



Ciencia e Ingeniería
de Materiales

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN
(RELACIÓN $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) DE LA MORDENITA Y
LA TEMPERATURA EN EL INTERCAMBIO
IÓNICO DE COMPLEJOS BIMETÁLICOS DE
Ni-Cu Y SU ACTIVIDAD CATALÍTICA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

I. Q. RENÉ OBESO ESTRELLA

Tutor: Dr. Vitalii Petranovskii

Ensenada, B. C. México.

2011



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.

RESUMEN de la tesis de **René Obeso Estrella**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Ensenada, Baja California, México, Noviembre 2010.

INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN (RELACIÓN $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) DE LA MORDENITA Y LA TEMPERATURA EN EL INTERCAMBIO IÓNICO DE COMPLEJOS BIMETÁLICOS DE Ni-Cu Y SU ACTIVIDAD CATALÍTICA.

El objetivo del presente trabajo fue preparar sistemas Cu-Ni/Mordenita variando parámetros como la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, relación Cu:Ni y la temperatura de intercambio; esto, para estudiar la interacción del Cu y Ni, y su efecto en sus propiedades electrónicas y catalíticas en la oxidación de CO, utilizando una mezcla de $\text{CO}/\text{C}_3\text{H}_6$ y O_2/N_2 . Zeolitas tipo mordenita con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 13, 20 y 90, fueron sometidas a un proceso de intercambio iónico con una solución a exceso de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y/o $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ a 0.1 N a diferentes proporciones Cu:Ni y temperaturas de intercambio. Los catalizadores fueron caracterizados mediante las técnicas de; DRX, EDS, reflectancia difusa (DRS), HRTEM y TPR. Los resultados de DRX no mostraron un cambio en la estructura de las zeolitas sometidas al intercambio. El análisis de EDS mostró una mayor cantidad de Cu y/o Ni intercambiado a medida que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ disminuyó, mientras que la cantidad de Cu intercambiado aumentó y la de níquel disminuyó al aumentar la temperatura de intercambio. Para los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores se observó absorbancia a longitudes de onda de $\sim 390\text{-}400$ nm y un doblete a 650 y 720 nm pertenecientes a Ni^{2+} hexahidratado y, una absorbancia desde 600 nm teniendo un máximo a 800 nm referente a Cu^{2+} en simetría pseudooctaédrica, para aquellos con Ni y Cu, respectivamente. Además se observó la aparición o aumento de la absorbancia de bandas de alrededor de ~ 255 nm y 210 nm al incrementar la temperatura de intercambio, asignadas a especies de Cu^+ y Cu-O_{zeo} . También en algunas muestras se observó la presencia de especies de óxidos de cobre (Cu-O-Cu y O-Cu-O) y otras especies (clusters, Cu^0), así como de partículas metálicas de Ni y especies que interactúan fuertemente con los oxígenos de la estructura de la zeolita, mostrando absorbancia alrededor de los 300 nm. En las micrografías de HRTEM de los catalizadores de R.M.=13 e intercambiados a 20 °C, se observaron partículas de $\sim 1\text{-}6$ nm de tamaño para las muestras monometálicas, mientras que para la muestra CuNiMor13T20 1:1 se observó un tamaño de partícula de $\sim 2\text{-}7$ nm. En los perfiles de TPR para las muestras bimetálicas (CuNiMor13) se observó que la introducción de cobre generó especies de níquel más difíciles de reducir. En las pruebas de actividad catalítica de oxidación de CO se observó que el catalizador monometálico más activo fue NiMor13T20 con un 58% a 500 ° C, mientras que para los bimetálicos la muestra CuNiMor13T20 3:1 fue la más activa con un 39% de conversión de CO a una temperatura de 372 °C.

Palabras clave: intercambio iónico, mordenita, catalizador, bimetalico, oxidación de CO.

ABSTRACT of the thesis presented by **René Obeso Estrella** as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in Materials Science and Engineering. Ensenada, Baja California, México, Noviembre 2010.

INFLUENCE OF COMPOSITION ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ RATIO) OF MORDENITE AND TEMPERATURE ON THE ION EXCHANGE OF BIOMETALLIC COMPLEX OF Ni-Cu AND ITS CATALYTIC ACTIVITY

The aim of this study was prepare Cu-Ni/Mordenite systems varying parameters such as $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio, Cu: Ni ratio and the temperature of exchange to study the interaction of Cu and Ni and their effect on electronic and catalytic properties in oxidation of CO, using a mixture of $\text{CO}/\text{C}_3\text{H}_6$ and O_2/N_2 . Mordenite type zeolites with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 13, 20 and 90 ratios, were subjected to an ion exchange process with a solution to excess of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and / or CuSO_4 at 0.1 N at different Cu:Ni ratios and exchange temperatures. The catalysts were characterized by techniques, XRD, EDS, diffuse reflectance (DRS), HRTEM and TPR. XRD results showed maintenance of the zeolite structure subjected to metal exchange. EDS analysis showed a higher amount of Cu and / or Ni exchanged as $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio decreased, while the amount of Cu exchanged increased and nickel declined with increasing the temperature of exchange. For diffuse reflectance spectra of the catalysts was observed absorbance at wavelengths of $\sim 390\text{-}400$ nm and a doublet at 650 and 720 nm belonging to Ni^{2+} hexahydrate and absorbance from 600 nm having a maximum at 800 nm with reference to Cu^{2+} in pseudooctahedral symmetry, for those with Ni and Cu, respectively. In addition, was showed the appearance or increase of the absorbance band around ~ 255 nm and 210 nm by increasing the exchange temperature, species assigned to Cu^+ and Cu-O_{zeo} . Also in some samples showed the presence of copper oxide species (Cu-Cu-O and O-Cu-O) and other species (clusters, Cu^0) and nickel metal particles and species interact strongly with oxygen atoms of the zeolite structure, showing absorbance around 300 nm. In the HRTEM micrographs of the catalysts of RM = 13 and traded at 20°C , particles with size $\sim 1\text{-}6$ nm for monometallic samples, while for the sample CuNiMor13T20 1:1 was observed particle size $\sim 2\text{-}7$ nm. For bimetallic samples (CuNiMor13) noted that the introduction of copper generated nickel species more difficult to reduce. In tests of catalytic activity of CO oxidation was observed that the most active monometallic catalyst was NiMor13T20 with 58% at 500°C , while for the bimetallic sample CuNiMor13T20 3:1 was the most active with 39% conversion CO at a temperature of 372°C .

Keywords: Ion exchange, mordenite, catalyst, bimetallic, CO oxidation.

DEDICATORIAS

Les dedico el presente trabajo a todas aquellas personas que de cierta manera se encuentran presentes en mí, por haber sido parte de mi formación, siendo; amigos, compañeros de trabajo, profesores, catedráticos, jefes, empleados y otros, que asumiendo un sinnúmero de roles, se encuentran en mí como aprendizaje o en forma de actitudes y experiencias. En especial a:

Mis padres René Obeso y Armida Estrella, que siempre me han apoyado incondicionalmente en cada paso de mi vida y me han brindado lo necesario para lograr desarrollar lo mejor de mi persona.

Mi hermana Yuliana Sujey, con la que he compartido un sinnúmero de experiencias y he aprendido grandes lecciones.

A Perla Sanchez Lopez por estar conmigo y compartir su tiempo, brindándome apoyo y cariño.

Mi familia que siempre se encuentran dispuestos a ayudar en situaciones difíciles y a compartir alegrías.

AGRADECIMIENTOS

A **Dios** por ponerme en el camino todo lo necesario para el crecimiento de mi persona.

Un agradecimiento especial al Dr. Vitalii Petranovskii por el tiempo y apoyo que me ha brindado durante la realización de este trabajo de maestría.

A Dr. Sergio Fuentes Moyado y a la Dra. Amelia Olivas Sarabia, por su asesoría y apoyo en la revisión de la tesis.

A Dr. Andrey Simakov por su asesoría y apoyo durante la realización del trabajo.

A Dr. Felipe Castellón Barraza, por su asesoría y apoyo en la elaboración de análisis.

A M.C. Eloisa Aparicio, por su apoyo en el análisis por difracción de rayo- X.

A M.C. Eric Flores Aquino por su ayuda y apoyo técnico.

A Ing. Israel Gradilla e Ing. Luis Carlos Gradilla Martínez, por su apoyo técnico en microscopia electrónica de barrido.

A Francisco Ruiz, por su apoyo técnico en Microscopia electrónica de transmisión.

A Dr. Eder Lugo por su apoyo técnico en el análisis de TPR.

A M.C. Citlali Martínez S. y Ana B. Patrón M. por su ayuda en la biblioteca.

A Margot Sainz Romero, Juan Antonio Peralta y Jorge Palomares, por su apoyo y asesoría en el equipo de computo.

A Ing. Cristóbal R. Morales por su disposición durante la síntesis de muestras.

Al personal académico y Administrativo del CNyN-UNAM.

Al Instituto Tecnológico de Los Mochis por permitirme utilizar sus instalaciones.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM campus Ensenada, por brindarme las atenciones necesarias para llevar a cabo mi trabajo de maestría.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por todo su apoyo en los trámites.

A CONACyT por el apoyo económico durante la realización de los estudios de posgrado.

A todos ellos muchas gracias,

“Porque agradecer es valorar lo que se recibe”

CONTENIDO

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
CONTENIDO.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABLAS	xiii

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivo general	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 Hipótesis.....	3

CAPÍTULO II INTRODUCCIÓN A LAS ZEOLITAS

2.1 Zeolitas.....	4
2.2 Estructura y composición	5
2.3 Mordenita	6
2.4 Intercambio iónico	7
2.4.1 Intercambio iónico en zeolitas	10
2.4.1.1 Tamizado de ión y exclusión de volumen	11
2.4.1.2 Diferentes sitios de intercambio	11
2.4.1.3 Flexibilidad de la estructura e histéresis	13
2.4.1.4 Estabilidad de la zeolita	13

CAPÍTULO III TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 Difracción de rayos –X (DRX).....	14
---------------------------------------	----

CONTENIDO (CONTINUACIÓN)

3.2 Microscopía electrónica	16
3.2.1 Componentes de un microscopio electrónico	16
3.2.2 Microanálisis de EDS en SEM.....	18
3.2.2.2 Rayos X Característicos.....	20
3.3 Espectroscopía UV-Vis	23
3.3.1 Tipo de transiciones.....	25
3.3.1.1 <i>Transiciones σ y π</i>	25
3.3.1.2 <i>Transiciones electrónicas $d \rightarrow d$</i>	26
3.3.1.3 <i>Transiciones de transferencia de carga (TC)</i>	26
3.3.2 Reflectancia difusa (DRS)	26
3.4 TPR.....	28
3.4.1 Mecanismos de reducción.....	28
CAPÍTULO IV MATERIALES Y MÉTODOS	
4.1 Preparación de las muestras intercambiadas	31
4.2 Caracterización	32
4.2.1 Estructura Cristalina	32
4.2.2 Microanálisis de EDS.....	33
4.2.3 Estado electrónico por UV-Vis.....	33
4.2.4 Microscopía electrónica de Transmisión.....	34
4.2.5 Reducción a temperatura programada	35
4.2.6 Actividad Catalítica	35
CAPÍTULO V RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
5.1 Análisis de difracción de rayos X	37
5.2 Microanálisis de EDS.....	39
5.2.1 Mordenita 13.....	39
5.2.1.1 <i>Monometalicos</i>	39

CONTENIDO (CONTINUACIÓN)

5.2.1.2 <i>Bimetálicos</i>	41
5.2.2 Mordenita 20.....	42
5.2.2.1 <i>Monometálicos</i>	42
5.2.2.2 <i>Bimetálicos</i>	43
5.2.3 Mordenita 90.....	43
5.2.3.1 <i>Monometálicos</i>	43
5.2.3.2 <i>Bimetálicos</i>	43
5.3 Estructura electrónica por DRS	47
5.3.1 Monometálicos	47
5.3.1.1 <i>Intercambiados con Cu</i>	47
5.3.1.2 <i>Intercambiados con Ni</i>	53
5.3.2 Bimetálicos	55
5.3.2.1 <i>Intercambiados con Cu:Ni</i>	55
5.4 Microscopía electrónica de transmisión	63
5.4.1 Muestras Monometálicas.....	64
5.4.2 Muestras bimetalicas	67
5.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR)	69
5.5.1 Monometálicos	69
5.5.1.1 <i>Intercambiados con Cu</i>	69
5.5.1.2 <i>Intercambiados con Ni</i>	71
5.5.2 Bimetálicos	72
5.5.2.1 <i>Intercambiadas con Cu:Ni 3:1</i>	72
5.5.2.2 <i>Intercambiadas con Cu:Ni 1:1</i>	74
5.5.2.3 <i>Intercambiadas con Cu:Ni 1:3</i>	75
5.6 Actividad catalítica	78
5.6.1 Monometálicos	78
5.6.1.1 <i>Intercambiados con Ni</i>	78
5.6.1.2 <i>Intercambiadas con Cu</i>	81

5.6.2 Bimetálicos	84
5.6.2.1 Intercambiadas con Cu:Ni.....	84

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones.....	89
Recomendaciones	91

FUENTES BIBLIOGRÁFICAS

MEDIOS CONSULTADOS	92
---------------------------------	-----------

LISTA DE FIGURAS

- FIG. 1 LA ESTRUCTURA DE LA MORDENITA (IZQUIERDA) Y LA CADENA COMPUESTA DE UNIDADES DE 5-1 (DERECHA)..... 7
- FIG. 2 CARÁCTER EQUIVALENTE DEL INTERCAMBIO IÓNICO. LA SIGUIENTE REACCIÓN ES CONSIDERADA: (A) $\text{RNA} + \text{K}^+ = \text{RK} + \text{Na}^+$; (B) $2\text{RNA} + \text{Ca}^{2+} = \text{R}_2\text{CA} + 2\text{Na}^+$; (C) $\text{R}_2\text{CA} + 2\text{Na}^+ = 2\text{RNA} + \text{Ca}^{2+}$ 8
- FIG. 3 ESTRUCTURA DE UNA MORDENITA EN LA QUE SE HAN INDICADO LOS SITIOS DE INTERCAMBIO CON CÍRCULOS EN LA COLACIÓN DE LOS MISMOS. LOS SITIOS REPRESENTADOS OSCUROS, SON LOS SITIOS DE INTERCAMBIO DE LOS IONES DE Cu^{2+} Y Ni^{2+} 13
- FIG. 4 RAYOS-X DISPERSADOS POR ÁTOMOS EN UNA RED ORDENADA INTERFERENCIA CONSTRUCTIVAMENTE EN DIRECCIONES DADAS POR LA LEY DE BRAGG. LOS ÁNGULOS DE MÁXIMA INTENSIDAD PERMITEN CALCULAR LOS ESPACIAMIENTOS ENTRE LOS PLANOS DE LA RED Y PERMITEN ADEMÁS LA IDENTIFICA 15
- FIG. 5 ESQUEMA DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN. 17
- FIG. 6 ESQUEMA DEL FUNCIONAMIENTO DE LOS MICROSCOPIOS ELECTRÓNICOS DE TRANSMISIÓN Y DE BARRIDO, TEM Y SEM, RESPECTIVAMENTE. 17
- FIG. 7 ESPECTRO DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDXS, POR SUS SIGLAS EN INGLÉS, ENERGY DISPERSIVE X RAY SPECTRUM) DE PARTÍCULAS DE Au SOBRE TiO_2 . LA SEÑAL DE Cu ES UN ARTEFACTO QUE VIENE DE LA REJILLA DEL TEM. PICOS OBSERVADOS: Ti: $K_{A1/2} = 4.51$; $K_B = 4.93$; $L = 0.45$ KEV. O: $K = 0.53$ KEV. Au: $L_{A1} = 9.71$; $L_{A2} = 9.63$; $L_{B1-9} = 11.1-12.1$; $L_{\Gamma1-6} = 13.0-14.3$; $M = 2.1-2.2$ KEV. Cu: $K_{A1/2} = 8.03$; $K_B = 8.90$; $L = 0.93$ KEV. 19
- FIG. 8 GENERACIÓN DE UN CUANTO DE RAYOS X. EN EL PRIMER PASO, LA IONIZACIÓN, LA ENERGÍA ES TRANSFERIDA DESDE UN ELECTRÓN INCIDENTE A UN ELECTRÓN EN LA CAPA MÁS INTERNA DE UN ÁTOMO. DEPENDIENDO DE LA ENERGÍA ACTUALMENTE TOMADA, ESTE ELECTRÓN ES PROMOVIDO AL NIVEL MÁS BAJO DE ENERGÍA DESOCUPADO O EYECTADO DENTRO DEL VACÍO, GENERANDO UNA VACANCIA EN EL NIVEL BAJO DE ENERGÍA, AQUÍ LA CAPA K. EN EL SEGUNDO PASO, UN ELECTRÓN DE

UN ESTADO MÁS ALTO, AQUÍ NIVEL L_3 , CAE Y LLENA LA VACANCIA. LA DIFERENCIA EXCEDENTE DE ENERGÍA ES EMITIDA COMO UN CUANTO DE RAYOS X.	20
FIG. 9 POSIBLES TRANSICIONES DEL ELECTRÓN GENERANDO RAYOS X. LOS FUERTES HUECOS SON GENERADOS EN TODOS LOS ESTADOS ELECTRÓNICOS, AQUÍ LA CAPA K Y L. EL HUECO EN LA CAPA K ES LLENADO POR UN ELECTRÓN DESDE LA CAPA L O LA M, DIRIGIENDO RADIACIÓN A K_A O K_B , RESPECTIVAMENTE. UNA VACANCIA EN LA CAPA L PUEDE SER LLENADA POR UN ELECTRÓN DESDE LA CAPA M GENERANDO RADIACIÓN L_A	21
FIG. 10 POSIBLE IONIZACIÓN EN LA CAPA K (A) Y LA CAPA L (B) Y RESULTANDO LAS TRANSICIONES EN EL TITANIO.....	22
FIG. 11 RANGOS DE ABSORCIÓN PARA DIFERENTES TRANSICIONES ELECTRÓNICAS.	25
FIG. 12 ESQUEMA DE LA INTERACCIÓN DEL HAZ INCIDENTE CON LA MUESTRA.....	27
FIG. 13 ESQUEMA DE LAS PARTES ESENCIALES DE UN REACTOR PARA LA ELABORACIÓN DE PRUEBAS DE TPR.....	28
FIG. 14 (A) LOS MODELOS DE REDUCCIÓN. EN EL MODELO DE REDUCCIÓN DEL NÚCLEO O DE CONTRACCIÓN DE LA ESFERA, LA VELOCIDAD DE REDUCCIÓN INICIALMENTE ES RÁPIDA Y DISMINUYE PROGRESIVAMENTE DEBIDO A LAS LIMITACIONES DE DIFUSIÓN. EL MODELO DE NUCLEACIÓN APLICA CUANDO LA REACCIÓN INICIAL DEL ÓXIDO CON LOS HIDRÓGENOS MOLECULARES ES DIFÍCIL. UNA VEZ QUE LOS NÚCLEOS DEL METAL ESTÁN DISPONIBLES PARA LA DISOCIACIÓN DEL HIDRÓGENO, LA REDUCCIÓN PROCEDE A MÁS ALTAS VELOCIDADES HASTA QUE EL SISTEMA ENTRA AL RÉGIMEN DE LA REDUCCIÓN DEL NÚCLEO. B) LA VELOCIDAD DE REDUCCIÓN DEPENDE DE LA CONCENTRACIÓN DE LA MUESTRA NO REDUCIDA (1-A) CON F(A).....	29
FIG. 15 ESQUEMA DE LA PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	32
FIG. 16 IMAGEN DEL EQUIPO UTILIZADO PARA LA RECOLECCIÓN DE ESPECTROS DE UV-Vis.....	34
FIG. 17 CONTROLES Y ACCESORIOS DEL CHEMBET PULSAR TPR/TPD UTILIZADO PARA EL ANÁLISIS.	35
FIG. 18 PATRONES DE DIFRACCIÓN DE NAMOR13; (A) ANTES Y (B) DESPUÉS DEL INTERCAMBIO IÓNICO.	38

FIG. 19 GRÁFICOS DE LA FRACCIÓN DE INTERCAMBIO DE LOS METALES (CU Y/O NI) DE LAS MORDENITAS TRATADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS Y CON DIFERENTES RELACIONES MOLARES $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ CONTRA LA RELACIÓN (CU:NI) DE LAS SOLUCIONES DE INTERCAMBIO USADAS.....	39
FIG. 20 ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA RESTADOS DE LAS MUESTRAS TRATADAS CON SOLUCIÓN DE CuSO_4 A DIFERENTES TEMPERATURAS DE INTERCAMBIO A UNA RELACIÓN $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ DE: A) 13; B) 20 Y C) 90.	47
FIG. 21 ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA RESTADOS DE LAS MUESTRAS TRATADAS CON SOLUCIÓN DE $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ A DIFERENTES TEMPERATURAS DE INTERCAMBIO Y A UNA RELACIÓN $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ DE: A) 13; B) 20 Y C) 90.	53
FIG. 22 ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA RESTADOS DE LAS MUESTRAS TRATADAS CON DIFERENTES PROPORCIONES DE SOLUCIONES CU:NI Y TEMPERATURAS DE INTERCAMBIO.	55
FIG. 23 MICROGRAFÍAS DE LOS CATALIZADORES INTERCAMBIADOS CON NI A 20 °C.	64
FIG. 24 MICROGRAFÍAS DEL CATALIZADOR INTERCAMBIADO CON CU A 20 °C.	65
FIG. 25 MICROGRAFÍAS DE CATALIZADOR INTERCAMBIADO CON COBRE A 20 °C, MOSTRANDO PARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE COBRE EN LA SUPERFICIE DE LA ZEOLITA; A) PARTÍCULA CON UNA DISTANCIA INTERPLANAR D_{HKL} DE 2.015 Å PERTENECIENTE AL PLANO (200) DEL Cu_2O CÚBICO SEGÚN LA TARJETA 05-0667; B) D_{HKL} DE 1.777 Å Y C) D_{HKL} DE 1.609 Å, AMBOS PERTENECIENTE AL CuO MONOCLÍNICO PARA EL PLANO (112) Y (202), RESPECTIVAMENTE, SEGÚN LA TARJETA 45-0937.	66
FIG. 26 MICROGRAFÍAS DEL CATALIZADOR CuNiMor13T20 1:1.	67
FIG. 27 MICROGRAFÍAS DE CuNiMor13T20 1:1 DONDE SE MUESTRAN CÚMULOS DE ÓXIDOS: A) 1) CuO (200); 2) Cu_2O CÚBICO (111); 3) NiO CÚBICO (200); 4) Cu_2O (200); B) 1) CuO ($\bar{2}02$); 2) CuO (112) Y 3) Cu_2O (110); SOBRE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR.	68
FIG. 28 MICROGRAFÍA EN LA CUAL SE PUEDE OBSERVAR EL PLANO (200) DE UNA PARTÍCULA DE CU CÚBICA (OSCURA) Y EL PLANO ($\bar{2}22$) DE CuO MONOCLÍNICO.	68
FIG. 29 TERMOGRAMAS DE LAS MUESTRAS CON R. M. DE 13 E INTERCAMBIADAS CON COBRE A 20 Y 90 °C.....	69

FIG. 30 TERMOGRAMAS DE LAS MUESTRAS CON R. M. DE 13 E INTERCAMBIADAS CON NI A 20 Y 90 °C.	71
FIG. 31 TERMOGRAMAS DE LAS MUESTRAS INTERCAMBIADAS CON UNA SOLUCIÓN DE RELACIÓN CU:NI 3:1 VOLUMEN.	72
FIG. 32 TERMOGRAMAS DE LAS MUESTRAS INTERCAMBIADAS CON UNA SOLUCIÓN DE RELACIÓN CU:NI 1:1 VOLUMEN.	74
FIG. 33 TERMOGRAMAS DE LAS MUESTRAS INTERCAMBIADAS CON UNA SOLUCIÓN DE RELACIÓN CU:NI 1:3 VOLUMEN.	75
FIG. 34 GRÁFICAS DE CONCENTRACIÓN CONTRA TEMPERATURA DE LOS COMPUESTOS DETECTADOS A LA SALIDA DEL REACTOR DEL CATALIZADOR NiNAMOR13 INTERCAMBIADO A 20 Y 90 °C.	78
FIG. 35 GRÁFICAS DE CONCENTRACIÓN CONTRA TEMPERATURA DE LOS COMPUESTOS DETECTADOS A LA SALIDA DEL REACTOR DEL CATALIZADOR CuNAMOR13 INTERCAMBIADO A 20 Y 90 °C.	81
FIG. 36 GRÁFICAS DE CONCENTRACIÓN CONTRA TEMPERATURA DE LOS COMPUESTOS DETECTADOS A LA SALIDA DEL REACTOR DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS, CON UNA RELACIÓN $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=13$ Y 20; E INTERCAMBIADOS A 20 Y 90 °C.	84

LISTA DE TABLAS

TABLA 1 CARACTERÍSTICAS DE LAS MORDENITAS UTILIZADAS EN EL ESTUDIO SEGÚN EL PROVEEDOR.....	31
TABLA 2 PORCENTAJE ATÓMICO CONTENIDO EN LAS ZEOLITAS DE LOS METALES (Cu Y Ni) OBTENIDO POR EL ANÁLISIS DE EDS UNA VEZ LLEVADO A CABO EL PROCESO DE INTERCAMBIO IÓNICO.* ND REFIERE A LAS ESPECIES NO DETECTADAS POR LIMITACIÓN DEL APARATO DETECTOR.....	46
TABLA 3 REACCIONES PROPUESTAS SEGÚN EL COMPORTAMIENTO OBSERVADO EN LOS RESULTADOS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES NiNAMOR13T20 Y NiNAMOR13T90.....	80
TABLA 4 REACCIONES PROPUESTAS SEGÚN EL COMPORTAMIENTO OBSERVADO EN LOS RESULTADOS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES CuNAMOR13T20 Y CuNAMOR13T90.....	83
TABLA 5 CONVERSIÓN DE LOS CATALIZADORES PROBADOS EN LA OXIDACIÓN DE CO. * CANTIDADES CALCULADAS DESDE LOS DATOS ARROJADOS POR EL ANÁLISIS DE EDS	87

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

Las zeolitas sintéticas son una clase muy importante de materiales sólidos que son usados ampliamente como catalizadores o adsorbentes en una variedad de reacciones químicas y procesos de separación. Las propiedades catalíticas de las zeolitas están fuertemente relacionadas a su habilidad para adsorber una variedad de especies moleculares dentro de su estructura [1].

La acidez y la densidad de sitios disponibles para el metal y la distribución de su fuerza son importantes, y su balance es crítico en la determinación de la acidez de esos catalizadores [1-5].

El intercambio iónico es una técnica ampliamente utilizada para la modificación de zeolitas. Esta técnica normalmente trae consigo una fuerte interacción soporte-metal, lo cual favorece la reacción de isomerización [2].

Por otro lado, la oxidación selectiva de monóxido de carbono (OXSEL) está siendo intensamente investigada como una alternativa para reducir el contenido de CO en los sistemas de intercambio de protón de membranas de celda de combustible (IPMCC) [3]. Esta reducción es crítica, ya que la cantidad de CO debe ser reducida a 10 ppm.

Catalizadores Cu-Mordenita han sido estudiados para la oxidación de CO. Paetow y Rieker [4] encontraron que una muestra de 5% de cobre intercambio iónico en Cu-Mordenita fue dos veces más activa una con el 22% de cobre intercambiado en zeolita Y a 167 °C. Vandamme [5] estudió esta reacción en varios aluminosilicatos cristalinos intercambiados con cobre, mostrando que los más activos fueron los catalizadores CuX y CuM a una temperatura de 350 °C, con un 81% y 66% de intercambio de metal, respectivamente.

De lo anterior, se sabe que cuando el CO es adsorbido sobre metales de transición en la región del lado izquierdo de la tabla periódica a temperatura ambiente, la disociación ocurre rápidamente; mientras que para los metales de transición al lado derecho de la tabla periódica una adsorción molecular es con frecuencia observada [1].

Otro tipo de catalizadores son los bimetálicos que han recibido mucha atención de sectores académicos e industrial por su alta actividad, selectividad y estabilidad marcándolos como superiores a los monometálicos para algunas reacciones [6]. Este tipo de catalizadores son ampliamente aplicados en diferentes procesos como; en la industria de petróleo (hidrodesulfuración, reformación de hidrocarburos, etc.), síntesis de química fina (reacciones de isomerización e hidrogenación) y en la oxidación parcial o control de las emisiones de los automóviles [7].

El principal problema de los catalizadores basados en zeolitas es la baja resistencia al vapor de agua y el envenenamiento por SO_2 . Como una posible alternativa se han probado zeolitas ácidas cargadas con dos cationes metálicos, generalmente un metal de transición y un metal noble para mejorar la resistencia al vapor de agua. Por otro lado, se espera que la combinación adecuada de especies catalíticas permita lograr mejores catalizadores. Por ejemplo: combinando dos o más catalizadores que operen en intervalos diferentes de temperatura para ampliar la ventana de operación.

En el presente trabajo se estudió la interacción de Cu y Ni, el efecto en sus propiedades electrónicas y catalíticas en la oxidación de CO de sistemas (Cu,Ni)/Mordenita variando parámetros como la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, relación Cu:Ni y la temperatura de intercambio, mediante análisis de DRX, microanálisis de EDS, estudios de reflectancia difusa (DRS), HRTEM y TPR.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Preparar sistemas (Cu,Ni)/Mordenita variando parámetros como la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, la relación Cu:Ni y la temperatura de intercambio; para estudiar la interacción del Cu y Ni y su efecto en sus propiedades electrónicas y catalíticas.

1.2.2 Objetivos específicos

- Preparación de sistemas bimetálicos de Cu:Ni/Mordenita a partir de mordenitas con diferentes relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y procesos de intercambio iónico en fase acuosa.
- Determinar cómo influyen en el proceso de intercambio de Cu^{2+} y Ni^{2+} , en los sistemas bimetálicos, la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la mordenita, la temperatura a la que se intercambian los cationes y la relación de los volúmenes de sus disoluciones intercambiadoras.
- Analizar la influencia del Cu^{2+} en la reducción térmica del Ni^{2+} en estos sistemas bimetálicos usando Uv-Vis DRS, y la reducción a temperatura programada (TPR).
- Determinar la actividad catalítica de los sistemas bimetálicos de Cu:Ni/Mordenita en la oxidación de CO en presencia de propeno y O_2 .

1.3 Hipótesis

La introducción de Cu en el sistema Ni-Mordenita promueve la formación de nuevas especies de Ni que modifican las propiedades electrónicas y catalíticas del níquel.

CAPÍTULO II

INTRODUCCIÓN A LAS ZEOLITAS

2.1 Zeolitas

Las zeolitas fueron descritas por primera vez como un grupo de minerales por el mineralogista sueco Barón Axel Crönstedt en 1756. Son una clase de aluminosilicatos cristalina rígida basada en tensoactivos aniónicos marcos con poros bien definidos (canales) que se ejecutan a través de ellos, que entrecruzan en las cavidades (jaulas). Estas cavidades contienen cationes intercambiables de metal (Na^+ , K^+ , etc.), y puede contener moléculas huéspedes extraíbles y reemplazables (agua, en forma natural). Es su capacidad para perder agua por el calor que ellas ganan su nombre; Crönstedt observó que al calentarlas con un soplete que burbujeó como si estuvieran hirviendo y las llamó zeolitas del griego *zeo*, de hervir, y *lithos*, piedra. Con una cavidad de tamaños comprendidos entre 200 y 2000 pm, las zeolitas son clasificadas como sustancias microporosas [8].

Una definición dada por mineralistas dice que:

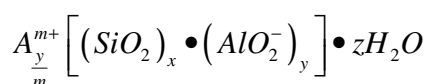
La zeolita es una sustancia cristalina con una estructura caracterizada por un marco de tetraedros enlazados, cada uno compuesto por cuatro átomos de O rodeando a un catión. Este marco contiene cavidades abiertas en forma de canales y cajas. Estos suelen ser ocupados por moléculas de H_2O y cationes extra-estructurales que son comúnmente intercambiables. Los canales son suficientemente grandes para permitir el paso de las especies huésped. En las fases hidratadas, la deshidratación se produce a temperaturas sobre todo por debajo de 400 °C y es en gran medida reversible. La estructura puede ser interrumpida por grupos OH; estos ocupan un vértice del tetraedro que no se comparte con tetraedros adyacentes [9].

2.2 Estructura y composición

Las propiedades de una zeolita dependen de la topología de su estructura, el tamaño de los cationes dentro de la misma, la presencia de fallas y el ordenamiento de los átomos T (átomos metálicos de la estructura) [10].

Es por lo anterior que la información estructural es importante en el entendimiento de las propiedades de este tipo de materiales.

Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos cristalinos, compuestos de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) conectando con átomos de oxígeno a los tetraedros vecinos. Para una estructura completamente de, la combinación de unidades de TO_4 ($T = Si$) se forma la silica (SiO_2), el cual es un sólido no cargado. Al incorporar Al dentro de la estructura de silica, la carga +3 sobre el aluminio hace a la estructura cargada negativamente, y requiere la presencia de cationes extraestructurales (cationes inorgánicos y orgánicos los cuales pueden satisfacer este requerimiento) dentro de la estructura para neutralizarla.



Donde A es el catión con carga m, (x+y) es el número de tetraedros por celda unidad, x/y es el llamado radio silicio/aluminio de la estructura (o simplemente Si/Al)

Los cationes extraestructurales son intercambiables y dan lugar a una gran química de intercambio en estos materiales.

La cantidad de Al dentro de la estructura puede variar sobre un amplio rango, con Si/Al = 1 hasta infinito, la forma completamente de silicio siendo polimorfos de SiO_2 . Lowenstein propuso que el límite más bajo de Si/Al = 1 se debe a que la colocación de tetraedros AlO_4 adyacentes no es favorecido a causa de las repulsiones electrostáticas entre cargas negativas.

A medida que el radio Si/Al de las estructura aumenta, aumenta la estabilidad térmica así como la hidrofobicidad.

Típicamente en zeolitas sintetizadas, el agua presente durante la síntesis ocupa las cavidades internas de la zeolita. La fase adsorbida y cationes orgánicos no

estructurales pueden ser removidos por tratamiento térmico/oxidación, haciendo disponible el espacio intracristalino [11].

Las características de las zeolitas por las cuales son comúnmente usadas como catalizadores sólidos o soportes son:

- (i) su estrictamente uniforme diámetro de poro y
- (ii) la amplitud del poro en órdenes de dimensiones moleculares.

Teniendo en cuenta la clasificación IUPAC para:

Microporos: $2 \text{ nm} \geq \text{ddp}$

Mesoporos: $2 \text{ nm} < \text{ddp} \leq 50 \text{ nm}$

Macroporos: $\text{ddp} > 50 \text{ nm}$

Con ddp siendo el diámetro de poro, las zeolitas son típicos materiales microporosos. Los sólidos porosos tienen su rango de diámetro de poro desde 10 nm en adelante, y al mismo tiempo hay una brecha en más bajos rangos de mesoporos [12].

2.3 Mordenita

La estructura de la mordenita puede ser descrita por anillos de 5 miembros con un borde compartido de tetraedros (unidad secundaria de construcción 5-1) formando cadenas a lo largo del eje c. La estructura de la mordenita tiene un sistema de canales 1-D, el cual consiste de canales de 12 y 8 anillos de miembros (MR) paralelos a la dirección [001], de $6.5 \times 7 \text{ \AA}$ y $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$ en diámetro respectivamente. Esos canales están interconectados a lo largo de la dirección [010] vía canal de 8-MR ("side pocket", $3.4 \times 4.8 \text{ \AA}$ en diámetro).

Con sus canales y cavidades de varios angstroms de tamaño, que permiten una distribución espacial y estabilización de los átomos individuales, grupos o moléculas.

En la estructura de la zeolita mordenita con el grupo espacial Cmc₂m, hay cuatro no equivalentes sitios cristalográficos de tetraedros (T: Si o Al átomos), usualmente llamados sitios T1, T2, T2 y T4, y 10 diferentes sitios cristalográficos de oxígeno, sitios O1-O10.

El paso entre canales adyacentes de 12 anillos es posible por el movimiento a través de los canales en zig-zag (Fig 1), que consisten en dos unidades de doble anillo de 8 a cada lado del canal elíptico de 8 anillos [13-17].

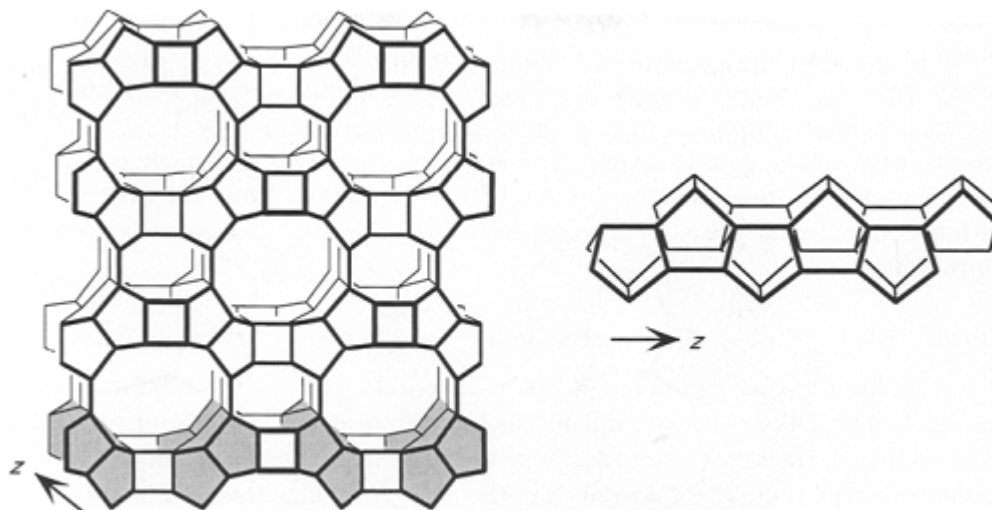


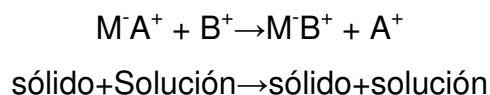
Fig. 1 La estructura de la mordenita (izquierda) y la cadena compuesta de unidades de 5-1 (derecha).

2.4 Intercambio iónico

El intercambio iónico se asemeja a la absorción ya que en ambos casos un sólido ocupa una especie disuelta. La diferente característica entre esos dos fenómenos es la naturaleza estequiométrica del intercambio iónico. Todo ión removido de una solución es reemplazado por una cantidad equivalente de otro ión del mismo signo. En la absorción, por otro lado, un soluto es usualmente ocupado no de manera estequiométrica solo siendo reemplazado [18].

Una reacción de intercambio iónico es definida como el intercambio reversible de iones entre una fase sólida (el intercambiador de iones) y una solución, siendo el intercambiador de iones insoluble en el medio en el cual se lleva el intercambio. Si un intercambiador de iones M^+A^+ , que lleva cationes A^+ como iones de intercambio, es puesto en una solución que contiene cationes B^+ , una reacción de

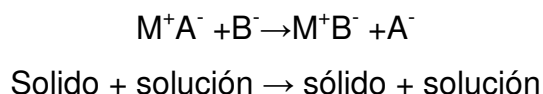
intercambio iónico toma lugar la cual puede ser representada por la siguiente ecuación:



El anión en solución no necesariamente toma parte en el intercambio de forma apreciable.

El equilibrio representado por la ecuación anterior es un ejemplo de intercambio catiónico, donde M^-A^+ , es llamado simplemente el anión fijo. Los cationes A^+ y B^+ son referidos como contra-iones, mientras que los iones en la solución que llevan la misma carga del anión fijo del intercambiador se llama co-iones.

Una representación análoga de una reacción de intercambio aniónico puede ser escrita:



En la figura 2 se ilustra un esquema de la reacción de intercambio iónico.

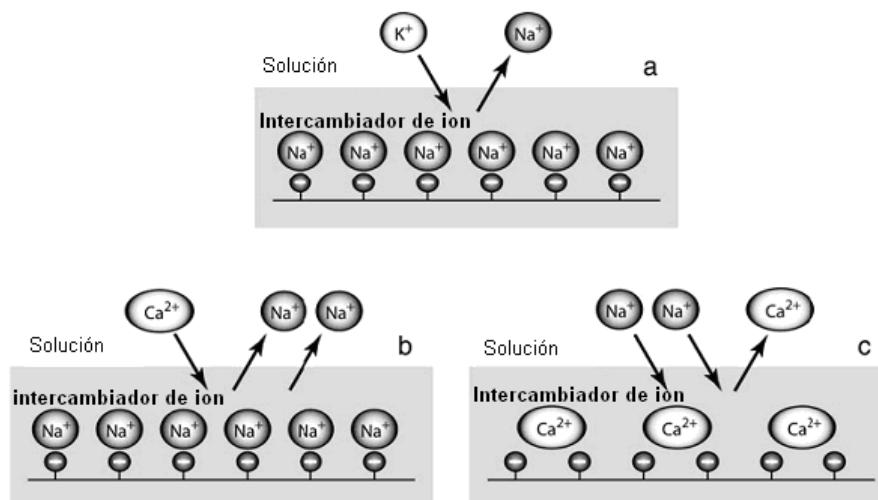


Fig. 2 Carácter equivalente del intercambio iónico. La siguiente reacción es considerada: (a) $RNa + K^+ = RK + Na^+$; (b) $2RNa + Ca^{2+} = R_2Ca + 2Na^+$; (c) $R_2Ca + 2Na^+ = 2RNa + Ca^{2+}$.

El factor significativo es que la electronegatividad es preservada en ambos, el intercambiador y la solución, y esto requiere que los contra-iones se intercambien

en cantidades equivalentes. Las características más importantes que caracterizan un intercambiador ideal son [19]:

1. Rápida velocidad de intercambio
2. Estabilidad química
3. Una estructura hidrofílica de forma regular y reproducible.
4. Capacidad controlada y efectiva de intercambio iónico.
5. Estabilidad física en términos de fuerza mecánica y resistencia al desgaste.
6. Tamaño de partícula consistente y un área de superficie compatible con el diseño hidráulico requerido para una planta a gran escala.

Para completar el tema, dos definiciones más de intercambio iónico e intercambiadores de iones serán mencionados:

- Intercambio iónico es el intercambio equivalente de iones entre dos o más especies ionizadas localizadas en diferentes fases, en la que por lo menos una de las cuales es un intercambiador de iones.
- Intercambiador de iones es una fase que contiene especies osmoticamente inactivas portadoras insolubles de carga eléctrica (matriz). Osmoticamente inactivo significa que el transportista no puede migrar de la fase en la que se encuentra.

Desde un punto de vista práctico, un intercambiador de iones puede ser considerado con un reservorio que contiene contra-iones intercambiables.

El contenido de contra-iones en una cantidad dada de material es definido esencialmente por la cantidad de cargas fijas las cuales deben ser compensadas por un contra-ión, y así es esencialmente constante.

Los factores principales que afectan al bulto de las resinas de intercambio iónico son:

1. Naturaleza de la matriz.
2. Grado de entrecruzamiento.
3. Naturaleza de los grupos funcionales.
4. Capacidad.
5. Macroestructura del intercambiador.

6. Naturaleza del contra-ión.
7. Grado de asociación entre los grupos funcionales y los contra-iones (si hay alguna asociación).
8. Naturaleza del solvente.
9. Composición de la solución externa.

Solo los primeros cinco puntos reflejan las propiedades intrínsecas del material de intercambio iónico. Los puntos 6 y 7 reflejan la dependencia del bulto sobre la forma iónica. Los últimos dos factores pueden ser atribuidos al medio externo [18].

2.4.1 Intercambio iónico en zeolitas

En el caso de las zeolitas, la mayoría de los cationes dentro de los canales de la zeolita son normalmente libres de moverse, y por supuesto son libres de moverse en la fase de solución externa, los aniones dentro de la zeolita no lo son, ya que constituyen la estructura aniónica la cual constituye la fase de la zeolita.

En solución, ambos, el catión y el anión son libres para moverse entre las fases. Esto tiene dos consecuencias:

- a) La falta de "imbibición de la sal", la normalidad (que es el número de moles de unidad de carga por un volumen dado) de una dada zeolita es virtualmente fijo. Esto no es verdad para la fase de solución, donde (dentro de los límites de solubilidad de las sales en el solvente) la normalidad puede ser variada a voluntad. La única manera de alterar la concentración de sal en la fase zeolita es cambiando la relación silicio aluminio (Si/Al) de la estructura.
- b) Mientras los aniones en la solución acuosa pueden en principio moverse libremente fuera y dentro de la zeolita, la estructura aniónica de la zeolita no puede hacer lo contrario a la fase de solución. Así, los aniones en solución solo pueden pasar a la zeolita tomando cantidades estequiométricas de cationes con ellos. Si los cationes y aniones se mueven dentro de la zeolita, hay entonces un "cambio neto" en la concentración de sal desde la solución a la fase zeolita.

Este fenómeno es algunas veces llamado "imbibición de la sal"; en efecto la capacidad de intercambio iónico de las dos fases es cambiada. Que la de la solución ha declinado, mientras que la de la zeolita ha aumentado concomitantemente.

2.4.1.1 Tamizado de ión y exclusión de volumen

El tamaño de los poros puede ser tal que algunos iones son demasiado grandes para entrar en alguna de las jaulas y/o canales de interconexión dentro de la estructura de la zeolita. En efecto, esos iones son entonces tamizados fuera de la parte del espacio el cual está disponible dentro del cristal. Este fenómeno puede conducir a la exclusión completa de un tipo de catión desde una zeolita en particular, o solo ocurre un intercambio parcial, con un nivel máximo de intercambio para todo el catión el cual es menor que cabría en base a la relación Si/Al de la estructura.

Por otra parte, los canales dentro de la estructura de la zeolita puede ser lo suficientemente grande como para que los iones se difundan sin restricciones, pero el volumen de los cationes individuales pueden ser tales que la suma de los volúmenes de todos los cationes de un tipo en particular requerido para neutralizar la estructura aniónica es mayor que el espacio disponible en la zeolita. Cuando esto ocurre, el intercambio parcial con respecto a la entrada de cationes se observa de nuevo, no por un efecto de tamizado, pero si debido a un efecto de exclusión de volumen.

Cuando esto ocurre, el intercambio parcial con respecto a la entrada de cationes se observa de nuevo, no por un efecto de tamizado, pero debido a un efecto de exclusión de volumen.

2.4.1.2 Diferentes sitios de intercambio

La matriz ampliada en tres dimensiones que constituye la estructura de la zeolita pueden tener asociado a él muy claramente definidos sitios de intercambio. Así, por celda unidad, que comúnmente pueden definir sitios particulares dentro de la

zeolita que se diferencian unos de otros en términos de las energías de interacción asociadas con ellos. Es importante reconocer que puede ser un proceso lento y difícil de quitar o intercambio de cationes de alguno de estos sitios a pesar de que tanto la salida y entrada de los cationes es posible y son capaces de moverse a través de los canales y jaulas en las que estos sitios se encuentran.

2.4.1.2.1 Sitios de intercambio de la mordenita

El primer sitio catiónico en mordenita es el A, un anillo de ocho miembros distorsionado situado en el anillo de ocho miembros de los bolsillos secundarios.

El sitio E es un anillo plano de seis miembros en el canal de anillos de doce miembros.

Otros sitios catiónicos en la mordenita son los D situados en los anillos circulares de ocho miembros situados en las paredes del canal principal de anillos de doce miembros y los sitios B se encuentran en un anillo similar de ocho miembros en los bolsillos laterales. También hay un sitio en forma de barco en el canal de anillos de ocho miembros de la mordenita; este último sitio se compone de un anillo no planar de seis miembros (sitio C) situado entre dos anillos de cinco miembros.

En la figura 3 se ilustra la localización de los sitios mencionados con anterioridad.

Wichterlova y su grupo de trabajo [20] determinaron que en la mordenita parcialmente deshidratada el Cu^{2+} puede ocupar tres sitios de intercambio, el sitio **A** el sitio **E** y el último sitio y menos ocupado es el **D**. No obstante, se puede presentar la migración de los iones Cu^{2+} a otros sitios catiónicos después de la deshidratación. De igual manera, C. J. J. den Ouden y colaboradores [21], estudiaron la localización de los iones Ni^{2+} en la mordenita mediante métodos computacionales, encontrando que los sitios más estables para la localización de estos iones son los sitios equivalentes al sitio A, seguido del D y por último el sitio E.

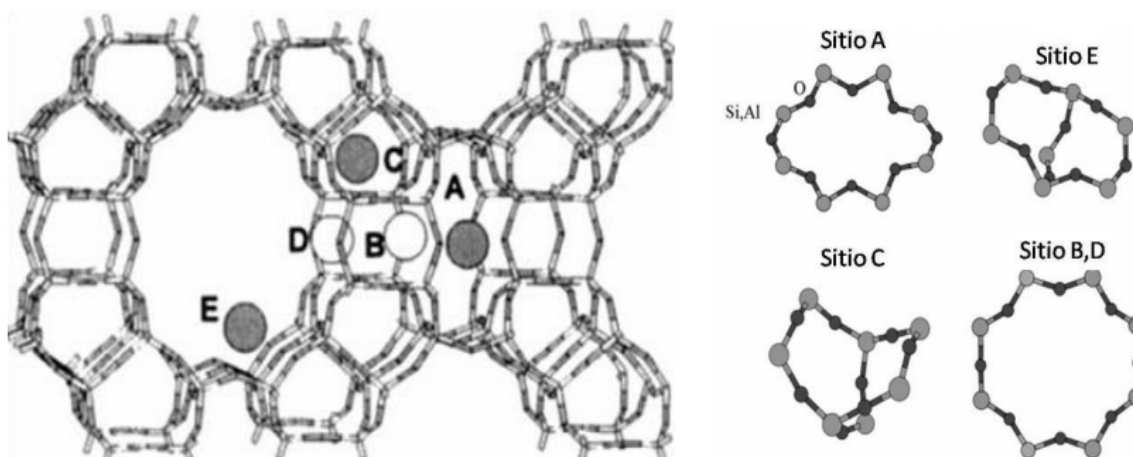


Fig. 3 Estructura de una mordenita en la que se han indicado los sitios de intercambio con círculos en la colocación de los mismos. Los sitios representados oscuros, son los sitios de intercambio de los iones de Cu^{2+} y Ni^{2+} .

2.4.1.3 Flexibilidad de la estructura e histéresis

Todas las estructuras de zeolita presentan cierto grado de flexibilidad como lo demuestra por ejemplo la absorción de moléculas cuyo diámetro máximo superior a las aberturas de poro nominal de la zeolita. La distorsión la estructura de la zeolita es necesario para permitir el paso del sorbato en los canales. Esta flexibilidad permite diferentes formas de intercambio catiónico de una zeolita dada adoptar diferentes simetrías y tamaños de las unidades de células, dependiendo de la rigidez de la estructura, el tamaño de los cationes, la fuerza de la interacción de los cationes con el marco y el grado de hidratación.

2.4.1.4 Estabilidad de la zeolita

Es importante reconocer los problemas que puedan surgir a causa de la hidrólisis de la zeolita y/o la expectación catión. La hidrólisis zeolita da lugar a un gran número de "especies de impureza" que interfieren con el comportamiento del intercambio catiónico binario objeto de estudio [22].

CAPÍTULO III

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 Difracción de rayos –X (DRX) [23]

Los rayos-X tienen longitudes de onda en el rango de Angstrom, y son suficientemente energéticos no solo para penetrar sólidos, sino también a su estructura interna. La DRX es usada para identificar fases del bulto, para monitorear la cinética de la transformación del bulto, y para estimar el tamaño de partícula. Una característica atractiva, es que la técnica puede ser aplicada in situ. Una fuente convencional de rayos-X consiste de una muestra que se bombardea con electrones de alta energía. Los electrones son desacelerados por la muestra y emiten un espectro de fondo continuo. Se superponen en esta característica, líneas estrechas, la línea de Cu Ka, con una energía de 8,04 keV y una longitud de onda de 0.154 nm, surge porque un electrón primario crea un hueco en el núcleo en la capa K, la cual es llenada por un electrón de la capa L bajo la emisión de un cuanto de rayos-X. La radiación Kb es emitida cuando el hueco K es la base para la fuente de rayos-X y también se encuentra en microscopía electrónica, EXAFS y XPS.

La difracción de rayos-X es la dispersión elástica de fotones de rayos-X por los átomos en una red periódica. La dispersión monocromática de rayos-X que se produce de interferencias constructivas en la fase. La figura 9 ilustra como a difracción de rayos-X por los planos del cristal que permite obtener los espaciados de la red usando la relación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin \theta$$

Donde:

λ = es la longitud de de onda de los rayos-X;

d = es la distancia entre dos planos de la red;
 θ = es el ángulo entre los rayos-X entrantes y la normal a la que reflectan los planos de la red;
 n = es un número entero llamado orden de la reflexión.

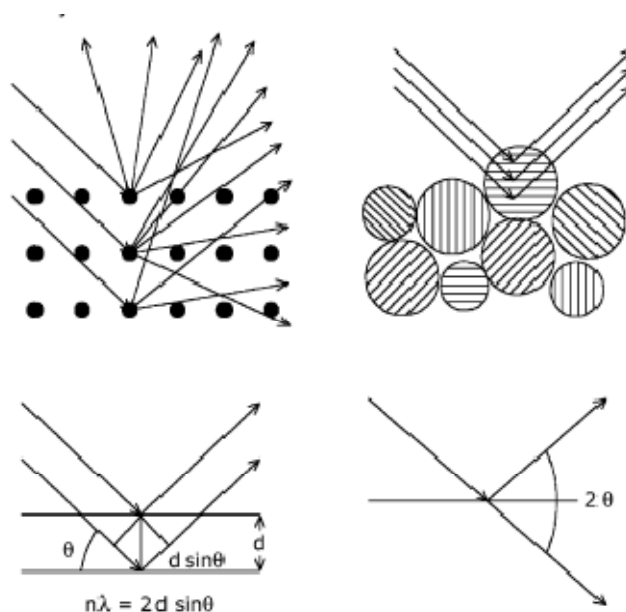


Fig. 4 Rayos-X dispersados por átomos en una red ordenada interferencia constructivamente en direcciones dadas por la ley de Bragg. Los ángulos de máxima intensidad permiten calcular los espaciamientos entre los planos de la red y permiten además la identifica

Los rayos-X dispersados por átomos en una red ordenada interferencia constructivamente en direcciones dadas por la ley de Bragg. Los ángulos de máxima intensidad permiten calcular los espaciamientos entre los planos de la red y permiten además la identificación de la fase. Los difractogramas son medidos como una función del ángulo 2θ . Cuando la muestra es un polvo policristalino, la los patrones de difracción están formados solo por una pequeña fracción de las partículas. La rotación de la muestra durante las mediciones mejora el número de partículas que contribuyen para la difracción (Fig. 4).

3.2 Microscopía electrónica [24]

Un microscopio electrónico de transmisión es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto.

Los microscopios electrónicos pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

3.2.1 Componentes de un microscopio electrónico

Las partes principales de un microscopio electrónico son (Fig. 5):

- **Cañón de electrones**, que emite los electrones que chocan o atraviesan el espécimen (dependiendo que tipo de microscopio electrónico es), creando una imagen aumentada.
- **Lentes magnéticas** para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- **Sistema de vacío** es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- **Placa fotográfica o pantalla fluorescente** que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- **Detector**. Se coloca a cierta distancia y ángulo con respecto a la muestra para la detección de las partículas.
- **Sistema de registro** que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora.

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia la muestra. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen de la muestra.

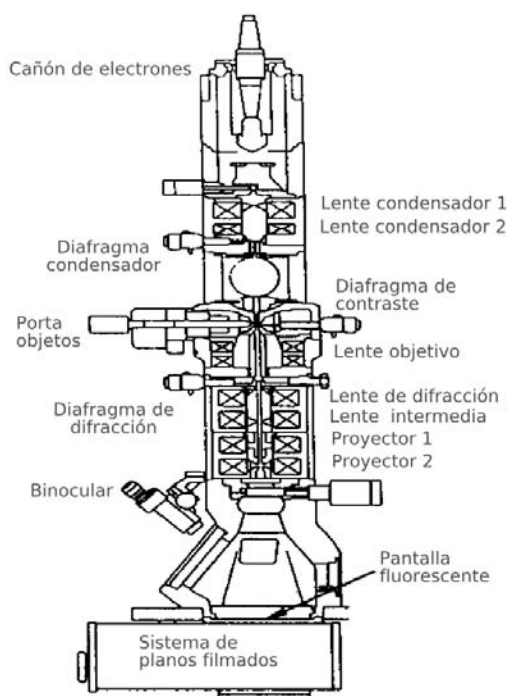


Fig. 5 Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

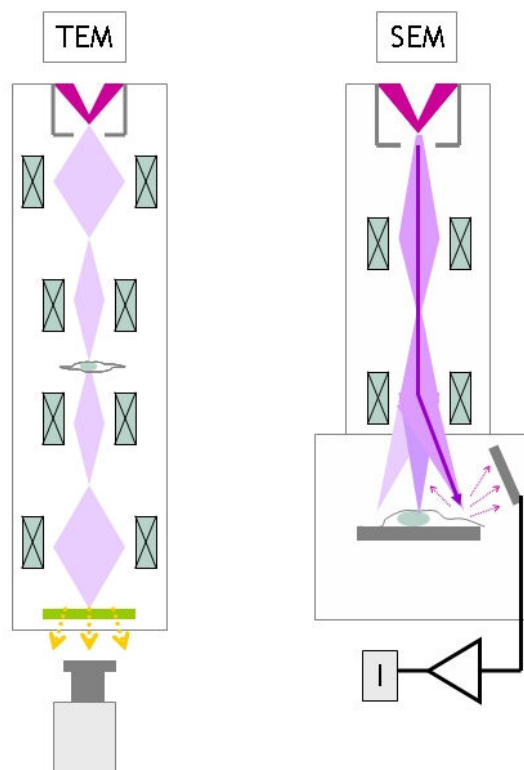


Fig. 6 Esquema del funcionamiento de los microscopios electrónicos de transmisión y de barrido, TEM y SEM, respectivamente.

Existen diferentes microscopios electrónicos, según sea el análisis y la información que se quiere recolectar de la muestra.

Entre los microscopios electrónicos que existen se encuentran los microscopios electrónicos de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés) y microscopio electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés), ambas técnicas permiten obtener imágenes a partir de la interacción de un haz de electrones con la muestra. En la figura 6 se muestra un esquema del funcionamiento de ambos microscopios y se distingue una diferencia obvia, mientras que en el SEM los electrones detectados por un aparato acoplado a una analizador o traductor para la generación de imágenes colocado a cierta distancia y angulo de la muestra la cual se refiere a los electrones que chocan y se retrodispersan así como los electrones secundarios, mientras que en el caso de TEM los electrones con los cuales se genera la imagen son con aquellos que son transmitidos por la muestra.

3.2.2 Microanálisis de EDS en SEM

La imagen de electrones retrodispersados en el SEM (por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy ó Microscopía de Electrónica de Barrido) arrojan contraste composicional, este resultado de la diferencia del numero atómico de los elementos y su distribución. El EDS (por sus siglas en inglés, Energy Dispersive Spectroscopy ó Espectroscopia de Energía Dispoersada) permite identificar cuales elementos son particularmente y sus proporciones (porcentaje atómico, por ejemplo).

El análisis inicial de EDS usualmente involucra la generación de un espectro de rayos x desde el escaneo entero del área del SEM.

En la figura 7, se muestra un espectro de rayos x característicos de oro sobre dióxido de titanio. El eje de las Y muestra las cuentas (numero de rayos x recibidos y procesados por el detector), y el eje X muestra el nivel de energía de esas cuentas. La señal de Cu es un artefacto que viene de la rejilla del TEM.

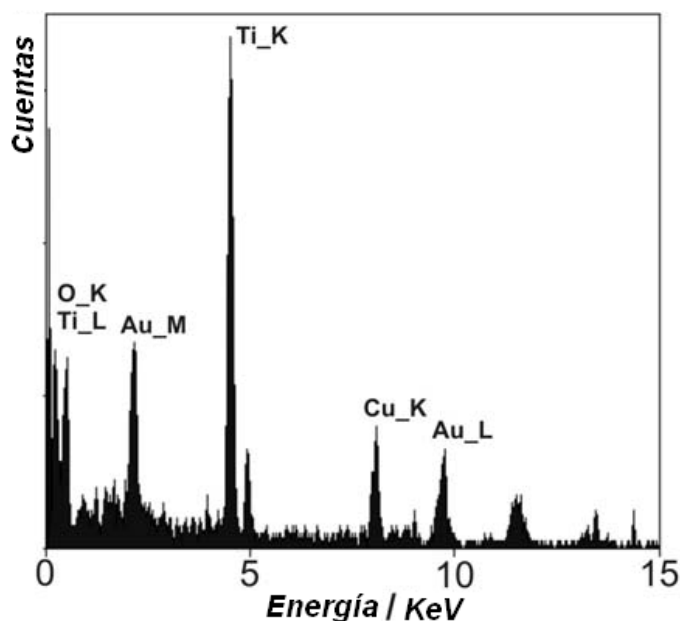


Fig. 7 Espectro de rayos X de Energía Dispersiva (EDXS, por sus siglas en inglés, Energy dispersive X ray spectrum) de partículas de Au sobre TiO₂. La señal de Cu es un artefacto que viene de la rejilla del TEM. Picos observados: Ti: $K_{\alpha 1/2}$ = 4.51; K_{β} = 4.93; L=0.45 KeV. O: K = 0.53 KeV. Au: $L_{\alpha 1}$ = 9.71; $L_{\alpha 2}$ = 9.63; $L_{\beta 1-9}$ = 11.1-12.1; $L_{\gamma 1-6}$ = 13.0-14.3; M = 2.1-2.2 KeV. Cu: $K_{\alpha 1/2}$ = 8.03; K_{β} = 8.90; L = 0.93 KeV.

3.2.2.1 Ionización de la capa más interna

El electrón incidente que viaja por la nube de electrones de un átomo puede transferir una parte de su energía a un electrón localizado en cualquiera de las capas de los átomos. Por un centro de mínima cantidad de energía tomada (llamada energía umbral), este electrón es promovido al nivel más bajo inoculado, en la banda de valencia o la banda de conducción. Si la energía transferida es suficiente para eyectar el electrón dentro el vacío, el átomo es ionizado entonces por esto lleva un excedente de carga positiva. A este respecto, La energía transferida a un electrón de una capa más interna es particularmente importante porque el estado electrónico resultante del ión generado es energéticamente inestable: una capa más interna con una baja energía tiene vacancia de un electrón mientras los niveles de más alta energía están totalmente ocupados. Para lograr de nuevo, un estado energéticamente favorable de estado base, un electrón

cae desde un nivel más alto de energía para llenar la vacancia. Por este proceso, el átomo puede relajarse pero el exceso de energía tiene que ser liberada. Este exceso de energía del electrón, el cual cae a un estado más bajo, corresponde a la diferencia entre los niveles de energía. El proceso para liberar de la energía adicional es la generación entonces de un rayo x característico o un electrón Auger.

3.2.2.2 Rayos X Característicos

Cuando un electrón cae desde un nivel de energía más alto cae para llenar el hueco en un nivel más bajo de energía, la diferencia de fuerza de energía es emitida como radiación electromagnética en forma de un cuanto de rayos x con una energía característica (Fig. 8).

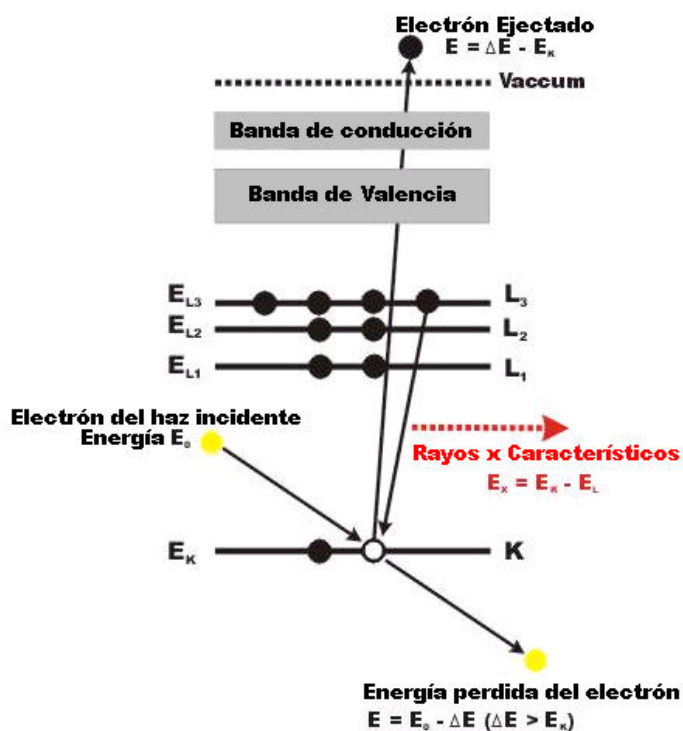


Fig. 8 Generación de un cuanto de rayos x. En el primer paso, la ionización, la energía es transferida desde un electrón incidente a un electrón en la capa más interna de un átomo. Dependiendo de la energía actualmente tomada, este electrón es promovido al nivel más bajo de energía desocupado o eyectado dentro del vacío, generando una vacancia en el nivel bajo de energía, aquí la capa K. En el segundo paso, un electrón de un estado más alto, aquí nivel L₃, cae y llena la vacancia. La diferencia excedente de energía es emitida como un cuanto de rayos x.

Todos los elementos tienen un número de electrones localizados en estados de energía bien definidos. Consecuentemente, las diferencias de energía entre esos estados y así las energías de los rayos x emitidos son típicas para este elemento. A mayor cantidad de electrones, en consecuencia se tienen mayores niveles de energía, mayores transiciones son posibles. Esto es demostrado esquemáticamente demostrado por un elemento en el tercer renglón del sistema periódico, teniendo electrones en las capas K, L y M en la figura 9.

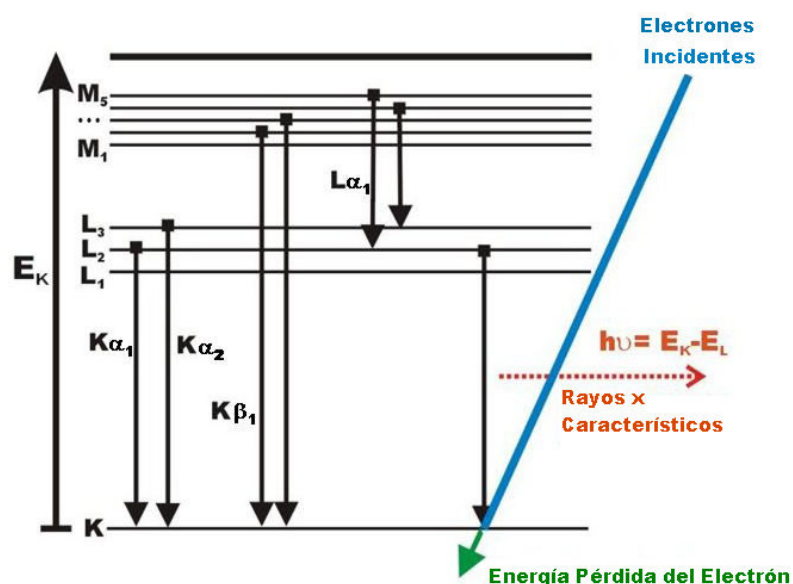


Fig. 9 Posibles transiciones del electrón generando rayos x. Los fuertes huecos son generados en todos los estados electrónicos, aquí la capa K y L. El hueco en la capa K es llenado por un electrón desde la capa L o la M, dirigiendo radiación a $K\alpha$ o $K\beta$, respectivamente. Una vacancia en la capa L puede ser llenada por un electrón desde la capa M generando radiación $L\alpha$.

Si un electrón es eyectado desde la capa K, este quizá sea remplazado por un electrón de la capa L generando radiación $K\alpha$ o desde la capa M generando radiación $K\beta$. Desde la diferencia de energía entre la capa M y la K es mayor que la de la capa L y K, el cuanto $K\beta$ lleva una más alta energía que la $K\alpha$, lo cual significa que esta tiene una menor longitud de onda.

Esto sería notado que la diferentes transiciones aparecen desde dentro de una capa seguro porque hay varios niveles de energía posibles. Los niveles de energía dependen de la hibridación y coordinación de ese átomo. Las transiciones son

entonces numeradas con el aumento de la diferencia de energía. Las transiciones fuertes dentro de la capa K (nivel 1s) ocurren desde los niveles L_2 y L_3 pero no desde la L_1 (correspondiente al nivel 2s) desde este, la transición es mecánicamente prohibida. Este es el caso para el nivel M_1 (3s): la transición $3s \rightarrow 1s$ está prohibida (Fig. 10).

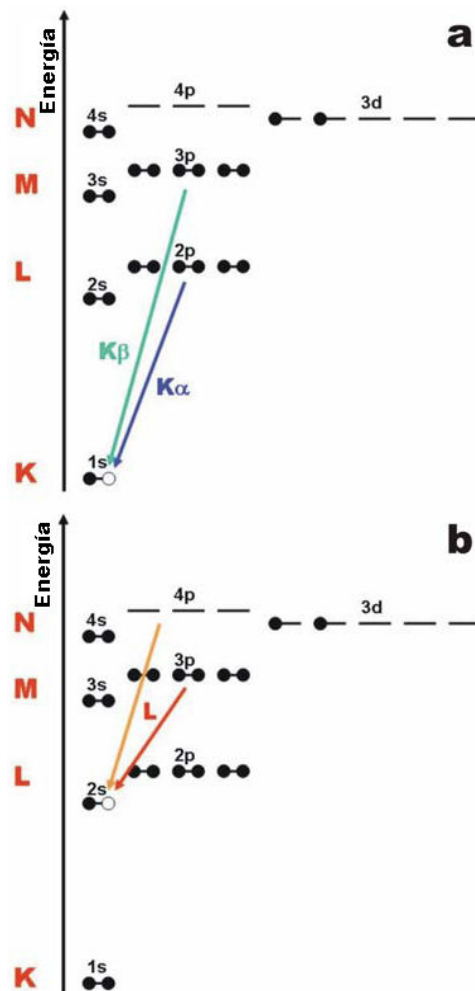


Fig. 10 Posible ionización en la capa K (a) y la capa L (b) y resultando las transiciones en el titanio.

Desde un espectro de rayos x de un cierto material, contiene picos a energías bien definidas de todos los elementos que están presentes, esta espectroscopia es significativa para análisis cualitativo.

3.3 Espectroscopía UV-Vis [25]

En la espectroscopia óptica electrónica o la espectroscopia electrónica en un sentido estricto, la partícula de sondeo es un fotón que excita a una transición electrónica sin modificación de la radiación entrante. Complementariamente están los métodos de emisión, con lo que el sistema vuelva a su estado fundamental, o la reflexión, al ser una combinación de absorción y emisión. En el caso de acoplamiento de la radiación incidente a un proceso interno, el fotón que sale tiene una frecuencia diferente.

La variación de energía de un sistema cuantizado se suele describir en términos de:

$$\lambda = n \lambda_{\text{aire}} \quad \text{y} \quad n = c / c_{\text{aire}} = \text{índice de refracción}$$

donde n es la frecuencia de la radiación electromagnética, c es la velocidad de la luz en el vacío.

Aunque en la región UV-VIS, la radiación es más tradicionalmente caracterizada por su longitud de onda en unidades de nanómetros, es más conveniente utilizar su recíproco, el número de onda de unidades de cm^{-1} , que tiene la ventaja de ser proporcional a la energía.

Los rangos UV y VIS son un tanto arbitrariamente divididos y se superponen entre sí. Al parecer, la práctica de tomar el rango UV real o cerca de un rango de 200 a 400 nm o 50,000-25,000 cm^{-1} y el rango de VIS desde 400 hasta 800 nm o 25,000-12,500 cm^{-1} .

La información sobre las propiedades que se puede obtener de la zeolita, son:

En el rango de frecuencia de 50,000-12,500 cm^{-1}

- El band gap de las transiciones entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción.
- Defectos como pares de electrón-hueco.
- Transiciones electrónicas dentro de los orbitales d de iones de metales de transición.

- Procesos de transferencia de carga (TC) entre catión y anión como la transferencia de la densidad de electrones desde un orbital lleno de oxígeno a un orbital parcialmente ocupado M^{n+} o una transferencia de carga de intervalencia (TCIV), por ejemplo, el movimiento de la densidad de electrón entre iones de metales en estados diferentes de oxidación.

Por otro lado, la información sobre las propiedades de la fase de huésped puede ser obtenida, siempre que:

- Esta fase contenga cromóforos que den lugar a, por ejemplo, transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$.
- Transiciones dentro de d o transición de iones de metal.
- Transiciones de transferencia de carga (TC)
- Transiciones entre los niveles electrónicos explicadas por la teoría de banda de los sólidos

En el caso de poliatómicos, y sobre todo con la materia condensada y sistemas con interacciones fuertes, la estructura fina de rotación no se puede resolver en todo, incluso con espectrómetros de alta resolución, así como una perturbación fuerte de la estructura gruesa de vibración tiene que ser tomado en cuenta para que para los espectros UV-VIS de los sistemas zeolíticos bandas amplias estructuradas son típicas. Sin embargo, en algunos casos raros, la estructura vibracional de las bandas electrónicas indican la superposición de vibración en los estados electrónicos.

La intensidad de estas bandas, se encuentran relacionadas con la concentración C y la longitud x de camino por la ley de Bouguer-Lambert-Beer:

$$A = \log(I/I_0) = \epsilon C x$$

donde A es la absorbancia, I_0 e I son las intensidades de la luz monocromática antes y después de la muestra, respectivamente, y ϵ es el coeficiente de extinción.

3.3.1 Tipo de transiciones

3.3.1.1 Transiciones σ y π

En el rango UV-VIS puede ser con frecuencia remonta a la excitación de los electrones específica en un grupo en particular del sistema, llamado cromóforo, que es responsable del 'color' del compuesto. Sustituyentes que por su propia cuenta, no conferirán color, pero aumentan (efecto hiperocrómicas) o disminuyen (efecto hipocrómica) el poder colorante de un cromóforo se designan como auxocromos o antiauxocromos.

Los electrones en los sistemas poliatómicos, esencialmente s y electrones p, puede ocupar la vinculación, orbitales moleculares no enlazantes o antienlazantes (OMs). De acuerdo a la notación MO, electrones de enlace se distinguen en electrones s p o si sus funciones de onda o densidades de carga son rotacionalmente simétrica con respecto a un plano nodal a través del eje de valencia. Los electrones en los orbitales antienlazantes correspondientes están marcados con asteriscos y s* o electrones p*. Los electrones No compartidos o no enlazantes se denominan electrones n.

Como las transiciones entre los orbitales p y s son excluidas por simetría, en principio, los siguientes tipos permanecen siendo: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$.

Los rangos de absorción de las transiciones mencionadas se describen en la figura 11.

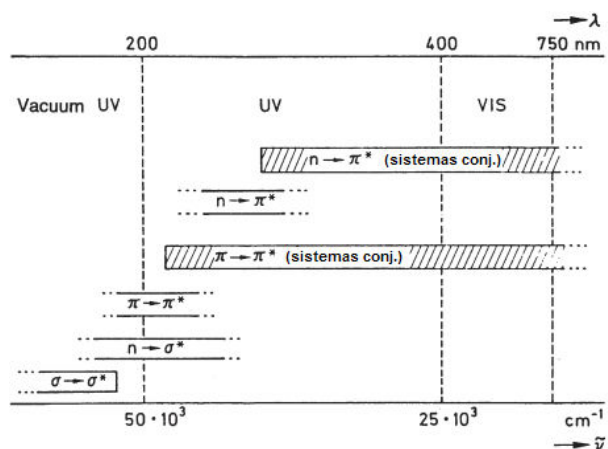


Fig. 11 Rangos de absorción para diferentes transiciones electrónicas.

3.3.1.2 Transiciones electrónicas $d \rightarrow d$

Este tipo de transiciones electrónicas son típicas de componentes de metales de transición concernientes a la excitación (o para los f de elementos de tierras raras) de los electrones d, especialmente en la presencia de un campo ligando o cristalino. En el caso de los metales de transición el campo ligando remueve parcialmente la degeneración de los orbitales d haciendo posible las transiciones $d \rightarrow d$.

3.3.1.3 Transiciones de transferencia de carga (TC)

Las transiciones de transferencia de carga se dan en sistema formados por dos componentes, un donador de electrones (D) y un aceptor (A), correctamente asignados como complejos de donador-aceptor. La fuerza de enlazamiento entre las dos especies se extendidas desde la fuerza del enlace, para el otro extremo, el contacto transitorio de complejos de TC existe solo durante la duración de las colisiones entre los donadores y aceptores. Esto sugiere los complejos donador-aceptor son formados de acuerdo a:



Donde DA y D^+A^- las diferentes estructuras de resonancia, la interacción de la cual es responsable por la estabilización de la energía de resonancia del complejo.

El estado excitado es, por tanto, el resultado de un proceso de oxidación-reducción interno.

3.3.2 Reflectancia difusa (DRS) [26]

La reflectancia difusa se basa en la proyección enfocada del haz del espectrómetro dentro de la muestra donde es reflejada, dispersada y transmitida por el material. La parte posterior se refleja, dispersa la luz de forma difusa (alguna de la cual es absorbida por la muestra) es entonces recolectada por un accesorio y dirigida a un detector óptico (Fig. 12).

Solo la parte del haz que es dispersado dentro de la muestra y regresado a la superficie se considera reflexión difusa.

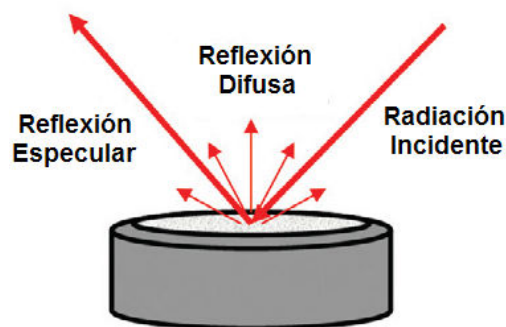


Fig. 12 Esquema de la interacción del haz incidente con la muestra.

Tamaño de partícula. Reduciendo el tamaño de partícula de la muestra se reduce la contribución de la reflexión desde la superficie. Las partículas pequeñas mejoran la calidad del espectro (se estrecha el ancho de banda y mejora la intensidad relativa). El tamaño de partícula recomendable de la muestra/matriz es de 50 micrómetros o menos (comparable con la consistencia de un fino grano de harina).

Índice Refractivo. Este efecto resulta en contribuciones especulares de reflectancia (espectros de muestras altamente reflectantes serán más distorsionados por el componente de la reflectancia especular). Este efecto puede ser significativamente reducido por la dilución de la muestra.

Homogeneidad. Las muestras preparadas para mediciones de reflectancia difusa deben ser uniformemente bien mezcladas. Muestras no homogéneas les faltará reproductividad y serán difíciles de cuantificar.

Empaquetado. La profundidad de la muestra requerida es gobernada por la cantidad de muestra dispersa. La profundidad mínima necesaria es alrededor de 1.5 mm. La muestra debe estar suelta pero de manera que llene la copa para maximizar la penetración del haz y minimizar las distorsiones del espectro.

3.4 TPR [27]

Los métodos de reacción a Temperatura Programada forman una clase de técnicas en la cual una reacción química es monitoreada mientras la temperatura aumenta linealmente con el tiempo.

El reactor, cargado con el catalizador es controlado por un procesador, el cual calienta el reactor a una velocidad de típicamente 0.1 a 20 °C/min. Un detector de conductividad térmica mide el contenido de hidrógeno de la mezcla de gas antes y después de la reacción (Fig. 13). Para TPR, una mezcla de 5% de H₂ en Ar es usada típicamente para optimizar la diferencia de conductividad térmica entre el reactante y el gas alimentado. Con este tipo de aparatos, un espectro de TPR (TPO) es un gráfico del consumo de hidrógeno (oxígeno) de un catalizador como una función de la temperatura.

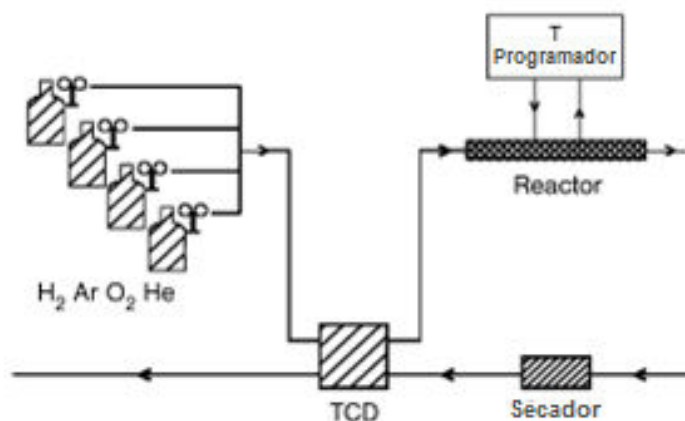


Fig. 13 Esquema de las partes esenciales de un reactor para la elaboración de pruebas de TPR.

3.4.1 Mecanismos de reducción

Las reacciones de reducción de los óxidos de metales por H₂ inician con la adsorción disociativa de H₂, lo cual es un proceso mucho más complicado sobre óxidos que sobre metales.

Dependiendo de lo rápido o lento de la difusión disociativa es con respecto a las subsecuentes reacciones de reducción que comprende; la difusión de hidrógeno

atómico dentro de la red, la reacción con el oxígeno y la eliminación de las especies hidroxilo formadas.

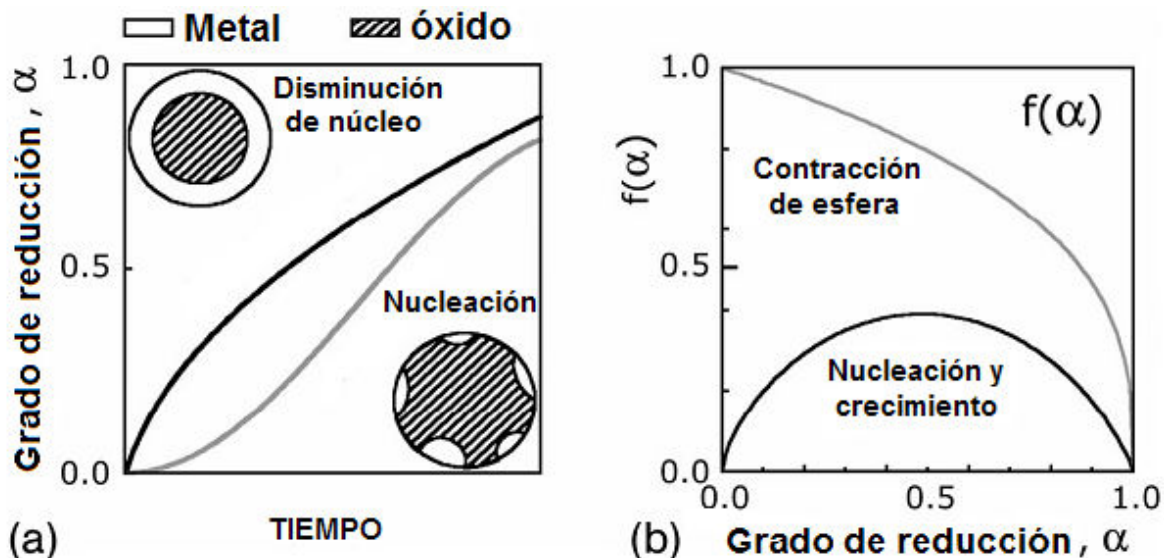


Fig. 14 (a) Los modelos de reducción. En el modelo de reducción del núcleo o de contracción de la esfera, la velocidad de reducción inicialmente es rápida y disminuye progresivamente debido a las limitaciones de difusión. El modelo de nucleación aplica cuando la reacción inicial del óxido con los hidrógenos moleculares es difícil. Una vez que los núcleos del metal están disponibles para la disociación del hidrógeno, la reducción procede a más altas velocidades hasta que el sistema entra al régimen de la reducción del núcleo. b) La velocidad de reducción depende de la concentración de la muestra no reducida ($1-\alpha$) con $f(\alpha)$.

Si el paso de inicio – la activación de H_2 – es rápido (como quizás en el caso sobre óxidos de metales nobles o superficies de oxido altamente defectuosas), el modelo de reducción de núcleo o de contracción de esfera se aplica (Fig 14) La esencia de este modelo es que los núcleos de átomos de metales reducidos se forman rápidamente sobre toda la superficie de la partícula y se convierten en una capa de metal reducido. A una mayor reducción se ve limitada por el transporte del oxígeno de la red hacia afuera de la partícula. Inicialmente, el grado de reducción aumenta rápidamente, pero entonces disminuye a medida que la capa de metal crece.

El modelo de nucleación representa el otro extremo. Aquí, la disociación del hidrógeno es el paso lento. Una vez que un núcleo de un metal reducido existe, este actúa como un catalizador para promover la reducción, como esto provee un sitio donde el H₂ es disociado. El hidrógeno atómico se difunde a sitios adyacentes sobre la superficie o dentro de la red y reduce el óxido. Como resultado, el núcleo crece en tres dimensiones hasta que toda la superficie es reducida, después de que una mayor reducción se lleva a cabo, como en el modelo de reducción de núcleo. El grado de reducción muestra un periodo de adaptación, entonces aumenta rápidamente y disminuye de nuevo cuando la reducción entra al régimen de reducción de núcleo.

3.4.2 Condiciones experimentales en experimentos de TPR

Las condiciones experimentales en las cuales se lleva a cabo la prueba de TPR afecta el termograma arrojado por el equipo.

Se ha reportado de un parámetro P, el cual debe mantenerse en ciertos valores para mantener una buena resolución de los termogramas. Este factor se define de la siguiente manera:

$$P = \frac{\beta S_0}{F C_0}$$

Dónde:

S₀ = cantidad inicial de especies reducibles (Esta cantidad se encuentra estrechamente relacionada con la cantidad de muestra sometida a una prueba de TPR) en μmol .

F = Velocidad de flujo del hidrógeno inyectado al reactor en $\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$.

C₀ = Concentración de hidrógeno en la alimentación de entrada al reactor en $\frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3}$.

β = Rampa de calentamiento en $\frac{\text{K}}{\text{min}}$.

El valor de este parámetro P debe mantenerse lo más bajo posible, dentro de los límites de la sensibilidad experimental, y en todo caso a valores inferiores a 20 K [28].

CAPÍTULO IV

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Preparación de las muestras intercambiadas

Las muestras estudiadas fueron suministradas por Zeolyst Internacional, las cuales fueron sometidas a un proceso de intercambio iónico utilizando soluciones acuosas a 0.1 N de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y/o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Las características de las mismas se exponen en la tabla 1.

Tabla 1 Características de las mordenitas utilizadas en el estudio según el proveedor.

Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Catión de compensación	Na_2O (% en peso)	Área superficial (m^2/g)
13	Na^+	6.5	425
20	NH_4^+	0.08	500
90	H_3O^+	0.05	500

La preparación de las muestras intercambiadas se llevó a cabo mediante la técnica de intercambio iónico con disoluciones acuosas, de la manera siguiente (ver figura 15): las mordenitas fueron tratadas con las disoluciones acuosas de CuSO_4 y/o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, a temperaturas de ~ 20 °C, 60 °C y 90 °C bajo agitación continua, durante 24 horas. Al término de este tiempo se separó la fase sólida mediante una filtración al vacío. Esta fase sólida fue sometida a lavados continuos con agua desionizada para la eliminación de residuos de las sales. Para asegurar esta eliminación se realizaron pruebas analíticas para detectar cationes remanentes no intercambiados en las disoluciones de lavado, usando una disolución de NaOH. Posteriormente el sólido es secado en un horno a 110 °C

durante 2 horas. Una vez enfriado, fue descompactado mediante un ligero molido mecánico; finalmente fue almacenado en recipientes y etiquetado para su identificación.

Se prepararon mordenitas intercambiadas con sistemas catiónicos bimetalicos Cu:Ni y con sistemas catiónicos monometálicos de cobre y de níquel, para las tres relaciones Si/Al. Se obtuvieron un total de 27 sistemas bimetalicos Cu-Ni/Mordenitas y 18 sistemas monometálicos.

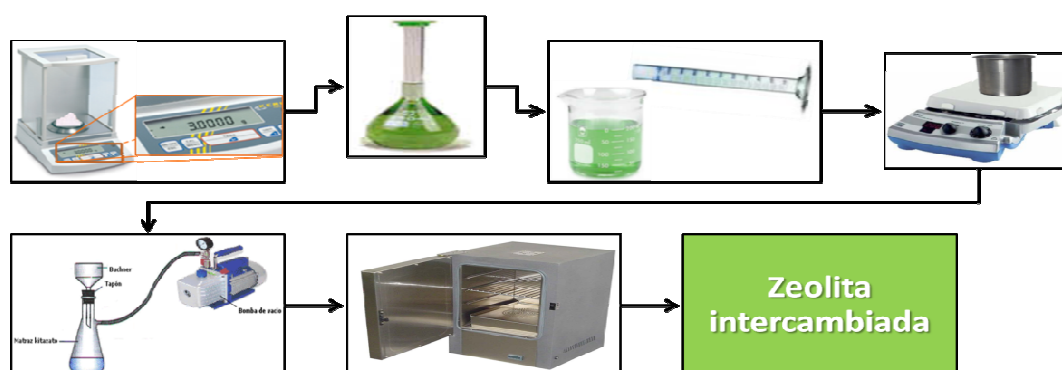


Fig. 15 Esquema de la preparación de los catalizadores.

4.2 Caracterización

La caracterización de las muestras fue obtenida mediante el empleo de varias técnicas. Dentro de las características estudiadas se encuentran las propiedades estructurales, electrónicas y superficiales.

4.2.1 Estructura Cristalina

El método de Difracción de Rayos X (DRX) es el ideal para caracterizar e identificar las fases de muestras sólidas de estructura cristalina. El diagrama de difracción (difractograma) de una sustancia es característico de la disposición u ordenamiento de los átomos que la componen. La señal de difracción emitida por un sólido cristalino es una huella de su estructura. Comparando los difractogramas experimentales con los patrones de difracción registrados en una base de datos

(JCPDS-ICCD, 2009) se puede llevar a cabo la identificación de las fases cristalinas existentes en la muestra.

Para este trabajo, los difractogramas de las muestras en estudio fueron obtenidos en un Difractómetro de Rayos X, Philips modelo X'Pert, con tubo de rayos X fijo. El portamuestras y el detector están en movimiento. Las condiciones de operación que se utilizaron fueron: una radiación Cu-Ka con una longitud de onda 1.54 nm, un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA; una velocidad de paso de 0.02 2 θ /min en el eje de las abscisas, en un intervalo de análisis de 5 $^{\circ}$ a 60 $^{\circ}$.

4.2.2 Microanálisis de EDS

La determinación de la composición elemental de zeolitas es de importancia en muchos aspectos de la síntesis, caracterización y aplicación de estos materiales. Esta información se usa para verificar las formulaciones de la síntesis, la relación Si/Al, la concentración de catión(es), el porcentaje de intercambio del ión, y la presencia de impurezas. En este trabajo de investigación se identificaron los elementos presentes en cada una de las muestras mediante un análisis EDS (Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X). El equipo que se utilizó para realizar este análisis fueron dos Microscopios Electrónicos de Barrido marca Jeol uno de modelo JSM-5300 y el otro JEOL JSM-35c, el primero, integrado con un analizador de energía por dispersión de electrones ThermoFisher, modelo SuperDry II con ventana para la detección de elementos ligeros.

La corriente utilizada fue de 25 kV del haz de electrones, utilizando un filamento de tungsteno. La presión de operación del equipo fue de 1×10^{-5} Torr. Cada una de las muestras se adhirió a una cinta de grafito previamente colocada en un portamuestras.

4.2.3 Estado electrónico por UV-Vis

En este trabajo se detectó la presencia de cationes y su estado de oxidación de cada una de las muestras con la técnica ultravioleta Visible (UV-Vis) de reflectancia difusa a través de espectros de absorbancia. Los espectros de

absorción se obtuvieron con un espectrofotómetro Varian Cary 300, dotado con una esfera de integración. Los espectros fueron recolectados a temperatura ambiente usando teflón (HALON) como referencia y graficados en términos de absorbancia. Los espectros obtenidos fueron restados para realizar un mejor análisis de las especies presentes.

En la figura 16 se ilustra el equipo utilizado.



Fig. 16 Imagen del equipo utilizado para la recolección de espectros de UV-Vis.

Una vez recolectados los espectros, se les aplicó una resta de aquellos con contenido de metal menos las muestras sin metal, esto con el fin de realizar un mejor análisis de las especies detectadas.

4.2.4 Microscopía electrónica de Transmisión

Para la obtención de imágenes de la topografía y morfología de las muestras se introdujeron pequeñas cantidades de las muestras, previamente dispersadas en alcohol isopropílico, para posteriormente ser colocadas en una rejilla de cobre e introducida en un microscopio electrónico de barrido JEOL 2010 dotado con un filamento de LaB_6 , haciéndoles incidir un haz de electrones, mismos que interactuaron con la muestra proporcionando una imagen (micrografía) que fue digitalizada para su análisis.

4.2.5 Reducción a temperatura programada

El análisis de TPR se llevó a cabo en un ChemBET Pulsar TPR/TPD (Fig. 17) dotado con un detector de conductividad térmica para el análisis de la alimentación y de los productos de reacción. Se les realizó un pretratamiento a las muestras en presencia de aire atmosférico, con una rampa de calentamiento de 20 °C/min desde temperatura ambiente hasta 550 °C, posteriormente se enfrió la muestra hasta temperatura ambiente y se purgó con un flujo de He, para después someterla a un flujo de N₂ manteniendo una temperatura de 200 °C durante 2 hrs.

Para el análisis se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 850 °C. La composición de la mezcla reductora fue de 4% de H₂ en N₂ con un flujo total de 25 mL/min (a Temperatura y Presión Estándar). La masa de catalizador utilizada fue de 150 mg.

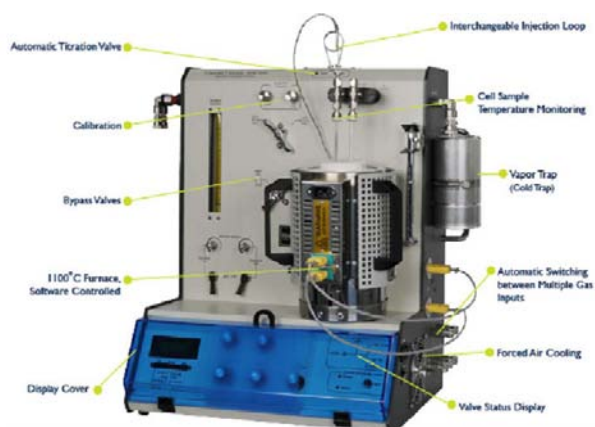


Fig. 17 Controles y accesorios del ChemBET pulsar TPR/TPD utilizado para el análisis.

4.2.6 Actividad Catalítica

Se midió la eficiencia de los sistemas bimetálicos en la reacción de oxidación de monóxido de carbono. El equipo utilizado consistió de un reactor de vidrio en forma de U con un volumen interno de 1 ml, un horno, y un termopar para la medición de la temperatura dentro del reactor. La salida de gases del reactor se conectó a un cromatógrafo de gases con detector TCD (SRI 8610C con dos columnas empacadas con silica gel y zeolita) para el análisis de la alimentación

(O₂, CO y C₃H₆) y de los productos de reacción (CO₂) utilizando He como gas de arrastre.

Para llevar a cabo el análisis de la actividad de los catalizadores, se colocaron aproximadamente 0.1 g de muestra y se sometieron a un pretratamiento térmico a 500 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C/min en una atmósfera de O₂/N₂.

La actividad se determinó desde la temperatura ambiente hasta los 550 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C por minuto con un flujo de alimentación de 32 mL/s de O₂/N₂, 8.47 mL/s de C₃H₆/CO y 80.3 mL/s de N₂ para diluir.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Análisis de difracción de rayos X

El análisis de DRX fue llevado a cabo para confirmar la estabilidad de las muestras durante los tratamientos aplicados.

Para todas las muestras solo fueron observados los picos hkl asignados a la estructura de la mordenita. Consecuentemente, la ausencia de los picos hkl asociados a un catión sugiere que estos se encuentran distribuidos de manera aleatoria en la zeolita.

No se observaron cambios en la estructura ni en la cristalinidad de las muestras una vez llevado a cabo el proceso de intercambio iónico. De lo anterior, uno puede concluir que no tuvo lugar ninguna reacción entre el ión de intercambio y la estructura de la zeolita durante el intercambio, confirmando que solo se llevó a cabo el proceso de compensación de carga ($\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Na}$, $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{NH}_4^+$, $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$), propio del intercambio.

Como un ejemplo, la Fig. 18 muestra los patrones de difracción de NaMor13 y NiNaMor13T60.

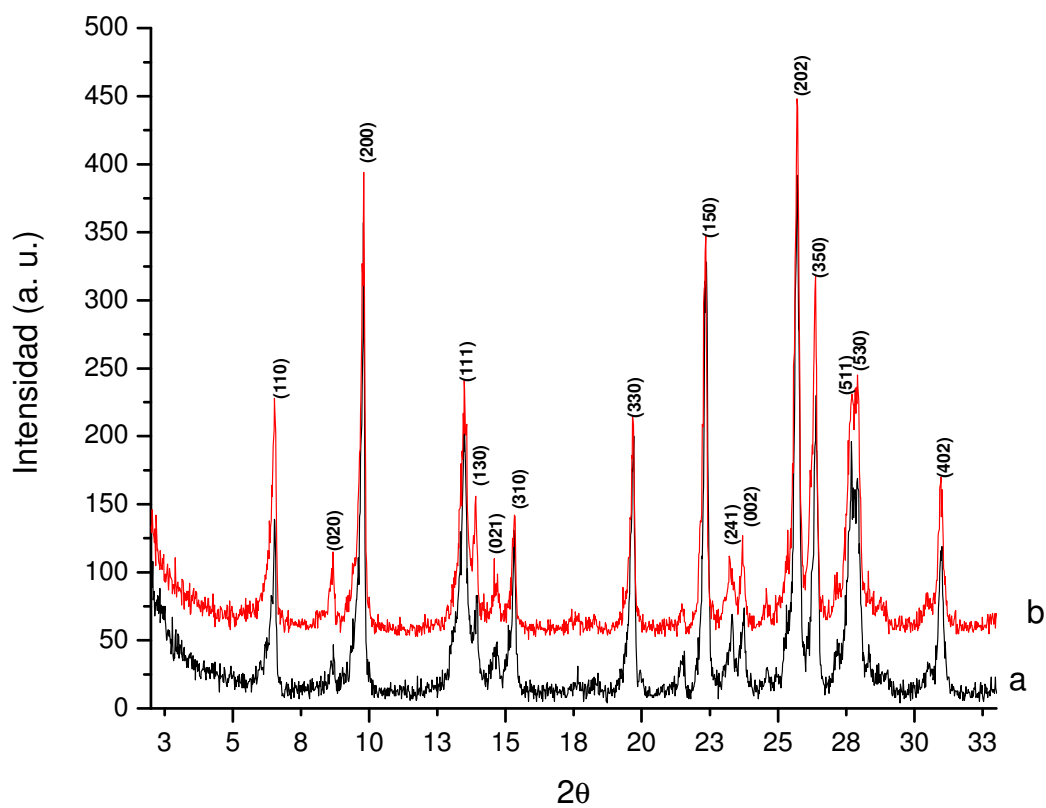


Fig. 18 Patrones de difracción de NaMor13; (a) antes y (b) después del intercambio iónico a 60 °C.

5.2 Microanálisis de EDS

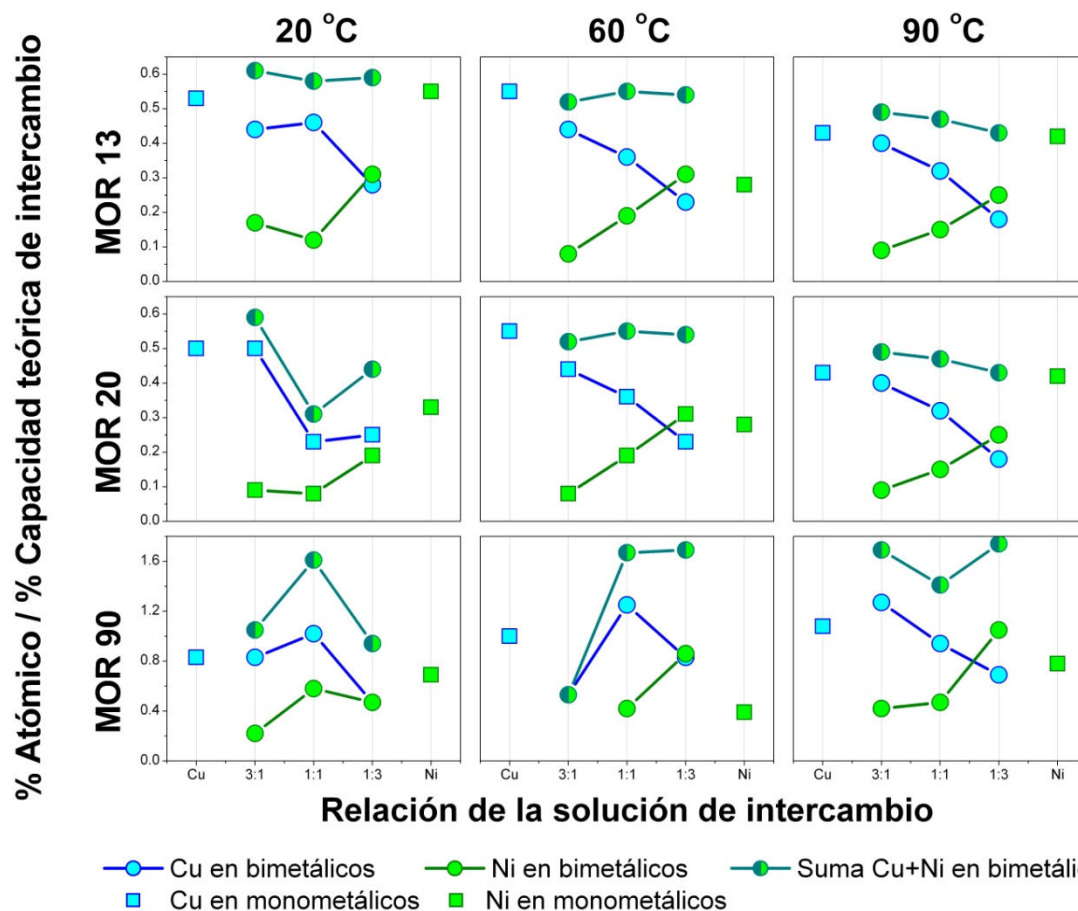


Fig. 19 Gráficos de la fracción de intercambio de los metales (Cu y/o Ni) de las mordenitas tratadas a diferentes temperaturas y con diferentes relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ contra la relación (Cu:Ni) de las soluciones de intercambio usadas.

5.2.1 Mordenita 13

5.2.1.1 Monometálicos

En el caso de las muestras intercambiadas con Cu y Ni de manera independiente, sobresalen dos observaciones:

- I. una dependencia de la cantidad de metal intercambiado con la temperatura de intercambio, mostrando que a menor temperatura existe un intercambio de magnitudes muy semejantes para ambos metales (Fig.19).

- II. al incrementar la temperatura la preferencia hacia el intercambio de Cu fue más marcada o manteniéndose el grado del intercambio de este metal.

Para la primera observación, se sabe que estos metales son de fácil hidratación en solución acuosa, esta característica aunada a una baja temperatura de intercambio promueve aun más la hidratación de las especies presentes. De esta manera es posible que la presencia de las moléculas de agua facilite la movilidad de estos iones, promoviendo su intercambio.

J.M. Douillard y col [29] estudiaron la absorción de agua en Na-mordenita usando mediciones de la relajación dieléctrica, obteniendo que al disminuir la energía de captura del catión, seguido del aumento en la cantidad de moléculas de agua en la superficie, es decir que el agua favorece la extracción de cationes de sus sitios, proporcionando movimiento dentro de la estructura del sólido. Esto quiere decir que los cationes se desplazan más fácilmente dentro de grupos de moléculas de agua que en el vacío.

El mayor intercambio de Ni logrado sobre las muestras intercambiadas con cobre, puede deberse a la diferencia entre las propiedades intrínsecas de los cationes involucrados en el intercambio. M. M. Mohamed [30], observaron una preferencia del Ni a ser localizado en los sitios internos de $-\text{Si-OH-Al}-$ enlazados de manera $-\text{Si-ONi-Al}-$, mientras que el cobre no pudo eliminar efectivamente tales sitios, especialmente los ácidos, lo cual podría ser asociado a un pequeño diámetro del complejo $\text{Ni-H}_2\text{O}$ comparado con el cobre en el inicio del intercambio dando como resultado una locación preferencial del Ni^{2+} en este tipo de sitios, lo cual, aunado a la característica de movilidad proporcionada por las moléculas de agua, explicaría lo ocurrido con estas muestras.

En el caso de la segunda observación, de temperatura durante el intercambio provoca un aumento en la movilidad de los cationes, promoviendo la migración de los cationes a sitios de difícil acceso.

Una parcial deshidratación de los cationes conlleva a un aumento de la interacción con la estructura de la zeolita (específicamente con los oxígenos estructurales) [31],

provocando la disminución de la accesibilidad de los canales por formación de clusters.

5.2.1.2 Bimetálicos

El comportamiento de las muestras tratadas con la mezcla de soluciones de los metales a diferentes proporciones, mostró un comportamiento fuertemente relacionado con la temperatura de intercambio, pero más aún con la relación de Cu:Ni de las soluciones usadas en el intercambio.

Para la muestra intercambiada a 20 °C se muestra una evidente preferencia al intercambio del Cu sobre Ni al utilizar una solución de intercambio con relación 1:1 Cu:Ni (Fig.19). Esto puede deberse a la disponibilidad de los sitios y la facilidad de ocupación de los mismos, ya que es bien sabido que los iones Cu^{2+} y Ni^{2+} tienen preferencia por algunos sitios de la estructura. De esto último, en varios trabajos se muestra que los sitios en los cuales el cobre y el níquel son encontrados en la estructura de la mordenita son los mismos; el sitio ubicado en los bolsillos de anillos de 8; el segundo sitio es aquel localizado en los anillos de 6 en los canales de 12 anillos; mientras que el último está ubicado en los anillos circulares de 8 [31]; lo que nos sugiere que esta preferencia podría ser resultado de la diferencia del radio iónico de los cationes de intercambio, 0.69 Å para el Cu^{2+} y 0.72 Å del Ni [32], siendo el menor el de los iones de Cu^{2+} por lo que genera menor distorsión o estrés de la estructura que la ocupación de iones Ni^{2+} . También se observa el aumento en el intercambio total al integrar las dos soluciones a diferentes relaciones, esto nos puede sugerir que un catión promueve la ocupación de sitios de más difícil acceso para la otra especie de catión.

Al aumentar la temperatura de intercambio se observa una dependencia directa en el comportamiento del Cu y Ni intercambiado, aumentando la cantidad de metal, Cu o Ni intercambiado, al aumentar su contenido en la solución de intercambio. Este comportamiento fue observado tanto en las muestras intercambiadas a 60 °C como a 90 °C.

Para el total de intercambio se muestra una disminución de la cantidad de metal, conforme aumenta la temperatura durante el proceso, lo que puede ser consecuencia de la generación de clusters provocando el bloqueo parcial de las cavidades y canales, disminuyendo así, la accesibilidad de los sitios y la movilidad de los cationes, como ya se ha discutido anteriormente en el caso del intercambio llevado a cabo con soluciones monometálicas. (ver discusión de monometálicas sección 5.2.1.1). Lo anterior se intensifica al aumentar la cantidad de níquel en la solución utilizada durante el intercambio, lo que sugiere que los cluster de Ni pueden ser propensos a bloqueo de los canales. De esto último, se ha observado [33] que la interacción de los iones Ni^{2+} con la zeolita durante el intercambio y la interacción de los iones Cu^{2+} con los grupos OH de la superficie de la estructura se dan de diferente manera; mientras que las interacciones del Ni^{2+} forman enlaces con los grupos OH, los iones Cu^{2+} pueden interactuar más fuertemente rompiendo ese enlace y generando un enlace con el oxígeno de la zeolita, favoreciendo la generación de clusters mas pequeños.

5.2.2 Mordenita 20

5.2.2.1 Monometálicos

En el caso de las muestras intercambiadas con soluciones separadas de Cu y Ni, Se observó un mayor intercambio de Cu que de Ni, independientemente de la temperatura de intercambio.

En el caso de las muestras tratadas con la solución de Ni, se muestra un aumento en el intercambio de las muestras procesadas de 20 °C a 60 °C y posteriormente disminuye a 90 °C, lo que nos sugiere que las especies de Ni necesitan cierta deshidratación y suministro de energía cinética, por medio de calor para promover el aumento en el intercambio de Ni y que a altas temperaturas de intercambio posiblemente aumenta su deshidratación e interactúa con mayor fuerza con la estructura de la zeolita, pudiendo formar clusters, provocando así un bloqueo de los canales de la mordenita complicando el intercambio de más especies.

5.2.2.2 Bimetálicos

Al ser intercambiadas con soluciones con diferente relación Cu:Ni, el intercambio total de Cu+Ni disminuye al aumentar la temperatura de intercambio.

A una temperatura de intercambio de 20 °C se observó que al aumentar la relación de níquel sobre la del cobre de la solución usada, el intercambio de cobre disminuye abruptamente de 3:1 a 1:1 de Cu:Ni, mientras que el níquel mantiene la cantidad de intercambio, esto sugiere que el Ni ocupa ciertos sitios de intercambio, los cuales al aumentar la cantidad de Ni en la solución, este los ocupa antes que el cobre, por lo que disminuye la cantidad de sitios disponibles para el cobre, provocando una disminución del intercambio de Cu.

Al aumentar la temperatura de intercambio se muestra un comportamiento de la cantidad de metal intercambiado directamente relacionado con las proporciones de metal en las soluciones utilizadas durante este proceso, observándose que a mayor cantidad de metal en la solución (Cu o Ni), mayor es la cantidad de este metal intercambiado. Lo anterior nos dice que al darse una parcial deshidratación de las especies provoca una competencia más cerrada de los cationes intercambiados a 90 °C, mientras que a 60 °C se observa una competencia preferencial hacia el cobre, esto fue más marcada al ser intercambiada con una solución de 1:1 de Cu:Ni.

5.2.3 Mordenita 90

5.2.3.1 Monometálicos

Para las muestras intercambiadas se presentó un aumento en el intercambio de Cu sobre Ni para todas las temperaturas de intercambio a 60 °C.

5.2.3.2 Bimetálicos

En el caso del intercambio total, es decir la suma de Cu mas Ni intercambiado al utilizar diferentes relaciones de metales en la solución de intercambio, se observó a 20 y 90 °C un intercambio mayor de todas las muestras de R. M. de 13 y 20, mientras que en el caso de las intercambiadas a 60 °C, Para CuNiMor13T60 3:1

se observó un intercambio similar a las de R. M. de 13. Lo anterior puede deberse a una menor cantidad de sitios disponibles de intercambio, los cuales son saturados con mayor facilidad por las especies y hace más fácil ocupar una mayor cantidad relativa de los sitios disponibles en la zeolita. De lo anterior se sabe que la cantidad de aluminio contenido en la zeolita se encuentra directamente relacionado a la cantidad de sitios disponibles, y en este tipo de muestras la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es elevada por lo que la cantidad de aluminio es menor, consecuentemente existe menor cantidad de sitios disponibles para el intercambio. A baja temperatura de intercambio al aumentar la cantidad de metal en la solución usada para el intercambio aumenta la cantidad de metal intercambiado, con excepción de la muestra intercambiada a 20 °C y con una solución de 1:3 de Cu:Ni, en la cual el intercambio fue similar al presentado en la muestra con R. M. de 13, lo que nos dice que al aumentar a cierta cantidad, el ión Ni^{2+} deja de promover el intercambio de Cu y comienza a competir.

A una temperatura de 90 °C de intercambio, se observa que tanto el cobre, promueve al níquel, como el níquel promueve el intercambio de cobre, esto a relaciones pequeñas del metal precursor en la solución usada durante el intercambio.

Todo esto último, se puede deber a que los cationes de cobre y níquel hidratados se promueven a bajas temperaturas por su movilidad y diferencia de tamaño, mientras que a altas temperaturas de intercambio, se requieren de menor cantidad del metal precursor para obtener un mayor intercambio del metal.

En general se observó una disminución de la cantidad de intercambio en las muestras tratadas con las soluciones bimetálicas conforme aumentó la temperatura, solo para el caso de la zeolita con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 90 intercambiada a 90 °C se observó un comportamiento diferente al mencionado, encontrando un mayor intercambio, incluso sobrepasando el intercambio teórico calculado. Lo anterior puede deberse a la formación de óxidos o especies de Cu^+ , lo cuales se intercambiarían de la manera; $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ además de $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow 2\text{H}^+$,

provocando una elevación en la relación de cantidad de metal sobre la capacidad teórica de intercambio (ver Fig. 19).

La disminución del intercambio en las muestras tratadas con soluciones bimetálicas puede ser debido a un aumento en la interacción de las especies intercambiadas con la estructura y con los cationes intercambiables presentes en la zeolita.

Hubo una disminución en el intercambio de ambos metales al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, para todos los casos (ver tabla 2), lo que se le puede atribuir a la disminución de sitios de intercambio disponibles al aumentar la relación molar.

También se observó que en las soluciones bimetálicas usadas al intercambiar con soluciones donde uno de los metales está en menores proporciones que el otro, se notó una promoción al intercambio del metal presente en mayor proporción, mientras que al usar las soluciones de iguales proporciones de metal (1:1 Cu:Ni) se observa una competencia más activa entre los metales, en lo cual pudimos observar que la preferencia a los cationes de Cu y Ni por los cationes diferentes intercambiables (Na^+ , NH_4^+ , H^+), en las zeolitas estudiadas.

Tabla 2 Porcentaje atómico contenido en las zeolitas de los metales (Cu y Ni) obtenido por el análisis de EDS una vez llevado a cabo el proceso de intercambio iónico.* **nd** refiere a las especies no detectadas por limitación del aparato detector.

		%ATOMICO					
		M13		M20		M90	
		Cu	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni
T 20	Cu	1.16	0	0.74	0	0.3	0
	3: 1	0.95	0.37	0.74	0.14	0.3	0.08
	1: 1	0.99	0.27	0.35	0.12	0.37	0.21
	1: 3	0.6	0.68	0.38	0.29	0.17	0.17
	Ni	0	1.2	0	0.49	0	0.25
T 60	Cu	1.2	0	0.71	0	0.36	0
	3: 1	0.96	0.18	0.44	0.09	0.19	nd
	1: 1	0.78	0.41	0.38	0.18	0.45	0.15
	1: 3	0.5	0.68	0.25	0.32	0.3	0.31
	Ni	0	0.6	0	0.29	0	0.14
T 90	Cu	0.94	0	-	-	0.39	0
	3: 1	0.86	0.19	0.32	0.06	0.46	0.15
	1: 1	0.69	0.32	0.25	0.22	0.34	0.17
	1: 3	0.39	0.54	0.26	0.3	0.25	0.38
	Ni	0	0.92	0	0.61	0	0.28

5.3 Estructura electrónica por DRS

5.3.1 Monometálicos

5.3.1.1 Intercambiados con Cu

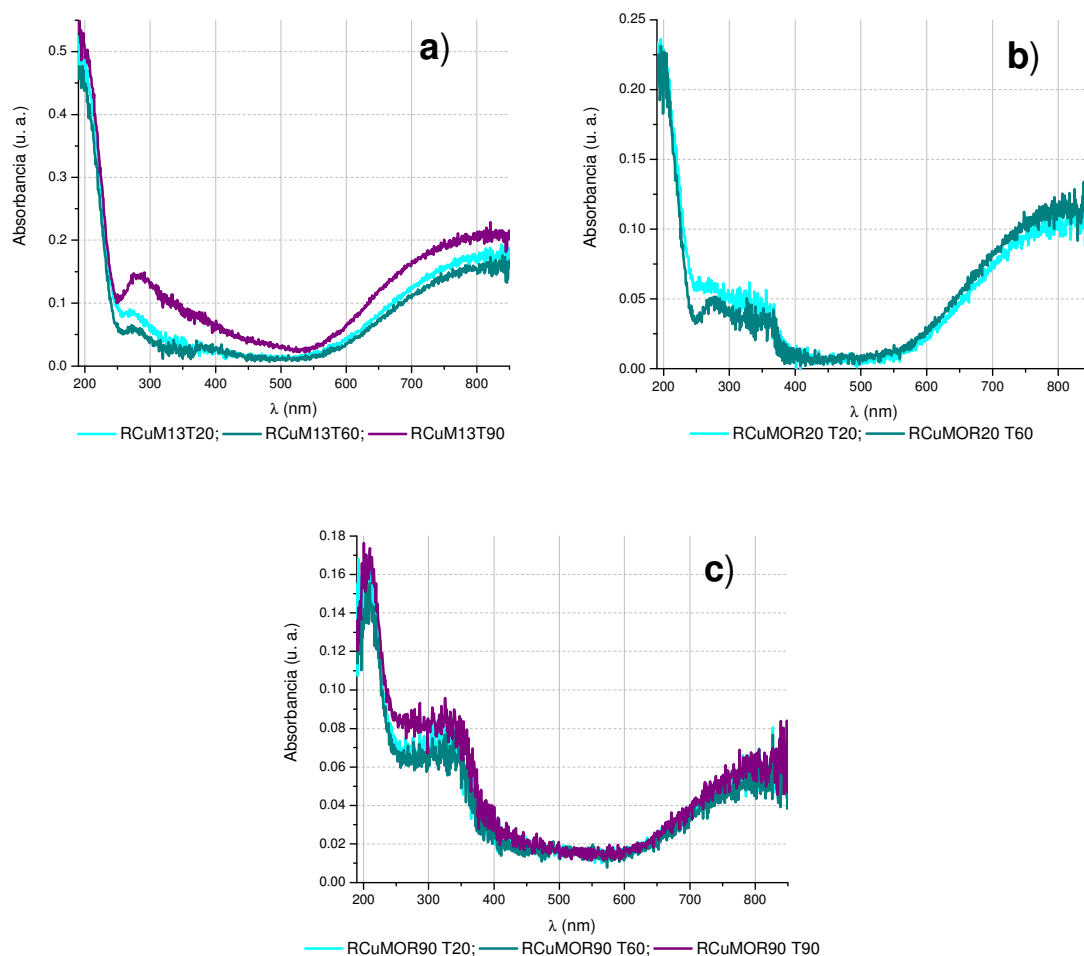


Fig. 20 Espectros de reflectancia difusa restados de las muestras tratadas con solución de CuSO_4 a diferentes temperaturas de intercambio a una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de: a) 13; b) 20 y c) 90.

5.3.1.1. 1 Mordenita 13

En las muestras con relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 13 se observaron bandas alrededor de los 271 nm para la intercambiada a 20 °C; 273 nm para la intercambiada

a 60 °C y de 283 nm para la intercambiada a 90 °C. Todas estas bandas anteriores se muestran en regiones asignadas a clusters de Cu (260-400 nm) [34-36].

Se distinguieron también bandas a 337, 349 y 387.6 nm para CuMor13T20; a 336 nm y 376 nm en los espectros de CuNaMor13T60 y a 374 nm para CuMor13T90. Las bandas observadas en la región de 320~370 nm asignadas a especies de complejos de óxidos de cobre de tipo O-Cu-O [34] los cuales pertenecen a las bandas de 337, 349 y 336 nm, anteriormente mencionadas; mientras que las bandas a 387 nm, 376 nm y 374 nm entrarían en la región de clusters que se reporta de 260 a 400 nm.

Todas las muestras de relación molar 13 mostraron absorbancia en la región de 210 nm y una banda a 577 nm débil para CuMor13T20 y CuMor13T60, mientras que para CuMor13T90 esta banda fue menos marcada pero con mayor absorbancia en la región de 580 nm. La banda de 210 nm se encuentra asociada a la presencia de especies de Cu^{2+} que interactúan fuertemente con los oxígenos de la zeolita [34, 35 y 37].

Se observó en los espectros una ausencia en la absorbancia en regiones de 411-545 nm para CuMor13T20; 444-550 nm para CuMor13T60 y a 500-545 nm para CuMor13T90. Así mismo, se vio en los espectros una absorbancia después de los 545nm; 550 nm y 545 nm que se extendió por el resto de la región visible, para las muestras intercambiadas a 20 °C, 60 °C y 90 °C, respectivamente.

La absorbancia en regiones mayores a 600 nm se asigna a especies de Cu^{2+} en simetría pseudooctahedral [34-36].

En estas muestras es posible distinguir una banda con gran absorbancia centrada alrededor de los 200 nm.

En las muestras de relación molar de 13 se observó que la banda de alrededor de 270 nm se recorre a más altas longitudes de onda al aumentar la temperatura de intercambio y que su absorbancia se aumentaba considerablemente en CuMor13T90 a 283 nm. Esto puede ser debido al aumento de la presencia de clusters y tamaños diferentes de los contenidos en las muestras intercambiadas a 20 y 60 °C. También se observó un aumento en la absorbancia en las regiones de

400 a 440 nm por lo que podría dar evidencia de la presencia de clusters de tipo Cu-O-Cu según lo reportado por autores [34], en la muestra intercambiada a 90 °C. Las muestras al someterse al intercambio a 60 °C se mostro una disminución en la banda centrada a 273 nm, lo que sugiere que a esta temperatura el enclustramiento es menor, es decir, no es promovido como en el caso de las muestras intercambiadas a 20 y 90 °C.

Para CuMor13T90 se observo una absorbancia ampliada desde 545 nm por todo el resto de la región visible con una banda no muy definida a 580 nm perteneciente al plasmón de Cu.

De esta absorbancia centrada en ~200 nm arrojada en los espectros de esta muestra y asociada a la banda en ~580 nm, puede decirse que existe, la presencia de pequeñas partículas de Cu reducidas, posiblemente localizadas en la superficie de la mordenita [35].

Para las muestras de CuMor13T20 y CuMor13T60 también se observan comportamientos similares que permite asegurar la presencia de estas especies en ellas.

Por lo anterior se puede concluir que las muestras intercambiadas a 90 °C existe mayor presencia de clusters de tamaños diferentes, posiblemente de tipo (Cu-O-Cu-O-Cu), así como una mayor cantidad de especies reducidas de Cu⁰.

5.3.1.1. 2 Mordenita 20

Los espectros de DRS de las muestras de RM de 20 intercambiadas a 20 °C mostraron unas bandas a ~330 nm asignadas a complejos de óxidos de Cu de forma O-Cu-O (320-370 nm) y absorbancia en regiones de 255 nm y 210 nm, así como desde 540 nm, extendiéndose por todo el resto del rango visible. La absorción en la región de 255 nm es asignada a iones aislados de Cu⁺ [34 y 37], mientras que la de 210 nm se asigna a especies de Cu²⁺ que interactúan con los oxígenos de la estructura de la zeolita [34, 35 y 37].

La absorbancia en las regiones de 540 nm y asociando una banda intensa que apareció alrededor de 200 nm, se puede sospechar y asignar este comportamiento a la presencia de especies reducidas de Cu^0 .

La muestra CuMor13T60 mostro absorción en la región de ~274 nm, 330 nm, 356 nm y 254, esta ultima difícil de distinguir. También se observaron bandas en 210 nm y una banda que se amplió desde los 520 nm por toda la región restante del visible.

La primer banda de 274 nm y 254 nm puede ser asignada a clusters de Cu [34-36], mientras que las de 330 nm y 356 nm complejos de tipo O-Cu-O, mientras que la banda a 254 nm puede asignarse a especies aisladas de Cu^+ .

También en esta muestra se observo una banda centrada a ~200 nm, asociando esta banda y la banda amplia desde 520 nm se puede concluir que existe la presencia de especies reducidas de cobre al igual que en CuMor13T20.

La banda de 210 nm y asignada a la TC de especies de Cu^{2+} con el oxígeno estructural de la zeolita, la cual se presenta al igual que en la muestra intercambiada a 20 °C.

De nuevo se observo que CuMor13T60 disminuye la absorbancia en regiones asignadas a los clusters, esta vez no muy marcado al descenso.

Otra observación importante es el aumento en la absorbancia en CuMor13T20 perteneciente a 255 nm, lo que sugiere que a esta RM de 20 es promovida la reducción de los iones Cu^{2+} - Cu^+ y los mantiene aislados a temperaturas de intercambio bajas.

Es importante recalcar que el ión de intercambio, en este caso NH_4^+ juega un papel importante en la estabilización de las especies presentes en la muestra y por lo tanto, es muy probable que se encuentre asociado a la formación o inhibición de las especies presentes en las muestras estudiadas.

5.3.1.1. 3 Mordenita 90

Los resultados del estudio del UV/Vis de las muestras con RM de 20 intercambiadas a 20 °C, mostraron bandas a 360 nm, 326 nm, 210 nm y una ampliada por toda la región del visible desde 600 nm.

Los resultados de UV/Vis de las muestras con R. M. de 20 mostraron unas bandas a 216 nm y una banda amplia extendida por toda la región del visible desde 600 nm. La primer banda de 210 nm es asignada a especies de Cu^{2+} que interactúan con los oxígenos de la zeolita mientras que la de $600 < \lambda$ se asigna a iones Cu^{2+} en simetría pseudooctaédrica.

Las muestras de esta relación molar intercambiadas a 20 °C mostraron, además de las bandas ya mencionadas, absorción a 360 nm y 326.5 nm, los cuales caen en la región de asignación de complejos de O-Cu-O [34]. CuMor90T60 arrojó en el espectro bandas en 303 nm y ~330 nm; la primera asignada a clusters de Cu y la segunda banda a complejos O-Cu-O.

La muestra CuMor90T90 mostró bandas a 306 nm y 325 nm, que al igual que en la muestra intercambiada a 60 °C son asignados a clusters de Cu y a complejos O-Cu-O, para cada una de las bandas respectivamente.

La absorbancia en CuMor20T20 y CuMor20T60 fue muy similar solo distinguiéndose una leve diferencia en la banda de 210 nm, siendo esta de menor absorbancia en la muestra intercambiada a 60 °C; lo que sugiere que en estas muestras es ligeramente menor la interacción de las especies con los oxígenos estructurales de la zeolita.

Para las muestras con RM de 13 y 20 se muestran las bandas a ~200 nm asociados a una banda amplia absorbiendo desde ~540 nm, mientras que para las muestras con RM de 90, la primera se recorre a 210 nm y la segunda inicia su absorbancia desde los 600 nm. De lo anterior se concluyó que en las muestras de R. M. 90 no existen bandas asignadas a especies reducidas de Cu (Cu^0), por lo que se puede decir que en estas muestras no se generó una reducción de especies de la especie de cobre a Cu^0 , mientras que a medida que disminuye la

relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de estas especies se muestran presentes aumentando de las muestras CuMor20 a CuMor13.

Se observó también que la banda de $600 < \lambda$ tiene una absorbancia menor en comparación a la absorbancia en regiones de 200-400 nm en la muestra de R. M. de 90, mientras que en las muestras de CuMor20 y CuMor13 esto es inverso, por lo que se puede decir que al aumentar la R. M. de las zeolitas estudiadas existe interacción mas fuerte entre la estructura y las especies presentes.

En todos los casos se encontraron evidencias de la ausencia de complejos de tipo O-Cu-O.

Se puede concluir con esto que la reductividad de las especies de Cu a Cu^0 se encuentra relacionada con la R. M. de las zeolitas estudiadas, notándose que al disminuir la R. M. se muestra un aumento en la cantidad de estas especies.

5.3.1.2 Intercambiados con Ni

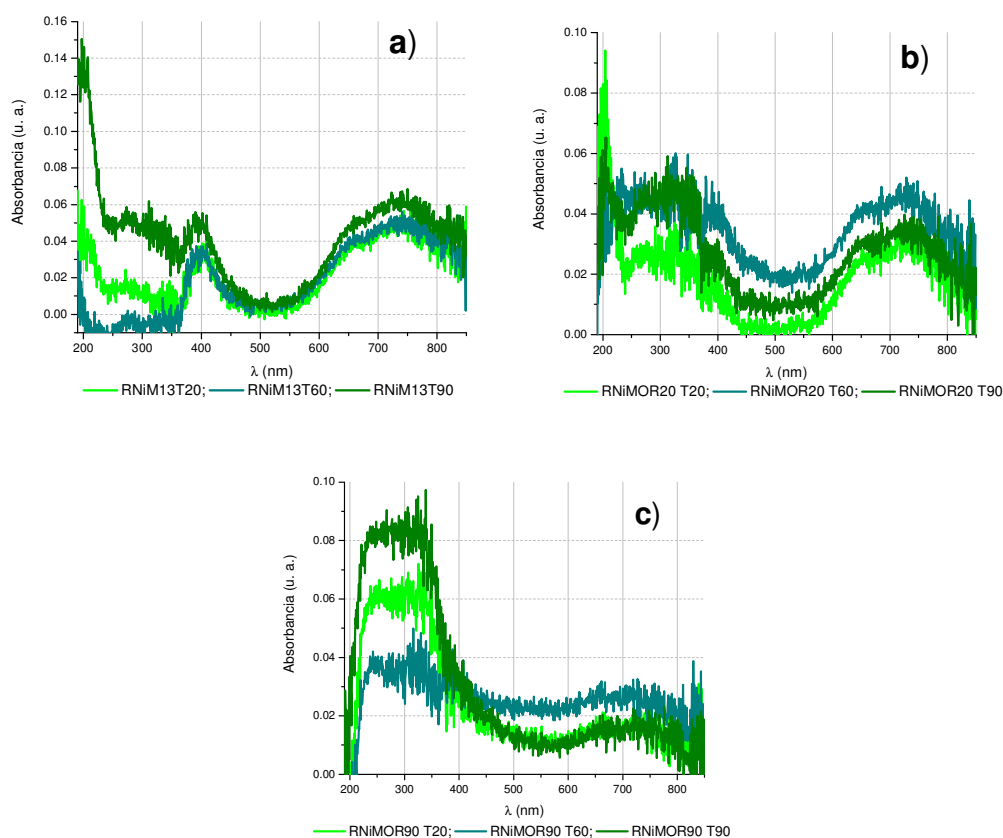


Fig. 21 Espectros de reflectancia difusa restados de las muestras tratadas con solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ a diferentes temperaturas de intercambio y a una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de: a) 13; b) 20 y c) 90.

Para todos los espectros de las muestras intercambiadas con la solución de nitrato de níquel a 60°C , se observó un espectro típico para $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, mostrando una banda alrededor de 390-400 nm y un doblete con unos máximos a ~ 650 y 720 nm. Estos pertenecen a una transición $A_{2g} \rightarrow T_{1g}$ de iones Ni^{2+} en coordinación octaédrica (Fig. 21) [36 y 38].

Todos los espectros con excepción de NiMor13T60, mostraron absorbancia en regiones de alta energía ($\lambda \sim 200$ a 350 nm), que puede ser debido a la deshidratación parcial de iones Ni^{2+} y su coordinación con el oxígeno de la zeolita, formando complejos electrón-donador-aceptor. De lo anterior, la transición electrónica de transferencia de carga de complejos puede ser observada en esta

región [38]. De lo anterior puede interpretarse que en NiMor13T60 se encuentran especies de Ni^{2+} libres, mientras que en las demás muestras existen especies que interactúan con la estructura de la zeolita.

Para el caso de las muestras con relación molar de 90, se observaron bandas mayormente definidas a ~ 250 nm pertenecientes a partículas de Ni^0 [39].

Se observó que en las muestras con relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 13 y 20 aumenta la absorbancia en regiones de 200-350 nm al aumentar la temperatura de intercambio, mientras que en las muestras con R. M. de 90, este comportamiento no es tan marcado, observándose que en NiMor90 T60 la absorbancia en esta región es menor que NiMor90 T20 y NiMor90 T90. De esto último, también se pudo observar en NiMor90 T60 con mayor claridad la banda en la región de 390-400 nm que en las otras muestras intercambiadas a 20 °C y 90 °C. Esto denota que a 60 °C se favorece la formación de especies con menor interacción con la red de la zeolita.

Se notó un aumento en la absorbancia en las regiones de transferencia de carga (20-350 nm) y una pérdida en la definición de la banda de 390-400 nm al aumenta la relación molar de las muestras; lo que nos sugiere que al aumentar la relación molar se aumenta la fuerza de interacción de las especies presentes con la zeolita.

5.3.2 Bimetálicos

5.3.2.1 Intercambiados con Cu:Ni

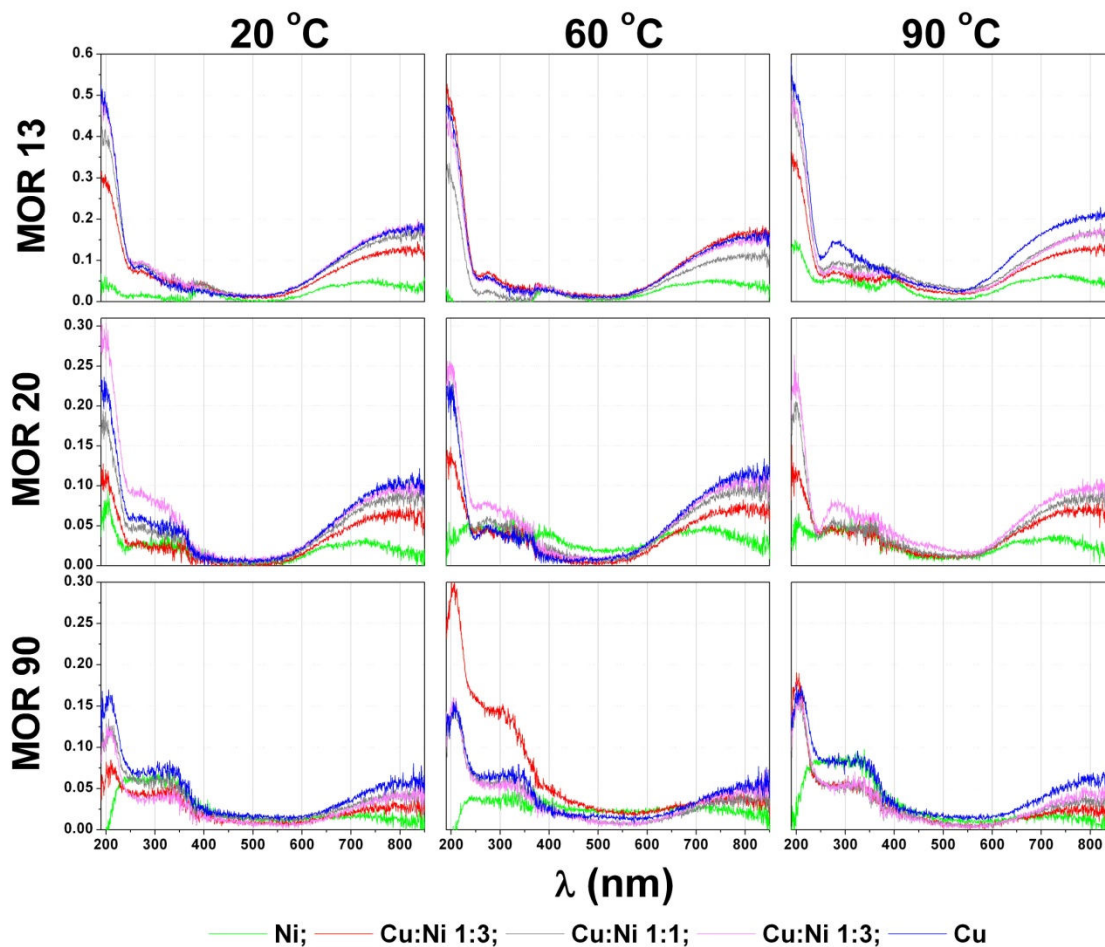


Fig. 22 Espectros de reflectancia difusa restados de las muestras tratadas con diferentes proporciones de soluciones Cu:Ni y temperaturas de intercambio.

5.3.2.1 .1 Mordenita 13

5.3.2.1 .1 .1 Intercambiada a 20 °C

A 272 nm, banda que se observa en los monometálicos de Cu y Ni intercambiados a 20°C se comienza a observar en los estudios de las muestras tratadas con la solución de 1:1 y 3:1 siendo más intensa y definida en la muestra de

CuNiMor13T20 1:1. Esta banda puede ser asociada a región de transferencia de carga de especies de Ni^{2+} o bien clusters de Cu.

Solo en la muestra CuNiMor13T20 3:1 definido y se muestra un doblete con máximos a ~ 272 nm y ~ 286 nm, bandas localizadas en la región asignada a clusters de Cu. Además se observa que al aumentar la relación Cu:Ni de la solución de intercambio se define un banda a ~ 338 nm, siendo más distinguida en CuNiMor13T20 1:1. Esta banda es relacionada a complejos O-Cu-O presentes en las muestras.

La banda de 390-400 nm disminuye su absorbancia al disminuir el contenido de Ni de la solución de intercambio. Esto puede ser explicado por la disminución en el contenido de Ni intercambiado al utilizar menos cantidad del mismo en la relación Cu:Ni de la solución utilizada para realizar las muestras.

Se muestra en todos los espectros de las muestras una banda amplia desde 550 nm extendida por todo el resto del rango visible, la cual se muestra con menor absorbancia en CuNiMor13T20 1:3 mientras que en CuNiMor13T20 1:1 y CuNiMor13T20 3:1 es similar su absorbancia.

Lo anterior puede explicarse por la cantidad cobre intercambiada fue menor en CuNiMor13T20 1:3, que en CuNiMor13T20 3:1 y 1:1 en los cuales fue similar la cantidad (ver resultados EDS), y la banda observada es asignada a iones Cu^{2+} en simetría pseudooctaedral, por lo que esto puede ser evidencia de que la mayor parte de las especies de Cu en la muestra se encuentran como este tipo de especies.

5.3.2.1 .1 .2 Intercambiada a 60 °C

Se observó para todas las muestras bimetálicas intercambiadas a 60°C absorbancia en la región de ~ 200 -250 nm; esta banda fue más intensa para CuNiMor13T60 1:3 seguido por CuNiMor13T60 3:1 y CuNiMor13T60 1:1.

Se presenta en los espectros una banda a ~ 274 nm que fue más intensa en la muestra tratada con una solución Cu:Ni de 1:3, seguida por 3:1 y menos intensa en la tratada con la relación de 1:1 de la solución. El comportamiento de esta

banda está relacionada a una interacción fuerte con la zeolita, por lo que se puede decir que en la muestra tratada con una solución de 1:3 de relación Cu:Ni existe una mayor interacción con el soporte.

Se mostró una banda bien definida centrada a 390-400 nm en la muestra CuNiMor13T60 1:1 con intensidad mayor que la presente en el mismo rango de absorción en CuNiMor13T60 3:1, mientras que en CuNiMor13T60 1:3 esta banda no es distinguida y en su lugar se denota una absorbancia creciente de ~450-375 nm logrando su máximo en esta última longitud de onda. De lo anterior, puede decirse que en la muestra intercambiada con una solución de relación Cu:Ni de 1:3 a 60 °C el cobre induce a las especies de Ni a interactuar más fuertemente con la zeolita, lo que podría conducir a la generación de óxidos mixtos de tipo Ni-O-Cu-O-Ni, los cuales, a su vez, podrían interactuar con los oxígenos de la zeolita.

En el espectro de CuNiMor13T60 1:1 se puede distinguir que la banda perteneciente a las especies de níquel hexahidratado, con una ausencia en absorbancia en regiones de ~310-360 nm, rango casi completo, asignado a complejos de O-Cu-O (320-370 nm), por lo que puede decirse que a esas condiciones (temperatura de intercambio de 60°C y una solución de 1:1 de Cu:Ni) no es favorecida la generación de este tipo de especies. También se puede comentar que como en las muestras monometálicas intercambiadas con Ni, parece promoverse las especies libres de Ni a estas condiciones con esta composición en la zeolita.

5.3.2.1.1.3 Intercambiada a 90 °C

Los espectros tratados con soluciones de diferente relación Cu:Ni, de R. M. de 13 e intercambiadas a 90°C, mostraron cuatro bandas; la primera centrada en ~200 nm y extendida hasta ~240nm; la segunda banda amplia y centrada a ~285 nm; y una tercera localizada a ~375 nm en CuNiMor13T90 3:1 y CuNiMor13T90 1:1; la cuarta y última es una banda amplia, iniciando en ~578 nm y extendiéndose por todo el resto del rango visible.

De la tercera en CuNiMor13T90 3:1 se muestra la banda a ~390 nm, mientras que las de las otras muestras se recorren a ~375 nm, lo que puede indicar la presencia de óxidos mixtos (Ni-O-Cu-O-Ni) de Cu y Ni.

Solo en las muestras intercambiadas con una solución de 1:3 y 3:1, se pudo distinguir una pequeña y débil banda a ~574-578 nm; esta banda asociada a la absorbancia en la región de ~200 nm y 240 nm, nos da evidencias para proponer la presencia de especies de Cu⁰.

La cuarta banda y más amplia puede deberse a la absorción de especies de Cu²⁺ en coordinación pseudooctaédrica; también se observó que en CuNiMor13T90 1:3, se tiene una menor absorbancia mientras que en CuNiMor13T90 1:1 y CuNiMor13T90 3:1 los espectros son de absorbancia similar. Esto último, puede explicarse por la cantidad de metal intercambiada, la cual fue menor para CuNiMor13T90 1:3; mayor que esta y similar entre ellas en CuNiMor13T90 1:1 y CuNiMor13T90 3:1 (ver resultados de EDS Fig 19).

Aumenta la absorbancia en regiones de ~450-540 nm acercándose al aumentar el contenido de Cu de la relación Cu:Ni en la solución de intercambio, al comportamiento de las intercambiadas solo con Cu.

5.3.2.1 .2 Mordenita 20

5.3.2.1 .2 .1 Intercambiada a 20 °C

Se distinguió en la muestra CuNiMor20T20 1:3 la banda de 400 nm aunque de muy baja absorbancia, misma que disminuyó más en CuNiMor20T20 1:1, donde fue discreta hasta que desapareció en CuNiMor20T20 3:1.

Para todas las muestras intercambiadas en CuNiMor20 a 20°C se mostró una absorbancia creciente a partir de ~370 nm hasta 240 nm con una banda centrada entre 320-368 nm asignada a complejos O-Cu-O, por lo que da indicios a sospechar de la presencia de óxidos mixtos de Cu y Ni (Ni-O-Cu-O-Ni).

En CuNiMor20T20 3:1 esta absorbancia forma una amplia banda con una media de ~326 nm indicando la presencia de complejos O-Cu-O.

Con la pérdida de la banda de 350-400 nm pertenecen a Ni^{2+} hexahidratado, se puede decir que en estas muestras existen óxidos mixtos de Cu y Ni. Se observó también, una banda amplia de gran absorbancia extendiéndose desde los 550 nm en CuNiMor20T20 1:3 y 3:1, mientras que en CuNiMor20T20 1:1 se extiende desde los 500 nm. Esto se ha reportado que la absorbancia entre 500-600 nm da evidencia de especies de Cu reducidas de tamaño de alrededor de 0.7 nm y que se encuentran entre los cristales de la zeolita [36].

Se notó un aumento en la absorbancia en las regiones de aproximadamente de 200-240 nm al aumentar el contenido de Cu en la solución de intercambio, lo que nos confirma la existencia de un aumento en la interacción de las especies presentes con la zeolita.

5.3.2.1 .2 .2 Intercambiada a 60 °C

Para las muestras con R. M. de 20 intercambiadas a 60 °C se observaron espectros con bandas localizadas en la región asignada a clusters de Cu (200 – 400 nm) a ~270 nm y complejos de Cu de tipo O-Cu-O en la región de 320-370 nm, centradas a 320-350 nm.

Se mostró en estos espectros (Fig 22) la pérdida de absorbancia en regiones de 390-400 nm al aumentar la relación Cu:Ni de la solución utilizada para el intercambio. Al mismo tiempo, se observó un aumento en la absorbancia en la región de 250-370 nm, indicando un aumento en el contenido de especies en forma de clusters y óxidos, esto al aumentar el contenido de cobre en la solución de intercambio. También se puede decir que a menor cantidad de Ni en la solución de intercambio, la banda perteneciente a especies de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ se pierde, concluyendo que el contenido de este metal disminuye en la muestra y el metal presente podría encontrarse en forma de especies que interactúan fuertemente con la estructura de la zeolita, o bien formando óxidos mixtos con el Cu. Esto último, deducido de la observación de un aumento en la absorbancia en las regiones asignadas a la transferencia de carga del ión Ni^{2+} , al disminuir la banda de 390-400 nm.

Se notó en los espectros de estas muestras, un aumento en la absorbancia de una banda amplia, iniciando desde ~530 nm y extendiéndose por todo el resto de la región visible; banda que aumentó su absorbancia al aumentar la cantidad de Cu agregado a la solución de intercambio. Esto pudo deberse al aumento en la cantidad de Cu intercambiado al aumentar la relación Cu:Ni de la solución utilizada para el intercambio de la muestra, provocando un aumento en el contenido de este metal en forma de iones Cu^{2+} en simetría pseudooctaédrica.

Otra banda que su absorbancia se vio aumentada, fue la observada en regiones de 200-240 nm, al aumentar la relación Cu:Ni de la solución de intercambio, lo que nos proporciona evidencia y corroboró que al aumentar el contenido de Cu existe una mayor cantidad de especies que interactúan con la estructura de la zeolita ($\text{Cu}^{2+}-\text{O}_{\text{zeo}}^{2-}$ a 210 nm).

Se observó un aumento en la absorbancia en la región desde ~400-440 nm, esto al aumentar la relación Cu:Ni en la solución de intercambio de 1:3 a 1:1, mientras que en la muestra donde se utilizó una relación de 3:1 esta absorbancia es muy pobre.

Se ha reportado la absorbancia en esta regiones, como una presencia de especies de complejos de Cu de tipo Cu-O-Cu, por lo que, se puede decir que el Ni agregado en estas muestras con R. M. de 20 e intercambiadas a 60 °C promueve la formación de este tipo de especies, aumentando su proporción cuando se encuentran en una relación de 1:1 en la solución de intercambio; además que, se puede sospechar de la formación de óxidos mixtos (Ni-O-Cu) en este tipo de muestras.

5.3.2.1 .2 .3 Intercambiada a 90 °C

Para las muestra con relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 20 intercambiadas a 90 °C, se observaron bandas en alrededor de 275 nm para las intercambiadas con una solución Cu:Ni de 1:1 y 1:3, mientras que esta banda se recorrió para el caso de CuNiMor20T90 3:1, esta banda se hizo más definida y su absorbancia fue mayor a medida que aumentó el Cu en la relación Cu:Ni de la solución de intercambio. De

nuevo se observó la tendencia a la formación de clusters de Cu al aumentar la relación Cu:Ni utilizada durante el intercambio, ya que estas bandas se encuentran dentro del rango de absorción de especies de cluster de Cu (260-400 nm).

Se observó absorción en la región de 330-350 nm, siendo mayor a medida que aumenta la cantidad de Cu de la relación Cu:Ni utilizada en la solución de intercambio. En esta región absorben los complejos de Cu de tipo O-Cu-O, por lo que se presume de su aumento al aumentar la relación Cu:Ni de la solución utilizada en el intercambio.

Conforme se aumentó la relación Cu:Ni, también fue observado un aumento de la absorción en la región de 400-440, la cual ha sido asignada a complejos de tipo Cu-O-Cu, por lo que se podría decir que; al aumentar la relación Cu:Ni de la solución de intercambio se promueve la formación de este tipo de especies, al igual que en el caso de las de tipo O-Cu-O y clusters de Cu; así como una mayor interacción del Cu con la estructura de la zeolita, esto afirmado por la observación de un aumento en la absorción en ~210 nm al aumentar la relación Cu:Ni.

5.3.2.1 .3 Mordenita 90

5.3.2.1 .3.1 Intercambiada a 20 °C

Las muestras intercambiadas a 20 °C con R. M. SiO₂/Al₂O₃ de 90, mostraron una banda centrada a 210 nm con un aumento en su absorción a medida que se aumentó la relación Cu:Ni de la solución utilizada durante el intercambio. Esta banda evidenció la presencia de especies de Cu²⁺ interactuando con los oxígenos estructurales de la zeolita, por lo que al aumentar la cantidad de Cu en la solución de intercambio se promovió la generación de este tipo de interacciones.

Otra banda observada en estas muestras fueron las localizadas en 273 nm y 276 nm en CuNiMOr90T20 1:3 y 1:1, respectivamente, las cuales se encuentran en el rango de absorción de los clusters de Cu. La muestra intercambiada con una solución de relación Cu:Ni 3:1 no mostró definición de estas bandas, aunque, para las tres muestras intercambiadas a 20 °C de R. M. de 90, se observaron bandas centradas

alrededor de 330 nm, la cual puede ser asignada a complejos de Cu de la forma O-Cu-O.

Otra observación en estos espectros fue una banda asignada a especies de Ni²⁺ hexahidratado centrada a 390-400 nm, la que se observó cada vez más débil al disminuir la cantidad de Ni introducida en la solución utilizada durante el intercambio. Esto pudo atribuirse a la disminución en la cantidad de níquel intercambiado en las muestras.

Para todas las muestras se observó también la amplia banda asignada a iones Cu²⁺ en simetría pseudooctaedral ($\lambda > 600$ nm), banda que se mostró de menor absorbancia en las regiones del UV que están directamente relacionadas con la transferencia de carga.

5.3.2.1 .3.2 Intercambiada a 60 °C

Espectros de DRS de CuNiMor90T60 mostraron bandas de absorción a 210 nm y en regiones de 320-330 nm, así como una amplia absorción a $\lambda > 600$ nm, asignados a iones Cu²⁺ en simetría pseudooctaedral. Se observó una absorbancia descendente desde longitudes de onda pertenecientes a los 380 nm hasta perderse en los 500 nm.

La banda de 390-400 nm se vió más intensa en la muestra CuNiMor90T60 1:3, mientras que en CuNiMor90T60 1:1 y CuNiMor90T60 3:1, esta no es fácilmente observada.

Se observó mayor absorbancia en CuNiMor90T60 1:3 para la región de 200-380 nm, y una absorbancia similar en la banda asignada a iones Cu²⁺ en simetría pseudooctaedral.

Para las muestras tratadas con una solución de relación Cu:Ni de 1:1 y 3:1 el espectro no mostró mucha discrepancia, ni en su forma (aparición de bandas), ni en la cantidad de absorbancia.

Todas las observaciones anteriores, pueden resumirse en que a 60 °C durante el intercambio de la muestra con R. M. de 90, se observaron mayor presencia de especies que interactúan fuertemente con el soporte, al llevarse a cabo el

intercambio con una solución de Cu:Ni de 1:3, mientras que al aumentar la relación Cu:Ni a 1:1 y 3:1, esto no denota gran diferencia, por lo que puede decirse, que se podría promover una mayor interacción del Ni con la zeolita a esta temperatura de intercambio, como se observó en los casos de NiMor90T60.

5.3.2.1 .3.3 Intercambiada a 90 °C

En las muestras CuNiMor90T90 se observaron espectros con bandas que se recorren desde 204 nm, en CuNiMor90T90 1:3, hasta 210 nm en las muestras tratadas con una relación de la solución de intercambio de 1:1 y 3:1. Además la banda a 204 nm se muestra con mayor absorbancia que en las centradas a 210 nm. Se puede concluir de lo anterior que en las muestras al aumentar la cantidad de Cu en la relación Cu:Ni de la solución de intercambio, se observó la interacción de Cu^{2+} con los oxígenos de la zeolita.

Se observó en los espectros de estas muestras bandas asociadas a especies de complejos de Cu del tipo O-Cu-O absorbiendo a 330 nm.

La banda asignada a iones de Ni^{2+} hexahidratado no son distinguibles aunque existe absorbancia en esa región, la cual es más definida en CuNiMor90T90 3:1.

Evidencia de presencia de especies de iones Cu^{2+} en simetría pseudooctaedral fue confirmada para estas muestras con absorción en la región de $\lambda > 600$ nm. Esta banda se mostró aumentada al aumentar la cantidad de Cu en la solución de intercambio.

Otra observación en los espectros de reflectancia difusa fue la ausencia de absorbancia en la región de 500-600 nm; región asignada a especies reducidas de Cu^0 de tamaño 0.7 nm localizadas probablemente en la superficie de la mordenita.

5.4 Microscopía electrónica de transmisión

El análisis de microscopía electrónica de transmisión se llevó a cabo con el fin de visualizar el tamaño de partícula y su distribución sobre el catalizador. A continuación se hace un análisis de los resultados arrojados por este análisis.

5.4.1 Muestras Monometálicas

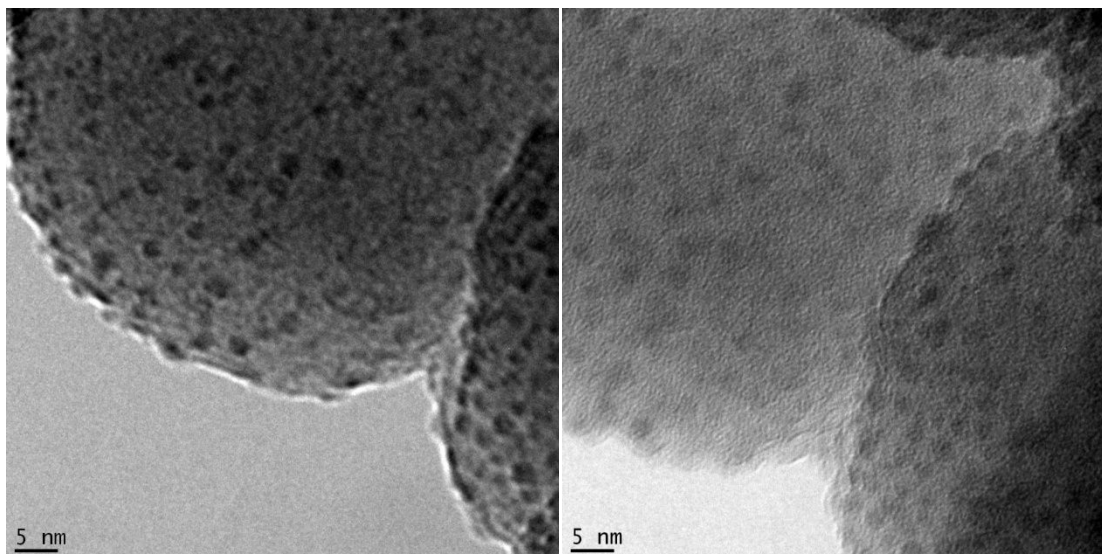


Fig. 23 Micrografías de los catalizadores intercambiados con Ni a 20 °C.

Las micrografías de NiNaMor13T20 muestran partículas de níquel de 1 a 3 nm de diámetro medido directamente desde las imágenes arrojadas por el análisis, las cuales se muestran distribuidas de manera aleatoria bien dispersa sobre el catalizador, lo que reforzó lo observado en los difractogramas de este tipo de catalizadores. Algunas partículas se observaron localizadas sobre la superficie de la zeolita (Fig.23).

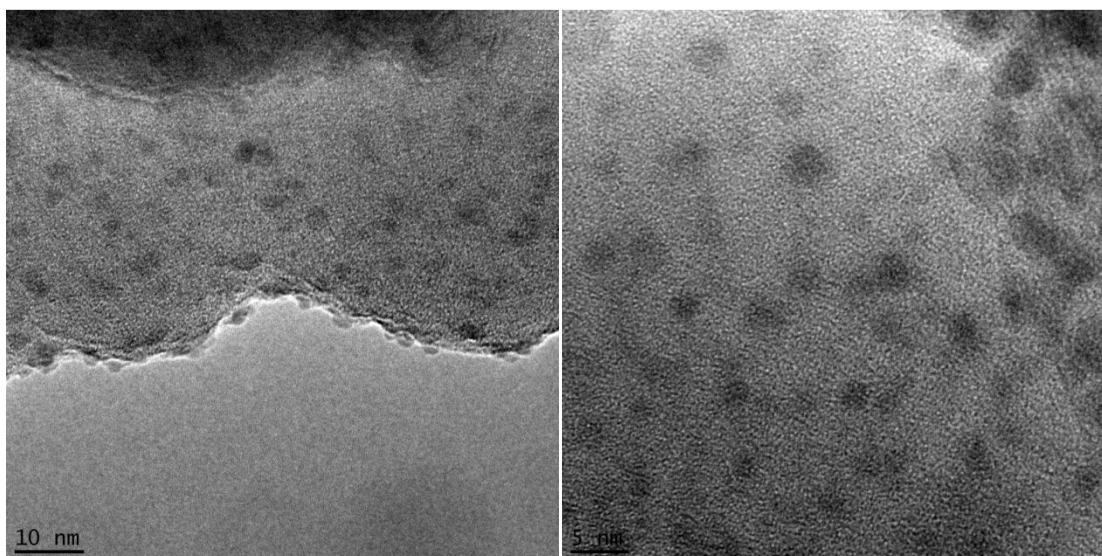


Fig. 24 Micrografías del catalizador intercambiado con Cu a 20 °C.

Las micrografías obtenidas del catalizador intercambiado con Cu a 20 °C mostraron partículas bien distribuidas sobre la zeolita y especies de óxidos de cobre en forma de CuO monoclinico y Cu₂O cúbico (Fig. 24 y 25).

El tamaño de partícula medido directamente del análisis fue de 1.6 a 3.6 nm.

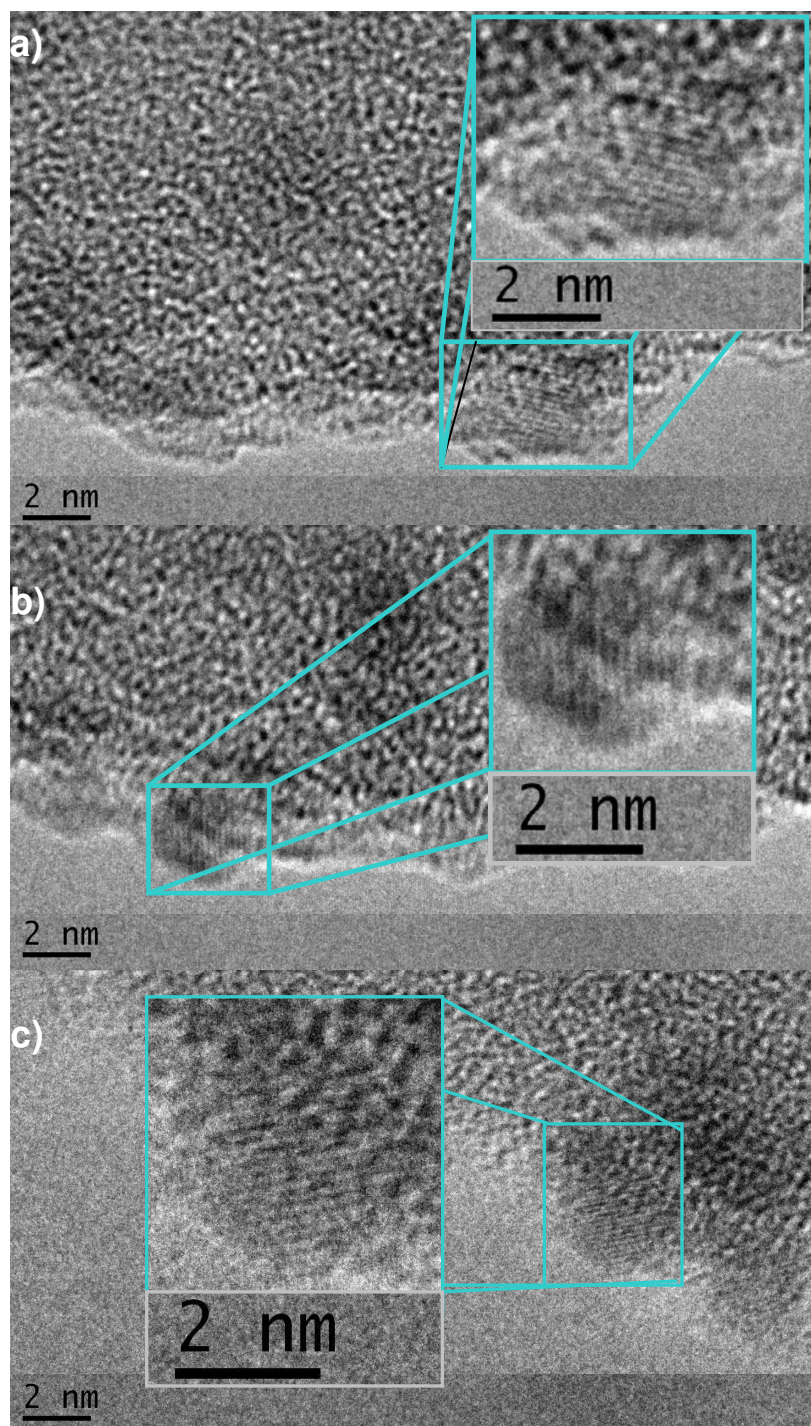


Fig. 25 Micrografías de catalizador intercambiado con cobre a 20 °C, mostrando partículas de óxidos de cobre en la superficie de la zeolita; a) partícula con una distancia interplanar d_{hkl} de 2.015 Å perteneciente al plano (200) del Cu_2O cúbico según la tarjeta 05-0667; b) d_{hkl} de 1.777 Å y c) d_{hkl} de 1.609 Å, ambos perteneciente al CuO monoclinico para el plano (112) y (202), respectivamente, según la tarjeta 45-0937.

5.4.2 Muestras bimetálicas

En CuNiMor13T20 1:1 se observó una buena distribución de las partículas sobre la zeolita con tamaños que fueron desde 1.9 a 7.2 nm. También se observó la presencia de óxidos y cúmulos de este tipo de especies sobre la superficie del catalizador (Fig 26).

Los óxidos presentes mostraron ser de la forma CuO, Cu₂O y NiO, así como la presencia de partículas de Cu fue confirmada, mientras que no fue posible distinguir a ciencia cierta las partículas de Ni sobre el catalizador (ver figuras 27 y 28).

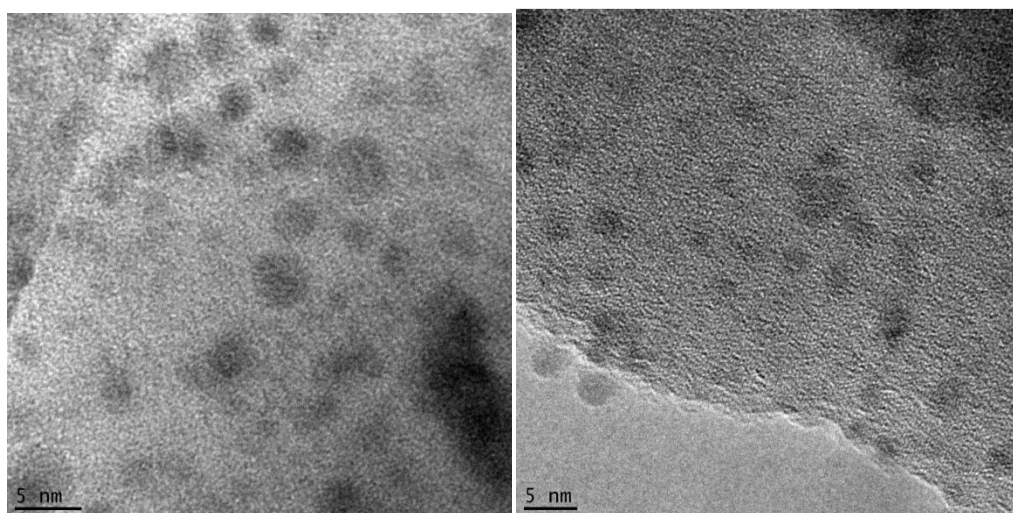


Fig. 26 Micrografías del catalizador CuNiMor13T20 1:1.

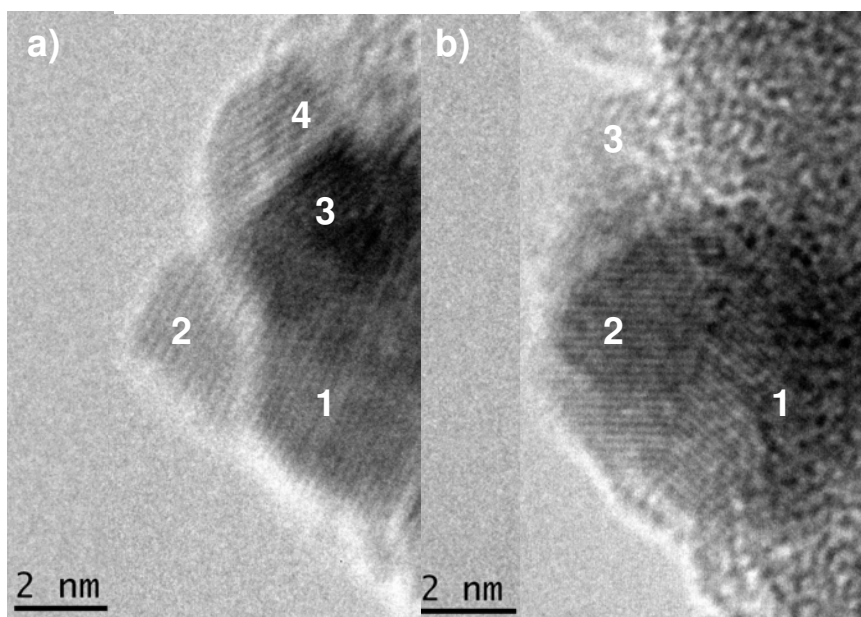


Fig. 27 Micrografías de CuNiMor13T20 1:1 donde se muestran cúmulos de óxidos: a) 1)CuO (200); 2)Cu₂O cúbico (111); 3)NiO cúbico (200); 4)Cu₂O (200); b) 1)CuO ($\bar{2}02$); 2)CuO (112) y 3)Cu₂O (110); sobre la superficie del catalizador.

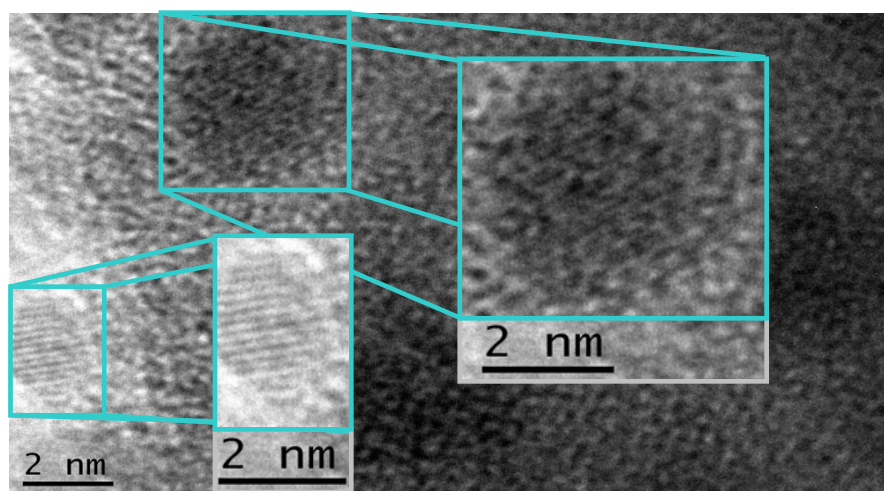


Fig. 28 Micrografía en la cual se puede observar el plano (200) de una partícula de Cu cúbica (oscura) y el plano ($\bar{2}22$) de CuO monoclinico.

El catalizador NiMor13T20 mostró una distribución y tamaño más homogéneo que en el caso de CuNaMor13T20 y CuNiMor13T20 1:1.

El tamaño de partícula aumentó en los catalizadores de manera siguiente:

CuNiMor13T20 1:1 > CuNaMor13T20 > NiMor13T20

CuNiMor13T20 1:1 fue la única muestra de las tres analizadas que mostró la presencia de cúmulos de óxidos, tanto de Ni como de Cu, mientras que en CuMor13T20 solo fue observada la presencia de óxidos aislados.

Solo en el caso de la muestra de Ni no pudo ser posible la observación de óxidos de este metal. Lo anterior sugiere que la interacción entre los metales en el catalizador bimetalico, promueven la generación de cúmulos de óxidos de los metales a las condiciones estudiadas.

5.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

TPR fue usado para identificar y cuantificar las especies intercambiadas en las zeolitas, y caracterizar su reductibilidad. A continuación se muestran los resultados arrojados por dicho estudio.

5.5.1 Monometálicos

5.5.1.1 Intercambiados con Cu

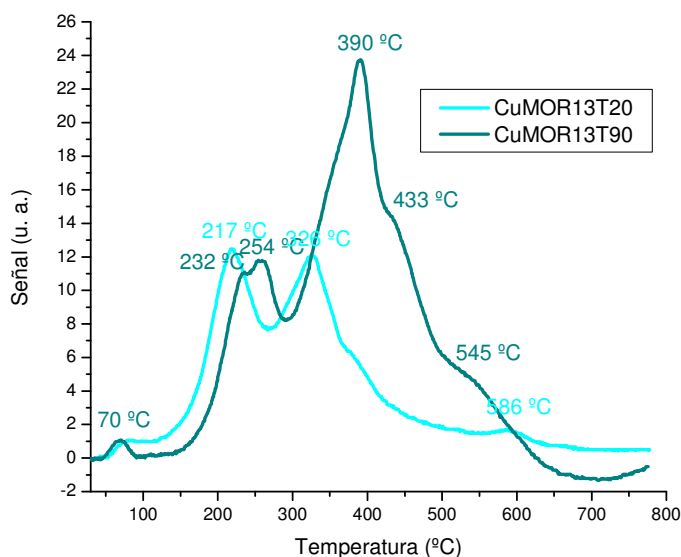


Fig. 29 Termogramas de las muestras con R. M. de 13 e intercambiadas con cobre a 20 y 90 °C.

Los perfiles de TPR de las muestras intercambiadas con cobre muestran dos picos, lo cual sugiere un proceso de reducción en dos pasos: el primer pico se presentó a menor temperatura; indica una reducción del ion Cu(II) a Cu(I) y el segundo, a mayor temperatura, corresponde a la reducción de Cu(I) a cobre metálico (Cu(0)).

En los termogramas de las muestras intercambiadas a 20 °C y 90 °C se observa un corrimiento de 217 °C a 254 °C del primer pico, con una leve baja en la intensidad de la señal y otro corrimiento de 326 °C a 390 °C con un gran aumento en la intensidad de la señal para el segundo pico. Lo anterior sugiere, que al aumentar la temperatura de intercambio se aumenta la dificultad para reducir las especies presentes, además que, aumenta la cantidad de especies Cu(I) resultado de la deshidratación de especies de cobre por el tratamiento térmico.

Para ambas muestras intercambiadas con cobre a diferentes temperaturas (20 °C y 90 °C), se observan protuberancias salientes de los picos asignados a la reducción de especies de Cu(I), estas protuberancias semejan picos traslapados, lo cual podría explicarse por la presencia de especies de cobre en posiciones de difícil acceso y reducción, que pueden estar fuertemente coordinadas con los átomos de oxígeno de la zeolita (Cu-O_{zeo}) [25].

En el caso especial de CuNaMOR13 intercambiada a 90 °C, se observa una protuberancia antepuesta al pico asignado a la reducción de especies Cu(II). Este pico puede deberse a la presencia de agregados de CuO que se reducen a cobre metálico (Cu(0)) con mayor facilidad. Esto último ha sido observado en otros trabajos donde se han estudiado zeolitas intercambiadas con cobre [40 y 41].

5.5.1.2 Intercambiados con Ni

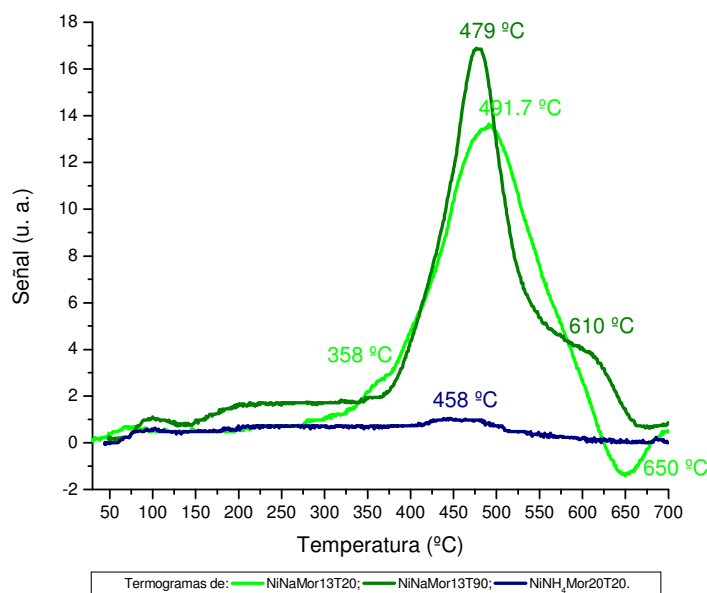


Fig. 30 Termogramas de las muestras con R. M. de 13 e intercambiadas con Ni a 20 y 90 °C.

Los termogramas muestran los picos correspondiente a Ni^{2+} a una temperatura de 491.7 °C para NiNaMOR13T20 y un pico a 479 °C para NiNaMOR13T90. Existe un corrimiento de los picos a más bajas temperaturas de la muestra intercambiada a 90 °C a la tratada a 20 °C, así como un aumento en su intensidad, lo cual puede deberse al aumento en el contenido de níquel de la muestra, como ya se ha observado en otros estudios [40]. También se observa una protuberancia adherida al pico de NiNaMOR13T90 a temperaturas pertenecientes de ~610 °C, lo que se explicaría por fuertes interacciones de especies Ni con el oxígeno de la estructura de la zeolita (Ni-O_{zeo}). En contraste, NiNaMOR13T20 cuenta con una pequeña loma a ~358 °C adherida al inicio del levantamiento del pico, sugiriendo la presencia de especies de óxidos de níquel que interactúan débilmente con el soporte [40].

Para $\text{NiNH}_4\text{Mor}20\text{T}20$ se observa un pico amplio de muy baja intensidad a ~458 °C que podría ser asignado a especies Ni^{2+} . A diferencia de las muestras NiNaMor13T20 y NiNaMor13T90, no mostró picos adicionales, lo que podría

deberse a la estabilización de las especies de níquel por las cantidades de protones (H^+) [42] generadas por la descomposición térmica del ión NH_4^+ a las temperaturas por encima de los 350 °C. Lo anterior, puede ser confirmado con el hecho del corrimiento del pico a más bajas temperaturas, respecto a las otras dos muestras mencionadas, debido al aumento en la cantidad de protones generados con la descomposición de NH_4^+ para la reducción.

Lo amplio del pico de esta muestra puede deberse a la baja cantidad contenido de metal.

5.5.2 Bimetálicos

5.5.2.1 Intercambiadas con Cu:Ni 3:1

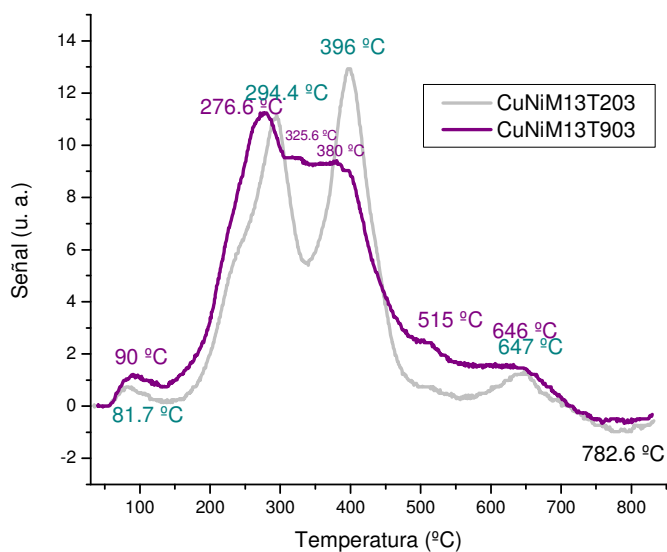


Fig. 31 Termogramas de las muestras intercambiadas con una solución de relación Cu:Ni 3:1 volumen.

En la figura 31 se muestran los termogramas de las muestras intercambiadas con una solución de relación Cu:Ni 3:1 volumen.

La muestra intercambiada a 20 °C presenta tres picos centrados a 294.4 °C, 396 °C y 647 °C: los dos primeros picos se pueden asignar a la reducción de $Cu^{+2} \rightarrow Cu^0$ y $Cu^+ \rightarrow Cu^0$, mientras que el último podría ser asignado a la reducción de Ni^{2+} en

sitios de difícil acceso. De lo anterior, se puede decir que las especies de Cu y Ni se reducen de manera individual. También para esta muestra, se puede observar una loma antepuesta al primer pico, alrededor de ~ 230 °C el cual podría deberse a especies de cobre oxidadas.

Para la muestra intercambiada a 90 °C, a diferencia de la intercambiada a 20 °C, se pueden distinguir 5 picos, el primero y más intenso centrado a 276.6 °C debido a la reducción de $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^0$ seguido por dos picos de intensidad muy similar evitando la caída de la señal, manteniéndola más o menos constante desde una temperatura de 304 °C, el cual sugiere especies de óxidos mixtos (Cu-O-Ni), y a 382 °C el cual podría deberse a la reducción de $\text{Cu}^{+1} \rightarrow \text{Cu}^0$. Por último, se distinguen dos picos de baja intensidad a 515 °C y otro a 646 °C, el primero de estos últimos se podría asignar a especies de Ni^{2+} , y el segundo al igual que en la muestra intercambiada a 20 °C, podría ser asignado a especies en sitios de difícil acceso.

La presencia de los picos casi fundidos entre sí de la muestra intercambiada a 90 °C nos sugiere que se llevó a cabo una reducción simultánea de las especies Cu^{2+} y Ni^{2+} . Esto se le puede atribuir al aumento de la miscibilidad de las especies de CuO y NiO debido a la reducción en la cantidad de níquel en la muestra (ver resultados de análisis químico, Fig. 19).

5.5.2.2 Intercambiadas con Cu:Ni 1:1

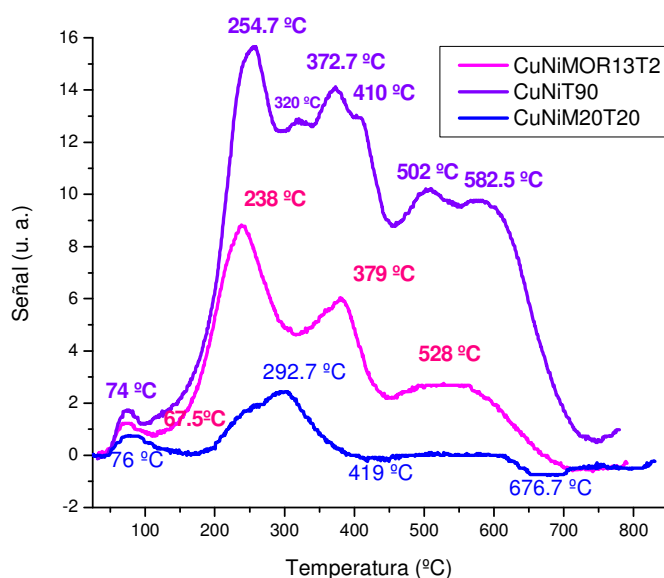


Fig. 32 Termogramas de las muestras intercambiadas con una solución de relación Cu:Ni 1:1 volumen.

Para las muestras tratadas con una solución Cu:Ni 1:1 volumen, se obtuvieron los termogramas que se muestran en la figura 32.

En el caso del termograma perteneciente a CuNiNaMor13T20 1:1 se muestra una reducción por separado de las especies Cu^{2+} y Ni^{2+} con una presencia de dos picos bien definidos a 238 °C y 379 °C asignados a la reducción de $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^0$ y $\text{Cu}^{+1} \rightarrow \text{Cu}^0$ respectivamente, el primero de mayor intensidad indicando una mayor cantidad de especies Cu^{2+} . Se observa un tercer pico ancho y de pobre intensidad, el cual podría ser asignado a la reducción de especies Ni^{2+} .

Para CuNiNaMor13T90 1:1 se observaron dos picos sobresalientes, siendo el primero de mayor intensidad centrado a una temperatura de 254.7 °C y el segundo, de menor intensidad, a 372.7 °C. Estos picos podrían ser asignados a la reducción de $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^0$ para el primer pico y de $\text{Cu}^{+1} \rightarrow \text{Cu}^0$ para el segundo mencionado. Entre estos picos se encuentra uno de menor intensidad a 320 °C y a

mayor temperatura otro centrado a 410 °C, esto sugiere la presencia de especies de óxidos mixtos (Cu-O-Ni).

A altas temperaturas se observan dos picos, uno de ellos a 502 °C y el otro a 582°C. El primero puede ser asignado a la reducción de especies de Ni⁺², mientras que el segundo podría deberse a la reducción de especies que interactúan fuertemente con la estructura ó la presencia de especies en sitios de difícil acceso. En el perfil de TPR de CuNiMor20T20 1:1 mostró un pico a 292.7 °C lo que sugiere aumento de la miscibilidad de CuO y NiO y una reducción simultanea de las especies. También se observa que este pico se presenta a menor temperatura que las demás muestras mencionadas con anterioridad debido a la baja cantidad de especies presentes en esta muestra.

5.5.2.3 Intercambiadas con Cu:Ni 1:3

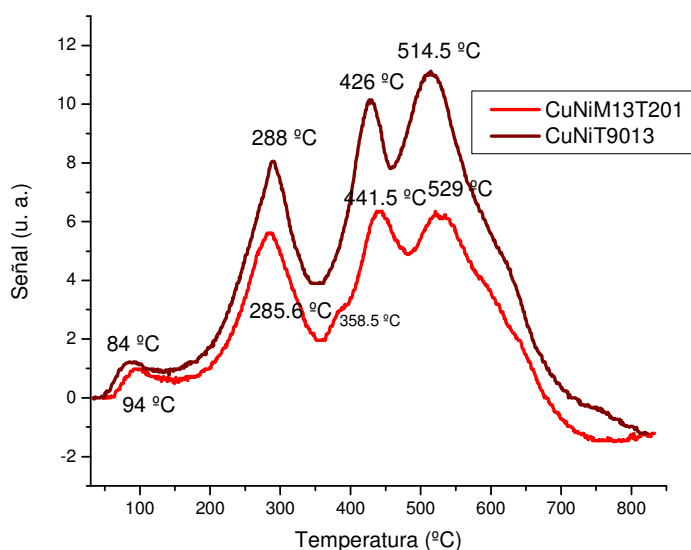


Fig. 33 Termogramas de las muestras intercambiadas con una solución de relación Cu:Ni 1:3 volumen.

Para CuNiMor13T20 y T90 1:3 se obtuvieron termogramas similares, mostraron 3 picos principales a 288, 426 y 514.5 °C para CuNiMor13T90 1:3 y 285.6, 441.5 y 529 °C para CuNiMor13T20 1:3.

Se pueden distinguir en ambos casos una loma adherida al último pico a una temperatura de alrededor de 624 °C sugiriendo especies con fuerte interacción con la estructura de la zeolita. En contraste a la muestra intercambiada a 90 °C; la muestra tratada a 20 °C arrojó un termograma con un pico localizado a 358.5 °C entre el primer y segundo picos ya mencionados, sugiriendo la presencia de óxidos mixtos (Cu-O-Ni).

Con respecto a las intensidades de los picos, los dos primeros, los cuales podrían ser asignados a la reducción de especies de $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^0$ y $\text{Cu}^{+1} \rightarrow \text{Cu}^0$, para cada uno de ellos, se observó una mayor intensidad en el segundo pico. En el caso del tercer pico localizado a una temperatura mayor, se observa una intensidad sobresaliente para la muestra intercambiada a 90 °C sobre la intercambiada a 20 °C, esto podría deberse a la mayor cantidad de níquel contenido en CuNiMor13T90.

Para todos los termogramas se muestran picos a muy bajas temperaturas entre 67-94 °C, sugiriendo la presencia de especies de fácil reductibilidad en la superficie de las muestras. Estos picos también podrían deberse a un funcionamiento inadecuado de la trampa utilizada durante el análisis.

En general, se observó evidencia que sugirió la presencia de especies en la superficie para todas las muestras. También se observó que al aumentar la temperatura de intercambio se muestra la aparición de óxidos de Cu y/o Ni, según sea el caso. Esto puede ser el resultado de la parcial deshidratación de las especies intercambiadas durante la síntesis de los catalizadores, promoviendo así la formación de óxidos.

Para las muestras tratadas con una solución de intercambio de 1:3 volumen de Cu:Ni, se observó una reducción separada de las especies y solo un pico en CuNiMor13T20 1:3, asignado a óxidos mixtos, lo que podría resultar de una cantidad mayor de Ni contenido provocando la generación de ese tipo de especies.

Se observó también en las muestras bimetálicas que a mayor cantidad de metal (Cu y/o Ni) los picos respectivos a cada metal se recorren a temperaturas menores y que al disminuir la cantidad de Cu en las muestras tratadas con soluciones

bimetálicas, las especies presentes fueron reducida por separado, sugiriendo que la presencia de cierta cantidad de cobre con respecto al Ni provee a las especies de mayor estabilidad de manera que su reducción se lleve por separado.

En el caso de CuNiMor13T90 3:1 con un decremento en la cantidad de Cu con respecto a CuNiMor13T20 3:1, mostró una reducción simultánea de las especies presentes, mostrando por así decirlo, un pico ancho con lomas agregadas, lo cual se puede traducir en el aumento en la miscibilidad de las especies de CuO y NiO.

Respecto a lo anterior, Robertson y col. [43], estudiaron la reductibilidad e identificación de "alloying" por TPR en catalizadores de Cobre-níquel sobre silica. Robertson y col. Sometieron una muestra con 75%Cu/25%Ni sobre silica a un pretratamiento en aire a 773 K durante 1 hrs, seguido por ½ h en flujo de N₂ a 673 K para posteriormente enfriarla en flujo de N₂, obteniendo un perfil de TPR en el cual el Cu⁺² y Ni⁺² se redujeron separadamente, mientras que para otra muestra con 25%Cu/75%Ni observaron como resultado una reducción simultanea. Robertson y col. adjudicaron que este efecto fue debido a un aumento en la miscibilidad de los CuO y NiO a bajo contenido de Cu.

Para muestras con el mismo contenido de metal y solo secadas a 373 K por 2 h, Robertson obtuvo un termograma donde se mostró una reducción simultánea de Cu²⁺ y Ni²⁺ como nitratos, con un consecuente aumento en el hidrogeno consumido. De esto último, encontró un pico de baja intensidad a más altas temperaturas (650-800 K) sugirió que la reducción directa de nitratos de cobre y níquel secos dio un aumento en la formación de aleaciones, lo cual concluyó que ambos metales cobre y níquel sobre silica existen con estado de valencia cero y se dedican a enlazarse a manera de aleaciones durante la reducción o después de ella a 773 K.

En el caso de las muestras con relación molar de 20, se mostró que al aumentar la relación molar disminuye la temperatura de reducción. Lo anterior puede sugerir que al tenerse menos sitios disponibles para el intercambio, la cantidad intercambiada es mucho menor que la cantidad intercambiada a una relación menor encontrándose el metal en lugares muy accesibles de la zeolita. Además, el

cación de intercambio, podría influir, no solo en el proceso de intercambio iónico (ver tabla 2), sino en la estabilización de las especies presentes en las muestras.

5.6 Actividad catalítica

5.6.1 Monometálicos

5.6.1.1 Intercambiados con Ni

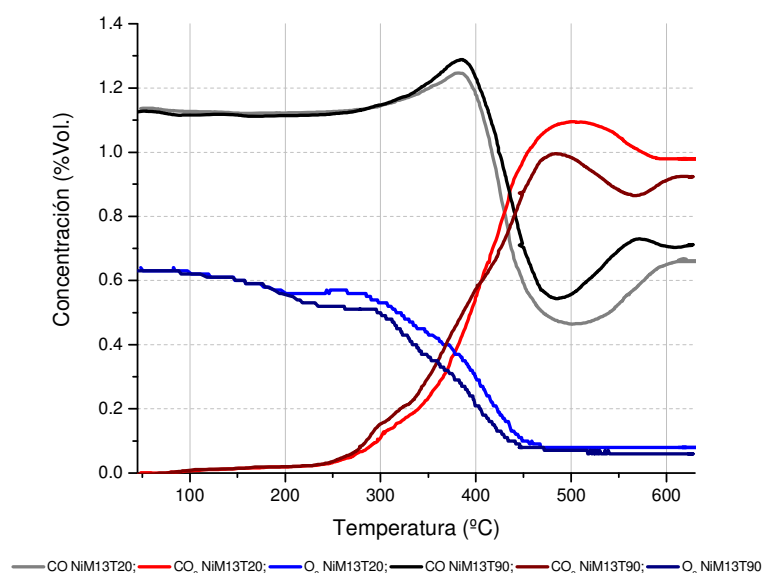


Fig. 34 Gráficas de concentración contra temperatura de los compuestos detectados a la salida del reactor del catalizador NiNaMor13 intercambiado a 20 y 90 °C.

En el caso de NiNaMor13T20 y NiNaMorT90 se observó una generación de CO acompañado de una ausencia en el consumo de oxígeno y una producción de CO₂ a temperaturas bajas de entre 35-49 °C y 42-88 °C (Fig. 34), para cada una de las muestras respectivamente. Esto sugiere que a estas temperaturas el propeno reaccionó para producir CO y CO₂. También se observó que la temperatura a la cual se lleva esta reacción se incrementa para NiNaMor13T90. Esto último puede relacionarse a las condiciones en las que se llevó a cabo la prueba de actividad y a las características de las especies presentes.

Conforme continúa la elevación de la temperatura en la reacción, se observó un consumo de O_2 con una producción paralela de CO y CO_2 para ambas muestras, lo que sugiere que la generación de monóxido y dióxido de carbono se llevó a cabo a partir de la reacción entre el propeno y el oxígeno alimentados, lo que ocurrió a temperaturas de 49-380 °C en el caso de NiNaMor13T20 y, para el caso de NiNaMor13T90, además de esta reacción, se vio también a 88-151 °C, un ligero consumo de O_2 y disminución del CO generado, lo cual pudo deberse a la oxidación preferencial del propeno hacia CO_2 a partir de la reacción entre el propeno y el O_2 . Posteriormente, a temperaturas de entre 188-386 °C continuó la producción de CO y CO_2 a partir de propeno en NiNaMor13T90.

El consumo de CO y O_2 acompañado de una producción de CO_2 , se observó a ~387-500 °C y ~388-489, en estos rangos de temperaturas se mostró el máximo de conversión de CO, siendo de 58 % a ~500 °C y de 51% a ~484 °C, para NiNaMor13T20 y NiNaMor13T90 respectivamente.

El corrimiento de la temperatura máxima de conversión de CO de las muestras nuevamente se encuentra estrechamente relacionado a las especies presentes, mostrándose en los termogramas que las especies Ni^{2+} son las responsables de esta actividad y que las presentes en NiNaMor13T90 son más fáciles de reducir lo que se reflejó en un corrimiento en la temperatura máxima de conversión a menores temperaturas que las de NiNaMor13T20, la cual presentó especies de Ni^{2+} más difíciles de reducir (Fig.30).

Una vez llegado el máximo de consumo, la actividad de las muestras decae a temperaturas >500 °C para posteriormente mostrar una concentración invariante a temperaturas de >600 °C, todo esto para el caso de NiNaMor13T20.

En el caso de NiNaMor13T90, se observó un decaimiento de la actividad a 489-585 °C para posteriormente mostrar un consumo de CO y O_2 con la subsecuente producción de CO_2 a una temperatura de entre ~585-610 °C y decaer de nuevo a $610 < T < 612$ °C, y se estabilizó a temperaturas >612 °C manteniéndose el consumo de CO constante.

A diferencia de NiNaMor13T90, la cual no mostró un aumento en la actividad una vez sobrepasado el máximo de consumo, las variaciones en la actividad catalítica a temperaturas elevadas en el caso de NiNaMor13T90 se le puede atribuir a la presencia de especies de Ni^{2+} que interactúan con los oxígenos de la zeolita ó que se encuentran en sitios de difícil acceso dentro del catalizador (ver sección 5.5.1.2 Fig. 30 de resultados de TPR).

Tabla 3 Reacciones propuestas según el comportamiento observado en los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores NiNaMor13T20 y NiNaMor13T90.

NiMor13T20		NiMor13T90	
Temperatura (°C)	Reacción	Temperatura (°C)	Reacción
35-49	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NiO} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2$	42-88	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NiO} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2$
49-380	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2$	88-386	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2$
387-500 *	$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	388-(487-489) *	$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
500<T<600	Decaimiento de la actividad	489-585	Decaimiento de la actividad
>600	Estabilización (consumo cte.)	585-(609-610)	$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
		610<T<612	Decaimiento de la actividad (muy ligero)
		>612	Estabilización (conversion cte.)

5.6.1.2 Intercambiadas con Cu

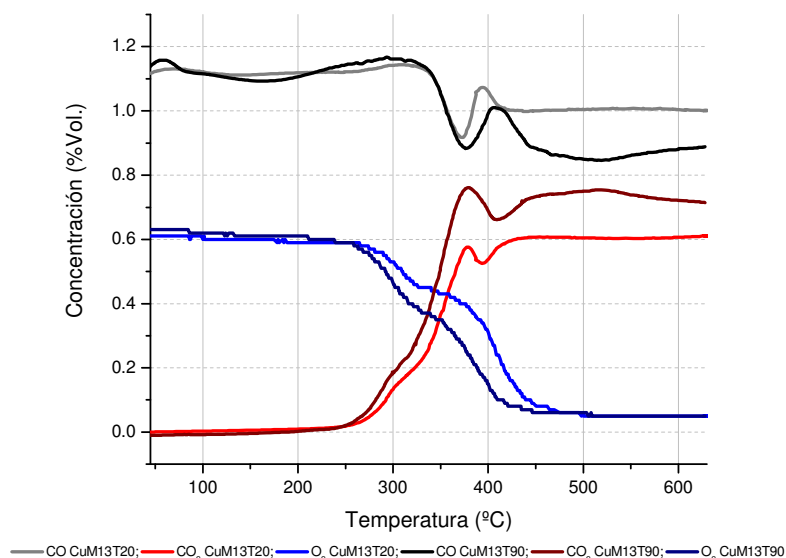


Fig. 35 Gráficas de concentración contra temperatura de los compuestos detectados a la salida del reactor del catalizador CuNaMor13 intercambiado a 20 y 90 °C.

CuNaMor13T20 y CuNaMor13T90 mostraron una disminución en la conversión de CO y CO₂ acompañado de una ausencia en la conversión de O₂ a 46-85 °C y 36-60 °C para cada una de ellas, lo que sugiere que se generó CO y CO₂ a partir del propeno. También se observó que se generó una mayor cantidad de CO al aumentar la temperatura de intercambio, esto podría deberse al aumento en la cantidad de especies de óxidos de cobre producidas durante el intercambio iónico (ver resultados de UV-Vis, sección 5.3.1.1).

Para CuNaMor13T20 a temperaturas de 86-150 °C se observó una caída en la concentración de O₂ y un aumento en la concentración de CO₂, mientras que para el caso del CO se muestra una concentración creciente, que después disminuye. Esto se puede explicar por la generación de CO y CO₂ a partir de la reacción entre el propeno y el oxígeno alimentados, con un aumento en la oxidación total del hidrocarburo a CO₂; esto mismo fue observado en CuNaMor13T90 a 62-85 °C; para después mostrar una conversión de CO a 87-168 °C que posteriormente

disminuye, para continuar con la generación de CO y CO₂ a partir de propeno según el mecanismo anteriormente comentado a 207-340 °C.

La conversión máxima de CO para ambas muestras se observó a temperaturas de 341-376 °C.

La máxima conversión de CO para CuNiMor13T20 fue de 18 % y se observó a 372 °C, mientras que para el caso de CuNaMor13T90 se observaron dos máximos, uno de ellos del 21% de conversión a 376 °C, a temperaturas muy similares a la de CuNaMor13T20; el otro se alcanzó a 515 °C, siendo del 24 % de conversión de CO (Fig. 35).

De lo anterior se puede concluir que en el catalizador CuNaMor13T20 las especies de Cu²⁺ pudieron ser las responsables producción de CO y CO₂ a partir del propeno a temperaturas de 86-340 °C. La disminución en la producción de CO a temperaturas pertenecientes a los 300 °C puede ser consecuencia de la reducción de las especies de Cu²⁺ → Cu⁺ por el CO alimentado [44]. Estas especies de Cu⁺ muestran ser las responsables de la conversión de CO y no las Cu²⁺, lo cual ha sido bien reportado en varios estudios de cobre soportado en zeolitas [5].

Para CuNaMor13T90 se observó a diferencia de CuNaMor13T20 una conversión de CO a temperaturas bajas de alrededor de 87-168 °C, de la cual puede ser responsable las especies de óxidos de Cu⁺ libres o en sitios de fácil acceso en la zeolita para las moléculas de CO. De nuevo, se le atribuye la generación de CO y CO₂ a partir del propeno a la presencia de las especies de Cu²⁺; mientras que la conversión de CO a 341-376 °C a especies Cu⁺.

El aumento en la conversión de CO a temperaturas de 414-514 °C se le pueden atribuir a la presencia de especies de cobre localizadas en sitios de difícil acceso de la zeolita (ver sección TPR Fig. 29) los cuales pueden coordinarse con el CO provocando el acceso del gas en sitios de complicado acceso para esta molécula. De esto último, Y. Kuroda y col. [45], encontraron que muestras tratadas a 873 K se mostró una migración de los de Cu inducido por el CO, modifican la longitud del enlace del ión cobre y el oxígeno de la red de la zeolita, así como el su número

de coordinación, lo que resultó en la facilitación del acceso de la molécula de CO a canales mucho más pequeños que prácticamente le era imposible su acceso.

Tabla 4 Reacciones propuestas según el comportamiento observado en los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores CuNaMor13T20 y CuNaMor13T90.

CuMor13T20		CuMor13T90	
Temperatura (°C)	Reacción	Temperatura (°C)	Reacción
46-85	$C_3H_6 + CuO \rightarrow CO + CO_2$	36-60	$C_3H_6 + CuO \rightarrow CO + CO_2$
86-340	$C_3H_6 + O_2 \rightarrow CO + CO_2$	62-85	$C_3H_6 + O_2 \rightarrow CO + CO_2$
341-374	$CO + O_2 \rightarrow CO_2$	87-168	$CO + O_2 \rightarrow CO_2$
375-395**	Decaimiento de la actividad $C_3H_6 + O_2 \rightarrow CO_2$	207-340	$C_3H_6 + O_2 \rightarrow CO + CO_2$
396-442	$CO + O_2 \rightarrow CO_2$	341-376*	$CO + O_2 \rightarrow CO_2$
>445	Estabilización (consumo más o menos cte.)	377-413	Decaimiento de la actividad
		414-514	$CO + O_2 \rightarrow CO_2$
		>524	Decaimiento de la actividad (muy ligero)

5.6.2 Bimetálicos

5.6.2.1 Intercambiadas con Cu:Ni

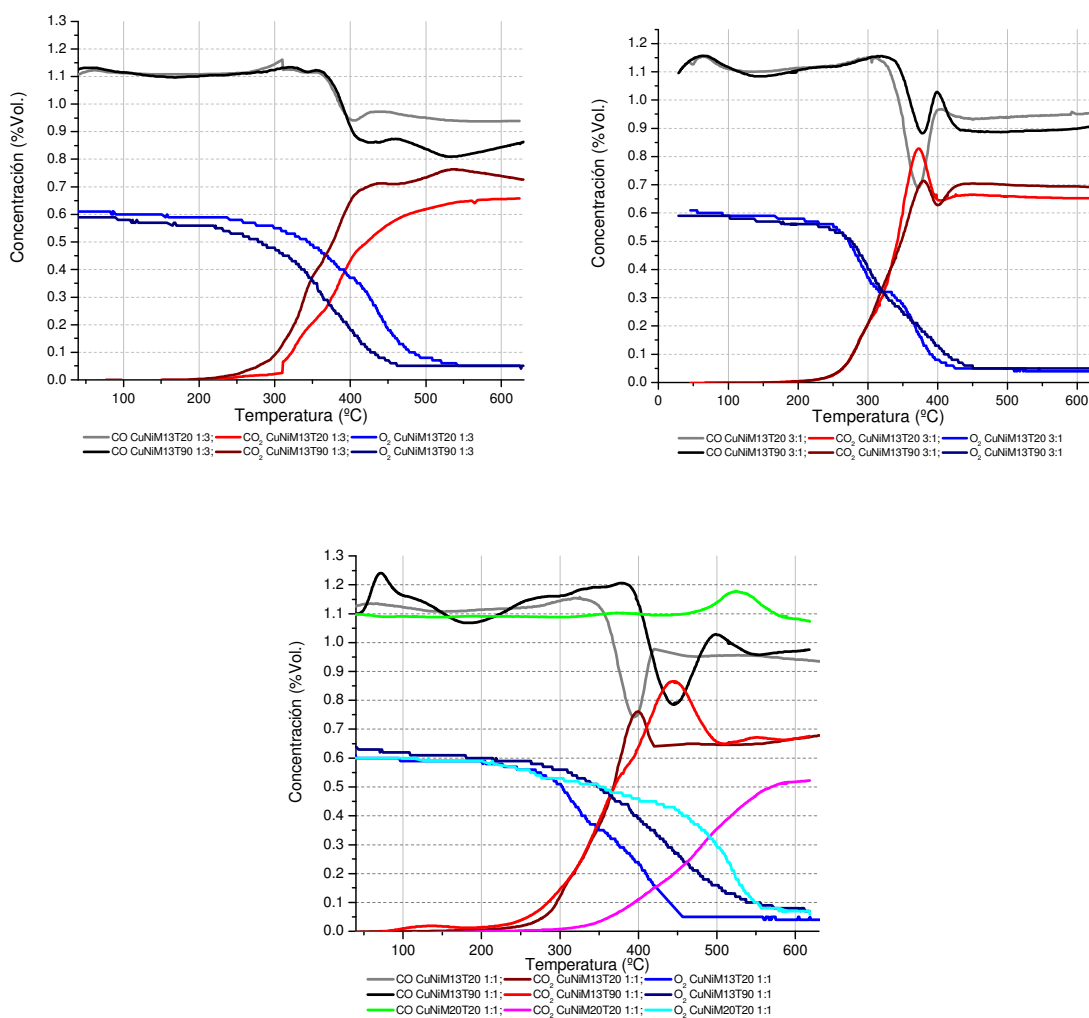


Fig. 36 Gráficas de concentración contra temperatura de los compuestos detectados a la salida del reactor de los catalizadores bimetalicos, con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=13$ y 20; e intercambiados a 20 y 90 °C.

Las muestras intercambiadas con Cu:Ni mostraron una menor actividad a CO que aquellas monometálicas intercambiadas con Ni, pero no así para las intercambiadas con cobre, en las cuales se observó un aumento de la actividad para CuNiMor13T20 3:1 de alrededor del doble comparada a las monometálicas.

Para los catalizadores intercambiados a 20 °C al aumentar la cantidad de níquel en las proporciones de las soluciones usadas durante el intercambio, se observó una disminución en la actividad catalítica; mientras que en el caso de los catalizadores intercambiados a 90 °C un comportamiento más complicado fue observado, de manera que:

CuNiMorT20 3:1 > CuNiMorT20 1:1 > CuNiMorT20 1:3

CuNiMorT90 1:1 > CuNiMorT90 1:3 > CuNiMorT90 3:1

Lo anterior, pudo deberse a la cantidad del metal promotor contenido en las muestras, generando relaciones de metal (Cu/Ni) presentes que favorecen o limitan la adsorción del CO y en consecuencia su conversión a CO₂. Esto ha sido bien estudiado por E. Asedebega-Nieto y col. [7], observaron que al introducir cobre a catalizadores de Ni/mordenita (4Ni:Cu) se dio un decremento en el calor de adsorción inicial de CO, pero al aumentar el contenido de este metal a 4Ni:3Cu no se observó este efecto. De manera que la disminución en el calor de adsorción de CO fue:

Ni = 4Ni:3Cu > 4Ni:Cu > 4Ni:2Cu

Lo que se puede escribir como:

100%Ni = 57%Ni:43%Cu > 80 %Ni:20%Cu > 67%Ni:33%Cu

En el presente estudio se observó un comportamiento análogo a lo reportado por Asedebega-Nieto, observándose que a relaciones de metal similares a las reportadas, pero inversas (ej. 4Ni:Cu → 4Cu:Ni) se mostró una conversión de CO decreciente al aumentar la cantidad de Ni sobre el Cu contenido en los catalizadores. Por lo anterior, se puede sugerir que el calor inicial de adsorción puede ser afectado por la introducción de ciertas cantidades de un metal "precursor"; cantidades pertenecientes a las ya reportadas, las cuales provocan comportamientos similares, esto justificado por la observación del decremento de

la actividad al aumentar la cantidad de Ni contenido en catalizadores bimetálicos de la forma:

Para los catalizadores intercambiados a 20°C:

CuNiMor13T20 3:1 (72%Cu:28%Ni)>CuNiMor13T20 1:1 (79%Cu:21%Ni)>
CuNiMor13T20 1:3 (47%Cu:53%Ni)

Para los catalizadores sintetizados a 90°C:

CuNiMor13T90 1:1 (68%Cu:32%Ni)>CuNiMor13T90 1:3 (42%Cu:58%Ni)>
CuNiMor13T90 3:1 (82%Cu:18%Ni)

Para las muestras intercambiadas a 20 °C se observa un comportamiento muy semejante a las observaciones hechas por Nieto y col., esto si se toma en cuenta la relación de los metales, ya que la cantidad de los mismos en proporciones es muy semejante a la de las muestras estudiadas por estos autores. En nuestro caso se arrojaron resultados semejantes, aunque a diferencia del estudio realizado por Nieto y col, las relaciones o porcentajes calculados de los metales son inversos, cambiando las proporciones de Ni a Cu y viceversa.

En el caso de los catalizadores sintetizados a 90 °C se observó una discrepancia para CuNiMor13T90 3:1, lo cual se le puede atribuir a la generación de especies diferentes durante el tratamiento, ya que aunque los porcentajes son similares a CuNiMor13T20 1:1, no logró obtener un lugar proporcional a este, indicando que la elevación de la temperatura de intercambio es de suma importancia para la obtención de especies activas para la reacción de oxidación de CO.

En la Tabla 5 se muestran la conversión máxima y las temperaturas a las cuales fueron logradas, así como la comparación de lo reportado por Nieto y lo obtenido en el presente trabajo.

Tabla 5 Conversión de los catalizadores probados en la oxidación de CO. * Cantidades calculadas desde los datos arrojados por el análisis de EDS

Temperatura de intercambio (°C)	MOR 13	Conversión de CO (%)	Temperatura de conversión (°C)	Ni/(Ni+Cu)*	Cu/(Ni+Cu)*
20	Cu	18	372	-	-
	3:1	39	372	0.28	0.72
	1:1	33	394	0.21	0.79
	1:3	15	555	0.53	0.47
	Ni	58	500	-	-
90	Cu	24	515	-	-
	3:1	19	377	0.18	0.82
	1:1	29	445	0.32	0.68
	1:3	26	530	0.58	0.42
	Ni	51	484	-	-

Los catalizadores tratados a 90 °C durante el proceso de intercambio mostraron una mayor generación de CO a partir de propeno, caracterizada por un aumento de la concentración de CO y de CO₂, así como una disminución en la concentración de O₂, lo que refiere a un aumento en su consumo de este último, a diferencia de los intercambiados a 20 °C. Esto se le puede atribuir a una mayor cantidad de óxidos de metal (Ni y/o Cu) en las muestras intercambiadas a 90 °C, a las cuales se les podría atribuir según lo observado la responsabilidad de participar en este tipo de reacción (Fig. 36).

La muestra CuNiMor20T20 no mostró ninguna actividad hacia CO, solo se observó un aumento en su concentración aunado a un aumento en la concentración de CO₂ y un consumo de O₂, lo cual es atribuido a la generación de

CO y CO₂ a partir de la reacción del propeno con el O₂, es decir, solo se observó la oxidación de propeno.

La inactividad de esta muestra puede ser atribuida a la alta acidez aunada al bajo contenido de metal.

Los catalizadores intercambiados con Ni y aquellos tratados con una solución de Cu:Ni de 1:3 y 1:1 mostraron una disminución en el consumo de CO con acompañamiento de una leve disminución en la temperatura de consumo máximo de CO al aumentar la temperatura de intercambio de 20 a 90 °C; mientras que aquellos catalizadores intercambiados solo con Cu y una solución 1:3 Cu:Ni, mostraron un comportamiento inverso a las muestras anteriormente descritas, observándose en estas, un aumento en la consumo de CO y de la temperatura a la cual se alcanza este.

La pérdida de la actividad de los catalizadores pudo ser debida a la deposición de carbón sobre los sitios activos provocando una desactivación de los mismos.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

- Se logró obtener sistemas bimetálicos de Cu:Ni/Mordenita usando mordenitas con diferentes relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (13,20 y 90) y procesos de intercambio iónico en fase acuosa.
- Los estudios de EDS mostraron que las mordenitas tienen preferencia por los cationes de Cu sobre los de Ni en los catalizadores bimetálicos, y esto se agudizó al incrementar la temperatura de intercambio.
- Para todas las muestras, se observó que al aumentar la relación molar ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de las mordenitas disminuyó la cantidad de metal intercambiado.
- En el intercambio con soluciones bimetálicas de Cu:Ni, el Cu disminuyó su contenido en la mordenita de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 13, al aumentar la cantidad de Ni en la proporción Cu:Ni de la solución utilizada.
- Se encontró la presencia de diferentes especies del níquel (iones aislados, especies oxidadas y Ni^0). El contenido relativo de estas especies de se modifica por la introducción de Cu al sistema y por la temperatura de intercambio.
- En las muestras monometálicas intercambiadas con Cu, se observó un aumento de las especies en forma de óxidos de Cu, al aumentar la temperatura de intercambio de 20 °C a 90 °C.
- En las muestras intercambiadas con Ni a 60 °C se observó una tendencia a generar especies con menor interacción con el soporte, esto a diferencia de

las intercambiadas a 20 °C y 90 °C donde esta interacción se vio aumentada al aumentar la temperatura de intercambio (de 20 °C a 90 °C).

- De las mordenitas intercambiadas con Ni y de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 20, solo en NiMor20T60 se observó una mayor interacción con el soporte que las muestras intercambiadas a 20 °C y 90 °C.
- Por los estudios de UV/Vis se observó que al aumentar la R. M. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumentó la interacción con la zeolita en las muestras bimetálicas.
- Al aumentar la cantidad de cobre a la solución utilizada para el intercambio de las muestras, se mostró un aumento en las especies que interactúan fuertemente con la zeolita.
- Al aumentar la temperatura de intercambio, se aumentó la absorbancia en regiones asignadas a clusters y complejos O-Cu-O.
- El ión de intercambio juega un papel importante en la promoción o inhibición de especies presentes en las muestras estudiadas.
- Los estudios de actividad catalítica en la oxidación de CO en presencia de propeno y O_2 .
- Se observó una oxidación del propeno durante la reacción de oxidación de CO.
- De los perfiles de TPR se vio que las especies responsables de la oxidación del propeno pueden ser de tipo de óxidos de Cu y/o Ni y algunas especies de Cu^{2+} , mientras que las probables especies responsables de la actividad hacia oxidación de CO, podría tratarse de Ni^{2+} y Cu^+ .

Recomendaciones

1. Realizar pruebas catalíticas con sistemas bimetálicos Cu:Ni/Mordenita a diferentes condiciones de reacción, por ejemplo:
 - en ausencia de oxígeno.
 - en presencia de óxidos de azufre.
 - una vez sometidos a diferentes tipos de pretratamiento (por ejemplo, reducción con H₂ y/o CO).
 - En presencia de diferentes hidrocarburos (propano, metano, entre otros)
2. Realizar estudios de adsorción y desorción de moléculas (CO, NO, y O₂), con el fin de esclarecer los mecanismos de reacción de las muestras bimetálicas estudiadas.
3. Realizar un estudio espectroscópico (FTIR y/o UV-Vis) in situ y con moléculas de prueba a diferentes condiciones, para así obtener información sobre el comportamiento de las especies presentes en los catalizadores bimetálicos.

FUENTES BIBLIOGRÁFICAS

MEDIOS CONSULTADOS

1. Vesna M. Rakić, Radmila V. Hercigonja, Vera T. Dondur, *Microporous and Mesoporous Materials* 27 (1999) 27-28.
2. P. Cañizares, A. de Lucas, F. Dorado, A. Durán, I. Asencio, *Appl. Catal. A*: 169 (1998) 137-138.
3. V. Sebastián, S. Hirsuta, R. Mallada, J. Santamaría, *Catal. Today* 1475 (2009) 510.
4. Paetow, H. and Riekert, L., *Acta Phys. Chem.* 24, 245 (1978).
5. E. E. Miró, E. A. Lombardo, and J. O. Petunchi, *J. Catal.*, Vol. 104, issue 1 (1987) 176-185.
6. V. Ponec, *Appl. Catal. A. Gen.* 222 (2001) 31.
7. E. Asedegbega-Nieto, A. Guerrero-Ruíz, I. Rodríguez-Ramos, *Termodinámica Acta* 434 (2005) 113-118.
8. Lesley E. Smart, Elaine A. Moore, *Solid Chemistry An introduction*, third edition, Taylor and Francis group (2005) 301.
9. D. S. Coombsi, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J. D. Grice, F. Liebau, J. A. Mandarino, H. Minato, E. H. Nickel, E. Passaglia, D. R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. ROSS, R. A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzalini, *The Canadian Mineralogist*, Vol. 35, pp. 1573 (1997).
10. F. Ramôa Ribeiro, Alirio E. Rodrigues, L. Deane Rollmann, Claude Naccache, *Zeolites: Science and Technology, Series E: appl. Science No.* 80 (1984) 83.

11. S. Auerbach, K. Carrado, P. Dutta, Handbook of Zeolite Science and Technology, Ed. Marcel Dekker, (2003) 1.
12. J. Weitkamp, Solid State Ionics 131 (2000) 175 –188.
13. Petra Simoncic, Thomas Armbruster, Microporous and Mesoporous Materials 71 (2004) 185.
14. Dean C. Sayle,^a C. Richard A. Catlow,^a Marc A. Perrin^b and Patrice Nortier^b, J. Mater. Chem., 1997, 7(9), 1917.
15. Lynne B. McCusker and Christian Baerlocher, Studies in Surf. Sci. and Catal., (2001) 37-67.
16. Yasunori Oumi, Takehide Kanai, Baowang Lu, Tsuneji Sano, Microporous and Mesoporous Materials 101 (2007) 127.
17. Martin P. Attfield, Scott J. Weigel, and Anthony K. Cheetham, J. of Catal. 170, (1997) 228.
18. Andrei A. Zagorodni, Ion Exchange Materials Properties and Applications, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, Elsevier, 37, 140.
19. C. E. HARLAND, ION EXCHANGE Theory and Practice, Second Edition, Royal Society of chemistry, pag. 1-2.
20. Wichterlova B., Dedecek J., Sobalik Z., "Single metal ions in host zeolite matrices. Structure-Activity-Selectivity-Relationships", En: Centi G., Wichterlova B, Bell A., Catalysis by Unique Metal Ion Structures in Solid Matrices: (2001) 31-53.
21. C. J. J. den Ouden, R. A. Jackson, C. R. A. Catlow, and M. F. M. Post, J. Phys. Chem. 1990, 94, 5286-5290.
22. H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs and J.C. Jansen, Introduction to Zeolite Science and Practice, 2nd, ELSEVIER, Studies in Surf. Sci. and Catal. 137 (2001) 472-476.
23. Guinebretière René. X-Ray Diffraction by Polycrystalline Material, ISTE Ltd., 2007.
24. Weilie Zhou, Zhong Lin Wang, Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications, Springer, 2006 76-79.

25. H. Förster *Mol. Sieves* (2004) 4: 338–356.
26. PIKE Technologies, *Diffuse Reflectance - Theory and Applications*, 2009.
27. J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, Third Edition, WILEY-VCH, 2007, 11-18.
28. Pilar Malet and Alfonso Caballero, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1988, 84(7), 2369-2375.
29. J.M. Douillard, G. Maurin, F. Henn, S. Devautour-Vinot, J.C. Giuntin, *Journal of Colloid and Interface Science* 306 (2007) 446.
30. M. M. Mohamed, *J. of Colloid and Interface Science* 265 (2003) 106-114.
31. Annelies Delabie, Kristine Pierloot, Marijke H. Groothaert, Robert A. Schoonheydt, and Luc G. Vanquickenborne, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002, 516-525.
32. Juan Pablo Bernal, y L. Bruce Railsback, *Rev. Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 25, núm. 2, (2008) 240.
33. M. Madjan, M. Kowalska-Ternes, S. Pikus, P. Staszczuk, H. Skrzypek, E. Zięba, *Journal of Molecular Structure* 649 (2003) 281-285.
34. V. P. Petranovskii, A. N. Pestryakov, L. K. Kazantseva and F. F. Castillon Barraza, M. H. Frías, *Internacional Journal of Modern Physics B* Vol. 29, Nos. 15, 16 and 17 (2005) 2336.
35. V. Petranovskii, V. Gurin, N. Bogdanchikova, Y. Sugi, *Materials Letters* 57 (2003) 1782-1783.
36. V. S. Gurin, V. P. Petranovskii, N. E. Bogdanchikova, *Materials Science and Engineering C* 19 (2002) 229-230.
37. Akesson R., Pettersson L. G.M., Sandstrom M. and Wahlgren U. *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1194) 8691.
38. A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam; New York, 1984.
39. Osvaldo de Melo e Isaac Hernández- Calderón, *Proceedings of the 9th Latin American Congreso Surface Science and its applications*, World Scientific, La Habana, Cuba 5-9 July, 1999.

40. A. De Lucas, J. L. Valverde, F. Dorado, A. Romero, I. Asencio, *J. of Mol. Catal. A: Chem.* 225 (2005) 47-58.
41. C. Torre-Abreu, M. F. Ribeiro, C. Henriques, G. Delahay, *Appl. Catal. B* 12 (1997) 251-255.
42. F. Dorado, A. de Lucas, P. B. García, A. Romero, J. L. Valverde, e I. Asencio, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 8990-8991.
43. N. W. Hurst, S. J. Gentry, and A. Jones, *Temperated programmed reduction*, (1980) 295-296.
44. Toshihiko Kubo, Hiroo Tominaga and Taiseki Kunugi, *Bulletin of chem. Society of Japan*, Vol. 46, 3549-3552 (1973).
45. Yasushige Kuroda, Hironobo Maeda, and Yuzo Yoshikawa, *J. Phys. Chem. B* (1997), 101, 1312-1316.