartículas de CeO_2 . El efecto del ultrasonido es dispersar finamente los flóculos de CeO_2 hidratado, los cuales se separan mediante centrifugación. El producto obtenido se lava, se seca al vacío y finalmente se calcina.	[32-34]

En la preparación de polvos de CeO_2 , la principal desventaja de la técnica de pirólisis, precipitación, sol-gel, hidrólisis hidrotérmica, electroquímica y sonoquímica, es la relativamente baja área específica obtenida después del proceso de calcinación, cuyos valores oscilan entre 50-120 m^2/g [4, 20-34], mientras que con la técnica de tensoactivos se obtienen valores más altos del área específica (160-200 m^2/g) [16]. El costo (precio de reactivos e insumos de energía), para la síntesis de polvos de CeO_2 mencionados en la Tabla 2.1, tiene el siguiente orden ascendente: pirólisis < electroquímica < precipitación < sol-gel < sonoquímica < tensoactivos, hidrólisis hidrotérmica. La técnica de condensación gaseosa no produce polvos sino películas altamente orientadas, por lo que no se considera en el análisis.

Una de las técnicas de preparación de CeO_2 con propiedades texturales mejoradas está basada en el uso de tensoactivos, con la cual se pueden obtener partículas de CeO_2 de tamaño y forma definida o bien, CeO_2 con poros ordenados de cierto tamaño. De acuerdo a la IUPAC, los sólidos porosos se clasifican según su diámetro de poro (d_p) en microporosos ($d_p < 2$ nm), mesoporosos (2 nm $< d_p < 50$ nm) y macroporosos ($d_p > 50$ nm) [35, 36], y las curvas de adsorción-desorción para sólidos porosos y no porosos se dividen en seis categorías, como se muestra en la Fig. 2.2. En el caso de los óxidos mesoporosos, éstos presentan condensación capilar a altas presiones relativas (p/p^0), tal como se aprecia en la curva tipo IV. Por otro lado, las curvas tipo I, II y VI representan las isothermas de adsorción-desorción de materiales microporosos, macroporosos y no porosos respectivamente, mientras que las curvas III y V son pocas comunes, donde la interacción adsorbato-adsorbato y adsorbente-adsorbato son importantes, respectivamente [35, 36].

El factor principal para controlar el tamaño y forma o la estructura porosa a partir de la síntesis es la interacción que pudiera tener la porción hidrofílica e hidrofóbica del tensoactivo con la fase dispersante, la cual puede ser de naturaleza orgánica (alifática) o inorgánica (agua). En ambos casos y posterior a la calcinación, se obtienen nanopartículas de CeO_2 de alta área específica, ($S > 100$ m^2/g). La técnica por tensoactivos permite obtener óxidos mesoporosos (diámetro de poro en el orden de 2 nm $< d_p < 50$ nm [35, 36]), con propiedades texturales y redox mejoradas. Mediante esta técnica es posible obtener polvos de CeO_2 , cuyas

características le confieren mayor movilidad de oxígeno superficial y una mejor estabilidad térmica [18, 19, 37].

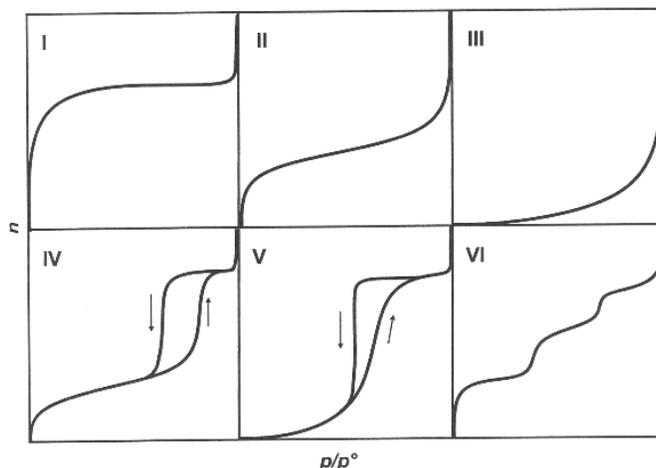


Fig. 2.2. Clasificación de las curvas de adsorción-desorción, según la IUPAC [35, 36].

La técnica por tensoactivos se basa en la formación de una plantilla orgánica donde se deposita el precursor del dióxido de cerio, presente en una solución acuosa, como se observa en la Fig. 2.3. La idea general de esta técnica consiste primeramente en la formación de las micelas del tensoactivo (mesofase) en la solución acuosa. Posteriormente, en presencia del precursor del óxido deseado y bajo ciertas concentraciones del tensoactivo, la mesofase se ordena en estructuras 3D (plantilla orgánica) conformadas por el tensoactivo-precursor. Finalmente, mediante varios procesos térmicos se descomponen la plantilla orgánica y el precursor, obteniendo sólo el óxido correspondiente del precursor en un arreglo estructurado.

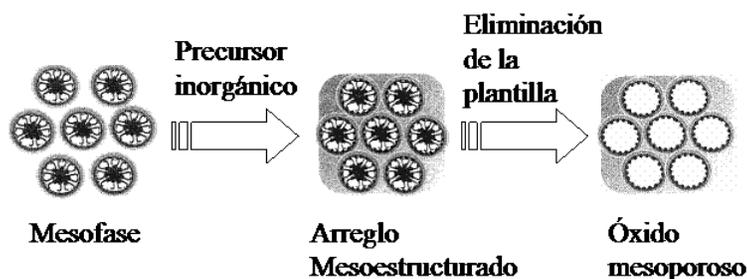
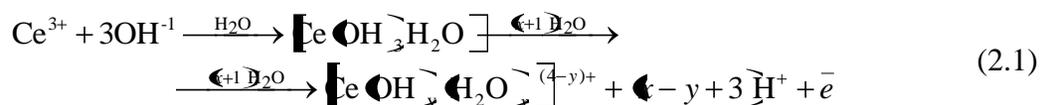


Fig. 2.3. Secuencia de formación de la plantilla orgánica y de mesoporos de CeO_2 [20].

La eliminación de la plantilla orgánica se puede lograr mediante tratamientos térmicos o químicos (ataque ácido), y se obtiene finalmente CeO_2 por calcinación en presencia de aire. La

solución acuosa sal de cerio-tensoactivo es acondicionada a un pH alcalino con la finalidad de que el catión Ce^{3+} se oxide a Ce^{4+} . Este proceso es espontáneo cuando el pH sobrepasa el punto isoeléctrico del óxido de cerio hidratado, cuyo valor se encuentra entre 6.75 y 8.00 [37, 38]. Así, cuando una sal de cerio (III) se somete a condiciones altamente alcalinas ($pH \geq 9$), el catión Ce^{4+} se hidrata formando un precipitado gelatinoso $[Ce(OH)_y(H_2O)_x]^{(4-y)+}$ [37]:



El tensoactivo, a concentraciones superiores a su concentración micelar crítica (*cmc*), se orienta de tal manera que la porción orgánica repele las moléculas del agua, formando estructuras denominadas micelas. Conforme la concentración de micelas sobrepasa el valor de la *cmc*, las estructuras micelares se ordenan en otras formas tridimensionales, ya sea como cadenas laminares o en forma de panal de abeja, entre otras, dependiendo del tensoactivo y del ambiente acuoso. Estas estructuras funcionan como una plantilla ordenada donde se alojará el óxido huésped en estado hidratado, mismo que se acopla en el extremo hidrofílico del tensoactivo. Posteriormente y después de diversos procesos térmicos o químicos, toda esta estructura se convertirá en mesoporos de CeO_2 . En algunos casos, el tensoactivo con una porción hidrófila derivada de aminas, coadyuva a proporcionar un medio básico para la oxidación de Ce^{3+} . En otros casos, a la solución acuosa precursor-tensoactivo se agrega por goteo una solución básica de hidróxido de amonio, NH_4OH , o bien, hidróxido de sodio, $NaOH$. Con lo anterior se garantiza que el catión cerio se mantenga en su máximo estado de oxidación.

Existen pocos reportes que mencionan la preparación de CeO_2 por la ruta de síntesis de plantillas de orgánicas mediante tensoactivos. Uno de ellos es el óxido preparado por Terribile *et al.* [37, 39]. En este caso emplean un tensoactivo catiónico (bromuro de cetil-trimetil amonio, CTAB por sus siglas en inglés) y cloruro de cerio (III) heptahidratado ($CeCl_3 \cdot 7H_2O$) como precursor de CeO_2 , usando una relación molar cerio/CTAB de 1.2. La combinación del precursor y el tensoactivo da como resultado un gel de CeO_2 hidratado, el cual después del proceso de secado y calcinación permite obtener CeO_2 de alta área específica ($231 \text{ m}^2/\text{g}$

calcinado a 450 °C) [37, 39]. El CeO₂ sintetizado posee mesoporos de diámetro entre 2-5 nm [37]. Sin embargo, de acuerdo a las observaciones por microscopia TEM, se concluye que este óxido no posee un arreglo ordenado de poros. La calcinación por encima de 900 °C produce un drástico decaimiento del área específica hasta los 40 m²/g [37, 39].

Otro estudio relacionado a la preparación de CeO₂ mesoporoso se refiere al trabajo de Lyons *et al.* [18], donde emplean un tensoactivo neutro (hexadecilamina, C₁₆H₃₅N) y una sal de cerio (acetato de cerio (III), Ce(OOCCH₃)₃) como precursor de CeO₂, usando una relación molar precursor/tensoactivo de 2. En este caso, Lyons *et al.* [18] reportan la obtención de CeO₂ mesoporoso con un arreglo ordenado de poros, los cuales poseen un diámetro entre 2 y 10 nm. Este óxido se calcinó a una temperatura de 300 °C, 400 °C y 600 °C por 4 h, y tuvo un área específica de 245 m²/g (300 °C) y 105 m²/g (600 °C).

Por su parte, Ulagappan *et al.* [40], mencionan la importancia que tiene la composición del disolvente (contenido de agua) y la longitud de la porción hidrofóbica de un tensoactivo neutro basado en aminas, así como la relación que existe entre estos dos factores con la forma estructural de la mesofase durante la síntesis de la zirconia (ZrO₂) y sílice (SiO₂) mesoporosas. Dicho trabajo muestra que al disminuir el contenido de agua en la mezcla reactiva, la estructura del óxido observada por TEM cambia de una estructura laminar a poros hexagonales, mientras que cuando la cadena orgánica del tensoactivo es larga, predomina la geometría laminar, independientemente del contenido de agua.

Por lo tanto, empleando la técnica de preparación de CeO₂ por tensoactivos se debe seleccionar un agente activo superficial que cuente con porciones lióforas relativamente cortas para obtener estructuras hexagonales y empleando un mínimo de agua como disolvente. También se debe recordar que como regla general, si la porción alifática del tensoactivo es mayor a 16 carbonos el tensoactivo se vuelve insoluble en agua [41]. Asimismo, se debe tener un cuidado especial en mantener estable la mesofase de óxido de cerio durante el proceso de remoción de la plantilla orgánica, así como también evitar el colapso de los mesoporos durante la calcinación, por lo que este proceso debe ser lento ($\Delta T/\Delta t \leq 5$ °C/min).

2.2.2. Preparación de óxido de cobre-óxido de cerio (Cu-Ce-O).

Se ha observado que las propiedades físicas (área específica y porosidad) y químicas (capacidad redox del cerio) del dióxido de cerio, mejoran cuando se dopa con un metal de transición o de transición interna, principalmente cobre (Cu), zirconio (Zr) o lantano (La) [5, 8]. Las propiedades que se mejoran son principalmente el área específica (incrementa), la estabilidad térmica (mayor resistencia al sinterizado a temperaturas altas), y la actividad catalítica para reacciones de oxidación, ya que se obtiene un dióxido de cerio subestequiométrico, CeO_{2-x} , el cual posee una mayor capacidad de difusión de oxígeno superficial, debido a la generación de vacancias de oxígeno [5, 8].

Uno de los óxidos con numerosas aplicaciones en procesos de oxidación es el óxido de cobre-óxido de cerio (Cu-Ce-O), el cual es el motivo de estudio en el presente trabajo de tesis. Dicho óxido se ha preparado mediante algunos de los procedimientos mencionados en la Tabla 2.1, entre otros métodos, como el de impregnación clásica, co-precipitación, precipitación seguida por impregnación, condensación de gas inerte y métodos cerámicos como el de combustión y el método de sol-gel [42]. Mediante estas técnicas de preparación se han obtenido óxidos Cu-Ce-O con áreas específicas del orden de 20 a 90 m^2/g [42].

Una de las formas más comunes y preferidas de preparar óxido de cobre-óxido de cerio es mediante impregnación clásica. Este método consiste en preparar una solución acuosa del precursor de CuO a la concentración final deseada, normalmente se emplea nitrato o acetato de cobre (II), aunque también se puede emplear cloruro o sulfato de cobre (II). La solución preparada se pone en contacto con el soporte CeO_2 bajo agitación y posteriormente se procede a evaporar el remanente de disolvente. La pasta obtenida se seca entre 100 °C y 150 °C por 24 h y finalmente, el producto se calcina a la temperatura deseada (> 500 °C), en flujo de aire [20, 43-45].

Métodos de co-precipitación también han sido empleados para la preparación de Cu-Ce-O. Para ello, se emplean soluciones acuosas de nitrato de cobre (II) y nitrato de cerio (III) como precursor de CuO y CeO_2 , respectivamente. Ambas soluciones se mezclan y agitan a temperatura ambiente por 24 h, y el pH (básico) de la mezcla se ajusta agregando

hexametilentetramina o bien NH_4OH . La alta alcalinidad de la mezcla promueve la formación de complejos hidroxilados e hidrolizados de cerio (IV) y cobre (II), los cuales precipitan, de aquí el nombre de co-precipitación. Algunos autores agregan carbonato de amonio o carbonato de sodio como agentes precipitantes [46]. El precipitado se centrifuga y lava con la solución acuosa de etanol para eliminar los iones indeseables presentes en solución. El producto obtenido se seca y calcina a la temperatura deseada, generalmente mayor a $500\text{ }^\circ\text{C}$ [47-49].

En otros casos, el soporte de CeO_2 se prepara mediante precipitación y CuO se introduce al soporte empleando la técnica de impregnación descrita anteriormente. Cabe mencionar que mediante esta técnica, el área específica del producto final se reduce hasta en un 80% del valor inicial del soporte. Además, la baja penetración del disolvente en los poros del soporte provoca una pobre dispersión de la fase activa, promoviendo la formación de grandes partículas de CuO en la superficie de CeO_2 .

Los métodos cerámicos (combustión y sol-gel) permiten preparar Cu-Ce-O a través de una ruta de síntesis que puede ser llevada a cabo a alta temperatura, obteniendo al final una solución sólida pero de baja área específica. El método de combustión parte comúnmente de dos soluciones acuosas concentradas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ [50, 51]. En ocasiones, se agrega ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) o urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) para crear complejos estables de cerio y cobre y promover su completa oxidación. La solución resultante se calienta a una temperatura alrededor de $80\text{ }^\circ\text{C}$ hasta evaporar el disolvente, con lo que se provoca la cristalización de los óxidos de cerio y cobre hidratados, observando la formación de un gel. El producto obtenido se somete a otro tratamiento térmico a alta temperatura ($400\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$) hasta obtener una espuma porosa, misma que se calcina en una mufla a la temperatura final deseada ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$). El área específica del óxido Cu-Ce-O preparado por esta ruta de síntesis se encuentra en el intervalo de 20 a $40\text{ m}^2/\text{g}$ [50, 51].

En el caso del método de preparación de Cu-Ce-O por sol-gel, éste se inicia agregando por separado una sal de cobre y otra de cerio (comúnmente se emplean nitratos) a una solución acuosa de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a temperatura ambiente. En estas condiciones, los cationes en ambas soluciones se oxidan y cuando esta reacción se completa, ambas se mezclan

y se procede a evaporar el exceso de disolvente a 80 °C. El producto resultante se deja secar a temperatura ambiente y el xerogel obtenido se calcina finalmente en flujo de aire a la temperatura deseada (> 500 °C) [52]. A esta ruta de síntesis se le conoce comúnmente como sol-gel peroxo por el uso de H₂O₂ como agente oxidante. Mediante esta ruta de síntesis se han obtenido óxidos de Cu-Ce-O con áreas específicas de 29 m²/g (500 °C) y 22 m²/g (660 °C) [52].

Teóricamente, la fase de óxido de cobre que pudiera estar presente en los óxidos Cu-Ce-O, es el CuO, debido a que durante el proceso de preparación de estos materiales se observa una coloración azul profundo de la disolución acuosa, el cual es característico del hidróxido de cobre (II), Cu(OH)₂. El potencial estándar de reducción del Cu²⁺ y Cu¹⁺ es de +0.34 V y +0.15 V @ 25 °C, respectivamente [53]. De acuerdo a estos valores, una sal de cobre disuelta en una solución acuosa que se encuentra en equilibrio químico, el catión Cu²⁺ prevalecerá sobre el catión Cu¹⁺, ya que el primero es un agente oxidante más fuerte que el segundo. Por ello, es de esperarse que durante la preparación de los óxidos Cu-Ce-O, el catión Cu²⁺ predomine en disolución, el cual durante la calcinación se combina con oxígeno molecular para obtener finalmente CuO. No obstante, mediante XPS se ha encontrado también la fase Cu₂O en óxidos Cu-Ce-O [49, 50].

De acuerdo a las reglas de Hume-Rothery [54, 55], para que dos óxidos posean una solubilidad ilimitada y lleguen a formar una solución sólida, se deben cumplir cuatro requisitos:

1. La diferencia relativa entre los radios iónicos de los cationes debe ser $\leq \pm 15\%$.
2. Debe haber una similitud en sus estructuras cristalinas.
3. Deben tener el mismo estado de oxidación.
4. Deben tener electronegatividades similares.

Bajo la suposición de que cationes Cu²⁺ como CuO forman una solución sólida con el CeO₂, aplicando las reglas de Hume-Rothery, se tiene que el radio iónico de los cationes Cu²⁺ y Ce⁴⁺

es 0.103 nm y 0.111 nm, respectivamente [1, 56]. Ya que el catión huésped asume la posición del catión anfitrión en la red cristalina, los radios iónicos de ambos están expresados para un mismo número de coordinación de 8. La diferencia relativa entre dichos radios iónicos es de ~7%, por lo que se cumple el primer requisito. CuO tiene una estructura cristalina monoclinica y para CeO₂ es cúbica, por lo tanto no se cumple el segundo requisito. El número de oxidación del cobre en CuO es 2+ y el del cerio en CeO₂ es 4+, y las electronegatividades de Pauling para ambos elementos metálicos son de 1.9 y 1.1, respectivamente. Como se observa, sólo se cumple el primer requisito de las reglas de Hume-Rothery. Suponiendo ahora que el Cu¹⁺ como Cu₂O forma una solución sólida con CeO₂, se obtiene una diferencia relativa de radios iónicos con respecto al Ce⁴⁺ de ~5% (radio iónico del Cu¹⁺ = 0.106 nm [1, 55]), las estructuras cristalinas de CeO₂ y Cu₂O son similares (cúbicas), el estado de oxidación del cobre es 1+ y las electronegatividades son iguales al caso anterior. Como se observa las reglas de Hume-Rothery se cumplen parcialmente en este caso.

De esta forma, los cationes Cu²⁺ y Cu¹⁺ no satisfacen completamente los requerimientos de las reglas de Hume-Rothery, sin embargo, experimentalmente se ha identificado la presencia de cationes Cu²⁺ y/o Cu¹⁺ incorporados en CeO₂ así como la fase segregada de CuO en CeO₂ [44, 47, 49-52].

2.3. Adsorción química de SO₂ en CeO₂ y Cu-Ce-O.

Debido a su característica contaminante y en contraste, a su importancia como materia prima en ciertos procesos químicos industriales, tal como la industria del ácido sulfúrico (H₂SO₄), SO₂ es uno de los gases de gran interés científico y tecnológico, y es precisamente en este campo donde el CeO₂ adquiere una importante aplicación potencial, ya sea como óxido adsorbente en la limpieza de gases, como sensor en procesos industriales o bien, como catalizador en la reducción de SO₂ para producir azufre elemental, empleando metano (CH₄) o hidrógeno (H₂), entre otros, como gas reductor [5, 57-62].

Estudios pioneros en la adsorción de SO₂ en diversos tipos de óxidos fueron llevados a cabo en los 70's por Lowell *et al.* [58] y DeBerry *et al.* [59]. Estos dos grupos de investigadores

evaluaron por TGA varios óxidos como posibles candidatos en la desulfuración de gases de combustión, seleccionando los más viables, donde dichos gases salen de la caldera a ~ 500 °C para Centrales Termoeléctricas convencionales [60]. Los óxidos evaluados en los trabajos de Lowell *et al.* y DeBerry *et al.* fueron obtenidos a partir de la precipitación del hidróxido y su posterior secado y calcinación, o bien, a partir de la calcinación de la sal del elemento deseado. Los óxidos preparados fueron analizados por XRD para el control de su pureza. En la Fig. 2.4 se muestran los óxidos probados y los óxidos seleccionados que mostraron una mayor capacidad de adsorción de SO₂.

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra	Ac																	

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Fig. 2.4. Tabla periódica donde se muestran los elementos químicos que como óxidos fueron probados por Lowell *et al.* [58] y DeBerry *et al.* [59] para la adsorción del SO₂. Las casillas en color negro indican al elemento cuyo óxido fue seleccionado.

Lowell *et al.* y DeBerry *et al.*, concluyen que CeO₂ y CuO son los mejores candidatos para la desulfuración de gases de combustión, ya que mostraron las más altas capacidades de adsorción de SO₂, para el intervalo 25 °C $\leq T \leq 800$ °C. Otros óxidos evaluados y que mostraron una baja capacidad de adsorción de SO₂, fueron Al₂O₃, Sb₂O₃, SnO₂, TiO₂, V₂O₃, WO₃, ZnO₂ y ZrO₂ [58, 59].

Actualmente, existen diversos estudios sobre la adsorción de SO₂ en CeO₂, Cu-Ce-O y en CuO soportado en γ -Al₂O₃ (CuO/Al₂O₃). Se ha reportado que la adsorción de SO₂ en CeO₂ produce sulfatos y/o sulfitos superficiales los cuales han sido caracterizados por diversas técnicas experimentales, tales como FTIR [60-66], TGA [11, 21, 61, 65-70], XANES [71], XPS [25, 29, 72], mediante métodos de resistividad eléctrica [73] o bien, empleando espectroscopía Raman y EPR [21]. Asimismo, la descomposición de dichos sulfatos/sulfitos ha sido analizada por TGA [78, 79], XPS, DRIFT, SEM, XRD [79] y espectroscopía Raman [80].

Los resultados más relevantes han sido los trabajos de Overbury *et al.* [25], Centi *et al.* [65, 81], Waqif *et al.* [68-70] y Rodríguez *et al.* [76]. La importancia de dichos estudios reside en el hecho de la identificación de especies sulfato/sulfito cuando CeO_2 reacciona con SO_2 y donde se reporta también la reducción del catión Ce^{4+} a Ce^{3+} , y que además este proceso puede ser llevado a cabo con o sin la presencia de oxígeno molecular.

Waqif *et al.* [68-70] identifica a través de espectroscopía FTIR la presencia de sulfatos en la adsorción de SO_2 en CeO_2 , donde observa bandas en la región de $1400\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$ (sulfatos superficiales) y cerca de 1200 cm^{-1} (sulfatos de bulto), las cuales atribuye a la formación de sulfato de cerio (III), $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. También muestra que existe una relación entre la formación de dichos sulfatos y la temperatura de adsorción SO_2 y el área específica: a mayor área del CeO_2 y mayores temperaturas de adsorción, se obtendrá como consecuencia un incremento en la cantidad de sulfatos [69]. El autor concluye que durante la adsorción de SO_2 en CeO_2 , el catión Ce^{4+} se reduce a Ce^{3+} para producir sulfato de cerio (III), y que la oxidación de SO_2 es total cuando en la fase gaseosa existe oxígeno molecular [69, 71].

En el caso de la adsorción de SO_2 en CuO , Waqif *et al.* [71] también reporta la formación de sulfitos/sulfatos superficiales por espectroscopía FTIR. Este resultado también es reportado por Centi *et al.* [65, 81] y Pradier *et al.* [67] empleando la misma técnica espectroscópica. Por su parte, Centi propone además un mecanismo del proceso de adsorción de SO_2 en óxido de cobre (II) soportado en alúmina ($\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), el cual se obtiene a partir de evidencia espectroscópica y de pruebas de adsorción de SO_2 por termogravimetría.

De la base experimental, Centi *et al.* [81] evalúa diversos modelos matemáticos constituidos por un conjunto de ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas que describen el proceso de adsorción de SO_2 en $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los modelos son evaluados mediante una secuencia de prueba y error, asistido por rutinas de optimización multirespuesta que minimizan la suma de cuadrados del residual de la diferencia entre el valor numérico estimado por análisis de regresión no lineal y el valor experimental obtenido por TGA. Con ello, Centi *et al.* proponen finalmente el siguiente mecanismo [81]:



En el sistema de reacción antes mencionado, SO_2 se adsorbe químicamente en sitios activos de cobre (\mathbf{A}) como SO_3^* , el cual se transforma posteriormente en sulfato superficial (\mathbf{B}). La interacción de SO_3^* con la interfase CuO -sitios activos de alúmina (\mathbf{D}), promueven su oxidación a sulfato a través de la reducción del Cu^{2+} (\mathbf{A}_{red}), el cual se reoxida debido al oxígeno presente en la mezcla gaseosa. En el esquema anterior, K_{eq} corresponde a la constante de equilibrio, k_2 , k_3 y k_4 son las constantes de reacción. El modelo matemático que representa la cinética de reacción del conjunto de reacciones químicas 2.2-2.5, está dado por la siguiente expresión [81]:

$$-\frac{d\mathbf{A}}{dt} = K_{\text{eq}}k_2\mathbf{S}\mathbf{A}^2 - k_3\mathbf{S}\mathbf{A}\mathbf{D} \quad (2.6)$$

$$-\frac{d\mathbf{D}}{dt} = K_{\text{eq}}k_3\mathbf{S}\mathbf{A}\mathbf{D} \quad (2.7)$$

En las ecuaciones anteriores, \mathbf{S} corresponde al SO_2 quimisorbido (SO_3^*). A partir de estas ecuaciones, se puede deducir una expresión matemática que relacione los moles de SO_2 adsorbidos (n_{SO_2}) por mol de cobre (n_{Cu}) presente en el óxido $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para una concentración de cobre inicial, \mathbf{A}_0 [81]. Dicha expresión es la siguiente:

$$\frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{Cu}}} = \frac{K_s\mathbf{S}}{\mathbf{A}_0} \int_0^t \left(k_1\mathbf{A}^2 + k_2\mathbf{A}\mathbf{D} \right) dt \quad (2.8)$$

Centi *et al.* [81] suponen que el proceso de oxidación representado por la reacción 2.5, es rápido, por lo que se asume que $k_4 \rightarrow \infty$. De esta manera, bajo las condiciones iniciales de sus experimentos determinan los valores de las constantes K_{eq} , k_2 y k_3 , y que corresponden a 2.1453×10^5 , $0.4347 \text{ mol}^{-2}\text{g}^{-2}\text{min}^{-1}$ y $0.1083 \text{ mol}^{-2}\text{g}^{-2}\text{min}^{-1}$, respectivamente,

Es importante mencionar que el sistema $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el único catalizador comercial para la desulfuración y reducción catalítica de óxidos de nitrógeno ($\text{NO}_x = \text{NO}, \text{NO}_2$), contenidos en los gases de combustión de Centrales termoeléctricas que queman combustibles fósiles (carbón, combustóleo, coque de petróleo) en todo el mundo [82]. Debido a los altos costos de capital y operación de esta tecnología, sólo 3% del total de sistemas de control de SO_2 instalados en los Estados Unidos están basados en sistemas catalíticos, el resto (97%) se basa en sistemas húmedos o semi-húmedos de desulfuración de gases [83]. Éstos últimos emplean torres de absorción, donde se inyecta a contraflujo de los gases a desulfurar, una solución acuosa de óxido de calcio (CaO), o de carbonato de calcio (CaCO_3) o ambos, para obtener en el lecho del absorbedor sulfato de calcio (CaSO_4) o yeso en disolución, el cual, una vez procesado y secado puede ser comerciable. No obstante, las tecnologías húmedas o semi-húmedas no eliminan a los NO_x de los gases de combustión, y el subproducto húmedo (yeso) debe ser purificado en un proceso químico posterior para alcanzar una calidad comercial, además del inconveniente de que emplean altos consumos de agua en el proceso [57, 82].

Por otro lado, experimentos llevados a cabo por Overbury *et al.* [25] y Rodríguez *et al.* [76] sobre la adsorción de SO_2 en películas de cerio oxidado, CeO_2 , o cerio reducido, Ce_2O_3 , concluyen que el SO_2 se adsorbe más fuertemente en sitios reducidos Ce^{3+} , los cuales son bases de Lewis de adsorción del SO_2 . Sin embargo, Overbury *et al.* no reportan la formación de sulfatos, mientras que Rodríguez *et al.* [76] mencionan que el SO_2 adsorbido se reduce a azufre elemental en dichos sitios básicos, aún cuando el cobre está presente en CeO_2 . Cabe mencionar que en los experimentos de Rodríguez *et al.*, el cobre fue introducido en CeO_2 mediante la técnica de deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés), por lo que existe una orientación cristalina preferencial en el óxido CuO .

Rodríguez *et al.* [76] agregan además que la química superficial de SO_2 adsorbido en CeO_2 promovido con cobre es muy compleja y diversa, ya que involucra, además de la formación de sulfatos, la creación de nuevos sitios de adsorción de SO_2 que no logra identificar y caracterizar. En sus experimentos de TPD, arrojaron que los sulfatos se descomponen en su mayoría en SO_2 y en menor cantidad en SO_3 , lo cual ocurre en el intervalo de temperaturas de $117\text{ }^\circ\text{C} - 397\text{ }^\circ\text{C}$. También observa que la introducción de vacancias de oxígeno en CeO_2 y que

se representa normalmente como CeO_2 subestequiométrico, CeO_{2-x} , éste transforma al SO_2 en SO_3 superficial en lugar de sulfato, $(\text{SO}_4)^{2-}$, y que además, los centros O^{2-} son sitios activos para la oxidación de SO_2 .

Experimentos llevados a cabo por Zhu *et al.* [83] y relacionados a la reducción catalítica de SO_2 en CeO_2 dopado con lantano, Ce-La-O_x , usando gas CO o CH_4 como reductores del SO_2 , le permite proponer un mecanismo de reacción donde el CO reduce la superficie del CeO_2 generando vacancias de oxígeno, sitios donde el SO_2 se adsorbe y reduce formando azufre elemental en superficie.

Otros autores han reportado que SO_2 se adsorbe (desde temperatura ambiente hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$), y éste se transforma en sulfato en la superficie de CeO_2 , de acuerdo a la siguiente reacción [61, 72, 84]:



Mientras que en la adsorción química de SO_2 en CuO se obtiene el sulfato correspondiente [72, 83]:



Flouty *et al.* [21] a través de EPR proponen la estructura del sulfato de cerio (III) superficial cuando SO_2 se quimisorbe en CeO_2 a temperatura ambiente. Dicha propuesta se muestra en la Fig. 2.5. Como se observa en esta figura, SO_2 se adsorbe y se oxida a sulfato en sitios O^{2-} vecinos a cationes Ce^{4+} , reduciéndolos a Ce^{3+} . Dicha reducción tiende a la formación de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$.

De lo anterior se desprende que las vacancias de oxígeno en CeO_2 podrían jugar un papel importante en su capacidad de adsorción de SO_2 , aunque hasta ahora no es definitivo, ya que algunos autores sólo mencionan que se generan vacancias de oxígeno durante la formación de sulfatos en CeO_2 , mientras que el resto ha reportado la reducción del catión $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ sin

mencionar la formación de vacancias de oxígeno relacionadas a este proceso redox. De aquí que existe el interés e importancia de correlacionar dichas vacancias con la capacidad de adsorción de SO_2 en CeO_2 de baja y alta área específica, considerando también la inclusión del cobre en CeO_2 .

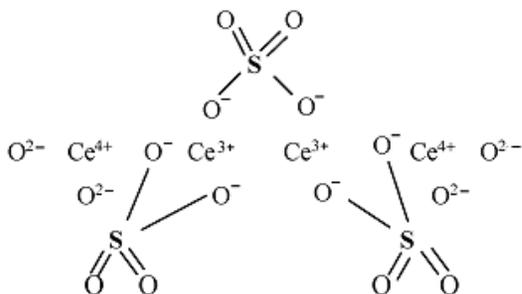


Fig. 2.5. Formación de sulfato de cerio (III), $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, en la adsorción química de SO_2 en CeO_{2-x} , propuesto por Flouty [21].

2.4. Vacancias de oxígeno en CeO_{2-x} y M-Ce-O (M=Metal).

En los óxidos existen dos tipos de defectos o vacancias: extrínsecas e intrínsecas. Las vacancias extrínsecas están relacionadas con la inclusión de cationes o aniones en la red cristalina del óxido y dependen del método de preparación, mientras que las vacancias intrínsecas se refieren a los defectos localizados en el óxido por razones “naturales”, como por ejemplo los defectos de tipo Frenkel o Schottky [85-87], como los que se muestran en la Fig. 2.6 (a), (c) y (g). De aquí se deduce que CeO_2 en estado puro contiene una cierta cantidad de vacancias de oxígeno, las cuales incrementan con la temperatura de calcinación, de acuerdo al método de preparación, debido a la atmósfera empleada en la calcinación o bien, por la inclusión de cationes huésped en la red cristalina del CeO_2 , por ejemplo Cu^{2+} , La^{3+} o Zr^{4+} [44, 88].

Simulaciones numéricas de vibraciones Raman [89] y trabajos experimentales por espectroscopía Raman en nanopartículas de CeO_2 [42, 89, 90], indican que este óxido posee un modo activo Raman F_{2g} que se localiza con un pico intenso alrededor de 464 cm^{-1} , el cual representa la vibración de la unidad Ce-O. Por ello, este modo es sensible al desorden de la

submalla del oxígeno (Fig. 2.1), lo cual hace a la espectroscopía Raman como una técnica muy útil para la caracterización de defectos superficiales (vacancias) en óxidos.

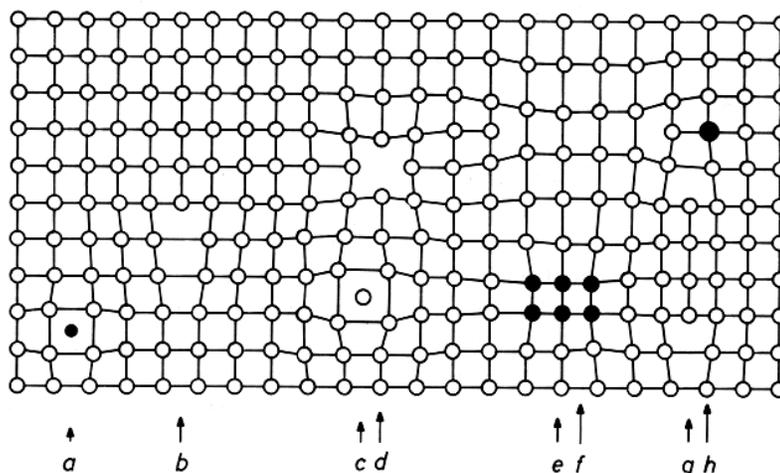


Fig. 2.6. Tipos de defectos en sólidos cristalinos: (a) defectos intersticial, (b) dislocación, (c) átomo intersticial del mismo material, (d) vacancia, (e) presencia de otra fase, (f) vacancia tipo dislocación, (g) dislocación tipo intersticial, (h) impureza [86, 87].

Cuando se introducen defectos en la red cristalina del CeO_2 , ya sea a través de la reducción del óxido o mediante la inclusión de metales de transición (principalmente cationes bi- y trivalentes) durante la preparación del óxido, se ha observado la aparición de una nueva banda localizada hacia números de onda mayores y en la proximidad al pico Raman principal del CeO_2 . Estudios teóricos y experimentales han asociado a esta nueva banda situada entre $550\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ con la presencia de vacancias de oxígeno en la superficie de CeO_2 y se ha tomado como “huella espectroscópica” [89-93].

Otros estudios relacionados con la aplicación de la espectroscopía Raman en nanopartículas de CeO_2 , mencionan que las vacancias de oxígeno en este óxido son función del tamaño de partícula [90-97]. En este caso, se observó un ligero desplazamiento de la posición del pico Raman hacia menores números de onda. Este fenómeno se asocia a la presencia de cationes Ce^{3+} en las nanopartículas de CeO_2 , lo cual ha sido corroborado por otras técnicas experimentales, tales como difracción de rayos X ó de neutrones, EELS, STM y XPS [94-101].

La aparición de vacancias de oxígeno en nanopartículas de CeO_2 , se origina por los esfuerzos de tensión entre los cationes y aniones en la celda unitaria del nanocrystal, y para mantener el equilibrio electrostático local en la red cristalina, se generan consecuentemente cationes Ce^{3+} adyacentes a una vacancia de oxígeno. Los cationes Ce^{3+} y Ce^{4+} poseen un radio iónico de 0.128 y 0.111 nm [1, 56], respectivamente. Por lo tanto, es de esperarse como resultado de este reajuste de cargas, un incremento en el parámetro de celda del CeO_2 . De acuerdo a la notación de Kroger-Vink, la formación de vacancias de oxígeno puede escribirse de la siguiente forma [97, 102, 103]:



La ecuación 2.11 indica que el oxígeno ($\text{O}_{\text{O}}^{\times}$) presente en la red cristalina del CeO_2 , sale de ésta generando una vacancia de oxígeno, V_{O} , transfiriendo 2 electrones a dos cationes Ce^{4+} ($\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\times}$) adyacentes a la vacancia, por lo que ambos se reducen a Ce^{3+} (Ce'_{Ce}), [102]. Otros estudios proponen que CeO_{2-x} podría reducirse completamente a $\text{CeO}_{1.5}$ conforme el tamaño de partícula tiende hasta un valor de 1.5 nm [96, 99], y que la estructura cristalina de este óxido podría tener la forma del óxido de cerio (III), Ce_2O_3 , el cual posee una estructura cristalina hexagonal (grupo espacial *P321*) [104]. Sin embargo, esta fase no ha sido observada por XRD en CeO_2 . Lo anterior sólo se puede explicar si se considera que el óxido de cerio subestequiométrico está presente en CeO_2 como una estructura intermedia este óxido y Ce_2O_3 [5].

2.5. Referencias

- [1] Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L. **Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad**. 1997. 4a. Edición. Oxford University Press. Harla-México, Pp. 103, 120-123.
- [2] Cotton, F. A., Wilkinson, G. **Química inorgánica avanzada**. 1998. LIMUSA. México, p. 1200.
- [3] Greenwood, N. N., Earnshaw, A. **Chemistry of elements**. 1998. 2a. Edición. Butterworth-Heinemann. EEUUA, p. 1239.
- [4] Patnaik, P. **Handbook of inorganic chemicals**. 2003. McGraw-Hill. EEUUA.
- [5] Trovarelli A. **Catalysis by ceria and related materials**. 2002. Catalytic Science Series. Vol. 2. Imperial College Press. Inglaterra.
- [6] Página de Internet de READE (proveedora de productos químicos especializados): www.reade.com/br/Products/Oxides/Cerium-Oxide-Powder-%28CeO2%29.html. Agosto, 2009.
- [7] Kempegowda, R. S., Laosiripojana, N., Assabumrungrat, S. **High temperature desulfurization over nano-scale high surface area ceria for application in SOFC**. Korean J. Chem. Eng. (2008) 25(2): 223-230.
- [8] Stephanopoulos, M. F., Zhu, T., Li, Y. **Ceria-based catalysts for the recovery of elemental sulfur from SO₂-laden gas streams**. Catal. Today (2000) 62: 145–158.
- [9] Li, Z., Stephanopoulos, F. **Cu-Cr-O and Cu-Ce-O regenerable oxide sorbents for hot gas desulfurization**. Ind. Eng. Chem. Res. (1997) 36: 187-196.
- [10] Zhu, T., Kundakovic, L., Dreher, A., Stephanopoulos, M. F. **Redox chemistry over CeO₂-based catalysts: SO₂ reduction by CO or CH₄**. Catal. Today (1999) 50: 381-397.
- [11] Liu, W., Wadia, C., Stephanopoulos, M. F. **Transition metal/fluorite-type oxides as active catalyst for reduction of sulfur dioxide to elemental sulfur by carbon monoxide**. Catal. Today (1996) 28: 391-403.
- [12] Albert, L. A. **Curso básico de toxicología ambiental**. 1997. UTEHA. México.
- [13] Duval, C. **Inorganic termogravimetric analysis**. 1963. Elsevier Publishing Co. EEUUA.
- [14] Arii, T., Kishi, A., Ogawa, M., Sawada, Y. **Thermal decomposition of cerium(III) acetate hydrate by three dimensional thermal analysis**. Anal. Sci. (2001) 17: 875-880.
- [15] Czerwinski, F., Szpunar, J. A. **The nanocrystalline ceria sol-gel coating for high temperature applications**. J. Sol-Gel Sci. & Tech. (1997) 9: 103-114.
- [16] Solís, D., Gómez, A., Díaz, G. **Textural and redox properties of CeO₂ nanoparticles prepared by using a non-ionic surfactant**. Studies in Surf. Sci. and Catal. (2006) 162: 363-368.

- [17] Masui, T., Fujiwara, K., Machida, K., Adachi, G., Sakata, T., Mori, H. **Characterization of cerium(IV) oxide ultrafine particles prepared using reversed micelles.** Chem. Mater. (1997) 9: 2127-2204.
- [18] Lyons, M., Ryan, K., Morris, M. **Preparation of mesoporous ceria with enhanced thermal stability.** J. Mater. Chem. (2002) 12: 1207-1212.
- [19] Lundberg, M., Skårman, B., Cesar, F., Wallenberg, R. **Mesoporous thin films of high-surface-area crystalline cerium dioxide.** Microporous Mesoporous Mater. (2002) 54: 97-103.
- [20] Xiaoyuan, J., Living, L., Yingxu, Ch., Xiaoming, Z. **Effects of CuO/CeO₂ and CuO/ γ -Al₂O₃ catalysts on NO + CO reaction.** J. Mol. Catal. A: Chem. (2003) 197: 193-205.
- [21] Flouty, R., Abi-Aad, E., Siffert, S., Aboukais, A. **Formation of cerous sulphate phase upon interaction of SO₂ with ceria at room temperature. Thermal analysis, Raman and EPR study.** J. of Therm. Anal. Calorim. (2003) 73: 727-734.
- [22] Tschöpe, A., Birringer, R. **Oxyreduction studies on nanostructured cerium oxide.** Nanostruc. Mat. (1997) 9: 591-594.
- [23] Yi, K. **Ceria-zirconia oxide high temperature desulfurization sorbent.** PhD. Thesis. 2004. Louisiana State University. EEUUA.
- [24] Cao, G. **Nanostructures and nanomaterials. Synthesis, properties and applications.** Imperial College Press. 2004. Singapore.
- [25] Overbury, S. H., Mullins, D. R., Huntley, D. R., Kundakovic, Lj. **Chemisorption and reaction of sulfur dioxide with oxidized and reduced ceria surfaces.** J. Phys. Chem. B (1999) 103: 11308-11317.
- [26] Ferrizz, R. M., Gorte, R. J., Vohs, J. M. **TPD and XPS investigation of the interaction of SO₂ with model ceria catalysts.** Catal. Lett. (2002) 82(1-2): 123-129.
- [27] Shuk, P., Greenblatt, M. **Hydrothermal synthesis and properties of mixed conductors based on Ce_{1-x}Pr_xO_{1- δ} solid solutions.** Solid State Ionics (1999) 116(3-4): 217-223.
- [28] Wu, N., Shi, E., Zheng, Y., Li, W. **Effect of pH of medium on hydrothermal synthesis of nanocrystalline cerium(IV) oxide powder.** J. Am. Ceram. Soc. (2002) 85(10): 2462-2468.
- [29] Wang, A., D'Souza, N., Golden, T. D. **Electrosynthesis of nanocrystalline cerium oxide/layered silicate powders.** J. Mater. Chem. (2006) 16: 481-488.
- [30] Bumajdad, A., Zaki, M. I., Eastoe, J., Pasupulety, L. **Microemulsion-based synthesis of CeO₂ powders with high surface area and high-temperature stabilities.** Langmuir (2004) 20 (25): 11223-11233.
- [31] Sathyamurthy, S., Leonard, K. J., Dabestaniand, R. T., Paranthaman, M. P. **Reverse micellar synthesis of cerium oxide nanoparticles.** Nanotechnology (2005) 16: 1960-1964.

- [32] Yu, J. C., Zhang, L., Lin, J. **Direct sonochemical preparation of high-surface-area nanoporous ceria and ceria-zirconia solid solutions.** *J. Colloid Interface Sci.* (2003) 260: 240–243.
- [33] Qi, R., Zhu, Y., Cheng, G., Huang, Y. **Sonochemical synthesis of single-crystalline CeOHCO₃ rods and their thermal conversion to CeO₂ rods.** *Nanotechnology* (2005) 16: 2502–2506.
- [34] Wang, H., Zhu, J., Zhu, J. M., Liao, X. H., Xu, S., Ding, T., Chen, H. Y. **Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2002) 4: 3794–3799.
- [35] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J., Siemieniewska, T. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.** *Pure & Appl. Chem.* (1985) 57(4): 603-619.
- [36] Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., Unger, K. K. **Recommendations for the characterization of porous solids.** *Pure & Appl. Chem.* (1994) 66(8): 1739-1758.
- [37] Terribile, D., Trovarelli, A., Llorca, J., Leitenburg, C. Dolcetti, G. **The synthesis and characterization of mesoporous high-surface area ceria prepared using a hybrid organic/inorganic route.** *J. Catal.* (1998) 178: 299-308.
- [38] Shriver, R. L. **The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems.** *Chem. Rev.* (1965) 65: 177-198.
- [39] Terribile, D., Trovarelli, A., Leitenbug, C., Dolcetti, G., Llorca, J. **Unusual oxygen storage/redox behavior of high surface-area ceria prepared by surfactant-assisted route.** *Chem. Mater.* 9 (1999) 2676-2678.
- [40] Ulagappan, N. Battaram, N., Raju, V. N., Rao, N. R. **Preparation of lamellar and hexagonal forms of mesoporous silica and zirconia the neutral amine route: lamellar-hexagonal transformation in the solid state.** *Chem. Commun.* (1996) 2243-2244.
- [41] Tadros, F. **Surfactants.** 1984. Academic Press. EEUUA.
- [42] Marbán, G., Fuentes, A. B. **Highly active and selective CuO_x/CeO₂ catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide.** *Appl. Catal. B: Environ.* (2005) 57: 43-53.
- [43] Hu, Y., Dong, L., Wang, J., Ding, W., Chen, Y. **Activities of supported copper oxide catalysts in the NO + CO reaction at low temperatures.** *J. Mol. Catal. A: Chem.* (2000) 162: 307-316.
- [44] Martínez, A., Fernández, M., Gálvez, Coronado, J. M., Anderson, J. A., Conesa, J. C., Soria, J. Munuera, G. **Comparative study on redox properties and catalytic behavior for CO oxidation of CuO/CeO₂ and CuO/ZrCeO₄ catalysts.** *J. Catal.* (2000) 195: 207-216.
- [45] Abi, E., Bennani, A., Bonnelle, J. P., Aboukais, A. **Transition-metal ion dimmers formed in CeO₂: an EPR study.** *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* (1995) 91(1): 99-104.

- [46] Liu, W., Stephanopoulos, M. F. **Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition-metal fluorite composite catalysts.** *J. Catal.* (1996) 153: 304-316.
- [47] Shen, W. J., Ichihashi, Y., Matsumura, Y. **Methanol synthesis from carbon monoxide and hydrogen over ceria-supported over copper catalyst prepared by coprecipitation method.** *Catal. Lett.* (2002) 83(1-2): 33-35.
- [48] Zimmer, P., Tshöpe, A., Birringer, R. **Temperature programmed reaction spectroscopy of ceria and Cu/Ceria-supported oxide catalyst.** *J. Catal.* (2002) 205: 339-345.
- [49] Jung, C. R., Han, J., Nam, S. W., Lim, T. H., Hong, S. A., Lee, H. I. **Selective oxidation of CO over CuO-CeO₂ catalyst: effect of calcination temperature.** *Catal. Today* (2004) 93-95: 183-190.
- [50] Shan, W., Shen, W., Li, C. **Structural characteristics and redox behaviors of Ce_{1-x}Cu_xO_y solid solutions.** *Chem. Mater.* (2003) 15: 4761-4767.
- [51] Avgouropoulos, G., Ioannides, T. **Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method.** *Appl. Catal. A: Gen.* (2003) 244: 155-167.
- [52] Hočevar, S., Krašovec, U. O., Orel, B., Aricó, A. S., Kim, H. **CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO₂ catalysts.** *Appl. Catal. B: Environ.* (2000) 28: 113-125.
- [53] Dean, J. A. **Lange's Handbook of chemistry.** 15ava. edición. 1999. McGraw-Hill. EEUUA.
- [54] Hume-Rothery, W. **Researches on the nature, properties and conditions of formation of intermetallic compounds with special reference to certain compounds of tin.** *J. Inst. metals* (1926) 35: 295.
- [55] Askeland, D. R., Phulé, P. P. **Ciencia e ingeniería de los materiales.** 4a. edición. 2008. Cengage Learning. México.
- [56] Shannon, R. D. **Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.** *Acta Crystallogr.* (1976) A32, 751-767.
- [57] Lens, P. N. L. & Pol, L. H. **Environmental technologies to treat sulfur pollution. Principles and engineering.** 2000. IWA Publishing. Inglaterra.
- [58] Lowell, P. S., Schwitzgebel, K., Parsons, T. B., Sladek, K. J. **Selection of metal oxides for removing SO₂ from flue gas.** *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* (1971) 10(3): 384-390.
- [59] DeBerry, D. W., Sladek, K. J. **Rates of reaction of SO₂ with metal oxides.** *Can. J. Chem. Eng.* (1971) 49: 781-785.
- [60] Buelna, G. **Synthesis and properties of nanostructured sol-gel sorbents for simultaneous removal of sulfur dioxide and nitrogen oxides from fuel gas.** PhD Thesis. 2001. University of Cincinnati. EEUUA.

- [61] Little, A. D. **Direct catalytic reduction of sulfur dioxide to elemental sulfur.** Technical progress report. Report No. DOE/PC/95252-T4 (1995) Tufts University. Medford, MA. EEUUA.
- [62] Austin, G. T. **Manual de procesos químicos en la industria.** 1988. 5ª. edición. 1ª edición en español. McGraw-Hill. México, D. F. Tomos I, II y III.
- [63] Lowell, P. S., Schwitzgebel, K., Parsons, T. B., Sladek, K. J. **Selection of metal oxides for removing SO₂ from flue gas.** Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. (1971) 10(3): 384-390.
- [64] DeBerry, D. W., Sladek, K. J. **Rates of reaction of SO₂ with metal oxides.** Can. J. Chem. Eng. (1971) 49: 781-785.
- [65] Centi, G., Passarini, N., Perathoner, S., Riva, A. **Combined DeSO_x/DeNO_x reactions on a copper on alumina sorbent-catalyst. 1. Mechanism of SO₂ oxidation-adsorption.** Ind. Eng. Chem. Res. (1992) 31: 1947-1955.
- [66] Kent, S. A., Katzer, J. R., Manogue, W. H. **Infrared spectroscopic investigation of the adsorption and reactions of SO₂ on CuO.** Ind. Eng. Chem. Fund. (1977) 16(4): 433-452.
- [67] Pradier, C. M., Jacqueson, E., Dubot, P. **Interaction of sulfur dioxide on metallic and oxidized Cu(100) and Cu(110) surfaces investigated by infrared reflection absorption spectroscopy.** J. Phys. Chem. B (1999) 103: 5028-5034.
- [68] Waqif, M., Bazin, P., Saur, O., Lavalley, J. C., Blanchard, G., Touret, O. **Study of ceria sulfation.** Appl. Catal. B: Environ. (1997) 11: 193-205.
- [69] Waqif, M., Pieplu, A., Saur, O., Lavalley, J. C., Blanchard, G. **Use of CeO₂-Al₂O₃ as a SO₂ sorbent.** Solid State Ionics (1997) 95: 163-167.
- [70] Waqif, M., Mohammed, A., Bensitel, M., Bachelier, J., Saur, O., Lavalley, J. C. **Comparative study of SO₂ adsorption on metal oxides.** J. Chem. Soc. Faraday Trans. (1992) 88(19): 2931-2936.
- [71] Waqif, M., Saur, O., Lavalley, J. C., Perathoner, S., Centi, G. **Nature and mechanism of formation of sulfate species on copper/alumina sorbent catalyst for SO₂ removal.** J. Phys. Chem. (1991) 95: 4051-4058.
- [72] Akyurtlu, J. F., Akyurtlu, A. **Behavior of ceria-copper oxide sorbents under sulfation conditions.** Chem. Eng. Sci. (1999) 54: 2991-2997.
- [73] Bazin, P., Sauf, O., Lavalley, J. C., Blanchard, G., Visciglio, V., Touret, O. **Influence of platinum on ceria sulfation.** Appl. Catal. B: Environ. (1997) (13): 265-274.
- [74] Zhu, T., Dreher, A., Stephanopoulos, F. **Direct reduction of SO₂ to elemental sulfur by methane over ceria-based catalysts.** Appl. Catal. B: Environ. (1999) 21: 103-120.
- [75] Hedges, S. W., Yeh, J. T. **Kinetics of sulfur dioxide uptake on supported cerium oxide sorbents.** Environ. Prog. (1992) 11(2): 98-103.

- [76] Rodríguez, J. A., Jirsak, T., Freitag, A., Hanson, J. C., Larese, J. Z., Chaturvedi, S. **Interaction of SO₂ with CeO₂ and Cu/CeO₂ catalyst: Photoemission, XANES and TPD studies.** Catal. Lett. (1999) 62: 113-119.
- [77] Várhegyi, E. B., Gerblinger, J., Réti, F., Perczel, I. V., Meixner, H. **Study of the behaviour of CeO₂ in SO₂-containing environment.** Sens. Actuators B: Chem. (1995) 25(1-3): 631-635.
- [78] Peterson, E. J., Foltyn, E. M., Onstott, E. I. **Thermochemical splitting of sulfur dioxide with cerium(IV) oxide.** J. Am. Chem. Soc. (1983) 105: 1512-1573.
- [79] Siriwardane, R. V., Poston Jr., J. A., Fisher, E. P., Shen, M. S., Miltz, A. L. **Decomposition of the sulfates of copper, iron II, iron III, nickel, and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study.** Appl. Surf. Sci. (1999) 152: 219-236.
- [80] Twu, J., Chuang, Ch., Chang, K. I., Yang, Ch., Chen, K. H. **Raman spectroscopic studies on the sulfation of cerium oxide.** Appl. Catal. B: Environ. (1997) 12: 309-324.
- [81] Centi, G., Passarini, N., Perathoner, S., Riva, A. **Combined DeSO_x/DeNO_x reactions on a copper on alumina sorbent-catalyst. 2. Kinetics of the DeSO_x reaction.** Ind. Eng. Chem. Res. (1992) 31: 1956-1963.
- [82] Hoja de datos tecnológicos de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA, *United States- Environmental Protection Agency*, por sus siglas en inglés). Air Pollution Control Technology Fact Sheet. EPA-452/F-03-034. Página de Internet: <http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/ffdg.pdf>. Agosto, 2008.
- [83] Zhu, T., Kundakovic, L., Dreher, A., Stephanopoulos, M. F. **Redox chemistry over CeO₂-based catalysts: SO₂ reduction by CO or CH₄.** Catal. Today (1999) 50: 381-397.
- [84] Boaro, M., Leitenburg, C., Dolcetti, G., Trovarelli, A., Graziani, M. **Oxygen storage behavior of ceria-zirconia-based catalysts in the presence of SO₂.** Top. Catal. (2001) 16/17(1-4): 299-306.
- [85] Henrich, V. E., Cox, P. A. **The surface science of metal oxides.** Cambridge University Press. Inglaterra. 1994.
- [86] Kofstad, P. **Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides.** 1972. John Wiley & Sons. EEUUA.
- [87] Página de Internet de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Kiel, Alemania: http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/index.html. Agosto, 2009.
- [88] Sánchez, V., Fernández, E., Panizza, M., Resini, C., Gallardo, J. M., Busca, G. **Characterization of cubic ceria-zirconia powders by X-ray diffraction and vibrational and electronic spectroscopy.** Solid State Sci. (2003) 5: 1369-1376.
- [89] McBride, J. R., Hass, K. C., Poindexter, B. D., Weber, W. H. **RAMAN and X-ray studies of Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd and Tb.** J. Appl. Phys. 76 (1994) 2435-2441.

- [90] Spanier, J. E., Robinson, R. D., Zhang, F., Chan, S. W., Herman, I. P. **Size dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering.** Phys. Rev. B 64 (2001) 245407-245414.
- [91] Dohcevic, Z. D., Scepanovic, M. J., Grujic, M. U., Popovic, Z. V., Boskovic, S. B., Matovic, B. M., Zinkevich, M. V., Aldinger, F. **The size and strain effects on the Raman spectra of Ce_{1-x}Nd_xO_{2-δ} (0 ≤ x ≤ 0.25) nanopowders.** Solid State Commun. (2006): 1-4.
- [92] Weber, W. H., Hass, K. C., McBride, J. R. **Raman study of CeO₂: Second order scattering, lattice dynamics and particle-size effects.** Phys. Rev. B (1993) 48(1): 178-185.
- [93] Kosacki, I., Suzuki, T., Anderson, H. U., Colomban, P. **Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO₂ thin films.** Solid State Ionics (2002) 149: 99-105.
- [94] Zhang, F. G. Chan, S. W., Spanier, J. E., Apak, E., Jin, Q., Robinson, R. D., Herman, I. P. **Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis.** Appl. Phys. Lett. (2002) 80(1): 127-129.
- [95] Dutta, P., Pal, S., Seehra, M. S. **Concentration of Ce³⁺ and oxygen vacancies in cerium oxide nanoparticles.** Chem. Mater. (2006) 18: 5144-5146.
- [96] Wu, L., Wiesmann, H. J., Moodenbaugh, A. R., Klie, R. F., Zhu, Y., Welch, D. O., Suenaga, M. **Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size.** Phys. Rev. B (2004) 69: 125415-125423.
- [97] Zhang, F., Jin, Q., Chan, s. W. **Ceria nanoparticles: Size, size distribution and shape.** J. Appl. Phys. (2004) 95(8): 4319-4326.
- [98] Mai, H., Mengfei, L., Ping, F. **Characterization of CuO species and thermal solid-solid interactions in CuO/CeO₂-Al₂O₃ catalyst by in-situ XRD, Raman spectroscopy and TPR.** J. Rare Earths (2006) 24: 188-192.
- [99] Tsunekawa, S., Ito, S., Kawazoe, Y. **Surface structures of cerium oxide nanocrystalline particles from the size dependence of the lattice parameters.** Appl. Phys. Lett. (2004) 85: 3845 -3847.
- [100] Campbell, Ch. T., Peden, Ch. H. F. **Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces.** Science (2005) 309(5735): 713-714.
- [101] Esch, F., Fabris, S. Zhou, L., Montini, T., Africh, C., Fornasiero, P., Comelli, G., Rosei, R. **Electron localization determines defect formation on ceria substrates.** Science (2005) 309(5735): 752-755.
- [102] Nolan, M., Fearon, J. E., Watson, G. W. **Oxygen vacancy formation and migration in ceria.** Solid State Ionics (2006) 177: 3069-3074.
- [103] Rahaman, M. N. **Ceramic processing and sintering.** 2003. 2a. Edición. Marcel Dekker. New York, EEUUA. Pp. 431-433.
- [104] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS). Inorganic Materials. 1984. **Ficha PDF (Powder Diffraction File) para el Ce₂O₃ #23-1048.**

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

3.1. Introducción

En el presente capítulo se mencionan los protocolos de preparación de óxidos adsorbentes basados en dióxido de cerio (referidos como CeO_2) y en óxido de cobre-dióxido de cerio (referidos como Cu-Ce-O). Dichos óxidos fueron preparados utilizando tensoactivos tomando como base una ruta de síntesis orgánica/inorgánica reportada por Lyons *et al.* [1] y modificada en este trabajo para incluir el cobre en el CeO_2 . Para evaluar el desempeño de estos óxidos en la adsorción del SO_2 , como muestra de referencia se preparó CuO soportado en CeO_2 (referidos como CuO/CeO_2), preparados por impregnación clásica a partir de CeO_2 comercial (Aldrich) o bien, CeO_2 preparado por tensoactivos y calcinado a alta temperatura ($700\text{ }^\circ\text{C}$). Se emplearon estas muestras de referencia, ya que comercialmente no existe CuO/CeO_2 para desulfurar gases de combustión. En su lugar, existe sólo CuO soportado en γ -alúmina (Al_2O_3) para este tipo de proceso, el cual se prepara industrialmente por la técnica de impregnación clásica [2-4].

Los óxidos preparados se caracterizaron utilizando las siguientes técnicas: EAA, XRD, TGA, adsorción física de nitrógeno (área específica BET), TEM, TPR, y espectroscopías DRIFT y Raman. Para evaluar la capacidad de adsorción de SO_2 en los óxidos preparados, se usó la técnica de TGA empleando la configuración del horno del equipo como una aproximación a un reactor químico diferencial. Los resultados obtenidos se incluyen en el Capítulo 4.

3.2. Preparación de óxidos adsorbentes basados en CeO_2 .

3.2.1. Preparación de CeO_2 utilizando plantillas orgánicas.

De acuerdo a Lyons *et al.* [1], a partir de un esquema como el mostrado en la Fig. 3.1, se obtiene CeO_2 mesoporoso de alta área específica a partir de una ruta de síntesis basada en la formación de una plantilla orgánica, conformada por una estructura micelar de un tensoactivo neutro (hexadecilamina, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$), mientras que alrededor de dicha estructura se solvata el precursor inorgánico del dióxido de cerio (acetato de cerio (III), $\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_3$), como se observa de manera esquemática en la Fig. 2.3). Posteriormente, la plantilla orgánica es eliminada mediante tratamientos térmicos para obtener finalmente una estructura sólida mesoporosa [1, 5, 6].

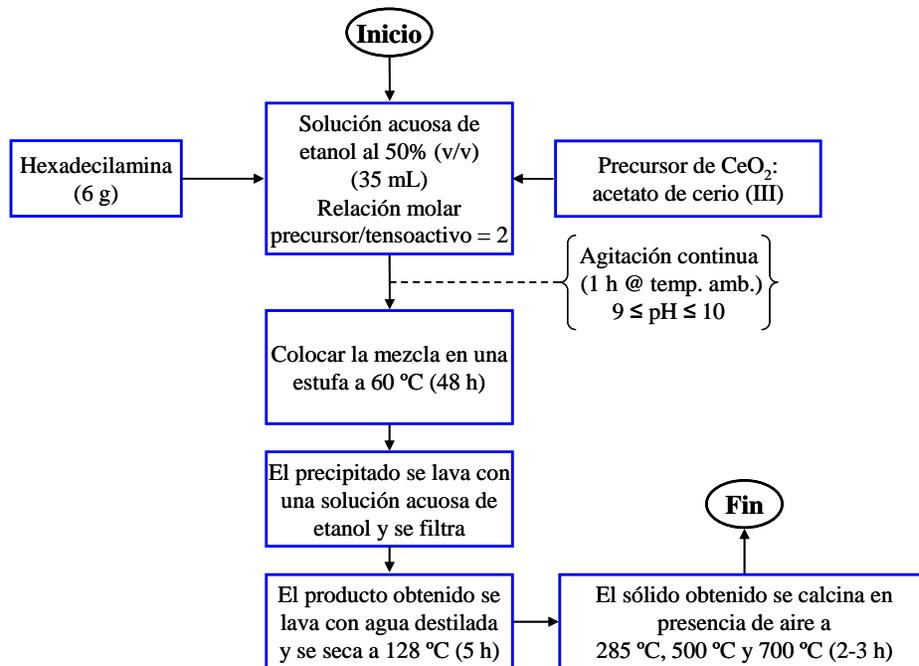


Fig. 3.1. Secuencia de preparación de CeO_2 mesoporoso ordenado [1].

Utilizando este esquema como referencia, en el presente trabajo se preparó CeO_2 de la manera siguiente: En 35 mL de una disolución de etanol-agua al 50% se agregaron 6.0 g de hexadecilamina (Aldrich) y 15.8 g de acetato de cerio (III) hidratado (Aldrich), ajustando el pH de la disolución a un valor de 9-10, agregando por goteo hidróxido de amonio, NH_4OH (Sigma-Aldrich). La mezcla se mantiene en agitación por 1 h a temperatura ambiente hasta la

formación de un gel color violáceo. Posteriormente, el gel obtenido se introdujo en una estufa a 60°C por 48h en donde se evapora la mayor parte del solvente. El producto obtenido se lava con la disolución acuosa de etanol y luego con agua destilada y se filtra. El sólido obtenido se precalcina a 128°C por 5h en una estufa. Lyons et al [1] mencionan una temperatura de precalcinado de 150 °C por 5 h. El protocolo no se llevó a cabo de esta manera, ya que pruebas previas empleando esta temperatura permitía obtener un sólido carbonizado. Como paso final, el sólido obtenido del precalcinado a 128 °C se calcina lentamente en un horno tubular (5 °C/min y una rampa intermedia de 10 °C/min), hasta una temperatura final de 285 °C, 500 °C y 700 °C por un periodo de 2 a 3 h, usando un flujo rápido de aire extraseco (INFRA). De esta manera, se obtuvieron 3 muestras de CeO₂ calcinado a cada temperatura, etiquetadas en el presente trabajo como Ce285, Ce500 y Ce700, respectivamente. La temperatura mínima de calcinación fue determinada por TGA. El polvo obtenido finalmente tiene una coloración amarillo pálido, el cual corresponde al CeO₂ [6, 7]. Las etiquetas y características de los óxidos sintetizados se muestran en la Tabla 4.1 del Capítulo 4.

3.2.2. Preparación de Cu-Ce-O utilizando plantillas orgánicas.

Para incluir el óxido de cobre en el CeO₂ en la ruta de síntesis por plantillas orgánicas, se modificó el protocolo descrito en la Fig. 3.1 agregando el precursor del óxido de cobre (nitrato de cobre (II) trihidratado o acetato de cobre (II) monohidratado) durante la preparación, manteniendo un pH alto (9-10) agregando NH₄OH por goteo. El protocolo modificado se observa en la Fig. 3.2.

Una vez formado el gel violáceo en la etapa final de preparación de CeO₂, como se describe en la sección anterior, en este punto se agrega el precursor del óxido de cobre en cantidades suficientes a la concentración deseada de cobre (1% y 4% en peso), y se mantiene en agitación a temperatura ambiente por 10 minutos adicionales. Una vez incluido y mezclado homogéneamente el precursor del óxido de cobre, la coloración del gel se torna a un color azul intenso, lo cual es un indicio de la presencia de Cu²⁺ coordinado con el ion amonio (NH₄)⁺. El producto obtenido se mantiene en una estufa a 60 °C por 48 h, se precalcina a 128 °C por 5 h y finalmente se calcina lentamente (5 °C/min y una rampa intermedia de 10 °C/min) en flujo

rápido de aire extraseco a 285 °C, 500 °C y 700 °C por 2 a 3 horas. La temperatura mínima de calcinación de los óxidos Cu-Ce-O fue determinada por TGA.

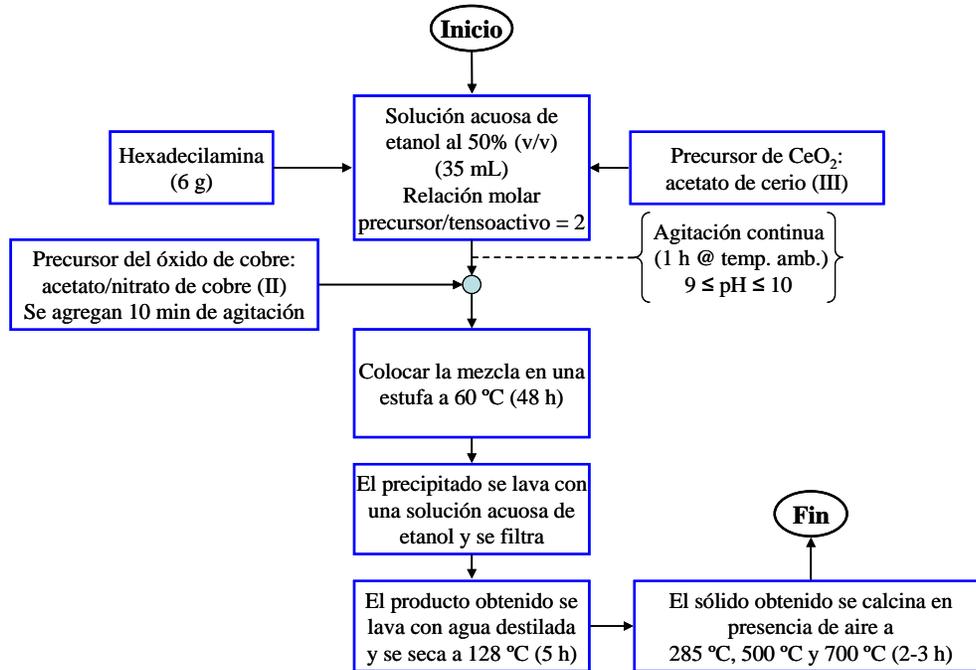


Fig. 3.2. Protocolo de preparación modificado para los óxidos Cu-Ce-O [8, 9].

Con las características anteriores, se obtuvieron muestras de Cu-Ce-O con 1% y 4% en peso de cobre, empleando nitrato o acetato de cobre (II) como precursor del cobre, calcinadas a 285 °C, 500 °C y 700 °C por cada concentración de cobre y tipo de precursor, lo que equivale a obtener $2 \times 2 \times 3 = 12$ muestras de óxidos Cu-Ce-O. En todos los casos, el polvo resultante tiene una coloración verde olivo.

3.2.3. Preparación de CuO/CeO₂ (impregnados)

La preparación de los óxidos de CuO soportados en CeO₂ se llevó a cabo mediante el método de impregnación clásica, usando como soporte CeO₂ comercial (Aldrich) y aquellos preparados por tensoactivos (sección 3.2.1) y calcinado a 700 °C. Para ello, una disolución acuosa de nitrato de cobre (II) (Fluka) a la concentración deseada, se vierte en el soporte de CeO₂. El exceso de solvente en la mezcla resultante se evapora con agitación continua hasta

obtener una masa de coloración amarillo-verdosa. El producto resultante se deja secar en una estufa a 90 °C por 12 h y finalmente se calcina en horno a 350°C por 3h. El polvo resultante tiene una coloración verde olivo.

3.3. Caracterización de los óxidos adsorbentes preparados.

3.3.1. Espectrometría por Absorción Atómica.

Se empleó la técnica EAA para determinar la concentración de cobre en los óxidos Cu-Ce-O preparados por plantillas orgánicas, y en los óxidos CuO/CeO₂ preparados por impregnación. Para ello, se pesó 0.1 g de una muestra del polvo a analizar y se le agregaron 25 mL de agua destilada y 10 mL de ácido clorhídrico puro. La mezcla se calentó hasta que la muestra sólida se disolvió por completo. La disolución resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se vació a un matraz volumétrico de 100 mL, aforando al volumen del matraz con agua destilada. Ésta solución acuosa se emplea para la lectura del contenido de cobre en la muestra inicial empleando el espectrómetro de absorción atómica, previa elaboración de una curva de calibración para la concentración de cobre esperada, empleando soluciones patrón certificadas. Se usó un espectrómetro de absorción atómica de la marca VARIAN modelo Spectra A FS 220.

3.3.2. Análisis termogravimétrico.

Con la finalidad de conocer la temperatura de eliminación de la plantilla orgánica (hexadecilamina) y la temperatura mínima de calcinación de los óxidos preparados por tensoactivos, se realizó un análisis térmico a muestras de estos óxidos mediante TGA, empleando una termobalanza de la marca TA Instruments modelo 2050. Cada prueba experimental consistió en evaluar la variación del peso con respecto a la temperatura del horno en flujo de aire (87 mL/min), pesando aproximadamente 20 mg de muestra y calentando desde temperatura ambiente hasta 850 °C, usando una rapidez de calentamiento de 10 °C/min. El aire empleado fue grado UAP suministrado por PRAXAIR.

3.3.3. Adsorción física de nitrógeno.

Para estimar el área específica, así como la distribución del diámetro de poro en los óxidos preparados por tensoactivos, se emplearon respectivamente el modelo BET y el método Barret-Joyner-Halenda ó método BJH a partir de la adsorción física de nitrógeno, usando un equipo de la marca Quantachrome. Previo al análisis, la muestra fue tratada a 200 °C por 2 h en una atmósfera de argón.

3.3.4. Difracción de rayos X.

Para identificar las fases cristalinas presentes en los óxidos preparados, así como para estimar algunos parámetros estructurales relacionados con dichas fases, como es el tamaño de cristal, se empleó la técnica de XRD por el método de polvos, usando un difractómetro Bruker D-8 en configuración $2\theta/\theta$.

En esta técnica las muestras no fueron tratadas previamente, como tamizado o trituración. Los patrones de difracción (difractogramas) fueron adquiridos empleando un paso de $0.05^\circ=2\theta$ a temperatura ambiente. En la región donde las líneas de difracción de la fase de óxido de cobre (II) son más intensas, es decir, entre 30 y $40^\circ=2\theta$ [10], se operó el difractómetro con un tamaño de paso de $0.02^\circ=2\theta$, con la finalidad de refinar el patrón de difracción e identificación de dicha fase en los óxidos preparados.

Para estimar el parámetro de celda y el tamaño de cristal de los óxidos analizados, los patrones de difracción fueron modelados (refinados) empleando el método de Rietveld. Para ello, se obtuvieron los respectivos patrones de difracción con un paso de $0.02^\circ=2\theta$, desde 20 hasta $110^\circ=2\theta$. Estos datos fueron alimentados al programa de cómputo *Fullprof* para *MS-Windows*[®]. El tamaño de cristal promedio (L) fue estimado a partir de la ecuación de Scherrer [11]:

$$L = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

Donde λ es la longitud de onda (en angstroms) del tipo de radiación electromagnética empleada en el difractómetro ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ para la línea $\text{CuK}\alpha_1$ del cobre como fuente de emisión de rayos X), β es el ancho medio del pico de difracción (en radianes), y θ es el ángulo de Bragg (en radianes).

Con la finalidad de estimar el tamaño de cristal con la ecuación 3.1, a partir de los resultados obtenidos de refinamiento Rietveld empleando el programa *Fullprof*, se elaboró un programa (TProm.exe), el cual fue codificado y compilado en lenguaje FORTRAN 90, cuyo código se incluye en el Anexo 1 de la presente tesis. El programa TProm.exe fue validado con cálculos manuales aplicando la ecuación 3.1 y con cálculos reportados en la literatura.

3.3.5. Microscopía electrónica de transmisión.

Con el propósito de observar la estructura de los óxidos preparados por tensoactivos, se analizaron muestras antes y después de su calcinación utilizando TEM. Los microscopios electrónicos empleados fueron JEOL FEG 2010 FASTEM y JEOL 4000 EX.

Para observar una muestra por TEM, esta se preparó de acuerdo al método de la gota: en un mortero de ágata se tritura una pequeña cantidad de muestra (~5 mg). El polvo obtenido se coloca en un vial de 5 mL y se agregan ~3 mL de isopropanol ($\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{CH}_3$). La mezcla resultante se deja en reposo por unos minutos, de manera que el polvo no disperso se deposita en el fondo del recipiente. Posteriormente, con una pipeta Pasteur se toma una cantidad del líquido contenido en el vial y se coloca una gota en una rejilla de cobre recubierta con una película de carbón. La gota depositada en dicha rejilla se deja evaporar a temperatura ambiente y posteriormente se introduce al portamuestras del microscopio electrónico para su observación.

3.3.6. Reducción térmica programada.

Se empleó la técnica TPR para los óxidos Cu-Ce-O y CuO/CeO₂, la cual se llevó a cabo en un equipo multitareas RIG-100 de *ISRI*. Con esta técnica de análisis se pretende evaluar la interacción entre las especies reducibles presentes en estos óxidos.

El protocolo para el análisis TPR consistió en lo siguiente: Se coloca una muestra en polvo en un tubo de cuarzo de 0.5 cm de diámetro interior y 30 cm de largo, el cual se aproxima a un reactor químico diferencial. Dicha muestra se deposita en una “esponja” de cuarzo localizada en la parte media del tubo, agregando además un filtro de fibra de cuarzo para evitar que parte del polvo se transfiera a la línea del analizador de conductividad eléctrica del equipo RIG. Para eliminar la humedad y otras especies adsorbidas en la muestra, se hace pasar un flujo de gas helio a 100 °C por 1 h. Posteriormente, se efectúa la reducción térmica de la muestra haciendo pasar un flujo gaseoso de 5% v/v H₂/He a 30 mL/min y calentando a una rapidez ($\Delta T/\Delta t$) de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada.

Como subproducto del proceso de reducción se desprende vapor de agua, misma que se atrapa colocando un lecho de sílica gel a la salida del reactor del equipo RIG-100. El área de un pico TPR es equivalente a la cantidad de moles de hidrógeno consumidas (n_{H_2}) con respecto a las moles de cobre presentes en la muestra (n_{Cu}). En la Fig. 3.3 se muestra el perfil TPR de CuO (Alfa Aesar) y el respectivo factor de calibración $\varepsilon = 9.6159 \times 10^{-10}$ moles H₂/U. A., donde U. A. son unidades de área (señal TCD-Temperatura, °C). TCD significa detector de conductividad térmica, por sus siglas en inglés.

Para asegurar una buena resolución de los perfiles TPR (termogramas) de las muestras analizadas, se ajustaron los parámetros experimentales de manera que se cumpla la condición de Malet-Caballero [12]:

$$P_{MC} = \left(\frac{S_0}{FC_0} \right) \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (3.2)$$

Donde P_{MC} es el parámetro de Malet-Caballero en grados Kelvin, $\Delta T/\Delta t$ es la rapidez de calentamiento (K/min), S_0 la cantidad inicial de especies reducibles (μmol), F es la rapidez del

flujo gaseoso (mL/min) y por último, C_0 es la concentración de hidrógeno en la entrada del reactor ($\mu\text{mol}/\text{cm}^3$). La ecuación de Malet-Caballero es un parámetro de sensibilidad que se obtiene a partir del modelo matemático que representa la reducción térmica de un óxido reducible con hidrógeno [12, 13].

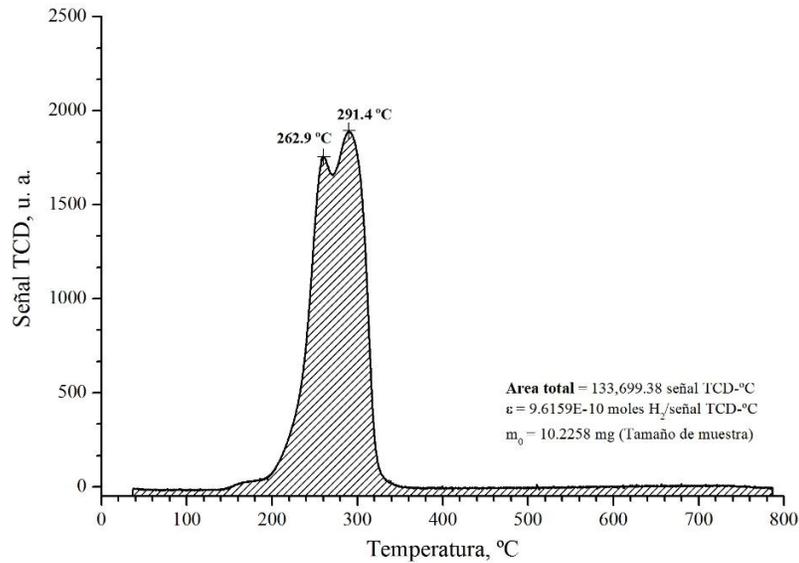


Fig. 3.3. Perfil TPR de CuO-Alfa Aesar. Gas: 5% (v/v) H₂/He, $\Delta T/\Delta t = 10$ °C/min.

La ecuación 3.2 establece que para lograr una buena resolución en los perfiles TPR se debe cumplir valores de $P_{MC} \leq 20$ [9]. Un valor alto de P implica pérdida de información experimental, sugiriendo que dicha pérdida se debe a deficiencias en la transferencia de calor a través de la muestra [9]. En el caso del presente trabajo, los experimentos TPR tuvieron los siguientes valores del parámetro de Malet-Caballero:

Parámetro	Máxima carga de cobre (4.4% en peso)	Mínima carga de cobre (0.5% en peso)	Observaciones
β (K/min)	10	10	----
S_0 (μmol)	34.62	3.93	Tamaño promedio de muestra de 50 mg
F (cm^3/min)	30	30	----
C_0 ($\mu\text{mol}/\text{cm}^3$)	2.232	2.232	Equivalente a 5% v/v H ₂ /He.
P_{MC} (K)	5.17	0.59	

3.3.7. Espectroscopía FTIR por reflectancia difusa.

Para identificar las especies de cobre presentes en la superficie de los óxidos Cu-Ce-O preparados por tensoactivos, se realizaron experimentos DRIFT empleando monóxido de carbono (CO) y óxido nítrico (NO) como moléculas sonda. Todos los experimentos fueron realizados en un espectrómetro marca Nicolet modelo Nexus 470, el cual está equipado una celda DRIFT con camisa de enfriamiento y su respectiva esfera de integración.

La celda DRIFT consiste de dos componentes principales: un cilindro cerámico con calentamiento térmico mediante una resistencia eléctrica, y también de una cápsula de acero inoxidable con 2 ventanas de selenuro de zinc (ZnSe), por donde incide el haz infrarrojo en la muestra colocada en el cilindro cerámico. En dicho cilindro se coloca un lecho de bromuro de potasio, KBr, y en su superficie se deposita la muestra en polvo previamente triturada en un mortero de ágata. Una cápsula de acero inoxidable cubre la muestra y la sella para lograr con ello una atmósfera controlada, además de que dicha cápsula funciona también como esfera de integración. Esta cápsula posee además una camisa de enfriamiento para controlar la temperatura de la muestra. La celda DRIFT se colocada dentro de otra esfera de integración que enfoca el haz infrarrojo en la muestra.

El protocolo experimental de las pruebas DRIFT fue el siguiente: En un mortero de ágata se tritura una cierta cantidad de KBr y por separado, también se tritura una cierta cantidad de muestra (~10 mg). El KBr obtenido se coloca en el cilindro cerámico hasta cubrir casi todo su volumen. Por encima de esta superficie, se coloca la muestra en polvo hasta cubrir totalmente la superficie del cilindro. Posteriormente, se coloca la cápsula de acero de la celda DRIFT y se sella la cámara apretando los tornillos de la celda. Para eliminar la humedad y otras especies adsorbidas en la muestra, se hace pasar un flujo de gas argón (60 mL/min) a través de la celda DRIFT, manteniendo su temperatura a 200 °C por 1 h. Finalmente, se deja enfriar la celda hasta temperatura ambiente y se captura un espectro FTIR de la muestra antes de iniciar el experimento.

En el caso de los estudios DRIFT con CO como molécula sonda en los óxidos de Cu-Ce-O, se empleó una mezcla gaseosa de 10% (v/v) CO balance helio (10% CO/He), y para la adsorción

de NO se empleó una mezcla gaseosa de 5% (v/v) NO balance helio (5% NO/He). Todas las mezclas gaseosas fueron suministradas y certificadas por la empresa INFRA. En todos los experimentos se mantuvo un flujo de 30 mL/min por 5-15 minutos del gas sonda en la celda DRIFT, y posteriormente se purga la línea con gas argón a 60 mL/min por 5-10 minutos, antes de iniciar el siguiente experimento con otro gas sonda u otra temperatura de la celda DRIFT. El espectro FTIR es obtenido a partir de concluir el tiempo de purga y manteniendo el mismo flujo de gas inerte en la celda.

Aplicando la técnica DRIFT para los óxidos preparados por tensoactivos, se hicieron 4 tipos de experimentos:

1. Adsorción de CO en una muestra de CeO₂ preparado por tensoactivos y calcinado a 500 °C (2h). La muestra inicialmente se mantuvo en la celda DRIFT a 400 °C por 30 minutos en flujo de aire extraseco y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se registró el espectro FTIR en flujo de argón. Posteriormente, se hace pasar en la celda DRIFT un flujo de 10% CO/He por 15 min., y finalmente se purgó la celda con argón y se procedió a registrar el espectro DRIFT a 1 min.
2. Adsorción de CO en una muestra de Cu-Ce-O preparado por tensoactivos con una carga de cobre de 4% en peso usando nitrato de cobre, calcinado a 500 °C (2h) (CuCe500N04). La muestra se trató en la celda DRIFT a 200 °C por 30 min en flujo de aire extraseco; se dejó enfriar la muestra a temperatura ambiente (25 °C) y se registró el espectro DRIFT en flujo de argón. Posteriormente se hizo pasar en la celda DRIFT un flujo de 10% CO/He por 15 min., se purgó la línea con argón por 10 min. y se registró el espectro DRIFT a 50 °C y 100 °C manteniendo el flujo de argón en la celda
3. Adsorción de CO y NO en una muestra de Cu-Ce-O preparado por tensoactivos con una carga de cobre de 4% en peso usando nitrato de cobre, calcinado a 700 °C (2h) (CuCe700N04). La muestra se trató en la celda DRIFT a 200 °C por 30 min en flujo de aire extraseco; se dejó enfriar la muestra a temperatura ambiente (25 °C) y se registró el espectro DRIFT en flujo de argón. Posteriormente se hizo pasar en la celda DRIFT

un flujo de 10% CO/He por 15 min., se purgó la línea con argón por 5 min. y se registró el espectro DRIFT manteniendo el flujo de argón en la celda y a temperatura ambiente. Finalmente, se hizo pasar en la celda DRIFT un flujo de 5% NO/He por 15 min., se purgó la línea con argón por 5 min. y se registró el espectro FTIR manteniendo el flujo de argón en la celda y a temperatura ambiente.

4. Adsorción de NO y CO en una muestra de Cu-Ce-O preparado por tensoactivos con una carga de cobre de 4% en peso usando nitrato de cobre, calcinado a 700 °C (2h) (CuCe700N04). La muestra se trató en la celda DRIFT a 200 °C por 30 min. en flujo de aire extraseco; se dejó enfriar la muestra a temperatura ambiente (25 °C) y se registró el espectro DRIFT en flujo de argón. Como un primer paso se hizo pasar en la celda DRIFT un flujo de 5% NO/He por 15 min., se purgó la línea con argón por 10 min. y se registró el espectro DRIFT manteniendo el flujo de argón en la celda y a temperatura ambiente. Como segundo paso se hizo pasar en la celda DRIFT un flujo de 10% CO/He por 15 min., se purgó la línea con argón por 10 min. y se registró el espectro DRIFT manteniendo el flujo de argón en la celda y a temperatura ambiente. Finalmente, se hizo pasar en la celda un flujo de 10% CO/He y 5% NO/He por 15 min., se purgó la línea con argón por 10 min. y se registró el espectro DRIFT manteniendo el flujo de argón en la celda y a temperatura ambiente.

Empleando la técnica DRIFT se analizaron muestras de CeO₂ y Cu-Ce-O que fueron previamente expuestas isotérmicamente a 500 °C y empleando una mezcla gaseosa certificada de 3600 ppm_v SO₂/N₂. Una vez transcurrida 1 h del proceso de reacción, la muestra fue enfriada en atmósfera de nitrógeno hasta temperatura ambiente, obteniéndose el espectro DRIFT en estas condiciones.

3.3.8. Espectroscopía Raman

La evaluación indirecta del contenido de vacancias de oxígeno en los óxidos preparados por tensoactivos, se llevó a cabo mediante espectroscopía Raman. Para ello, se analizaron muestras de CeO₂ y Cu-Ce-O empleando un espectrómetro Nicolet modelo Almega XR de

Thermo Electron. Los estudios por esta técnica espectroscópica fueron llevados a cabo a temperatura ambiente y sin tratamiento previo de la muestra, ya que las bandas Raman del agua y dióxido de carbono, principalmente, son muy débiles, de manera que no interfieren en el registro de un espectro Raman bajo estas condiciones y para la aplicación en particular [14, 15]. Además, la formación de vacancias de oxígeno y la adsorción y difusión de oxígeno atmosférico en la muestra se considera en equilibrio a condiciones estándar. Cada muestra analizada se le hizo un barrido longitudinal de hasta 20 espectros, adquiriendo un espectro Raman cada 0.5 cm de longitud del polvo esparcido en el portamuestras del espectrómetro. Este portamuestras de vidrio posee una pantalla de aluminio en donde se refleja el haz láser, con la finalidad de mejorar la calidad (intensidad y amplitud) del espectro. El punto de incidencia del láser en la muestra se enfoca a través del microscopio del espectrómetro, empleando un objetivo 10X (equivalente a una cobertura de $\sim 5\mu^2$), una apertura de 25 μm pinhole y una intensidad del láser de 532 nm.

3.3.9. Adsorción de dióxido de azufre (SO₂) seguida por termogravimetría.

La termogravimetría es una técnica analítica que permite estudiar la descomposición térmica de un material, a través del registro de su cambio de peso con respecto a la temperatura. Esta se basa en la medición de los cambios de peso del material de estudio con respecto a la temperatura. El equipo de TGA consiste básicamente en un horno (vertical u horizontal) revestido con un elemento de calentamiento eléctrico (resistencia Ni-Cr), en donde se introduce la muestra. Un termopar (Platinel II) situado lo más próximo a la muestra registra su temperatura. Un brazo que mantiene a la muestra en una posición inicial, es equilibrado con un contrapeso situado en el otro extremo del brazo y controlados por una bobina y un transductor de posición, los cuales registran y modifican los cambios de posición del brazo a su posición inicial. Dichos cambios son proporcionales a la pérdida o ganancia de peso en la muestra. La información es enviada a una computadora y registrada en un archivo digital. De acuerdo con las características del equipo TGA, se empleó este sistema como un reactor químico para estudiar el proceso de adsorción de SO₂ en los óxidos preparados. El equipo empleado en las pruebas experimentales fue de la marca TA Instruments modelo 2050.

El protocolo de los experimentos de adsorción de SO₂ en los óxidos preparados fue el siguiente: Antes del experimento, se ajusta el flujo de gas y el peso cero (tara) del portamuestras de platino de la termobalanza del equipo TGA. En una balanza analítica se pesan 20 mg de muestra y se coloca en el portamuestras que se introduce al horno del equipo. El equipo se programa para una rapidez de calentamiento de 20 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 850 °C. Para eliminar impurezas gaseosas adsorbidas en los óxidos preparados, todas las muestras tuvieron un tratamiento previo en el mismo equipo TGA, en flujo de nitrógeno extraseco por 1 h a 200 °C y posteriormente se enfría el horno hasta temperatura ambiente. Al llegar a dicha temperatura, se cambia el flujo de nitrógeno por el flujo de gas SO₂ mediante un controlador electrónico automático. El flujo de gas en el equipo TGA fue el máximo de operación y que corresponde a 97 mL/min a condiciones normales.

En todos los experimentos de adsorción de SO₂ se empleó una mezcla gaseosa certificada (PRAXAIR) de 3600 ppm_v SO₂/N₂. Esta concentración es típica en los gases generados durante la combustión de combustóleo en las Centrales termoeléctricas mexicanas. Por otro lado, para eliminar la posible contribución del portamuestras de platino en el proceso de adsorción del SO₂ en los óxidos preparados, se realizaron pruebas adicionales en el equipo TGA, haciendo fluir la mezcla de SO₂ en el horno y colocando sólo el portamuestras, manteniendo las mismas condiciones experimentales. El termograma obtenido no registró ningún cambio de peso en el portamuestras. De aquí se deduce que el portamuestras del equipo TGA no tiene influencia alguna en los experimentos de adsorción de SO₂.

3.4. REFERENCIAS

- [1] Lyons, M., Ryan, K., Morris, M. **Preparation of mesoporous ceria with enhanced thermal stability.** *J. Mater. Chem.* (2002) 12: 1207-1212.
- [2] Srivastava, R. K. **Controlling SO₂ emissions: A review of technologies.** EPA/600/R-00/093. Nov., 2000.
- [3] Centi, G., Passarini, N., Perathoner, S., Riva, A. **Combined DeSO_x/DeNO_x reactions on a copper on alumina sorbent-catalyst. 2. Kinetics of the DeSO_x reaction.** *Ind. Eng. Chem. Res.* (1992) 31: 1956-1963.
- [4] Jia, Z. H., Liu, Z. Y., Zhao, Y. H. **Kinetics of SO₂ removal from flue gas on CuO/Al₂O₃ sorbent catalyst.** *Chem. Eng. Technol.* (2007) 30(9): 1221-1227.
- [5] Soler, G. J. de A. A., Sánchez, C., Lebeau, B., Patarin, J. **Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures.** *Chem. Rev.* (2002) 102: 4093-4138.
- [6] Terribile, D., Trovarelli, A., Llorca, J., Leitenburg, C. Dolcetti, G. **The synthesis and characterization of mesoporous high-surface area ceria prepared using a hybrid organic/inorganic route.** *J. Catal.* (1998) 178: 299-308.
- [7] Dean, J. A. **Lange's Handbook of chemistry.** 1999. 15ava. edición. McGraw-Hill. EEUUA.
- [8] Rodas, A., Gómez, A., Arenas, J., Díaz, G. **Preparation and characterization of a CuO/CeO₂ sorbent-catalyst applied to DeSO_x reaction.** XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis (SICAT05) Mérida, Yucatán, México. 5-11 Sept. 2005
- [9] Rodas, A., Gómez, A., Arenas, J., Díaz, G. **Catalytic properties of a CuO–CeO₂ sorbent-catalyst for de-SO_x reaction.** *Catal. Today* 107–108 (2005): 168–174.
- [10] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS). *Inorganic Materials.* 1984. Ficha PDF (Powder Diffraction File) para el CuO #48-1548.
- [11] Wachs, I. E. **Characterization of catalytic materials.** 1992. Butterworth-Heinemann. EEUUA, p. 153.
- [12] Malet, P., Caballero, A. **The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments.** *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (1988) 84(7): 2369–2375.
- [13] Jones, A., McNicol, B. **Temperature-programmed reduction for solid materials characterization.** 1986. Marcel Dekker, Inc. EEUUA. Pp. 15-60.
- [14] Requeña, A., Zúñiga, J. **Espectroscopía.** 2005. Pearson Prentice Hall. España. P. 263.
- [15] Banwell, C. N. **Fundamentals of molecular spectroscopy.** 1966. McGraw-Hill. P. 126. Inglaterra.

ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. Introducción

Los óxidos adsorbentes preparados se caracterizaron por TGA, XRD, adsorción física de nitrógeno (área específica y distribución de tamaño de poros), TEM, TPR, DRIFT y espectroscopía Raman. Para evaluar la capacidad de adsorción de SO_2 en CeO_2 y en el óxido de cobre-óxido de cerio (Cu-Ce-O) preparados por plantillas orgánicas (tensoactivos), así como el CeO_2 comercial de Aldrich (CeAL) y Alfa Aesar (CeAA), y CuO soportado en CeO_2 preparado por impregnación clásica (CuO/CeO_2), se usó la técnica de TGA empleando la configuración del horno del equipo como una aproximación a un reactor químico diferencial. A continuación se mencionan los resultados obtenidos.

4.2. Análisis termogravimétrico.

Para determinar la temperatura mínima de calcinación de CeO_2 y Cu-Ce-O preparados por tensoactivos (plantillas orgánicas), se evaluaron muestras no calcinadas por TGA. En la Fig. 4.1 se observa la descomposición térmica seguida por TGA de un material basado en hexadecilamina-acetato de cerio (III), etiquetado como HDA-AcCe. Este material se secó a 60 °C (48 h) y se precalcinó a 128 °C (5 h). También se presenta el termograma de otros dos óxidos que incluyen cobre, el cual se incorporó utilizando los precursores nitrato de cobre (II) (etiqueta HDA-AcCe-CuNit) o acetato de cobre (II) (etiqueta HDA-AcCe-AcCu), con una concentración nominal de cobre del 4% en peso (en peso) para ambos casos. Estas tres muestras sin calcinar son representativas de los óxidos CeO_2 y Cu-Ce-O con 4% en peso de cobre. Se asume que el resto de los materiales presentan el mismo perfil de los termogramas de la Fig. 4.1, debido a que poseen la misma composición.

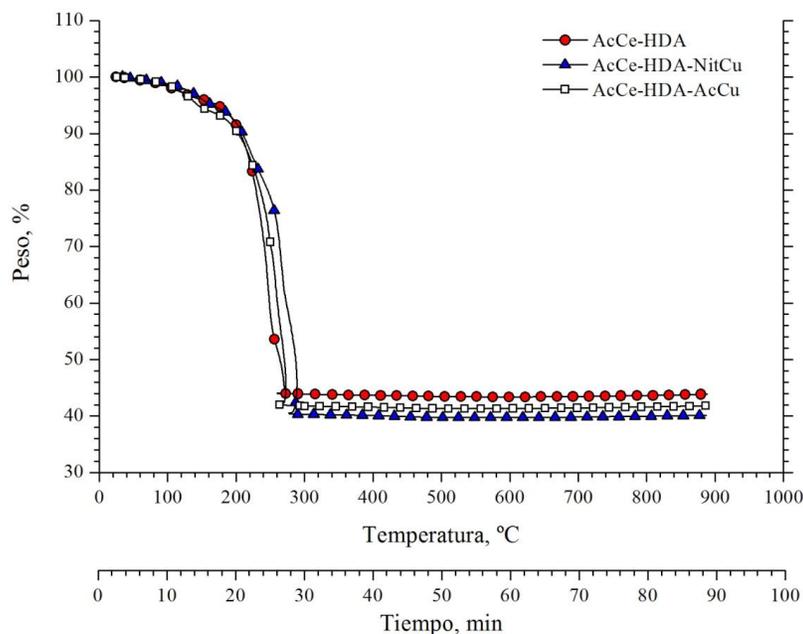


Fig. 4.1. Termogramas de materiales sin calcinar preparados por tensoactivos, constituidos por hexadecilamina-acetato de cerio (HDA-AcCe), hexadecilamina-acetato de cerio-nitrato de cobre (HDA-AcCe-CuNit), y hexadecilamina-acetato de cerio-acetato de cobre (HDA-AcCe-AcCu).

Como se observa en la Fig. 4.1, todas las muestras comienzan a perder humedad alrededor de los 100 °C y a partir de aquí se presenta la descomposición de los precursores acetato dando lugar a óxidos de carbono (CO, CO₂) y en el caso de la muestra que contiene un precursor nitrato, éste da lugar a óxidos de nitrógeno (NO, NO₂) [1, 2]. En el intervalo de temperatura de 260-280 °C, se observa un retroceso en la señal en los termogramas, indicando que la temperatura de la muestra excede la temperatura del horno. Cuando se alcanza el equilibrio térmico la señal sigue un comportamiento normal, es decir, la temperatura registrada por el termopar del horno corresponde a la tasa de calentamiento programada en el equipo. De acuerdo a la literatura [1, 2], este fenómeno se debe a un proceso exotérmico ocasionado por la descomposición total del acetato. El registro del peso en cada termograma es constante a partir de los 270 °C, donde se obtiene finalmente un polvo amarillo pálido para la muestra HDA-AcCe y que corresponde al color de CeO₂, mientras que para las muestras que contienen cobre (Cu-Ce-O) se observó un polvo color verde-olivo.

En estado puro, Cu_2O y CuO son de color negro y café-rojizo, respectivamente, y CeO_2 es de color amarillo pálido [3]. Como resultado de la mezcla cromática entre Cu_2O - CeO_2 se obtiene un color café claro, y para el caso de CuO - CeO_2 se obtiene un color verde olivo [4]. A partir de la coloración observada en los materiales Cu-Ce-O calcinados, sería más viable encontrar CuO que Cu_2O en bulto.

Lyons *et al.* [5] reportan que la descomposición térmica del tensoactivo (hexadecilamina) ocurre cerca de 300 °C. Por su parte, Arii *et al.* [1] y Duval [2] mencionan que la descomposición total del acetato de cerio (III), precursor de CeO_2 , se lleva a cabo alrededor de 260 °C. Duval [2] reporta que el nitrato de cobre (II) y acetato de cobre (II), los cuales son los precursores del óxido de cobre, se descomponen a partir de 252 °C y 270 °C, respectivamente. En ambos casos se menciona que la descomposición es abrupta y exotérmica, lo cual coincide muy bien con los termogramas mostrados en la Fig. 4.1.

Por otro lado y para verificar la completa descomposición de la plantilla orgánica en los óxidos sintetizados, se analizaron por FTIR muestras representativas de CeO_2 y Cu-Ce-O. A manera de referencia, se analizó también una muestra seca sin calcinar constituida por hexadecilamina ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$) y acetato de cerio (III) ($\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$) (etiquetada como HDA-AcCe). En la Fig. 4.2 se observan los espectros FTIR de las muestras seleccionadas: sin calcinar (HDA-ACCe), CeO_2 calcinado a 285 °C (Ce285) y 700 °C (Ce700), y Cu-Ce-O con 4% en peso y calcinado a 285 °C (CuCe285A04) y 700 °C (CuCe700A04).

Como se observa en la Fig. 4.2, el espectro FTIR de la muestra referencia sin calcinar (HDA-AcCe), muestra bandas intensas en los intervalos $1200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ y $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$. El primer intervalo corresponde a la frecuencia de flexión de los grupos metilenos ($-\text{CH}_2-$), el segundo intervalo se atribuye a la frecuencia de tensión de los enlaces C-H, mientras que el tercer intervalo corresponde a la frecuencia de estiramiento y flexión del grupo funcional amina (enlace N-H), cuyos valores se encuentran en los intervalos de $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ y $1560\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$, respectivamente [6]. Bandas de menor intensidad se observan en los intervalos $1700\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ y $1210\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ para la misma muestra, las cuales se atribuyen a las frecuencias de vibración C=O y C-O del grupo funcional acetato [6].

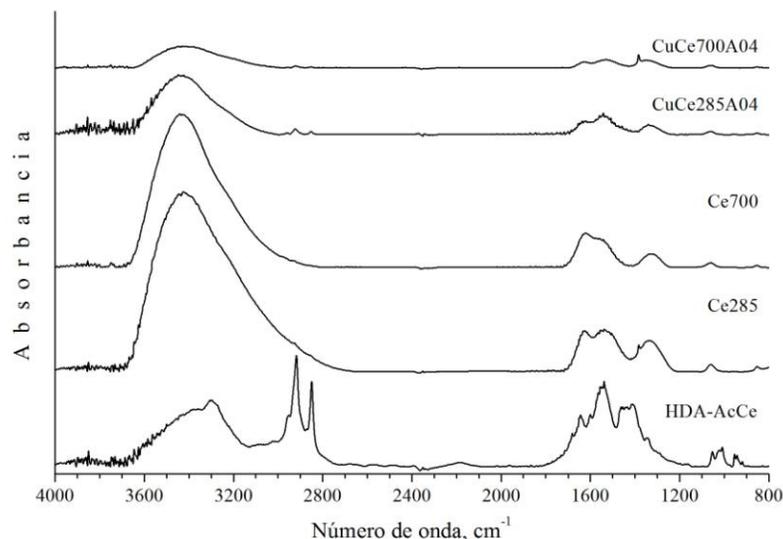


Fig. 4.2. Espectros FTIR de una muestra seca y sin calentar de hexadecilamina y acetato de cerio (HDA-AcCe), y muestras calcinadas de CeO₂ (Ce285, Ce700) y Cu-Ce-O (CuCe285A04, CuCe700A04).

En el caso de las muestras calcinadas (Ce285, Ce700, CuCe285A04, CuCe700A04), en la Fig. 4.2 se observan bandas entre 3000-3700 cm⁻¹, 2800-2900 cm⁻¹ y 800-1600 cm⁻¹. El primer intervalo se atribuye a la presencia de agua adsorbida en la muestra, y en esa misma región se tiene traslapa la vibración del grupo funcional amina (N-H), cuyas frecuencias se mencionan en el párrafo anterior. Las bandas entre 2800-2900 cm⁻¹ se atribuyen a la frecuencia de tensión de los enlaces C-H, y finalmente, las bandas entre 800-1700 cm⁻¹ corresponden a la vibración de enlaces C-O y C=O atribuidos a la presencia de carbonatos [6].

De acuerdo a lo anterior, los óxidos calcinados a baja temperatura (285 °C) presentan evidencia por FTIR de la presencia del tensoactivo (bandas entre 2800-2900 cm⁻¹), y todos los óxidos evaluados mostraron bandas entre 800-1600 cm⁻¹ correspondientes a carbonatos, los cuales son un subproducto de la descomposición del precursor de CeO₂, es decir, del acetato de cerio (III) [1, 2]. En la Fig. 4.1 se observa también que conforme aumenta la temperatura de calcinación del óxido, la intensidad de las bandas relacionadas al tensoactivo (hexadecilamina) disminuye, lo que indica su eliminación en el material calcinado.

En la Tabla 4.1 se muestran las etiquetas y características de CeO₂ y Cu-Ce-O preparados por tensoactivos y de CuO/CeO₂ preparados por impregnación. Para diferenciar los primeros de

los segundos, su etiqueta inicia con CuCe, derivado del nombre de estos óxidos (Cu-Ce-O), mientras que la etiqueta de los óxidos preparados por impregnación inicia con CuOCe, derivado también de su nombre.

Tabla 4.1. Etiquetas y características de los óxidos preparados.

Óxido	Etiqueta ^(1,2)	S (m ² /g)	Carga real de cobre ^(3,4) (% en peso)	Precursor de cobre ⁽⁵⁾	Tratamientos térmicos [Temperatura/tiempo] (°C)/(h)		
					Secado	Pre-calcinado	Calcinado
CeO₂ preparado por tensoactivos y comercial							
CeO ₂	Ce285	153	---	---	60/48	128/5	285/3
CeO ₂	Ce500	162	---	---	60/48	128/5	500/2
CeO ₂	Ce700	157	---	---	60/48	128/5	700/2
CeO ₂ (Aldrich)	CeAL	26	---	---	---	---	---
CeO ₂ (Alpha Aesar)	CeAA	80	---	---	---	---	---
Cu-Ce-O preparado por tensoactivos con cobre⁽⁴⁾							
Cu-Ce-O	CuCe285N01	164	0.5	NCu	60/48	128/5	285/3
Cu-Ce-O	CuCe285A01	142	0.6	AcCu	60/48	128/5	285/3
Cu-Ce-O	CuCe285N04	165	4.4	NCu	60/48	128/5	285/3
Cu-Ce-O	CuCe285A04	144	4.0	AcCu	60/48	128/5	285/3
Cu-Ce-O	CuCe500N01	145	0.5	NCu	60/48	128/5	500/2
Cu-Ce-O	CuCe500A01	135	0.6	AcCu	60/48	128/5	500/2
Cu-Ce-O	CuCe500N04	140	4.1	NCu	60/48	128/5	500/2
Cu-Ce-O	CuCe500A04	123	3.6	AcCu	60/48	128/5	500/2
Cu-Ce-O	CuCe700N01	106	0.5	NCu	60/48	128/5	700/2
Cu-Ce-O	CuCe700A01	112	0.6	AcCu	60/48	128/5	700/2
Cu-Ce-O	CuCe700N04	93	3.9	NCu	60/48	128/5	700/2
Cu-Ce-O	CuCe700A04	82	3.6	AcCu	60/48	128/5	700/2
CuO/CeO₂ preparado por impregnación (CeO₂ preparado por tensoactivos y CeO₂ comercial)⁽⁵⁾							
CuO/CeO ₂	CuOCe700-05	N/D	4.5	NCu	100/24	---	500/2
CuO/CeO ₂	CuOCe700-01	N/D	0.6	NCu	100/24	---	500/2
CuO/CeO ₂	CuOCeAL03	18	2.8	NCu	100/24	---	500/2
CuO/CeO ₂	CuOCeAL01	25	0.6	NCu	100/24	---	500/2

Anotaciones:

- (1): CuCeXXXXZZ: Donde XXX corresponde la temperatura de calcinación en °C; Y corresponde al tipo de precursor del cobre: N- nitrato y A- acetato de cobre; ZZ indica a la carga nominal de cobre en la muestra (% en peso).
- (2): CuOCe700-XX: Materiales impregnados empleando como soporte CeO₂ preparado por tensoactivos y calcinado a 700 °C con XX de carga nominal de cobre. CuOCeALXX: Materiales impregnados empleando como soporte CeO₂ comercial (Aldrich). En ambos casos, XX corresponde a la carga nominal de cobre.
- (3): Determinado por espectrometría por absorción atómica.
- (4): Para obtener la carga o concentración real de CuO, se debe multiplicar la concentración de cobre por 1.25, el cual corresponde a la relación de la masa molar de CuO y la masa atómica de Cu.
- (5): Precursores de cobre: NCu: Nitrato de cobre (II), AcCu: Acetato de cobre (II).

4.3. Adsorción física de nitrógeno

Las propiedades texturales de los óxidos sintetizados, tales como área específica y distribución de tamaño de poro, se determinaron utilizando la adsorción física de nitrógeno. Se empleó el modelo BET para el cálculo del área específica y el método Barret-Joyner-Halenda ó método BJH para obtener la distribución de tamaño de poro. En la Fig. 4.3 se muestran las curvas de adsorción-desorción de muestras seleccionadas y representativas de CeO_2 y Cu-Ce-O. En esta figura se observa un punto de inflexión a valores de presión relativa de ~ 0.35 y una condensación capilar a altas presiones, entre 0.4 y 1.0.

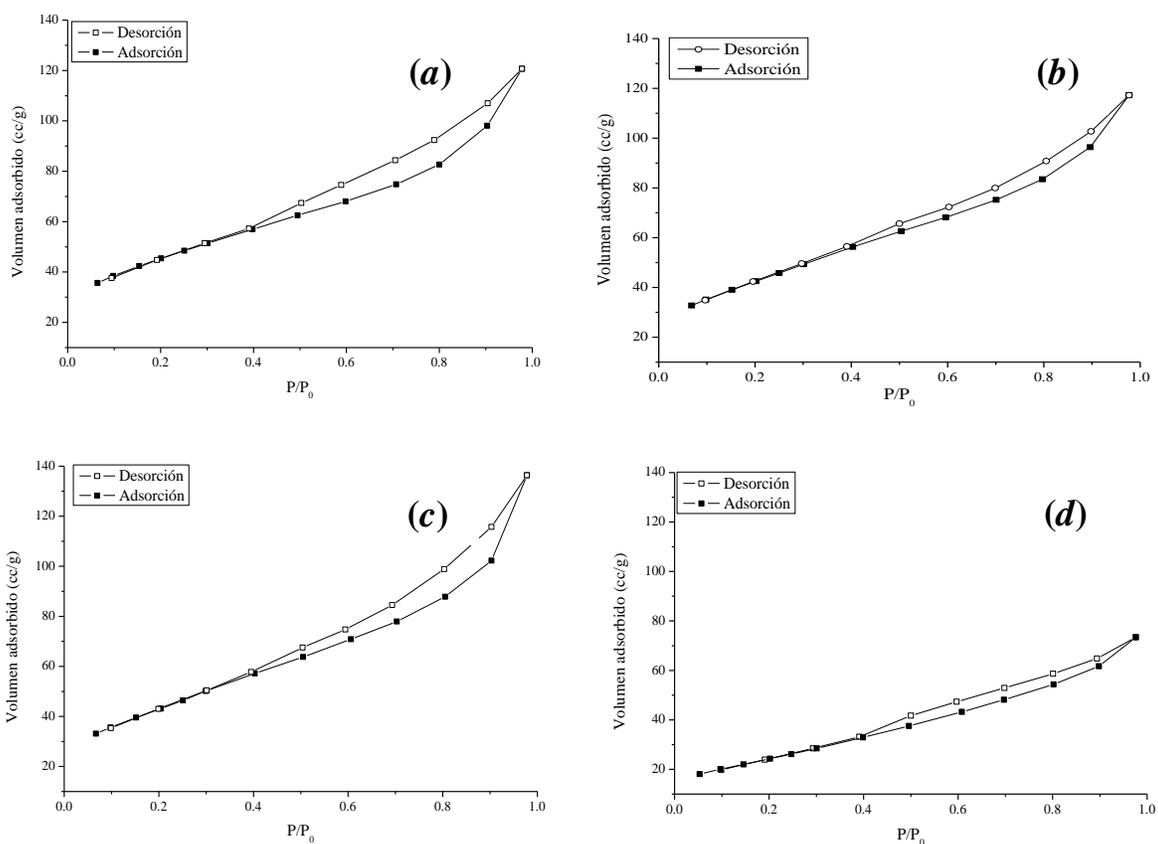


Fig. 4.3. Curvas de adsorción-desorción para (a) Ce500, (b) CuCe285A04, (c) CuCe500N01, y (d) CuCe700N04.

Si los óxidos analizados tuvieran sólo microporos, la curva de adsorción-desorción tendría la forma del tipo I de la IUPAC, como se muestra en la Fig. 2.2 del Capítulo 2. Un material mesoporoso presenta una curva de adsorción-desorción tipo IV (poros interconectados), la

cual exhibe histéresis y una gran pendiente a altas presiones relativas, ocasionada por la evaporación de líquido (nitrógeno condensado) en los mesoporos. Las curvas mostradas en la Fig. 4.3 no presentan estas características. No obstante, si combinamos un perfil del tipo II (asignada normalmente a sólidos no porosos) con un perfil tipo IV, obtendríamos por resultado algo similar a los perfiles mostrados en la Fig. 4.3, las cuales exhiben un ciclo de histéresis estrecho con un incremento en el volumen adsorbido a altas presiones relativas. Lo anterior sugiere una distorsión de la curva tipo IV, lo cual puede ser indicio de que existen microporos y mesoporos en los óxidos evaluados, tal como sugieren otros autores [7, 8].

La distribución del tamaño de poro de óxidos CeO_2 y Cu-Ce-O se observa en la Fig. 4.4, donde el eje X representa el diámetro de poro (\AA) y el eje Y representa el volumen de nitrógeno que ocupa un poro, y que equivale al volumen del poro dividido por su diámetro y por gramo de muestra. Como se observa en la Fig. 4.4, el tamaño de poro de las muestras analizadas se ubica entre 20 y 40 \AA (2 y 4 nm). De acuerdo al resultado del análisis de las curvas de adsorción-desorción y con el resultado de la distribución del tamaño de poro, se concluye que los óxidos analizados y preparados por tensoactivos poseen un diámetro de poro en el intervalo de mesoporos con una contribución importante en la región de los microporos. Las áreas específicas (S) de los óxidos preparados se muestran en la Tabla 4.1.

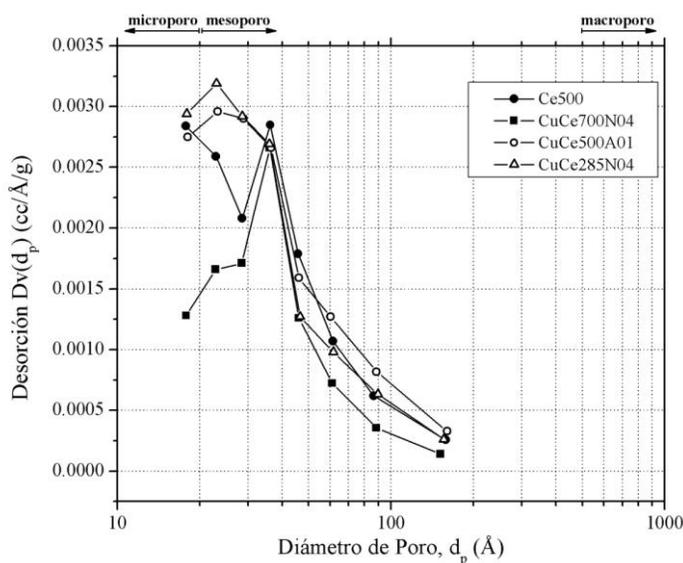


Fig. 4.4. Distribución del tamaño de poro para los óxidos Ce500, CuCe285A04, CuCe500N01, CuCe700N04.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4.1, se observa que el área específica (S) de CeO_2 preparado por plantillas orgánicas y calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Ce500) es de $162\text{ m}^2/\text{g}$ y para el mismo óxido calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (Ce700) el área es $157\text{ m}^2/\text{g}$, es decir, el área específica se redujo sólo 3.1% al calcinar la muestra a $700\text{ }^\circ\text{C}$. El valor de S para CeO_2 calcinado a $285\text{ }^\circ\text{C}$ (Ce285), es menor al que presentan los óxidos Ce500 y Ce700, lo cual se puede atribuir a la descomposición incompleta del tensoactivo y del precursor de CeO_2 . Lo anterior se corrobora en el correspondiente espectro FTIR de la Fig. 4.2, donde se observan bandas relacionadas al tensoactivo.

En la Tabla 4.1 también se observa que los óxidos Cu-Ce-O calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ poseen una área específica mayor (33%) que los calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual es de esperarse por el efecto de sinterizado térmico. Cabe mencionar que todos los óxidos Cu-Ce-O sintetizados poseen un área específica mucho mayor que óxidos similares preparados por técnicas convencionales, tales como impregnación clásica, descomposición térmica de sales de cobre y cerio, combustión, hidrotérmica, co-precipitación y sol-gel [9-15]. Como ejemplo, un óxido Cu-Ce-O preparado por el método de combustión calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$ y con 5% en peso de cobre, presenta un área específica de $17\text{ m}^2/\text{g}$ [9]. Óxidos similares preparados por la técnica de co-precipitación, con el mismo contenido de cobre y calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$, presentan un área específica de $22\text{ m}^2/\text{g}$ [10]. En el presente trabajo, un óxido similar con un contenido nominal de 4% en peso de cobre, preparado por plantillas orgánicas y calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (CuCe700N04), tiene una área específica de $93\text{ m}^2/\text{g}$.

Por otro lado, en la Tabla 4.1 se observa que el tipo de precursor de cobre y el contenido de cobre en los materiales Cu-Ce-O influyen en su área específica. Óxidos preparados con nitrato de cobre (II) como precursor, poseen en general un área específica mayor (7-12%) que los óxidos preparados con acetato de cobre (II). El calor de combustión del acetato de cobre (II) y del nitrato de cobre (II) es de 213.7 y 72.5 kcal/mol a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm , respectivamente [16]. Para el caso de los óxidos Cu-Ce-O preparados con acetato de cobre (II), la descomposición exotérmica de este precursor podría colapsar los poros del material durante el proceso de calcinación, por lo que se observa una reducción de su área específica con relación a los óxidos preparados con nitrato de cobre (II).

En la Tabla 4.1 se observa también que conforme se incrementa el contenido nominal de cobre desde 1% hasta 4% en peso en los materiales Cu-Ce-O, ya sea empleando nitrato de cobre o acetato de cobre como precursor, el área específica disminuye entre un 9% y 13%. Shan *et al.* [9], Shen *et al.* [14] y Xiaoyuan *et al.* [15] reportan una disminución del área específica al aumentar el contenido de cobre en óxidos similares preparados por combustión, co-precipitación e impregnación, respectivamente. En el caso de los materiales preparados por Shan *et al.* y Shen *et al.*, el decremento del área específica es de ~13% al incrementar el contenido de cobre de 5% a 10% en peso. Para el caso de Xiaoyuan *et al.*, el decremento del área específica es de ~7% para el mismo incremento de concentración del cobre. Estos autores atribuyen el decremento observado del área específica en sus materiales a la reducción del volumen de poro y al incremento de su diámetro.

Como se menciona en párrafos anteriores, la inclusión del óxido de cobre en CeO₂ modifica las propiedades texturales de este último reduciendo con ello su área específica. A pesar de lo anterior, dicha área se mantiene relativamente alta con relación a óxidos similares preparados por técnicas convencionales, tales como impregnación, co-precipitación o combustión.

4.4. Difracción de Rayos X.

La identificación de las fases cristalinas presentes en los óxidos preparados por plantillas orgánicas a base de tensoactivos y por impregnación, se llevó a cabo por XRD. Asimismo y tal como reporta Lyons *et al.* [5], para evaluar la posible formación de mesoporos ordenados en CeO₂ calcinado a 285 °C (Ce285), la cual es la temperatura mínima de calcinación determinado por TGA, se obtuvo el patrón de difracción para este óxido, el cual se observa en la Fig. 4.5 para el intervalo 10-80° =2θ, y en la parte superior derecha de dicha figura se incluye el mismo patrón de difracción en el intervalo 1-10° =2θ. Los índices de Miller se indican entre paréntesis por encima de cada línea de difracción. Como se aprecia en la Fig. 4.5, no aparecen líneas de difracción intensas a bajo ángulo, lo cual indica que no existe una estructura porosa ordenada en este óxido [17, 18].

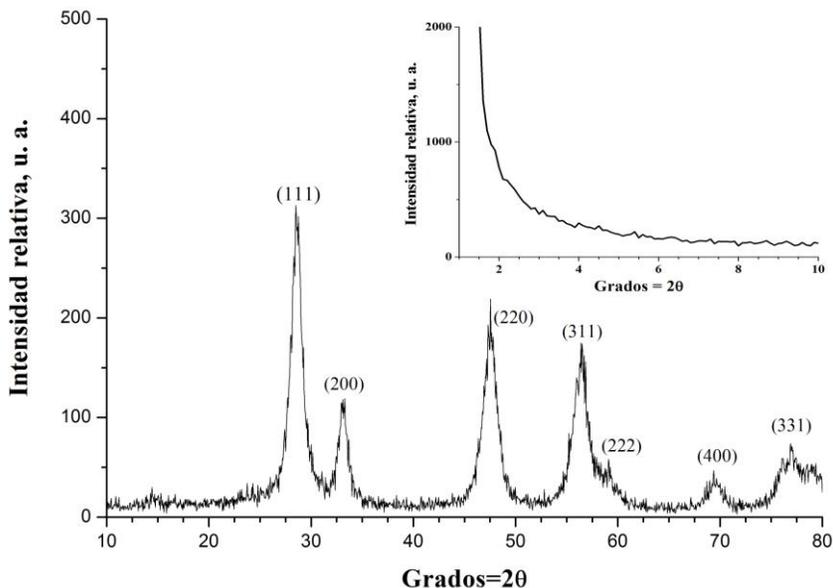


Fig. 4.5. Patrón de difracción del óxido Ce285. Los números entre paréntesis indican los índices de Miller de planos en el CeO_2 .

En la Fig. 4.6a se observa el patrón de difracción de cuatro óxidos, dos de ellos preparados por plantillas orgánicas (Ce285 y CuCe285N04) y el resto por impregnación (CuOCeAL05 y CuOCeAL01), usando CeO_2 comercial (Aldrich).

En la Fig. 4.6b se muestra una ampliación de la zona comprendida entre 30° y $40^\circ = 2\theta$ del patrón de difracción mostrado en la Fig. 4.6a, donde las flechas punteadas verticales corresponden a la posición de las reflexiones más intensas para la fase de CuO, de acuerdo a su ficha PDF [19].

Como puede observarse de la Fig 4.6b, no hay evidencia de líneas de difracción asociadas al CuO en los óxidos analizados. Otra posibilidad sería tener Cu_2O , y de acuerdo a su ficha PDF [20], la línea de difracción más intensa para este óxido corresponde al plano (111), que se ubica en $36.4^\circ = 2\theta$, lo que tampoco es visible en los patrones de difracción. Lo anterior podría atribuirse a que el óxido de cobre está presente en la superficie de CeO_2 como cristales muy pequeños, cuyo tamaño se encuentra por debajo del límite de detección del difractómetro.

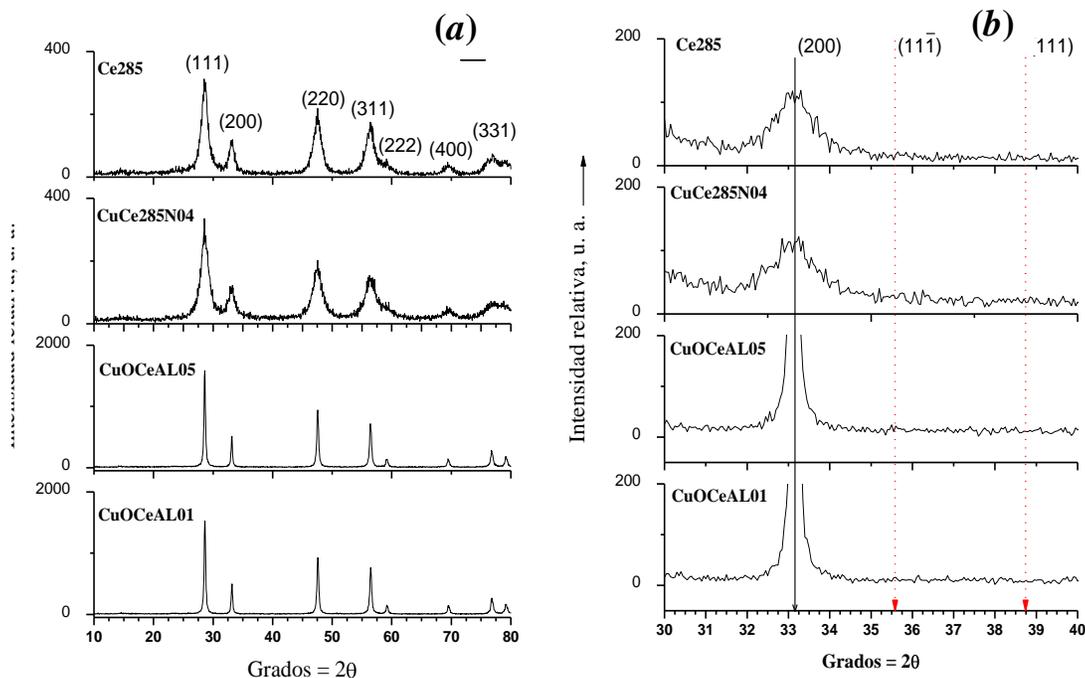


Fig. 4.6. Patrones de difracción de los óxidos preparados por plantillas orgánicas (Ce285 y CuCe285N04) y por impregnación (CuOCeAL05 y CuOCeAL01), en dos zonas de valores 2θ . Las flechas punteadas verticales corresponden a las líneas de difracción más intensas para CuO [19]. La flecha sólida corresponde al plano de difracción (200) de CeO₂ [21].

En la Fig. 4.7 se muestran los patrones de difracción de CeO₂ calcinado a 700 °C (Ce700) y del Cu-Ce-O calcinado a 285 y 700 °C. Como referencia se incluye el patrón de difracción de CuO (Fluka).

Para los óxidos Cu-Ce-O que contienen una alta concentración de cobre (4% en peso) y calcinados a 700 °C (CuCe700N04, CuCe700A04), se observa en la Fig. 4.7 una señal débil correspondiente a la fase de CuO indicada por flechas. Sin embargo, en el caso de los óxidos calcinados a esta misma temperatura pero con un bajo contenido de cobre (1% en peso), éstos no muestran evidencia de alguna fase de óxido de cobre. La alta temperatura de calcinación (700 °C) y el alto contenido de cobre (~4% en peso), provoca que los cristales de CuO presentes en CeO₂ se aglomeren (sinterizado térmico), formando cristales de mayor volumen que son distinguibles por XRD [22].

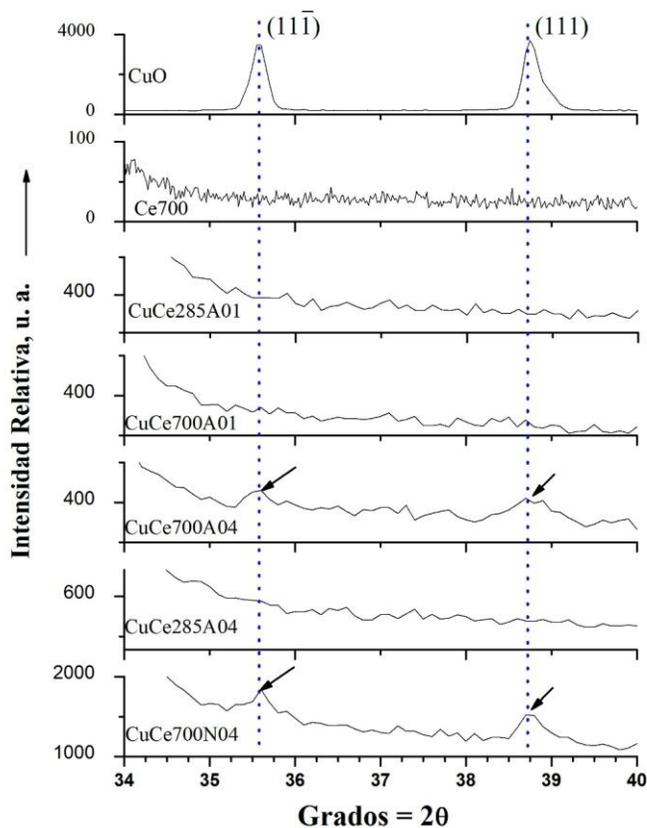


Fig. 4.7. Patrones de difracción de los óxidos Ce700, CuCe285A04, CuCe700A04, CuCe285A01, CuCe700A01, y CuCe700N04. Se incluye el patrón de difracción de CuO (Fluka). Las líneas punteadas verticales indican las líneas de difracción más intensas para CuO.

El óxido con 1% en peso de cobre y calcinado a 700 °C (CuCe700A01), no muestra alguna fase de óxido de cobre distinguible por XRD. Esto se puede atribuir a la baja concentración de cobre, cuyo óxido podría estar altamente disperso en la superficie de CeO₂ que aún a una temperatura de calcinación elevada (700 °C) no llega a formar cristales de cierto tamaño que pudieran ser detectados por XRD. Óxidos Cu-Ce-O reportados en la literatura y preparados por los métodos de impregnación, co-precipitación y combustión calcinados a 650 °C, tampoco presentan evidencia de alguna fase de óxido de cobre por XRD, y sólo se observa CuO cuando el contenido de cobre en estos óxidos oscila entre el 8 y 13 % en peso [9, 13].

El efecto del precursor de cobre en la obtención de CuO se aprecia en la Fig. 4.8, donde se muestra el patrón de difracción de dos óxidos Cu-Ce-O calcinados a 500 °C con un contenido de cobre de 4% en peso y preparados con nitrato de cobre (CuCe500N04) y acetato de cobre

(CuCe500A04). Como se observa en la Fig. 4.8, el óxido CuCe500N04 muestra 2 reflexiones de baja intensidad localizadas en 35.5° y $38.7^\circ = 2\theta$, que corresponden a las líneas de difracción más intensas de CuO [19]. En contraste, el óxido CuCe500A04 no muestra prácticamente evidencia alguna de estas reflexiones.

De acuerdo a lo mencionado en el párrafo anterior, se presume que el precursor del cobre (acetato o nitrato) tiene un efecto en el tamaño de cristal del óxido de cobre presente en los óxidos Cu-Ce-O. Duval [2] reporta que la descomposición térmica del acetato de cobre (II) seguida por TGA ocurre en varias etapas y de manera escalonada, similar al termograma de la Fig. 4.1, produciendo en su descomposición una mezcla de CuO y Cu₂O con un evento exotérmico alrededor de 270°C , y a partir de 290°C y hasta los 510°C se obtiene sólo CuO. En el caso del nitrato de cobre (II), su descomposición térmica es rápida y abrupta hasta los 252°C , obteniendo CuO a partir de esta temperatura. Por ello, para el precursor de nitrato de cobre (II) se esperaría obtener cristalitas de CuO a menor temperatura de calcinación ($\sim 250^\circ\text{C}$) que en el caso del acetato de cobre (II), los cuales crecen en tamaño cuando se calcina el material de Cu-Ce-O a 500°C . Lo anterior podría explicar la existencia de la fase de CuO observada por XRD en la muestra CuCe500N04, lo que no se observa en la muestra CuCe500A04 (Fig. 4.8).

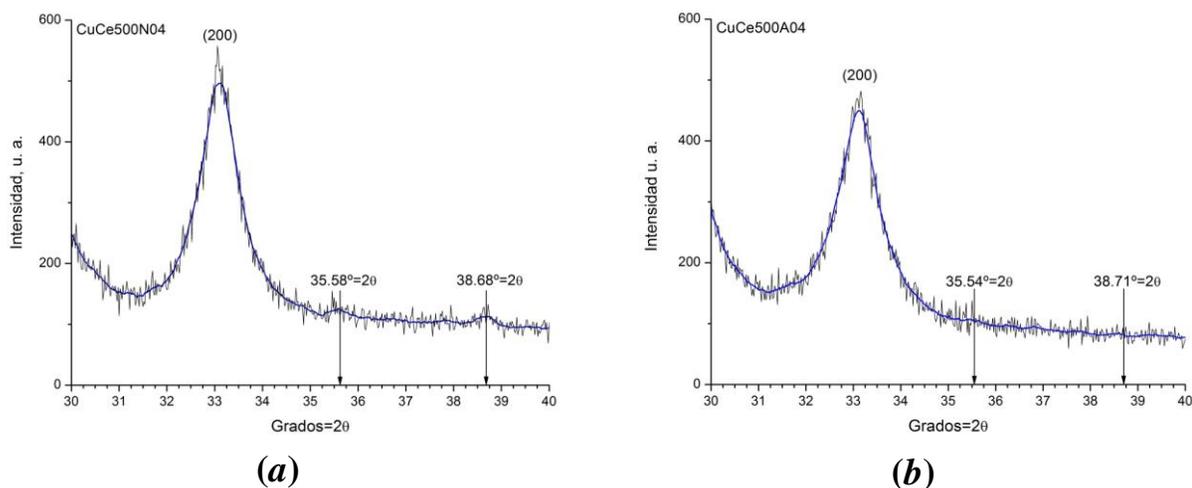


Fig. 4.8. Patrón de difracción de los óxidos (a) CuCe500N04 y (b) CuCe500A04, empleando nitrato y acetato de cobre como precursores, respectivamente. La curva continua corresponde al valor promedio del patrón de difracción original. Las flechas verticales corresponden a las reflexiones más intensas para CuO.

Las características estructurales del óxido de cerio, tales como, parámetro de celda (a) y tamaño promedio de cristal (L) fueron estudiadas utilizando la técnica de refinamiento de la estructura cristalina por el método Rietveld. En particular, se evaluó como influye la temperatura de calcinación y la inclusión de cobre en estos parámetros. Los óxidos estudiados son los siguientes: CeO₂ calcinado a 500 °C (Ce500) y calcinado a 700 °C (Ce700), Cu-Ce-O calcinado a 500 °C con 1% (nominal) en peso de cobre (CuCe500A01, CuCe500N01) y 4% (nominal) en peso de cobre (CuCe500A04, CuCe500N04). Los resultados se muestran en la Tabla 4.2, donde Chi^2 (se lee como Chi-cuadrada), es un parámetro de bondad de ajuste equivalente al cuadrado del cociente de los residuales R_{wp} y R_e obtenidos en un refinamiento Rietveld [23]. Dichos residuales son indicadores de la calidad del ajuste. Se considera un buen refinamiento cuando $Chi^2 = (R_{wp}/R_e)^2 \leq 2.25$.

Tabla 4.2. Resultados del refinamiento Rietveld de muestras de CeO₂ (Ce500, Ce700) y Cu-Ce-O (CuCe500A01, CuCe500N01, CuCe500A04, CuCe500N04).

Material	Concentración real de cobre ^(a) (% en peso)	a (nm)	L (nm)	S (m ² /g)	$Chi^2 = (R_{wp}/R_e)^2$
CeO ₂ estándar ^(b)	---	0.54113	---	---	---
Ce500	---	0.54165 (1)	10.2218 ± 0.0341	162	1.56
Ce700	---	0.54087 (1)	14.7833 ± 0.0124	157	1.72
CuCe500A01	0.6	0.54159 (1)	9.6382 ± 0.0591	135	1.85
CuCe500N01	0.5	0.54142 (1)	12.1650 ± 0.1242	145	1.35
CuCe500A04	3.6	0.54160 (1)	8.1600 ± 0.1088	123	1.46
CuCe500N04	4.1	0.54162 (3)	8.7413 ± 0.1330	140	1.90

NOTA: (a) Determinado por espectrometría por absorción atómica.

(b) CeO₂ reportado por la ICDD, ficha PDF No. 34-394 [21].

De la Tabla 4.2 se observa que el valor del parámetro de celda determinado para CeO₂ calcinado a 500 °C (Ce500) y a 700 °C (Ce700) difiere del valor de referencia de CeO₂ estándar (0.54113 nm). Para CeO₂ calcinado a 500 °C (Ce500) el valor del parámetro de celda es mayor a diferencia del obtenido en el caso de la muestra calcinada a 700 °C (Ce700) donde se observa una contracción del mismo. Por otra parte, conforme el tamaño de cristal (L) tiende a ser más pequeño, el parámetro de celda (a) se expande. Estudios por XRD llevados a cabo

por Zhang *et al.* [24], Tsunekawa *et al.* [25] y Wu *et al.* [26] para nanopartículas de CeO_2 , concluyen que a es inversamente proporcional a L . De acuerdo a la literatura, cuando el tamaño de cristal tiende a dimensiones nanométricas, los esfuerzos de tensión entre los cationes y aniones de la celda unitaria se incrementan, de manera que para alcanzar el equilibrio de fuerzas de dichos esfuerzos se generan vacancias de oxígeno (V_{O}), con la consecuente reducción de cationes $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ adyacentes a la vacancia [24-28]. Este proceso ocasiona un incremento en el parámetro de celda del CeO_2 debido al aumento del radio iónico del catión cerio en la celda unitaria, el cual cambia de 0.111 nm (Ce^{4+}) a 0.128 nm (Ce^{3+}) [29, 30].

Para los óxidos Cu-Ce-O incluidos en la Tabla 4.2, se observa que al aumentar el contenido de cobre disminuye el tamaño de cristal del CeO_2 , ya sea empleando acetato o nitrato de cobre como precursor. También se observa que su parámetro de celda disminuye con respecto al CeO_2 calcinado a 500 °C (Ce500), lo cual puede relacionarse con la incorporación del cobre en la red cristalina del CeO_2 . Además, como en el caso de CeO_2 sin cobre, también se observa que a disminuye conforme L aumenta.

De acuerdo a las reglas de Hume-Rothery y al análisis presentado en el Capítulo 2 del presente trabajo, se podría asumir que la fase de óxido de cobre que podría formar una solución sólida con CeO_2 , es el óxido Cu_2O . Lo anterior implica que cationes Cu^{1+} podrían estar incorporados en la red cristalina de CeO_2 .

Estudios reportados en la literatura han mostrado por XRD y XPS que ambas especies Cu^{1+} o Cu^{2+} pueden incorporarse en la red cristalina del CeO_2 [9-15]. Wang *et al.* [11] proponen a partir de refinamientos Rietveld y cálculos relacionados con funcionales de la densidad, que la incorporación de cationes cobre en CeO_2 genera una distorsión en su estructura cristalina, donde el catión cobre presenta un número de coordinación (NC) entre 4 y 6, distinto al que se tiene en CuO (NC=4) o en Cu_2O (NC=2), y mencionan además que dichos cationes cobre sustitutivos en CeO_2 generan vacancias de oxígeno, las cuales incrementan conforme aumenta el contenido de cobre en el CeO_2 . Como se observa, el estado de oxidación del catión cobre

incorporado en CeO₂ aún está en debate en la literatura, y también se ha observado que ello es función del método de preparación y la temperatura de calcinación [9-11, 13].

A manera de conclusión podemos decir que en los óxidos Cu-Ce-O calcinados a 500 °C y 700 °C y que contienen 4% en peso de cobre se identifica una fase CuO en bulto (XRD) cuando se calcinan a alta temperatura, y por otra parte, el comportamiento del parámetro de red y la aplicación de las reglas de Hume-Rothery, sugieren que cationes cobre (probablemente Cu¹⁺) podrían estar incorporados en la red cristalina del CeO₂. Cuando la concentración de cobre es menor (1% en peso), la identificación por XRD de alguna fase de óxido de cobre no fue posible, lo que podría indicar que ésta se encuentra altamente dispersa en la superficie del óxido Cu-Ce-O.

4.5. Microscopía electrónica de transmisión.

Se empleó la técnica TEM para evaluar la microestructura de los materiales preparados por tensoactivos. Para observar la evidencia de alguna estructura mesoporosa ordenada en estos materiales, como reporta Lyons *et al.* [5], una muestra sin calcinar constituida por acetato de cerio (III)–hexadecilamina–acetato de cobre (II) con una concentración nominal de cobre del 4% en peso, secada a 60 °C (48 h) y precalcinada a 128 °C (5 h) fue observada por TEM, y las imágenes correspondientes se muestran en la Fig. 4.9a. Posteriormente, la misma muestra pero calcinada a 285 °C (3 h), se observó nuevamente por TEM y las imágenes obtenidas se muestran en la Fig. 4.9b.

Como se aprecia en la Fig. 4.9a, el material precalcinado a 128 °C muestra un arreglo de poros ordenados con un diámetro de poro de ~40 Å (4 nm). Sin embargo, cuando el material se calcina a 285 °C, la estructura porosa ordenada se pierde (Fig. 4.9b), dando lugar a estructuras denominadas “tipo gusano”, las cuales son predominantes en la muestra analizada. Estructuras similares fueron observadas por TEM en muestras de Cu-Ce-O calcinadas a 500 °C con 1% y 4% en peso de cobre, usando acetato o nitrato de cobre como precursor, respectivamente.

De acuerdo a las imágenes TEM obtenidas, se deduce que la eliminación térmica de la plantilla orgánica (tensoactivo) conduce a un colapso de la estructura porosa ordenada. A pesar de esta inestabilidad, las estructuras tipo gusano presentes en éste y en el resto de los óxidos preparados por la misma ruta de síntesis, dan lugar a óxidos con una alta área específica (82-165 m²/g), la cual es superior a la obtenida en otros óxidos del mismo tipo preparados por técnicas alternativas, tales como el método de impregnación, combustión, hidrotérmica, descomposición térmica de sales de cerio y de cobre, co-precipitación y sol-gel [9-15].

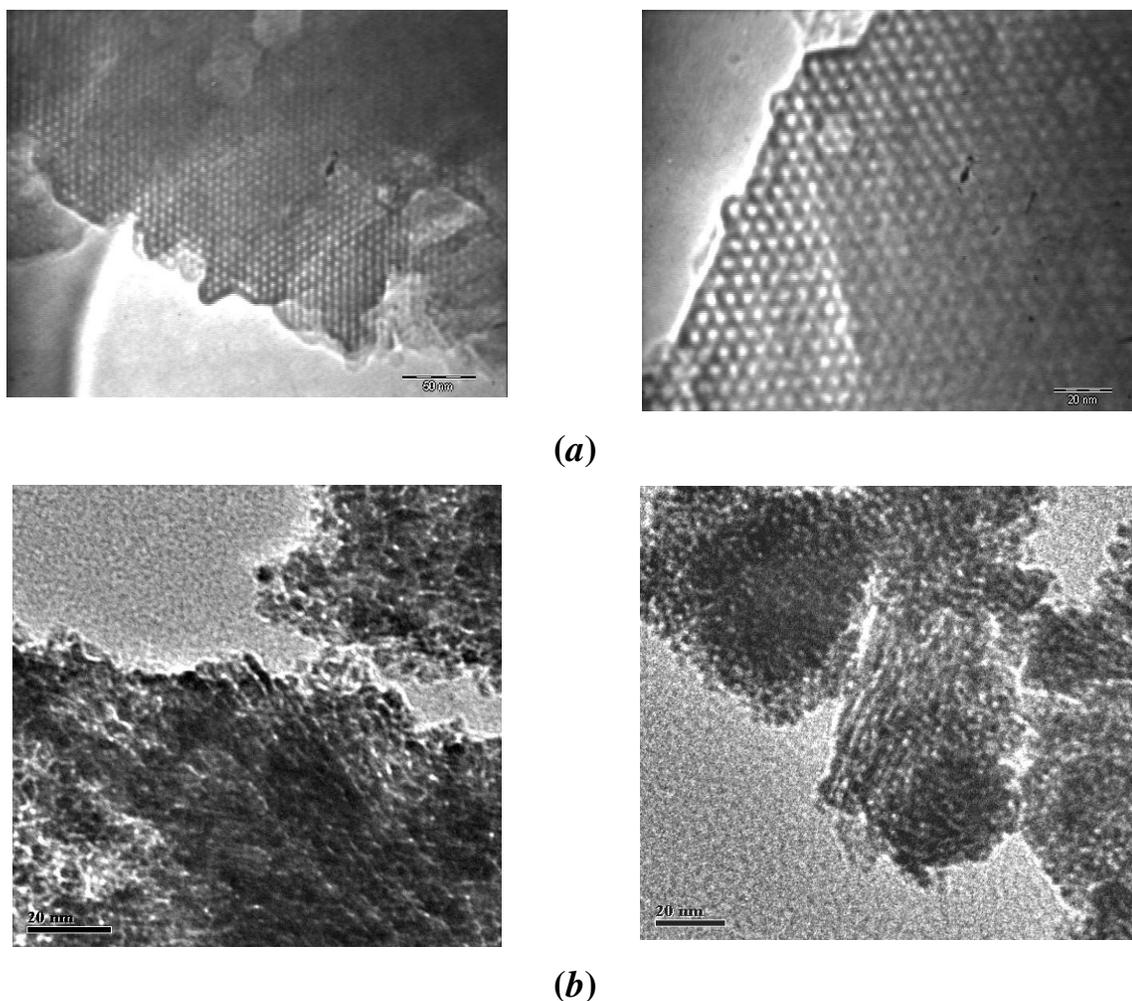


Fig. 4.9. Imágenes TEM de (a) una muestra sin calcinar de acetato de cerio (III)-hexadecilamina- acetato de cobre (II), y (b) misma muestra calcinada a 285 °C (CuCe285A04).

4.6. Reducción Térmica Programada.

Se utilizó la técnica TPR para estudiar la reducibilidad de las muestras, graficando la señal del detector de conductividad térmica (TCD) contra la temperatura de reducción. Se emplearon CuO comercial (Alfa Aesar) y CeO₂ calcinado a 500 °C (Ce500) como muestras de referencia. Estos dos experimentos fueron llevados a cabo para identificar el perfil de reducción de las fases puras. En la Fig. 4.10a se observa el perfil TPR del CuO el cual muestra dos picos. El primer pico de reducción tiene un máximo a 263 °C y el segundo a 291 °C. También se observa que el CuO se reduce en el intervalo de 200-350 °C. Mediante un análisis del consumo de hidrógeno a partir de la cantidad inicial de muestra, se encontró que existe una relación estequiométrica aproximadamente igual a uno, entre las moles consumidas de H₂ por mol de CuO ($n_{H_2}/n_{CuO} = n_{H_2}/n_{Cu} \sim 1$), de acuerdo a la siguiente reacción de reducción [31]:

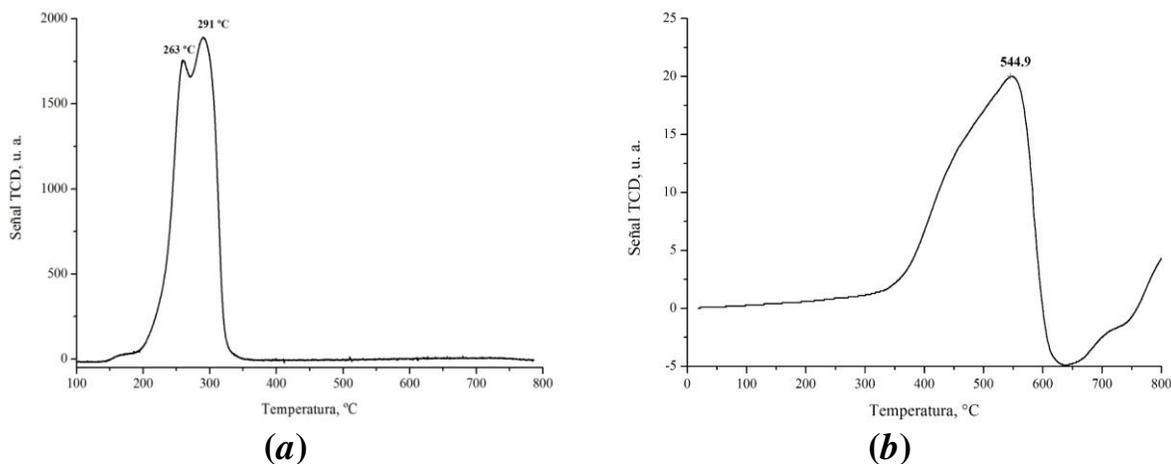


Fig. 4.10. Perfil TPR de (a) CuO comercial (Alfa Aesar) y (b) CeO₂ (Ce500).

De acuerdo a la literatura [32], CuO másico se reduce en un solo paso a cobre elemental en presencia de hidrógeno, y un perfil TPR como el que se observa en la Fig. 4.11a, puede ser atribuido a la reducción de cristales de CuO de dos tamaños, uno pequeño y que está caracterizado por un pico TPR a temperaturas más bajas con relación a aquellos cristales de CuO de mayor volumen, los cuales requieren una mayor temperatura reducción y por lo tanto, aparecen como un segundo pico en el perfil TPR.

En la Fig. 4.10b se muestra el perfil TPR de CeO_2 calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Ce500), donde se observa que comienza a reducirse a partir de los $300\text{ }^\circ\text{C}$, alcanzando un máximo a $\sim 545\text{ }^\circ\text{C}$ y concluye en los $650\text{ }^\circ\text{C}$. Los valores negativos de la señal corresponden a la descomposición de carbonatos que están presentes en la muestra, como se observó por FTIR en otras muestras del mismo tipo y calcinadas a 285 y $700\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 4.2). Dichos carbonatos pueden provenir de la descomposición del acetato o de la adsorción de CO_2 ambiental. También se observa en la Fig. 4.10b que a partir de los $650\text{ }^\circ\text{C}$ se inicia otro proceso de reducción, el cual continúa más allá de los $800\text{ }^\circ\text{C}$. De acuerdo a la literatura [22-24], el primer proceso corresponde a la reducción $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ para producir un dióxido de cerio subestequiométrico, CeO_{2-x} , mientras que el proceso a mayor temperatura corresponde a la reducción del cerio en bulto.

En el caso de los óxidos Cu-Ce-O se eligió como muestra representativa al material CuCe700N04 en el cual se identificó por DRX al CuO (Fig. 4.7). En la Fig. 4.11 se muestra el perfil TPR del óxido donde se observan dos máximos de consumo de hidrógeno a baja temperatura, el primero a $148.5\text{ }^\circ\text{C}$ y el segundo a $188.7\text{ }^\circ\text{C}$. Se observa también consumo adicional de hidrógeno a temperaturas por arriba de los $300\text{ }^\circ\text{C}$. Se asume que un comportamiento similar se observaría en las otras muestras sintetizadas.

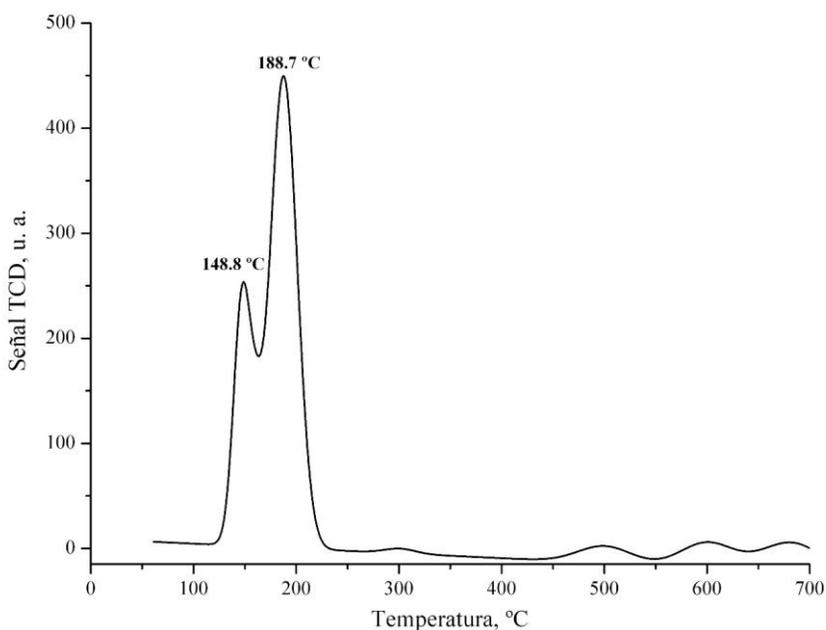


Fig. 4.11. Perfil TPR del óxido CuCe700N04

Con base en los TPR de las fases puras, el CuO másico se reduce a menor temperatura que el CeO₂ por lo que el consumo de hidrógeno en el intervalo 100-250 °C se debe al proceso de reducción del óxido de cobre. Es de notar que el proceso de reducción de esta fase en el material ocurre a menor temperatura comparado con el CuO másico. Desde un punto de vista cuantitativo, el hidrógeno consumido en ese intervalo de temperatura es de 1.5 moles de hidrógeno. Asumiendo que todo el CuO presente en dicha muestra se reduce a Cu⁰, la cantidad de hidrógeno requerida para este proceso (ecuación 4.1), que sería el consumo teórico de hidrógeno por mol de cobre, es menor al consumo experimental, es decir, se utiliza más hidrógeno del esperado. La reducción del CeO₂ a menores temperaturas podría explicar el excedente de hidrógeno observado. Este comportamiento ya fue reportado con anterioridad en muestras CuO-CeO₂ [33, 48].

La presencia de dos máximos en el perfil de reducción de muestras CuO-CeO₂, ha sido reportada en diversos trabajos. Zhang *et al.* [34] analizaron por XRD, XPS y TPR óxidos CuO/CeO₂ preparados por impregnación. Estos autores obtuvieron perfiles TPR con dos picos de reducción, los cuales fueron explicados como procesos de reducción de dos tipos de especies cobre presentes en la muestra: la primera relacionada con partículas pequeñas (altamente dispersas) que se reducen a menor temperatura y que contribuyen al primer pico TPR, mientras que un segundo grupo de partículas de mayor tamaño que las primeras contribuyen al segundo pico TPR, y que se reducen a una temperatura mayor. Varios autores convergen en el mismo resultado [35-41]. Otros trabajos atribuyen el primer pico TPR a la reducción de cúmulos aislados de especies cobre, mientras que el segundo pico TPR se relaciona con especies cobre que interaccionan fuertemente con CeO₂, y que incluye además la reducción de CeO₂ en bulto [9, 15, 40-43].

En la Fig. 4.12 se observa el perfil TPR del CuO/CeO₂ preparado por impregnación con CeO₂ comercial (Aldrich), calcinado a 500 °C (2 h) y con un contenido real de cobre de 2.8% en peso (CuOCeAL03). Esta muestra se eligió para compararla con la anterior, dado que el método de preparación y el soporte son diferentes y en consecuencia, modificaciones en la distribución de la fase CuO sobre el soporte pudieran presentarse.

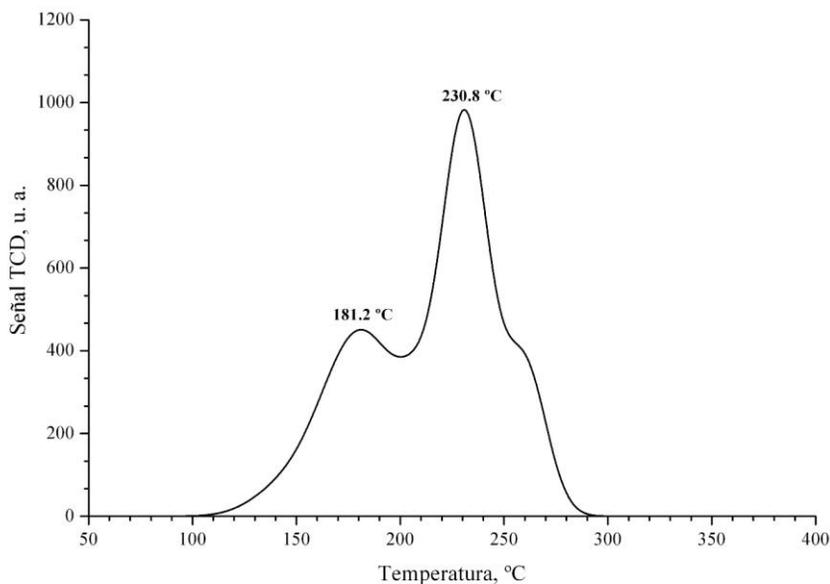


Fig. 4.12. Perfil TPR del óxido CuOCeAL03.

En la Fig. 4.12 sólo se muestra la región donde ocurre la reducción de las especies cobre ($50\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 400\text{ }^{\circ}\text{C}$). Como en el caso anterior se observan dos máximos de consumo de hidrógeno ($181\text{ }^{\circ}\text{C}$ el primero y $230.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ el segundo) aunque en este caso se presentan a mayor temperatura comparados con los observados en la muestra precedente. La determinación cuantitativa del hidrógeno consumido en este proceso da 1.3 moles de hidrógeno. Este valor experimental, como en el caso anterior, es superior al valor teórico esperado de 1 mol de H_2 por mol de cobre (ecuación 4.1).

De acuerdo a los TPR evaluados, se observa entonces que la inclusión del óxido de cobre en CeO_2 promueve la reducción de éste último a menor temperatura ($< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), lo cual no se observa en la fase pura. Asimismo, la reducción del óxido de cobre está caracterizada por dos máximos de reducción a temperatura menor a la que ocurre la reducción del CuO másico. Dichos procesos de reducción se relacionan con cristales de diferente tamaño.

4.7. Espectroscopía FTIR por reflectancia difusa.

La caracterización de las especies cobre en superficie de los óxidos Cu-Ce-O, se llevó a cabo por la técnica DRIFT utilizando monóxido de carbono, CO , como molécula sonda, o bien,

óxido nítrico, NO. Primero se analizó la adsorción de CO en CeO₂ calcinado a 500 °C (Ce500). En la Fig. 4.13 se observan los espectros DRIFT obtenidos a temperatura ambiente. En la Tabla 4.3 se muestran las frecuencias vibracionales del CO adsorbido en distintas especies cobre (Cu⁰, Cu¹⁺, Cu²⁺), soportadas en Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ y CeO₂.

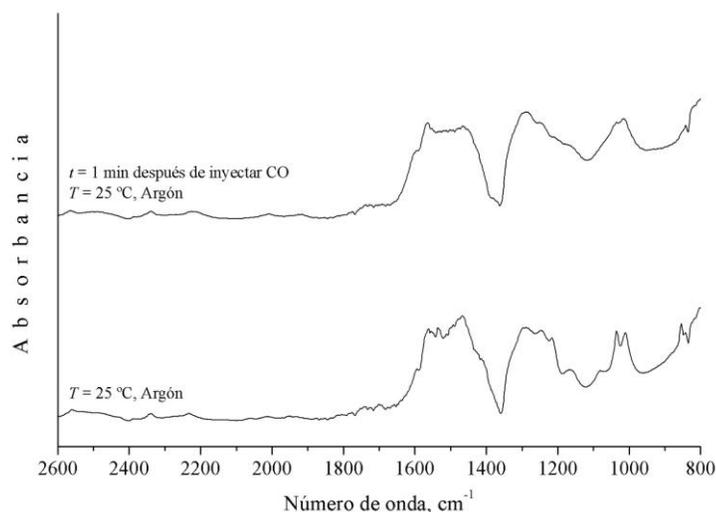


Fig. 4.13. Adsorción de CO en CeO₂ (Ce500) seguida por DRIFT. Todos los espectros fueron adquiridos a temperatura ambiente.

Tabla 4.3. Números de onda para CO adsorbido en especies cobre Cu⁰, Cu¹⁺ y Cu²⁺ soportadas en alúmina (Al₂O₃), sílice (SiO₂), zirconia (ZrO₂) y ceria (CeO₂).

Soporte	v(CO), cm ⁻¹			Referencia
	Cu ⁰	Cu ¹⁺	Cu ²⁺	
Al ₂ O ₃	2090, 2110	2115, 2130, 2135, 2140	1900-1930	[44-46]
SiO ₂	2100-2110, 2090-2113	2118, 2126, 2115-2130	2140-2240, 2180, 2199	[45]
ZrO ₂	2110, 2105, 2100	2120-2130	N. R.	[45]
CeO ₂	2080	2108, 2110, 2115	2185-2160	[47-49]

NOTA: N. R.: No reportado.

En la Fig. 4.13 sólo se observan bandas correspondientes a carbonatos en la región de 800-1600 cm⁻¹ [44]. De la Tabla 4.3 y la Fig. 4.13 se observa que no aparecen bandas de vibración del CO adsorbido en CeO₂ para el intervalo 2100-2240 cm⁻¹, el cual cubre la región donde aparecen bandas de vibración de la especie Cu-CO, donde el cobre puede tener un estado de oxidación 0, 1+ ó 2+.

En la Fig. 4.14 se observan los espectros DRIFT correspondientes a la adsorción del CO en la muestra CuCe500N04 en función de la temperatura.

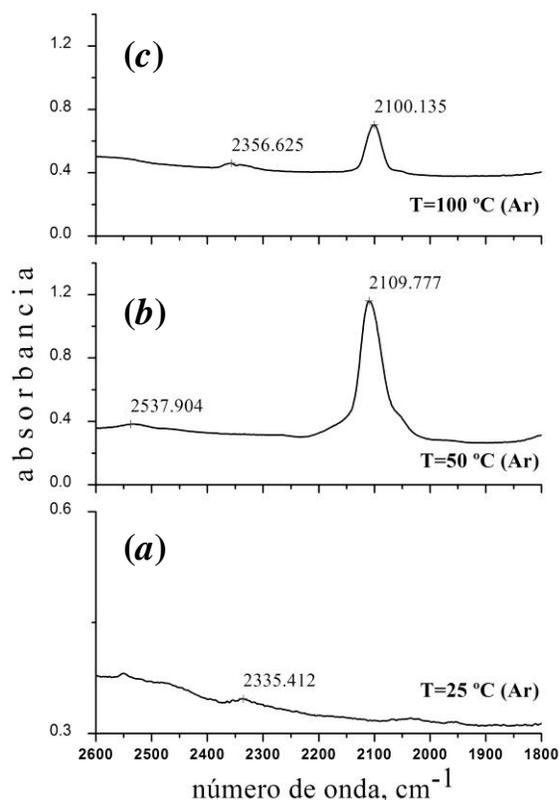


Fig. 4.14. Espectros DRIFT para la adsorción de CO en CuCe500N04. (a) espectro DRIFT de la muestra a 25 °C en flujo de argón. Posteriormente se inyecta CO en la celda, se purga con argón y se registra el espectro DRIFT a (b) 50 °C, y (c) 100 °C.

En la Fig. 4.14a se observa el espectro DRIFT a 25 °C y en flujo de gas argón (Ar), el cual es el estado de referencia. Posteriormente, se inyecta una mezcla de CO (10% CO/He), se purga la celda con argón y se registra el espectro DRIFT a 50 °C (Fig. 4.14b) y 100 °C (Fig. 4.14c). Para la condición isotérmica a 50 °C, el espectro DRIFT de la Fig. 4.14b muestra una banda a ~2110 cm⁻¹, que de acuerdo a la Tabla 4.3 corresponde a la vibración del CO adsorbido en especies Cu¹⁺ o Cu⁰. Cuando se incrementa la temperatura de la celda DRIFT de 50 °C hasta 100 °C, la intensidad de la banda disminuye, como se muestra en la Fig. 4.14c.

La disminución en la fuerza de enlace del CO adsorbido en una superficie con relación al CO en fase gas ($\nu_{\text{CO(gas)}} = 2143 \text{ cm}^{-1}$) [30, 44-48], puede explicarse en términos del modelo de Blyholder [50], el cual describe la adsorción del CO en superficies metálicas. En la Fig. 4.15

se muestran los orbitales moleculares del CO, así como un esquema del modelo de Blyholder. Este modelo considera dos eventos de transferencia electrónica que describen la interacción metal-CO [30, 44, 50-51]: El primero, involucra una transferencia de densidad electrónica de la molécula CO hacia el centro metálico, formando un enlace σ entre el CO y el metal. Esta transferencia involucra orbitales σ de antienlace del CO con orbitales desocupados del metal. En el segundo evento, ocurre una interacción entre orbitales $d\pi$ del metal con orbitales moleculares de antienlace $2\pi^*$ del CO. Ambos eventos sinérgicos, conocidos como retrodonación π [30, 40, 50], conducen a un incremento de la densidad electrónica en los orbitales de antienlace en la molécula de CO, provocando un debilitamiento del enlace C–O y por lo tanto, una disminución de la frecuencia de vibración (ν_{CO}) con respecto a la molécula en fase gas, observando que $\nu_{\text{CO}} < \nu_{\text{CO(gas)}}$.

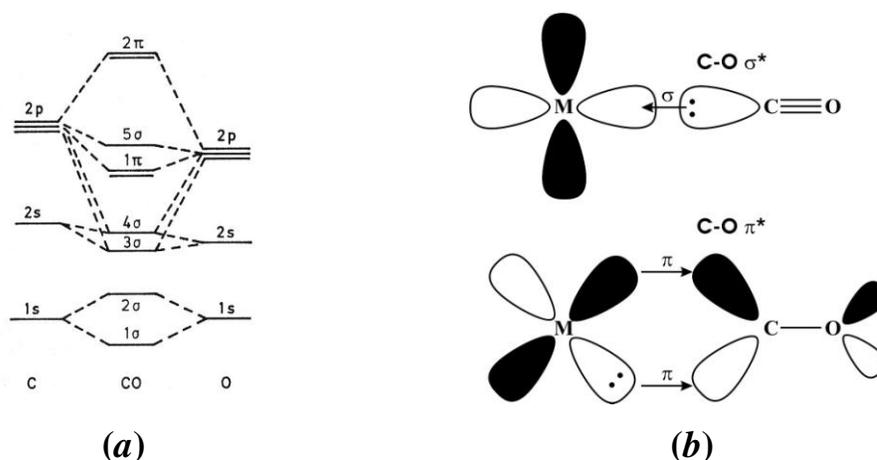


Fig. 4.15. (a) Orbitales moleculares del monóxido de carbono, CO; (b) Interacción de los orbitales atómicos de un centro metálico M con el CO (modelo de Blyholder) [50].

En el caso de óxidos metálicos soportados, la frecuencia vibracional $\nu_{\text{C-O}}$ del CO adsorbido en cationes cobre y cuyo soporte es CeO_2 , se observa en la Tabla 4.3. De acuerdo al modelo de Blyholder, conforme se incrementa la densidad electrónica del catión cobre (Cu^0 , Cu^{1+}), el enlace C–O se debilita y vibra a una frecuencia $\nu_{\text{C-O}}$, tal que $\nu_{\text{C-O}} < \nu_{\text{CO(gas)}}$ [30,44]. Por el contrario, si la densidad electrónica del catión disminuye (Cu^{2+}), el enlace C–O podría vibrar a una frecuencia $\nu_{\text{C-O}}$ tal que $\nu_{\text{C-O}} > \nu_{\text{CO(gas)}}$ [30,44], como se observa en la Tabla 4.3.

En la Fig. 4.14 se observa que conforme se incrementa la temperatura de la celda DRIFT, la banda del CO ($\sim 2110 \text{ cm}^{-1}$) disminuye en intensidad y se mantiene constante a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Lo anterior se puede atribuir a la estabilidad térmica del enlace entre el catión Cu^{1+} y el CO adsorbido. Dicha estabilidad se debe a que el orbital $5\sigma^*$ del CO dona un par de electrones al orbital $4s$ vacío del catión Cu^{1+} , y éste dona electrones de su orbital $3d$ lleno al orbital $2\pi^*$ del CO, lo que hace más estable el enlace $\text{Cu}^{1+}\text{-CO}$ con relación al $\text{Cu}^0\text{-CO}$ y $\text{Cu}^{2+}\text{-CO}$ [44].

Otros experimentos DRIFT empleando CO como molécula sonda y llevados a cabo a temperatura ambiente para la muestra preparada por impregnación con CeO_2 comercial (CuOCeAL03), mostró también la banda asignada a la especie $\text{Cu}^{1+}\text{-CO}$.

Por otra parte, se conoce de la literatura que el óxido nítrico, NO, es más estable adsorbido en especies Cu^{2+} que en especies Cu^{1+} [44]. La configuración electrónica molecular de la molécula del óxido nítrico, NO, es similar a la del CO (Fig. 4.15), con la única diferencia de que el NO posee un electrón adicional que ocupa el orbital π de antienlace [30, 44]. Este electrón del NO completa el último subnivel $3d^9$ del Cu^{2+} y por ello, la adsorción de NO en esta especie es más estable que en Cu^{1+} o Cu^0 .

Con el propósito de identificar posibles especies Cu^{2+} utilizando NO como molécula sonda, y especies Cu^{1+} con CO, se realizaron otras pruebas experimentales en la celda DRIFT correspondientes a la adsorción alternada con estos dos gases sonda para un mismo material, manteniendo la celda isotérmica a temperatura ambiente, con lo cual se minimiza la activación de la reducción u oxidación con CO u NO, respectivamente. De acuerdo a la literatura [30, 44], el gas NO posee una frecuencia vibracional de 1860 cm^{-1} . En la Tabla 4.4 se muestran las frecuencias de vibración de NO adsorbido en distintas especies cobre (Cu^0 , Cu^{1+} , Cu^{2+}) soportadas en Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , y CeO_2 .

La adsorción alternada de NO y CO se llevó a cabo en una muestra de Cu-Ce-O calcinada a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ con 4% en peso de cobre, usando nitrato de cobre como precursor (CuCe700N04), y los espectros DRIFT obtenidos se muestran en la Fig. 4.16. Cabe recordar que en este óxido se observó por XRD la fase CuO.

Tabla 4.4. Números de onda para NO adsorbido en especies cobre Cu^0 , Cu^{1+} y Cu^{2+} soportadas en alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), zirconia (ZrO_2) y ceria (CeO_2).

Soporte	$\nu(\text{NO}), \text{cm}^{-1}$			Referencia
	Cu^0	Cu^{1+}	Cu^{2+}	
Al_2O_3	N. R.	N. R.	1920	[44]
SiO_2	N. R.	N. R.	1811, 1894	[51]
ZrO_2	N. R.	1763	1885-1880, 1870-1865	[52]
CeO_2	N. R.	N. R.	1890,1870	[47, 53]

NOTA: N. R.: No Reportado.

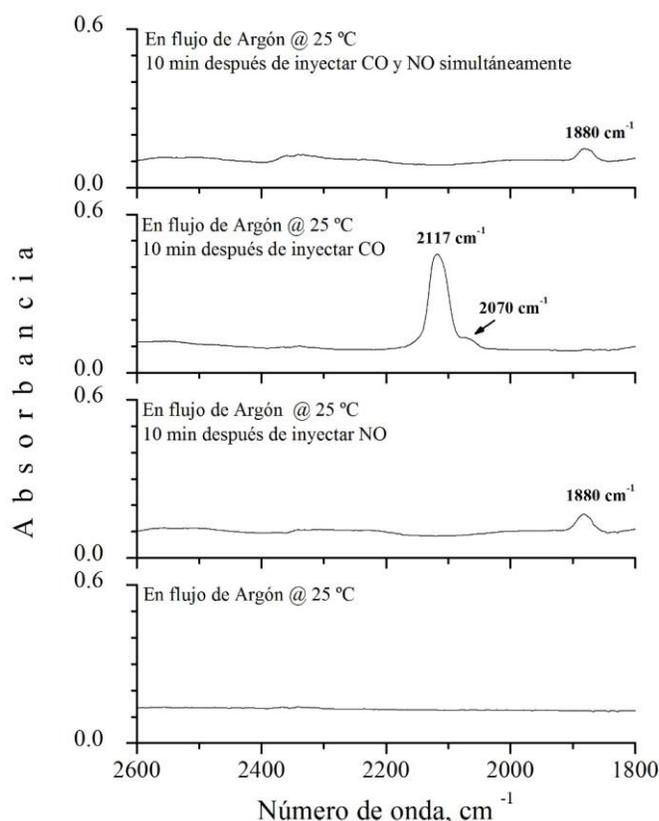


Fig. 4.16. Espectro DRIFT para la adsorción (a 25 °C) de CO y NO en el óxido CuCe700N04. La secuencia experimental inicia de abajo hacia arriba.

Como se observa en la Fig. 4.16, el espectro DRIFT del CuCe700N04 en flujo de Argón y a temperatura ambiente no muestra banda alguna en la región analizada. Cuando se adsorbe NO se observa una banda de baja intensidad a 1880 cm^{-1} . Posteriormente, al introducirse CO a la celda se observa que desaparece la primera banda y aparece otra más intensa localizada a 2117

cm^{-1} con un hombro centrado a 2070 cm^{-1} . Cuando se introducen simultáneamente CO y NO, se observa en la Fig. 4.17 que desaparece la banda localizada a 2110 cm^{-1} y aparece nuevamente una banda de baja intensidad a 1880 cm^{-1} . Lo anterior indica que en el óxido CuCe700N04 existen especies Cu^{1+} y Cu^{2+} en superficie. Cuando se inyecta CO después del NO, estas especies cobre se reducen por lo que se observan bandas correspondientes al $\text{Cu}^0\text{-CO}$ y $\text{Cu}^{1+}\text{-CO}$. Posteriormente, cuando se inyecta simultáneamente CO y NO reaparece sólo la banda de $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$.

Estudios por XPS llevados a cabo por Jung *et al.* [10], en óxidos Cu-Ce-O preparados por coprecipitación, mostraron la existencia de cationes Cu^{1+} superficiales y especies Cu^{2+} en bulto. Sin embargo, otros autores han confirmado experimentalmente la existencia de cationes Cu^{2+} incorporados en la red cristalina del CeO_2 , así como una fase segregada de CuO dispersa en la superficie del CeO_2 en óxidos Cu-Ce-O preparados por sol-gel, combustión o impregnación [13]. Asimismo, estos autores [10, 13] llegan a la conclusión que la fase de óxido de cobre incorporada en CeO_2 o segregada, depende de su concentración. Lo anterior también se observó por XRD en el presente trabajo (sección 4.4).

En conclusión, los óxidos Cu-Ce-O y CuO/ CeO_2 mostraron por DRIFT especies Cu^{1+} superficiales. Por otra parte, en el óxido calcinado a alta temperatura ($700 \text{ }^\circ\text{C}$), en el cual se observó por XRD una fase de CuO, se deduce por DRIFT que se encuentran presentes especies Cu^{1+} y Cu^{2+} superficiales. En ambos casos, las especies Cu^{1+} podrían también provenir de especies Cu^{2+} superficiales, las cuales serían reducidas por CO, como se observa en el ciclo redox de la Fig. 4.16.

4.8. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de CeO_2 calcinado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y Cu-Ce-O calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y con un contenido de cobre del 4% en peso, se muestran en la Fig. 4.17. Se seleccionaron estos materiales por las características del tamaño nanométrico del cristal de CeO_2 y por la fase de CuO observada por XRD en algunos de ellos (Fig. 4.8). En este caso, CeO_2 comercial y el correspondiente preparado por plantillas orgánicas se emplean como referencia.

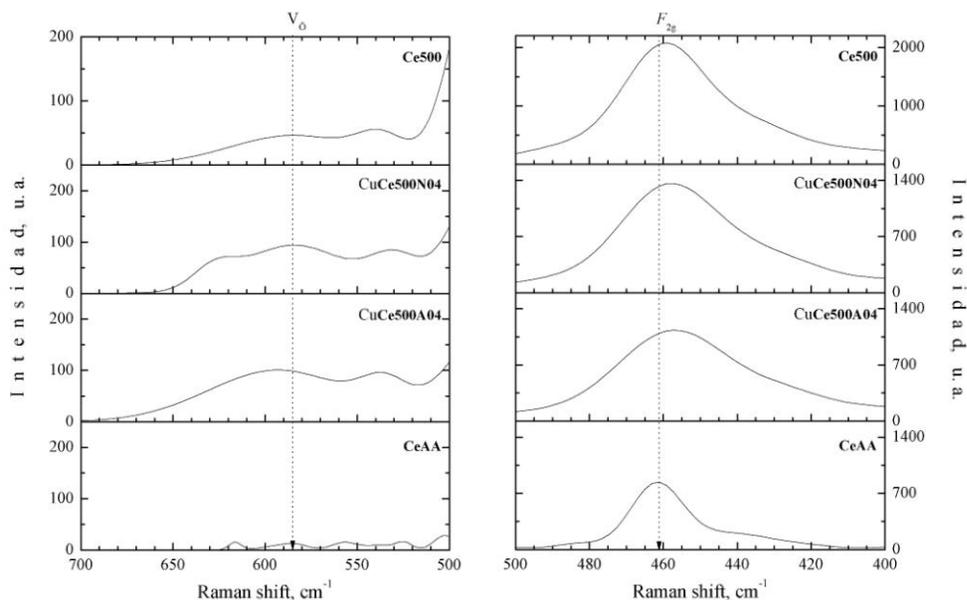


Fig. 4.17. Espectros Raman de CeO_2 comercial (CeAA) y de los óxidos Ce500, CuCe500A04 y CuCe500N04. Los espectros a la izquierda corresponden a una ampliación de la región $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ del espectro Raman. Las líneas verticales punteadas corresponden a la banda Raman relacionada a las vacancias de oxígeno, V_{O} (585 cm^{-1}) y a la banda Raman F_{2g} del CeO_2 (461 cm^{-1}).

Como se observa a la derecha de la Fig. 4.17, todos los espectros muestran una banda Raman intensa y ancha localizada alrededor de 461 cm^{-1} , la cual corresponde al único modo Raman activo F_{2g} permitido para CeO_2 [36, 42, 54-57]. A la izquierda de la Fig. 4.17 se observa una banda Raman asimétrica que es más intensa en los óxidos preparados por tensoactivos que en CeO_2 comercial (CeAA). De acuerdo a la literatura [36, 39], CuO posee una banda Raman intensa localizada a 295 cm^{-1} , la cual no fue visible en los espectros Raman obtenidos en los óxidos de Cu-Ce-O. Otros autores reportan resultados similares en óxidos Cu-Ce-O con áreas específicas de $\sim 106\text{ m}^2/\text{g}$, aún cuando por XRD han observado fases de CuO o Cu_2O y con una concentración de 3 y 5% en peso de cobre [11].

También se observa en la Fig. 4.17 que la amplitud e intensidad de la banda principal F_{2g} es mayor e intensa en los óxidos preparados por tensoactivos (Ce500, CuCe500A04, CuCe500N04), que en CeO_2 comercial (CeAA). Este comportamiento es explicado por el modelo del confinamiento del fonón o modelo de correlación espacial, el cual se aplica para óxidos nanocristalinos. Este modelo ajusta una banda Raman a un perfil Gaussiano, y el vector

que describe la cantidad de movimiento del fonón es aproximado asumiendo que éste queda confinado en un cierto volumen del nanocrystal. De aquí se deduce que el tamaño del cristal del CeO_2 induciría un efecto en la amplitud de la banda Raman principal de este óxido. Por lo tanto, las diferencias observadas en la amplitud de la banda F_{2g} se deben al tamaño nanométrico de los cristales de los óxidos de Cu-Ce-O comparado con CeO_2 comercial.

Experimentos por espectroscopía Raman llevados a cabo por Marbán *et al.* [55], McBride *et al.* [56] y Spanier *et al.* [57] en nanopartículas de CeO_2 y CeO_2 impurificado con metales de transición y de tierras raras, observan que conforme se incrementa el contenido del metal dopante en CeO_2 aparece otra banda centrada en el intervalo $550\text{-}585\text{ cm}^{-1}$, la cual se ensancha y se hace cada vez más asimétrica conforme aumenta el nivel de dopado. En la Fig. 4.17 también se observa el mismo comportamiento.

Simulaciones numéricas llevadas a cabo por McBride *et al.* [56] usando el modelo matemático *RIM* para simular el espectro Raman de CeO_2 impurificado con metales trivalentes de La, Pr, Nd, Eu, Gd y Tb, observa que aparece una banda Raman en la región de $550\text{-}585\text{ cm}^{-1}$ cuando al modelo *RIM* se introduce un desorden másico en la densidad de estados del fonón que contribuyen al espectro Raman de CeO_2 . McBride *et al.* atribuyen esta nueva banda Raman a las vacancias de oxígeno en CeO_2 , las cuales son generadas por la incorporación de cationes metálicos trivalentes. Por lo tanto, la posición del pico Raman de CeO_2 y que cubre el intervalo $550\text{-}585\text{ cm}^{-1}$ es asignado como “huella espectroscópica” de las vacancias de oxígeno, V_{O} . Por otro lado, Marbán *et al.* [55] correlacionan V_{O} con el área bajo la curva de la banda Raman localizada en el intervalo de $550\text{-}585\text{ cm}^{-1}$, obteniendo una relación lineal entre el contenido de cobre y el área bajo la curva del pico Raman en óxidos Cu-Ce-O. Sin embargo, cuando este contenido de cobre es máximo ($\sim 4.5\%$ en peso), el área relacionada a las vacancias de oxígeno en el espectro Raman disminuye.

Como se ha mencionado, la aparición de una nueva banda Raman relacionada a vacancias de oxígeno en los óxidos basados en CeO_2 , y en todos los sólidos con estructura tipo fluorita con simetría F_{2g} , se relaciona con el desorden en la red cristalina [56]. La geometría de la banda Raman F_{2g} puede ser analizada con el modelo del confinamiento de fonón [58], y la banda

relacionada a las vacancias de oxígeno puede describirse mediante un modelo matemático que relacione el comportamiento del desorden iónico en sólidos cristalinos, tal como el modelo del ion rígido *RIM* [56, 59]. De acuerdo a este modelo, el desorden ocasionado por las vacancias de oxígeno provoca una perturbación de la zona de Brillouin, distorsionando el vector de onda de los fonones ópticos que se propagan en esta zona [56, 58]. De aquí que se tendrían dos contribuciones al espectro Raman: la primera, que corresponde a los fonones que se propagan en el cristal y la segunda, los fonones perturbados propagados en las vacancias de oxígeno. Por lo tanto, es de esperar dos bandas en el espectro Raman de CeO₂, como se observa en la Fig. 4.17.

Cuando el tamaño de los cristales del óxido tiende a escalas nanométricas se incrementan las vacancias de oxígeno en el óxido para poder compensar los esfuerzos de tensión en la celda unitaria. En el caso de nanopartículas de CeO₂, por cada vacancia generada se reducen dos cationes Ce⁴⁺ adyacentes a la vacancia. Usando la notación de Kroger-Vink [60], este proceso puede escribirse de la siguiente manera:



Donde $\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\times}$, $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ y Ce'_{Ce} se refieren al catión Ce⁴⁺, al oxígeno en la red cristalina de CeO₂ y al catión Ce³⁺ adyacente a la vacancia de oxígeno (V_{O}), respectivamente. La presencia de cationes Ce³⁺ en CeO₂ ha sido observada por microscopía STM y validado con simulaciones numéricas empleando funcionales de la densidad [28, 57]. También ha sido reportado empleando otras técnicas de caracterización, tales como XRD, espectroscopía EELS y Raman y por XPS [25, 55-59, 61-63]. Estudios teóricos y experimentales realizados por Kosacki *et al.* [63], y recientemente por Dutta *et al.* [27] y Nolan *et al.* [59], concluyen que conforme se disminuye el tamaño de cristal aumenta el parámetro de celda, y de igual forma incrementa la cantidad de cationes Ce³⁺ en CeO₂.

Llevando a cabo la deconvolución del pico Raman asignado a vacancias de oxígeno centrado a $\sim 585 \text{ cm}^{-1}$, como se observa en la Fig. 4.18, calculando el área respectiva y tomando en cuenta

el tamaño de cristal obtenido por refinamiento Rietveld (Tabla 4.2), se hizo la correlación entre el área bajo el pico Raman asignado a las vacancias de oxígeno (A_{585}), con el inverso del tamaño de cristal (L^{-1}), para muestras de CeO_2 y Cu-Ce-O . Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 4.19, donde se observa una tendencia lineal entre ambas variables. El resultado mostrado en la Fig. 4.19 coincide con lo reportado en la literatura [27, 59, 63], con lo cual se prueba que el número de vacancias de oxígeno incrementa conforme disminuye el tamaño de cristal y consecuentemente, también aumenta la concentración de cationes Ce^{3+} en los óxidos CeO_2 y Cu-Ce-O sintetizados.

También se observa en la Fig. 4.19 que al incrementar el contenido de cobre en CeO_2 disminuye su tamaño de cristal y aumenta el valor del área A_{585} relacionada a vacancias de oxígeno en CeO_2 . Lo anterior indica nuevamente que conforme el tamaño de cristal del CeO_2 tiende a dimensiones nanométricas, se genera un mayor número de vacancias de oxígeno [58, 61, 62]. De esta manera, el parámetro de celda, a , del dióxido de cerio determinado por XRD (Tabla 4.2) y el área relacionada a vacancias de oxígeno, A_{585} , (Fig. 4.19), se correlacionaron y los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 4.20.

En la Fig. 4.20 se observa una tendencia lineal el parámetro de celda y el área A_{585} , ya que conforme aumenta a también incrementa de manera proporcional el área A_{585} . Al aumentar las vacancias de oxígeno en CeO_2 se generan consecuentemente más cationes Ce^{3+} , los cuales, como se mencionó en la sección 4.4, expanden la celda unitaria de este óxido [24-27]. En el caso de los óxidos Cu-Ce-O , se observa que existe una tendencia lineal entre las variables a y A_{585} conforme aumenta el contenido de cobre en CeO_2 . Lo anterior indica que la incorporación de cationes cobre en la red cristalina del CeO_2 genera más vacancias de oxígeno y con ello más cationes Ce^{3+} , por lo que se observa una expansión en la celda unitaria de CeO_2 . Más adelante se hará un análisis relacionado a qué especies cobre pudieran estar incorporadas en la red cristalina de CeO_2 .

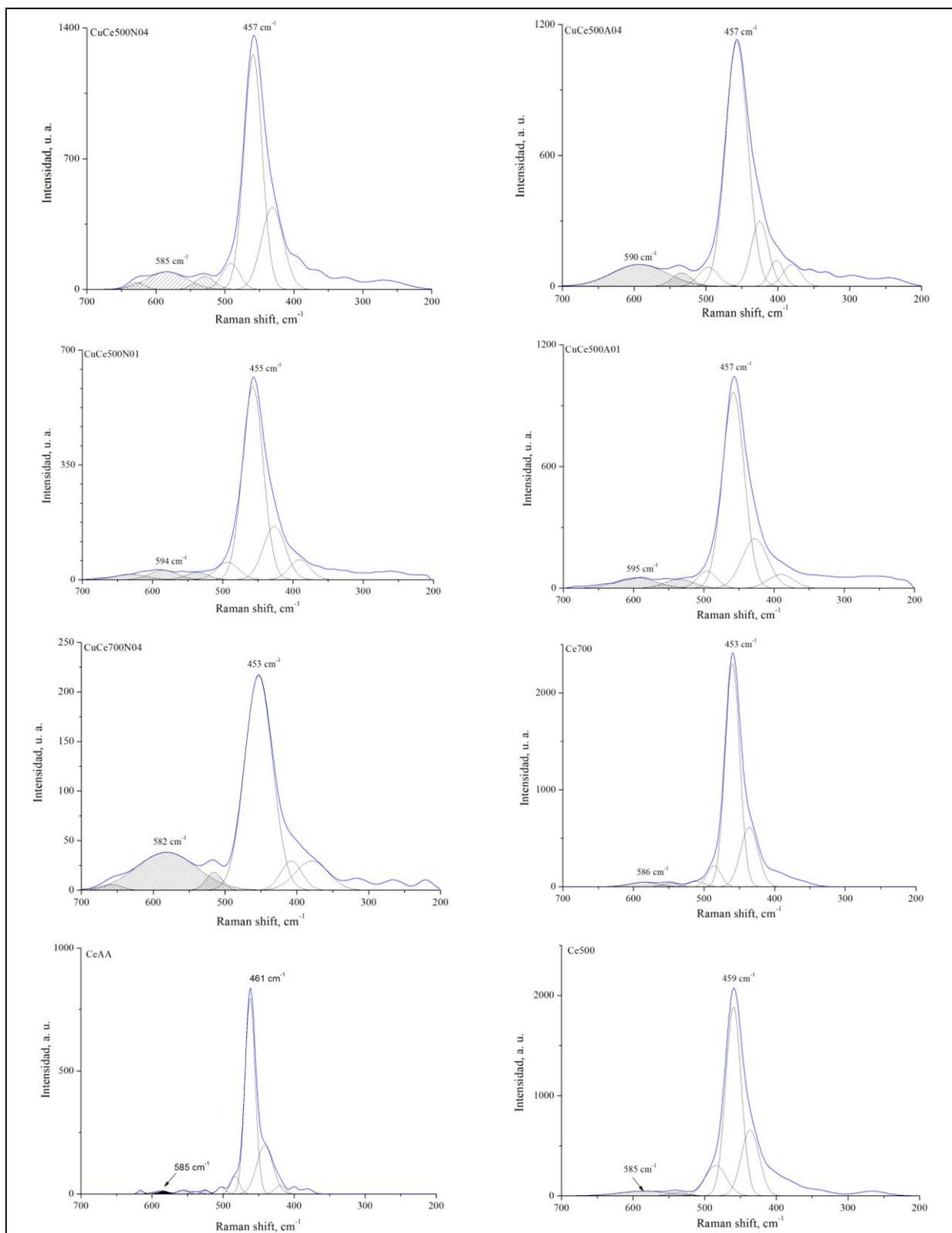


Fig. 4.18. Deconvolución de los espectros Raman del CeO_2 y Cu-Ce-O.

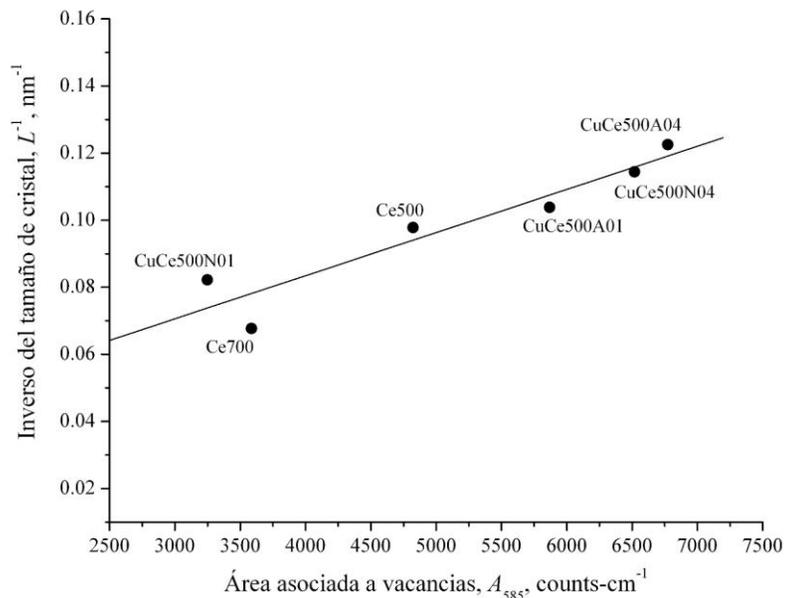


Fig. 4.19. Relación entre el inverso del tamaño de cristal (L^{-1}) y el área bajo el pico Raman relacionado a las vacancias de oxígeno (A_{585}) para CeO_2 y Cu-Ce-O calcinados a 500 °C.

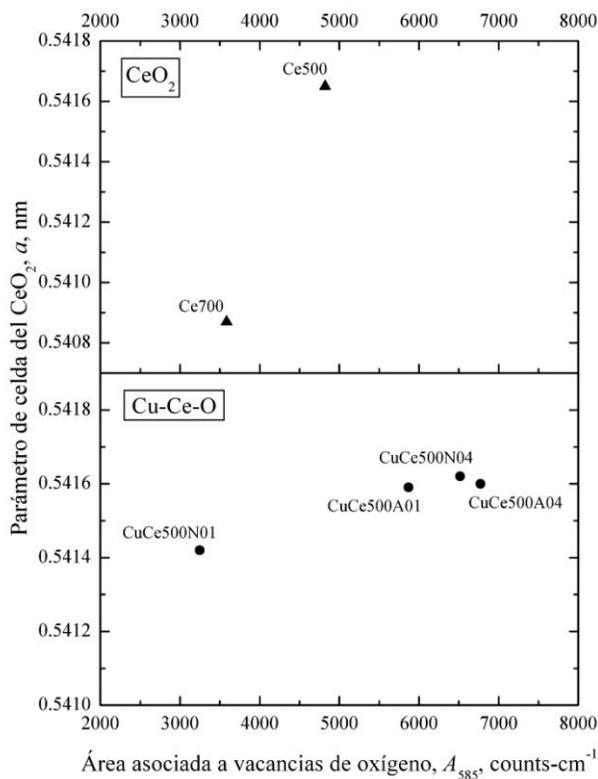


Fig. 4.20. Relación entre el parámetro de celda, a , del CeO_2 y el área bajo el pico Raman relacionado a las vacancias de oxígeno (A_{585}), para CeO_2 y Cu-Ce-O preparado por plantillas orgánicas.

4.9. Adsorción de dióxido de azufre (SO₂) seguida por termogravimetría.

En las pruebas de adsorción de SO₂ en CeO₂ y Cu-Ce-O se analizó el tipo de precursor del óxido de cobre (nitrato o acetato de cobre), la temperatura de calcinación (500 y 700 °C) y la concentración de cobre (1% y 4% en peso de cobre) en el óxido adsorbente. Los resultados obtenidos se muestran en las Figs. 4.21-4.24. En dichas figuras, el eje X indica la temperatura de la muestra en el horno, y el eje Y corresponde a la cantidad de SO₂ adsorbido por peso de muestra. Las flechas punteadas verticales indican la temperatura a la que se observa el máximo de adsorción de SO₂.

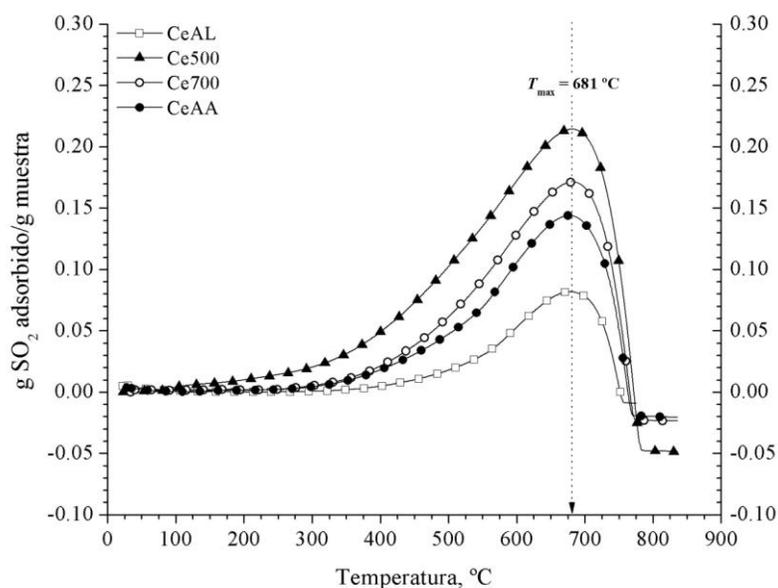


Fig. 4.21. Adsorción de SO₂ en CeO₂ (Ce500, Ce700) y CeO₂ comercial Alfa-Aesar (CeAA) y Aldrich (CeA).

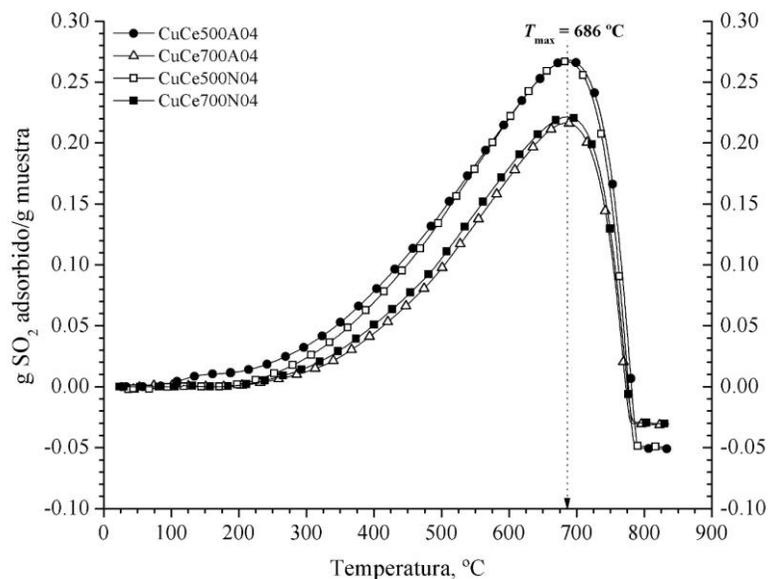


Fig. 4.22. Adsorción de SO_2 en óxidos Cu-Ce-O con un contenido nominal de cobre del 4% en peso, preparados con acetato de cobre (CuCe500A04, CuCe700A04) o nitrato de cobre (CuCe500N04, CuCe700N04) como precursor.

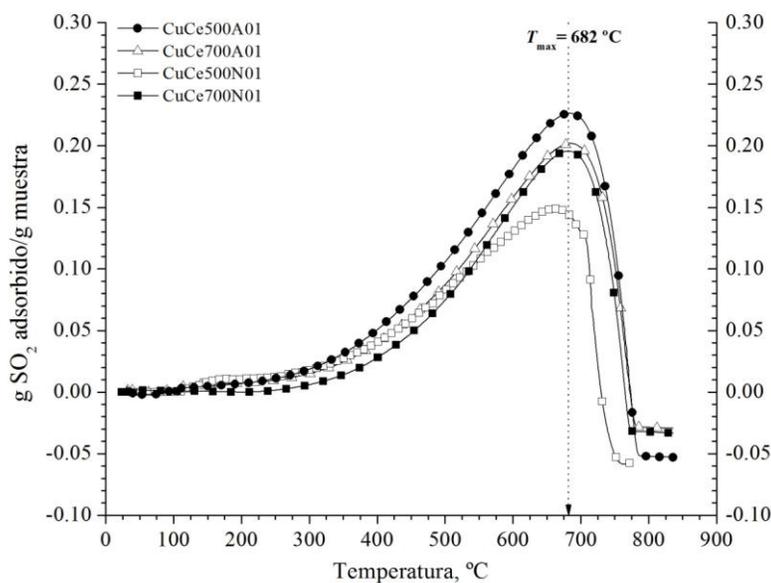


Fig. 4.23. Adsorción de SO_2 en óxidos Cu-Ce-O con un contenido nominal de cobre del 1% en peso, preparados con acetato de cobre (CuCe500A01, CuCe700A01) o nitrato de cobre (CuCe500N01, CuCe700N01) como precursor.

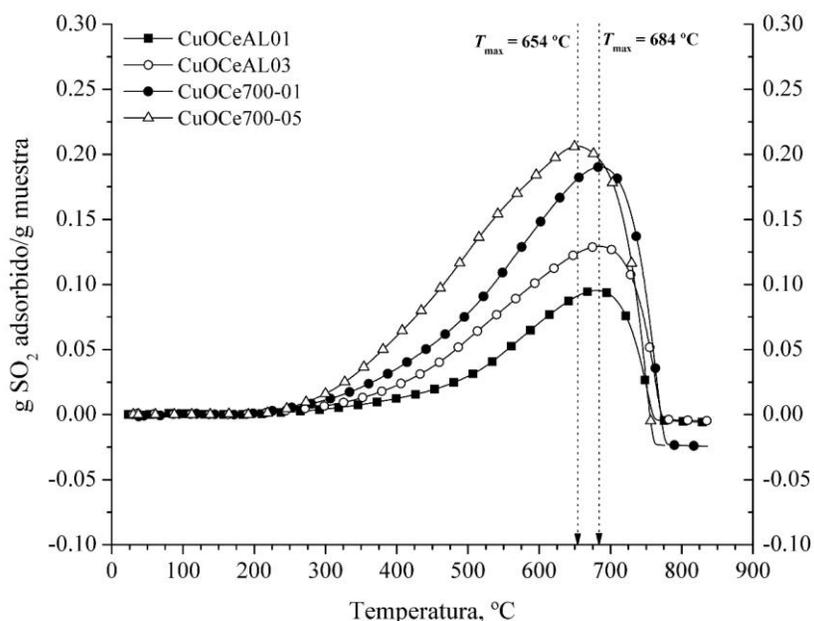


Fig. 4.24. Adsorción de SO₂ en CuO/CeO₂ preparados por impregnación, empleando CeO₂ comercial (CuOCeAL01, CuOCeAL03), o bien CeO₂ preparado por tensoactivos calcinado a 700 °C (CuOCe700-01, CuOCe700-05).

De manera general, se observa en las figuras 4.21-4.24 que la cantidad de SO₂ adsorbido en la muestra se incrementa con la temperatura del horno, alcanzando un peso máximo de adsorción de SO₂ aproximadamente a 690 °C. A temperaturas superiores se observa que las especies adsorbidas en la muestra no son estables y se desorben, con la consecuente disminución de peso en la muestra. Nótese que el punto final del proceso de adsorción de SO₂ no corresponde al punto inicial de la curva. Lo anterior podría atribuirse a la posible desorción de SO₂ como SO₃. Duval [2], Poston *et al.* [64] y Siriwardane *et al.* [65] reportan que el sulfato de cerio (III), sulfato de cerio (IV) y sulfato de cobre (II) en estado puro, se descomponen térmicamente a partir de 700 °C (en atmósfera de nitrógeno), generando óxidos de azufre (SO_x = SO₂, SO₃) durante la descomposición. Lo anterior implica suponer que las especies de azufre adsorbidas en los óxidos evaluados, las cuales son térmicamente estables hasta 690 °C, corresponden a sulfatos.

Para determinar las especies de azufre adsorbidas en CeO_2 y Cu-Ce-O , una muestra de Ce500 y CuCe500N04 fueron sometidas a una adsorción isotérmica de SO_2 (500 °C, 2 h) y analizadas por DRIFT. Los resultados se muestran en la Fig. 4.25.

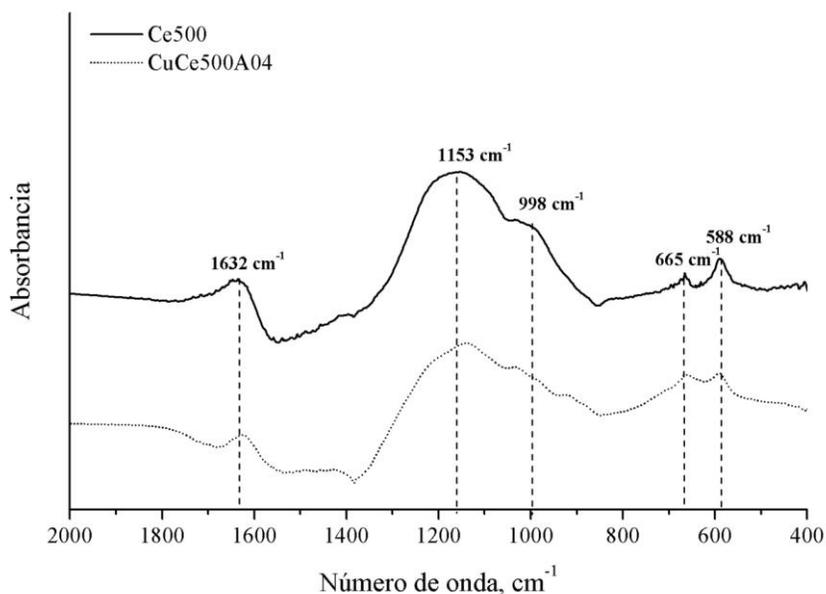


Fig. 4.25. Espectros DRIFT de CeO_2 y Cu-Ce-O sometidos a la adsorción isotérmica de SO_2 .

En la Fig. 4.25 se observan bandas a 588, 665, 998, 1153 and 1632 cm^{-1} . Experimentos llevados a cabo por Waqif *et al.* [66] para muestras de CeO_2 expuestas con SO_2 y posteriormente analizadas por espectroscopía FTIR, reportan bandas anchas localizadas a 990, 1060, 1145 and 1240 cm^{-1} , las cuales se relacionan con sulfatos de bulto (volumen), mientras que bandas localizadas entre 1200 y 1400 cm^{-1} se atribuyen a sulfatos superficiales. Por lo tanto, las muestras Ce500 y CuCe500A04 expuestas con SO_2 , muestran sulfatos en superficie y en bulto. Rodriguez *et al.* [67] y Overburry *et al.* [68] también identificaron especies similares de sulfato en CeO_2 , CeO_2 reducido (Ce_2O_3) y Cu-Ce-O que reaccionaron con SO_2 .

En la Fig. 4.26 se observa el peso máximo de adsorción de SO_2 por gramo de muestra, obtenido a partir de los termogramas mostrados en las figuras 4.21-4.24. Como se observa en la esta figura, CeO_2 preparado por plantillas orgánicas adsorbe más SO_2 que en el caso de los óxidos comerciales (CeAA, CeAL). También se observa la importancia de la inclusión del óxido de cobre en los óxidos Cu-Ce-O , ya que éstos adsorben más SO_2 que el CeO_2 puro. Se

observa además que los óxidos Cu-Ce-O con alto contenido nominal de cobre (4% en peso) adsorben más SO_2 .

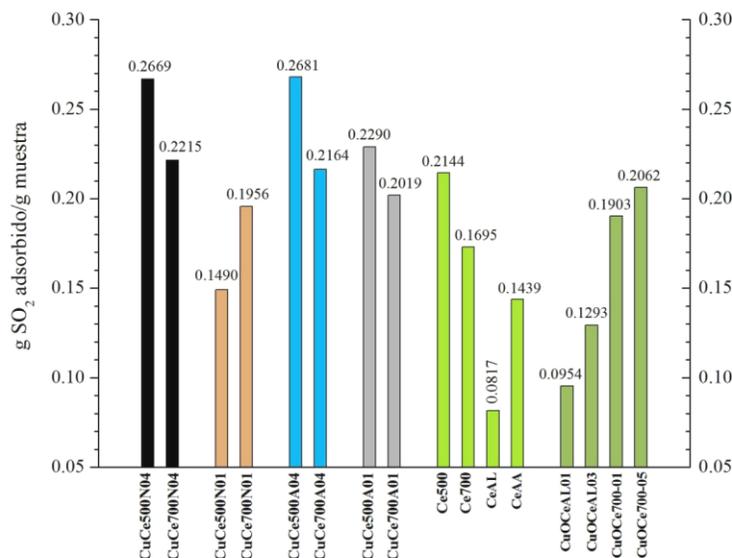


Fig. 4.26. Capacidad de adsorción del SO_2 por gramo de muestra en CeO_2 y Cu-Ce-O. El valor mostrado en la parte superior de cada barra corresponde al máximo de SO_2 adsorbido por gramo de muestra, de acuerdo a las figuras 4.21-4.24.

Los resultados de las pruebas de adsorción de SO_2 presentados en la Fig. 4.26, muestran que CeO_2 preparado por tensoactivos posee una mayor capacidad de adsorción de SO_2 que CeO_2 convencional (muestras CeAA y CeAL), la cual incrementa cuando se incluye el cobre en CeO_2 . De esta manera, la muestra Ce500 adsorbe ~25 % menos SO_2 que aquella que contiene cobre (CuCe500N04), pero adsorbe ~49% más SO_2 que CeO_2 de Alfa Aesar (CeAA) y 162% más que CeO_2 de Aldrich (CeAL). Por lo tanto, la presencia del óxido de cobre en CeO_2 tiene un efecto promotor en la adsorción de SO_2 . También se observa en la Fig. 4.26 que CeO_2 y Cu-Ce-O calcinados a 500 °C presentan una mayor capacidad de adsorción de SO_2 que aquellos calcinados a 700 °C. Por ejemplo, la muestra CuCe500N04 adsorbe ~23% más SO_2 que el CuCe700N04, mientras que CuCe500A04 adsorbe ~24% más que el material CuCe700A04.

Por otro lado, también es notable la importancia del contenido de cobre en CeO_2 para la adsorción del SO_2 , como se observa en la Fig. 4.26. Cuando se incrementa la concentración de cobre en el óxido, aumenta su capacidad de adsorción de SO_2 (Fig. 4.26). Este resultado está

de acuerdo con lo reportado por Rodríguez *et al.* [67] y Tschope *et al.* [70], el óxido CuCe500N04 que tiene una concentración de cobre de 4.1% en peso, adsorbe ~79% más SO₂ que el óxido CuCe500N01 que tiene un contenido de cobre de 0.5% en peso. De manera similar, el óxido CuCe700N04 que contiene 3.9% en peso de cobre adsorbe ~11% más que CuCe700N01. Nótese que CuCe500N04 y CuCe500A04 tienen prácticamente las mismas capacidades de adsorción de SO₂, al igual que CuCe700N04 y CuCe700A04. Algo similar ocurre para CuCe700N01 y CuCe700A01. De lo anterior se podría concluir que el precursor del cobre no tiene un efecto significativo en el proceso de adsorción de SO₂. Sin embargo, para los óxidos CuCe500N01 y CuCe500A01 se observa lo contrario, donde existe una diferencia del 69% en sus capacidades de adsorción de SO₂. Lo anterior se atribuye a las diferencias en el tamaño de cristal del CeO₂ de ambos materiales, como se observa en la Tabla 4.2.

Comparando la adsorción de SO₂ entre el óxido impregnado CuOCe700-05 con los óxidos CuCe700N04 y CuCe700A04 de la Fig. 4.26, observamos que estos últimos adsorben entre 5-7% más SO₂ que el primero. La reducida diferencia entre estos valores de adsorción se debe a que el soporte del óxido CuOCe700-05 proviene de CeO₂ preparado por tensoactivos y calcinado a 700 °C, el cual fue impregnado y recalcinado a 500 °C. Como se observa por XRD, los óxidos CuCe700N04 y CuCe700A04 mostraron una fase de CuO segregada, y que se atribuye al sinterizado térmico durante el proceso de calcinación a alta temperatura (700 °C), lo cual también afecta al tamaño de cristal del CeO₂ presente en este óxido. Lo anterior ocasiona que exista una similitud en las propiedades texturales entre estos óxidos, de aquí la explicación de su desempeño similar en la adsorción de SO₂.

Comparando la capacidad de adsorción de SO₂ en el óxido impregnado (CuOCeAL-03), con relación a los óxidos CuCe500N04 y CuCe500A04, se observa de la Fig. 4.26 que estos últimos adsorben ~108% más SO₂ que el impregnado. Asimismo, comparando al CeO₂ comercial (CeAL) con el óxido impregnado (CuOCeAL-03), se observa que este último adsorbe ~58% más SO₂, y también se observa que el óxido CuOCe700-05 adsorbe ~22% más SO₂ que el Ce700. En estos casos también se observa que cuando está presente el cobre en el CeO₂ se incrementa significativamente la capacidad de adsorción de SO₂.

En la Fig. 4.27 se observa el efecto del área específica en la adsorción de SO_2 en CeO_2 comercial (CeAA, CeAL) y en CeO_2 preparado por tensoactivos (Ce285, Ce500 y Ce700). En esta figura se observa una relación lineal entre el área específica y la capacidad de adsorción de SO_2 , lo cual es de esperarse, ya que a mayor área específica ocurre una mayor adsorción. Sin embargo, en los óxidos Cu-Ce-O no se observa el mismo resultado, ya que se obtiene un coeficiente de regresión muy bajo ($0.5 < R^2 < 0.2$). Este comportamiento se puede atribuir a que durante la adsorción del SO_2 en estos óxidos están involucrados otros tipos de centros activos, los cuales podrían ser distintos en cantidad y/o naturaleza a los presentes en CeO_2 . Dichos centros podrían estar ligados en primera aproximación a las especies cobre presentes en los materiales [28].

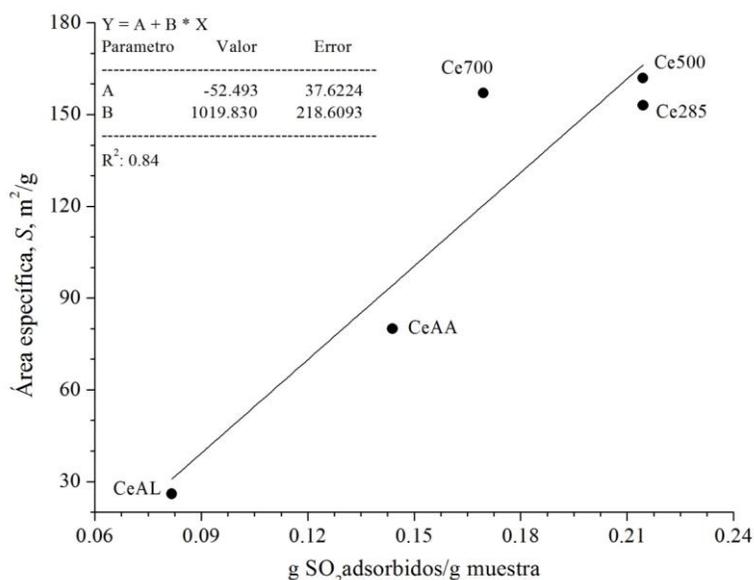


Fig. 4.27. Relación entre el área específica y la capacidad de adsorción de SO_2 en CeO_2 comercial (CeAA, CeAL) y CeO_2 preparado por tensoactivos (Ce285, Ce500, Ce700).

Investigaciones relacionadas con la adsorción de SO_2 en CeO_2 y Cu-Ce-O, mencionan que cuando se oxida el SO_2 se lleva a cabo la reacción de reducción $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ [66, 67, 71-73], y también se ha reportado que la interacción entre SO_2 y CeO_2 depende del estado de oxidación del cerio superficial, ya que se ha observado por XPS que SO_2 se adsorbe mejor en cationes Ce^{3+} que en cationes Ce^{4+} [68]. Muy poco se conoce de cuáles son los centros activos para la adsorción del SO_2 en CeO_2 , y menos aún en óxidos Cu-Ce-O. En el caso de CeO_2 , se cree que

los centros O^{2-} y las vacancias de oxígeno son los sitios activos para la adsorción de SO_2 [67, 68]. La contribución a la verificación de esta hipótesis redundaría en una base para el diseño de óxidos basados en CeO_2 o $Cu-Ce-O$ para la adsorción más eficiente del SO_2 en aplicaciones industriales, por ejemplo, en la desulfuración de gases de combustión.

A partir del área del pico Raman asignada a vacancias de oxígeno (A_{585}), obtenido de la Fig. 4.18, y tomando los datos de la Fig. 4.26 para la adsorción de SO_2 en los óxidos CeO_2 y $Cu-Ce-O$, se llevó a cabo una correlación entre estas dos variables. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 4.28, donde se incluye además CeO_2 comercial (Alfa Aesar) como referencia. En esta figura se observa que existe una relación lineal entre el área A_{585} y la adsorción de SO_2 para los óxidos evaluados. También se observa que CeO_2 calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ ($Ce500$) posee una mayor capacidad de adsorción de SO_2 que CeO_2 comercial, lo cual se atribuye a un incremento de vacancias de oxígeno del primero con respecto al segundo.

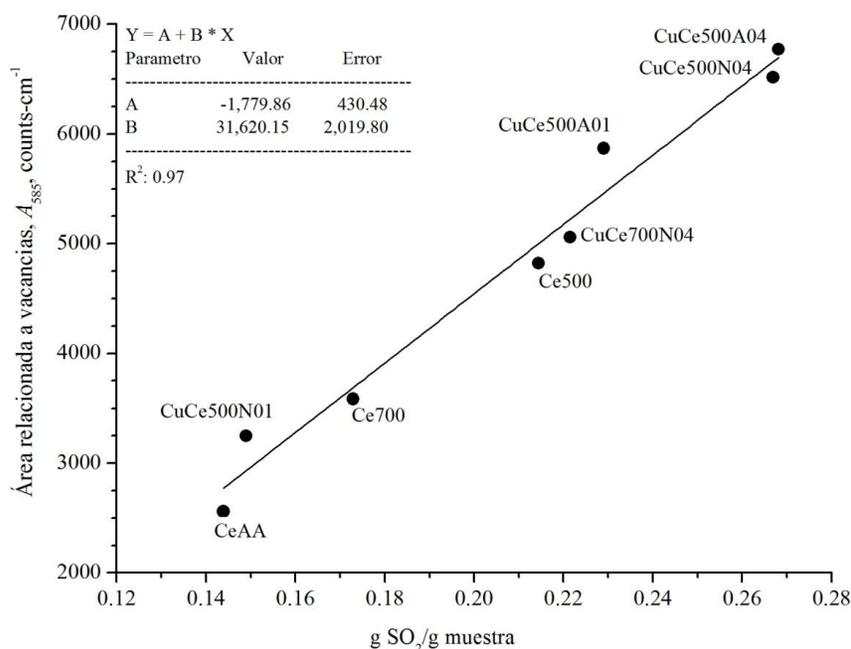


Fig. 4.28. Relación entre área de la banda Raman relacionada a las vacancias de oxígeno (A_{585}) y la capacidad de adsorción de SO_2 en CeO_2 y $Cu-Ce-O$.

También se observa en la Fig. 4.28 que la adsorción de SO_2 en CeO_2 se incrementa cuando está presente el cobre. Este incremento se atribuye a una mayor cantidad de vacancias de

oxígeno en CeO₂ por la inclusión del cobre. Sin embargo, en la literatura se ha reportado que SO₂ se adsorbe químicamente en CuO [73-76]. Por lo tanto es necesario establecer si el incremento en el SO₂ adsorbido en los óxidos Cu-Ce-O se debe a la adsorción química de SO₂ en el óxido de cobre, y no a la presencia de vacancias de oxígeno en los óxidos evaluados. Para ello, se tomaron los datos experimentales mostrados en la Fig. 4.26, donde se observa el peso máximo adsorbido de SO₂ por peso de muestra, obtenido por TGA. El análisis se hizo para CeO₂ y Cu-Ce-O preparados por plantillas orgánicas y calcinados a la misma temperatura. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.5. Como referencia se incluye CeO₂ comercial y su contraparte CuO/CeO₂ preparado por impregnación, empleando CeO₂-Aldrich como soporte.

Como ejemplo de cálculo se selecciona el óxido Cu-Ce-O calcinado a 500 °C con 4% en peso de cobre (CuCe500N04), equivalente a 5.13% en peso de CuO, y su correspondiente referencia sin cobre, CeO₂ calcinado a 500 °C (Ce500). De acuerdo a los experimentos por TGA, el CuCe500N04 adsorbe 0.2669 g SO₂/g, mientras que el Ce500 adsorbe 0.2144 g SO₂/g. Por lo tanto, el SO₂ adsorbido por el cobre presente en el CuCe500N04 corresponde a la diferencia entre estos dos valores, la cual es de 0.0525 g SO₂/g.

Tabla 4.5. Capacidad de adsorción de SO₂ (teórico y experimental).

Muestra	Contenido de CuO (% en peso) ^(a)	m_{SO_2} , g SO ₂ adsorbido/g muestra	
		Experimental ^(b)	$\{m_{SO_2}\}_{Cu-Ce-O} - \{m_{SO_2}\}_{CeO_2}$ ^(c)
CeO ₂ , Aldrich (CeAL)	-----	0.0817	-----
CeO ₂ , 500 °C (Ce500)	-----	0.2144	-----
CuO/CeO ₂ Aldrich (CuOCeAL03)	3.54	0.1293	0.0476
CuCe500N04	5.13	0.2669	0.0525
CuCe500A04	4.51	0.2681	0.0537
CuCe500A01	0.75	0.2290	0.0146

NOTAS: (a) Determinado a partir del contenido de cobre mostrado en la Tabla 4.1.

(b) Datos tomados de la Fig. 4.26.

(c) Referido al CeO₂ que contiene cobre y CeO₂ sin cobre calcinados a la misma temperatura.

De la Tabla 4.5 se observa que el CuCe500N04 contiene 0.0513 gramos de CuO por gramo de muestra. Se considera al CuO, ya que ésta fue la fase observada por XRD para este óxido (Fig. 4.8). Asumiendo que el CuO reacciona con SO₂ en una relación molar 1:1 y a partir de la masa molar del CuO y del SO₂ (79.539 g/mol y 64.063 g/mol, respectivamente), se estima la relación másica CuO/SO₂ que equivale a 1.2416 g CuO/g SO₂. Suponiendo que todo el CuO presente en el CuCe500N04 reacciona, teóricamente se esperaría obtener para este óxido un peso máximo de SO₂ adsorbido de $(0.0513 \text{ g CuO/g}) / (1.2416 \text{ g CuO/g SO}_2) = 0.0413 \text{ g SO}_2/\text{g}$. Experimentalmente se obtiene 0.0525 g SO₂/g, es decir, se adsorbe 27% más SO₂ con respecto al valor teórico. Para el resto de los óxidos de la Tabla 4.4 se tienen conclusiones similares. En el CuOCeAL03 se adsorbe 67% más SO₂ con relación a su máximo teórico, y en los óxidos CuCe500A04 y CuCe500A01 se obtiene un valor de 48% y 142%, respectivamente. Con lo anterior se demuestra que el incremento en la capacidad de adsorción en el óxido Cu-Ce-O no se debe únicamente a la adsorción de SO₂ en el óxido de cobre presente en la muestra. Las vacancias de oxígeno asociadas a la presencia del cobre en CeO₂ incrementan la adsorción de SO₂ en estos óxidos.

Dutta *et al.* [27] y Esh *et al.* [28] reportan la presencia de cationes Ce³⁺ superficiales cuando se crean vacancias de oxígeno en CeO₂. Por otro lado, Hočevar *et al.* [12] mostraron por XPS que conforme se incrementa el contenido de cobre en óxidos Cu-Ce-O preparados por coprecipitación, también aumenta la concentración de vacancias de oxígeno en estos óxidos. De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos en la adsorción de SO₂ en CeO₂ y Cu-Ce-O, se podría deducir como primera aproximación, que la generación de vacancias de oxígeno y/o la presencia de cationes Ce³⁺ en CeO₂ juegan un papel importante en la adsorción de SO₂ en estos óxidos.

En la Fig. 4.29 se muestra un esquema del arreglo cristalino bidimensional de CeO₂ (Fig. 4.29a), CeO₂ con vacancias de oxígeno (Fig. 4.29b), y Cu-Ce-O (Fig. 4.29c y d). El arreglo reticular mostrado en la Fig. 4.30 fue tomado a partir del esquema planteado por Nolan *et al.* [59] para CeO₂. Las esferas amarillas representan a los cationes Ce⁴⁺, las azules a los aniones O²⁻, las blancas a las vacancias de oxígeno, las grises a los cationes Ce³⁺, las rojas a los cationes Cu²⁺ y las verdes a los cationes Cu¹⁺.

Una representación de lo que sería el cristal ideal de CeO_2 se observa en la Fig. 4.29a, donde cada catión Ce^{4+} está rodeado por 4 aniones O^{2-} . En la Fig. 4.29b se muestra CeO_2 subestequiométrico, donde una vacancia de oxígeno genera dos cationes Ce^{3+} adyacentes a la vacancia, de acuerdo con la ecuación 4.2. De los resultados obtenidos en los refinamientos Rietveld, se observó en las muestras Cu-Ce-O un decremento en el parámetro de celda con relación al CeO_2 calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Ce500), lo cual podría ser indicativo que el cobre se está incorporando en CeO_2 para formar una solución sólida. Como una primera aproximación, se supone la incorporación de cationes Cu^{2+} en CeO_2 y se representa en la Fig. 4.29c.

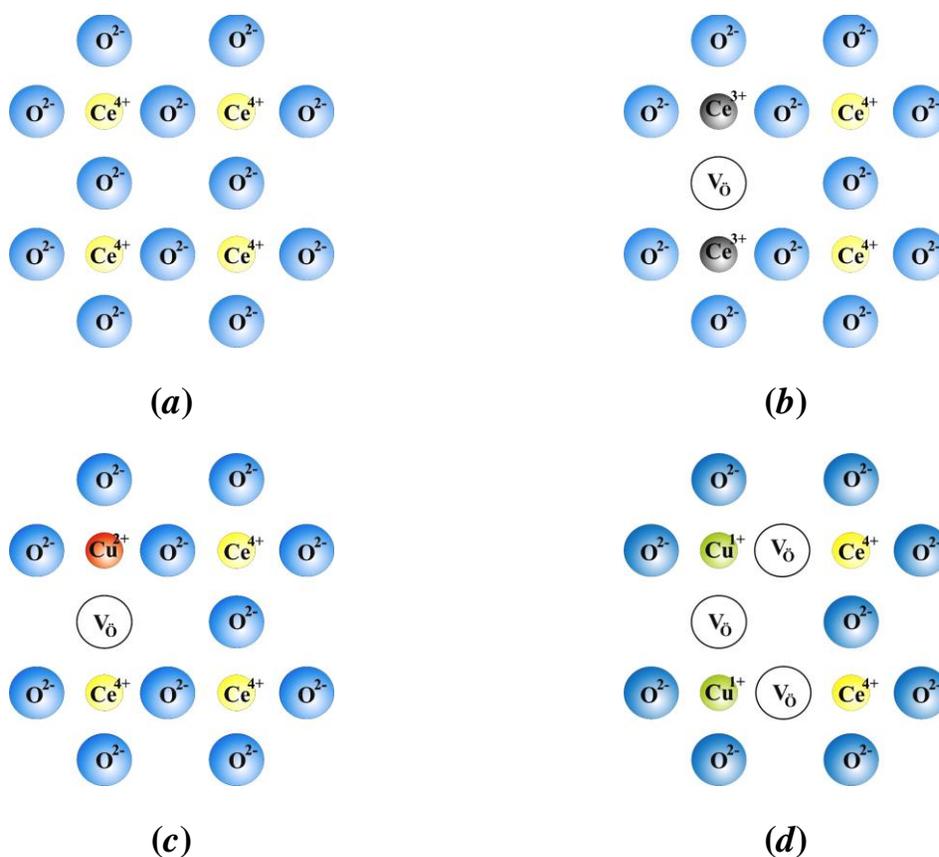
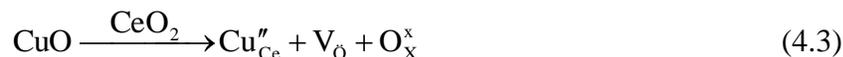
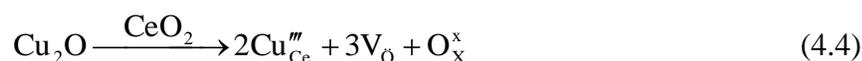


Fig. 4.29. Arreglo bidimensional de la estructura cristalina de CeO_2 (a) cristal ideal, (b) cristal con vacancias de oxígeno, (c) cristal con un catión Cu^{2+} incluido (Cu-Ce-O), y (d) cristal con un catión Cu^{1+} incluido (Cu-Ce-O). Radio iónico de los cationes (NC = 8): Ce^{4+} : 0.111 nm, Ce^{3+} : 0.128 nm, Cu^{2+} : 0.103 nm, Cu^{1+} : 0.106 nm [30].

De acuerdo a la literatura [11, 60, 77, 78], cuando un catión Cu^{2+} se incorpora en CeO_2 se genera una vacancia de oxígeno para mantener la electroneutralidad local en la red cristalina, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Donde Cu_{Ce}'' corresponde al catión Cu^{2+} incorporado en la red cristalina de CeO_2 y que sustituye al catión Ce^{4+} . Suponiendo ahora la incorporación de cationes Cu^{1+} en CeO_2 , la ecuación 4.3 se modifica en la forma siguiente [60, 78]:



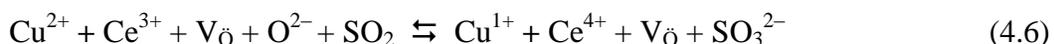
En esta ecuación, Cu_{Ce}''' corresponde al catión Cu^{1+} que sustituye al catión Ce^{4+} , generando 3 vacancias de oxígeno para mantener la electroneutralidad local en la red cristalina.

Se ha reportado que cationes Ce^{3+} podrían ser centros activos para la adsorción de SO_2 en CeO_2 sub-estequiométrico [68]. Por lo tanto, el incremento observado en la adsorción de SO_2 en CeO_2 (Fig. 4.29) podría correlacionarse con la presencia de cationes Ce^{3+} , como se observa en la Fig. 4.29b. Sin embargo, la incorporación de cationes cobre en la red cristalina de CeO_2 para los óxidos Cu-Ce-O, como se observa en la Fig. 4.29, no aumenta el contenido de cationes Ce^{3+} en CeO_2 , por lo que el esquema de la Fig. 4.29 no explica el incremento observado de la adsorción de SO_2 en los óxidos Cu-Ce-O con relación a CeO_2 sin cobre.

Grupos de investigadores que han llevado a cabo reacciones de oxidación empleando catalizadores CuO- CeO_2 preparados por impregnación, co-precipitación o sol-gel, proponen un probable acoplamiento redox entre cationes cobre y sus vecinos cationes cerio y que participan en la reacción catalítica. Dicho acoplamiento está presente en la interfase óxido de cobre-óxido de cerio, y se representa por la siguiente ecuación de equilibrio redox [12, 13, 79, 80]:



La ecuación 4.5 establece que durante la reacción catalítica, el catión Cu^{1+} vecino al catión Ce^{4+} se oxida para donar un electrón a éste último y con ello reducirlo a Ce^{3+} , liberando oxígeno para la reacción de oxidación. Las vacancias producidas en este proceso redox son regeneradas con oxígeno molecular presente en los reactivos y que se difunde a través del catalizador. Dicho esquema podría explicar la adsorción de SO_2 en los óxidos Cu-Ce-O, objeto de esta tesis. Suponiendo la incorporación de cationes Cu^{2+} en CeO_2 e incluyendo al SO_2 en la ecuación se obtiene lo siguiente:



Como se observa en la ecuación anterior, la oxidación de SO_2 a sulfito superficial genera cationes Cu^{1+} y Ce^{4+} , manteniendo las vacancias de oxígeno iniciales.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la adsorción de SO_2 y su correlación con el contenido de vacancias de oxígeno en los óxidos sintetizados (Fig. 4.28), se deduce que la ecuación 4.6 podría representar la secuencia de oxidación de SO_2 , y el oxígeno adicional para su transformación a sulfato superficial podría ser suministrado por el oxígeno reticular que se difunde hacia las vacancias de oxígeno superficiales presentes en CeO_2 y Cu-Ce-O. Se ha reportado que las vacancias de oxígeno en CeO_2 promueven la difusión de oxígeno en la red cristalina [81, 82]. Por lo anterior, la presencia de vacancias de oxígeno en CeO_2 y Cu-Ce-O coadyuvan a la oxidación del dióxido de azufre a sulfito, como se ha reportado en la literatura, y su posterior transformación a sulfato superficial.

La estabilidad térmica de dichos sulfatos, como se observó por TGA (figuras 4.21-4.24), permite que estos materiales adsorbentes sean candidatos potenciales para su aplicación en la desulfuración de gases de combustión a altas temperaturas (500-700 °C), en sistemas de combustión convencionales o avanzados que queman combustibles fósiles sulfurados para la generación de energía.

4.10. REFERENCIAS

- [1] Arai, T., Kishi, A., Ogawa, M., Sawada, Y. **Thermal decomposition of cerium(III) acetate hydrate by three dimensional thermal analysis**. *Anal. Sci.* (2001) 17: 875-880.
- [2] Duval, C. **Inorganic termogravimetric analysis**. 1963. Elsevier Publishing Co. Nueva York, EEUUA.
- [3] Cotton, F. A., Wilkinson, G. **Química Inorgánica Avanzada**. 1998. Editorial Limusa. México. Pp. 981-982.
- [4] Página de Internet de Cedric Zoppolo para la mezcla de colores: http://cedriczg.50webs.com/programacion/javascript/mezcla_colores/index.html. Agosto, 2009.
- [5] Lyons, M., Ryan, K., Morris, M. **Preparation of mesoporous ceria with enhanced thermal stability**. *J. Mat. Chem.* (2002) 12: 1207-1212.
- [6] Nyquist, R. A., Kagel, R. O. **The handbook of infrared and raman spectra of inorganic compounds and organic salts**. Vol. 4. Academic Press, Inc. 1997. Inglaterra.
- [7] Gregg, S. J., Sing, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 1982. 2a. edición. Academic Press. Nueva York, EEUUA.
- [8] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J., Siemieniewska, T. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity**. *Pure & Appl. Chem.* (1985) 57(4): 603-619.
- [9] Shan, W., Shen, W., Li, C. **Structural characteristics and redox behaviors of $Ce_{1-x}Cu_xO_y$ solid solutions**. *Chem. Mater.* (2003) 15: 4761-4767.
- [10] Jung, C. R., Han, J., Nam, S. W., Limb, T. H., Hong, S. A., Lee, H. I. **Selective oxidation of CO over CuO-CeO₂ catalyst: effect of calcination temperature**. *Catal. Today* (2004) 93-95:183-190.
- [11] Wang, X., Rodríguez, J. A., Hanson, J. C., Gamarra, D., Martínez, A., Fernández, M. **Unusual physical and chemical properties of Cu in $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ oxides**. *J. Phys. Chem. B* (2005) 109: 19595-19603.
- [12] Hočevar, S., Krašovec, U. O., Orel, B., Aricó, A. S., Kim, H. **CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO₂ catalysts**. *Appl. Catal. B: Environ.* (2000) 28: 113-125.
- [13] Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Matralis, H. **Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO**. *Appl. Catal. B: Environ.* (2005) 56(1-2): 87-93.
- [14] Shen, W. J., Ichihashi, Y., Matsumura, Y. **Methanol synthesis from carbon monoxide and hydrogen over ceria-supported over copper catalyst prepared by coprecipitation method**. *Catal. Lett.* (2002) 83(1-2): 33-35.

- [15] Xiaoyuan, J., Guanglie, L., Renxian, Z., Jianxin, M., Yu, Ch., Xiaoming, Z. **Studies of pore structure, temperature-programmed reduction performance, and microstructure of CuO/CeO₂ catalysts.** Appl. Surf. Sci. (2001) 173: 208-220.
- [16] Dean, J. A. **Lange's Handbook of chemistry.** 1999. 15ava. edición. McGraw-Hill. EEUUA.
- [17] Bao, X., Zhao, X. S., Li, X., Li, J. **Pore structure characterization of large-pore periodic mesoporous organosilicas synthesized with varying SiO₂/template ratios.** Appl. Surf. Sci. (2004) 237(1-4): 380-386.
- [18] Ciesla, U., Schüth, F. **Ordered mesoporous materials.** Microporous Mesoporous Mat. 27 (1999): 131-149.
- [19] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS). Inorganic Materials. 1984. **Ficha PDF (Powder Diffraction File) para CuO #48-1548.**
- [20] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS). Inorganic Materials. 1984. **Ficha PDF (Powder Diffraction File) para Cu₂O #75-1531.**
- [21] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS). Inorganic Materials. 1984. **Ficha PDF (Powder Diffraction File) para CeO₂ #34-394.**
- [22] Wachs, I. E. **Characterization of catalytic materials.** 1992. Butterworth-Heinemann. EEUUA.
- [23] Rodríguez, J., 2001. **An Introduction to the program Fullprof 2000.** Página Web: <http://www.ill.fr/sites/fullprof/index.html>. Agosto, 2009.
- [24] Zhang, F. G. Chan, S. W., Spanier, J. E., Apak, E., Jin, Q., Robinson, R. D., Herman, I. P. **Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis.** Appl. Phys. Lett. (2002) 80(1): 127-129.
- [25] Tsunekawa, S., Ito, S., Kawazoe, Y. **Surface structures of cerium oxide nanocrystalline particles from the size dependence of the lattice parameters.** Appl. Phys. Lett. (2004) 85: 3845-3847.
- [26] Wu, L., Wiesmann, H. J., Moodenbaugh, A. R., Klie, R. F., Zhu, Y., Welch, D. O., Suenaga, M. **Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size.** Phys. Rev. B (2004) 69: 125415-125423.
- [27] Dutta, P., Pal, S., Seehra, M. S., Shi, Y., Eyring, E. M., Ernst, R. D. **Concentration of Ce³⁺ and oxygen vacancies in cerium oxide nanoparticles.** Chem. Mater. (2006) 18: 5144-5146.
- [28] Esch, F., Fabris, S. Zhou, L., Montini, T., Africh, C., Fornasiero, P., Comelli, G., Rosei, R. **Electron localization determines defect formation on ceria substrates.** Science (2005) 309(5735): 752-755.
- [29] Shannon, R. D. **Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.** Acta Crystallogr. (1976) A32, 751-767.
- [30] Huheey, J. E., Keiter, R. L. **Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad.** 1993. 4ª. edición. Oxford University Press. México.

- [31] Jones, A., McNicol, B. **Temperature-programmed reduction for solid materials characterization**. 1986. Marcel Dekker, Inc. EEUUA. Pp. 15-60.
- [32] Pradhan, S., Reddy, S. A., Devi, R. N., Chilukuri, S. **Copper-based catalysts for water gas shift reaction: Influence of support on their catalytic activity**. *Catal. Today* (2009) 141: 72-76.
- [33] Zou, H., Dong, X., Lin, W. **Selective CO oxidation in hydrogen-rich gas over CuO/CeO₂ catalysts**. *Appl. Surf. Sci.* (2006) 253: 2893-2898.
- [34] Zhang, S. M., Huang, W. P., Qiu, X., Li, B. Q., Zheng, X. Ch., Wu, S. H., **Comparative study on catalytic properties for low-temperature CO oxidation of Cu/CeO₂ and CuO/CeO₂ prepared via solvated metal atom impregnation and conventional impregnation**. *Catal. Lett.* (2002) 80(1-2): 41-46.
- [35] Luo, M., Zhong, Y., Yuan, X., Zheng, X. **TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation**. *Appl. Catal. A: Gen.* (1997) 162: 121-131.
- [36] Larsson, P., Andersson, A. **Oxides of copper, ceria promoted copper, manganese and copper manganese on Al₂O₃ for the combustion of CO, ethyl acetate and ethanol**. *Appl. Catal. B: Environ.* (2000) 24: 175-192.
- [37] Liu, Y., Hayakawa, T., Suzuki, K., Hamakawa, S., Tsunoda, T., Ishii, T., Kumagai, M. **Highly active copper/ceria catalysts for steam reforming of methanol**. *Appl. Catal. A: Gen.* (2002) 223: 137-145.
- [38] Rao, G. R., Sahu, H. R., Mishra, B. G. **Surface and catalytic properties of Cu-Ce-O composite oxides prepared by combustion method**. *Colloids Surf. A* (2003) 220: 261-269.
- [39] Avgouropoulos, G., Ioannides, T. **Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method**. *Appl. Catal. A: Gen.* (2003) 244: 155-167.
- [40] Mai, H., Mengfei, L., Ping, F. **Characterization of CuO species and thermal solid-solid interaction in CuO/CeO₂-Al₂O₃ catalyst by in-Situ XRD, Raman spectroscopy and TPR**. *J. Rare Earths* (2006) 24: 188-192.
- [41] Xiaoyuan, J., Liping, L., Yingxu, Ch., Xiaoming, Z. **Effects of CuO/CeO₂ and CuO/Al₂O₃ catalysts on NO + CO reaction**. *J. of Mol. Catal. A: Chem.* (2003) 197:193-205.
- [42] Hu, Y., Dong, L., Wang, J., Ding, W., Chen, Y. **Activities of supported copper oxide catalysts in the NO+CO reaction at low temperatures**. *J. of Mol. Catal. A: Chem.* (2000) 162: 307-316.
- [43] Hu, Ch., Zhu, Q., Jiang, Z., Zhang, Y., Wang, Y. **Preparation and formation mechanism of mesoporous CuO-CeO₂ mixed oxides with excellent catalytic performance for removal of VOCs**. *Microporous Mesoporous Mat.* (2008) 113: 427-434.
- [44] Davidov, A. A. **Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides**. 1990. John Wiley & Sons. EEUUA.

- [45] Dandekar, A., Vannice, M. A. **Determination of the dispersion and surface oxidation states of supported Cu catalysts.** *J. Catal.* (1998) 178: 621-639.
- [46] Iretskaya, S., Mitchell, M. B. **Promoting effect of chloride on the SO₂ adsorption capacity and adsorption rate of alumina-supported copper oxide adsorbents: thermogravimetric and infrared studies.** *J. Phys. Chem. B* (2003) 107: 4955-4962.
- [47] Martínez, A., Fernández, M., Hungría, A. B., Iglesias, A. B., Gálvez, O., Anderson, J. A., Conesa, J. C., Soria, J., Munuera, G. **Redox interplay at copper oxide-(Ce,Zr)O_x interfaces: influence of the presence of NO on the catalytic activity for CO oxidation over CuO/CeZrO₄.** *J. Catal.* 214 (2003) 261-272.
- [48] Gómez, A., Márquez, Y., Arenas, J., Díaz, G. **Selective CO oxidation in excess of H₂ over high-surface area CuO/CeO₂ catalysts.** *Catal. Today* 133-135 (2008): 743-749.
- [49] Gamarra, D., Martínez, A. **Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Operando-DRIFTS analysis of deactivating effect of CO₂ and H₂O.** *J. Catal.* 263 (2009): 189-195.
- [50] Blyholder, G. **Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide.** *J. Phys. Chem.* 68(10) (1964): 2772-2778.
- [51] Bordiga, S., Pazé, C., Berlier, G., Scarano, D., Spoto, G., Zecchina, A., Lamberti, C. **Interaction of N₂, CO and NO with Cu-exchanged ETS-10: a compared FTIR study with other Cu-zeolites and with dispersed Cu₂O.** *Catal. Today* 70 (2001) 91-105.
- [52] Kantcheva, M. **FT-IR spectroscopic investigation of the reactivity of NO_x species adsorbed on Cu²⁺/ZrO₂ and CuSO₄/ZrO₂ catalysts toward decane.** *Appl. Catal. B: Environ.* 42 (2003): 89-109.
- [53] Anderson, J. A., Márquez, C., López, M. J., Rodríguez, I., Guerrero, A. **Reduction of NO_x in C₃H₆/air mixtures over Cu/Al₂O₃ catalysts.** *Appl. Catal. B: Environ.* 14 (1997): 189-202.
- [54] Mineshige, A., Taji, T., Muroi, Y., Kobune, M., Fujii, S., Nishi, N., Inaba, M., Ogumi, Z. **Oxygen chemical potential variation in ceria-based solid oxide fuel cells determined by Raman spectroscopy.** *Solid State Ionics* (2000) 135: 481-485.
- [55] Marbán, G., Fuentes, A. B. **Highly active and selective CuO_x/CeO₂ catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide.** *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2004): 43-53.
- [56] McBride, J. R., Hass, K. C., Poindexter, B. D., Weber, W. H. **RAMAN and X-ray studies of Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd and Tb.** *J. Appl. Phys.* 76 (1994): 2435-2441.
- [57] Spanier, J. E., Robinson, R. D., Zhang, F., Chan, S. W., Herman, I. P. **Size dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering.** *Phys. Rev. B* 64 (2001): 245407-245414.

- [58] Gouadec, G., Colombari, P. **Raman spectroscopy of nanomaterials: how spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties**. Prog. Cryst. Growth Charact. Mat. (2007) 53(1): 1-56.
- [59] Nolan, M., Fearon, J. E., Watson, G. W. **Oxygen vacancy formation and migration in ceria**. Solid State Ionics (2006) 177: 3069–3074.
- [60] Kröger, F. A. **The chemistry of imperfect crystals-Imperfection chemistry of crystalline solids**. Vol. 2. 1974. North-Holland. Amsterdam.
- [61] Wu, L., Wiesmann, H. J., Moodenbaugh, A. R., Klie, R. F., Zhu, Y., Welch, D. O., Suenaga, M. **Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size**. Phys. Rev. B (2004) 69: 125415-125423.
- [62] Zhang, F., Jin, Q., Chan, S. W. **Ceria nanoparticles: Size, size distribution and shape**. J. Appl. Phys. (2004) 95(8): 4319-4326.
- [63] Kosacki, I., Suzuki, T., Anderson, H. U., Colombari, P. **Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO₂ thin films**. Solid State Ionics (2002) 149: 99-105.
- [64] Poston, J. A., Siriwardane, R. V., Fisher, E. P., Miltz, A. L. **Thermal decomposition of the rare earth sulfates of Cerium(III), Cerium(IV), Lanthanum(III) and Samarium(III)**. Appl. Surf. Sci. (2003) 214: 83-102.
- [65] Siriwardane, R. V., Poston, J. A., Fisher, E. P., Shen, M. S., Miltz, A. L. **Decomposition of sulfates of copper, iron (II), iron (III), nickel and zinc, XPS, SEM, DRIFT, XRD and TGA study**. Appl. Surf. Sci. (1999) 152: 219-236.
- [66] Waqif, M., Basin, P., Saur, O., Lavalley, J. C., Blanchard, G., Touret, O. **Study of ceria sulfation**. Appl. Catal. B: Environ. (1997) 11: 193-205.
- [67] Rodríguez, J. A., Jirsak, T., Freitag, A., Hanson, J. C., Larese, J. Z., Chaturvedi, S. **Interaction of SO₂ with CeO₂ and Cu/CeO₂ catalyst: photoemission, XANES and TPD studies**. Catal. Lett. (1999) 62: 113-119.
- [68] Overbury, S. H., Mullins, D. R., Huntley, D. R., Kundakovic, Lj. **Chemisorption and reaction of sulfur dioxide with oxidized and reduced ceria surfaces**. J. Phys. Chem. B (1999) 103: 11308-11317.
- [69] Perry, R. H., Green, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 1997. 7a. edición. McGraw-Hill. EE.UU.A. P: 16-17 - 16-25.
- [70] Tschöpe, A., Liu, W., Stephanopoulos, F., Ying, J. **Redox activity of nonstoichiometric cerium oxide-based nanocrystalline catalyst**. J. Catal. (1995) 157: 42-50.
- [71] Hedges, S. W., Yeh, J. T. **Kinetics of sulfur dioxide uptake on supported cerium oxide sorbents**. Environ. Prog. (1992) 11(2): 98-103.
- [72] Ferrizz, R. M., Gorte, R. J., Vohs, J. M. **TPD and XPS investigation of the interaction of SO₂ with model ceria catalysts**. Catal. Lett. (2002) 82(1-2): 123-129.
- [73] Waqif, M., Saur, O., Lavalley, J. C., Perathoner, S., Centi, G. **Nature and mechanism of formation of sulfate species on copper/alumina sorbent-catalyst for SO₂ removal**. J. Phys. Chem. (1991) 95: 4051-4058.

- [74] Kent, S. A., Katzer, J. R., Manogue, W. H. **Infrared spectroscopic investigation of the adsorption and reactions of SO₂ on CuO.** *Ind. Eng. Chem. Fund.* (1977) 16(4): 433-452.
- [75] Centi, G., Passarini, N., Perathoner, S., Riva, A. **Combined DeSO_x/DeNO_x reactions on a copper on alumina sorbent-catalyst. 1. Mechanism of SO₂ oxidation-adsorption.** *Ind. Eng. Chem. Res.* (1992) 31: 1947-1955.
- [76] Centi, G., Passarini, N., Perathoner, S., Riva, A. **Combined DeSO_x/DeNO_x reactions on a copper on alumina sorbent-catalyst. 2. Kinetics of the DeSO_x reaction.** *Ind. Eng. Chem. Res.* (1992) 31: 1956-1963.
- [77] Kašpar, J., Fornasiero, P., Graziani, M. **Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis.** *Catal. Today* (1999) 50: 285-298.
- [78] Pearce, M. C., Thangadurai, V. **Electrical transport properties of aliovalent cation-doped CeO₂.** *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* (2009) 4: 33-44.
- [79] Martinez, A., Fernández, M., Galvez, O., Coronado, J. M., Anderson, J. A., Conesa, J. C. **Comparative study on redox properties and catalytic behavior for CO oxidation of CuO/CeO₂ and CuO/ZrCeO₄ catalyts.** *J. Catal.* (2000) 195: 207-216.
- [80] Sedmak, G., Hočevár, S., Levec, J. **Kinetics of selective CO oxidation in excess of H₂ over the nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} catalyst.** *J. Catal.* (2003) 213: 135-150.
- [81] Trovarelli A. **Catalysis by ceria and related materials.** 2002. Catalytic Science Series. Vol. 2. Imperial College Press. Inglaterra. P: 44-46.
- [82] Chen, H. T., Chang, J. G., Chen, H. L., Ju, S. P. **Identifying the O₂ diffusion and reduction mechanisms on CeO₂ electrolyte in solid oxide fuel cell: A DFT +U study.** *J. Comput. Chem.* (2009) 30(15): 2433-2442.

A N E X O 2
TRABAJOS PUBLICADOS

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Catalysis Today 107–108 (2005) 168–174

www.elsevier.com/locate/cattod

Catalytic properties of a CuO–CeO₂ sorbent-catalyst for de-SO_x reaction

Arturo Rodas-Grapaín^{a,b}, Jesús Arenas-Alatorre^a,
Antonio Gómez-Cortés^a, Gabriela Díaz^{a,*}

^aInstituto de Física, UNAM, P.O. Box 20-364, C.P. 01000, México, D.F., Mexico

^bIIE, Reforma 113, Colonia Palmira, Cuernavaca, Morelos 62490, Mexico

Available online 24 August 2005

Abstract

The preparation and characterization of a CuO–CeO₂ sorbent-catalyst was performed by an inorganic/organic synthesis route and the materials were tested in de-SO_x type reactions. The preparation of mesostructured CeO₂ was made using hexadecylamine surfactant and cerium acetate as the inorganic precursor. This procedure was modified by inclusion of the CuO precursor during the synthesis. These sorbent-catalysts were characterized by transmission electronic microscopy (TEM), N₂ physisorption, X-ray diffraction (XRD) and temperature-programmed reduction (TPR). The adsorbent-catalysts were tested by means of sulfurization from room temperature to 760 °C using a combined SO₂/N₂ gas mixture (3600 ppm) and the gain of weight was recorded in a thermo-balance. The materials prepared with those surfactants showed high surface area due to mesopores and small CuO particles dispersed on the ceria support. The catalytic performance in the de-SO_x reaction was higher than conventional sorbent-catalysts prepared by impregnation of commercial ceria. The improved SO₂ adsorption capacity of these materials is attributed to a better distribution and interaction of the copper species with the ceria support.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: de-SO_x; Ceria; Copper oxide; Flue gas desulfurization; Sulfur dioxide; Surfactants

1. Introduction

One of the main sources of sulfur dioxide (SO₂) is the combustion of fossil fuels in electric power generation plants. This hazardous gas is highly corrosive and toxic at moderate concentrations in air and it is a known precursor of acid rain. Several technologies have been developed for de-SO_x (SO₂, SO₃) and emission control known as flue gas desulfurization (FGD) technologies. Some of these technologies are based in catalytic processes, which use potassium oxide on vanadia (V₂O₅) or copper oxide (CuO) on alumina (γ-Al₂O₃) as sorbent-catalysts.

Second generation de-SO_x catalysts have been applied to flue gas desulfurization, for example, those based on cerium dioxide CeO₂ [1]. This oxide has a high oxygen storage capacity (OSC) due to its redox properties, which are

associated to the easy change between Ce⁴⁺/Ce³⁺ oxidation states. Ceria (cerium dioxide) has been used as support in different chemical process such as wastewater treatment, fuel cells, three-way catalyst (TWC) for NO_x reduction in automobile exhaust gas emissions, catalytic hydrocarbon combustion, flue gas desulfurization (FGD) at high temperature, the gasification of fossil fuels, as well as other processes [1–6]. The surface oxygen availability in ceria can be applied in the flue gas desulfurization of thermoelectric power plants, i.e., the oxidation of the sulfur dioxide present in exhaust gases. The de-SO_x reaction that is carried out with this kind of sorbent-catalysts is the following [7]:



This process can be efficiently carried out at high temperatures (>500 °C) and the sulfate adsorbed on the surface can be reduced by methane (natural gas), carbon monoxide, ammonia or hydrogen.

* Corresponding author. Tel.: +52 55 56225097; fax: +52 55 56225008.
E-mail address: diaz@fisica.unam.mx (G. Díaz).

On the other hand, conventional ceria has poor textural properties in general, such as low surface area, but those properties could be improved if the preparation procedure is modified or a promoter is added [4]. Synthesis methods reported in the literature that increases the surface area and produce meso-structured materials is related to the use of surfactants as liquid crystal templating (LCT) agents to create a regular three-dimensional micelles array about which an inorganic precursor could form a framework. Several works have been reported concerning the preparation of mesoporous ceria by this method using ionic or neutral templates, cerium(III) chloride, CeCl_3 , and cerium(III) acetate, $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ as ceria inorganic precursors [8–10]. On the other hand, combining the ceria with transition metals using the classic impregnation methods improves the oxygen storage capacity (OSC) [11–13].

In this work, the preparation, characterization and performance of sorbent-catalysts based on copper oxide, CuO, and CeO_2 are described. The material was prepared using the LCT method based in a procedure reported by Lyons et al. [10] for meso-structured CeO_2 . This procedure was modified by including the CuO precursor during the synthesis of cerium oxide. The material was characterized by means of several techniques such as TEM, nitrogen adsorption (surface area and pore size distribution), X-ray diffraction (XRD) and temperature-programmed reduction (TPR). The catalytic properties of these materials for de-SO_x reactions were studied under various experimental conditions by thermogravimetric analysis (TGA). The performance of the materials was compared to other materials prepared by conventional methods.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

In a first step CeO_2 was prepared according to the literature following the procedure described by Lyons et al. [10]. Briefly, hexadecylamine (Aldrich, $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{N}$) was added to a 50% aqueous ethanol solution under stirring for several minutes. A molar ratio of inorganic precursor/surfactant equal to 2 was achieved by adding the required quantity of cerium precursor, i.e., hydrated cerium(III) acetate (Aldrich, $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). This mixture was stirred for 1 h at room temperature then placed in an oven at 60°C for 48 h. The precipitate formed was washed with ethanol–water mixtures, then filtered out and washed again with de-ionized water. The resultant solids were submitted to various thermal treatments; first at 128°C for 6 h then were calcined under extra-dry air at 285°C for 4 h. The products show a pale-yellow color, which is characteristic of hydrated cerium di-oxide powder [14]. For the CuO– CeO_2 samples the preparation procedure was about the same as before with an additional step, that is the incorporation of the copper precursor (hydrated copper nitrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Fluka)

once the precipitated was formed. This mixture was stirred for 10 more minutes at room temperature and then it was placed in an oven at 60°C for 48 h. The precipitate was filtered without further washing steps. The samples were submitted to the same thermal treatments previously described, then dried at 128°C for 6 h and calcined at 285°C for 4 h. The nominal copper loading was 1 and 4 wt.%. These calcined materials showed an olive-green color.

On the other hand, the reference catalysts were those obtained by classical impregnation, i.e., CuO/CeO_2 prepared from supports based on commercial ceria (Aldrich) and the home made CeO_2 . In this case the support was impregnated with hydrated copper(II) nitrate solution to get a nominal copper loading around 1 and 5 wt.%. All these materials were dried in an oven at 90°C for 12 h and calcined in extra-dry air at 350°C for 3 h. The actual copper content was determined by atomic absorption spectrometry. Hereafter the samples are identified as follows: CeO_2M stands for the ceria synthesized in this work, CuCeM refers to copper containing samples in which the copper precursor was incorporated during the synthesis of the support; CuCeI and CuCeO_2M refer to samples prepared by classical impregnation of the copper precursor on the surface of a commercial ceria (CuCeI) or using the CeO_2M support (CuCeO_2M), respectively. A and B refers to low or high copper loading, respectively.

2.2. Catalyst characterization

The microstructural characterization of the materials prepared from templating agents was performed in a JEOL 2010 FASTEM microscope. The textural properties such as specific surface area, pore volume and pore size distribution were determined using a Quantachrome Autosorb system with nitrogen gas as adsorbate. The crystalline structure of the solids was studied by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D-8 diffractometer equipped with a $\text{Cu K}\alpha$ radiation source and from $2\theta = 0.05$ to 80 with a 0.04° step size. The behavior of the sorbent-catalysts in the presence of a reductive atmosphere (TPR) was studied in a multi-task unit RIG-100, using 5% H_2/He gas mixture ($30\text{ cm}^3/\text{min}$). All TPR tests were carried out using 50 mg samples with a heating ramp of $10^\circ\text{C}/\text{min}$, from room temperature to 400°C . Before the experiment the sample was submitted to nitrogen gas ($80\text{ cm}^3/\text{min}$) at 100°C for 30 min to eliminate the moisture.

In order to evaluate the performance of the sorbent-catalysts for de-SO_x type reactions, several sulfurization tests were carried out at the laboratory scale, using a TA Instruments 2050 thermobalance as the reactor. The experimental set up is shown in Fig. 1. The sample (20 mg) was loaded on a platinum pan and heated at 100°C for 30 min under nitrogen atmosphere. Afterwards the sample is flowed with 3600 ppm of SO_2/N_2 gas mixture ($90\text{ cm}^3/\text{min}$) at a heating ramp of $20^\circ\text{C}/\text{min}$ in the range $\text{RT}-760^\circ\text{C}$. The sulfurization tests were carried out in the

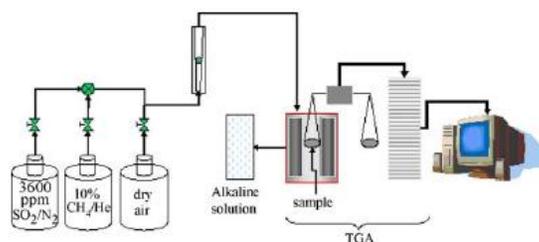


Fig. 1. Experimental set-up for sulfurization runs.

absence of the CuO–CeO₂ materials to evaluate the contribution, if any, of the platinum holder.

In addition, the sulfurization reaction at isothermal conditions (200, 300, 400 and 500 °C) was also evaluated. From an industrial point of view, the regeneration cycles are important for the FGD technologies that are applied to the thermoelectrical power plants, therefore, a series of cycles including thermal treatments in 10 vol.% CH₄/He (reduction) and extra-dry air (oxidation) flow were simulated in this work.

3. Results and discussion

3.1. Characterization

All the samples prepared by the LCT method (CeO₂M and CuCeM) showed similar morphological features by HRTEM. Fig. 2 shows a typical TEM image of the CuCeMA sorbent-catalysts dried and pre-calcined at 128 °C for 6 h. This figure clearly shows the typical mesoporous order in the inner structure of the materials, showing that the addition of the copper precursor during the preparation did not affect the CeO₂ structure. When this material is calcined at 285 °C for 4 h the ordered structure is lost and a worm-like structure was observed (Fig. 3) and long range mesoporous order was not observed even after the calcination process at high temperature.

Despite the loss of the long-range mesoporous order the relative surface area of these sorbent-catalysts is high (~160 m²/g), as shown in Table 1. In comparison, the

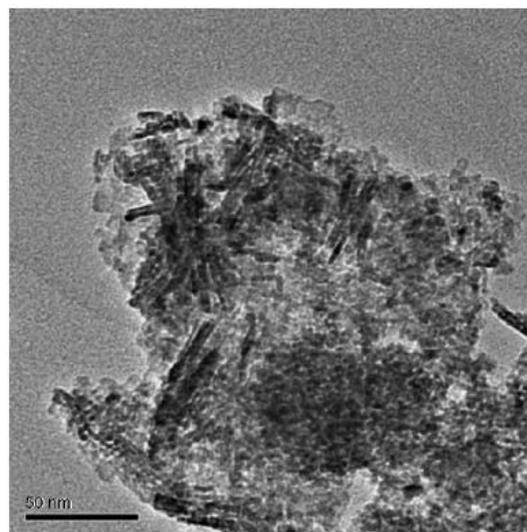


Fig. 3. TEM typical image of CuCeMA sorbent-catalyst and calcined at 285 °C for 3 h. Worm-like structure was observed.

Table 1

Specific area and actual copper content in sorbent-catalysts prepared by organic/inorganic route (surfactants) and by classic impregnation method

Sample	S_{BET} (m ² /g)	Copper loading ^a (wt.%)
CeO ₂ M	153.0	–
CuCeMA	163.6	1.3
CuCeMB	164.7	4.4
CuCeIA	25.3	1.5
CuCeIB	18.5	5.7

CeO₂M, CuCeMA and CuCeMB samples prepared using hexadecylamine as surfactant, CuCeIA and CuCeIB sample prepared by impregnation of a commercial CeO₂ (Aldrich).

^a Determined by atomic absorption spectroscopy.

surface area of the samples prepared using a commercial ceria is quite low (~25 m²/g).

Fig. 4 shows textural features of samples prepared by LCT method. Fig. 4a shows the N₂ adsorption/desorption isotherm (type IV), which is typical for these solids as well as for mesostructured materials in general. The pore size

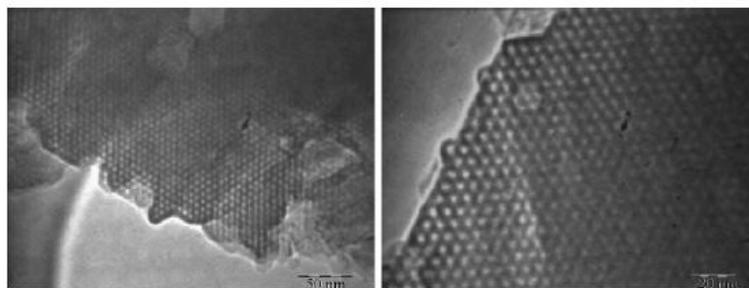


Fig. 2. TEM typical images of CuCeMA sample pre-calcined at 128 °C for 5 h. Long-order mesoporous array was observed.

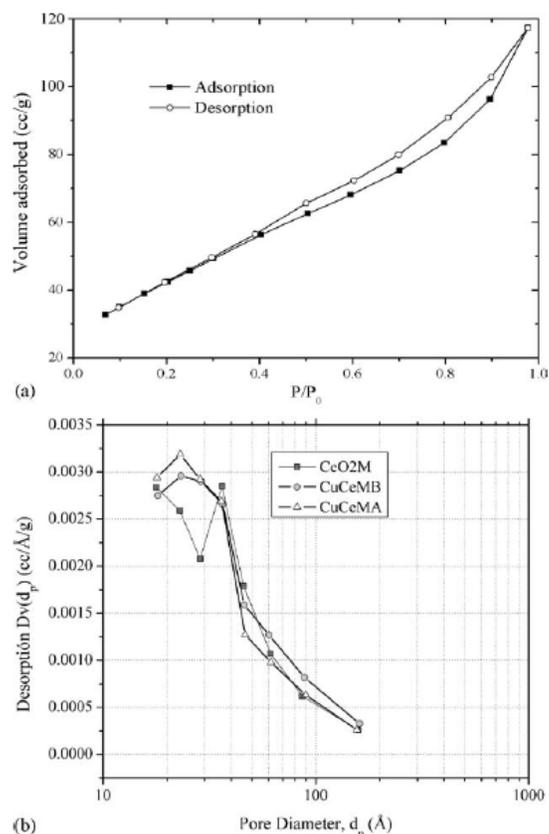


Fig. 4. Textural features of sorbent-catalysts prepared by LCT route. (a) Typical N₂ adsorption/desorption isotherm obtained for these samples, (b) pore size distribution in CuCeMA (1.3 wt.% Cu), CuCeMB (4.4 wt.% Cu) and CeO₂M samples.

distribution that was calculated using the BJH method is presented in Fig. 4b, which ranges from 2.5 to 5.0 nm.

The diffraction patterns of CeO₂M and CuCeMB sorbent-catalysts prepared by LCT method and those corresponding to CuCeIA and CuCeIB sorbent-catalysts prepared by classic impregnation of commercial ceria are shown in

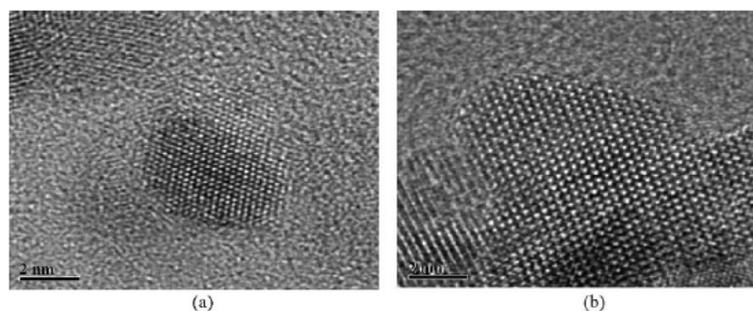


Fig. 6. HRTEM images of CuCeMB (4.4 wt.% Cu) sorbent-catalyst calcined at 285 °C for 3 h; (a) CuO and (b) CeO₂ particles.

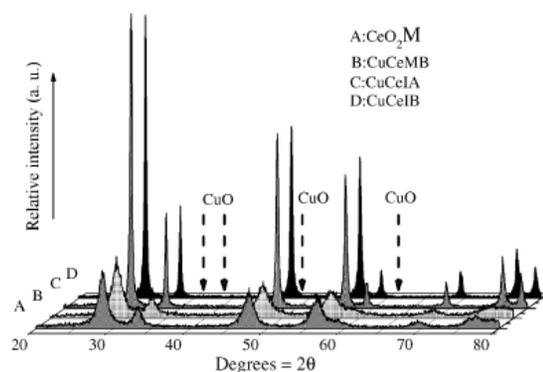


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for (A) CeO₂M and (B) CuCeMB (4.4 wt.% Cu) and (C) CuCeIA (1.5 wt.% Cu) and (D) CuCeIB (5.7 wt.% Cu). Vertical dash line indicates the position where the most intense diffraction peaks for CuO phase should appear.

Fig. 5. The diffraction lines corresponding to the CeO₂ phase are observed in all diffraction patterns and some differences related to the intensity and shape of the main diffraction lines are evident when comparing the commercial CeO₂ with the samples prepared using the LCT method. Small broad peaks are observed for CeO₂M and CuCeMB solids (A and B patterns) while intense and well-defined diffraction peaks are observed for CuCeIA and CuCeIB samples (C and D patterns). This feature is clearly related to the crystallite size of the CeO₂ particles; LCT prepared samples are characterized by small CeO₂ nanocrystals. On the other hand, a common feature in all the diffractograms is that diffraction lines corresponding to the CuO phase are not observed. This result suggests that copper oxide crystals with a size below the resolution limit of the technique are well dispersed on the ceria support [15,16].

HRTEM characterization of the sorbent-catalysts prepared by LCT method showed the presence of small CuO and CeO₂ crystals. Fig. 6 shows the typical images of the CuCeMB sorbent-catalyst where these nanocrystals were identified (Fig. 6a and b, respectively). In addition, some other areas presented structures that were not identified as copper or cerium oxide phases. This suggests that a non-

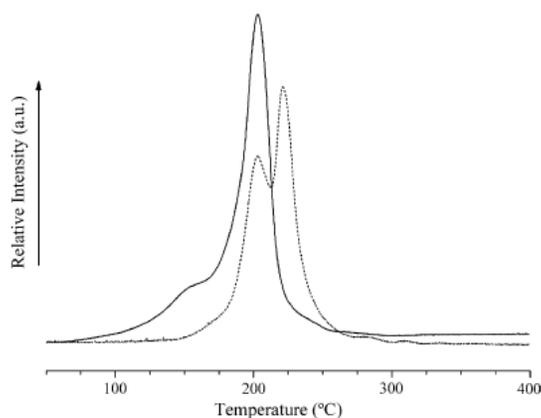


Fig. 7. TPR profiles of CuCeMA (solid line) and CuCeMB (dash line) sorbent-catalysts calcined at 285 °C for 3 h.

stoichiometric nano-structured CuCeO_x phase may also be present in these samples.

Fig. 7 shows the TPR profiles for CuCeMA (solid line) and CuCeMB (dash line) samples, respectively. TPR profiles are characterized by two hydrogen consumptions which maxima are located at different temperature. The profile for the CuCeMA material shows an intense peak with a maximum at 200 °C and a shoulder at around 150 °C. For the CuCeMB sample two contributions are observed: the first one at 180 °C and the second at 220 °C. The peaks observed in TPR profiles could be related to different kinds of copper species on the surface of the catalysts. Luo et al. [17] have reported that well dispersed copper oxide on ceria can be reduced at lower temperatures than the pure oxide. Therefore, we could assign in Fig. 7 the lower and higher reduction temperature to the reduction of small and larger CuO particles, respectively. The TPR profile showed at higher temperatures (around 500 °C) hydrogen consumption related to reduction of CeO_2 . Quantitative analysis showed, on the other hand, that the hydrogen uptake related with the peaks shown in Fig. 7 is higher compared to the theoretical value assuming complete reduction of all copper species ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$) present in the sorbent-catalyst. As a confirmation of this result a TPR experiment performed using TGA (not presented) showed a 20% difference between the theoretical and the actual observed weight loss. This result may indicate that reduction of the ceria support could take place at low temperature and promoted by the presence of copper in the sorbent-catalyst. Thus, the presence of copper oxide may have some effect on the redox capacity of the CeO_2 that can improve its performance in oxidation processes [13,16,17].

3.2. SO_2 adsorption capacity

The performance of the solids for de- SO_x reactions was followed by TGA and the results are shown in Fig. 8. All the

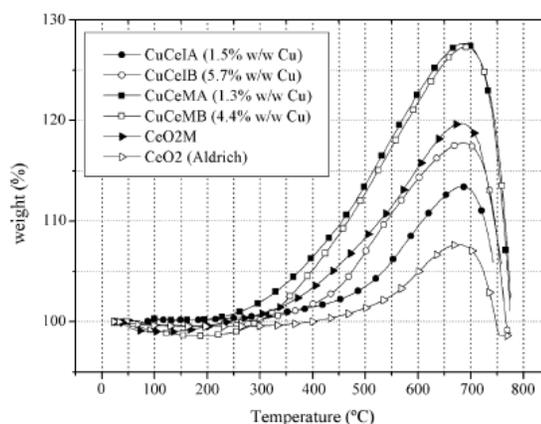


Fig. 8. Sulfurization runs as a function of temperature. Comparison of the properties of classical impregnated (commercial ceria) and prepared by surfactants sorbent-catalysts.

curves show a volcano type profile with a maximum adsorption around 700 °C, which is related to the stability of the SO_2 adsorbed on the surface [18]. As observed in Fig. 8, the adsorption capacity of the bare CeO_2 , the commercial (Aldrich) CeO_2 and the CeO_2M is different from each other. The CeO_2M oxide presents a higher adsorption capacity. According to Ferrizz et al. [18] and Zhu et al. [19], cerium dioxide can react with SO_2 over a fairly wide temperature range with or without oxygen to form adsorbed SO_2 at low temperature (room temperature) while sulfite or sulfate species form at high temperature. Thus, ceria-based sorbent-catalyst can adsorb sulfur dioxide and transform it to sulfate by an oxidation process that occurs on ceria, which in turn could be reduced to Ce^{3+} .

On the other hand, the solids series including CuO showed a higher adsorption capacity compared to the CeO_2 alone. Moreover, the sorbent-catalysts prepared by surfactants (CuCeMA and CuCeMB) present a higher performance in de- SO_x process compared to the impregnated samples. XANES studies [20] have showed that the copper presence in ceria-based sorbent-catalyst can create new active sites for sulfur dioxide adsorption on ceria. In addition to this, the high surface area present in CuCeMA and CuCeMB solids may also contribute to improve the SO_2 adsorption by this kind of materials.

On the other hand, copper loading seems not to affect the adsorption properties of these solids. The sulfurization profile and the maximum adsorption capacity is practically the same for the CuCeMA and CuCeMB samples which copper content is 1.3 and 4.3 wt.%, respectively. In the case of CuCeIA and CuCeIB sorbent-catalysts, the sample with higher copper loading (5.7 wt.%) present a better performance.

In order to examine how is the effect of incorporating copper in the CeO_2M support and how it determines its catalytic performance, Fig. 9 shows a comparison between

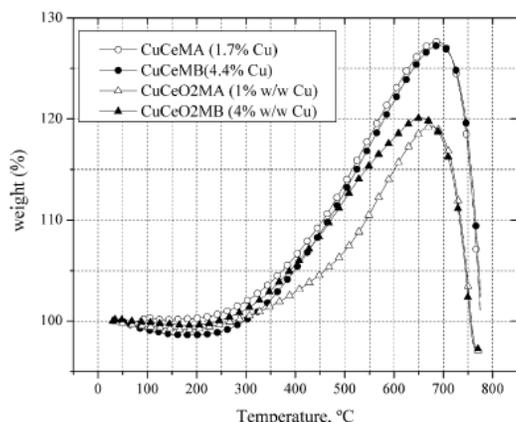


Fig. 9. Comparison of the sulfuration performance of sorbent-catalysts prepared by LCT method (CuCeM) and by classical impregnation using mesostructured CeO₂ (CuCeO₂M).

the sulfuration curves of copper oxide on ceria-based sorbent-catalysts prepared by impregnation (support CeO₂M), home-made ceria (CuCeO₂MA, CuCeO₂MB) and the previously described CuCeMB and CuCeMA samples. As observed in Fig. 9, a better performance in the sulfuration process is observed for samples having copper incorporated during the preparation of CeO₂ (CuCeMA and CuCeMB). A possible explanation of this behavior could be linked to the LCT method, which leads to the formation of smaller CuO crystals interacting strongly with the support. An intimate relationship between the copper species and ceria could be achieved by this preparation method.

Fig. 10 shows the isothermal sulfuration at 200, 300, 400 and 500 °C using CuCeMB as sorbent-catalyst. This experiment shows that a stable sulfur species is formed on the surface of this material and that the sulfuration process depends directly on the temperature and the

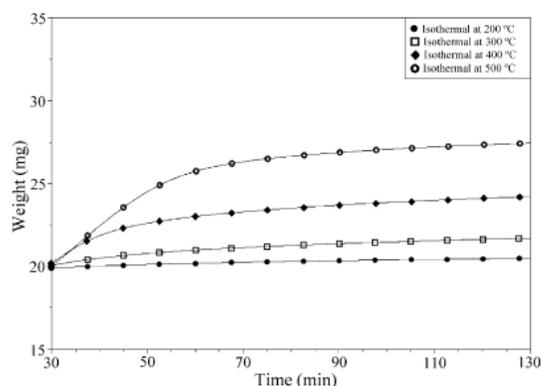


Fig. 10. Isothermal sulfuration at 200 °C (●), 300 °C (□), 400 °C (◆) and 500 °C (○) using the CuCeMB (4.4 wt.% Cu) sorbent-catalyst.

process is more efficient at higher temperatures [7,19, 20].

The sulfuration tests performed with sorbent-catalysts based on CuO/ γ -Al₂O₃ with similar CuO loadings [21] showed a lower adsorption capacity than copper ceria-based materials shown in Fig. 8. This difference is attributed to the oxygen storage capacity of ceria, which can improve the de-SO_x process.

Some authors have mentioned the importance of the ceria preparation method to obtain the redox sites required for de-SO_x reaction [8,22]. Therefore, the CuCeM sorbent-catalysts performance suggests that the preparation method employed (organic template) supplies more available sites for SO₂ adsorption, due to an intimate relationship between the copper species and ceria.

3.3. Regeneration (sulfuration–reduction–oxidation cycles)

From an industrial point of view, the regeneration capacity of a sorbent-catalyst is very important. In this view, the CuCeMB sorbent-catalyst was submitted to several regeneration cycles including a sequence of sulfuration (SO₂/N₂) and reduction (CH₄/He) oxidation (air) steps. For a CuCeMB sorbent-catalyst calcinated at 285 °C (not shown) a drastic drop of SO₂ adsorption capacity before the first cycle was observed. This behavior can be attributed to three possible reasons: (a) decrease of the surface area of the sorbent-catalyst during regeneration cycles; (b) CuO sintering after the first cycle due to the high reduction temperature (700 °C); (c) coke or elemental sulfur formation on the surface due to the reduction step in the presence of methane as reducing gas [7,19,23].

Fig. 11 shows, on the other hand, the behavior of CuCeMB sorbent-catalyst calcinated at 700 °C for 2 h (S_{BET} = 93.3 m²/g). The drop in adsorption capacity was

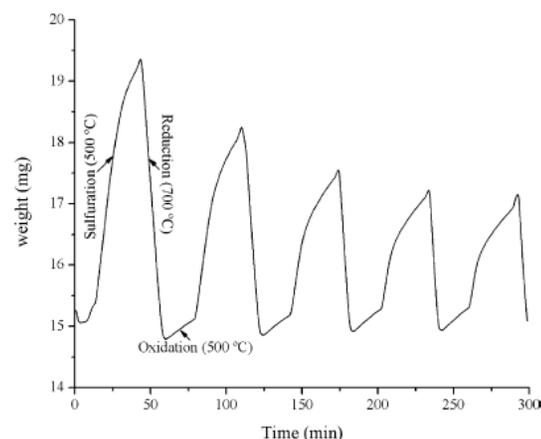


Fig. 11. Sulfuration–reduction–oxidation cycles of CuCeMB (4.4 wt.% Cu) sorbent-catalyst calcinated at 700 °C for 2 h.

less than in the previous case and after the third regeneration cycle any drop of SO₂ adsorption capacity was observed although the final BET area is rather small.

4. Conclusions

CuO–CeO₂ sorbent-catalysts were prepared by an inorganic/organic LCT route. In these materials, the long range ordered mesoporous structure is lost after calcination at 285 °C, leading to a worm-like structure as evidenced by TEM and high surface area (~160 m²/g). Small CeO₂ and CuO crystallites were evidenced by HRTEM. The XRD patterns presented small and broad characteristic diffraction lines of the CeO₂ phase but any evidence of diffraction lines of the CuO phase was observed. TPR profiles of the copper species were related to reduction of small and larger CuO particles. Quantitative analysis showed, on the other hand, that a possible reduction of CeO₂ at low temperature is taking place and promoted by the presence of copper.

These materials were tested for DeSO_x reaction using 3600 ppm SO₂/N₂ gas mixture showing a better SO₂ adsorption capacity than those prepared by classical impregnation of commercial ceria. The efficiency of the process is temperature related as showed by the isothermal sulfurization experiments at 200, 300, 400 and 500 °C. The reduction process by methane of the sulfated sorbent-catalyst calcined at low temperature showed a progressive low SO₂ adsorption capacity after each regeneration cycle (sulfurization–reduction–oxidation). Several reasons may be involved, (a) loss of surface area of the sorbent-catalyst, (b) CuO sintering, and (c) coke or elemental sulfur formation during the regeneration. A sorbent-catalyst thermally stabilized at higher temperature showed a better performance for the regeneration process unless surface area is drastically lowered. The improved SO₂ adsorption capacity of the materials is attributed to a better distribution and interaction of the copper species in the ceria support due to the preparation method.

Acknowledgements

The authors would like to thank Dr. Gabriel Alonso from CIMAV for the BET measurements, Manuel Aguilar and

Pedro Huidrobo from IFUNAM for the XRD and TPR analysis, and also Georgina Blass and Guadalupe Rodríguez from IIE–Cuernavaca for the atomic absorption spectroscopy analysis.

References

- [1] Y. Zeng, S. Kaytakoglu, D.P. Harrison, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 4893.
- [2] Z. Li, M.F. Stephanopoulos, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 187.
- [3] B. Wen, M. He, *Appl. Catal. B* 37 (2002) 75.
- [4] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catal. Today* 50 (1999) 353.
- [5] M. O'Connell, M.A. Morris, *Catal. Today* 59 (2000) 387.
- [6] S.W. Hedges, H.W. Pennline, *Int. J. Environ. Pollut.* 17 (1/2) (2002) 44.
- [7] W. Liu, C. Wadia, M.F. Stephanopoulos, *Catal. Today* 28 (1996) 391.
- [8] D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *J. Llorca, Chem. Mater.* 9 (1997) 2676.
- [9] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *J. Catal.* 178 (1998) 299.
- [10] D.M. Lyons, K.M. Ryan, M.A. Morris, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1207.
- [11] J.B. Wang, S.Ch. Lin, T.J. Huang, *Appl. Catal. A: General* 232 (2002) 107–120.
- [12] M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, M. Graziani, *Topics Catal.* 16/17 (1/4) (2001) 299.
- [13] S.M. Zhang, W.D. Huang, X.H. Qiu, B.Q. Li, X.Ch. Zeng, S.H. Wu, *Catal. Lett.* 80 (2002) 41.
- [14] D.W. Green, R.H. Perry, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7th ed., New York, McGraw-Hill, 1997, pp. 2–12.
- [15] J. Xiaoyuan, L. Liping, Ch. Yingxu, Z. Xiaoming, *J. Mol. Catal. A* 197 (2003) 193.
- [16] G. Sedmak, S. Hocevar, J. Levec, *J. Catal.* 213 (2003) 135.
- [17] M.F. Luo, Y.J. Zhong, X.X. Yuan, X.M. Zheng, *Appl. Catal. A* 162 (1997) 121.
- [18] R.M. Ferrizz, R.J. Gorte, J.M. Vohs, *Catal. Lett.* 82 (1/2) (2002) 123.
- [19] T. Zhu, A. Dreher, M.F. Stephanopoulos, *Appl. Catal. B* 21 (1999) 103.
- [20] J.A. Rodríguez, T. Jirsak, A. Freitag, J.C. Hanson, J.Z. Larese, S. Chaturvedi, *Catal. Lett.* 62 (1999) 113.
- [21] A. Rodas, R. Flores, C. Palma, Y. Meléndez, X. Meléndez. *International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF 2004)*, Oaxaca, México, 18–22 April 2004, Paper No. 10.5.
- [22] S.H. Overbury, D.R. Mullins, D.R. Huntley, L.J. Kundakovic, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 11308.
- [23] M. Flytzani-Stephanopoulos, T. Zhu, Y. Li, *Catal. Today* 62 (2000) 145.

XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Septiembre 5-11, 2004. Mérida, Yucatán, México

Preparación y caracterización de un catalizador adsorbente basado en CuO/CeO₂ aplicado a la reacción DeSOx

Arturo Rodas Grapaín^{*1}, Gabriela Díaz Guerrero² y Antonio Gómez Cortés²

¹Calle Reforma 113, Colonia Palmira. C. P. 62490. Cuernavaca, Morelos, México. Correo electrónico: arodas@iie.org.mx

²Circuito de la Investigación Científica s/n. Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán. C. P. 04510, México, D. F.

Resumen

En el presente trabajo se muestra el efecto del método de preparación en el desempeño de catalizadores adsorbentes basados en CuO/CeO₂ en la reacción DeSOx, preparados por surfactantes y por impregnación clásica. Los resultados obtenidos muestran que los catalizadores adsorbentes preparados por surfactantes poseen una fase de CuO altamente dispersa en el CeO₂ y un buen desempeño en la reacción DeSOx.

Palabras clave: DeSOx, ceria, CuO, desulfuración, dióxido de azufre

Abstract

In the present work is showed the effect of the preparation route of CuO/CeO₂ sorbents-catalysts in their performance in the DeSOx reaction, which were prepared by surfactants and impregnation. The obtained results show a highly disperse CuO phase on CeO₂ and a good performance in the DeSOx reaction in sorbents-catalysts prepared by surfactants.

Key words: DeSOx reaction, ceria, CuO, desulfurization, sulphur dioxide

XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Septiembre 5-11, 2004. Mérida, Yucatán, México

Introducción

Uno de los candidatos como catalizador adsorbente de segunda generación aplicado a la desulfuración de gases es el CeO_2 [1], y por su buena capacidad de almacenamiento de oxígeno se emplea comúnmente en el tratamiento de aguas residuales, en celdas de combustible, en catalizadores para reducir las emisiones de NO_x en vehículos automotores, en la combustión catalítica de hidrocarburos, entre otras aplicaciones [1-6]. No obstante, la ceria comercial por sí sola no puede ser utilizada como catalizador o como soporte debido a su baja estabilidad estructural. Sin embargo, esta propiedad puede mejorarse al modificar el procedimiento de preparación o bien mediante el dopaje [4], siendo uno de estos procedimientos el uso de surfactantes [7-9].

En el presente trabajo se muestra el efecto del método de preparación en el desempeño de catalizadores adsorbentes basados en CuO/CeO_2 para la reacción DeSO_x , los cuales fueron preparados por una ruta de síntesis asistida por surfactantes y también por impregnación.

Experimental

Los catalizadores adsorbentes basados en CuO/CeO_2 y preparados por surfactantes se hicieron de acuerdo al protocolo modificado de Lyons et al. [9]. Brevemente, en una solución de etanol-agua al 50% se agregaron 9g de hexadecilamina (Aldrich) y de acetato de cerio (III) hidratado (Aldrich) manteniendo una relación molar precursor/surfactante de 2. La mezcla se mantuvo en agitación por 1 h a temperatura ambiente hasta la formación de un gel. En este punto se agregó una cantidad suficiente de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ hidratado (Aldrich) para obtener una carga de 1 y 4% en peso de cobre. Se continuó agitando por 10min y se introdujo a una estufa por 48h a 60°C y posteriormente a 128°C por 5h. Finalmente, el producto obtenido se calcinó lentamente en un flujo de aire extraseco a 285°C por 3h. El área superficial relativa de este material fue de $168 \text{ m}^2/\text{g}$, y caracterizado por XRD, TPR y TEM.

En el caso de los catalizadores adsorbentes basados en CuO/CeO_2 preparados por impregnación, se pesó y disolvió en agua bidestilada cantidades suficientes de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ hidratado (Aldrich) para obtener cargas finales del 1 y 5% en peso de Cu. Cada solución fue vertida a CeO_2 (Aldrich) de área superficial $26 \text{ m}^2/\text{g}$. Ambas soluciones fueron evaporadas y luego secadas en una estufa a 90°C por 12h; posteriormente se calcinaron en aire extraseco a 350°C por 3h.

La carga de cobre en todos los catalizadores adsorbentes preparados fueron determinadas por espectrometría por absorción atómica, tal como se muestra en la tabla 1.

El análisis DRX se realizó en un difractómetro Brucker D-8 y el estudio TPR fue llevado a cabo en una unidad multitareas RIG-100 con 5% v/v H_2/He . Las imágenes TEM fueron obtenidas en un microscopio JEOL FEG 2010 FASTEM y las pruebas experimentales de sulfuración se realizaron en una termobalanza TA Instruments 2050, usando un flujo de 97 ml/min de 3600 ppm SO_2/N_2 , con una rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 750°C .

XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Septiembre 5-11, 2004. Mérida, Yucatán, México

Tabla 1. Características de los catalizadores adsorbentes preparados

Catalizador adsorbente	Etiqueta	Carga de cobre (% w/w)
CuO/CeO ₂ impregnado con Cu(NO ₃) ₂	CuCeA	1.5
CuO/CeO ₂ impregnado con Cu(NO ₃) ₂	CuCeB	5.7
CuO/CeO ₂ mesoestructurado con Cu(NO ₃) ₂	CuCeMA	1.3
CuO/CeO ₂ mesoestructurado con Cu(NO ₃) ₂	CuCeMB	4.4

Resultados

En la figura 1a se muestra el difractograma del catalizador adsorbente CuCeMB y del CeO₂ puro, indicando con flechas hacia abajo en la abscisa las posiciones de los picos de difracción más intensos del CuO puro. Como se observa en esta figura, no se aprecian los picos de difracción del CuO, lo cual indica que está presente en el catalizador adsorbente en partículas muy pequeñas, lo cual se puede confirmar en el perfil TPR mostrado en la figura 1b, en donde el primer pico a 180°C es atribuido a las partículas de CuO altamente dispersas y el segundo pico a 220°C se atribuye a partículas de mayor tamaño, por lo cual se reducen a una temperatura relativamente más elevada [10-13]. Nótese en la figura 1b que al disminuir la carga de Cu en CuCeMA, el primer pico casi desaparece y se reduce a menores temperaturas. En la figura 2 se observan dos imágenes obtenidas por TEM para el catalizador adsorbente CuCeMB en donde se muestra la fase de CuO y CeO₂, respectivamente.

En la figura 3 se muestra la sulfuración de los catalizadores adsorbentes preparados por surfactantes y por impregnación. La reacción de sulfuración del CuO es la siguiente[14,15]:



De acuerdo a la reacción (1), teóricamente se debe tener una ganancia en peso de aproximadamente 6% para la carga de CuCeMB. Sin embargo y como se observa en la figura 3, la ganancia en peso debida a la quimisorción del SO₂ es del 28%, lo cual indica que la ceria participa en la quimisorción de SO₂. De aquí se supone que pueden ocurrir mecanismos redox para oxidar el SO₂ a SO₃ y posteriormente quimisorbido como MSO₄ del metal M, por lo que el cerio en su estado de oxidación Ce⁴⁺ se reduce a Ce³⁺, proceso que es influido por el CuO presente en el catalizador adsorbente. La sulfuración de CeO₂ (Aldrich) y de CeO₂ preparado por surfactantes, resultado que no se muestra aquí, quimisorben SO₂ en un 10 a 15% menos que cuando el CuO está presente.

Conclusiones

Se caracterizó por DRX, TPR y TEM un nuevo catalizador adsorbente de CuO/CeO₂ preparado de acuerdo al protocolo reportado por Lyons [9] e incorporando el CuO durante la preparación. También se prepararon también otros materiales del mismo tipo por el método de impregnación clásica y se sulfuraron con 3600 ppm SO₂/N₂. Los resultados obtenidos mostraron una mejor capacidad de adsorción de SO₂ para los materiales preparados por medio de surfactantes, debido a una mejor movilidad de oxígeno en la red de poros de CeO₂, aunado a la presencia de especies Cu presentes en el catalizador adsorbente.

XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Septiembre 5-11, 2004. Mérida, Yucatán, México

Agradecimientos

Uno de los autores agradece a Manuel Aguilar, Pedro Huidrobo y Jesús Arenas del IFUNAM, por los análisis DRX, TPR y TEM, así como a Georgina Blass del IIE por los resultados de absorción atómica de los materiales estudiados.

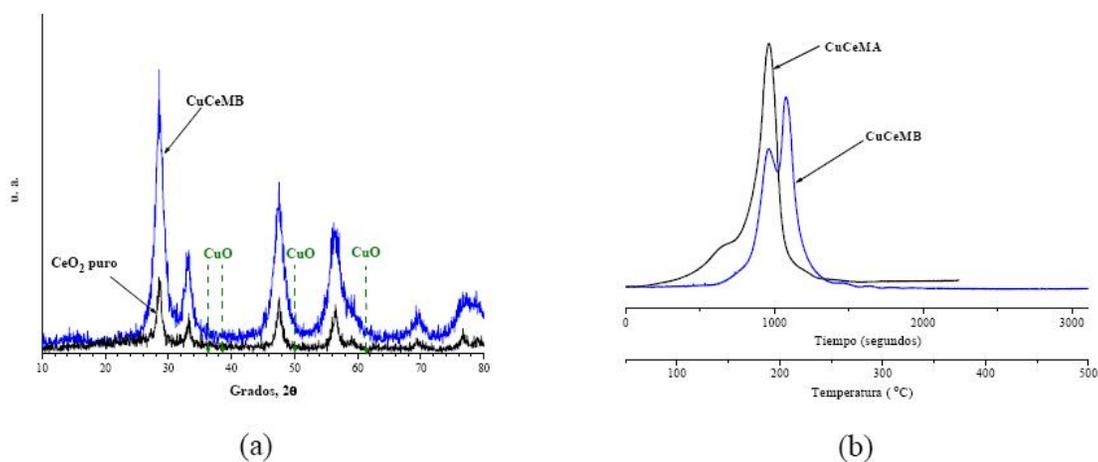


Fig. 2. (a) DRX de CuCeMB y (b) TPR del catalizador adsorbente CuCeMA y CuCeMB

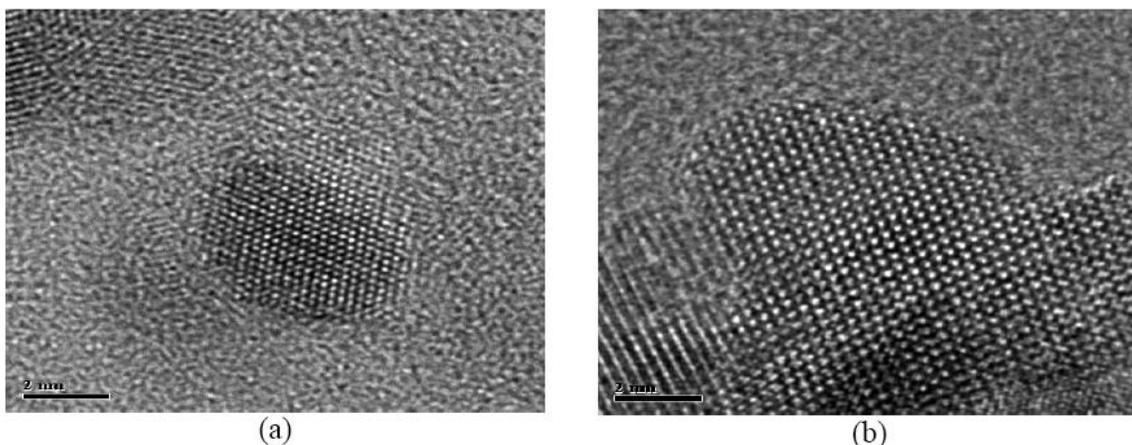


Fig. 2. Imágenes TEM de la fase (a) CuO y (b) CeO₂ de CuCeMB

XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Septiembre 5-11, 2004. Mérida, Yucatán, México

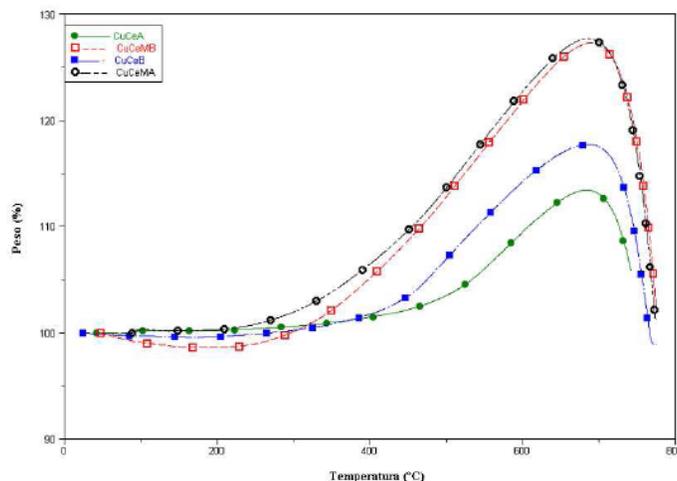


Fig. 3. Sulfuración de catalizadores adsorbentes de CuO/CeO₂

Referencias

- [1] Y. Zeng, S. Kaytakoglu, D. P. Harrison, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 4893-4900.
- [2] Z. Li, M. F. Stephanopoulos, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 187-196.
- [3] B. Wen, M. He, *Applied Catal. B* 37 (2002) 75-82.
- [4] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolceti, *Catal. Today* 50 (1999) 353-367.
- [5] M. O'Connell, M. A. Morris, *Catal. Today* 59 (2000) 387-393.
- [6] S. W. Hedges, H. W. Pennline, *Int. J. Environ. Pollution* 17 (1/2) (2002) 44
- [7] D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolceti, J. Llorca, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2676-2678.
- [8] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolceti, *J. Catal.* 178 (1998) 299.
- [9] D. M. Lyons, K. M. Ryan, M. A. Morris, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1207-1212.
- [10] G. Sedmak, S. Hocevar, J. Levec, *J. Catal.* 213 (2003) 135.
- [11] M. F. Luo, *Applied Catal. A* 162 (1997) 121-131.
- [12] J. Xiaoyuan, L. Liping, Ch. Yingxu, Z. Xiaoming, *J. Molec. Catal. A* 197 (2003) 193-205.
- [13] Y. Hu, L. Dong, J. Wang, W. Ding, Y. Chen, *J. Molec. Catal. A* 162 (2000) 307-316.
- [14] M. Waqif, O. Saur, J. C. Lavalley, S. Perathoner, G. Centi, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4051.
- [15] G. Centi, N. Passarini, S. Perathoner, A. Riva, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1956-1963.

THERMOGRAVIMETRIC STUDIES OF THE EFFECT OF SUPPORT IN SORBENT-CATALYSTS APPLIED TO THE DESULFURIZATION OF FLUE GAS

Arturo Rodas G.^{1‡}, Roberto Flores V.¹, Cinthya Palma R.²,
Yuliana Meléndez P.², Xochitl Meléndez P.²

¹*Instituto de Investigaciones Eléctricas, Calle Reforma 113, Col. Palmira,
Cuernavaca, Morelos, Mexico*

²*Instituto Tecnológico de Zacatepec. Calzada del Tecnológico s/n, Zacatepec, Morelos, México*

Keywords: *desulfurization, mesoporous ceria, titania, alumina, zirconia, CuO*

In Mexico, 65% of the thermoelectrical power is generated by burning heavy fuel oil (SENER, 1999). Heavy fuel oil contains high amounts of sulfur (around 3 wt%); therefore, a great environmental challenge in the thermoelectrical plants is to reduce the SO_x emissions in the flue gases. An option is the hydrodesulfurization of the heavy fuel oil by hydrotreating processes. By this mean, organic sulfur is eliminated from the fuel oil in the form of H₂S, which could be further treated to either produce elemental sulfur or sulfuric acid. However, these processes present many disadvantages in order to get good sulfur reduction in the fuel oil and considering the purpose of the final product, such as, the use of stringent operating conditions (above 350°C and 1500 psi), the use of huge amounts of hydrogen that is an expensive reactant, and fast catalyst fouling. Therefore, most of the effort in this field has been directed to the abatement of SO_x from the flue gases after the combustion of the heavy fuel oil.

One of the emerging technology applied to the desulfurization of flue gases is the use of sorbent-catalysts in fixed or fluidized bed reactors. However, there are still several problems in the thermomechanical stability of the support, the superficial area decrease in cycles sulfuration-regeneration-sulfuration, and the low dispersion of the active phase, among others (Deng and Lin, 1996; Karatepe, 2000; Srivastava, 2000). The catalysts are mainly formed by CuO supported on alumina, titania, zirconia, mixtures of these oxides, and doped with magnesia, ceria, and chromia. They have showed good performance in the adsorption of sulfur dioxide and in the reduction of nitrogen oxides (NO_x), as well as in the adsorption of H₂S in fuel gasification processes (Calvert, 1984; Rodriguez, 2000; Zeng et al., 2000).

In the present work is showed the effect of support in the sorbent-catalysts based on CuO applied to the abatement of sulfur oxides from flue gases. The catalysts were prepared using the classical impregnation method by adding a known amount of an aqueous solution of CuNO₃ to different supports, such as, mesoporous ceria and commercial alumina, titania and zirconia. After impregnation the catalysts were dried at 100°C and calcined at 350°C. By this way, catalysts were prepared with different CuO compositions.

[‡] Corresponding author. Tel.: 52-777-318-3811 ext. 7234
Fax: 52-777-318-9848
E-mail address: arodas@iie.org.mx

Mesoporous ceria was prepared according to Lyons and Morris (2002) by mixing hexadecyl-amine and cerium acetate in an alcoholic aqueous solution. The resulting gel was heated at 60°C during 48 h, and then washed and filtered. After that, it was dried at 150°C for 6 h, and calcined at 300°C during 4 h. This material was characterized by XRTEM, power-XRD and TA. Results obtained from HRTEM and power-XRD confirmed the mesoporosity of the ceria.

Catalysts were sulfided in a thermogravimetric balance by passing a stream of SO₂ diluted in N₂. The gain of weight in the material was assigned to the adsorption of SO₂ on the catalytic active sites. Experimental temperatures were selected based on practical basis: 100-200°C because this is the temperature range at which the flue gases leave the chimney in the thermoelectrical plants; and 300-400°C since this is the temperature of the flue gases at the exit of the burners.

The obtained results show that the adsorption capacity of the catalysts are related to the surface area of the support; on the other hand, no relationship was found between the acidity of the support and the adsorption capacity. Additionally, it was found that efficiency of the catalysts was inversely related to the amount of CuO contained in the material. Finally, increasing the temperature enhanced the adsorption capacity and the efficiency of the catalysts.

References

- Calvert, S., and H. M. Englund, *Handbook of air pollution technology*. John Wiley & Sons. New York (1984)
- Deng, S. G.; and Y. S. Lin, Synthesis, stability and sulfation properties of sol-gel derived regenerative sorbents for flue gas desulfurization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1429-1437 (1996)
- Secretaría de Energía, *Prospectivas del Sector Eléctrico 2000-2009*. Mexico (1999)
- Karatepe, N. A comparison of flue gas desulfurization processes. *Energy Sources*, **22**, 197-206. (2000)
- Lyons, D., and M. Morris. Preparation of ordered mesoporous ceria with enhanced thermal stability. *J. Mater. Chem.*, **12**, 1207-1212 (2002)
- Rodríguez, J. A., T. Jirsak, M. Pérez, S. Chaturvedi, M. Kuhn, L. González, and A. Maiti, Studies on the behavior of mixed-metal oxides and desulfurization: reaction of H₂S and SO₂ with Cr₂O₃ (0001), MgO(100) and Cr_xMg_{1-x}(100). *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12362-12370 (2000)
- Srivastava, R. K. *Controlling SO₂ emissions: A review of technologies*. EPA/600/R00/093 USA (2000)
- Zeng, Y., S. Kaytakoglu, D. P. Harrison, Reduced cerium oxide as an efficient and durable high temperature desulfurization sorbent. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 4893-4900 (2000)

Trabajo en elaboración y próximo a publicar

Oxygen vacancies as active sites for SO₂ sorption in ceria and copper oxide–ceria based sorbents

Arturo Rodas-Grapaín^{1, 2}, Gabriela Díaz^{1*}

¹ Instituto de Física, UNAM, PO Box 20-364, C. P. 01000, Mexico, D. F., Mexico. ² IIE, PO Box 475, C. P. 62000, Cuernavaca, Morelos, Mexico.

Abstract

In the present work Raman spectroscopy is used to characterize surface defects (oxygen vacancies) in cerium dioxide (CeO₂) and copper-cerium oxide (CuCeO) based sorbent materials which were prepared by surfactants as liquid crystal templating agents (LCT). These sorbent materials were tested for the non-isothermal sorption of sulfur dioxide (SO₂) using thermogravimetric analysis (TGA). The obtained results show a linear correlation between the SO₂ sorption capacity and the oxygen vacancies in these materials. It was observed that the presence of copper in ceria generates more oxygen vacancies and this synergic effect enhances the SO₂ sorption capacity of ceria. A diagram of the effect of copper in oxygen vacancies generation on ceria surface is proposed which is applied to explain the high performance of ceria in SO₂ sorption.

Key words: Oxygen vacancies, Raman Spectroscopy, Copper Oxide, Ceria, Sulfur dioxide.

Corresponding Autor:

Dr. Gabriela Diaz

Instituto de Física UNAM,

A. P. 20-364, C.P. 01000, México, D.F.

Phone: +(5255)56225097 Fax: +(5255)56225008

Email: diaz@fisica.unam.mx

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los objetivos planteados en el presente estudio fueron los siguientes:

- 1) Obtener dióxido de cerio (CeO_2) y óxido de cobre-óxido de cerio (Cu-Ce-O) de alta área específica usando la técnica de plantillas orgánicas.
- 2) Evaluar el efecto del área específica y tipo de precursor de cobre (nitrato o acetato) en la adsorción de SO_2 en los óxidos Cu-Ce-O.
- 3) Correlacionar las vacancias de oxígeno en CeO_2 y Cu-Ce-O con la capacidad de adsorción de SO_2 de los materiales.

Dichos objetivos se cumplieron satisfactoriamente, y de los resultados obtenidos se derivan las siguientes conclusiones:

La aplicación de la técnica de plantillas orgánicas a base de tensoactivos para la preparación de CeO_2 y Cu-Ce-O, permitió obtener óxidos de alta área específica, con mesoporos y cristales de tamaño nanométrico. El valor de área específica obtenida ($\sim 165 \text{ m}^2/\text{g}$) para óxidos calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ es superior al reportado en la literatura para óxidos del mismo tipo y preparados por métodos convencionales. Una alta área específica se mantiene aún en los óxidos calcinados a alta temperatura. El precursor de óxido de cobre que condujo a las mejores propiedades texturales en el material Cu-Ce-O, fue el nitrato de cobre. Por otra parte, se observó una disminución en el parámetro de red del óxido de cerio al disminuir el tamaño de cristal. El comportamiento de dicho parámetro en el caso de los óxidos Cu-Ce-O sugiere incorporación de iones cobre en la red cristalina de CeO_2 .

El óxido de cerio sintetizado por plantillas orgánicas mostró una mayor capacidad de adsorción de SO_2 (162 %) comparado con CeO_2 comercial (Aldrich y Alfa Aesar), y su desempeño mejoró hasta en un 25% cuando se incluyó el cobre (Cu-Ce-O).

La espectroscopía Raman permitió estimar la cantidad de vacancias de oxígeno presentes en los óxidos preparados por plantillas orgánicas, a partir del área del pico Raman centrado a 585 cm^{-1} (A_{585}). Con estos resultados y de los obtenidos por refinamiento Rietveld, se concluye que conforme decrece el tamaño de cristal del CeO_2 , se incrementan las vacancias de oxígeno. Asimismo, la correlación entre el área A_{585} y la capacidad de adsorción de SO_2 , permitió concluir que las vacancias de oxígeno presentes en los óxidos preparados son un factor importante en la adsorción de SO_2 , ya que se observó una correlación lineal entre ambas variables.

Para el caso del óxido de cerio se concluye entonces que el área específica y el tamaño nanométrico de cristal con el cual está asociado el incremento en las vacancias de oxígeno, son los parámetros más importantes para obtener una mejora significativa en el desempeño de la adsorción de SO_2 .

En el caso del óxido Cu-Ce-O, el tamaño nanométrico de cristal de CeO_2 y la inclusión del cobre en este óxido son los parámetros más importantes para mejorar su desempeño en la adsorción de SO_2 . Al disminuir el tamaño de cristal del óxido de cerio y al aumentar el contenido de cobre en dicho óxido, se incrementa el área A_{585} relacionada a las vacancias de oxígeno, por lo que se generan más sitios activos para la adsorción de SO_2 . Para los óxidos Cu-Ce-O no se observó una correlación lineal entre la capacidad de adsorción de SO_2 y el área específica. Lo anterior podría atribuirse a la adsorción de SO_2 adicional en el óxido de cobre presente en dichos óxidos, la cual ocurre simultáneamente en CeO_2 . Sin embargo, el análisis de los resultados mostró un excedente significativo de SO_2 adsorbido en los óxidos Cu-Ce-O, aun suponiendo que todo el óxido de cobre presente en el óxido Cu-Ce-O reacciona con SO_2 .

La caracterización de Cu-Ce-O por técnicas como DRX y DRIFT puso en evidencia que existen dos tipos de especies cobre presentes en estos óxidos: cationes Cu^{2+} en una fase de CuO segregada y especies cobre incorporadas en la red cristalina de CeO_2 . Para mantener la electroneutralidad local en la red cristalina, cuando un catión Cu^{2+} se incorpora en CeO_2 se genera una vacancia de oxígeno y en el caso de la incorporación de cationes Cu^{1+} se generan tres vacancias de oxígeno. Se concluye entonces que la presencia de cationes cobre en CeO_2

genera más sitios activos para la adsorción de SO_2 . Se propone un acoplamiento redox entre cationes cobre y cationes cerio presentes en el óxido Cu-Ce-O para dicho proceso donde la difusión de oxígeno reticular para la oxidación de SO_2 es importante.

Las especies SO_x quimisorbidas en una atmósfera ausente de oxígeno molecular en todos los óxidos sintetizados por plantillas orgánicas son térmicamente estables hasta los 690 °C. Por DRIFT se identificó que dichas especies son sulfatos. Debido a lo anterior, los óxidos Cu-Ce-O sintetizados pueden ser considerados como candidatos potenciales para su aplicación en procesos de desulfuración de gases de combustión, ya sea en centrales termoeléctricas convencionales de vapor o bien, en centrales de ciclo combinado, supercríticas o ultrasupercríticas, donde la temperatura de los gases de combustión alcanzan los 550-700 °C. Actualmente, los materiales adsorbentes comerciales disponibles para la desulfuración de gases de combustión en centrales termoeléctricas, es el óxido de cobre soportado en alúmina ($\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Como perspectivas de investigación del presente trabajo de tesis, se recomienda probar los óxidos preparados por plantillas orgánicas en la reducción de SO_2 con CO o CH_4 , para evaluar su aplicación potencial en el Proceso Claus o en el Proceso de Contacto para la producción de azufre elemental y ácido sulfúrico, respectivamente, o bien, evaluar el uso potencial de dichos óxidos para la adsorción del sulfuro de hidrógeno, H_2S , un gas altamente tóxico, en tecnologías de limpieza de gases de gasificación de combustibles fósiles en sistemas de combustión de ciclo combinado con gasificación integrada (IGCC, por sus siglas en inglés).

A N E X O 1
PROGRAMA DE CÓMPUTO TProm.EXE

TProm.exe

El programa de cómputo TProm fue desarrollado en lenguaje Visual FORTRAN[®] 90, con el propósito de disponer de una herramienta de cálculo para estimar el tamaño de cristal (partícula) de una fase cristalina presente en los materiales preparados, a partir de datos de refinamiento Rietveld obtenidos con el programa *Fullprof* para *MS-Windows*[®]. El tamaño de cristal (L) fue estimado a partir de la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} = \frac{0.94\lambda}{Y_{calc}} \quad (3.1)$$

Donde λ es la longitud de onda (en angstroms) del tipo de radiación electromagnética empleada en el difractor ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ para la línea $\text{CuK}\alpha_1$ del cobre como fuente de emisión de rayos X), β es el ancho medio del pico de difracción (en radianes), θ es el ángulo de Bragg (en radianes) y por lo tanto, $Y_{calc} = \beta \cos\theta$, expresada en radianes, corresponde a un parámetro de forma del pico de difracción tipo Lorentziano centrado en la posición 2θ , y es precisamente esta Y_{calc} uno de los parámetros refinados en el programa *Fullprof*, el cual se incluye en el archivo de salida *.OUT en la variable `Ypar_ph1_pat1`, y que incluye su correspondiente desviación estándar, como se indica en el siguiente párrafo:

```

-----
SYMBOLIC NAMES AND FINAL VALUES AND SIGMA OF REFINED PARAMETERS:
-----
-> Parameter number 1 :   Scale_ph1_pat1    0.68637420E-03( +/-    0.16750167E-05 )
-> Parameter number 2 :   Zero_pat1        -0.19266389E-01( +/-    0.38582534E-02 )
-> Parameter number 3 :   Bck_0_pat1       85.299438      ( +/-    0.89318591   )
-> Parameter number 4 :   Bck_1_pat1      -60.074413     ( +/-    1.4864810   )
-> Parameter number 5 :   Bck_2_pat1      20.721395     ( +/-    0.74439657   )
-> Parameter number 6 :   Bck_3_pat1      -2.2989035    ( +/-    0.10645650   )
-> Parameter number 7 :   Cell_A_ph1_pat1  5.4146404     ( +/-    0.22451987E-03 )
-> Parameter number 8 :   Ypar_ph1_pat1    0.85717976    ( +/-    0.59413440E-02 )
-> Parameter number 9 :   U_ph1_pat1      4.6822872     ( +/-    0.84088914E-01 )

```

A partir de la información proporcionada por *Fullprof* es posible estimar el tamaño de cristal aplicando la ecuación (A.1). A continuación se muestra la secuencia de cálculo con el programa TProm:

Pantalla principal del programa TPROM.exe

Tamaño Promedio de Cristal (TProm)

Información de Entrada (Refinamiento Rietveld)

Y calculada: 0.00 (Grados)

Desviación estandar calculada: 0.00 (Grados)

Calcula Tamaño Promedio de Cristal

Limpiar Datos

Salir

Información de Salida

Tamaño promedio del cristal: 0.00 ± 0.00 (Å)

Acerca De

Datos alimentados al programa TPROM.exe

Tamaño Promedio de Cristal (TProm)

Información de Entrada (Refinamiento Rietveld)

Y calculada: 0.85717976 (Grados)

Desviación estandar calculada: 0.59413440E-02 (Grados)

Calcula Tamaño Promedio de Cristal

Limpiar Datos

Salir

Información de Salida

Tamaño promedio del cristal: 0.00 ± 0.00 (Å)

Acerca De

Pantalla de resultados

Tamaño Promedio de Cristal (TProm)

Información de Entrada (Refinamiento Rietveld)

Y calculada: 0.85717976 (Grados)

Desviación estandar calculada: 0.59413440E-02 (Grados)

Calcula Tamaño Promedio de Cristal

Limpiar Datos

Salir

Información de Salida

Tamaño promedio del cristal: 96.870422582275310 ± 6.71435013802316 (Å)

Acerca De

Código fuente (Fortran 90)

```

!Programa que calcula el tamaño promedio del cristal
!a partir del valor de Ycalc obtenida del refinamiento
!Rietveld usando el programa Fullprof_2k.
!Ycalc está designada en el programa Fullprof como Ypar_ph1_pat1
!en el archivo de salida *.out en la sección de parámetros refinados.
!
!Elaboró: M. C. Arturo Rodas Grapaín
!Fecha: 28 de Febrero de 2006
Program PSize
  use dialogm
  include 'TProm.fd'
  call DoDialog()
End Program PSize
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!! Módulo Vars                !!
!!                               !!
!! Declara Variables Globales  !!
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
Module Vars
  real*8,save :: DPromedio,DesvStd,Ycalc,DesvStd2
  integer      retint
  logical      retlog
  character*256 buff1,buff2,text
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!!!  VARIABLES Y CONSTANTES PRINCIPALES:  !!!!!!
!!!                                     !!!!!!
!!! DPromedio=  Tamaño promedio del cristal          !!!!!!
!!! DesvStd=    Desviación estándar del tamaño promedio del cristal  !!!!!!
!!! Beta=       Factor de forma = 0.9407             !!!!!!
!!! YCalc=      Intensidad calculada = Ypar_ph1_pat1  !!!!!!
!!! Lambda=     Longitud de onda de los Rayos X = 1.540598  !!!!!!
!!!                                     !!!!!!
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
End Module Vars
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
! Subrutinas !
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
Subroutine DoDialog()
  use dialogm
  use vars
  include 'TProm.fd'
  type(dialog) dlg
  external ActualizaCajas
  external Calculo,Salir,LimpiaDatos,AcercaDe
  if(.not.DlgInit(idd_TProm,dlg)) then
    write(*,*) "ERROR, DIALOGO NO ENCONTRADO"
    STOP
  else
    retlog=dlgsetsub(dlg, idc_CalculaDProm,Calculo)
    retlog=dlgsetsub(dlg, idc_Salir,Salir)
    retlog=dlgsetsub(dlg, idc_AcercaDe,AcercaDe)
    retlog=dlgsetsub(dlg, idc_LimpiaDatos,LimpiaDatos)
    !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
    retlog=dlgset(dlg, idc_Ycalc,"0.00")
    YCalc=0
    retlog=dlgset(dlg, idc_DesvStd,"0.00")
    DesvStd=0
    retlog=dlgset(dlg, idc_DesvStd2,"0.00")
    DesvStd2=0
  end if
end subroutine DoDialog()

```

```

        retlog=dlgset(dlg, idc_DProm, "0.00")
        DPromedio=0
        retlog=dlgsetsub(dlg, idc_Ycalc, ActualizaCajas)
        retlog=dlgsetsub(dlg, idc_DesvStd, ActualizaCajas)
        retlog=dlgset(dlg, idc_Dprom, .false., dlg_enable)
        retlog=dlgset(dlg, idc_DesvStd2, .false., dlg_enable)
        retint=dlgmodal(dlg)
        call dlguninit(dlg)
    end if
End Subroutine DoDialog
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!! Subrutina ActualizaCajas          !!
!!                                  !!
!! Actualiza la caja de diálogo     !!
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
Subroutine ActualizaCajas(dlg, id)
    use dialogm
    use vars
    integer id
    include 'TProm.fd'
    type(dialog) dlg
    select case(id)
        case(idc_Ycalc)
            retlog=dlgget(dlg, idc_Ycalc, text)
            read(text, *, iostat=retint) Ycalc
        case(idc_DesvStd)
            retlog=dlgget(dlg, idc_DesvStd, text)
            read(text, *, iostat=retint) DesvStd
    end select
End Subroutine ActualizaCajas
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!! subrutina CalculaTamaño          !!
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
Subroutine Calculo(dlg)
    use dialogm
    use vars
    Real*4, Parameter:: Pi=3.1415926454, lambda=1.540598, Beta=0.9407
    Real*8 Ycalculada
    include 'TProm.fd'
    type(dialog) dlg
    external MensajeError01
    YCalculada=0.0
    DPromedio=0.0
    DesvStd2=0.0
    if(Ycalc.le.0) then
        call MensajeError01
        return
    else
        !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
        ! Ecuación <d>=Dprom=Beta*lambda/Ycalc !!
        !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
        Ycalculada=Ycalc*Pi/180 !Convierte grados a radianes
        DPromedio=Beta*lambda/Ycalculada
        DesvStd2=DPromedio*DesvStd/Ycalc
    !
        write(text, ' (F23.15) ') DPromedio
        buff1=adjustl(text)
        buff2=trim(buff1)
        retlog=dlgset(dlg, idc_DProm, buff2)
        retlog=dlgset(dlg, idc_DProm, .true., dlg_enable)
        !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
        write(text, ' (F23.15) ') DesvStd2
        buff1=adjustl(text)

```

```

buff2=trim(buff1)
retlog=dlgset(dlg, idc_DesvStd2, buff2)
retlog=dlgset(dlg, idc_DesvStd2, .true., dlg_enable)
end if
End Subroutine Calculo
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!! Botón LimpiaDatos      !!
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
Subroutine LimpiaDatos(dlg)
  use dialogm
  use vars
  include 'TProm.fd'
  type(dialog) dlg
  retlog=dlgset(dlg, idc_Ycalc, "0.00")
  YCalc=0.0
  retlog=dlgset(dlg, idc_DProm, "0.00")
  DPromedio=0.0
  retlog=dlgset(dlg, idc_DesvStd, "0.00")
  DesvStd=0.0
  retlog=dlgset(dlg, idc_DesvStd2, "0.00")
  DesvStd2=0.0
  retlog=dlgset(dlg, idc_DProm, .false., dlg_enable)
  retlog=dlgset(dlg, idc_DesvStd2, .false., dlg_enable)
End Subroutine LimpiaDatos
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!! Botón Acerca De      !!!
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
Subroutine AcercaDe(dlg, id)
  use dialogm
  use vars
  integer id
  include 'TProm.fd'
  type(dialog) dlg01
  if(.not.DlgInit(idd_AcercaDe, dlg01))then
    write(*,*) "ERROR, DIALOGO NO ENCONTRADO"
    STOP
  else
    retlog = DlgSet( dlg01, IDC_Acerca, 20)
    retlog = DlgSet( dlg01, IDC_Acerca, "*****", 1)
    retlog = DlgSet( dlg01, IDC_Acerca, "Este programa estima el tamaño promedio de
los cristales", 2)
    retlog = DlgSet( dlg01, IDC_Acerca, "de una muestra policristalina, a partir
del valor de la variable", 3)
    retlog = DlgSet( dlg01, IDC_Acerca, "de forma Y (en grados) calculada en un
refinamiento", 4)
    retlog = DlgSet( dlg01, IDC_Acerca, "Rietveld mediante el programa Fullprof
(V.2001), cuyo valor", 5)
    retlog = DlgSet( dlg01, IDC_Acerca, "se asigna a la variable Ypar_ph1_pat1 en
el archivo", 6)
    retlog = DlgSet( dlg01, IDC_Acerca, "de salida *.OUT.", 7)
    retlog = DlgSet( dlg01, IDC_Acerca, "Los cálculos están basados en el
procedimiento mencionado", 8)
    retlog = DlgSet( dlg01, IDC_Acerca, "en las referencias siguientes:", 9)
    retlog = DlgSet( dlg01, IDC_Acerca, "1) An Introduction to the Fullprof 2000
(Version July 2001).", 10)
    retlog = DlgSet( dlg01, IDC_Acerca, "2) X-Ray Diffraction. B. E. Warren.
Addison-Wesley. 1969.", 11)
    retlog = DlgSet( dlg01, IDC_Acerca, "*****", 12)
    retlog = DlgSet( dlg01, IDC_Acerca, "Comentarios y Sugerencias enviar a:
arodas@iie.org.mx", 13)
    retlog = DlgSet( dlg01, IDC_Acerca, "Lada 777 - tel. 362 38 11", 14)
    retlog = DlgSet( dlg01, IDC_Acerca, "Cuernavaca, Morelos, México", 15)
    retint=dlgmodal(dlg01)
  
```

```
        call dlguninit(dlg01)
    end if
End Subroutine AcercaDe
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!! Subrutina de Mensaje de    !!
!! error                      !!
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
Subroutine MensajeError01
    use dialogm
    type (dialog) dlg02
    integer retint
    include 'TProm.fd'
    if(.not.DlgInit(idd_Error,dlg02))then
        write(*,*) "ERROR, DIALOGO NO ENCONTRADO"
        STOP
    else
        retint=dlgmodal(dlg02)
        call dlguninit(dlg02)
    end if
End Subroutine MensajeError01
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!! Botón Salir              !!
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
Subroutine Salir(dlg)
    use dialogm
    use dialogm
    include 'TProm.fd'
    type(dialog) dlg
    call dlgexit(dlg)
End Subroutine Salir
```

A N E X O 2
TRABAJOS PUBLICADOS

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Catalysis Today 107–108 (2005) 168–174

www.elsevier.com/locate/cattod

Catalytic properties of a CuO–CeO₂ sorbent-catalyst for de-SO_x reaction

Arturo Rodas-Grapaín^{a,b}, Jesús Arenas-Alatorre^a,
Antonio Gómez-Cortés^a, Gabriela Díaz^{a,*}

^aInstituto de Física, UNAM, P.O. Box 20-364, C.P. 01000, México, D.F., Mexico

^bIIE, Reforma 113, Colonia Palmira, Cuernavaca, Morelos 62490, Mexico

Available online 24 August 2005

Abstract

The preparation and characterization of a CuO–CeO₂ sorbent-catalyst was performed by an inorganic/organic synthesis route and the materials were tested in de-SO_x type reactions. The preparation of mesostructured CeO₂ was made using hexadecylamine surfactant and cerium acetate as the inorganic precursor. This procedure was modified by inclusion of the CuO precursor during the synthesis. These sorbent-catalysts were characterized by transmission electronic microscopy (TEM), N₂ physisorption, X-ray diffraction (XRD) and temperature-programmed reduction (TPR). The adsorbent-catalysts were tested by means of sulfurization from room temperature to 760 °C using a combined SO₂/N₂ gas mixture (3600 ppm) and the gain of weight was recorded in a thermo-balance. The materials prepared with those surfactants showed high surface area due to mesopores and small CuO particles dispersed on the ceria support. The catalytic performance in the de-SO_x reaction was higher than conventional sorbent-catalysts prepared by impregnation of commercial ceria. The improved SO₂ adsorption capacity of these materials is attributed to a better distribution and interaction of the copper species with the ceria support.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

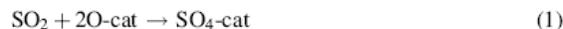
Keywords: de-SO_x; Ceria; Copper oxide; Flue gas desulfurization; Sulfur dioxide; Surfactants

1. Introduction

One of the main sources of sulfur dioxide (SO₂) is the combustion of fossil fuels in electric power generation plants. This hazardous gas is highly corrosive and toxic at moderate concentrations in air and it is a known precursor of acid rain. Several technologies have been developed for de-SO_x (SO₂, SO₃) and emission control known as flue gas desulfurization (FGD) technologies. Some of these technologies are based in catalytic processes, which use potassium oxide on vanadia (V₂O₅) or copper oxide (CuO) on alumina (γ-Al₂O₃) as sorbent-catalysts.

Second generation de-SO_x catalysts have been applied to flue gas desulfurization, for example, those based on cerium dioxide CeO₂ [1]. This oxide has a high oxygen storage capacity (OSC) due to its redox properties, which are

associated to the easy change between Ce⁴⁺/Ce³⁺ oxidation states. Ceria (cerium dioxide) has been used as support in different chemical process such as wastewater treatment, fuel cells, three-way catalyst (TWC) for NO_x reduction in automobile exhaust gas emissions, catalytic hydrocarbon combustion, flue gas desulfurization (FGD) at high temperature, the gasification of fossil fuels, as well as other processes [1–6]. The surface oxygen availability in ceria can be applied in the flue gas desulfurization of thermoelectric power plants, i.e., the oxidation of the sulfur dioxide present in exhaust gases. The de-SO_x reaction that is carried out with this kind of sorbent-catalysts is the following [7]:



This process can be efficiently carried out at high temperatures (>500 °C) and the sulfate adsorbed on the surface can be reduced by methane (natural gas), carbon monoxide, ammonia or hydrogen.

* Corresponding author. Tel.: +52 55 56225097; fax: +52 55 56225008.
E-mail address: diaz@fisica.unam.mx (G. Díaz).

On the other hand, conventional ceria has poor textural properties in general, such as low surface area, but those properties could be improved if the preparation procedure is modified or a promoter is added [4]. Synthesis methods reported in the literature that increases the surface area and produce meso-structured materials is related to the use of surfactants as liquid crystal templating (LCT) agents to create a regular three-dimensional micelles array about which an inorganic precursor could form a framework. Several works have been reported concerning the preparation of mesoporous ceria by this method using ionic or neutral templates, cerium(III) chloride, CeCl_3 , and cerium(III) acetate, $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ as ceria inorganic precursors [8–10]. On the other hand, combining the ceria with transition metals using the classic impregnation methods improves the oxygen storage capacity (OSC) [11–13].

In this work, the preparation, characterization and performance of sorbent-catalysts based on copper oxide, CuO, and CeO_2 are described. The material was prepared using the LCT method based in a procedure reported by Lyons et al. [10] for meso-structured CeO_2 . This procedure was modified by including the CuO precursor during the synthesis of cerium oxide. The material was characterized by means of several techniques such as TEM, nitrogen adsorption (surface area and pore size distribution), X-ray diffraction (XRD) and temperature-programmed reduction (TPR). The catalytic properties of these materials for de-SO_x reactions were studied under various experimental conditions by thermogravimetric analysis (TGA). The performance of the materials was compared to other materials prepared by conventional methods.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

In a first step CeO_2 was prepared according to the literature following the procedure described by Lyons et al. [10]. Briefly, hexadecylamine (Aldrich, $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{N}$) was added to a 50% aqueous ethanol solution under stirring for several minutes. A molar ratio of inorganic precursor/surfactant equal to 2 was achieved by adding the required quantity of cerium precursor, i.e., hydrated cerium(III) acetate (Aldrich, $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). This mixture was stirred for 1 h at room temperature then placed in an oven at 60°C for 48 h. The precipitate formed was washed with ethanol–water mixtures, then filtered out and washed again with de-ionized water. The resultant solids were submitted to various thermal treatments; first at 128°C for 6 h then were calcined under extra-dry air at 285°C for 4 h. The products show a pale-yellow color, which is characteristic of hydrated cerium di-oxide powder [14]. For the CuO– CeO_2 samples the preparation procedure was about the same as before with an additional step, that is the incorporation of the copper precursor (hydrated copper nitrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Fluka)

once the precipitated was formed. This mixture was stirred for 10 more minutes at room temperature and then it was placed in an oven at 60°C for 48 h. The precipitate was filtered without further washing steps. The samples were submitted to the same thermal treatments previously described, then dried at 128°C for 6 h and calcined at 285°C for 4 h. The nominal copper loading was 1 and 4 wt.%. These calcined materials showed an olive-green color.

On the other hand, the reference catalysts were those obtained by classical impregnation, i.e., CuO/CeO_2 prepared from supports based on commercial ceria (Aldrich) and the home made CeO_2 . In this case the support was impregnated with hydrated copper(II) nitrate solution to get a nominal copper loading around 1 and 5 wt.%. All these materials were dried in an oven at 90°C for 12 h and calcined in extra-dry air at 350°C for 3 h. The actual copper content was determined by atomic absorption spectrometry. Hereafter the samples are identified as follows: CeO_2M stands for the ceria synthesized in this work, CuCeM refers to copper containing samples in which the copper precursor was incorporated during the synthesis of the support; CuCeI and CuCeO_2M refer to samples prepared by classical impregnation of the copper precursor on the surface of a commercial ceria (CuCeI) or using the CeO_2M support (CuCeO_2M), respectively. A and B refers to low or high copper loading, respectively.

2.2. Catalyst characterization

The microstructural characterization of the materials prepared from templating agents was performed in a JEOL 2010 FASTEM microscope. The textural properties such as specific surface area, pore volume and pore size distribution were determined using a Quantachrome Autosorb system with nitrogen gas as adsorbate. The crystalline structure of the solids was studied by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D-8 diffractometer equipped with a $\text{Cu K}\alpha$ radiation source and from $2\theta = 0.05$ to 80 with a 0.04° step size. The behavior of the sorbent-catalysts in the presence of a reductive atmosphere (TPR) was studied in a multi-task unit RIG-100, using 5% H_2/He gas mixture ($30\text{ cm}^3/\text{min}$). All TPR tests were carried out using 50 mg samples with a heating ramp of $10^\circ\text{C}/\text{min}$, from room temperature to 400°C . Before the experiment the sample was submitted to nitrogen gas ($80\text{ cm}^3/\text{min}$) at 100°C for 30 min to eliminate the moisture.

In order to evaluate the performance of the sorbent-catalysts for de-SO_x type reactions, several sulfurization tests were carried out at the laboratory scale, using a TA Instruments 2050 thermobalance as the reactor. The experimental set up is shown in Fig. 1. The sample (20 mg) was loaded on a platinum pan and heated at 100°C for 30 min under nitrogen atmosphere. Afterwards the sample is flowed with 3600 ppm of SO_2/N_2 gas mixture ($90\text{ cm}^3/\text{min}$) at a heating ramp of $20^\circ\text{C}/\text{min}$ in the range $\text{RT}-760^\circ\text{C}$. The sulfurization tests were carried out in the

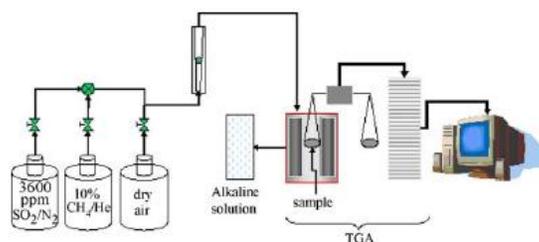


Fig. 1. Experimental set-up for sulfurization runs.

absence of the CuO–CeO₂ materials to evaluate the contribution, if any, of the platinum holder.

In addition, the sulfurization reaction at isothermal conditions (200, 300, 400 and 500 °C) was also evaluated. From an industrial point of view, the regeneration cycles are important for the FGD technologies that are applied to the thermoelectrical power plants, therefore, a series of cycles including thermal treatments in 10 vol.% CH₄/He (reduction) and extra-dry air (oxidation) flow were simulated in this work.

3. Results and discussion

3.1. Characterization

All the samples prepared by the LCT method (CeO₂M and CuCeM) showed similar morphological features by HRTEM. Fig. 2 shows a typical TEM image of the CuCeMA sorbent-catalysts dried and pre-calcined at 128 °C for 6 h. This figure clearly shows the typical mesoporous order in the inner structure of the materials, showing that the addition of the copper precursor during the preparation did not affect the CeO₂ structure. When this material is calcined at 285 °C for 4 h the ordered structure is lost and a worm-like structure was observed (Fig. 3) and long range mesoporous order was not observed even after the calcination process at high temperature.

Despite the loss of the long-range mesoporous order the relative surface area of these sorbent-catalysts is high (~160 m²/g), as shown in Table 1. In comparison, the

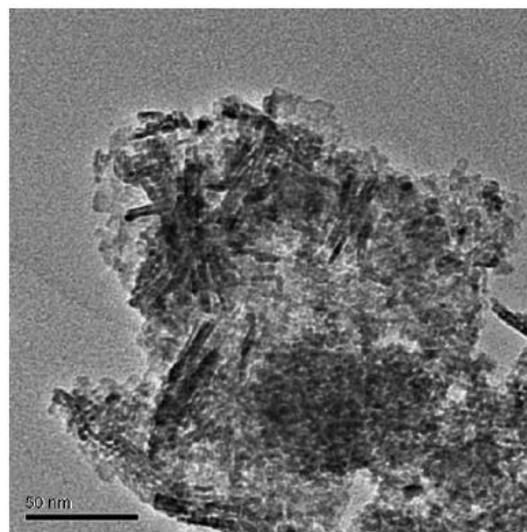


Fig. 3. TEM typical image of CuCeMA sorbent-catalyst and calcined at 285 °C for 3 h. Worm-like structure was observed.

Table 1

Specific area and actual copper content in sorbent-catalysts prepared by organic/inorganic route (surfactants) and by classic impregnation method

Sample	S_{BET} (m ² /g)	Copper loading ^a (wt.%)
CeO ₂ M	153.0	–
CuCeMA	163.6	1.3
CuCeMB	164.7	4.4
CuCeIA	25.3	1.5
CuCeIB	18.5	5.7

CeO₂M, CuCeMA and CuCeMB samples prepared using hexadecylamine as surfactant, CuCeIA and CuCeIB sample prepared by impregnation of a commercial CeO₂ (Aldrich).

^a Determined by atomic absorption spectroscopy.

surface area of the samples prepared using a commercial ceria is quite low (~25 m²/g).

Fig. 4 shows textural features of samples prepared by LCT method. Fig. 4a shows the N₂ adsorption/desorption isotherm (type IV), which is typical for these solids as well as for mesostructured materials in general. The pore size

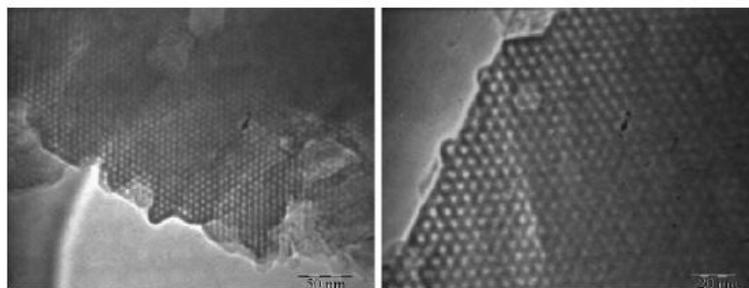


Fig. 2. TEM typical images of CuCeMA sample pre-calcined at 128 °C for 5 h. Long-order mesoporous array was observed.

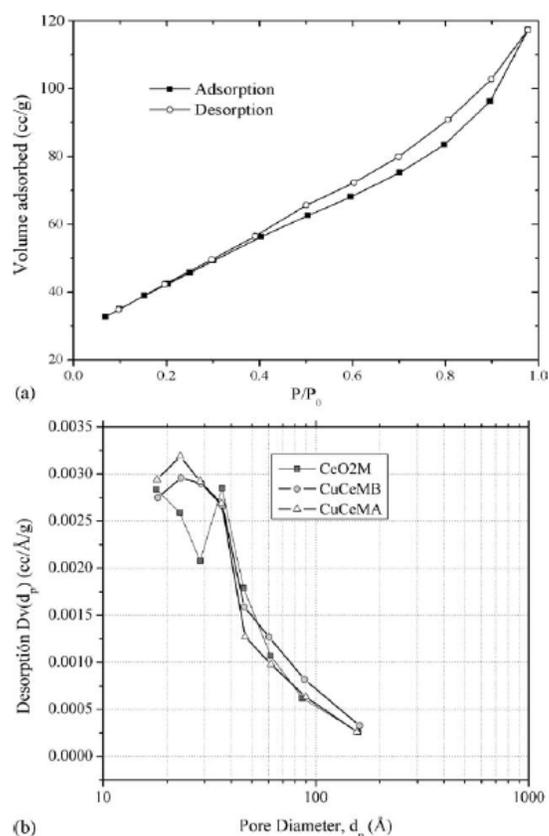


Fig. 4. Textural features of sorbent-catalysts prepared by LCT route. (a) Typical N₂ adsorption/desorption isotherm obtained for these samples, (b) pore size distribution in CuCeMA (1.3 wt.% Cu), CuCeMB (4.4 wt.% Cu) and CeO₂M samples.

distribution that was calculated using the BJH method is presented in Fig. 4b, which ranges from 2.5 to 5.0 nm.

The diffraction patterns of CeO₂M and CuCeMB sorbent-catalysts prepared by LCT method and those corresponding to CuCeIA and CuCeIB sorbent-catalysts prepared by classic impregnation of commercial ceria are shown in

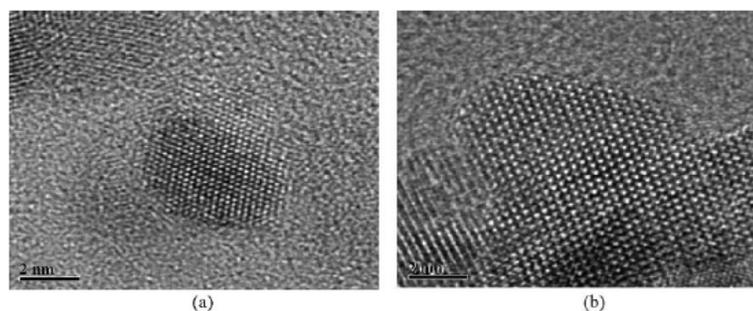


Fig. 6. HRTEM images of CuCeMB (4.4 wt.% Cu) sorbent-catalyst calcined at 285 °C for 3 h; (a) CuO and (b) CeO₂ particles.

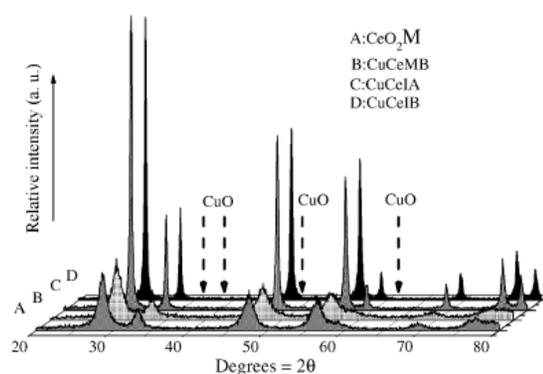


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for (A) CeO₂M and (B) CuCeMB (4.4 wt.% Cu) and (C) CuCeIA (1.5 wt.% Cu) and (D) CuCeIB (5.7 wt.% Cu). Vertical dash line indicates the position where the most intense diffraction peaks for CuO phase should appear.

Fig. 5. The diffraction lines corresponding to the CeO₂ phase are observed in all diffraction patterns and some differences related to the intensity and shape of the main diffraction lines are evident when comparing the commercial CeO₂ with the samples prepared using the LCT method. Small broad peaks are observed for CeO₂M and CuCeMB solids (A and B patterns) while intense and well-defined diffraction peaks are observed for CuCeIA and CeCeIB samples (C and D patterns). This feature is clearly related to the crystallite size of the CeO₂ particles; LCT prepared samples are characterized by small CeO₂ nanocrystals. On the other hand, a common feature in all the diffractograms is that diffraction lines corresponding to the CuO phase are not observed. This result suggests that copper oxide crystals with a size below the resolution limit of the technique are well dispersed on the ceria support [15,16].

HRTEM characterization of the sorbent-catalysts prepared by LCT method showed the presence of small CuO and CeO₂ crystals. Fig. 6 shows the typical images of the CuCeMB sorbent-catalyst where these nanocrystals were identified (Fig. 6a and b, respectively). In addition, some other areas presented structures that were not identified as copper or cerium oxide phases. This suggests that a non-

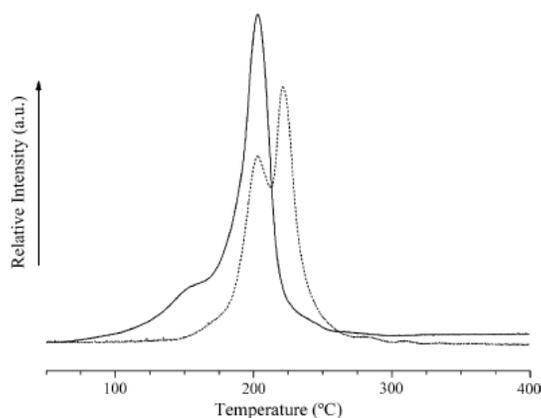


Fig. 7. TPR profiles of CuCeMA (solid line) and CuCeMB (dash line) sorbent-catalysts calcined at 285 °C for 3 h.

stoichiometric nano-structured CuCeO_x phase may also be present in these samples.

Fig. 7 shows the TPR profiles for CuCeMA (solid line) and CuCeMB (dash line) samples, respectively. TPR profiles are characterized by two hydrogen consumptions which maxima are located at different temperature. The profile for the CuCeMA material shows an intense peak with a maximum at 200 °C and a shoulder at around 150 °C. For the CuCeMB sample two contributions are observed: the first one at 180 °C and the second at 220 °C. The peaks observed in TPR profiles could be related to different kinds of copper species on the surface of the catalysts. Luo et al. [17] have reported that well dispersed copper oxide on ceria can be reduced at lower temperatures than the pure oxide. Therefore, we could assign in Fig. 7 the lower and higher reduction temperature to the reduction of small and larger CuO particles, respectively. The TPR profile showed at higher temperatures (around 500 °C) hydrogen consumption related to reduction of CeO_2 . Quantitative analysis showed, on the other hand, that the hydrogen uptake related with the peaks shown in Fig. 7 is higher compared to the theoretical value assuming complete reduction of all copper species ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$) present in the sorbent-catalyst. As a confirmation of this result a TPR experiment performed using TGA (not presented) showed a 20% difference between the theoretical and the actual observed weight loss. This result may indicate that reduction of the ceria support could take place at low temperature and promoted by the presence of copper in the sorbent-catalyst. Thus, the presence of copper oxide may have some effect on the redox capacity of the CeO_2 that can improve its performance in oxidation processes [13,16,17].

3.2. SO_2 adsorption capacity

The performance of the solids for de- SO_x reactions was followed by TGA and the results are shown in Fig. 8. All the

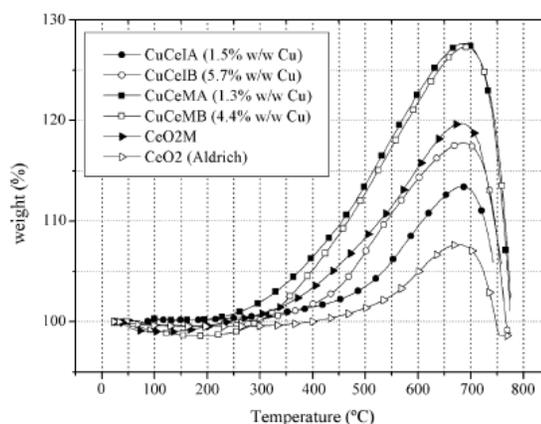


Fig. 8. Sulfurization runs as a function of temperature. Comparison of the properties of classical impregnated (commercial ceria) and prepared by surfactants sorbent-catalysts.

curves show a volcano type profile with a maximum adsorption around 700 °C, which is related to the stability of the SO_2 adsorbed on the surface [18]. As observed in Fig. 8, the adsorption capacity of the bare CeO_2 , the commercial (Aldrich) CeO_2 and the CeO_2M is different from each other. The CeO_2M oxide presents a higher adsorption capacity. According to Ferrizz et al. [18] and Zhu et al. [19], cerium dioxide can react with SO_2 over a fairly wide temperature range with or without oxygen to form adsorbed SO_2 at low temperature (room temperature) while sulfite or sulfate species form at high temperature. Thus, ceria-based sorbent-catalyst can adsorb sulfur dioxide and transform it to sulfate by an oxidation process that occurs on ceria, which in turn could be reduced to Ce^{3+} .

On the other hand, the solids series including CuO showed a higher adsorption capacity compared to the CeO_2 alone. Moreover, the sorbent-catalysts prepared by surfactants (CuCeMA and CuCeMB) present a higher performance in de- SO_x process compared to the impregnated samples. XANES studies [20] have showed that the copper presence in ceria-based sorbent-catalyst can create new active sites for sulfur dioxide adsorption on ceria. In addition to this, the high surface area present in CuCeMA and CuCeMB solids may also contribute to improve the SO_2 adsorption by this kind of materials.

On the other hand, copper loading seems not to affect the adsorption properties of these solids. The sulfurization profile and the maximum adsorption capacity is practically the same for the CuCeMA and CuCeMB samples which copper content is 1.3 and 4.3 wt.%, respectively. In the case of CuCeIA and CuCeIB sorbent-catalysts, the sample with higher copper loading (5.7 wt.%) present a better performance.

In order to examine how is the effect of incorporating copper in the CeO_2M support and how it determines its catalytic performance, Fig. 9 shows a comparison between

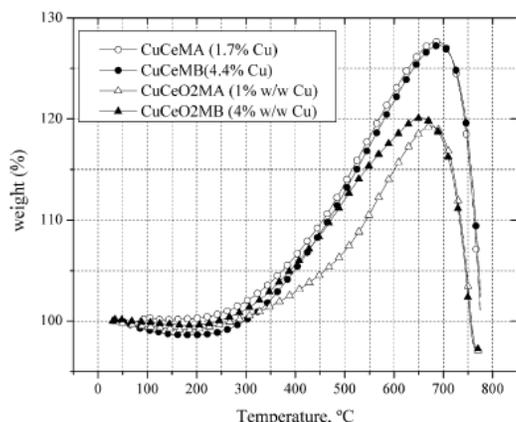


Fig. 9. Comparison of the sulfuration performance of sorbent-catalysts prepared by LCT method (CuCeM) and by classical impregnation using mesostructured CeO₂ (CuCeO₂M).

the sulfuration curves of copper oxide on ceria-based sorbent-catalysts prepared by impregnation (support CeO₂M), home-made ceria (CuCeO₂MA, CuCeO₂MB) and the previously described CuCeMB and CuCeMA samples. As observed in Fig. 9, a better performance in the sulfuration process is observed for samples having copper incorporated during the preparation of CeO₂ (CuCeMA and CuCeMB). A possible explanation of this behavior could be linked to the LCT method, which leads to the formation of smaller CuO crystals interacting strongly with the support. An intimate relationship between the copper species and ceria could be achieved by this preparation method.

Fig. 10 shows the isothermal sulfuration at 200, 300, 400 and 500 °C using CuCeMB as sorbent-catalyst. This experiment shows that a stable sulfur species is formed on the surface of this material and that the sulfuration process depends directly on the temperature and the

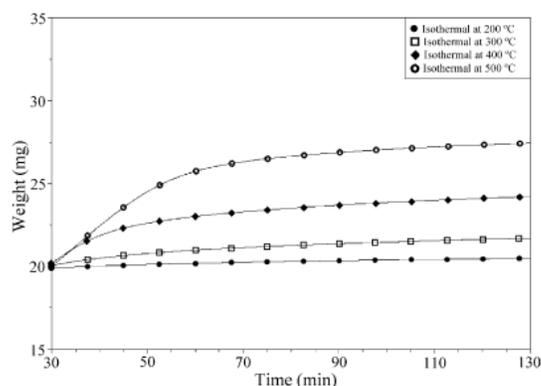


Fig. 10. Isothermal sulfuration at 200 °C (●), 300 °C (□), 400 °C (◆) and 500 °C (○) using the CuCeMB (4.4 wt.% Cu) sorbent-catalyst.

process is more efficient at higher temperatures [7,19, 20].

The sulfuration tests performed with sorbent-catalysts based on CuO/ γ -Al₂O₃ with similar CuO loadings [21] showed a lower adsorption capacity than copper ceria-based materials shown in Fig. 8. This difference is attributed to the oxygen storage capacity of ceria, which can improve the de-SO_x process.

Some authors have mentioned the importance of the ceria preparation method to obtain the redox sites required for de-SO_x reaction [8,22]. Therefore, the CuCeM sorbent-catalysts performance suggests that the preparation method employed (organic template) supplies more available sites for SO₂ adsorption, due to an intimate relationship between the copper species and ceria.

3.3. Regeneration (sulfuration–reduction–oxidation cycles)

From an industrial point of view, the regeneration capacity of a sorbent-catalyst is very important. In this view, the CuCeMB sorbent-catalyst was submitted to several regeneration cycles including a sequence of sulfuration (SO₂/N₂) and reduction (CH₄/He) oxidation (air) steps. For a CuCeMB sorbent-catalyst calcinated at 285 °C (not shown) a drastic drop of SO₂ adsorption capacity before the first cycle was observed. This behavior can be attributed to three possible reasons: (a) decrease of the surface area of the sorbent-catalyst during regeneration cycles; (b) CuO sintering after the first cycle due to the high reduction temperature (700 °C); (c) coke or elemental sulfur formation on the surface due to the reduction step in the presence of methane as reducing gas [7,19,23].

Fig. 11 shows, on the other hand, the behavior of CuCeMB sorbent-catalyst calcinated at 700 °C for 2 h (S_{BET} = 93.3 m²/g). The drop in adsorption capacity was

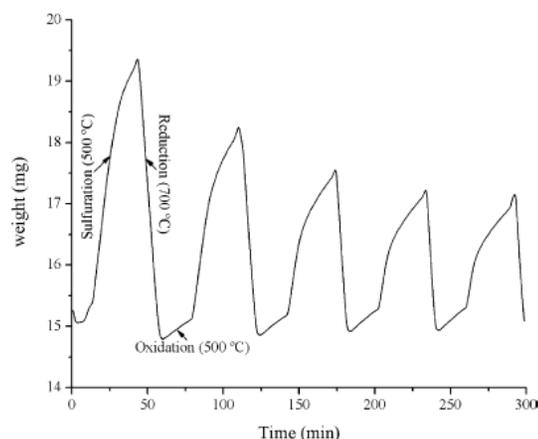


Fig. 11. Sulfuration–reduction–oxidation cycles of CuCeMB (4.4 wt.% Cu) sorbent-catalyst calcinated at 700 °C for 2 h.

less than in the previous case and after the third regeneration cycle any drop of SO₂ adsorption capacity was observed although the final BET area is rather small.

4. Conclusions

CuO–CeO₂ sorbent-catalysts were prepared by an inorganic/organic LCT route. In these materials, the long range ordered mesoporous structure is lost after calcination at 285 °C, leading to a worm-like structure as evidenced by TEM and high surface area (~160 m²/g). Small CeO₂ and CuO crystallites were evidenced by HRTEM. The XRD patterns presented small and broad characteristic diffraction lines of the CeO₂ phase but any evidence of diffraction lines of the CuO phase was observed. TPR profiles of the copper species were related to reduction of small and larger CuO particles. Quantitative analysis showed, on the other hand, that a possible reduction of CeO₂ at low temperature is taking place and promoted by the presence of copper.

These materials were tested for DeSO_x reaction using 3600 ppm SO₂/N₂ gas mixture showing a better SO₂ adsorption capacity than those prepared by classical impregnation of commercial ceria. The efficiency of the process is temperature related as showed by the isothermal sulfurization experiments at 200, 300, 400 and 500 °C. The reduction process by methane of the sulfated sorbent-catalyst calcined at low temperature showed a progressive low SO₂ adsorption capacity after each regeneration cycle (sulfurization–reduction–oxidation). Several reasons may be involved, (a) loss of surface area of the sorbent-catalyst, (b) CuO sintering, and (c) coke or elemental sulfur formation during the regeneration. A sorbent-catalyst thermally stabilized at higher temperature showed a better performance for the regeneration process unless surface area is drastically lowered. The improved SO₂ adsorption capacity of the materials is attributed to a better distribution and interaction of the copper species in the ceria support due to the preparation method.

Acknowledgements

The authors would like to thank Dr. Gabriel Alonso from CIMAV for the BET measurements, Manuel Aguilar and

Pedro Huidrobo from IFUNAM for the XRD and TPR analysis, and also Georgina Blass and Guadalupe Rodríguez from IIE–Cuernavaca for the atomic absorption spectroscopy analysis.

References

- [1] Y. Zeng, S. Kaytakoglu, D.P. Harrison, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 4893.
- [2] Z. Li, M.F. Stephanopoulos, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 187.
- [3] B. Wen, M. He, *Appl. Catal. B* 37 (2002) 75.
- [4] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catal. Today* 50 (1999) 353.
- [5] M. O'Connell, M.A. Morris, *Catal. Today* 59 (2000) 387.
- [6] S.W. Hedges, H.W. Pennline, *Int. J. Environ. Pollut.* 17 (1/2) (2002) 44.
- [7] W. Liu, C. Wadia, M.F. Stephanopoulos, *Catal. Today* 28 (1996) 391.
- [8] D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *J. Llorca, Chem. Mater.* 9 (1997) 2676.
- [9] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *J. Catal.* 178 (1998) 299.
- [10] D.M. Lyons, K.M. Ryan, M.A. Morris, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1207.
- [11] J.B. Wang, S.Ch. Lin, T.J. Huang, *Appl. Catal. A: General* 232 (2002) 107–120.
- [12] M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, M. Graziani, *Topics Catal.* 16/17 (1/4) (2001) 299.
- [13] S.M. Zhang, W.D. Huang, X.H. Qiu, B.Q. Li, X.Ch. Zeng, S.H. Wu, *Catal. Lett.* 80 (2002) 41.
- [14] D.W. Green, R.H. Perry, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7th ed., New York, McGraw-Hill, 1997, pp. 2–12.
- [15] J. Xiaoyuan, L. Liping, Ch. Yingxu, Z. Xiaoming, *J. Mol. Catal. A* 197 (2003) 193.
- [16] G. Sedmak, S. Hocevar, J. Levec, *J. Catal.* 213 (2003) 135.
- [17] M.F. Luo, Y.J. Zhong, X.X. Yuan, X.M. Zheng, *Appl. Catal. A* 162 (1997) 121.
- [18] R.M. Ferrizz, R.J. Gorte, J.M. Vohs, *Catal. Lett.* 82 (1/2) (2002) 123.
- [19] T. Zhu, A. Dreher, M.F. Stephanopoulos, *Appl. Catal. B* 21 (1999) 103.
- [20] J.A. Rodríguez, T. Jirsak, A. Freitag, J.C. Hanson, J.Z. Larese, S. Chaturvedi, *Catal. Lett.* 62 (1999) 113.
- [21] A. Rodas, R. Flores, C. Palma, Y. Meléndez, X. Meléndez. *International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF 2004)*, Oaxaca, México, 18–22 April 2004, Paper No. 10.5.
- [22] S.H. Overbury, D.R. Mullins, D.R. Huntley, L.J. Kundakovic, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 11308.
- [23] M. Flytzani-Stephanopoulos, T. Zhu, Y. Li, *Catal. Today* 62 (2000) 145.

XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Septiembre 5-11, 2004. Mérida, Yucatán, México

Preparación y caracterización de un catalizador adsorbente basado en CuO/CeO₂ aplicado a la reacción DeSOx

Arturo Rodas Grapaín^{*1}, Gabriela Díaz Guerrero² y Antonio Gómez Cortés²

¹Calle Reforma 113, Colonia Palmira. C. P. 62490. Cuernavaca, Morelos, México. Correo electrónico: arodas@iie.org.mx

²Circuito de la Investigación Científica s/n. Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán. C. P. 04510, México, D. F.

Resumen

En el presente trabajo se muestra el efecto del método de preparación en el desempeño de catalizadores adsorbentes basados en CuO/CeO₂ en la reacción DeSOx, preparados por surfactantes y por impregnación clásica. Los resultados obtenidos muestran que los catalizadores adsorbentes preparados por surfactantes poseen una fase de CuO altamente dispersa en el CeO₂ y un buen desempeño en la reacción DeSOx.

Palabras clave: DeSOx, ceria, CuO, desulfuración, dióxido de azufre

Abstract

In the present work is showed the effect of the preparation route of CuO/CeO₂ sorbents-catalysts in their performance in the DeSOx reaction, which were prepared by surfactants and impregnation. The obtained results show a highly disperse CuO phase on CeO₂ and a good performance in the DeSOx reaction in sorbents-catalysts prepared by surfactants.

Key words: DeSOx reaction, ceria, CuO, desulfurization, sulphur dioxide

XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Septiembre 5-11, 2004. Mérida, Yucatán, México

Introducción

Uno de los candidatos como catalizador adsorbente de segunda generación aplicado a la desulfuración de gases es el CeO_2 [1], y por su buena capacidad de almacenamiento de oxígeno se emplea comúnmente en el tratamiento de aguas residuales, en celdas de combustible, en catalizadores para reducir las emisiones de NO_x en vehículos automotores, en la combustión catalítica de hidrocarburos, entre otras aplicaciones [1-6]. No obstante, la ceria comercial por sí sola no puede ser utilizada como catalizador o como soporte debido a su baja estabilidad estructural. Sin embargo, esta propiedad puede mejorarse al modificar el procedimiento de preparación o bien mediante el dopaje [4], siendo uno de estos procedimientos el uso de surfactantes [7-9].

En el presente trabajo se muestra el efecto del método de preparación en el desempeño de catalizadores adsorbentes basados en CuO/CeO_2 para la reacción DeSO_x , los cuales fueron preparados por una ruta de síntesis asistida por surfactantes y también por impregnación.

Experimental

Los catalizadores adsorbentes basados en CuO/CeO_2 y preparados por surfactantes se hicieron de acuerdo al protocolo modificado de Lyons et al. [9]. Brevemente, en una solución de etanol-agua al 50% se agregaron 9g de hexadecilamina (Aldrich) y de acetato de cerio (III) hidratado (Aldrich) manteniendo una relación molar precursor/surfactante de 2. La mezcla se mantuvo en agitación por 1 h a temperatura ambiente hasta la formación de un gel. En este punto se agregó una cantidad suficiente de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ hidratado (Aldrich) para obtener una carga de 1 y 4% en peso de cobre. Se continuó agitando por 10min y se introdujo a una estufa por 48h a 60°C y posteriormente a 128°C por 5h. Finalmente, el producto obtenido se calcinó lentamente en un flujo de aire extraseco a 285°C por 3h. El área superficial relativa de este material fue de $168 \text{ m}^2/\text{g}$, y caracterizado por XRD, TPR y TEM.

En el caso de los catalizadores adsorbentes basados en CuO/CeO_2 preparados por impregnación, se pesó y disolvió en agua bidestilada cantidades suficientes de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ hidratado (Aldrich) para obtener cargas finales del 1 y 5% en peso de Cu. Cada solución fue vertida a CeO_2 (Aldrich) de área superficial $26 \text{ m}^2/\text{g}$. Ambas soluciones fueron evaporadas y luego secadas en una estufa a 90°C por 12h; posteriormente se calcinaron en aire extraseco a 350°C por 3h.

La carga de cobre en todos los catalizadores adsorbentes preparados fueron determinadas por espectrometría por absorción atómica, tal como se muestra en la tabla 1.

El análisis DRX se realizó en un difractómetro Brucker D-8 y el estudio TPR fue llevado a cabo en una unidad multitareas RIG-100 con 5% v/v H_2/He . Las imágenes TEM fueron obtenidas en un microscopio JEOL FEG 2010 FASTEM y las pruebas experimentales de sulfuración se realizaron en una termobalanza TA Instruments 2050, usando un flujo de 97 ml/min de 3600 ppm SO_2/N_2 , con una rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 750°C .

XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Septiembre 5-11, 2004. Mérida, Yucatán, México

Tabla 1. Características de los catalizadores adsorbentes preparados

Catalizador adsorbente	Etiqueta	Carga de cobre (% w/w)
CuO/CeO ₂ impregnado con Cu(NO ₃) ₂	CuCeA	1.5
CuO/CeO ₂ impregnado con Cu(NO ₃) ₂	CuCeB	5.7
CuO/CeO ₂ mesoestructurado con Cu(NO ₃) ₂	CuCeMA	1.3
CuO/CeO ₂ mesoestructurado con Cu(NO ₃) ₂	CuCeMB	4.4

Resultados

En la figura 1a se muestra el difractograma del catalizador adsorbente CuCeMB y del CeO₂ puro, indicando con flechas hacia abajo en la abscisa las posiciones de los picos de difracción más intensos del CuO puro. Como se observa en esta figura, no se aprecian los picos de difracción del CuO, lo cual indica que está presente en el catalizador adsorbente en partículas muy pequeñas, lo cual se puede confirmar en el perfil TPR mostrado en la figura 1b, en donde el primer pico a 180°C es atribuido a las partículas de CuO altamente dispersas y el segundo pico a 220°C se atribuye a partículas de mayor tamaño, por lo cual se reducen a una temperatura relativamente más elevada [10-13]. Nótese en la figura 1b que al disminuir la carga de Cu en CuCeMA, el primer pico casi desaparece y se reduce a menores temperaturas. En la figura 2 se observan dos imágenes obtenidas por TEM para el catalizador adsorbente CuCeMB en donde se muestra la fase de CuO y CeO₂, respectivamente.

En la figura 3 se muestra la sulfuración de los catalizadores adsorbentes preparados por surfactantes y por impregnación. La reacción de sulfuración del CuO es la siguiente[14,15]:



De acuerdo a la reacción (1), teóricamente se debe tener una ganancia en peso de aproximadamente 6% para la carga de CuCeMB. Sin embargo y como se observa en la figura 3, la ganancia en peso debida a la quimisorción del SO₂ es del 28%, lo cual indica que la ceria participa en la quimisorción de SO₂. De aquí se supone que pueden ocurrir mecanismos redox para oxidar el SO₂ a SO₃ y posteriormente quimisorbido como MSO₄ del metal M, por lo que el cerio en su estado de oxidación Ce⁴⁺ se reduce a Ce³⁺, proceso que es influido por el CuO presente en el catalizador adsorbente. La sulfuración de CeO₂ (Aldrich) y de CeO₂ preparado por surfactantes, resultado que no se muestra aquí, quimisorben SO₂ en un 10 a 15% menos que cuando el CuO está presente.

Conclusiones

Se caracterizó por DRX, TPR y TEM un nuevo catalizador adsorbente de CuO/CeO₂ preparado de acuerdo al protocolo reportado por Lyons [9] e incorporando el CuO durante la preparación. También se prepararon también otros materiales del mismo tipo por el método de impregnación clásica y se sulfuraron con 3600 ppm SO₂/N₂. Los resultados obtenidos mostraron una mejor capacidad de adsorción de SO₂ para los materiales preparados por medio de surfactantes, debido a una mejor movilidad de oxígeno en la red de poros de CeO₂, aunado a la presencia de especies Cu presentes en el catalizador adsorbente.

XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Septiembre 5-11, 2004. Mérida, Yucatán, México

Agradecimientos

Uno de los autores agradece a Manuel Aguilar, Pedro Huidrobo y Jesús Arenas del IFUNAM, por los análisis DRX, TPR y TEM, así como a Georgina Blass del IIE por los resultados de absorción atómica de los materiales estudiados.

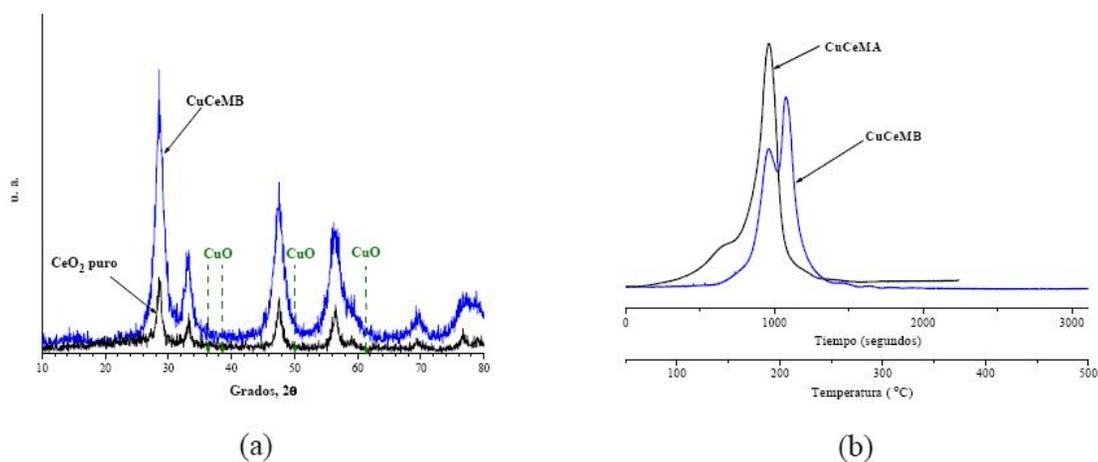


Fig. 2. (a) DRX de CuCeMB y (b) TPR del catalizador adsorbente CuCeMA y CuCeMB

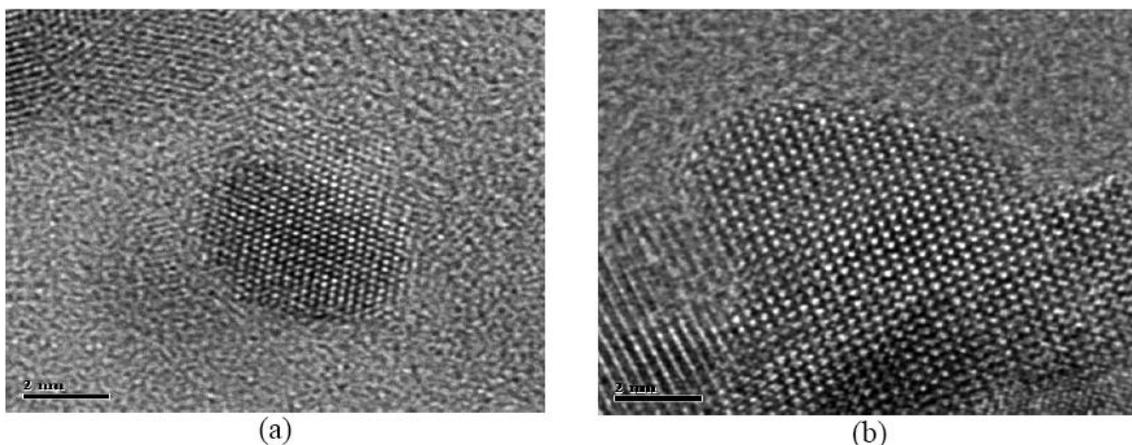


Fig. 2. Imágenes TEM de la fase (a) CuO y (b) CeO₂ de CuCeMB

XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Septiembre 5-11, 2004. Mérida, Yucatán, México

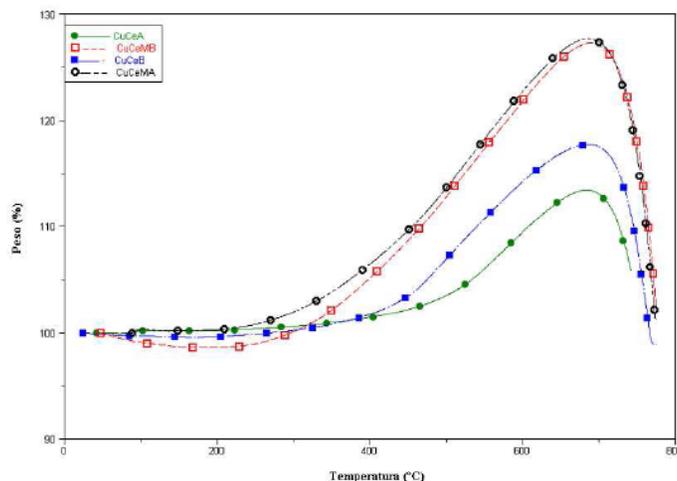


Fig. 3. Sulfuración de catalizadores adsorbentes de CuO/CeO₂

Referencias

- [1] Y. Zeng, S. Kaytakoglu, D. P. Harrison, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 4893-4900.
- [2] Z. Li, M. F. Stephanopoulos, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 187-196.
- [3] B. Wen, M. He, *Applied Catal. B* 37 (2002) 75-82.
- [4] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolceti, *Catal. Today* 50 (1999) 353-367.
- [5] M. O'Connell, M. A. Morris, *Catal. Today* 59 (2000) 387-393.
- [6] S. W. Hedges, H. W. Pennline, *Int. J. Environ. Pollution* 17 (1/2) (2002) 44
- [7] D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolceti, J. Llorca, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2676-2678.
- [8] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolceti, *J. Catal.* 178 (1998) 299.
- [9] D. M. Lyons, K. M. Ryan, M. A. Morris, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1207-1212.
- [10] G. Sedmak, S. Hocevar, J. Levec, *J. Catal.* 213 (2003) 135.
- [11] M. F. Luo, *Applied Catal. A* 162 (1997) 121-131.
- [12] J. Xiaoyuan, L. Liping, Ch. Yingxu, Z. Xiaoming, *J. Molec. Catal. A* 197 (2003) 193-205.
- [13] Y. Hu, L. Dong, J. Wang, W. Ding, Y. Chen, *J. Molec. Catal. A* 162 (2000) 307-316.
- [14] M. Waqif, O. Saur, J. C. Lavalley, S. Perathoner, G. Centi, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4051.
- [15] G. Centi, N. Passarini, S. Perathoner, A. Riva, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1956-1963.

THERMOGRAVIMETRIC STUDIES OF THE EFFECT OF SUPPORT IN SORBENT-CATALYSTS APPLIED TO THE DESULFURIZATION OF FLUE GAS

Arturo Rodas G.^{1‡}, Roberto Flores V.¹, Cinthya Palma R.²,
Yuliana Meléndez P.², Xochitl Meléndez P.²

¹*Instituto de Investigaciones Eléctricas, Calle Reforma 113, Col. Palmira,
Cuernavaca, Morelos, Mexico*

²*Instituto Tecnológico de Zacatepec. Calzada del Tecnológico s/n, Zacatepec, Morelos, México*

Keywords: *desulfurization, mesoporous ceria, titania, alumina, zirconia, CuO*

In Mexico, 65% of the thermoelectrical power is generated by burning heavy fuel oil (SENER, 1999). Heavy fuel oil contains high amounts of sulfur (around 3 wt%); therefore, a great environmental challenge in the thermoelectrical plants is to reduce the SO_x emissions in the flue gases. An option is the hydrodesulfurization of the heavy fuel oil by hydrotreating processes. By this mean, organic sulfur is eliminated from the fuel oil in the form of H₂S, which could be further treated to either produce elemental sulfur or sulfuric acid. However, these processes present many disadvantages in order to get good sulfur reduction in the fuel oil and considering the purpose of the final product, such as, the use of stringent operating conditions (above 350°C and 1500 psi), the use of huge amounts of hydrogen that is an expensive reactant, and fast catalyst fouling. Therefore, most of the effort in this field has been directed to the abatement of SO_x from the flue gases after the combustion of the heavy fuel oil.

One of the emerging technology applied to the desulfurization of flue gases is the use of sorbent-catalysts in fixed or fluidized bed reactors. However, there are still several problems in the thermomechanical stability of the support, the superficial area decrease in cycles sulfuration-regeneration-sulfuration, and the low dispersion of the active phase, among others (Deng and Lin, 1996; Karatepe, 2000; Srivastava, 2000). The catalysts are mainly formed by CuO supported on alumina, titania, zirconia, mixtures of these oxides, and doped with magnesia, ceria, and chromia. They have showed good performance in the adsorption of sulfur dioxide and in the reduction of nitrogen oxides (NO_x), as well as in the adsorption of H₂S in fuel gasification processes (Calvert, 1984; Rodriguez, 2000; Zeng et al., 2000).

In the present work is showed the effect of support in the sorbent-catalysts based on CuO applied to the abatement of sulfur oxides from flue gases. The catalysts were prepared using the classical impregnation method by adding a known amount of an aqueous solution of CuNO₃ to different supports, such as, mesoporous ceria and commercial alumina, titania and zirconia. After impregnation the catalysts were dried at 100°C and calcined at 350°C. By this way, catalysts were prepared with different CuO compositions.

[‡] Corresponding author. Tel.: 52-777-318-3811 ext. 7234
Fax: 52-777-318-9848
E-mail address: arodas@iie.org.mx

Mesoporous ceria was prepared according to Lyons and Morris (2002) by mixing hexadecyl-amine and cerium acetate in an alcoholic aqueous solution. The resulting gel was heated at 60°C during 48 h, and then washed and filtered. After that, it was dried at 150°C for 6 h, and calcined at 300°C during 4 h. This material was characterized by XRTEM, power-XRD and TA. Results obtained from HRTEM and power-XRD confirmed the mesoporosity of the ceria.

Catalysts were sulfided in a thermogravimetric balance by passing a stream of SO₂ diluted in N₂. The gain of weight in the material was assigned to the adsorption of SO₂ on the catalytic active sites. Experimental temperatures were selected based on practical basis: 100-200°C because this is the temperature range at which the flue gases leave the chimney in the thermoelectrical plants; and 300-400°C since this is the temperature of the flue gases at the exit of the burners.

The obtained results show that the adsorption capacity of the catalysts are related to the surface area of the support; on the other hand, no relationship was found between the acidity of the support and the adsorption capacity. Additionally, it was found that efficiency of the catalysts was inversely related to the amount of CuO contained in the material. Finally, increasing the temperature enhanced the adsorption capacity and the efficiency of the catalysts.

References

- Calvert, S., and H. M. Englund, *Handbook of air pollution technology*. John Wiley & Sons. New York (1984)
- Deng, S. G.; and Y. S. Lin, Synthesis, stability and sulfation properties of sol-gel derived regenerative sorbents for flue gas desulfurization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1429-1437 (1996)
- Secretaría de Energía, *Prospectivas del Sector Eléctrico 2000-2009*. Mexico (1999)
- Karatepe, N. A comparison of flue gas desulfurization processes. *Energy Sources*, **22**, 197-206. (2000)
- Lyons, D., and M. Morris. Preparation of ordered mesoporous ceria with enhanced thermal stability. *J. Mater. Chem.*, **12**, 1207-1212 (2002)
- Rodríguez, J. A., T. Jirsak, M. Pérez, S. Chaturvedi, M. Kuhn, L. González, and A. Maiti, Studies on the behavior of mixed-metal oxides and desulfurization: reaction of H₂S and SO₂ with Cr₂O₃ (0001), MgO(100) and Cr_xMg_{1-x}(100). *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12362-12370 (2000)
- Srivastava, R. K. *Controlling SO₂ emissions: A review of technologies*. EPA/600/R00/093 USA (2000)
- Zeng, Y., S. Kaytakoglu, D. P. Harrison, Reduced cerium oxide as an efficient and durable high temperature desulfurization sorbent. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 4893-4900 (2000)

Trabajo en elaboración y próximo a publicar

**Oxygen vacancies as active sites for SO₂ sorption in ceria and copper
oxide–ceria based sorbents**

Arturo Rodas-Grapaín^{1, 2}, Gabriela Díaz^{1*}

¹ Instituto de Física, UNAM, PO Box 20-364, C. P. 01000, Mexico, D. F., Mexico. ² IIE, PO Box 475, C. P. 62000, Cuernavaca, Morelos, Mexico.

Abstract

In the present work Raman spectroscopy is used to characterize surface defects (oxygen vacancies) in cerium dioxide (CeO₂) and copper-cerium oxide (CuCeO) based sorbent materials which were prepared by surfactants as liquid crystal templating agents (LCT). These sorbent materials were tested for the non-isothermal sorption of sulfur dioxide (SO₂) using thermogravimetric analysis (TGA). The obtained results show a linear correlation between the SO₂ sorption capacity and the oxygen vacancies in these materials. It was observed that the presence of copper in ceria generates more oxygen vacancies and this synergic effect enhances the SO₂ sorption capacity of ceria. A diagram of the effect of copper in oxygen vacancies generation on ceria surface is proposed which is applied to explain the high performance of ceria in SO₂ sorption.

Key words: Oxygen vacancies, Raman Spectroscopy, Copper Oxide, Ceria, Sulfur dioxide.

Corresponding Autor:

Dr. Gabriela Diaz

Instituto de Física UNAM,

A. P. 20-364, C.P. 01000, México, D.F.

Phone: +(5255)56225097 Fax: +(5255)56225008

Email: diaz@fisica.unam.mx