

// ~~10~~
2 ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

"PROPIEDADES CATALITICAS DEL SISTEMA
Pd-Ru SOPORTADO EN TiO₂ Y SiO₂, EN LA
REDUCCION DE OXIDO NITRICO (NO)."

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
RODOLFO RANGEL ALVAREZ

ASESOR EXTERNO: DRA. GABRIELA DIAZ GUERRERO.
ASESOR INTERNO: M. EN C. LUIS CEDEÑO CAERO.

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

260659.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



INDEPENDENCIA NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento G3
Exámenes Profesionales

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Propiedades catalíticas del sistema Pd-Ru soportado en TiO2 y SiO2, en la reducción de óxido nítrico (NO)"

que presenta a? pasante: Rodolfo Rangel Alvarez
con número de cuenta: 8940643-6 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlan Izcalli, Edo. de Méx., a 10 de Febrero de 1998

PRESIDENTE	<u>I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez</u>
VOCAL	<u>I.Q. Jorge Martínez Peniche</u>
SECRETARIO	<u>M. en C. Luis Cedeño Caero</u>
PRIMER SUPLENTE	<u>M. en C. Ricardo P. Hernández García</u>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>I.Q. Gilberto Atilano Amaya Ventura</u>

Cuando las etapas elementales de un proceso catalítico global, sean descritas en términos de una sucesión bien definida de procesos físicos y químicos, los detalles de los cuales estén bien definidos. Entonces dejará de existir la necesidad de utilizar la palabra *catálisis* para ocultar nuestra ignorancia.

Sir Hugh S. Taylor.

AGRADECIMIENTOS.

A Dios:

Por estar a mi lado en todo momento.

A mis Padres:

Rodolfo y Ofelia, por haberme dado la vida, por su inmenso amor y todos sus esfuerzos que para mis hermanos y yo han tenido. Por todo lo que me han inculcado y me ha permitido ser lo que hoy soy.

A mis Hermanos:

Omar y Leonel, por toda la ayuda, comentarios y los momentos que siempre me han brindado, para ser de mí alguien mejor. Gracias por ser como son.

A mis Abuelitos:

Rodolfo y Margarita, Andrés (†) y María Luisa. Por haber unido sus vidas; por su cariño y sus cuidados que para todos han tenido.

A Diana:

Por haber estado a mi lado en todos esos momentos en que te necesite, gracias por tu ayuda y sobre todo por enseñarme a querer, a ver el mundo de un modo distinto que ahora sin ti, ya no podría ver igual. Te Amo.

A mis Tíos y Tías:

Leticia, Patricia, Marco Antonio, Joel, Humberto, Graciela, Carmen (2), Hugolina (†), Gabino (†), Daniel y todos los demás por su cariño, cuidados, apoyo y los momentos que con cada uno he disfrutado la vida.

A la Dr. Gabriela Díaz.

Por todas las facilidades que amablemente me brindó, para que este sueño se hiciera realidad. Por todo su tiempo con el cual hizo llegar a mí parte de su conocimiento y el que dedicó a la preparación de esta tesis.

Al M. en C. Luis Cedeño Caero:

Por haber aceptado amablemente ser mi asesor interno. Por sus consejos, por sus clases y su amistad que incondicionalmente me ha brindado.

Al M. en C. Antonio Gómez Cortes:

Por la disposición que siempre mostraste para ayudarme en cualquier duda y por la amistad que me brindaste.

A mis Sinodales:

Quienes gentilmente cedieron de tiempo para la revisión de esta tesis, y por la disposición que siempre me mostraron.

A mis compañeros de la Preparatoria No. 9.

Manuel, Isabel, Mario, Edgar, Germán y Artemio. Por todos esos momentos que nunca podremos olvidar.

A mis compañeros de laboratorio.

Por el tiempo que juntos compartimos, las dudas que resolvimos o agrandamos, por su amistad que siempre me han dado. José, Manuel, Raul, Pilar y Jesús.

A la Universidad Nacional Autónoma de México:

A quien agradezco haberme recibido y saber que existe un lugar en México donde la pluralidad de ideas es posible.

Al Instituto de Física de la UNAM:

Quien incondicionalmente abrió sus instalaciones para la realización de mi tesis.

Al Consejo Nacional de la Ciencia y Tecnología.

Por el apoyo económico facilitado para llevar a cabo mi trabajo.

A todos mis Profesores:

Que a lo largo mi preparación he tenido la fortuna de tener.

A la Familia Hernández Vega:

Quienes siempre me han brindado su ayuda y amistad.

Al pueblo de México.

Quien con sus impuestos sostiene esta gran Universidad.

DEDICATORIAS.

A mis Abuelitos:

Quienes cimentaron la gran familia de la que hoy soy parte.

A mi Papá:

Por tu cariño, entrega y gran espíritu de lucha, por ello y muchas cosas más, Te Amo.

A mi Mamá:

Por los cuidados y cariño con los que me has enseñado el camino de la vida. Por todo lo que eres, Te Amo.

A Omar:

Por todos esos momentos que siempre guardare en mi corazón.

A Leonel:

Por la forma en que me has dejado ver la vida, en la que nunca te olvidaré.

A Diana:

Por este sueño que es la vida y que contigo quiero vivir.

A mis Hijos(as).

Quienes sin todavía nacer, tienen todo mi amor y cariño que un padre a sus hijos puede tener.

ÍNDICE

	Página
INTRODUCCIÓN.....	5
OBJETIVOS.....	7
CAPÍTULO 1 “PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE METALES SOPORTADOS.”.....	8
1.1 Catálisis heterogénea.....	8
1.2 Preparación de catalizadores.....	9
1.2.1 Métodos de preparación de catalizadores de metales soportados.....	10
1.2.1.1 Impregnación.....	10
1.2.1.2 Función del soporte en la preparación de catalizadores.....	13
1.2.1.3 Propiedades del precursor.....	13
1.2.1.4 Catalizadores bimetalicos.....	14
1.2.1.4.1 Preparación de catalizadores bimetalicos soportados.....	15
1.2.1.4.2 Formación de partículas bimetalicas.....	15
1.3 Caracterización de catalizadores.....	17
1.3.1 Métodos químicos.....	17
1.3.1.1 Quimisorción de H ₂	17
1.3.1.2 Desorción a temperatura programada (TPD).....	21
1.3.1.3 Reducción a temperatura programada (TPR) y oxidación a temperatura programada (TPD).....	21
1.3.2 Métodos físicos.....	23
1.3.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	23
1.4 Reactividad catalítica.....	24
CAPÍTULO 2 “DESARROLLO EXPERIMENTAL.”.....	27
2.1 Preparación de catalizadores.....	27
2.1.1 Técnica experimental.....	27
2.2 Caracterización de catalizadores.....	29
2.2.1 Caracterización química.....	29
2.2.1.1 Quimisorción de H ₂	29
2.2.1.1.1 Calibración del sistema volumétrico.....	29
2.2.1.1.2 Calibración del medidor de presión.....	30
2.2.1.1.3 Técnica experimental.....	30
2.2.1.1.4 Obtención del número de moles adsorbidas.....	31
2.2.1.1.5 Cálculo de la dispersión.....	33
2.2.1.2 Reducción a temperatura programada.....	34
2.2.1.3 Evaluación de la actividad catalítica.....	35
2.2.2 Caracterización por microscopía electrónica.....	38
2.2.2.1 Preparación de muestras.....	38
2.2.2.2 Cálculo del tamaño de partícula.....	38

CAPÍTULO 3 “RESULTADOS Y SU DISCUSION.”	40
3.1 Caracterización de los catalizadores.....	40
3.1.1 Determinación del tamaño de partícula y dispersión total.....	40
3.1.2 Reducción termoprogramada.....	44
3.2 Evaluación catalítica.....	48
3.2.1 Actividad total.....	48
3.2.1.1 Catalizadores monometálicos.....	48
3.2.1.2 Catalizadores bimetalicos.....	51
3.2.2 Selectividad.....	54
3.2.2.1 Distribución de N ₂ en catalizadores monometálicos.....	54
3.2.2.2 Distribución de N ₂ O en catalizadores monometálicos.....	54
3.2.2.3 Distribución de N ₂ O en catalizadores bimetalicos.....	57
3.3 Discusión general.....	59
“CONCLUSIONES.”	64
Referencias bibliográficas	65

INTRODUCCIÓN.

Una de las aplicaciones más recientes de la catálisis y los catalizadores es como coadyuvantes en el control de la contaminación del medio ambiente. Dentro de las áreas de impacto de la catálisis ambiental se pueden mencionar las siguientes¹:

1. Control de emisiones de compuestos que no son aceptables en la atmósfera, especialmente gases de chimeneas y de combustiones automotrices.
2. Conversión de desechos sólidos o líquidos en productos ecológicamente aceptables para el medio ambiente.
3. Creación de productos alternos, que puedan reemplazar a compuestos peligrosos para el planeta, como el caso de clorofluorocarbonos (CFCs).
4. Sustitución de catalizadores peligrosos al ambiente, que son empleados en los actuales procesos.
5. Desarrollo de catalizadores que permitan obtener nuevas rutas tecnológicas en la obtención de productos químicos, sin la formación de subproductos contaminantes.

En este contexto, destaca la remoción de los óxidos de nitrógeno (NO_x), los cuales son responsables o precursores del smog fotoquímico y la lluvia ácida. La emisión de los óxidos de nitrógeno a la atmósfera se da de un modo masivo; anualmente se arrojan más de 30 millones de toneladas de NO_x ², provenientes de la combustión a alta temperatura de productos tales como la gasolina, el metano y el diesel.

Metales como Pt, Pd, Ru y Rh entre otros pueden catalizar la reducción de óxido nítrico utilizando reductores diversos. Como ejemplo puede citarse a los denominados convertidores catalíticos de tres vías, los cuales se caracterizan por permitir la remoción simultánea de hidrocarburos (HC), monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno en los escapes de los automóviles³. La composición de la fase activa en el catalizador incluye al rodio, al platino y al paladio. El Pt y el Pd catalizan la combustión de los hidrocarburos no quemados y del CO a CO_2 . El rodio, se encarga de la reducción de NO a N_2 . Debido al alto costo del rodio y a sus fuentes escasas, en los últimos años se han realizado investigaciones tendientes a proponer nuevos sistemas que pudieran ser una alternativa en el control de los NO_x tanto en fuentes móviles como estacionarias.

En el ámbito de los metales nobles, el paladio ha sido objeto de numerosos estudios dado su menor costo y la gran actividad catalítica que presenta a bajas temperaturas⁴. Por otra parte, es bien conocido que las propiedades catalíticas de un metal pueden modificarse al utilizar soportes de óxidos reducibles como la lantana o la titania. Las diversas explicaciones de los fenómenos observados han sido racionalizadas en lo que hoy conocemos con el nombre de fuertes interacciones metal-soporte o SMSI* (strong-metal-support interaction)^{5,6}.

* Estas serán las siglas con la que de aquí en adelante designaré tal efecto.

Las propiedades catalíticas pueden también modificarse por adición de un segundo metal, que puede ser inactivo o activo en la reacción en cuestión. La formación de partículas bimetalicas con sitios duales y por consecuencia con propiedades particulares es una posibilidad. Los sistemas que más se han estudiado incluyen metales completamente miscibles a nivel macroscópico, sin embargo, se ha mostrado experimentalmente, que partículas bimetalicas de metales con solubilidad limitada se forman a nivel de nanopartículas^{7, 8, 9}.

En este sentido, ha sido mostrado que la adición de rutenio a catalizadores de Pt¹⁰ o Pd¹¹ soportados en sílice o alúmina, conduce a un mejoramiento de la selectividad de estos metales hacia la formación de nitrógeno en la reacción de reducción de NO utilizando H₂ como agente reductor. El rutenio es el metal que presenta, mayor selectividad hacia nitrógeno, sin embargo, su actividad es mucho menor que la observada con Pt o Pd. Por otra parte, su uso es limitado, dada la posibilidad de pérdida del mismo por volatilización de los óxidos formados a temperaturas elevadas (>500°C). Diversas opciones de estabilización del metal han sido propuestas: adición de tierras raras¹², utilización de compuestos con estructura tipo perovskita, etc.

Por otra parte, catalizadores de Pd, Ru y Pd-Ru soportados en titania han mostrado propiedades catalíticas interesantes, en reacciones de hidrogenólisis de hidrocarburos^{13, 14}. Efectos de soporte y de adición del segundo metal han sido utilizados para explicar su comportamiento catalítico.

OBJETIVO GENERAL.

- Incrementar el conocimiento del sistema Pd-Ru soportado en TiO_2 , en relación a su comportamiento catalítico en la reacción de reducción del NO. Se tomará al sistema soportado en SiO_2 como referencia.

OBJETIVOS PARTICULARES.

- Preparar catalizadores monometálicos de Pd y Ru, así como un catalizador bimetalico Pd-Ru con una relación atómica Pd/Ru=1 utilizando TiO_2 y SiO_2 como soportes.
- Caracterizar los diferentes catalizadores utilizando quimisorción de hidrógeno, reducción termoprogramada y microscopía electrónica de transmisión.
- Investigar la influencia de la adición de rutenio a catalizadores a base de Pd, en términos de su actividad y selectividad en la reacción modelo elegida.
- Establecer la influencia del soporte en la posible formación de partículas bimetalicas en los catalizadores.

CAPÍTULO 1

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE METALES SOPORTADOS.

Este capítulo contempla conceptos básicos de la catálisis heterogénea, preparación de catalizadores por el método de impregnación, así como las propiedades de los precursores y la función del soporte. Se presentan técnicas para la caracterización de catalizadores heterogéneos y una breve investigación bibliográfica de la reactividad química de catalizadores relacionados con el caso de estudio.

1.1 Catálisis heterogénea¹⁵.

El término catálisis agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la rapidez con la que transcurre una reacción química, se incremente in-situ. Un catalizador abre a la reacción un nuevo camino con una serie de etapas elementales más rápidas y con energía de activación menor.

La catálisis heterogénea presenta al catalizador como una especie insoluble en los sistemas químicos en donde se lleva a cabo la transformación, dando lugar a la existencia de dos fases y una superficie de contacto, siendo esta última donde se lleva a cabo la reacción.

El fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador. Para que este fenómeno ocurra es necesaria la interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos no debiendo existir modificaciones en la naturaleza química del catalizador a excepción de las presentadas en la superficie por concepto de esta interacción. Cualquier reacción catalítica heterogénea comprende 5 pasos consecutivos.

1. Difusión de los reactivos de la fase fluida a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos en los sitios activos superficiales del catalizador.
3. Reacción en superficie
4. Desorción de los productos.
5. Difusión de los productos de la superficie del catalizador a la fase fluida.

Las etapas anteriores, corresponden a fenómenos de transferencia de masa, aunque simultáneamente existe la posibilidad de transferencia de calor. Las etapas difusivas, pueden presentarse debido a tres diferentes mecanismos de difusión, siendo estos¹⁶:

- Difusión tipo Fick que se da cuando los diámetros de las moléculas son más pequeñas que el diámetro de los poros del catalizador, permitiendo básicamente colisiones entre moléculas.

- Difusión tipo Knudsen se caracteriza por caminos libres para la difusividad de moléculas menores a los diámetros de poro del catalizador, lo que ocasiona choques de las moléculas para con las paredes más frecuentes que entre ellas mismas.
- Difusión superficial, es así denominado el mecanismo que hace que los átomos o moléculas migren a lo largo de las superficies de los poros de un catalizador, impulsados por un gradiente de concentración.

1.2 Preparación de catalizadores.

Las propiedades físicas y químicas de un catalizador como la actividad, selectividad, estabilidad térmica y mecánica, dependerán fuertemente del método de preparación que sea elegido.

Los catalizadores empleados en la catálisis heterogénea, pueden presentar en ocasiones una composición compleja, pero sus componentes pueden resumirse de manera elemental en fase activa, soporte y promotor.

Fase activa: Esta es la responsable de la actividad catalítica, y puede ser un metal (Pd, Ru, Pt), un óxido (NiO, WO₃), un sulfuro (MoS₂, WS₂) o una combinación de los anteriores.

Soporte: Consiste en la matriz donde habrá de ser depositada la fase activa, permitiendo optimizar las propiedades catalíticas. El soporte debe de caracterizarse por presentar una elevada resistencia mecánica y térmica que le permitan enfrentar las condiciones de reacción. Otro aspecto deseable del soporte es su área específica (expresada en m²/g), pues si esta tiende a ser elevada, favorecerá la obtención de una alta dispersión de la fase activa.

Promotor: El término de promotor se usa para referirse en general a la sustancia que se adiciona en la preparación del catalizador al soporte o a la fase activa en cantidades relativamente pequeñas, provocando mejoras en la actividad, selectividad o estabilidad. Los promotores se pueden clasificar en texturales y estructurales:

- *Promotores texturales:* También denominados estabilizadores, se caracterizan por ser una sustancia inerte que inhibe el sinterizado de la fase activa del catalizador; así como presentar un tamaño considerablemente menor al de las partículas activas del catalizador; debe de estar bien disperso, y no debe de reaccionar o formar soluciones sólidas con el catalizador activo. Un promotor de este tipo, no ha de cambiar la energía de activación efectiva. Ejemplos de estos son, la alúmina en pequeñas cantidades que se agrega al catalizador de hierro para la síntesis del amoníaco; la cromita de zinc en el catalizador óxido de zinc/cromita usado en la síntesis del metanol.
- *Promotores estructurales:* Su acción se caracteriza por sus efectos químicos que traen como consecuencia el cambio en la composición del catalizador, provocando que la energía efectiva de activación de la reacción sea alterada. En la mayoría de los casos, los

efectos del promotor estructural son claros pero no lo es su mecanismo, Satterfield¹⁷ propone los siguientes mecanismos:

1. Puede existir una acción de función dual. El promotor puede catalizar la formación de un intermediario. Así la adición de un cloruro a un platino/alúmina puede aumentar su actividad.
2. El promotor puede producir defectos en la red o sustituciones intersticiales.
3. El promotor puede cambiar la estructura electrónica de un catalizador, como puede ser la adición o remoción de electrones de un catalizador metálico, lo que se reflejará en la fuerza de la quimisorción.

1.2.1 Métodos de preparación de catalizadores de metales soportados.

El objetivo principal de los métodos de preparación es lograr una distribución óptima de la fase activa en el soporte; lo cual se consigue al poner en contacto con el soporte una solución que contenga al precursor de la fase activa, entendiéndose por precursor la sustancia que contiene al metal que formará la fase activa. Esta sustancia puede ser una sal, un ácido o un compuesto organometálico. Existen diversos métodos de preparación, pero es posible observar que los catalizadores de importancia industrial presentan las siguientes etapas en su preparación.

- a) *Incorporación del precursor de la fase activa:*
- b) *Secado*
- c) *Tratamientos térmicos*
- d) *Activación de la fase metálica.*

Dentro de las diferentes técnicas para la incorporación del precursor (humidificación) se puede mencionar la impregnación, intercambio iónico, precipitación y coprecipitación, presentando estas tres últimas fuertes interacciones metal-soporte. A continuación se describe con mayor detalle el método de impregnación.

1.2.1.1 Impregnación.

Este método se caracteriza por presentar interacciones débiles entre el precursor y el soporte. Con este tipo de interacciones, el tamaño y la distribución de los cristales de la fase activa dependen fuertemente de las propiedades físicas del soporte, así como de los tratamientos térmicos a los que sea sometido el catalizador. Las etapas que se pueden distinguir en este método son:

a) Limpieza del soporte: Esta etapa consiste en la eliminación de la humedad contenida y de impurezas adsorbidas, lo cual se realiza colocando el soporte en una estufa a una temperatura de entre 90°C y 120°C.

b) Mojado: Aquí se busca poner en contacto la solución del precursor con el soporte; teniéndose en consideración que la solución ha de penetrar en los poros del soporte gracias a las fuerzas de capilaridad, avance que se ve merchado por la presencia de gases en los poros. En el mojado podemos identificar tres etapas decisivas¹⁸:

- La transferencia del precursor en solución hacia la superficie del soporte.
- Difusión por capilaridad de la sal metálica en solución a través de los poros del soporte.
- Deposición del metal sobre la superficie exterior y de poros, lo cual ocurre al paralelo de las etapas descritas anteriormente.

La difusión superficial que se presenta, es acompañada por la adsorción del soluto sobre la superficie de los poros del sólido, caracterizándose por ser una adsorción activada¹⁹. La rapidez de la difusión se ve afectada de manera importante cuando las dimensiones moleculares del soluto, que es difundido, se vuelven significativas en relación a las dimensiones de los poros del soporte.

Durante el mojado los soportes tienden a fragmentarse a consecuencia de la tensión superficial o por aumentos locales de temperatura, por lo que se recomienda humedecer el soporte con un solvente menos polar que el agua, secarlo y proceder a impregnarlo, teniéndose como vía alterna un tratamiento con vapor de agua²⁰. El mojado puede llevarse a cabo de dos maneras:

- Mojado clásico: Se realiza sumergiendo el soporte en la solución mientras se calienta y se agita, obteniéndose una impregnación del soporte más homogénea, pero con mayores tendencias a la fragmentación. Además muestra una distribución del tamaño de partícula heterogénea con respecto al mojado incipiente.
- Mojado incipiente: La cantidad de precursor que es posible depositar en una sola operación, depende de la solubilidad del compuesto del precursor en el disolvente que formará la solución, así como de la porosidad del soporte; en caso de requerir de una cantidad mayor, ha de recurrirse a una serie de impregnaciones que permitan la evaporación del solvente para poder agregar más solución. El método se caracteriza por un mojado progresivo del soporte con la solución hasta formar una pasta que se agita y calienta para lograr la distribución del precursor y la evaporación del disolvente, permitiéndose continuar con la impregnación hasta terminar con el volumen deseado de solución. La ventaja es la reducción de la tendencia a la fragmentación, y una distribución más uniforme en el tamaño de partícula; pero una distribución menos homogénea del precursor.

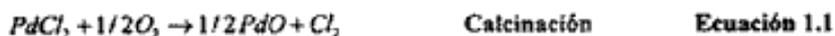
e) Secado: Se lleva a cabo a una temperatura de 80°C a 100°C, y es el momento en el que los cationes y aniones del precursor se redistribuyen resultando en la formación de los cristales del precursor en los poros del soporte. Los factores que afectan la redistribución son la velocidad de calentamiento, y la porosidad del soporte, ya que en un soporte que presenta poros unidimensionales, el disolvente tiende a desaparecer en capas concéntricas a partir del exterior de la partícula, causando acumulación de materia en algunos puntos. Cuando la porosidad es variable, los primeros poros en secarse serán los mayores, teniendo en consecuencia acumulación de materia en los más pequeños.

d) Tratamientos térmicos: Tiene como finalidad brindar la estructura final del precursor antes de la activación, lo cual se logra mediante transformaciones químicas, físicas y fisicoquímicas, tales como:

- Creación de textura, generalmente macroporosa, por destrucción o eliminación de las sustancias volátiles adicionadas.
- Modificación de la textura por sinterización.
- Modificación de estructura por sinterización.
- Reacciones químicas de descomposición térmica tanto de los agentes activos como de los precursores de éstos que pueden producir volátiles. Dando lugar a cambios en la textura y estructura.
- Reacciones de síntesis térmica, con o sin compuestos volátiles, que llevan a modificaciones estructurales y texturales.

Algunos de estos volátiles son acetatos, citratos, oxalatos, nitratos, cloruros, etcétera, que provoca la fractura de las partículas, lo que se puede evitar al dar tratamientos en dos etapas, la primera con poco gas reductor u oxidante según sea el caso, y en la segunda etapa con la cantidad recomendada²⁰.

Los tratamientos térmicos son calcinaciones, reducciones o ambos; las reducciones empleadas son para obtener las fases activas a estados metálicos, mientras que las calcinaciones presentarán a la fase activa en forma de óxidos, pudiéndose ejemplificar lo anterior así como sus transformaciones de la siguiente manera:



e) Activación: Permite a la fase metálica ser llevada al estado químico en el que es útil, siendo ejemplo de ello la reducción con H₂, CO, etcétera; pasar del óxido del metal a el estado metálico, o bien continuar en forma de óxido al tratarlo con helio, siendo también posible una sulfurización si la fase de interés es un sulfuro. Todos estos tratamientos se dan en el sitio donde se va a emplear el catalizador y a temperaturas específicas para cada caso.

1.2.1.2 Función del soporte en la preparación de catalizadores.

Dependiendo del método de preparación elegido, el soporte juega un papel distinto, presentándose dos casos:

- **Impregnación:** El soporte opera como una superficie física donde la fase activa es depositada. Además, el soporte puede comportarse como un *solvente sólido* al disolver los iones metálicos por medio de enlaces de hidrógeno, operando de manera similar al agua.
- **Intercambio iónico:** Al ajustar el valor del pH del soporte, es posible obtener una superficie con la densidad de carga adecuada para permitir una adsorción electrostática que de una dispersión atómica por parte de los iones metálicos en la superficie del soporte.

El papel desempeñado por el soporte y la interacción metal soporte en los métodos de preparación¹⁹ se puede ver en la tabla 1.1

Método de preparación	Papel del soporte	Naturaleza de la interacción metal-soporte
Impregnación	Sustrato Superficie física Solvente sólido	Fuerzas de Van der Waals Fuerzas de Van der Waals Enlace de hidrógeno
Intercambio iónico	Placa capacitor Reactivo	Iones apareados Enlace iónico

Tabla 1.1 Función del soporte en los métodos de preparación.

1.2.1.3 Propiedades del precursor.

Para los metales de las familias VIIIA y IB, generalmente se hace empleo de precursores de dos tipos, siendo el primero, el de los complejos clorometálicos $[MCl_n]^{x-}$, en donde el metal se presenta como un complejo aniónico, con una esfera de coordinación formada de cuatro o seis átomos de cloro. Como ejemplos tenemos $[PtCl_4]^{2-}$, $[IrCl_4]^{2-}$ y $[PdCl_4]^{2-}$.

El segundo grupo es formado por los complejos amino $[M(NH_3)_n]^{x+}$, caracterizándose por presentar al metal en forma de catión coordinado por diversas moléculas de amonio. Se conocen complejos para Ru, Rh e Ir donde el metal presenta valencia III, con valencia II el Pd y Pt, así como para Ag, Cu y Ni con valencia I.

En los últimos años el empleo de compuestos de cúmulos metálicos del tipo carbonilo o del tipo acetil acetato (ACAC) como precursores, se ha visto incrementado, pues ofrecen las ventajas siguientes^{21, 22, 23}.

- Presentan alta dispersión, al ser fácilmente removidos los ligandos.
- No presentan iones haluros, mismos que pueden enmascarar las propiedades catalíticas intrínsecas del metal.
- Permiten condiciones de descomposición para los cúmulos más suaves, lo que podría llegar a permitir obtener partículas metálicas con estructuras metálicas similares a la original del cúmulo, lo cual permitiría obtener sitios activos con propiedades diferentes a los obtenidos por precursores convencionales.

1.2.1.4 Catalizadores bimetalicos.

El interés básico para obtener este tipo de catalizadores, es generado al saber que el comportamiento de un metal en una reacción catalítica, puede ser modificada al combinarle con un segundo metal, mismo que se presenta con nula o diferente actividad catalítica para una reacción dada¹⁰. Desde el punto de vista catalítico, las aleaciones de mayor interés son las formadas entre los metales de los grupos VIIIA y IB, así como, por metales de los mismos²⁴.

Históricamente el interés en los catalizadores bimetalicos ha sido enfocado a las combinaciones metálicas que son miscibles en diagramas de fases, siendo la principal razón para elegir este tipo de combinaciones la creencia de que las interacciones metal-metal son más probables en sistemas miscibles o en sistemas que tienen una pequeña diferencia de miscibilidad¹¹. Se ha observado que las interacciones metal-metal no están limitadas a sistemas macroscópicos miscibles²², lo cual se verifica al encontrar aleaciones que a nivel macroscópico presentan una miscibilidad muy baja como es el Cu-Ru y el Cu-Os, pues se halla que estos sistemas forman cúmulos bimetalicos en estados de alta dispersión y donde las concentraciones totales de metal son del orden de 1 a 2%, presentando estos agregados metálicos propiedades que revelan interacciones extensivas entre los dos elementos. Sinfelt en 1968 estudió el sistema Cu-Ru lo cual abrió una gran y productiva área de investigación²⁵.

La noción de que dos metales en un catalizador bimetalico deban ser termodinámicamente miscibles a nivel macroscópico, se ha encontrado que del todo no es cierto, y la intención de crear un modelo termodinámico, que permitiera predecir correctamente la estructura de partículas bimetalicas, presentaría poca validez pues:

1. La formación es controlada por la cinética y no por la termodinámica^{26, 27, 28, 29}.
2. Los cúmulos bimetalicos pueden ser formados de metales que no forman soluciones sólidas^{30, 31}.
3. Los diagramas de fases macroscópicos no pueden ser aplicados a pequeñas partículas con diámetros de algunos nanómetros¹¹.
4. Las energías libres interfaciales no son bien conocidas para ser usadas con algún grado de confianza³².

El término de cúmulos bimetalicos hace referencia a partículas no mayores a los 10 nm compuestas por dos metales^{23, 24, 25}.

1.2.1.4.1 Preparación de catalizadores bimetalicos soportados.

Para la preparación de estos, generalmente se ha pensado que el metal que presenta la menor entalpia de sublimación es preferencialmente quien enriquece la superficie del cúmulo²⁶, lo cual es bastante cierto en cúmulos bimetalicos preparados con el grupo IB y VIII, siendo ejemplo de ello aleaciones entre Ni o Ru con Cu, en donde se muestra a este último enriqueciendo la superficie^{26, 27}, pero lo anterior no hace posible establecer un aceptable control de las variables que intervienen en el proceso, y eso es precisamente lo que se debe buscar para hacer uso de los catalizadores bimetalicos en áreas de aplicación específica.

La preparación de los catalizadores bimetalicos puede ser llevada a cabo, mediante procedimientos similares a los empleados para los catalizadores monometalicos, excepto el que la solución portadora del precursor deberá contener a ambos metales, conduciéndonos a una coimpregnación, o a una impregnación sucesiva de los metales al emplear soluciones individuales.

1.2.1.4.2 Formación de partículas bimetalicas.

La formación de las partículas bimetalicas está relacionada con los procesos termodinámicos de nucleación y crecimiento de nanopartículas²⁷. Las partículas bimetalicas pueden presentar tres diferentes arreglos, mismos que son función de factores como la temperatura, la atmósfera empleada, el soporte y principalmente de los metales involucrados².

1. Partículas compuestas por átomos de un mismo metal: No se observa la formación de partículas bimetalicas, sino que cada partícula se comporta de modo individual, lo que hace esperar que el catalizador mostrará un comportamiento catalítico aditivo, respecto a los metales constituyentes en forma individual.

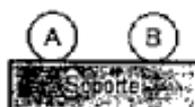


Figura 1.1 Partículas monometálicas.

2. Partículas bimetalicas



Figura 1.2 Partículas bimetalicas: a) De composición heterogénea y b) De composición homogénea.

3. Partículas heteroatómicas compuestas por los dos metales con separación de fases tipo "Cereza".



Figura 1.3 Partículas bimetalicas heteroatómicas

La interacción entre los metales y los tratamientos térmicos, serán los principales factores para permitir la existencia de los dos últimos casos. Pocos son los sistemas bimetalicos de los que podemos encontrar información experimental de la estructura de las partículas bimetalicas, ejemplos de sistemas con una sola fase son: Pd-Au³⁸, Pt-Fe^{39,40} y Fe-Pd⁴¹, quienes presentan diagramas de fases que predicen miscibilidad completa; sistemas con diagramas de fase que predicen miscibilidad parcial o nula son el Ru-Cu y Os-Cu soportados en sílice^{23, 24}, encontrándose la formación de partículas bifásicas donde el Cu envuelve al Ru o al Os que se encuentran en el centro de la partícula.

1.3 Caracterización de catalizadores.

Existen diversas técnicas de las cuales nos podemos valer para realizar la caracterización de un catalizador. Muchas de ellas proporcionan información complementaria. Dentro de las técnicas más empleadas podemos mencionar:

- Quimisorción selectiva de gases, misma que permite determinar la dispersión de la fase activa y el tamaño promedio de partícula que la conforman.
- Reducciones, oxidaciones, y desorciones a temperatura programada (TPR, TPO y TPD respectivamente), mismas que permiten el estudio de la reactividad de las superficies activas.
- Difracción de rayos X, que permite obtener información de la estructura y fases constitutivas del catalizador.
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM) con la que es posible entre otras, determinar la distribución del tamaño de partícula.
- Microscopía electrónica de alta resolución (HREM) que permite estudiar la forma y estructura de partículas del orden de 1 a 10 nm.
- Mediciones de área específica y distribución de tamaño de poros (BET).
- Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)
- Espectroscopía laser Raman (FT-Raman)
- Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)
- Adsorción de moléculas sonda analizadas por FTIR
- Titulación potenciométrica y termométrica de acidez superficial.

Para la realización de esta tesis se emplearon las técnicas de quimisorción de hidrógeno, TEM y TPR.

1.3.1 Métodos químicos.

1.3.1.1 Quimisorción de hidrógeno.

La catálisis heterogénea se encuentra estrechamente relacionada con los procesos de adsorción⁴⁷, ya que el primer paso de un proceso catalítico heterogéneo, es la adsorción de por lo menos uno de los reactivos en la superficie del catalizador.

Adsorción física: Este tipo de adsorción no es específica y es similar al proceso de condensación, las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie del sólido son generalmente débiles, y el calor desprendido durante el proceso de adsorción es del orden de magnitud del calor de condensación, esto es de 10 a 20 kJ/mol. El equilibrio entre la superficie sólida y la molécula de gas se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible, debido a que los requerimientos de energía son pequeños.

La adsorción física no puede explicar la actividad catalítica de los sólidos para reacciones entre moléculas relativamente estables, pues no hay posibilidades de grandes disminuciones en la energía de activación.

El grado de adsorción física disminuye con rapidez a medida que la temperatura aumenta y por lo general la adsorción física es mínima, por encima de la temperatura crítica del gas o componente adsorbido. Los estudios de adsorción física son útiles para la determinación de propiedades texturales de los catalizadores sólidos. De esta forma las propiedades de área superficial y distribución de tamaño de poros pueden evaluarse con base en mediciones de adsorción física.

Adsorción química: Es causada por la tendencia de los átomos superficiales para completar sus requerimientos de valencia. Aquí se forman nuevos enlaces entre las moléculas del gas y los centros activos del catalizador, por lo que se le podría ver como una reacción química, idea que es apoyada por sus energías de enlace que se encuentran entre 80 y 120 kJ/mol.

El proceso de adsorción puede ser lento y dependiente de la temperatura, lo cual indica la presencia de una energía de activación de adsorción.

La adsorción disociativa del hidrógeno en las superficies de los metales del grupo VIIIA es bien conocida, y es una de las bases del empleo de la quimisorción de hidrógeno⁴³ como técnica de caracterización. En la tabla 2.1 se presentan las ventajas y desventajas:

Ventajas	Desventajas
1. La quimisorción es relativamente simple.	1. Posibilidad de disolución o formación de hidruros.
2. La adsorción física en el metal o soporte es despreciable.	2. Sensibilidad del H ₂ a impurezas en la superficie.
3. La adsorción prácticamente no ocurre en el soporte.	3. Resultados no confiables, por ejemplo cuando el TiO ₂ es soporte de metales reducidos alrededor de los 500°C.

Tabla 1.2 Ventajas y desventajas de la quimisorción de hidrógeno.

La quimisorción de hidrógeno y/o selectiva de gases, permite caracterizar la dispersión en catalizadores de metales soportados. Debe entenderse por dispersión a la fracción de átomos activos expuestos en la superficie (N_s) del catalizador, entre el número total de átomos (N_{tot}) presentes en el catalizador⁴⁴.

$$D = \frac{N_s}{N_{tot}}$$

EcuaCIÓN 1.4

N_s = Número de átomos activos expuestos en la superficie

N_{tot} = Número de átomos totales de la fase activa del catalizador

La dispersión expresada de esta manera es una de las medidas físicas más significativas, ya que se puede obtener sin un conocimiento específico del recubrimiento superficial o del mecanismo de adsorción; además tiene un carácter universal, pues permite comparar la dispersión de diferentes metales, independientemente de su peso atómico, densidad o estructura cristalina. Una de las suposiciones básicas en la determinación de la dispersión es, que la estequiometría de la quimisorción no depende del tamaño de partícula del metal o de la naturaleza del soporte⁴⁵.

La obtención de N_s es experimental, ya que se ha de obtener el número de moles de gas que quimisorbe la superficie de la fase activa, además de la estequiometría de la adsorción, y con los datos obtenidos se crea una isoterma, la cual será del tipo Langmuir que permitirá obtener el grado de recubrimiento de la superficie metálica y los moles de gas empleados para lograr una monocapa de átomos del gas quimisorbido.

El área superficial de la fase activa se puede determinar conociendo el número de moles quimisorbidos para formar la monocapa, la estequiometría de la quimisorción y el número de átomos superficiales por unidad de área.

$$A = \frac{n_{ads}}{n_s} x \quad \text{Ecuación 1.5}$$

A = Área específica de la fase activa

n_{ads} = Número de moles de gas adsorbidos que forman la monocapa

n_s = Concentración de átomos en la superficie de la fase activa por m^2

x = Estequiometría de la adsorción

Se tiene a n_s como función de las propiedades cristalográficas de la fase activa, y se calcula a partir de los parámetros de la red cristalina del metal, suponiendo que los planos (100), (110) y (111) tienen una probabilidad de exposición igual. En el caso de metales soportados, esta consideración es aproximada, pues n_s es una función de la estructura superficial; sin embargo, esta suposición se usa ampliamente como hipótesis de trabajo. Una lista de estos valores para metales con interés desde el punto de vista catalítico, es mostrada en la tabla 1.3^{45, 46}.

Metal	Concentración de átomos superficiales/m ² (10 ⁻¹⁹)	Metal	Concentración de átomos superficiales/m ² (10 ⁻¹⁹)
Cobalto	1.51	Paladio	1.27
Cromo	1.63	Plata	1.15
Cobre	1.47	Platino	1.25
Hierro	1.63	Renio	1.54
Hafnio	1.16	Rodio	1.33
Iridio	1.30	Rutenio	1.63
Molibdeno	1.37	Talio	1.25
Níquel	1.54	Vanadio	1.47
Oro	1.15	Wolframio	1.35
Osmio	1.59	Circonio	1.14

Tabla 1.3 Valores de n_s para algunos metales de interés catalítico.

La relación volumen/superficie (V/S) expresa una magnitud que es proporcional al tamaño característico de las partículas catalíticas. Suponiendo que todas las partículas del catalizador son esferas con diámetro Φ , es posible establecer la siguiente relación:

$$\Phi = 6 \frac{V}{A} \quad \text{Ecuación 1.6}$$

donde consideraremos V como el volumen de la fase activa, mismo que considera la densidad ρ y la masa m del metal. Siendo A el área específica de la fase activa que se determina con la ecuación 1.5. Sustituyendo la ecuación 1.5 en la 1.6, Φ queda como sigue:

$$\Phi = 6 \frac{m}{\rho n_{\text{at}} x} \quad \text{Ecuación 1.7}$$

Combinando las ecuaciones 1.4, 1.5 y 1.6 podemos encontrar una relación para la dispersión D y el tamaño medio de partícula Φ :

$$\Phi = 6 \frac{M' n_s}{DN_A \rho} \quad \text{Ecuación 1.8}$$

Siendo M' el peso molecular de la fase activa del catalizador y N_A el número de Avogadro. Si de la ecuación anterior definimos K como:

$$K = 6 \frac{M' n_s}{N_A \rho} \quad \text{Ecuación 1.9}$$

La ecuación 1.8 puede resumirse en:

$$\Phi = \frac{K}{D} \quad \text{Ecuación 1.10}$$

Los catalizadores de metales soportados (grupo VIII A), por lo general muestran isotermias de adsorción tipo Langmuir, por lo que la determinación de la monocapa de adsorción proporciona directamente el número de átomos superficiales de metal empleando la estequiometría de la quimisorción H/M^{47} . Además es posible obtener una información cuantitativa de las dimensiones de las partículas metálicas en la superficie del soporte

Otros métodos que pueden ser empleados para complementar y/o confirmar los datos anteriores son, la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de transmisión.

1.3.1.2 Desorción a temperatura programada.

En 1963 Amenomiya y Cvetanovic desarrollaron esta técnica (TPD Thermo-Programmed Desorption), con la finalidad de estudiar los sólidos pulverizados, habiendo Ehrlich desarrollado la desorción flash, para el estudio de la desorción de los gases de filamentos metálicos calentados en alto vacío. En los últimos años ha llegado a ser una útil técnica para obtener información de la naturaleza de las interacciones entre las especies adsorbidas y la superficie del catalizador. La información que proporciona esta técnica, puede ser agrupada de la siguiente manera:

- a) El número de especie adsorbidas
- b) La población aproximada de varios estados adsorbidos.
- c) Energías de enlace entre el adsorbato y el soporte.
- d) La posible formación química de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

El número de picos y su área proveen la información para los incisos a) y b), mientras que la temperatura a la que aparecen los picos y su variación con la velocidad de calentamiento, lo harán para el inciso c); la cinética de la desorción dará la información para el inciso d)⁴⁸.

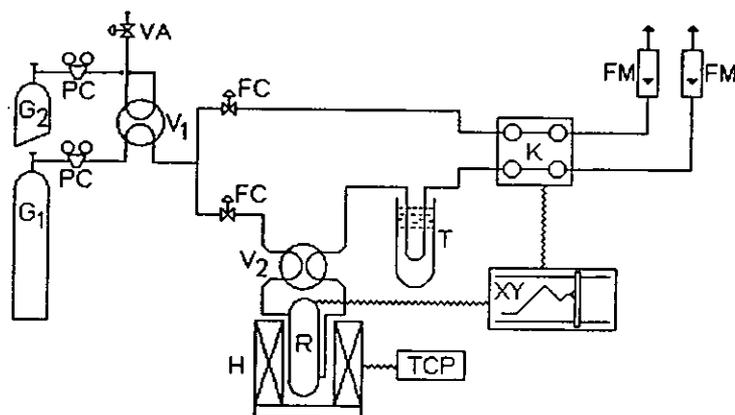
La desorción termoprogramada de H_2 de un catalizador, proporciona un termograma característico de la interacción catalizador-hidrógeno como una función de la temperatura, incluyendo los intervalos de temperatura con interés para la reacción catalítica.

1.3.1.3 Reducción a temperatura programada y Oxidación a temperatura programada.

La reducción termoprogramada (TPR Thermo-Programmed Reduction) como técnica de caracterización fue propuesta por primera vez por Robertson S. D. y coautores⁴⁹ en 1975, para catalizadores en donde la fase activa se encuentra como óxido o sulfuro. La muestra es sometida a incrementos programados de temperatura, mientras que una mezcla de un gas inerte y un reductor fluye por el reactor. La velocidad de reducción es continuamente medida al analizar la composición de la mezcla a la salida del reactor.

Esta técnica nos muestra las propiedades de reducción-oxidación del catalizador las cuales son asociadas con el mecanismo redox que involucra al catalizador. La reducibilidad de un componente activo del catalizador depende mucho de la fuerza de la interacción que tenga con otros componentes del catalizador o con el soporte mismo. La reducibilidad en este contexto, esta expresada por el promedio de la temperatura a la cual la mitad de las especies oxidadas han sido reducidas bajo condiciones TPR estándar⁵⁰.

La oxidación a temperatura programada (TPO Thermo-Programmed Oxidation) es un estudio con la misma finalidad que el TPR, pero es llevado a cabo en catalizadores con fase metálica reducida, haciéndoles circular una mezcla compuesta de un gas inerte y un oxidante. El arreglo experimental general para llevar a cabo los experimentos de TPD, TPR y TPO es semejante al mostrado en la figura 1.4.



- | | |
|---|--------------------------------------|
| G ₁ y G ₂ Cilindros de gas. | R Reactor de cuarzo. |
| VA Válvula de aislamiento. | H Horno. |
| V ₁ Válvula de 4 vías para seleccionar gas. | TCP Controlador de temperatura. |
| FC Control de flujo. | T Trampa fría. |
| V ₂ Válvula de 4 vías para direccionar al reactor. | K Detector de conductividad térmica. |
| | FM Medidores de flujo. |
| | XY Graficador. |

Figura 1.4 Arreglo general de un equipo para realizar experimentos TPD, TPR o TPO.

1.3.2 Métodos Físicos.

1.3.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la década de 1930 Ernest Ruska mediante su invento permite que la resolución espacial que se requería fuera alcanzada. La óptica de este instrumento es análoga a los instrumentos de transmisión, pero se emplean electrones en vez de luz visible. Ya que los electrones interactúan fuertemente con la materia, las muestras de trabajo han de estar restringidas a un espesor de entre 100 nm y $5 \mu\text{m}$, lo cual depende del material y la energía para los electrones, pues esta puede ser muy alta 100 KeV a 1 MeV, dando lugar a longitudes de onda muy cortas que permiten una muy buena resolución (alrededor de 100-200 nm).⁵¹

Existe una interacción del haz de electrones y la muestra que es cristalina, lo cual da lugar a diversas señales, mismas que brindan información asociada a la naturaleza de la muestra. Las imágenes son resultado de los electrones transmitidos y/o difractados. Estas señales pueden verse en la figura 1.5.

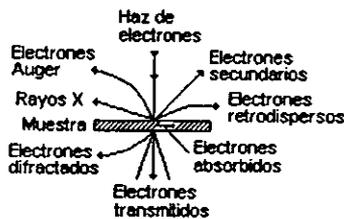


Figura 1.5 Resultado de hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra en TEM.

Es posible ver que el haz de electrones incidente en la muestra permite que algunos electrones la atraviesen y otros sean difractados, tomando la forma de haces difractados de Bragg que presentan cierto ángulo con respecto al haz transmitido. Existen electrones retrodispersados, o bien, generan electrones secundarios o electrones tipo Auger. Se han desarrollado varias técnicas de análisis que emplean las señales mencionadas anteriormente y que aunadas a la microscopía electrónica brindan información particular de la muestra a estudiar.

Con la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) es posible lograr información cualitativa y cuantitativa para elementos de $Z > 5$. Con el empleo de microscopios electrónicos equipados con un cañón de emisión de campo (FEG) con el cual es generado un haz de electrones de alta coherencia, es posible realizar un análisis elemental cualitativo a partículas pequeñas de 0.5 nm de diámetro.

El modo normal de trabajo para el TEM convencional es el *campo claro* o imagen de contraste positivo⁵², pues los detalles aparecen oscuros y se tiene un fondo brillante. La

imagen es formada mediante el haz de los electrones transmitidos, ver figura 1.6.a. Si la imagen es formada por una sola de las reflexiones de Bragg, y se bloquea con la apertura objetiva al haz transmitido y al resto de las reflexiones, se obtiene la imagen en *campo oscuro*. Este es empleado si las imágenes son muy pequeñas, ya que puede resultar difícil discernir si el fondo es brillante, por lo que los objetos aparecen brillantes y el fondo es oscuro, ver figura 1.6.b.

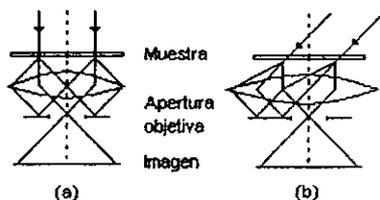


Figura 1.6 Incidencias del haz de electrones para obtener imágenes de campo claro y oscuro.

Con la finalidad de obtener información sobre las estructuras de la muestra se puede operar al TEM en el modo de difracción, mismo que es logrado cuando sobre el plano focal de la lente objetiva, el lente intermedio es enfocado y el patrón de difracción es proyectado sobre la pantalla. La amplificación del patrón de difracción queda controlada por las lentes proyectoras.

1.4 Reactividad catalítica.

La modificación de las superficies de los catalizadores metálicos, ha sido ampliamente estudiada por el interés tecnológico que presenta. Algunos ejemplos de ello son la adición de promotores tales como el K/Fe, Li/Pd, adición de venenos S/Fe, la formación de aleaciones Pt-Sn, Ni-Cu, entre otros. La mayoría de los métodos y procesos de modificación se muestran como cambios irreversibles de las propiedades catalíticas logradas⁵³. Pero un ejemplo de la modificación catalítica reversible lo constituye el llamado efecto de fuerte interacción metal soporte (Strong Metal Support Interaction SMSI), mismo que Tauster reportó en 1978⁵⁴ cuando observó que los metales nobles del grupo VIII al ser soportados en TiO₂ y reducidos a temperaturas mayores a 500°C, perdían casi totalmente su habilidad para quimisorber el H₂ y el CO; pues cuando se reducen a temperaturas menores (200°C), muestran en la quimisorción relaciones (H/M) de moderadas a altas, lo que indica altas dispersiones del metal en el catalizador. Pero encontró que esta supresión hacía que los valores ahora fueran ≤ 0.01 para Pt, Ir y Rh, 0.05–0.06 para Pd y Ru, siendo para el Os 0.11; mientras que las propiedades en la quimisorción del CO eran afectadas de manera similar. Posteriormente, Tauster⁵⁵ observó que el efecto SMSI no solo se presentaba en la titania, sino también en orden decreciente, en soportes como V₂O₅, Nb₂O₅ y ligeramente en Ta₂O₅, mientras que en Al₂O₃, SiO₂, MgO₂, Sc₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂ y HfO₂ no lo exhibían^{53, 56}, de hecho se ha visto que la reducibilidad del soporte correlaciona de manera inversa a la capacidad del efecto SMSI⁵⁷.

Uno de los grandes atractivos de este fenómeno, es que se ha visto que un soporte puede actuar mas allá de su función principal que es la de dispersante⁵⁸, y el aumento de actividad que muestran algunos metales en reacciones donde paradójicamente intervienen el H₂ y el CO^{55, 59}. Algunos esfuerzos por explicar el fenómeno SMSI se han realizado, pues en un inicio se atribuía a los efectos de impurezas, la sinterización, encapsulación o incompleta reducción de la fase soportada. Posteriormente se propuso la formación de compuestos intermetálicos mediante la teoría ácido-base de Lewis, siendo entre otros el TiPt, y el TiIr,⁶⁰ lo cual no fue aceptado, debido a que estas especies solo se observan a temperaturas cercanas o superiores a los 1200°C, y sus autores pensaban que debido a las altas dispersiones del metal se podrían dar estas formaciones a bajas temperaturas, lo cual no constituía un sólido argumento. Se pensó en una teoría, que establecía que los cationes de titania en la superficie estaban enlazados a los metales nobles mediante electrones de los orbitales *d* del metal, lo cual rápidamente fue desechado, pues ello restringía el efecto SMSI a los metales de transición. Otra más fue al pensarse que el metal soportado se comportaría como un donador de electrones, ejemplo el Pt⁺, Ir⁺ y Co⁺, siendo el receptor un ion de titania, y entre estos se formaría un enlace que daría lugar a la interacción metal soporte⁵⁸.

La teoría mas aceptada fue constituida con los cálculos teóricos de Horsley⁶¹ quien en la superficie de un cúmulo formado entre paladio y un octaedro de titanio (TiO₆)⁸⁻ indicaban un enlace covalente parcial entre el Pt y la superficie del soporte, siendo probable si uno de los átomos de oxígeno es removido del octaedro. Ha sido establecido que la titania es reducida en presencia de hidrógeno a temperaturas donde el SMSI se ha observado^{62, 63, 64, 65}. Mediciones de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X y ultravioleta, han indicado reducción en las energías de enlace de la titania y los metales soportados, dando evidencia del aumento en la densidad electrónica del metal^{66, 67, 68}. Así la reducción del soporte y la subsecuente interacción electrónica con los cristales soportados suena razonable⁵⁷. En resumen esta teoría establece enlaces metal-metal con el catión de Ti actuando como donador a los átomos de Pt localizados en las superficies vacantes de los iones oxígeno del octaedro, teniéndose en la superficie Ti³⁺, que se convierte a Ti⁴⁺ por la transferencia de electrones al metal o al cúmulo⁶⁷. Otros estudios proponen interacciones electrónicas similares entre el metal y el soporte como origen del SMSI^{69, 70, 71}.

El efecto SMSI logra ser reversible cuando una oxidación a elevada temperatura es seguida de una reducción a baja temperatura (473 K)^{57, 67}. Pero el real interés se cifra en su empleo para el control y mejoramiento de las actividades y selectividades de las reacciones⁷².

Aunque de manera general Bonivad y Baltanas⁷³ opinan sobre el paladio soportado que la actividad y selectividad dependen sobre todo de la naturaleza fisicoquímica de sus componentes activos en un modo complejo, y siempre para la elección de un soporte y precursor del metal el desempeño catalítico es frecuentemente mas una fuerte función del método de preparación y/o de la secuencia de pretratamientos del catalizador, y frecuentemente las variaciones en el tamaño de los cristalitos del metal son suficientes para causar cambios significativos en la respuesta catalítica para una reacción dada⁷³.

La reducción catalítica de óxidos de nitrógeno puede llevarse a cabo utilizando como agentes reductores los hidrocarburos⁷⁴, el hidrógeno⁷⁵ o el CO⁷⁶. De entre los metales del grupo del platino, el Ru es el metal con la selectividad más pronunciada para la reducción de NO a N₂⁷⁷. La sensibilidad a la estructura en la reacción de reducción del NO ha sido puesta en evidencia. Para el Rh por ejemplo, difiere según el agente reductor utilizado. Estudios han mostrado que la reacción es sensible a la estructura cuando el agente reductor es H₂⁷⁸, e insensible éste último es CO⁷⁹. En el caso de Pd, la adsorción de NO es fundamentalmente asociativa con una ligera tendencia a la disociación y particularmente sensible a los defectos de superficie⁸⁰. El estudio de la adsorción de NO en superficies de Pd (111), (331) y Pd policristalino ha mostrado que en planos densamente empacados como el (111) la adsorción a temperatura ambiente es molecular, excepto en defectos tales como escalones^{78, 81, 82}. En Pd (331) que en realidad es una superficie (111) escalonada, la disociación ocurre en los sitios presentes en los escalones⁸¹, sin embargo, también fue mostrado que pequeñas concentraciones de oxígeno bloquean estos sitios inhibiendo la disociación.

El efecto del tamaño de partícula en la descomposición del NO y reducción con CO en catalizadores modelo de Pd-SiO₂ ha sido estudiada por Xu y Goodman⁸³ encontrando una fuerte dependencia con el tamaño de partícula; las partículas pequeñas de Pd son más activas para la disociación del NO pero menos activas para la formación de N₂O comparadas con partículas grandes de Pd (25.0 nm)⁸¹.

Por otra parte, la alta selectividad para la formación de N₂ en la reducción del NO con H₂ y CO en catalizadores soportados de Ru en comparación a catalizadores de Pt o Pd, ha sido explicada como resultado de la fuerte quimisorción del NO en la superficie del Ru tendiendo a incrementar la probabilidad de apareamiento de especies N_(ads) y consecuentemente la formación de N₂^{84, 85}.

La influencia de la composición y estructura superficial en la selectividad para la reacción de reducción del NO con H₂ ha sido muy estudiada por Siera et al.⁸⁶ e Hirano et al.⁸⁷ para aleaciones PtRh. La selectividad varía drásticamente en función de la estructura y composición de la superficie; la relación N₂/NH₃ se incrementa en el orden de tipo de superficie (111) (110) (410), el cual coincide con el reportado para la ruptura del enlace N-O. Las superficies ricas en Pt promoverán la presencia de especies adsorbidas que conduzcan a la formación de N₂O y del NH₃, mientras que superficies ricas en Rh serían más selectivas hacia la formación de N₂.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

La preparación de los catalizadores, así como las técnicas aplicadas para su caracterización química y física, son descritas en este capítulo.

2.1 Preparación de catalizadores.

Se prepararon por el método de impregnación por mojado incipiente, catalizadores monometálicos de Pd y Ru, así como su combinación, utilizando TiO_2 y SiO_2 como soportes. El contenido metálico nominal fue 2% en peso tanto para los catalizadores monometálicos como para los bimetálicos. Para estos últimos, la relación atómica Pd/Ru en el catalizador fue Pd/Ru=1. Se prepararon tres catalizadores bimetálicos por serie, variando el orden de incorporación de los precursores de los metales al soporte, incluyendo una coimpregnación. En este trabajo se utilizaron cloruros como precursores de las fases metálicas. A título comparativo, se incluyen también catalizadores preparados en un trabajo previo⁸⁸, donde los precursores de la fase metálica fueron compuestos organometálicos tipo acetilacetionato (ACAC). El catalizador bimetálico en este caso tiene una carga de 1% en peso.

En la tabla 2.1 se resume: el método de preparación empleado, tipos de precursores y características de los soportes empleados.

Método de preparación	Impregnación por mojado incipiente
Precursores serie A y B	PdCl_2 RuCl_3
Precursores serie C	$\text{Pd}(\text{ACAC})_2$ $\text{Ru}(\text{ACAC})_3$
Soporte Serie A y C	TiO_2 , Eurotitania, 46 m ² /g
Soporte serie B	SiO_2 , Degussa, 50 m ² /g

Tabla 2.1 Materiales empleados para la preparación de los catalizadores.

2.1.1 Técnica experimental.

La preparación de los catalizadores se puede resumir de la siguiente manera:

1. Los soportes fueron secados en una estufa a 110°C por doce horas.
2. Se adicionó al soporte la cantidad de solución que contenía al metal de interés hasta obtener una pasta. En caso de que el volumen de solución a adicionar fuera mayor que el necesario para obtener una pasta, la adición se realizó en etapas.
3. El catalizador impregnado fue secado 12 horas en una estufa a 60°C

Los catalizadores una vez secados, fueron sometidos a tratamientos térmicos diversos. Los catalizadores monometálicos de Pd (Pd/TiO_2 y Pd/SiO_2) fueron separados en dos lotes; el primero se redujo directamente en hidrógeno, mientras al segundo se le calcinó primero en aire y se le redujo posteriormente en hidrógeno. Los catalizadores monometálicos de Ru y bimetalicos fueron reducidos en hidrógeno de manera directa. El flujo de gas utilizado para cualesquiera de los tratamientos referidos, fue de 30 ml/min. Todos los tratamientos térmicos, así como la clave con la que cada catalizador podrá ser identificado en adelante, se describen en la tabla 2.2.

La clave de identificación de las muestra es como sigue: un guión identifica a los catalizadores preparados por impregnación sucesiva del soporte. El metal que se enuncia en primer lugar, es el que se incorporó primero al soporte; la ausencia de un guión identifica a catalizadores preparados por coimpregnación. La letra C identifica a catalizadores que fueron calcinados y reducidos posteriormente.

	Catalizador	Reducción		Calcinación	Precursor	Clave
		400°C 3 h	300°C 2 h			
Serie A	Pd/TiO_2	*		300°C 2 h	Cloruro	Pd/TiO_2
	Ru/TiO_2	*			Cloruro	Ru/TiO_2
	PdRu/TiO_2	*			Cloruro	PdRu/TiO_2
	Pd-Ru/TiO_2	*			Cloruro	Pd-Ru/TiO_2
	Ru-Pd/TiO_2	*			Cloruro	Ru-Pd/TiO_2
	Pd/TiO_2		*	*	Cloruro	$\text{Pd/TiO}_2\text{C}$
Serie B	Pd/SiO_2	*			Cloruro	Pd/SiO_2
	Ru/SiO_2	*			Cloruro	Ru/SiO_2
	PdRu/SiO_2	*			Cloruro	PdRu/SiO_2
	Pd-Ru/SiO_2	*			Cloruro	Pd-Ru/SiO_2
	Ru-Pd/SiO_2	*			Cloruro	Ru-Pd/SiO_2
	Pd/SiO_2		*	*	Cloruro	Pd/SiO_2
Serie C	Pd/TiO_2	*			ACAC	$\text{Pd/TiO}_2\text{, ACAC}$
	Ru/TiO_2	*			ACAC	$\text{Ru/TiO}_2\text{, ACAC}$
	PdRu/TiO_2	*			ACAC	$\text{PdRu/TiO}_2\text{, ACAC}$

Tabla 2.2 Resumen de los tratamientos térmicos.

2.2 Caracterización de catalizadores.

2.2.1 Caracterización química.

2.2.1.1 Quimisorción de H_2 .

Los datos de dispersión para todos los catalizadores, fueron obtenidos mediante quimisorción de H_2 , utilizando un sistema volumétrico, cuyo esquema es mostrado en la figura 2.1.

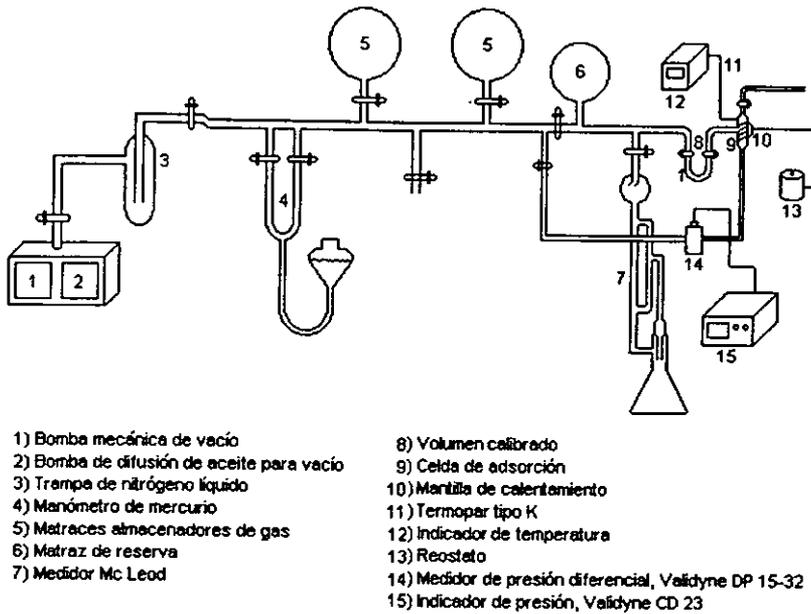


Figura 2.1 Diagrama del equipo volumétrico.

2.2.1.1.1 Calibración del sistema volumétrico.

Se determina el volumen calibrado (V_c), el volumen muerto (V_m), y la sección de respuesta lineal por parte del medidor de presión.

El volumen calibrado, es el volumen de gas inyectado a la celda de adsorción. Para calibrar el tubo que ha de contener el gas a inyectar, este debe ser llenado con mercurio por completo, al determinar la masa de mercurio empleada y mediante su densidad, es posible obtener su volumen, por tanto V_c .

El término volumen muerto describe la suma del volumen calibrado más el volumen de la celda de adsorción (menos el volumen de muestra). Para obtenerle, debe crearse en el sistema un vacío de 10^{-4} torr, tras lo cual, se almacena gas (H_2) en el matraz de reserva, y posteriormente se inyecta gas a la celda de adsorción. El volumen muerto se calcula de la siguiente manera:

$$V_i = V_m + V_c \quad \text{Ecuación 2.1}$$

$$P_i V_c = P_f V_i \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Si de la ecuación 2.2 despejamos V_i y le sustituimos en 2.1, obtenemos:

$$V_m = \frac{P_i V_c}{P_f} - V_c \quad \text{Ecuación 2.3}$$

P_i = Presión inicial.

V_c = Volumen calibrado.

V_m = Volumen muerto.

P_f = Presión final.

2.2.1.1.2 Calibración del medidor de presión.

Se empleó un medidor de presión Validyne DP 15-32. Su calibración se realiza mediante una serie de inyecciones sucesivas de gas (H_2), en el intervalo de 0 a 100 torr, mismas que son medidas por el manómetro de mercurio en "U" del equipo. Estas inyecciones no han de realizarse, sino hasta haber evacuado el sistema y la celda de adsorción hasta una presión no menor a 10^{-4} torr de Hg, lo que permitirá calibrar el lector de presión a cero. Hecho lo anterior se aísla mediante el cierre de las válvulas adecuadas la celda de adsorción del resto del sistema, procediéndose a introducir 100 torr de H_2 al matraz de reserva, para realizar la serie de inyecciones a la celda de adsorción mediante un volumen de gas, igual al del volumen calibrado. Con esto, se encuentra si la respuesta del medidor de presión es lineal, pudiéndose entonces fijar a 100 el lector digital.

2.2.1.1.3 Técnica experimental.

Se coloca en la celda de adsorción una masa de catalizador de entre 1.5 y 2.0 g, procediéndose a reactivarle mediante reducción a 300°C con un flujo de 60 ml/min durante dos horas, tras lo cual manteniendo esa temperatura se realiza un vacío no menor a 10^{-4} torr al operar durante una hora una bomba mecánica, y por dos y media horas una de difusión de aceite, ambas de la marca Leybold-Heraeus; conservando esta presión se enfría hasta 70°C , temperatura en que la quimisorción de hidrógeno se realizó, con la finalidad de evitar la formación del β -hidruro de paladio^{89,90}.

Pasos:

1. Ha de aislarse la celda de adsorción del volumen calibrado mediante el cierre de las válvulas de la U, para posteriormente introducir una presión al matraz de reserva de 100 torr de H₂ provenientes de alguno de los matraces contenedores del gas al abrir V₅ o V₇.
2. El matraz de reserva se aísla del resto del sistema con el cierre de la válvula 9, hecho esto, se abre la válvula 11 permitiendo así el acceso del gas (H₂) al volumen de control, y habiendo pasado algunos segundos esta válvula es cerrada para posteriormente abrir la válvula 12 que permite el contacto del gas (H₂) con el catalizador. Se deben esperar algunos minutos con el fin de alcanzar el equilibrio entre la fase adsorbida en el catalizador y la fase gaseosa, registrándose la presión final.
3. Se aísla la celda de adsorción con el cierre de la válvula 12.
4. Un nuevo ciclo de inyección inicia al abrir la válvula 11, habiéndose de realizar tantas inyecciones como sea necesario para obtener la isoterma.

2.2.1.1.4 Obtención del número de moles adsorbidas.

Gran parte de los gases al estar a bajas presiones (10-400 torr) presentan un comportamiento muy cercano al ideal, motivo que permite el empleo de la ecuación de gas ideal para desarrollar los cálculos:

$$PV = nRT \quad \text{Ecuación 2.4}$$

La cantidad de moles en la primera inyección es dada por:

$$N_{i1} = \frac{P_i V_c}{RT} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Se sabe que las moles adsorbidas por la muestra de catalizador, es el balance entre el número de moles inyectadas y las moles residuales en equilibrio, calculando estas últimas por la presión de equilibrio y el volumen total.

$$N_{a1} = \frac{V_T P_e}{RT} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Lo anterior es solo para la primera inyección, el algoritmo de cálculo en las inyecciones subsiguientes toma en cuenta la presión de equilibrio de la inyección anterior teniéndose:

$$N_{i k} = \frac{P_i - P_{e(k-1)} V_c}{RT} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Generalizando, el número de moles adsorbidas a cada punto de equilibrio estará dado por:

$$N_{ads(k)} = N_{i(k)} - N_{r(k)} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Donde:

P_i = Presión inicial

P_e = Presión de equilibrio

V_c = Volumen calibrado

V_m = Volumen muerto

V_t Volumen total

R = Constante de los gases

T = Temperatura

k = Número de inyección

N_{ik} = Número de moles inyectadas

N_{rk} = Número de moles residuales para la inyección k

$N_{ads;k}$ = Número de moles adsorbidas para la inyección k

Un ejemplo del algoritmo anterior es:

Primera inyección.

$$N_{i1} = \frac{P_i V_c}{RT} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

$$N_{r1} = \frac{P_e V_T}{RT} \quad \text{Ecuación 2.10}$$

$$N_{ads1} = N_{i1} - N_{r1} \quad \text{Ecuación 2.11}$$

Segunda inyección.

$$N_2 = N_{i1} - \frac{P_e V_c}{RT} \quad \text{Ecuación 2.12}$$

$$N_{i2} = N_{i1} + N_2 \quad \text{Ecuación 2.13}$$

$$N_{r2} = \frac{P_e V_T}{RT} \quad \text{Ecuación 2.14}$$

$$N_{ads2} = N_{i2} - N_{r2} \quad \text{Ecuación 2.15}$$

Késima inyección.

$$N_k = N_{i1} - \frac{P_{e;k-1} V_c}{RT} \quad \text{Ecuación 2.16}$$

$$N_{ik} = N_k + N_{i;k-1} \quad \text{Ecuación 2.17}$$

$$N_{rk} = \frac{P_{e;k} V_T}{RT} \quad \text{Ecuación 2.18}$$

$$N_{adsk} = N_{ik} - N_{rk} \quad \text{Ecuación 2.19}$$

Con las ecuaciones anteriores al trazar una gráfica con el número de moles adsorbidas en función de la presión de equilibrio, podemos obtener una isoterma de adsorción tipo Langmuir (figura 2.2), en donde por interpolación de la isoterma a la presión cero, podemos leer en las ordenadas la cantidad de gas quimisorbida, equivalente a una monocapa en la superficie metálica, siendo este punto la K_{estima} inyección (la monocapa se constituye cuando cada uno de los átomos superficiales quimisorbentes logran unirse a una molécula sonda). Este valor permite calcular el número de átomos metálicos en la superficie del catalizador con auxilio de la estequiometría de adsorción del gas en el metal.

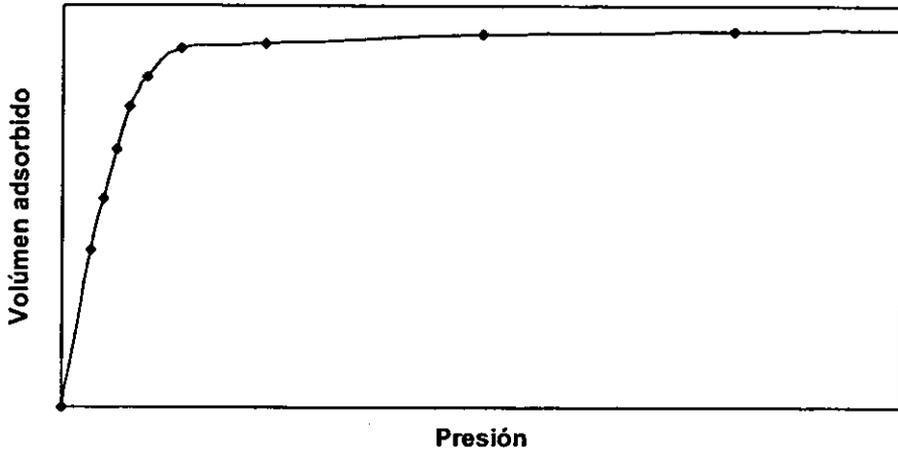


Figura 2.2 Isoterma de adsorción tipo Langmuir⁹¹.

2.2.1.1.5 Cálculo de la dispersión.

Este se efectúa mediante la ecuación 1.4, misma que contempla el número de átomos metálicos en superficie (N_s), que será dado por la siguiente ecuación:

$$N_s = (N_{ads})(A)(N_{Av}) \quad \text{Ecuación 2.20}$$

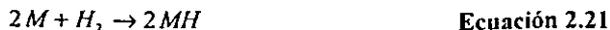
Donde:

N_{ads} = Número de moles quimisorbidas por el catalizador.

A = Estequiometría de la quimisorción.

N_{Av} = Número de Avogadro.

El valor estequiométrico del que se hará uso tanto para paladio, como rutenio es de 2 ($A=2$), al saberse que el hidrógeno se adsorbe de manera disociativa:



Siendo M = Pd, Ru

La cantidad de átomos metálicos es dada por la ecuación:

$$N_{Tot} = \frac{\%M * w * N_{Av}}{100 * PM} \quad \text{Ecuación 2.22}$$

donde:

$\%M$ = Por ciento de metal de fase activa contenido en el catalizador.

w = Masa de catalizador empleada en la determinación.

N_{Av} = Número de Avogadro.

PM = Peso atómico del metal.

Si las ecuaciones 2.20 y 2.22 son reordenadas en la ecuación 1.4, y multiplicadas por cien, podemos obtener el por ciento de dispersión de la fase activa:

$$\%D = \frac{N_{ads} * A * PM * 10}{\%M * w} \quad \text{Ecuación 2.23}$$

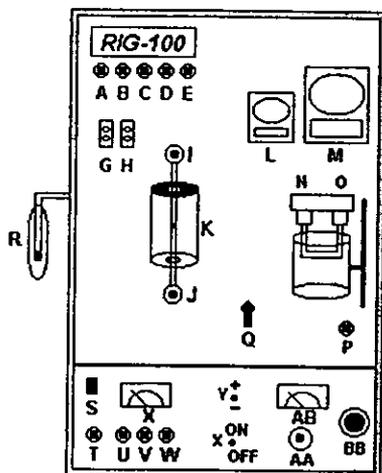
2.2.1.2 Reducción a temperatura programada.

Los experimentos fueron realizados en una unidad multitareas modelo RIG-100 de la marca ISRI (ver figura 2.3), la cual contiene de manera general elementos como los descritos en la figura 1.4. Los gases empleados fueron argón puro y una mezcla al 5% en hidrógeno con balance de argón; ambos de la marca Infra.

El protocolo experimental fue el siguiente:

1. Se colocaron 50 mg del precursor del catalizador en el reactor.
2. Se comprobaba la presencia de flujo de argón por la línea del detector y referencia.
3. Se daba inicio al programa de TPR desde una computadora acoplada al equipo, haciendo circular primeramente argón y luego la mezcla reductora; llevando registro del experimento.
4. El programa de calentamiento proporcionaba incrementos de 10°C/min desde temperatura ambiente .

La mezcla a la salida del reactor, era analizada por un detector de conductividad térmica, mismo que operaba a una temperatura de 130°C con una corriente de filamento de 150 mAmp. El flujo de gas en ambas ramas del detector fue de 30 ml/min. El intervalo de temperatura en que se efectuaron los estudios fue de temperatura ambiente a 500°C.



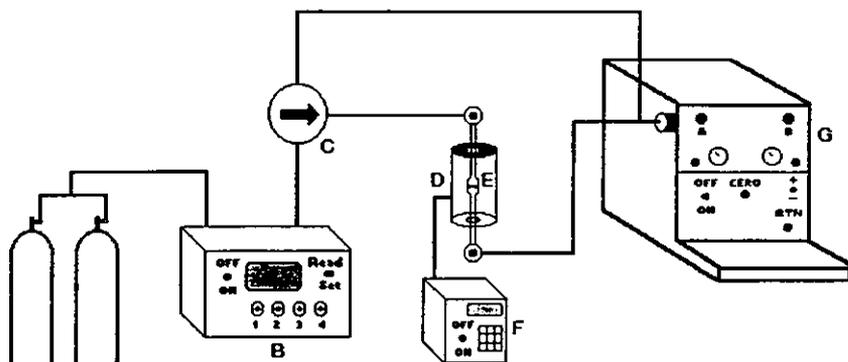
- A Indicador luminoso de la fase móvil.
- B Indicador luminoso del gas 1.
- C Indicador luminoso del gas 2.
- D Indicador luminoso del gas 3.
- E Indicador luminoso del saturador.
- G Conexión del termopar tipo CU.
- H Conexión del termopar tipo K.
- I Entrada para el reactor.
- J Salida del reactor.
- K Horno.
- L Indicador de calentamiento.
- M Controlador programable de temperatura.
- N Gas al reactor BET.
- O Gas del BET al detector.
- P Salida de auxiliar 1.
- Q Válvula selectora.
- R Saturador.
- S Botón de encendido de la celda TC
- T Control de la fase móvil para la celda TC.
- U Control de la corriente de la celda TC.
- V Ajuste a cero.
- W Atenuación de la celda TC.
- X Medidor de la corriente de la celda TC.
- Y Botón de polaridad.
- Z Interruptor para el detector.
- AA Control de la temperatura de la celda TC.
- AB Medidor de la temperatura de la celda TC.
- BB Botón solenoide BET.

Figura 2.3 Equipo multitareas para TPD, TPR y TPO.

2.2.1.3 Evaluación de la actividad catalítica.

Se realizaron pruebas de actividad catalítica y selectividad, haciendo uso de la reacción modelo de reducción de óxido nítrico (NO) mediante hidrógeno (H_2).

La figura 2.4 muestra el sistema de reacción empleado, el cual se puede describir como un microreactor de flujo continuo fabricado en cuarzo, con un lecho de cuarzo poroso; controladores de flujo másico marca "Tylan" que permiten el control del flujo de gases al reactor, mismo que es calentado por un horno eléctrico que controla un equipo "Omega". Los efluentes de la reacción son analizados por un cromatógrafo de gases marca "GowMac", equipado con un detector de conductividad térmica, columnas de separación empacadas, válvula automática para la inyección de la muestra, y acoplado a un integrador "Data Jet".



- A Cilindros de Gas.
 B Controlador de flujo.
 C Válvula de paso al reactor.
 D Horno.
 E Reactor.
 F Controlador de temperatura.
 G Cromatógrafo de gases.

Figura 2.4 Sistema de reacción.

El protocolo experimental fue el siguiente:

1. Depositar en el reactor 100 mg de catalizador.
2. Activación del catalizador a 400°C en flujo de 30 ml/min de H₂
3. Enfriar el catalizador a temperatura ambiente en flujo de H₂.
4. Calibrar y analizar el flujo de los gases de reacción, antes de hacerles pasar al reactor.
5. Circular los gases de reacción por el reactor.
6. Incrementar la temperatura del reactor a un valor predeterminado, esperando hasta alcanzar el equilibrio térmico.
7. Hacer un análisis de los gases a la salida del reactor.

Los gases empleados en la reacción fueron NO y H₂ al 5% con balance de helio, cada uno con un flujo de 40 ml/min. Mientras que las condiciones de reacción se resumen en la tabla 2.3.

Flujo total de reactivos	80 ml/min
Relación molar NO/H ₂	1
Temperatura de operación	50–500°C
Velocidad de calentamiento para obtener cada incremento de temperatura de reacción.	10°C/min
Masa de catalizador	100 mg

Tabla 2.3 Condiciones experimentales de la evaluación catalítica.

El análisis de los productos de reacción, se efectuó mediante una columna de 1/8" X 4 metros de longitud, empacada con Chromosorb 103, bajo las siguientes condiciones. En un calentamiento de 20°C/min partiendo de 25°C y hasta los 130°C se podía separar de modo definido N₂, NO, N₂O y H₂O, no siendo claramente observable el NH₃. Mientras que con un análisis isotérmico a 130°C se podía ver N₂ y NO en un solo pico, el N₂O en otro, y bien definido el NH₃ y H₂O a sus respectivos tiempos de retención.

Las condiciones para el cromatógrafo fueron, 30 ml/min de He cromatográfico en la columna de análisis y de referencia. El detector operó a una temperatura de 170–174°C, con una corriente del filamento fue de 150 mAmp, y 60°C en el puerto de inyección.

El cromatógrafo fue calibrado mediante el empleo de gases estándares, con la finalidad de obtener los datos reportados por el integrador en moles. Los factores de respuesta son como sigue:

Gas <i>i</i>	Factor <i>i</i> (mol i/ml) *10 ¹¹
NO	3.54
N ₂ O	2.23
N ₂	2.74
NH ₃	5.08

Tabla 2.4 Factores de respuesta para el cromatógrafo.

El porcentaje de conversión total se calcula con base en los datos obtenidos en los cromatogramas utilizando la fórmula:

$$\%Conv. NO = \frac{[NO]_i - [NO]_{TR}}{[NO]_i} * 100 \quad \text{Ecuación 2.24}$$

Donde:

[NO]_i = Concentración inicial de NO.

[NO]_{TR} = Concentración de NO a la temperatura de reacción.

En tanto, la selectividad para cada producto se definirá con base en la suma de los productos formados (ΣC), más el NO no transformado, siendo lo anterior expresado con la ecuación 2.25.

$$\%S_i = \frac{C_i}{[NO] + \Sigma C} * 100 \quad \text{Ecuación 2.25}$$

Donde:

%S_i = Porcentaje de selectividad del producto *i*.

C_i = Concentración del producto *i* en moles.

[NO] = Concentración del NO en la corriente de salida.

2.2.2 Caracterización por microscopía electrónica.

Fue llevada a cabo en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 100 CX, que permitió obtener la distribución del tamaño de partícula, así como el diámetro promedio de partícula.

2.2.2.1 Preparación de muestras.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM), requiere que las muestras tengan un espesor de $\cong 200\text{Å}$ y un área relativamente grande ($>10^{-8}\text{cm}^2$) para que la imagen sea representativa de la muestra. La preparación de las muestras es llevada a cabo de la siguiente manera:

La muestra es molida con cuidado, para evitar incrementos de temperatura locales, desplazamientos, o deformaciones de las partículas metálicas. Esta molienda se efectúa hasta tener un polvo fino, empleando un mortero de ágata, mismo que formará una suspensión en compañía de un líquido inerte, pudiendo ser este agua destilada, metanol, tolueno, heptano, etc. Realizada la suspensión, se toma una gota de esta mediante un tubo capilar, y se deposita sobre una rejilla para microscopía electrónica, en las cuales se halla montada una película-soporte transparente a los electrones, pudiendo ser de material plástico como el colodión o formvar, carbón grafitico evaporado en alto vacío. O una fina película carbón que soporta a una de colodión. Para este estudio, fueron empleadas rejillas con película de carbón amorfo³.

2.2.2.2 Cálculo del tamaño de partícula.

Los datos para calcular tanto el tamaño de partícula como la distribución de éste, fueron obtenidos a partir las micrografías provenientes de los análisis por microscopía electrónica. Lo anterior fue apoyado mediante un promedio estadístico apoyado en una medición de al menos 500 partículas para cada catalizador.

Con base a las medidas de microscopía electrónica, podemos calcular el diámetro medio estadístico lineal d_L mediante la relación:

$$d_L = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad \text{Ecuación 2.26}$$

Para realizar la comparación entre el diámetro promedio de partícula obtenido por microscopía electrónica y por quimisorción de gases, es más conveniente calcular el diámetro medio de superficie-volumen d_{sv} con la ecuación siguiente.

$$d_{sv} = \frac{\sum n_i (d_i)^3}{\sum n_i (d_i)^2} \quad \text{Ecuación 2.27}$$

Los histogramas son la forma más común de reportar la distribución del tamaño de partícula, y pueden tener en sus ejes los siguientes datos:

1. Número de partículas n_i , contra el diámetro d_i .
2. $F_S = n_i (d_i)^2$, contra el diámetro d_i .
3. $f_S = ni(d_i)^2 / \sum ni(d_i)^2$, contra el diámetro d_i .

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN.

Los resultados y la discusión de los mismos se presentan en este capítulo. Se analizan los resultados correspondientes a los catalizadores monometálicos y posteriormente se aborda el caso de los bimetálicos. La caracterización física y química antecede a la evaluación de la actividad catalítica.

3.1 Caracterización de los catalizadores.

3.1.1 Determinación del tamaño de partícula y dispersión total de la fase activa.

Se presenta a continuación la determinación del tamaño promedio de partícula en catalizadores preparados a partir de precursores cloruro, utilizando como técnicas de caracterización la microscopía electrónica y la quimisorción de hidrógeno. Hay que remarcar que el tamaño promedio de partícula que es determinado en este trabajo es un tamaño genérico, no permite distinguir entre partículas de Pd, Ru o bimetálicas.

Las Figuras 3.1, 3.2 y 3.3 muestran isoterma experimentales de adsorción química de hidrógeno de algunos de los catalizadores soportados en titanía. Además de la determinación volumétrica de la adsorción de hidrógeno, se llevaron a cabo experimentos de quimisorción en dinámico en la unidad RIG-100 de acuerdo con la referencia⁹².

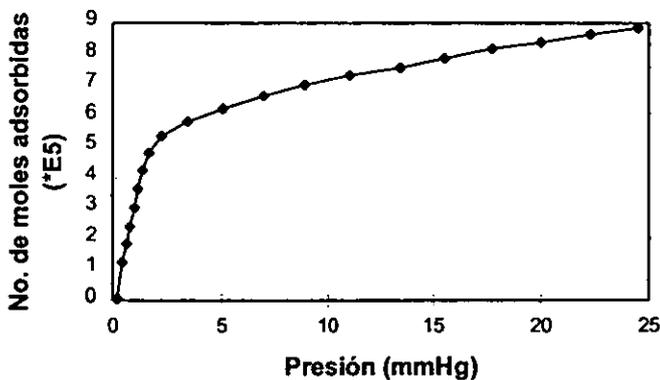


Figura 3.1 Quimisorción de H₂ sobre Pd/TiO₂C.

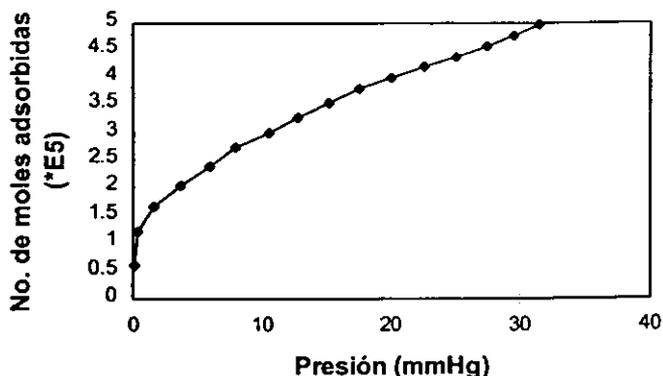


Figura 3.2 Quimisorción de H_2 sobre Ru/TiO_2 .

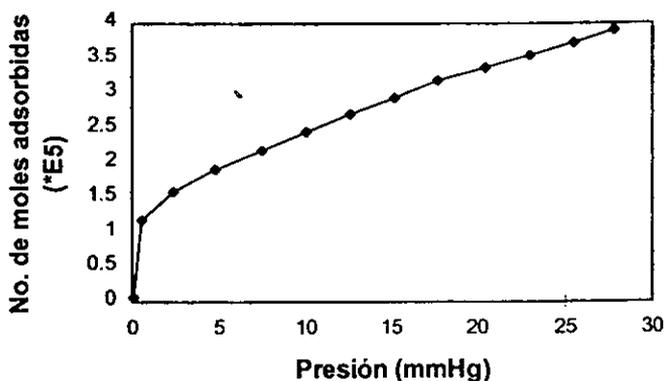


Figura 3.3 Quimisorción de H_2 sobre $PdRu/TiO_2$.

En la Tabla 3.1 se han concentrado los resultados correspondientes a los catalizadores monometálicos de Pd y Ru soportados en TiO_2 y SiO_2 . Se han incluido como referencia los resultados obtenidos en catalizadores similares preparados con precursores acetilacetato (ACAC)⁸⁸.

En la tabla citada anteriormente se puede observar en lo que concierne a catalizadores monometálicos de Pd soportado en TiO_2 , el efecto que los pretratamientos de calcinación tienen en la dispersión de la fase metálica. El catalizador Pd/TiO_2 , que fue reducido directamente tiene un tamaño de partícula mucho mayor que el catalizador Pd/TiO_2 que fue calcinado previamente. En las muestras Pd/SiO_2 , el efecto es observado de igual manera. Es sabido que los tratamientos de calcinación previos a la reducción llevan frecuentemente a incrementar el grado de dispersión del metal⁹³.

Catalizador (Clave)	ϕ (nm) Quimisorción	ϕ (nm) TEM	% D Dispersión Total
Pd/TiO ₂	17.3		6.6
Pd/TiO ₂ C	5.7		19.9
Pd/SiO ₂	6.4	7.7	17.8
Pd/SiO ₂ C	6.1		18.7
Ru/TiO ₂	5.5		17.7
Ru/SiO ₂	11.4	6.8	8.5
Pd/TiO ₂ ACAC	6.7	10.3	7
Pd/SiO ₂ ACAC		6.4	17.8
Ru/TiO ₂ ACAC	6.4	9.0	15.2
Ru/SiO ₂ ACAC	4.7	10.5	21.0

Tabla 3.1 Dispersión total y tamaño promedio de partícula de catalizadores monometálicos.

Es también de notar, el efecto que tiene el tipo de precursor utilizado. El catalizador preparado a partir del acetilacetato de paladio (Pd/TiO₂ ACAC) presenta una dispersión mayor que su homólogo preparado utilizando precursores cloruro. Este resultado puede estar ligado al tipo de interacciones precursor-soporte que se establezcan en el sistema durante la preparación del catalizador y que darían como resultado una mejor distribución de la fase activa en la superficie del soporte. En catalizadores Pt-Ru soportados⁹⁴ se ha mostrado el efecto del tipo de precursor utilizado en la dispersión de los metales.

En lo que concierne al catalizador monometálico de Ru, de la tabla 3.1 podemos observar que la dispersión del metal es mayor que su homólogo en paladio cuando el soporte es TiO₂; cuando éste es SiO₂ el tamaño de partícula es muy semejante para ambos metales. Este resultado puede explicarse en términos de las diferencias de interacción entre el precursor de Ru y Pd respecto de la titania. Estas diferencias parecen ser no significativas cuando el soporte es sílice. Para el rutenio, por otra parte, no parece existir un efecto del tipo de precursor dado que los valores de tamaño de partícula en catalizadores preparados utilizando precursores ACAC, son muy semejantes a los anteriores.

Para los casos donde se reporte medidas de tamaño promedio de partícula obtenidas por quimisorción de hidrógeno y TEM, el acuerdo entre ambas es razonablemente bueno.

La tabla 3.2 nos presenta los resultados correspondientes a los catalizadores bimetalicos.

Catalizador	ϕ (nm) Quimisorción	ϕ (nm) TEM	% D Dispersión Total
PdRu/TiO ₂	8.6	5.0	12.2
Pd-Ru/TiO ₂	6.1		17.2
Ru-Pd/TiO ₂	4.2	3.5	25.1
PdRu/SiO ₂	8.5	8.0	12.3
Pd-Ru/SiO ₂	7.8	7.5	13.4
Ru-Pd/SiO ₂		7.0	15.0
PdRu/TiO ₂ ACAC	3.5	4.6	30.1
PdRu/SiO ₂ ACAC	3.3	8.4	31.9

Tabla 3.2 Dispersión total y tamaño promedio de partícula de catalizadores bimetalicos.

Los catalizadores bimetalicos, independientemente del método de preparación presentan tamaños de partícula inferiores a los observados en Pd y cercanos a los presentados por los catalizadores de Ru. Este comportamiento ha sido reportado en la literatura para otros sistemas bimetalicos.

La distribución de tamaño de partícula para los catalizadores soportados en sílice, se presenta en la figura 3.4.

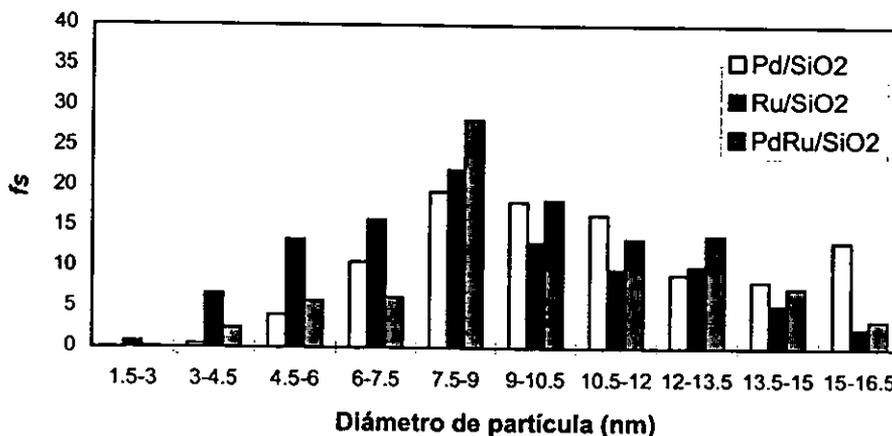


Figura 3.4 Distribución del tamaño de partícula.

Para los tres catalizadores en los que se obtuvo la distribución de tamaño de partícula se muestra la desviación estándar de la población y la media aritmética.

Catalizador	σ	X
Pd/SiO ₂	2.88	7.7
Ru/SiO ₂	2.76	6.8
PdRu/SiO ₂	5.29	7.5

Tabla 3.3 Desviación estándar y media de catalizadores soportados en SiO₂.

En la figura 3.5 se muestra una micrografía obtenida por microscopía electrónica de alta resolución de un catalizador bimetalico PdRu/TiO₂. En ella se observa de manera clara el espaciamiento de planos correspondientes al TiO₂ así como partículas de fase activa.



Figura 3.5 Micrografía del catalizador PdRu/TiO₂.

3.1.2 Reducción termoprogramada.

Los perfiles de reducción termoprogramada de muestras monometálicas de Pd soportado en titania y sílice se presentan la figura 3.6. Puede observarse que ambas muestras tienen un pico de consumo de hidrógeno entre los 50 y 100 °C. La forma del pico es asimétrica, siendo más marcada esta asimetría en la curva presentada por el catalizador soportado en titania.

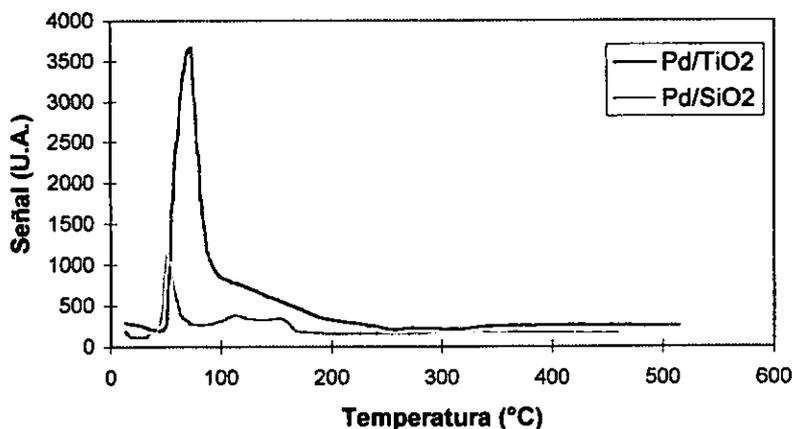


Figura 3.6 Termoreducción de precursores de paladio.

Es de notar que el área bajo la curva es muy diferente para cada muestra. Esta magnitud está ligada al consumo de hidrógeno durante la descomposición-reducción de los precursores de la fase activa. En forma cuantitativa se pudo establecer que el consumo de hidrógeno en las muestras era equivalente para alcanzar un 60% de reducción en Pd/TiO₂ y un 30% en Pd/SiO₂.

Los experimentos fueron llevados a cabo desde una temperatura de 18 °C. Es sabido que el paladio se reduce fácilmente por lo que es deseable iniciar los experimentos a temperaturas por debajo de 0 °C. Nuestro sistema no está adaptado para llevar a cabo experimentos en tales condiciones, por lo que de manera manual se intentó bajar la temperatura ambiente en el entorno del reactor antes de iniciar el experimento. Aún con esta precaución no es posible asegurar que un pico de reducción a bajas temperaturas esté ausente. De ser así, la cantidad de H₂ medida en el perfil experimental no sería representativa de la consumida verdaderamente. Esto podría explicar la extensión limitada de reducción del metal que fue medida. Dada esta incertidumbre, no se llevarán a cabo comparaciones en términos cuantitativos para los diferentes catalizadores.

Los perfiles de termoreducción del Ru/suporte se presentan en la figura 3.7. Cuando el Ru está depositado en titanía, se observa un pico ancho asimétrico compuesto de dos contribuciones; una centrada hacia los 120 °C y otra alrededor de los 145 °C. Así mismo, es posible identificar un consumo de hidrógeno a temperaturas entre los 300-350 °C. Cuando el soporte es sílice, se observa también un pico asimétrico centrado a los 150 °C y con un hombro aproximadamente a los 125 °C.

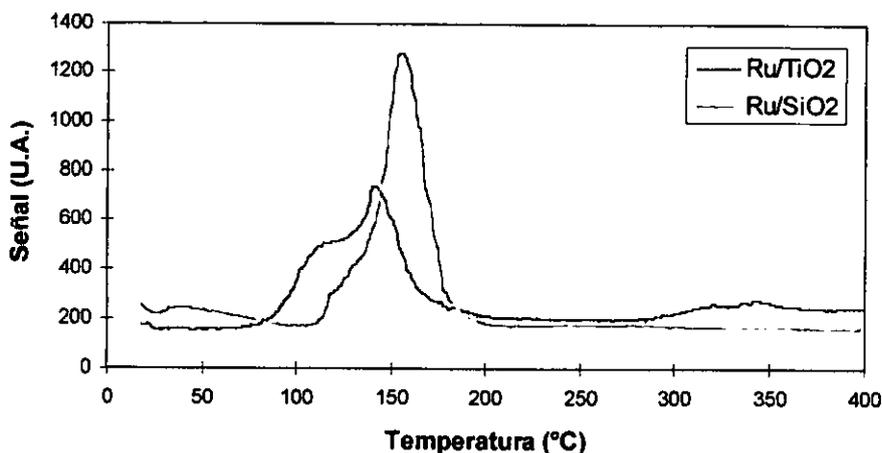


Figura 3.7 Termorreducción de los precursores de Ru.

Los perfiles de reducción termoprogramada correspondientes a catalizadores bimetalicos soportados en titanía se presentan en la figura 3.8. Aunque los tres perfiles difieren, cualitativamente puede señalarse que en las muestras donde se varió el orden de adición de los metales, se observan dos máximos, uno situado alrededor de los 50 °C y otro hacia los 100 °C. Cuando el catalizador es preparado por coimpregnación, un solo pico asimétrico con un máximo hacia los 100 °C, es observado. A temperaturas mayores de 300 °C, un pequeño consumo de hidrógeno fue detectado para el Pd-Ru/TiO₂, y podría correlacionarse con reducción del soporte.

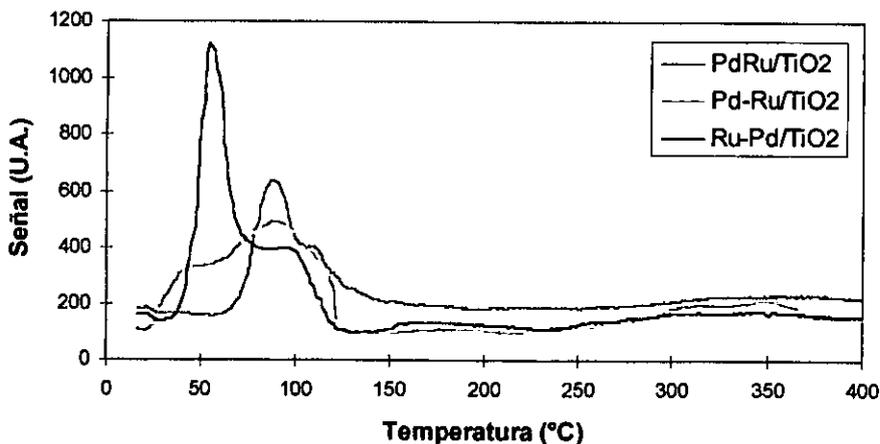


Figura 3.8 Termorreducción de los precursores bimetalicos en TiO₂.

Los perfiles de termorreducción de muestras bimetalicas soportadas en silice se presentan en la figura 3.9. Los tres perfiles son muy similares en términos de presentar dos máximos, uno entre 50-100 °C y otro entre 100-150 °C. La intensidad relativa de los mismos es diferente para cada muestra.

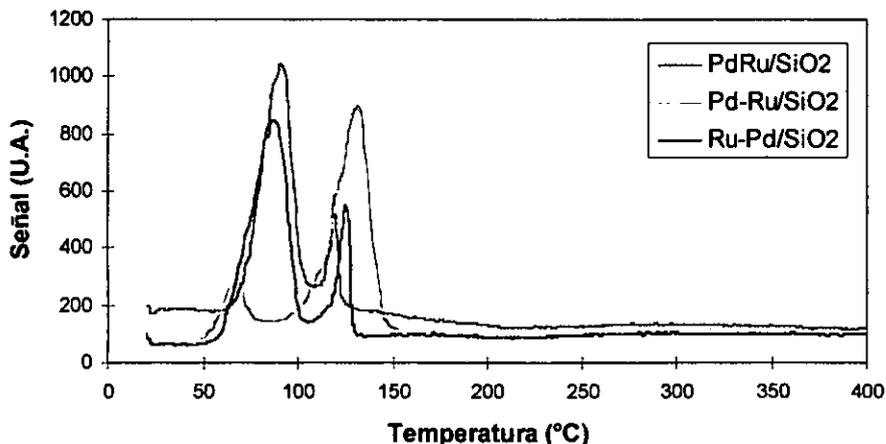


Figura 3.9 Termorreducción de los precursores bimetalicos en SiO_2 .

En la figura 3.10 se presentan los perfiles de reducción termoprogramada de mezclas mecánicas paladio+rutenio soportadas en titania y silice ($\text{Pd/TiO}_2+\text{Ru/TiO}_2$ y $\text{Pd/SiO}_2+\text{Ru/SiO}_2$) de composición atómica Pd/Ru idéntica a la de muestras bimetalicas. Comparativamente con los perfiles de reducción observados en estas últimas, los perfiles de reducción de mezclas mecánicas difieren notablemente.

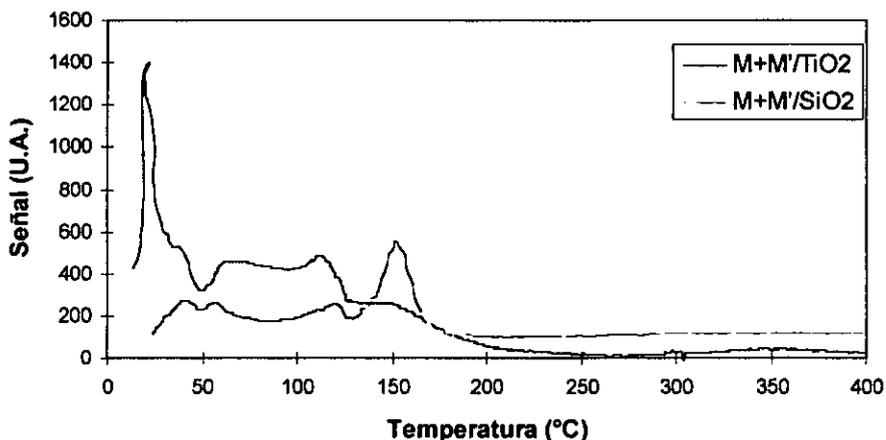


Figura 3.10 Termorreducción de los precursores en las mezclas mecánicas Pd+Ru/soporte.

3.2 Evaluación catalítica.

Las propiedades catalíticas de los sólidos preparados fueron estudiadas utilizando la reacción de reducción del óxido nítrico en presencia de hidrógeno. Los productos posibles de reacción son N_2 , N_2O , H_2O y NH_3 . La concentración de éste último es fuertemente dependiente de la concentración de reductor. Para este trabajo se utilizó una relación NO/H_2 equimolar.

El establecimiento de curvas de actividad total siguiendo el consumo de NO durante la reacción en función de la temperatura, nos proporciona información acerca de la habilidad del catalizador para transformar al reactivo. Así mismo el estudio de la distribución de productos a la salida del reactor, nos permite evaluar la selectividad del catalizador. Los soportes no presentaron actividad catalítica significativa. El margen de error de los datos presentados es $\leq 5\%$.

Se presentarán primero los resultados de actividad total correspondientes a los catalizadores monometálicos seguidos de aquellos correspondientes a los catalizadores bimetálicos. Posteriormente se discutirán los resultados de selectividad en el mismo orden.

3.2.1 Actividad total

3.2.1.1 Catalizadores monometálicos.

La actividad total del catalizador medida como la conversión de NO en función de la temperatura de reacción se presenta en la gráfica 3.11 para catalizadores Pd/TiO_2 . La similitud entre los catalizadores es la pérdida de actividad en un cierto intervalo de temperatura, aunque la magnitud de este fenómeno no es idéntica para todos los catalizadores. Por otra parte, la comparación de las curvas de actividad total, permite observar el efecto que los pretratamientos y el tipo de precursor tienen en la actividad del catalizador. La muestra reducida (Pd/TiO_2) presenta la actividad catalítica menor. En esta muestra se observa la disminución en la actividad total más pronunciada. El catalizador calcinado-reducido (Pd/TiO_2C) presenta la actividad catalítica mayor. El catalizador preparado con un precursor ACAC se comporta de manera similar al catalizador calcinado-reducido. En estas dos muestras la disminución en la actividad total está representada por un solo punto.

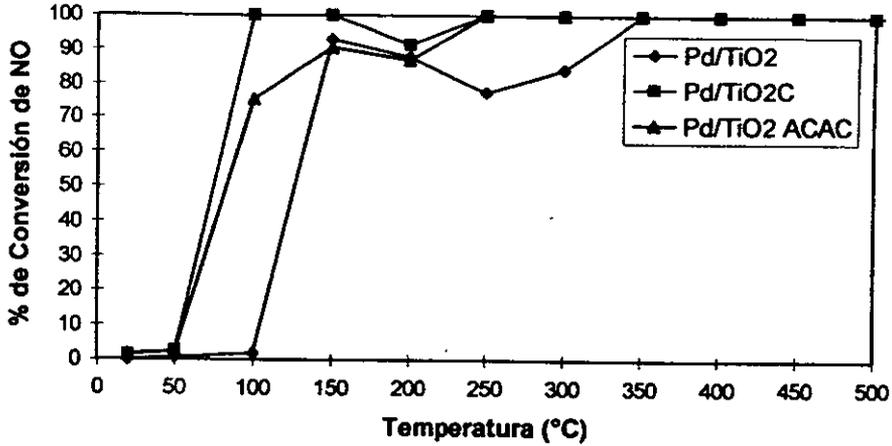


Figura 3.11 Actividad total de los catalizadores de Pd en TiO₂.

El efecto que la calcinación previa tiene en la actividad total del catalizador, se observa también para el paladio soportado en sílice, Figura 3.12. En este caso, como en el precedente, se observa una región de pérdida de actividad en el catalizador reducido. Cuando éste se calcina, no se observa el efecto.

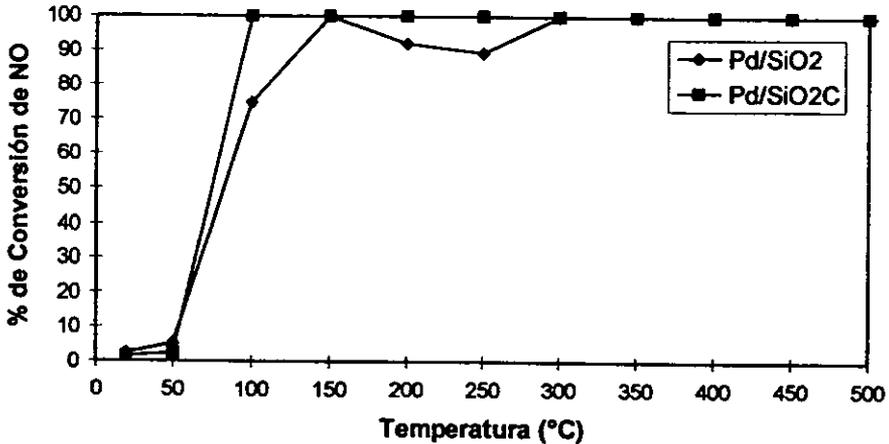


Figura 3.12 Actividad total de los catalizadores de Pd en SiO₂.

La figura 3.13 muestra de manera comparativa el comportamiento del Pd y el Ru soportados en TiO₂. Es claro que el Pd es mucho más activo que el Ru a bajas temperaturas si bien ambos metales convierten todo el NO a 350 °C. La actividad mayor del Pd respecto del Ru, esta en buen acuerdo con lo reportado en la literatura^{95, 96, 97, 98}.

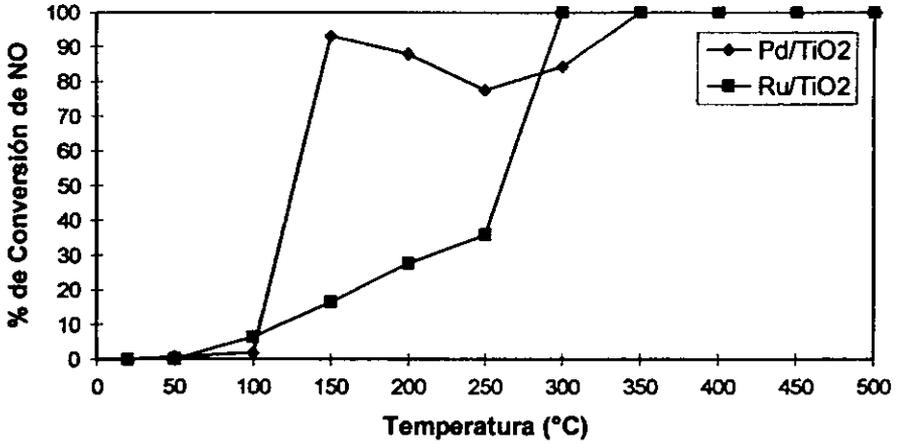


Figura 3.13 Actividad total de los catalizadores de Pd y Ru en TiO₂.

La Figura 3.14 presenta el comportamiento de ambos metales cuando el soporte en sílice. De manera análoga, el orden de actividad entre Pd y Ru se mantiene. Es de notar sin embargo, el efecto que tiene el soporte en la actividad catalítica del Ru. Es evidente que el Ru/TiO₂ es más activo a bajas temperaturas que su homólogo Ru/SiO₂.

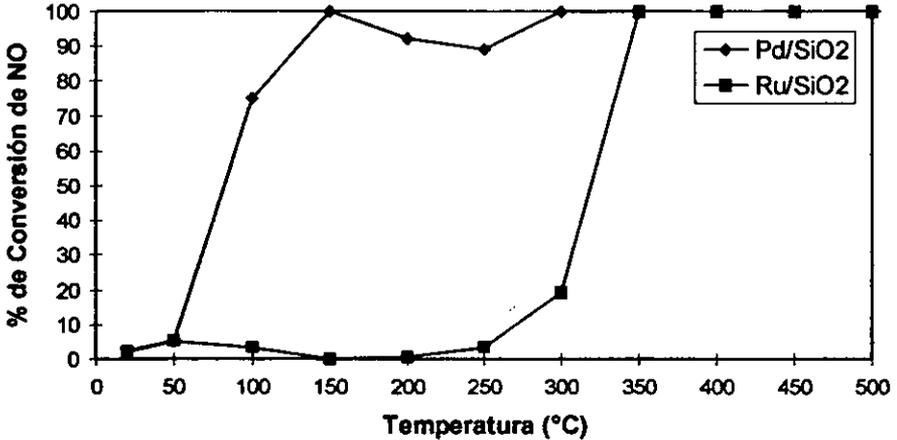


Figura 3.14 Actividad total de los catalizadores de Pd y Ru en SiO₂.

Con el propósito de llevar a cabo una comparación cuantitativa de la reactividad presentada por los catalizadores, definiremos tres zonas arbitrarias que se denominarán:

Temperatura de encendido (T_e), punto donde la conversión aumenta notablemente.

Temperatura para obtener el 50% de conversión ($T_{50\%}$).

Temperatura para obtener el 100% de conversión ($T_{100\%}$).

Para los catalizadores monometálicos los resultados se presentan en la Tabla 3.4.

Catalizador (Clave)	T_e (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{100\%}$ (°C)
Pd/TiO ₂	50	126	350
Ru/TiO ₂	200	261	300
Pd/TiO ₂ C	50	74	250
Pd/SiO ₂	50	82	300
Ru/SiO ₂	300	319	350
Pd/SiO ₂ C	50	74	100
Pd/TiO ₂ ACAC	50	83	250
Ru/TiO ₂ ACAC	150	174	300

Tabla 3.4 T_e , $T_{50\%}$ y $T_{100\%}$ para los catalizadores monometálicos.

3.2.1.2 Catalizadores bimetalicos

La actividad catalitica de muestras bimetalicas puede proporcionar información acerca de la naturaleza reactiva de la superficie del catalizador.

La Figura 3.15 presenta el comportamiento catalítico de muestras bimetalicas soportadas en TiO₂, en función del protocolo de preparación. Puede observarse que el catalizador preparado por coimpregnación tiene un comportamiento muy similar al que presenta el catalizador donde el rutenio fue incorporado primero al soporte (Ru-Pd/TiO₂). A partir de los 150 °C este último es más activo. El catalizador donde el paladio fue incorporado primero es menos activo que los precedentes a bajas temperaturas, a partir de los 150 °C su comportamiento es similar al catalizador preparado por coimpregnación.

Por otra parte es muy interesante notar, el efecto positivo que la adición de Ru a catalizadores de Pd tiene en la actividad total del catalizador. En las muestras bimetalicas a 100 °C se observa entre 10-80 % de conversión de NO, cuando en Pd/TiO₂ o Ru/TiO₂ a la misma temperatura la conversión es aproximadamente 5 % (Figura 3.13).

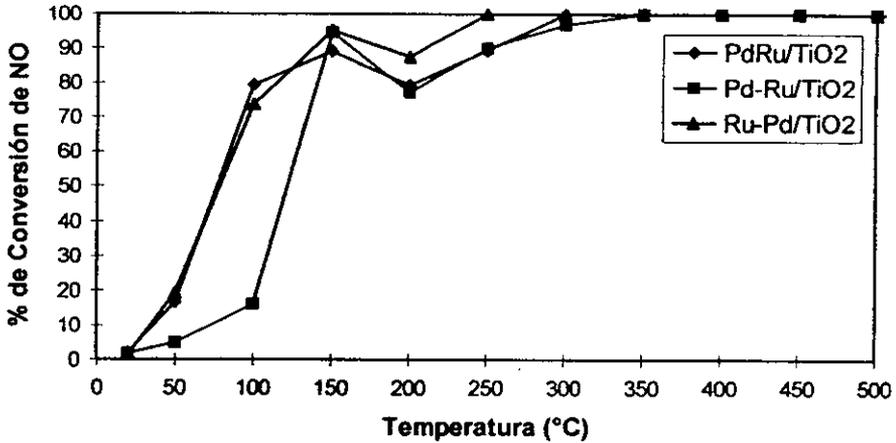


Figura 3.15 Actividad total de los catalizadores de Pd-Ru en TiO₂.

El método de preparación parece ser determinante cuando el soporte es sílice. La Figura 3.16 muestra el comportamiento de los catalizadores bimetalicos pudiéndose observar diferencias marcadas en cada caso. El catalizador más activo a temperaturas bajas es aquel preparado por coimpregnación, seguido del catalizador donde el Ru es incorporado primero. El catalizador donde el Pd es incorporado primero es el menos activo.

Contrariamente a lo observado en el sistema soportado en TiO₂, en este caso (Figura 3.16) la adición de Ru al Pd conduce a una disminución de la actividad a bajas temperaturas (Figura 3.14).

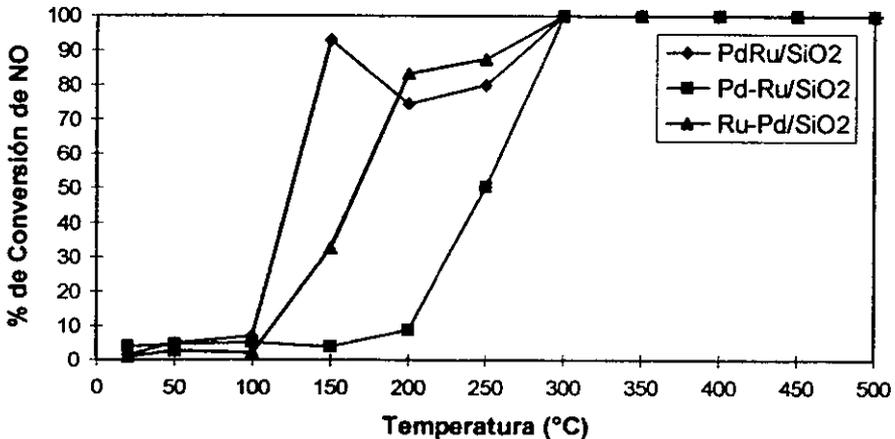


Figura 3.16 Actividad total de los catalizadores de Pd-Ru en SiO₂.

Las temperaturas anteriormente definidas son las siguientes para los catalizadores bimetalicos:

Catalizador (Clave)	T _c (°c)	T _{50%} (°c)	T _{100%} (°c)
PdRu/TiO ₂	50	77	300
Pd-Ru/TiO ₂	100	122	350
Ru-Pd/TiO ₂	50	78	250
Pd+Ru/TiO ₂	50	125	150
PdRu/SiO ₂	50	125	300
Pd-Ru/SiO ₂	200	249	300
Ru-Pd/SiO ₂	150	167	300
Pd+Ru/SiO ₂	25	125	150
PdRu/TiO ₂ ACAC	150	174	300

Tabla 3.5 T_c, T_{50%} y T_{100%} para los catalizadores bimetalicos.

La figura 3.17 muestra el comportamiento de mezclas mecánicas Pd+Ru/soporte. Puede observarse que hasta los 150 °C, ambos catalizadores se comportan igual. A partir de esta temperatura, cuando el soporte es TiO₂ una disminución en la actividad total se observa. Ésta alcanza nuevamente niveles de conversión total del NO a los 350 °C. Cuando el soporte es sílice, este fenómeno no se observa.

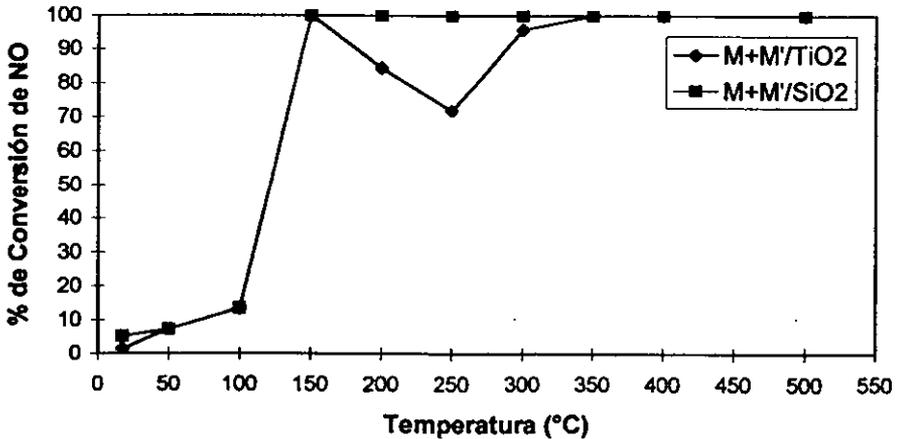


Figura 3.17 Actividad total de mezclas mecánicas de catalizadores Pd+Ru/soporte.

3.2.2 Selectividad.

3.2.2.1 Distribución de N_2 en catalizadores monometálicos.

Bajo las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, los productos de reacción que fueron detectados son N_2 , N_2O y H_2O . No se observó la presencia de NH_3 .

Para todos los casos estudiados, la producción de nitrógeno inicia a los $50^\circ C$ y se incrementa con la temperatura de reacción. Como ejemplo de este comportamiento, en la Figura 3.18 se muestra la evolución del N_2 en catalizadores Pd/TiO_2 y Ru/TiO_2 . En la figura queda nuevamente establecido experimentalmente, la selectividad mayor del Ru hacia la formación de nitrógeno a temperaturas elevadas.

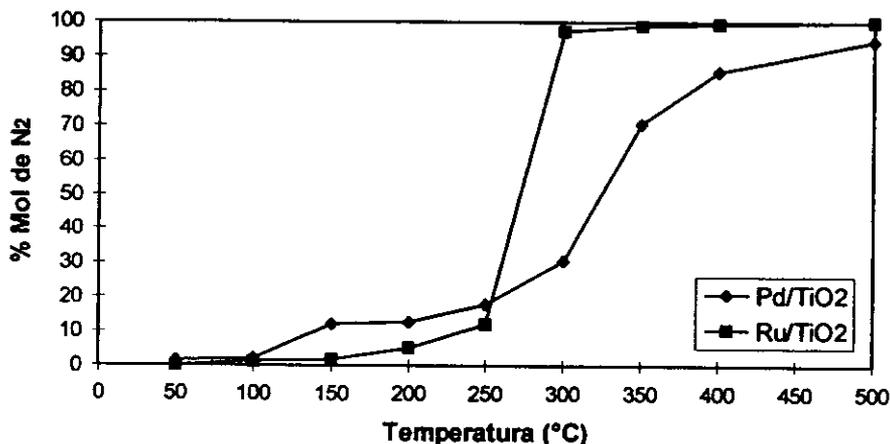


Figura 3.18 Distribución de N_2 en catalizadores de Pd y Ru en TiO_2 .

La evolución del N_2O como función de la temperatura de reacción muestra variaciones interesantes.

3.2.2.2 Distribución de N_2O en catalizadores monometálicos.

La figura 3.19 muestra la evolución del N_2O para catalizadores Pd/TiO_2 . Puede observarse que la producción de este compuesto inicia a los $100^\circ C$ para los catalizadores con el tamaño de partícula menor (Pd/TiO_2C y Pd/TiO_2 ACAC). El máximo en la producción del N_2O se observa a los $150^\circ C$ para las tres muestras con un decrecimiento a partir de este punto. El catalizador Pd/TiO_2 presenta sin embargo, un ligero aumento en la concentración del N_2O a temperaturas elevadas. En general podemos decir que no se observa un efecto marcado del tamaño de partícula en la selectividad a N_2O .

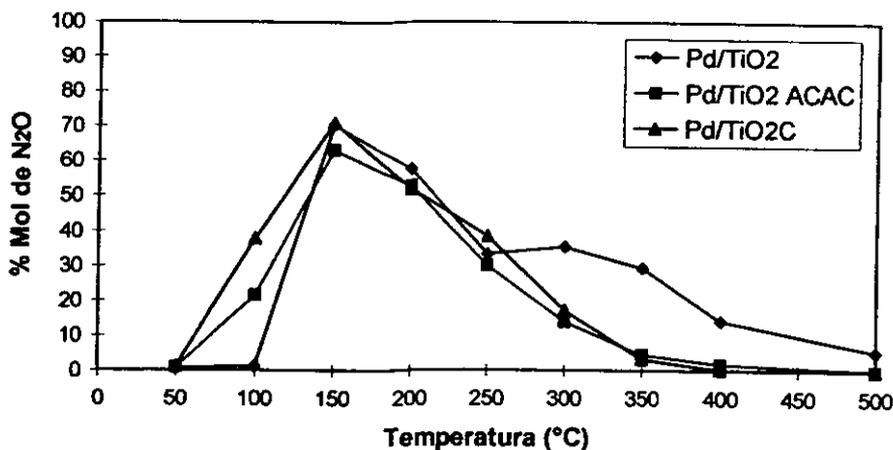


Figura 3.19 Distribución de N_2O en catalizadores de Pd en TiO_2 .

Cuando el paladio es soportado en sílice, podemos observar (Figura 3.20) que la producción de N_2O es menor que la observada cuando el soporte es titania. Puede considerarse que los dos catalizadores Pd/SiO_2 , reducido y calcinado-reducido, se comportan de manera muy similar en el intervalo de temperatura que fueron estudiados.

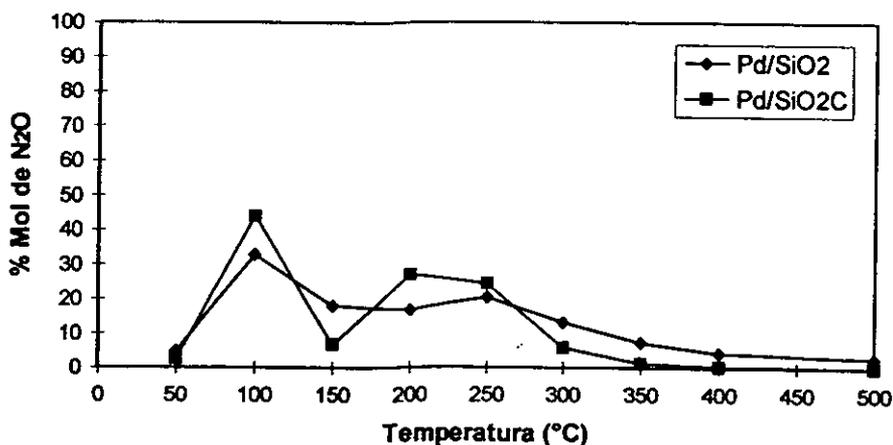


Figura 3.20 Distribución de N_2O en catalizadores de Pd en SiO_2 .

La figura 3.21 presenta de manera comparativa la evolución del N_2O en catalizadores Pd/TiO_2 y Ru/TiO_2 . Es clara la diferencia en la concentración de N_2O a la salida del reactor para ambos metales. La pequeña concentración de N_2O que Ru produce se encuentra localizada entre los 100 y 300 °C. Cuando el soporte es SiO_2 (Figura 3.22), la tendencia general se mantiene aunque el N_2O aparece para Ru/SiO_2 entre los 250 y los 400 °C.

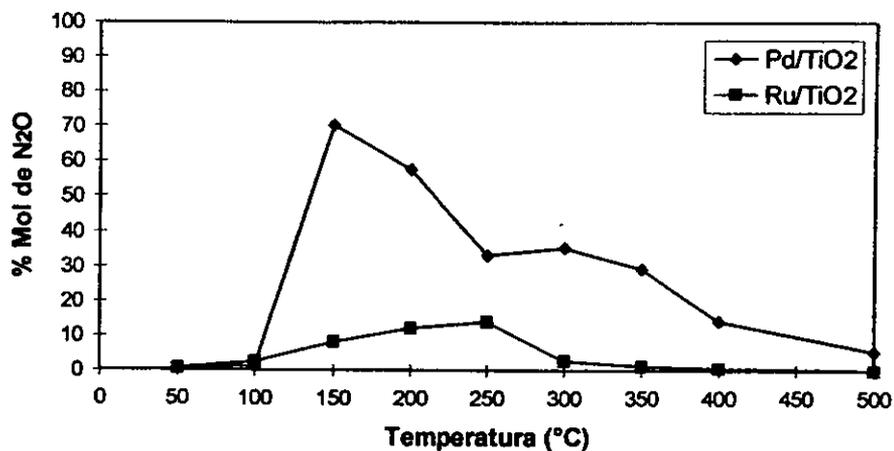


Figura 3.21 Distribución de N₂O en catalizadores de Pd y Ru en TiO₂.

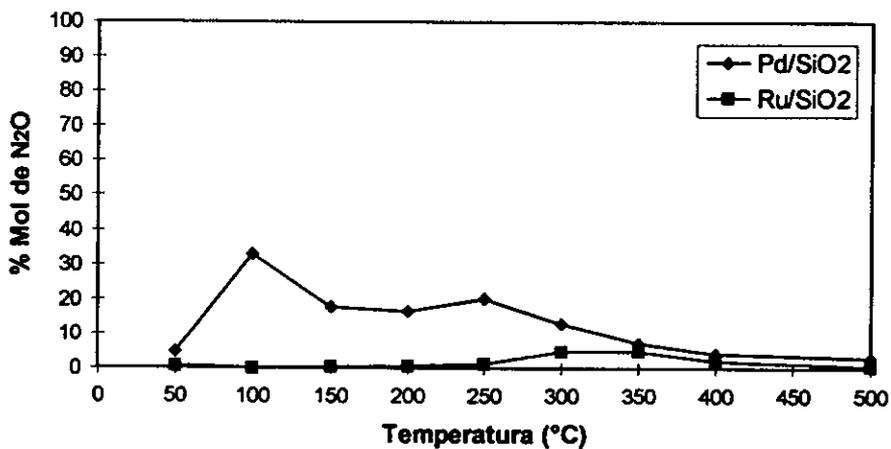


Figura 3.22 Distribución de N₂O en catalizadores de Pd y Ru en SiO₂.

3.2.2.3 Distribución de N_2O en catalizadores bimetalicos.

De manera análoga a lo observado en el caso de los catalizadores monometálicos de paladio, los catalizadores a base de paladio y rutenio soportados en titania presentan comportamientos muy similares. La figura 3.23 muestra la presencia de un máximo en la producción de N_2O a 150 °C con un decrecimiento posterior en función de la temperatura de reacción. Salvo un punto en el catalizador coimpregnado, las curvas pueden ser fácilmente superpuestas.

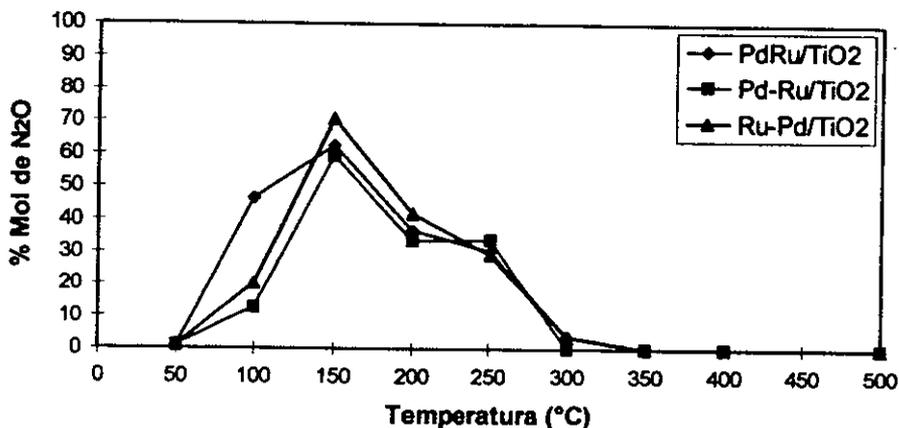


Figura 3.23 Distribución de N_2O en catalizadores de Pd-Ru en TiO_2 .

Cuando los catalizadores se depositan en SiO_2 , se pueden observar diferencias en el comportamiento en función del protocolo de preparación. El catalizador preparado por coimpregnación es el que produce más N_2O con un máximo a los 150 °C, seguido del catalizador donde el Ru se incorporó primero ($Ru-Pd/SiO_2$). Éste último presenta su máximo de producción de N_2O a los 200 °C. En ambos casos, el N_2O disminuye hasta desaparecer al incrementarse la temperatura de reacción. El catalizador Pd-Ru/ SiO_2 presenta la concentración de N_2O más baja para todo el intervalo de temperatura estudiado.

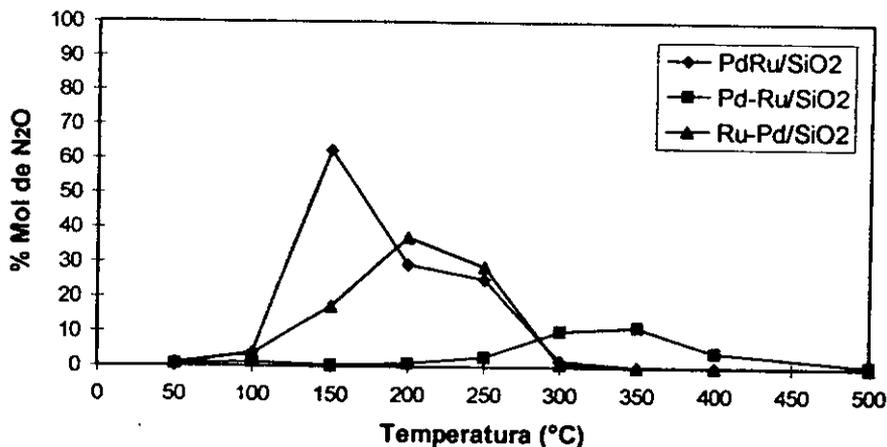


Figura 3.24 Distribución de N₂O en catalizadores de Pd-Ru en SiO₂.

La evolución del N₂O en mezclas mecánicas se presenta en la figura 3.25. Puede observarse con claridad la similitud en el comportamiento del N₂O para los dos soportes utilizados. Hay que hacer notar que el comportamiento de la mezcla mecánica soportada en TiO₂ se asemeja al observado en los catalizadores bimetalicos correspondientes. Para la mezcla mecánica soportada en sílice, el perfil de la curva es parecido al presentado por el catalizador PdRu/SiO₂ preparado por coimpregnación.

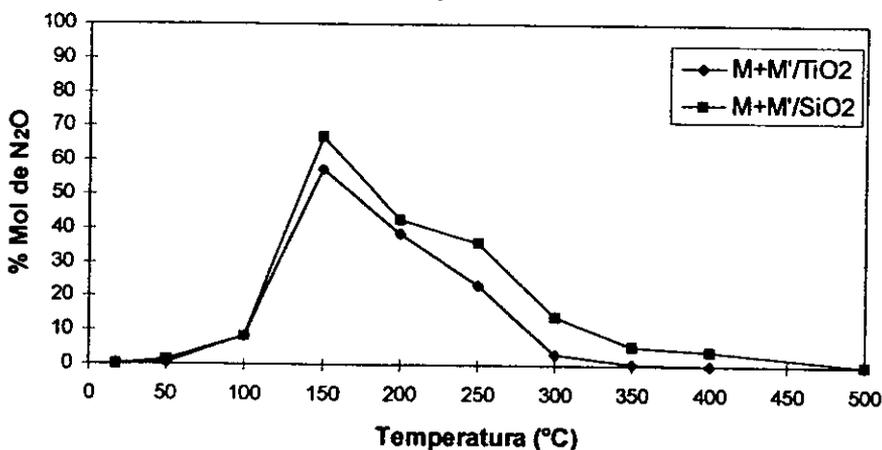


Figura 3.25 Distribución de N₂O en mezclas mecánicas de catalizadores de Pd+Ru/soporte

3.3 Discusión general

Los resultados presentados en este trabajo serán discutido en dos aspectos: uno relacionado al comportamiento de los catalizadores monometálicos Pd y Ru, y otro, considerando el comportamiento catalítico cuando Ru es adicionado a Pd (catalizadores bimetalicos).

Para catalizadores monometálicos a base de Pd y soportados en titanía o sílice, es claro el efecto que tiene el aumento de la dispersión de la fase activa en la actividad total de la muestra. El calcinar previamente a la reducción, o cambiar el precursor metálico, conduce a catalizadores con tamaño de partícula menor (mayor dispersión). Esto se refleja en las curvas de actividad total, los catalizadores Pd/TiO₂C, Pd/TiO₂ACAC y Pd/SiO₂C, son los más activos. El tamaño promedio de partícula es muy similar para estas muestras (6.2±0.5 nm). Podemos representar gráficamente la influencia del pretratamiento con el siguiente esquema:

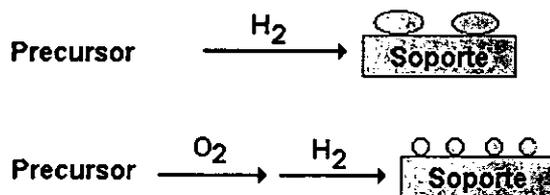
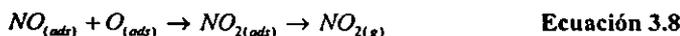
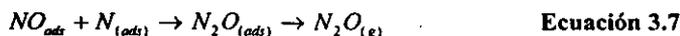
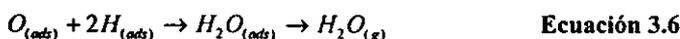


Figura 3.26 Influencia de los pretratamientos en la dispersión de paladio soportado.

El mecanismo de reacción generalmente aceptado en la reducción del NO en presencia de hidrógeno^{99, 100, 101} y que da cuenta de los diferentes productos de reacción que pueden formarse es el siguiente:



Podemos observar que la adsorción y disociación del NO en la superficie del catalizador es indispensable para la obtención de los productos N_2 , N_2O y NH_3 , los cuales provienen de las reacciones en superficie 3.4, 3.5 y 3.7. La formación de NH_3 , como se mencionó con anterioridad es fuertemente dependiente de la concentración de reductor disponible.

De acuerdo con lo reportado en la literatura, las superficies de Pd con defectos promueven la disociación del NO^{102} . Al disminuir el tamaño de partícula, una proporción mayor de sitios superficiales de baja coordinación se presenta. Estos sitios ("defectos") son sitios potenciales para la disociación del NO. Por lo tanto, el aumento en la actividad de los catalizadores de Pd antes mencionados, es consistente con este razonamiento.

Es interesante notar el fenómeno de disminución de la actividad total que se observa en algunos catalizadores de Pd (Pd/TiO_2 y Pd/SiO_2) con posterior incremento de la misma al aumentar la temperatura de reacción. Sólo en estas muestras, el fenómeno está definido por más de un punto experimental. Este tipo de comportamiento había sido observado con anterioridad en catalizadores $Pd/Al_2O_3^{11}$, donde la carga metálica fue variada. Una posible explicación para este fenómeno en catalizadores de Pd puede estar asociada al bloqueo de sitios potenciales de adsorción/disociación del NO, por átomos de oxígeno adsorbidos provenientes de la reacción 3.2. Al incrementar la temperatura de reacción, los sitios son desalojados recuperándose la capacidad de la superficie reactiva para disociar al NO. Un fenómeno como el descrito, no permite sin embargo, explicar el comportamiento del catalizador Pd/SiO_2C en el cual no se observa una disminución en la actividad total del mismo.

De manera comparativa, la actividad catalítica total de catalizadores Pd y Ru soportados, está en buen acuerdo con lo reportado en la literatura para estos metales^{103, 104}, es decir $Pd > Ru$.

En relación al rutenio, es interesante remarcar la diferencia en actividad total observada al cambiar el soporte. El catalizador Ru/TiO_2 es más activo a temperaturas bajas, que el catalizador Ru/SiO_2 . Esta diferencia en actividad no puede ser explicada en términos de una dispersión mayor de la fase activa dado que, el tamaño de partícula en ambas muestras es comparable (6.0 ± 0.5 nm). Los estudios concernientes a la interacción del NO en superficies monocristalinas de Ru y Pd han mostrado diferencias básicas en la quimisorción de la molécula. La literatura disponible sobre la adsorción de NO en rutenio ha aportado datos para la comprensión de su comportamiento^{105, 106, 107, 108}. Se ha sugerido que la disociación del NO es sensible a la estructura (es decir, al arreglo de los átomos en la superficie de la partícula). Considerando esta sensibilidad a la estructura es posible sugerir, que en el caso de los catalizadores Ru/TiO_2 , la naturaleza cristalina del soporte puede inducir en las partículas de la fase activa (Ru) la presencia de planos cristalográficos que presenten mayor actividad catalítica. La distribución de planos activos para la reacción sería diferente cuando el Ru esta soportado en la sílice amorfa, lo que podría explicar la actividad catalítica menor que fue observada en este soporte

Por otra parte, a diferencia de lo observado en rutenio, el soporte no parece influenciar de manera significativa el comportamiento catalítico del paladio. A tamaño de partícula comparable, el paladio soportado en titania se comporta de manera similar al Pd/SiO₂ (Pd/TiO₂C y Pd/SiO₂, respectivamente) en la reacción de reducción del NO. Un fenómeno como el descrito para el Ru, no se presenta en Pd.

Consideremos ahora el comportamiento de catalizadores bimetalicos; sus propiedades catalíticas serán discutidas en términos de la composición de la superficie reactiva. Debemos recordar las características intrínsecas de Pd y Ru en relación a la reacción modelo estudiada, es decir, la actividad mayor de Pd comparada con la de Ru a temperaturas bajas y la menor selectividad hacia N₂O que este último posee.

Como se describió en el Capítulo 2, cuando se prepara un catalizador bimetalico, dos posibilidades se presentan para la(s) fase(s) activa(s): segregación de fases y/o partículas bimetalicas de composición superficial variada.

El estudio de mezclas mecánicas Pd+Ru/soporte es una buena aproximación del caso cuando los metales del catalizador se encuentran como fases segregadas (Figura 1.1) y no formando partículas con sitios duales.

Los experimentos de reducción termoprogramada llevados a cabo, mostraron la diferente naturaleza de la interacción de los precursores de las fases activas en muestras bimetalicas y mezclas mecánicas. Podemos resumir los resultados de la actividad total y selectividad a N₂O que presentaron los catalizadores bimetalicos de la manera siguiente:

- En catalizadores soportados en titania, cuando se utiliza coimpregnación o se incorpora primero el Ru al catalizador, la actividad total es muy semejante. Si se incorpora primero el Pd al catalizador, se observa una actividad catalítica menor respecto a los dos casos anteriores. Comparativamente con Pd/TiO₂, en las muestras preparadas por coimpregnación y en aquella donde se incorporó primero al Ru, se observa un aumento en la actividad total a bajas temperaturas. Este fenómeno aunque se observa, es de menor intensidad para el catalizador Pd-Ru. La selectividad hacia el N₂O presenta similitudes con la observada en Pd monometalico.
- En catalizadores soportados en sílice, diferencias marcadas pueden observarse según el protocolo utilizado siguiendo el orden: coimpregnación PdRu>Ru-Pd>Pd-Ru. Para esta serie de catalizadores, ningún efecto significativo de sinergia en la actividad total es observado respecto de Pd/SiO₂. La evolución de N₂O sigue el orden de actividad total de los catalizadores.

Examinemos primero el caso de los catalizadores bimetalicos soportados en titania. En términos de actividad total, a temperaturas bajas (100°C), los catalizadores son más activos que la mezcla mecánica correspondiente. Este último hecho puede permitirnos inferir que la fase activa de los catalizadores bimetalicos no se encuentra en forma de fases separadas (Pd+Ru); sino formando partículas donde ambos metales se encuentran interaccionando cercanamente. Por otra parte, el comportamiento de los catalizadores bimetalicos soportados en titania es muy similar al observado en los catalizadores monometalicos de

Pd, tanto en términos de actividad total como de selectividad a N_2O . Esto indica de manera cualitativa que la superficie reactiva debe tener una composición superficial parecida a un paladio monometálico. Con esto en mente la naturaleza de las partículas bimetalicas que pudieran estar presentes en la superficie de la TiO_2 serían del tipo ejemplificado en la figuras 1.2 a) ó 1.3.

La composición de la superficie para el catalizador coimpregnado y aquel donde se incorporó primero al Ru, debe ser muy similar como lo muestra la evolución de sus curvas de actividad. Una partícula bimetalica con estructura tipo "cereza" (figura 1.3) podría dar cuenta del comportamiento catalítico observado. La disminución de actividad observada en el catalizador Pd-Ru/ TiO_2 , en comparación de los catalizadores PdRu y Ru-Pd/ TiO_2 , indica cualitativamente el aumento de la concentración de átomos de Ru ("inactivo") en la superficie del catalizador. Esto sería consistente con una imagen del tipo de la figura 1.1

Dos conceptos han sido introducidos en la literatura para racionalizar los resultados de quimisorción y reactividad en aleaciones¹⁰⁹: el efecto "ligando" y el efecto de "ensamble". El efecto "ligando" se asocia a las interacciones electrónicas entre los constituyentes de la aleación, las cuales modifican las propiedades quimisorptivas de la superficie y con ello sus propiedades catalíticas. El efecto de "ensamble" es un efecto geométrico: el bloqueo de sitios activos por átomos que son inactivos. En el catalizador Pd-Ru/ TiO_2 , un efecto de tipo geométrico operaría entonces.

Cuando analizamos el comportamiento de los catalizadores bimetalicos soportados en sílice, la composición de la superficie reactiva, presenta variaciones marcadas en función del protocolo de preparación, pudiéndose establecer claramente el siguiente orden de reactividad: PdRu > Ru-Pd > Pd-Ru. El hecho de observar una disminución de la actividad a bajas temperaturas, respecto de Pd/ SiO_2 , puede explicarse en términos de un efecto geométrico de dilución de sitios activos (Pd) por átomos de Ru (inactivo). La composición superficial final en estos catalizadores debe ser más rica en Ru que sus homólogos soportados en TiO_2 . La presencia de Ru en la superficie y su evolución en los tres catalizadores queda establecida con claridad al examinar la selectividad hacia N_2O (3.24). El catalizador Pd-Ru/ SiO_2 debe presentar la composición superficial más rica en rutenio.

En conjunto, el protocolo de preparación en catalizadores bimetalicos, la diferente interacción de los precursores con el soporte y la movilidad de las especies durante la reducción, deben constituir las variables a considerar para entender razonablemente el comportamiento catalítico observado en los dos grupos de catalizadores bimetalicos.

En el caso de una partícula bimetalica del tipo mostrado en la figura 1.2 a), la superficie puede visualizarse con un modelo como el presentado en la figura 3.27. Las esferas claras representan átomos de paladio y las oscuras átomos de rutenio. La composición superficial final para cada catalizador (relaciones atómicas Pd/Ru) dependerá de las variables anteriores.

La determinación de la composición superficial en los catalizadores objeto de este trabajo, permitirá corroborar las hipótesis utilizadas para explicar el comportamiento catalítico de los sólidos.

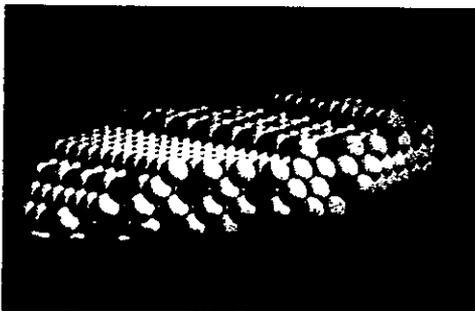


Figura 3.27 Modelo de superficie bimetálica.

CONCLUSIONES.

En este trabajo se llevó a cabo un estudio de catalizadores a base de Pd y Ru soportados en TiO_2 y SiO_2 . Se prepararon catalizadores de Pd, Ru y Pd-Ru utilizando el método de impregnación por mojado incipiente de los soportes. La carga metálica fue de 2% en peso (excepto el catalizador PdRu/ TiO_2 ACAC con 1% en peso) y la composición atómica nominal para los bimetalicos fue Pd/Ru=1. En la preparación de los catalizadores bimetalicos se utilizaron protocolos diferentes para incorporar los metales al soporte: coimpregnación y adición sucesiva de los metales variando el orden de incorporación.

Los catalizadores monometalicos de Pd fueron sometidos a dos tratamientos térmicos: reducción directa y calcinación previa a la reducción. Los catalizadores monometalicos de Ru y bimetalicos fueron reducidos directamente.

La determinación del tamaño de partícula utilizando métodos físicos (TEM) y químicos (Q_{H_2}) en los catalizadores de Pd, mostró que la calcinación previa a la reducción mejoró la dispersión de la fase metálica, siendo esto más notable cuando el soporte es TiO_2 . El mismo efecto se observó al emplear precursores acetilacetato, en lugar de precursores cloruro.

Para la evaluación de las propiedades catalíticas, se empleó la reacción modelo de reducción de óxido nítrico (NO) en presencia de hidrógeno (H_2) (relación molar NO/ H_2 =1) en un intervalo de temperatura de 20 a 500°C.

La actividad total de catalizadores de Pd y Ru se mostró en buen acuerdo con la literatura: Pd>Ru. Para Ru, un efecto positivo del soporte es observado cuando se utiliza TiO_2 . La presencia de planos cristalograficos preferenciales en el Ru, inducidos por la naturaleza cristalina del soporte podrían explicar este resultado. Ningún efecto de soporte fue evidenciado para Pd. La selectividad hacia la formación de N_2O es mucho mayor en Pd que en Ru.

Los resultados catalíticos observados en los catalizadores bimetalicos, sugieren la formación de partículas bimetalicas de diferente naturaleza dependiendo del protocolo de adición de los metales y el soporte. Interacciones diferentes de los precursores con el soporte (TiO_2 y SiO_2) pueden explicar este hecho.

Efectos de dilución de la fase activa (Pd) por átomos de Ru (inactivo), permiten explicar el comportamiento catalítico de los bimetalicos soportados en SiO_2 y de Pd-Ru/ TiO_2 . En PdRu/ TiO_2 y Ru-Pd/ TiO_2 , los resultados parecen indicar la presencia de partículas bimetalicas con estructura tipo "cereza".

BIBLIOGRAFÍA.

1. Iwamoto Masakazu, *Catal. Today*. 22, 1 (1994)
2. Armor J.N, *Catal. Today*. 26, 99 (1995)
3. Gomez Cortes Luciano Antonio. Estudio de catalizadores bimetalicos Pt-Ru soportados: caracterización y propiedades catalíticas en la reacción de reducción de óxido nítrico. Tesis de Maestría , Facultad de Ciencias; U.N.A.M. 1996.
4. Sekiba T, Kimura S, Yamamoto H, y Okada A, *Catal. Today*. 22, 113 (1994)
5. Tauster S. J, Fung S. C, Garten R. L, *J. Amer. Chem. Soc.* 100, 170 (1978)
6. Resasco D.E, y Haller G. L, *J. Catal.* 82, 279 (1983)
7. Díaz G, Garin F, Maire G, Alerasool S, y Gonzalez D. R, *Appl. Catal. A: General* 124, 33 (1995)
8. Miura H, Taguchi H, Sugiyama K, Matsuda T, y Gonzales D. R, *J. Catal.* 124,194 (1990)
9. Sinfelt J. H, *J. Rev.* 19, 673 (1973)
10. Díaz G, Gómez Cortés A. y Benaissa M, *Cat. Lett.* 38, 63 (1996)
11. Sánchez Luz María Eugenia. Propiedades Catalíticas del Sistema Pd-Ru/Al₂O₃ en la reacción de Reducción de NO con H₂. Tesis de licenciatura, Facultad de Química; U.N.A.M.. 1995
12. Shelef M., y Gandhi H. S, *Platinum metals.* 2 (1974)
13. Díaz G., Olivares E., Oyanguren P., Gomez C. A. Efecto del soporte en la actividad y selectividad catalítica de catalizadores a base de paladio. IV Congreso Nacional en Ciencia de Materiales. Academia Mexicana de Ciencia en Materiales A. C. Cancún, Quintana Roo. 1994
14. Cervantes F., Gomez C. A, Díaz G. Efecto del tamaño de partícula en catalizadores Ru/TiO₂ para reacciones de ruptura carbono-carbono. IV Congreso Nacional en Ciencia de Materiales. Academia Mexicana de Ciencia en Materiales A. C. Cancún, Quintana Roo. 1994.
15. Bond, G. C. Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications. Londres. Oxford. ed. 1987
16. Fulton W. J *Chemical Engineering.* 118, 2 (1986)
17. Satterfield C. M. Heterogeneous Catalysis in practice. New York. Mc Graw-Hill. 1980
18. Che, M. y Bonneviot, L, *Studies in Surf. Sci. and Catal.* 44,147 (1989)
19. Treybal, R.E. Operaciones de transferencia de masa. México. Mc Graw-Hill. 1994.
20. Miquel, J., H.L. y H.V. Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos. México. U.N.A.M. 1983.
21. Foger, K: Dispersed metal catalysts, Catalysis science and technology De. J. R. Anderson and Boudart (1984), 237-248
22. Boitiaux J. P, Cosyns J, y Vasudevan S,: Preparation of catalysts II. Elsevier Sci Publishers, 1983, p123.
23. Anderson, J. R, Elmes, P. S, y Howe, R. F, and Mainwaring, D. E, *J. Catal.* 50, 508 (1977)
24. Rouco, A. J; Haller, G. L; Oliver, J. A; y Kembal, C; *J. Catal.* 84, 297 (1983)
25. Sinfelt, J. H, *J. Catal.* 84, 477 (1983)

26. Miura, H, Suzuki, T, Ushikubo, Y, Sugiyama K, Matsuda, T, y Gonzalez, R. D, *J. Catal.* **85**, 154 (1984)
27. Miura, H, Feng, S. S, Saymeh, R, y Gonzalez R. D., *ACS Symp. Ser.* **25**, 294 (1985)
28. Alerasool, S, Boecker, D, Regai, B., Gonzalez R. D, del Angel, G., Amazomosa, M, y Gomez R, *Langmuir* **4**, 1083 (1988)
29. Augustine, S. M, Sachtler, W. M. H, Butt, J. B, Nacheff, M. S, y Tsang, C. M. Proceedings, 9th International Congress on Catalysis, Calgary, 1988, (M. J. Phillips and M. Ternan, Vol 3, p. 1190. Chem. Institute of Canada, Ottawa, 1988.
30. King, T. S, y Donnelly, R. G, *Surf. Sci.* **142**, 417 (1984)
31. Hansen, M, Constitution of binary alloys, 2nd ed., p. 607, Mc Graw Hill, New York, 1958
32. Gonzalez, R. D, *Appl. Surf. Sci.* **19**, 181 (1984)
33. Sinfelt, J. H, *J. Catal.* **29**, 308 (1973)
34. Sinfelt, J. H, y Cusumano, J. A; *Plat. Met. Rev.* **20**, 114 (1976)
35. Sinfel J. H; *Plat. Met. Rev.* **20**, 114 (1976)
36. Williams, F. L, y Nason, D, *Surf. Sci.* **45**, 377 (1984)
37. Mathews. J. W, Epitaxial Growth (parte B), New York, Academic Press (1975)
38. Lam, Y. L, y Boudart, M, *J. Catal.* **50**, 530 (1977)
39. Bartholomew, C. H, y Boudart, M, *J. Catal.* **29**, 278 (1973)
40. Vannice, M. A, y Garten, R. L, *J. Molec. Catal.* **1**, 201 (1975)
41. Garten, R. L, *J. Catal.* **48**, 18 (1976)
42. Adamson W. A., Química física, termodinámica química. Barcelona. Toray Masson. 1979. Vol. 2 p.p 781-785
43. Wu, X, Gerstein, B. C, y King, *J. Catal.* **118**, 238 (1989)
44. Francis Delannay, Characterization of heterogeneous catalysts. Nueva York, Marcel Dekker, 1984, p 301
45. Bosch Giral y coaut. Series científicas IMP. México. IMP. 1986 Vol. II pp 67-69
46. Goodhew, P. J, y Humphreys F. J. Electron Microscopy and analysis. Londres. Taylor & Francis. 1989.
47. Butt, John B. J. *AIChE.* **22**, 7 (1976)
48. Zoltán Paál, coat. Hydrogen effects in catalysis. Nueva York. Marcel Dekker. 1988. p.125
49. Robertson S. D, McNicol B. D, De Baas J. M, Kloet, S. C, y Jenkins J. W, *J. Catal.* **37**, 424 (1975)
50. Zoltán Paál, coat. Hydrogen effects in catalysis. Nueva York. Marcel Dekker. 1988. p.p. i18,131
51. Bowen D.K. y Hall C.R. Microscopy of materials. Londres. The Macmillan Press. 1975.
52. Slayter Elizabeth, Henry. Ligh and electron microscopy. New York. Cambridge univesity press. 1992.
53. Inukai, J, Asakura, K, y Iwasawa, Y; *J. Catal.* **143**, 22 (1993)
54. Tauster, S. J, Fung, S. C, y Garten, R. L, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**,170 (1978)
55. Tauster, S. J, y Fung, S. C; *J. Catal.* **55**, 29 (1978)
56. Beutel, T, Siborov, V, Tesche, B, y Mnözonger, H, *J. Catal.* **167**, 379 (1997)
57. Nobile, A, y Davis, M. W, *J. Catal.* **116**, 383 (1989)
58. Cairns, J. A, Baglin, J. E. E, Clark, G. I, y Ziegler J. F; *J. Catal.* **83**, 301 (1983)
59. Vanicce, M. A, y Garten, R. L, *J. Catal.* **56**, 236 (1979)

60. Schulz, H, Ritapal, K, Bronger, W; y Klemm Z; *Anor. Allg. Chem.* **357**, 299 (1968)
61. Horsley, J. A, *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 2870 (1981)
62. Gravelle, P.C, Juillet, F, Meriaudeau, P, y Terchner, S, J, *Disc. Faraday Soc.* **52**, 140 (1971)
63. Huizinga, T, y Prins, R. J, *J. Hys. Chem.* **85**, 2156 (1981)
64. Cornaz, P. F, Van Hooff, J. H. C, Pluijm, F. J, y Schuit, G. C. A, *Disc. Faraday Soc.* **41**, 290 (1966)
65. Meriaudeau, P, Ellestad, O. H, Dufaux, y Naccache, C, *J. Catal.* **75**, 243 (1982)
66. Sexton, B. A, Hughes, A. E, y Forgen K, *J. Catal.* **77**, 85 (1982)
67. Chien, S. H, Shelimov, B. N, Resasco, D. E, Lee, E, H, y Haller, G. L, *J. Catal.* **77**, 30 (1982)
68. Kao, C. C, Tsai, S. C, Bahl, M. K, Chung, Y, W, y Lo, W. J, *Surf. Sci.* **95**, 1 (1980)
69. Tatarchuck, B. J, y Dumesic, J. A, *J. Catal.* **70**, 335 (1981)
70. Baker, R. T. K, Prestridge, E. B, y Garten, R. L, *J. Catal.* **56**, 390 (1979)
71. Baker, R. T. K, Prestridge, E. B, y Garten, R. L, *J. Catal.* **59**, 293 (1979)
72. Yoshitake, H, e Iwasawa, Y, *J. Catal.* **125**, 227 (1990)
73. Bonivad, L. A, y Baltanas A. M, *J. Catal.* **125**, 243 (1990)
74. Kintaichi, Y, Hamada, H, Tabata, M, Sasaki, M, e Ito, T, *Catal. Lett.* **6**, 239 (1990)
75. Jones, J. H, Kummer, J. T, Otto, K, Shelef, M, y Weaver, E. E, *Environ. Sci. Tech.* **5**, 590 (1971)
76. Shelef, M, y Kummer, J. T, *Chem. Eng. Prog. Symp.* **67**, 74 (1971)
77. Shelef, M, y Gandhi, H. S, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **11**, 2 (1972)
78. Yao, H. C, Yu, Y. F, y Otto, K, *J. Catal.* **56**, 21 (1979)
79. Engel, T, y Ertl, G, *Adv. Catal.* **28**, 2 (1979)
80. Conrad, H. Ertl, G, Kuppers, J, y Latta, E. E, *Surf. Sci.* **65**, 235 (1977)
81. Davies, P. W, y Lambert, R. M, *Surf. Sci.* **110**, 227 (1981)
82. Jorgensen, S, Canning, N. D. S, y Madix, R. J, *Surf. Sci.* **65**, 235 (1977)
83. Xu, X, y Goodman, D. W, *Catal. Lett.* **24**, 31 (1994)
84. Shelef, M, y Gandhi, H. S, *Ing. Eng. Prod. Res. Develop.* **8**, 392 (1972)
85. Taylor, K. C. y Klimisch, R. L, *J. Catal.* **30**, 478 (1973)
86. Siera, J, Nieuwenhuys, B. E, Hirano, H, Yamada, T, y Tanaka, K. I, *Catal. Lett.* **3**, 179 (1989)
87. Hirano, H, Yamada, T, Tanaka, K. I, Siera, J, Cobden, P, y Nieuwenhuys, B. E, *Surf. Sci.* **262**, 97 (1992)
- Hirano, H, Yamada, T, Tanaka, K. I, Siera, J, y Nieuwenhuys, B. E, *Surf. Sci.* **222**, 179 (1989)
88. Cervantes Ojeda Fernando. Síntesis, caracterización y propiedades catalíticas de catalizadores Pd-Ru/TiO₂. Tesis de Licenciatura. 1995. Facultad de Química. UNAM.
89. Aben P. C., *J. Catal.* **10**, (1968) 224
90. Zoltán Paál, *coat. Hydrogen effects in catalysis*. Nueva York. Marcel Dekker. 1988. p.p. 86
91. Barrow M. Gordon. Physical Chemistry. Tokio. Mc Graw Hill. 1973
92. Sarkang, J, y Gonzalez, R. D, *J. Catal.* **76**, 75 (1982)
93. Sepúlveda, J. H, y Figoli, N. S, *Appl. Surf. Sci.* **68**, 257 (1993)
94. Miura, H, Suzuki, T, Ushikubo, Y, Sugiyama, K, Matsuda, T, y Gonzalez, R. D, *J. Catal.* **85**, 331 (1984)

95. Taylor, K. C, y Klimisch, R. L., *J. Catal.* **30**, 478 (1973)
96. Koblinski, T. P, y Taylor, B. W, *J. Catal.* **33**, 376 (1974)
97. Bauerle, G. L, y Nobe, K, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **13**, 185 (1974)
98. Shelef, M, y Gandhi, H. S, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **11**, 393 (1972)
99. Wolf, R. M, Bakker, J. W y Nieuwenhuys, B. E, *Surf. Sci.* **246**, 135 (1991)
100. Siera, J, Cobden, P, Tanaka, K, y Nieuwenhuys, B. E, *Catal. Lett.* **10**, 335 (1991)
101. Heezen, L, Kilian, V. N, Van Slooten, R.F, Wolf, R. M, y Nieuwenhuys, B. E.
Catalysis and Automotive Pollution Control, A. Crucq y A. Frennet (editors).
Amsterdam. Elsevier Science Publishers B. V. 1991
102. Davies, P. W, y Lambert, R. M, *Surf. Sci.* **110**, 227 (1981)
103. Taylor K. C, y Klimisch, R. L., *J. Catal.* **30**, 478 (1973)
104. Koblinski, T. P, y Taylor, B. W, *J. Catal.* **33**, 376 (1974)
105. Ku, R, Gjostein, N. A, y Bonzel, H. P, *Surf. Sci.* **64**, 465 (1977)
106. Thomas, G. E, y Weinberg, W. H, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1181 (1978)
107. Bonzel, H. P, y Fischer, T. E, *Surf. Sci.* **51**, 213 (1975)
108. Reed, P. D, Comrie, C. M, y Lambert, R. M, *Surf. Sci.* **72**, 423 (1978)
109. Sachtler, W. *Le vide* **164**, 67 (1973)