

98



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"CATALIZADORES A BASE DE COBRE, SU CARACTERIZACION Y ACTIVIDAD CATALITICA EN REACCIONES DE TRANSFORMACION DE OXIDOS DE NITROGENO"

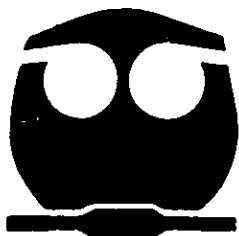
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

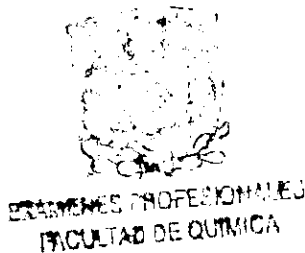
P R E S E N T A :

**ARTURO MENDOZA ALVAREZ**



MEXICO; D.F.

2000





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.

Jurado asignado:

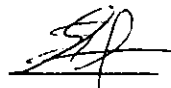
Presidente	Prof. Celestino Montiel Maldonado
Vocal	Prof. Luis Cedeño Caero
Secretario	Prof. Gabriela Díaz Guerrero
1er. Suplente	Prof. Maria Rafaela Gutierrez Lara
2o. Suplente	Prof. Erick Reinartz Carbonell

Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto de Física, U.N.A.M

**Asesor**

Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero

**Firma**



**Supervisor Técnico**

M. en C. Antonio Gómez Córtez

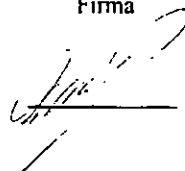
**Firma**



**Sustentante**

Arturo Mendoza Alvarez

**Firma**



*A mis padres.*

*Sergio Mendoza Zuñiga*

*y*

*Genoveva Alvarez Valdovinos*

*"Por que nunca hubiera logrado alcanzar esta meta sin su amor y sin su apoyo"*

*A mis hermanos. Edith Sergio y Noé.*

*Por que al igual que mis padres, en su constante mencionar, ¡ lienes que lograrlo!, me dieron la fuerza de voluntad que se requiere para lograr las cosas.*

*A Erika Villarón Calderón.*

*Quien llego a mi vida para darme el mejor motivo que alguien puede tener para alcanzar el éxito, el amor*

*Al Dr. Luis Lopez Latorre.*

*Por su invaluable amistad, y quien fuerá me mostrará la importancia del análisis y comprensión de las cosas*

## AGRADECIMIENTOS

*Deseo expresar mi agradecimiento a todo el personal del instituto de física que colaboró directa o indirectamente en la realización de este trabajo especialmente a la Dra. Gabriela Díaz Guerrero por sus comentarios y sugerencias en la dirección del presente trabajo, al M.C Antonio Gómez Cortes por las facilidades prestadas para el uso del material y equipo del laboratorio de catalisis, así como también por sus comentarios y sugerencias, al personal del laboratorio de microscopia electrónica por su apoyo en el uso del microscopio electrónico de transmisión, al Dr. Armando Vazquez Zavala por su amistad y apoyo brindado en el análisis de muestras por microscopia electrónica y al M.C Samuel Tehuacanero por la digitalización de las mismas.*

*De la misma manera también deseo expresar mi agradecimiento a los profesores que conforman el jurado revisor, profesores Celestino Montiel Maldonado y Luis Cedeño Caero por sus críticas tan profundas y constructivas.*

*Finalmente, también deseo expresar mi agradecimiento a los compañeros del laboratorio de catalisis ahora Ing. Juan García Gómez, M.C Raúl Pérez, y Aquilino por compartir conmigo sus experiencias y conocimientos*

*Arturo Mendoza Alvarez*

*Despertando afinidades, las cuales estan dormidas,  
un "catalizador" debilita los fuerzas normales  
que inhiben la reaccion entre las moléculas.*

*Berzelius, 1835*

## Contenido

INTRODUCCIÓN .....	1
CAPITULO 1 ANTECEDENTES .....	3
Objetivos .....	7
CAPITULO 2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE <i>METALES SOPORTADOS</i>	
2.1 Métodos de preparación. ....	8
2.1.1 Método de Impregnación .....	8
2.1.1.1 Tipo de Precursores y sus soluciones .....	9
2.1.1.2 El precursor y la química superficial del soporte. ....	10
2.1.1.3 Formas de distribución de la fase activa .....	12
2.2 Caracterización .....	13
2.2.1 Caracterización de Catalizadores. ....	13
2.2.2 Técnicas de Caracterización. ....	14
2.2.2.1 Reducción a Temperatura Programada. ....	15
2.2.2.1.1 Aplicación de la Reducción Termoprogramada al Calculo de la Dispersión. ....	18
2.2.2.2 Microscopia Electrónica. ....	20
2.2.2.2.1 Tipos de microscopios electrónicos. ....	21
2.3 Actividad catalítica .....	22
2.3.1 El proceso catalítico. ....	23
2.3.2 Tipo de Reactores .....	24
CAPITULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	
3.1 Preparación de catalizadores. ....	27
3.1.1 Procedimiento general para la preparación de catalizadores. ....	27
3.1.2 Detalles y Nomenclatura de los catalizadores .....	28
3.2 Caracterización. ....	30
3.2.1 Equipo Experimental. ....	30

3.2.1.1 Procedimiento General para Realizar TPR.....	31
3.2.2 Caracterización por quimisorción de N <sub>2</sub> O. ....	31
3.2.2.1 Cálculo de la dispersión y determinación del tamaño de partícula. ....	32
3.2.3 Ciclos Oxidación-Reducción.....	33
3.2.4 Caracterización por Microscopía Electrónica.....	33
3.2.4.1 Preparación de Muestras para Microscopía.....	34
3.2.4.2 Determinación del tamaño de partícula por TEM.....	34
3.3 Actividad catalítica.....	35
3.3.1 Material y Equipo Experimental.....	35
3.3.2 Procedimiento General.....	36
3.3.3 Pruebas de actividad.....	37
<b>CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSION</b>	
4.1. Caracterización.....	39
4.1.1 Reducción Termoprogramada.....	39
4.1.2 Dispersión y Tamaño de Párticula.....	41
4.1.3. Ciclos Oxidación-Reducción.....	46
4.2 Actividad catalítica.....	50
4.2.1 Descomposición de N <sub>2</sub> O.....	50
4.2.2. Reducción de N <sub>2</sub> O empleando CO, CH <sub>4</sub> y C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	53
4.2.3. Descomposición de N <sub>2</sub> O en atmósfera de oxígeno.....	54
4.2.4. Reducción Catalítica de NO con H <sub>2</sub> .....	54
4.3. Discusión general.....	57
<b>CAPITULO 5 CONCLUSIONES</b> .....	62
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	63



## INTRODUCCIÓN

Debido a su gran contribución a la disminución fotocatalítica de la capa de ozono, por ser la principal fuente de NO en la estratosfera, el óxido nitroso ( $N_2O$ ) es ahora reconocido como un contaminante ambiental que también ha sido identificado como un contribuyente al efecto invernadero. Aunque el  $N_2O$ , se forma en la naturaleza vía acción microbiana en suelos y océanos, su nivel en la atmósfera continua incrementándose a una rapidez del 0.2% anual debido principalmente a actividades antropogénicas. El óxido nitroso producido por el hombre es liberado como un subproducto a partir de ciertos procesos químicos, tales como: el uso de lechos fluidizados para combustión, emisiones automotrices, y síntesis de ácido adipico a través de la oxidación de  $HNO_3$  en la producción de Nylon 6-6 y 6-12, en donde éste último representa un 10% del incremento anual. Con un periodo de vida media de 150 años, su acumulación a través de los años podría tener efectos significativos en la atmósfera terrestre.

Dentro de este mismo contexto el NO producido en procesos de combustión a alta temperatura, tales como los motores de combustión de los automóviles, ha producido en conjunto con otros contaminantes el deterioro de las condiciones atmosféricas en las grandes ciudades. Dado que el NO se oxida a bajas temperaturas a  $NO_2$ , a la mezcla de estos dos óxidos se le conoce comúnmente bajo la denominación  $NO_x$ .

De lo dicho anteriormente se deriva la gran motivación para llevar a cabo el desarrollo de tecnologías limpias que permitan reducir los índices de contaminación actuales. Algunas alternativas para el control de las emisiones se basan en procesos de adsorción, absorción, mejoramiento de la calidad de los combustibles, y procesos *catalíticos*. Estos últimos reciben gran atención por parte de las investigaciones actuales y han encontrado su mayor contribución en el desarrollo de los ahora conocidos convertidores catalíticos, en donde se emplean catalizadores *Rh-Pt-Pd* capaces de llevar a cabo la reducción de los  $NO_x$ , la oxidación del CO y de las fracciones de hidrocarburos(HC), simultáneamente [1].

Otros catalizadores reportados como candidatos para la descomposición del óxido nítrico son Cu/ZSM-5, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/MgO y Ag/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. [2]. Sin embargo, la actividad de estos catalizadores se ve fuertemente disminuida por la presencia de O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

*Sin duda alguna, todo lo dicho anteriormente representa una gran motivación para la investigación de nuevos materiales catalíticos alternativos que contribuyan a una reducción significativa de los componentes gaseosos producto de actividades antropogénicas, por ejemplo; la combustión de los materiales empleados como fuentes de energía y diversos procesos industriales.*

En este contexto el cobre es uno de los metales se sabe poseé propiedades catalíticas, quizá no las mejores, pero significativas en reacciones de transformación del NO y del N<sub>2</sub>O. En un esfuerzo por mejorar las propiedades catalíticas del Cu en estas reacciones, actualmente se trabaja extensamente en los factores que lo conviertan en un sustituto potencial de los catalizadores actualmente empleados para estos fines. El método de preparación, el tipo de precursor, el tipo de soporte y su combinación con otros metales son algunos de los métodos utilizados para mejorar las propiedades de los catalizadores. En este trabajo de tesis se realiza un estudio de las propiedades catalíticas de catalizadores a base de Cu soportados en diferentes sustratos y sometidos a pretratamientos diversos en relación a las reacciones modelo seleccionadas descomposición de N<sub>2</sub>O, reducción de N<sub>2</sub>O empleando CO, CH<sub>4</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, y reducción de NO con H<sub>2</sub>. En el capítulo 1 se presenta el marco de referencia que permite conocer acerca de las propiedades catalíticas de sistemas a base de cobre en las reacciones de transformación de óxidos de nitrógeno. En el capítulo 2 se revisan algunos de los métodos de preparación de catalizadores y sus métodos de caracterización, haciéndose especial énfasis en los métodos de preparación y caracterización utilizados. En el capítulo 3 se explica el procedimiento experimental utilizado, y en los capítulos 4 y 5, se muestran, respectivamente, los resultados y discusión de los mismos, y las conclusiones.

# CAPITULO 1

## ANTECEDENTES

Como se ha mencionado en la introducción, debido al incremento en la concentración del  $N_2O$  y a los efectos que este produce en las condiciones atmosféricas, muchos sistemas catalíticos han sido diseñados para su control. Por ejemplo, catalizadores soportados empleando óxidos de metales alcalino terrosos como promotores han sido reportados para la descomposición de  $N_2O$ . Cimino y colaboradores[3], reportan estudios cinéticos de la descomposición de  $N_2O$  sobre catalizadores  $CoO/MgO$  dopados con óxidos de iones alcalinos, sin embargo este sistema no es adecuado para las condiciones requeridas por un catalizador práctico, el cual requiere de acuerdo a las conclusiones obtenidas de estos estudios de iones metálicos de transición altamente dispersos que no se sinterizan a las temperaturas requeridas para alcanzar la desorción del  $O_2$  de la superficie del sólido, además de no ser excesivamente caros.

C. M. Fu, V. N. Korchak y W. Keith Hall han reportado la descomposición del  $N_2O$  sobre catalizadores  $Fe(III)$  soportados en zeolita Y entre  $350^\circ C$  y  $650^\circ C$ [4], encontrando que los datos de descomposición están bien representados por la expresión  $-dN_2O/dt = kP_{N_2O}$ , y que los resultados son consistentes con un mecanismo redox por transferencia de oxígeno; donde la etapa determinante de la velocidad es la *reducción del catalizador por el  $N_2O$* .

Por otra parte, Y. Li y J.N. Armor reportan como los mejores sistemas catalíticos para la descomposición de  $N_2O$  al Cu-ZSM5 y al Rh-ZSM5, donde el catalizador Cu-ZSM5 al 4% en peso es el más económico y da un 94% de conversión de  $N_2O$  a  $400^\circ C$ , presión ambiente y un GHSV de  $30,000h^{-1}$ [5]. En este mismo estudio se reporta el empleo de catalizadores  $CoO$  y  $CuO$  soportados en  $Al_2O_3$  para la descomposición de  $N_2O$ , sin embargo, estos catalizadores no fueron tan activos como los soportados en zeolita. Las conversiones fueron para  $CoO/Al_2O_3$  del 31% y para el  $CuO/Al_2O_3$  del 69% a las mismas condiciones descritas arriba para Cu-ZSM5

Recientemente, Russel.S. Drago[6] ha reportado el empleo de catalizadores CoO/MgO y CuO/MgO más económicos que son efectivos a flujos más elevados, elevadas concentraciones de N<sub>2</sub>O y que no muestran signos de sinterización durante los largos periodos de estudio

K.W.Yao y colaboradores, han investigado la influencia del método de preparación en la actividad catalítica hacia la descomposición del N<sub>2</sub>O en catalizadores CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7]. En este estudio, Yao y colaboradores comparan la actividad catalítica de catalizadores de CuO soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por métodos convencionales con la de catalizadores preparados por el método de *ingertación*, el cual permite la deposición controlada de sitios individuales de CuO en submonocapas, encontrando que los catalizadores preparados por el método de *ingertación* son mucho más activos que los preparados por métodos convencionales (impregnación y mezcla mecánica)

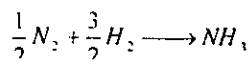
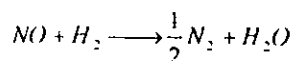
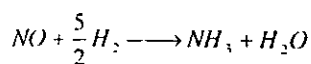
Dandekar y M.A. Vannice han estudiado la cinética de la descomposición del N<sub>2</sub>O sobre catalizadores Cu/Carbón, Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/SiO<sub>2</sub> y Cu/ZSM5 con el objeto de encontrar los requerimientos para alcanzar la descomposición estequiométrica del N<sub>2</sub>O sobre el cobre, y determinar el papel del soporte en el ciclo catalítico[8]. Encontraron que en los catalizadores Cu/C el carbón tiene una gran capacidad para asimilar oxígeno que los hace poseer actividades mucho más altas que el catalizador Cu/ZSM5, pero que debido a la gasificación del carbón estos catalizadores tienen un tiempo de vida limitado. También encontraron que los catalizadores Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu/SiO<sub>2</sub> poseen baja actividad para la descomposición del N<sub>2</sub>O a temperaturas menores a 550°C; sin embargo, observaron que la adición de CO ó H<sub>2</sub> a la alimentación del reactor disminuye significativamente las temperaturas requeridas para lograr la reducción del N<sub>2</sub>O debido a la rapidez de remoción del O<sub>2</sub> superficial para regenerar los sitios activos. En todos los catalizadores, la temperatura a la cual la relación de los productos de reacción en el efluente del reactor se estabilizó cerca de la relación estequiométrica O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=1/2 correspondió a la temperatura a la cual el O<sub>2</sub> es desorbido y/o removido por el carbón en los catalizadores Cu/C

Para llevar a cabo la caracterización de los catalizadores, Dandekar y M.A. Vannice emplearon la quimisorción de CO a 27°C, y los espectros obtenidos por DRIFT<sup>1</sup> del CO adsorbido a -100°C revelaron que tanto la especie Cu<sup>1</sup> como la especie Cu<sup>2+</sup> coexisten como las fases activas. En un trabajo previo, A. Dandekar y M.A. Vannice [9], llevaron a cabo la determinación de la dispersión y los estados de oxidación superficiales de catalizadores de cobre soportados en SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> empleando tanto la adsorción de CO a 27°C que da por resultado la adsorción irreversible del CO sobre sitios Cu<sup>1</sup>, como la adsorción de oxígeno via la quimisorción disociativa del N<sub>2</sub>O a 90°C para obtener los valores de dispersión [10], y los compararon con los obtenidos por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (XRD) mostrando estar en perfecta concordancia.

Por otro lado, la reducción catalítica del NO juega un papel clave en los esfuerzos por mejorar la calidad del aire. El NO es termodinámicamente inestable con respecto al N<sub>2</sub> y al O<sub>2</sub> [11]. Por ejemplo, a 500 °C la constante de equilibrio para la descomposición homogénea es:

$$K = \frac{([N_2][O_2])^{1/2}}{[NO]} = 3 \times 10^6$$

Sin embargo, su persistencia se debe al resultado de una elevada energía de activación para la descomposición homogénea. No obstante esta dificultad, en presencia de un catalizador una amplia gama de reacciones es posible. Por ejemplo, para la reacción NO+H<sub>2</sub> una de las más significativas, desafortunadamente, es la formación de NH<sub>3</sub>.



<sup>1</sup> Espectroscopía infrarroja de transformada de fourier por reflectancia difusa

Mientras que la formación de  $\text{NH}_3$  partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{NO}$  es favorable a bajas temperaturas, la descomposición de  $\text{NH}_3$  en  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  es favorecida a altas temperaturas

La descomposición catalítica del  $\text{NO}$  por  $\text{Cu-ZSM5}$ ,  $\text{FeM}$  [12-13],  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  soportado en  $\text{MgO}$ [14] , y  $\text{Ag/Co}_3\text{O}_4$ [15], han sido reportados como candidatos para la descomposición de directa del  $\text{NO}$ , sin embargo, la actividad de estos materiales se ve fuertemente disminuida por la presencia de  $\text{O}_2$  y  $\text{SO}_2$ .

Estudios de quimisorción de  $\text{NO}$  en catalizadores cobre alumina han puesto en evidencia la reconstrucción de la superficie original debido a procesos redox llevados a cabo en el catalizador. El  $\text{NO}$  se adsorbe químicamente en sitios  $\text{Cu}^0$  en materiales reducidos a  $581^\circ\text{C}$ . Los oxígenos adsorbidos provenientes de la disociación de la molécula son retenidos en la superficie, conduciendo a una reoxidación de la misma. La formación de  $\text{N}_2\text{O}$  se correlaciona entonces con la presencia de sitios  $\text{Cu}^+$  [16].

Catalizadores  $\text{Cu/SiO}_2$  han sido objeto de numerosos estudios tendientes también a la caracterización de la naturaleza de las especies de cobre presentes en la superficie del catalizador. En muestras  $\text{CuO/SiO}_2$  preparadas por intercambio iónico, la calcinación en el intervalo  $400\text{-}600^\circ\text{C}$  conduce a iones cobre aislados y agregados  $\text{Cu}^{2+}$  altamente dispersos [17]. Estos últimos cristalizan a  $\text{CuO}$  másico por encima de los  $700^\circ\text{C}$ . Cuando el catalizador es preparado por impregnación, el  $\text{CuO}$  se forma por calcinación a  $500^\circ\text{C}$ . En un estudio de caracterización de catalizadores  $\text{Cu/SiO}_2$  preparados por intercambio iónico, utilizando varias técnicas incluyendo la desorción de  $\text{NO}$ , Shimokawabe et al. [18] reportan que las especies presentes en el catalizador dependen, tanto del contenido de cobre, como de la temperatura de calcinación. Las especies cobre fueron clasificadas en tres tipos: iones  $\text{Cu}^{2+}$  aislados ó  $\text{CuO}$  aislado, agregados de  $\text{CuO}$  altamente dispersos, y  $\text{CuO}$  másico. Los autores concluyen que el  $\text{NO}$  se adsorbe químicamente en sitios localizados en las especies  $\text{CuO}$  formadas en la superficie del soporte. En un estudio sobre el comportamiento catalítico de catalizadores de cobre soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , y  $\text{ZSM-5}$ , preparados por impregnación ó intercambio iónico, Centi et al. [19] muestran la importancia que tiene la naturaleza del soporte, la distribución de las especies de cobre, y la adsorción de los reactivos en la actividad catalítica y selectividad en la reacción de reducción de  $\text{NO}$  con  $\text{NH}_3$ .

Existe poca información acerca de la naturaleza de especies cobre en  $\text{TiO}_2$ . Amores et al. [20] indican que muestras  $\text{CuO/TiO}_2$  preparadas por impregnación con nitrato de cobre, presentan complejos superficiales de cobre monovalentes y divalentes enlazados a la  $\text{TiO}_2$ . El  $\text{CuO}$  aparece únicamente para contenidos que sobrepasan la capacidad de la monocapa. Estos autores observaron también que los centros  $\text{Cu}^{2+}$  son fácilmente reducibles en condiciones reductoras suaves, conduciendo a la formación de pequeños agregados de  $\text{Cu}^0$ . En un estudio de los sistemas  $\text{CuO/ZrO}_2$  y  $\text{CuO/TiO}_2$  en la reacción  $\text{NO} + \text{H}_2$ , se mostró que el catalizador se reduce gradualmente durante la reacción y que la velocidad de reacción fue mayor en el catalizador reducido [21]. El  $\text{NO}$  se redujo, incluso a  $\text{NH}_3$  en la etapa final de la reacción sobre  $\text{CuO/ZrO}_2$ . En esta etapa es probable la presencia de cobre metálico en el catalizador.

Excelentes revisiones bibliográficas concernientes a las diferentes propiedades y características de la química de transformación del  $\text{NO}$  en catalizadores a base de cobre pueden encontrarse en [22-23].

## OBJETIVOS

1. Empleando el método de "impregnación húmeda", estudiar el efecto de diferentes óxidos metálicos empleados como soporte ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ ), y diversos tratamientos térmicos, en las propiedades catalíticas de catalizadores a base de cobre en las reacciones modelo.
2. Emplear técnicas de caracterización como la reducción a temperatura programada (TPR), la microscopía electrónica de transmisión, la quimisorción disociativa de óxido nítrico ( $\text{N}_2\text{O}$ ), y ciclos óxido-reducción para conocer la naturaleza química de las especies de  $\text{Cu}$ , su dispersión y tamaño de partícula.
3. Relacionar los resultados de la caracterización, así como el efecto del tratamiento térmico con las propiedades catalíticas de los sólidos en las reacciones modelo.

## CAPITULO 2

### MÉTODOS DE PREPARACION Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES METALICOS SOPORTADOS

#### 2.1. Métodos de Preparación.

Debido a que las reacciones catalíticas tienen lugar en la superficie del material catalíticamente activo, los catalizadores más eficientes son aquellos en los que un alto porcentaje de los átomos de las especies activas están expuestos al medio de reacción.

Esto puede lograrse depositando el precursor de la fase activa (usualmente una sal) en la superficie de materiales con una elevada área superficial. Esta sal depositada en el soporte es entonces secada y tratada térmicamente en atmósfera gaseosa (aire, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, etc) con la finalidad de brindarle al catalizador su estructura física y química final.

La forma precisa en la que el metal activo ó su precursor son puestos en contacto con el soporte constituye el método de preparación y puede afectar la estructura, reducibilidad, dispersión e incluso la morfología de la fase activa. Por lo tanto; *la principal diferencia entre los métodos de preparación está en la manera en que el soporte y el precursor son incorporados o puestos en contacto.*

Los métodos de preparación comúnmente empleados son: impregnación, precipitación-deposición, reducción-deposición, intercambio iónico y coprecipitación [24]. En este trabajo se utilizó el método de impregnación, por lo que se ampliará su descripción en la siguiente sección.

##### 2.1.1 Método de impregnación.

El método de impregnación es definido apropiadamente como una *técnica para la preparación de catalizadores por medio de la adsorción de un precursor de la fase activa a partir de su solución sobre el soporte*



Esto se realiza a través del mojado del soporte con una solución de una sal del metal en una concentración suficiente para dar la carga deseada, existiendo dos modos de realizar esto.

(1) impregnación por mojado incipiente e (2) impregnación húmeda ó mojado clásico

- 1 **Impregnación Por Mojado Incipiente.** La cantidad de solución adicionada es suficiente para llenar el volumen de poro de las partículas de soporte. Este tipo de impregnación, también se conoce como impregnación “seca” ó de “volumen de poro”
- 2 **Impregnación Húmeda ó Mojado Clásico.** Un volumen mayor al volumen de poro es utilizado. Este tipo de impregnación se emplea, cuando la solubilidad del precursor no es lo suficientemente alta para que esté se disuelva en el volumen de poro, generalmente pequeño de las partículas de soporte(0.2-0.8 ml/g). Si el volumen requerido llegase a ser excesivo, impregnaciones sucesivas pueden ser realizadas

#### 2.1.1.1 Tipo de Precursores y sus soluciones.

La mayoría de los metales empleados en la catálisis heterogénea pertenecen al grupo de los metales de transición, siendo los metales de los grupos VIII y IB los más utilizados. Los cloruros y nitratos metálicos han sido los precursores más comunmente utilizados, sin embargo, actualmente se prefiere el empleo de precursores del tipo carbonilo<sup>1</sup>, y más recientemente del tipo carboxilo<sup>2</sup>, debido a que presentan las siguientes ventajas:

<sup>1</sup>Estos compuestos se conocen como clusters metálicos y son compuestos de la forma  $M(CO)_n$ . Ejemplo  $Ni(CO)_4$ ,  $Ru_3(CO)_{12}$ , etc

<sup>2</sup> Los ligandos Acetilacetato  $[CH_3COCHCOCH_3]^-$  y Acetato  $[CH_3COO]^-$  son los más utilizados

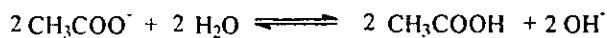
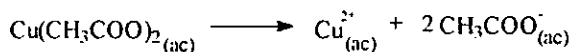
- 1 Permiten temperaturas de descomposición para los sustituyentes o ligandos menores a las requeridas con precursores convencionales.
- 2 Mayor dispersión(*ver sección 2.2.2.1.1*) al ser fácilmente removidos los sustituyentes ó ligandos

Aunque pareciera que la impregnación representa un simple proceso de mojado del soporte con la solución de precursor, esto no es así, ya que la magnitud de la interacción entre el precursor y el soporte durante la impregnación depende de la naturaleza de la solución de precursor y soporte utilizados.

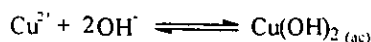
### 2.1.1.2.El precursor y la química superficial del soporte en el proceso de impregnación.

Las propiedades estructurales de un catalizador son una función directa del método de preparación utilizado, del tipo de precursor, y del tipo de material empleado como soporte. Las soluciones acuosas de muchos de los precursores utilizados, a menudo presentan propiedades ácido-base que promueven una mayor ó menor adsorción del precursor sobre el soporte, debido a las reacciones con los grupos superficiales del mismo.

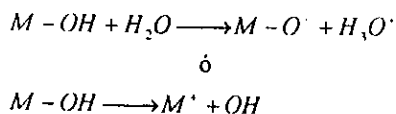
Por ejemplo, mientras las soluciones acuosas de  $\text{CuCl}_2$  ó de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  son soluciones neutras, las soluciones de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  son básicas:



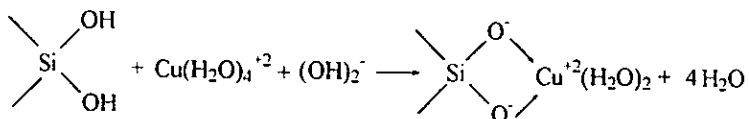
De las reacciones anteriores se puede deducir que en una disolución acuosa de acetato de cobre se desarrollan los dos equilibrios en solución siguientes



Por otro lado, la superficie de muchos materiales empleados como soporte, tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , y  $\text{ZrO}_2$ , esta cubierta con una capa de moléculas de agua quimisorbidas. Estas moléculas de agua esta quimisorbidas disociativamente, y por tanto la superficie de estos materiales se dice esta completamente *hidroxilada*. Estos grupos  $\text{OH}^-$  están fuertemente enlazados, y de hecho es casi imposible removerlos, incluso por calentamiento. De esta manera cuando estos óxidos son puestos en contacto con soluciones de precursor como la mostrada arriba, la interacción de los grupos superficiales M-OH del soporte con los de la solución del precursor dan lugar a disociaciones del tipo:



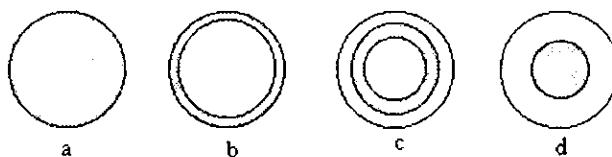
las cuales dependerán de la electronegatividad del catión. Por lo tanto, reacciones superficiales entre el precursor y el soporte no deben ignorarse aún cuando el método de impregnación sea utilizado. Por ejemplo, el  $\text{SiO}_2$  que se sabe es un óxido ácido puede interactuar con una solución de acetato de cobre durante la impregnación de acuerdo con la siguiente reacción superficial:



En consecuencia, el empleo de diferentes precursores, soportes y métodos de preparación, llevarán a magnitudes de interacción entre el soporte y el precursor también diferentes, que tendrán una influencia decisiva en la distribución, reducibilidad, y dispersión de la fase activa.

### 2.1.1.3 Formas de distribución de la fase activa.

Durante el proceso de impregnación existe difusión de las especies de precursor sobre las partículas de soporte, con lo cual, dependiendo de la fuerza de adsorción de las especies con el soporte y el tratamiento térmico pueden generarse diferentes distribuciones radiales de la fase activa sobre las partículas de soporte. Las cuatro formas de distribución del componente activo sobre las partículas de soporte son: (a) uniforme, (b) pelicular, (c) anular, y (d) en forma de yema de huevo



Cada una de las formas de distribución anteriores presentan ventajas en diferentes condiciones de reacción.

- Si la etapa determinante de la velocidad para una reacción catalítica es la transferencia de masa, un catalizador con una distribución pelicular sería el más eficiente.
- Cuando la reacción no está limitada por la transferencia de masa, se prefiere el empleo de catalizadores con una distribución uniforme del componente activo.
- Si el medio de reacción contiene algún veneno o inhibidor, se prefiere el uso de catalizadores con distribuciones en forma "anular" o en forma de "yema de huevo", ya

que podrían permitir que el veneno ó inhibidor se adsorba en el soporte antes de alcanzar la fase activa.

A manera de resumen, el procedimiento general para la preparación de un catalizador queda constituido por las siguientes tres etapas.

- 1 *Incorporación.* Deposición del precursor sobre el soporte empleando cualquiera de los métodos de deposición mencionados anteriormente.
- 2 *Secado.* En esta etapa el exceso de agua y compuestos volátiles, según la naturaleza del precursor utilizado, se retiran calentando al sólido entre 50 y 100°C El secado permite una interacción más directa entre el precursor y el soporte, así como la distribución previa de las partículas que formarán la fase activa
- 3 *Tratamiento Térmico.* Proporciona la textura y naturaleza química finales del catalizador; que puede ser metálico, semiconductor(óxido ó sulfuro), etc. Estas transformaciones texturales y estructurales, se logran por el tratamiento térmico, usualmente en un intervalo de 200 a 500°C, utilizando un gas determinado ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2S$ , etc).

## 2.2 CARACTERIZACIÓN.

### 2.2.1 Caracterización de catalizadores.

La caracterización de los catalizadores es necesaria para relacionar las propiedades catalíticas con la estructura del catalizador Actualmente existen una gran variedad de técnicas que pueden ser empleadas para la caracterización de catalizadores, y que pueden proporcionar información diferente y complementaria Durante las últimas dos décadas un gran número de técnicas instrumentales han sido desarrolladas, las cuales sumadas a las técnicas tradicionales, han permitido significativamente una mayor comprensión del fenómeno catalítico

## 2.2.2 Técnicas de Caracterización.

Debido a que existen muchas maneras de obtener información acerca de las propiedades fisicoquímicas de materiales catalíticos, las técnicas de caracterización se dividen en *físicas* y *químicas*. Dentro de las técnicas químicas se encuentran los procesos a *temperatura programada* (reducción, oxidación, desorción, sulfuración, etc) y la *quimisorción selectiva de gases* (quimisorción de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, quimisorción disociativa de N<sub>2</sub>O, etc).

Las técnicas con programación de temperatura nos proveen información acerca del grado de reducción de las partículas de la fase activa, y la quimisorción selectiva de gases nos permite determinar la dispersión y tamaño promedio de partícula.

Dentro de las técnicas físicas se encuentran la *difracción de rayos X* (XRD) y la *microscopía electrónica*. La primera proporciona información acerca de la estructura y fases cristalinas que componen al catalizador; y la segunda permite observar las partículas soportadas y obtener información acerca de su tamaño, forma y distribución.

Existen muchas otras técnicas, la mayoría espectroscópicas, sin embargo; solo se hará énfasis en las utilizadas para la realización de este trabajo, tal y como se muestra en la tabla (2.1). Para conocer acerca de las técnicas físicas más usualmente utilizadas en la caracterización de catalizadores, se recomienda consultar la referencia [25].

**Tabla 2.1 Técnicas de Caracterización Utilizadas.**

<i>Técnicas</i>	<i>Acronismo</i>	<i>Propiedad Determinada</i>
Microscopía Electrónica	<b>TEM<sup>3</sup>, HRTEM<sup>4</sup></b>	Tamaño de Partícula y distribución de tamaños
Temperatura Programada	<b>TPR<sup>5</sup></b>	Reducción de especies y Grado de reducción
Quimisorción selectiva N <sub>2</sub> O		Dispersión y Tamaño de. Partícula

<sup>3</sup> Microscopía electrónica de transmisión

<sup>4</sup> Microscopía electrónica de transmisión de alta Resolución.

<sup>5</sup> Reducción a temperatura programada

### 2.2.2.1 Reducción a Temperatura Programada.

La reducción a temperatura programada es una técnica útil para la caracterización de catalizadores de óxidos metálicos

Durante un experimento de **TPR**, el catalizador bajo investigación es colocado en un reactor de lecho fijo y expuesto a una mezcla reductora, que continuamente se hace pasar a través del lecho catalítico, mientras la temperatura es incrementada de acuerdo a un programa lineal de temperatura a una razón constante ( $dT/dt = \beta$  [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]). La diferencia de concentración de la mezcla gaseosa a la entrada y a la salida, es medida con respecto al tiempo y a la temperatura empleando un detector de conductividad térmica. (Fig-2 1)

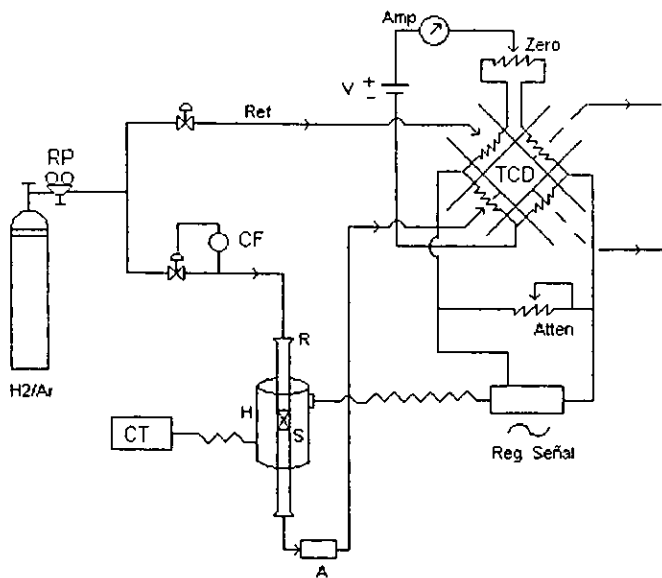


Fig-2 1

Diagrama de un sistema típico para realizar experimentos de TPR y TPD

La figura (2.2) representa el perfil de TPR de un catalizador CuO/SiO<sub>2</sub>. La señal obtenida es proporcional a la razón de cambio del hidrógeno consumido en la reducción con respecto a la temperatura (2.1).

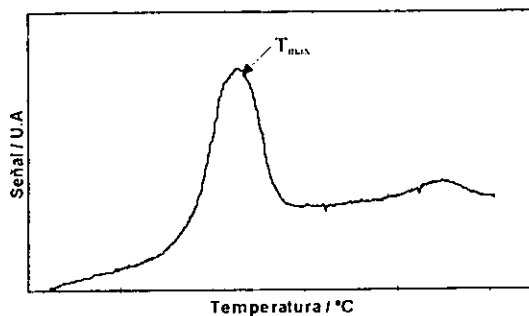
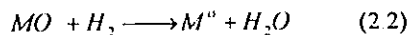


Fig-2.4. Perfil de TPR típico

$$\text{Señal TCD} \propto \frac{d[H_2]}{dT} \quad (2.1)$$

La ec-(2.2) representa la reacción general para la reducción de un óxido metálico.



Suponiendo que el estado de oxidación del metal ( $n'$ ) no es conocido, entonces un experimento de TPR tal y como se describe arriba, proporciona un medio para su estimación ya que integrando (2.1) se obtiene el consumo de hidrógeno calculado como el área del perfil de reducción. El resultado de este procedimiento se muestra en la ecuación (2.3).

$$n = \int_a^t d[H_2] = \int_{T_a}^T (\text{señal}) dT \quad (2.3)$$

Donde  $n$  = consumo de hidrógeno(moles)



Entonces, conociendo el número de moles de átomos metálicos ( $N_m$ ) y el número de moles de  $H_2$  consumidas ( $n$ ), el estado de oxidación puede estimarse, según el balance de cargas como

$$n^+ = \frac{2n}{N_m} = 2r \quad (2.4)$$

Donde  $r$  es la relación del número de moles de  $H_2$  consumidas al número de moles de átomos metálicos.

Inversamente, suponiéndose conocido el tipo de óxido metálico, puede conocerse la carga metálica del catalizador empleando la ecuación (2.5)

$$\%m = \left(\frac{n}{n_{\cdot\cdot}}\right) \times \left(\frac{PM_m}{M}\right) \times 100 \quad (2.5)$$

Donde .

$\%m$  = Porcentaje de masa metálica.

$n$  = moles de  $H_2$  calculadas del TPR.

$n_{\cdot\cdot}$  = moles de  $H_2$  según la estequiometría de la reacción de reducción.

$PM_m$  = peso molecular del metal.

$M$  = masa de la muestra de catalizador

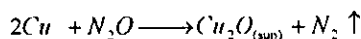
Por otra parte, de manera cualitativa, el perfil de reducción se asocia a la reducción de las diferentes especies presentes en el sólido, y de esta manera proporcionar información para comprender fenómenos ligados a la interacción metal-soporte[26-27], a la influencia de procedimientos de pretratamiento en la reducibilidad de la fase activa del catalizador[28], el papel de aditivos metálicos como promotores de la reducción[29], etc.

### 2.2.2.1.1 Aplicación de la reducción termoprogramada al cálculo de la dispersión y el tamaño de partícula.

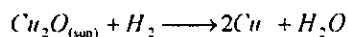
En secciones anteriores, se ha mencionado que la catalisis como fenómeno superficial, requiere del mayor número de átomos posibles expuestos en la superficie. Para una especie dada, la relación entre el número de átomos expuestos en la superficie y el número total de átomos de dicha especie es conocida como la dispersión (D) ec- (2.6)

$$D = \frac{N_s}{N_m} \quad (2.6)$$

Uno de los métodos para evaluar la dispersión de catalizadores de cobre soportado es la quimisorción disociativa del  $N_2O$  [10]. Este procedimiento se basa en la propiedad del óxido nitroso para quimisorberse disociativamente en la superficie del cobre metálico, formando una monocapa de átomos de oxígeno con una relación  $O_{(ads)}/Cu_{(superficial)}$  igual a 0.5 que puede representarse por la siguiente reacción superficial:



*El número de átomos de Cu superficiales pueden entonces ser contabilizados mediante una reducción termoprogramada del  $Cu_2O$  formado en la superficie, según la siguiente reacción:*



Con la carga metálica a la que el catalizador es preparado y las moles de átomos de Cu superficiales calculadas a partir de las moles de  $H_2$  consumidas en la reacción anterior, la dispersión ó el % de dispersión puede calcularse aplicando la expresión (2.6).

El valor del tamaño de partícula puede estimarse a partir del valor de dispersión, de acuerdo con la expresión mostrada en la ecuación(2.7)

$$\Phi(A^\circ) = \frac{K}{D} \quad (2.7)$$

En donde  $K=10$  para el caso de partículas de Cu. (Este valor de K se obtiene suponiendo geometría esférica para las partículas de Cu e igual abundancia relativa de los planos {100}, {110} y {111}. ver [10] y [29])

Otra aplicación menos directa de un experimento de TPR, lo constituye el *modelamiento de la cinética de la reacción de reducción*. Asumiendo condiciones diferenciales

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.8)$$

donde  $\alpha$  es el grado de conversión del sólido, y  $f(\alpha)$  es una función que depende del modelo propuesto para la cinética de la reducción. Si se supone además que la  $k(T)$  tiene la forma

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.9)$$

Sustituyendo (2.9) en (2.8), y sabiendo que  $dT/dt=\beta$  se puede predecir el perfil de reducción teórico (2.10)

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.10)$$

### 2.2.2.2. Microscopía Electrónica.

Uno de los mayores avances en los métodos instrumentales de análisis de los que se dispone actualmente en el estudio de la ciencia de materiales, ha sido el desarrollo de la técnica de microscopía electrónica. Definida de una manera muy simple, la microscopía electrónica es la ciencia y tecnología del empleo de un haz de electrones para formar imágenes magnificadas de muestras de materiales. Un microscopio electrónico puede resolver detalles de hasta 0.17 nm. Este poder de resolución es significativamente mayor que el de un microscopio óptico moderno, el cual puede resolver en el mejor de los casos 200 nm. En la tabla 1.3 se da una lista de las características que distinguen al microscopio electrónico del microscopio óptico.

Tabla 2.3.

Comparación de características selectas de los microscopios óptico y electrónico

<i>Características</i>	<i>Microscopio óptico</i>	<i>Microscopio electrónico</i>
Usos generales	Morfología superficial	Secciones de 40-150 nm
Fuente de iluminación	Luz visible	Haz de electrones
Resolución	200 nm	0.17 nm
Magnificación	10-1000x	500-1000000x
Profundidad de campo	0.002-0.05 nm	0.004-0.006 nm
Tipo de lentes	Vidrio	Electromagnéticas

### 2.2.2.2.1 Tipos de Microscopios Electrónicos.

El microscopio electrónico es actualmente un instrumento familiar para la mayoría de los investigadores de las ciencias físicas, biológicas e ingeniería, sin embargo, diferentes tipos de microscopios electrónicos han sido diseñados como una respuesta a las necesidades de las diferentes áreas de investigación

Alguno de los tipos de microscopios electrónicos existentes son:

- 1 Microscopio Electronico de Transmisión
- 2 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)
- 3 Microscopio Electrónico de Transmisión y Barrido (METB).

La microscopia electrónica de transmisión ha sido muy utilizada para la caracterización de la fase activa de catalizadores soportados, pudiéndose determinar el tamaño promedio de partícula y la distribución de las partículas metálicas en el catalizador, así como observar los cambios morfológicos ocasionados por los diferentes tratamientos térmicos y condiciones de reacción a las que un catalizador puede ser sometido

Cuando el haz de electrones interactúa con el material, se generan diversas señales que proporcionan información referente a la naturaleza de la muestra. (fig-2.3).

Los electrones retrodispersados y secundarios proporcionan información topográfica de la muestra, los electrones absorbidos proporcionan información sobre su conductividad, y los electrones Auger, así como los rayos X proporcionan información concerniente a la composición química del material. Los electrones que atraviesan la muestra pueden ser transmitidos y/o difractados, y son los que se utilizan para formar la imagen y el patrón de difracción, respectivamente.

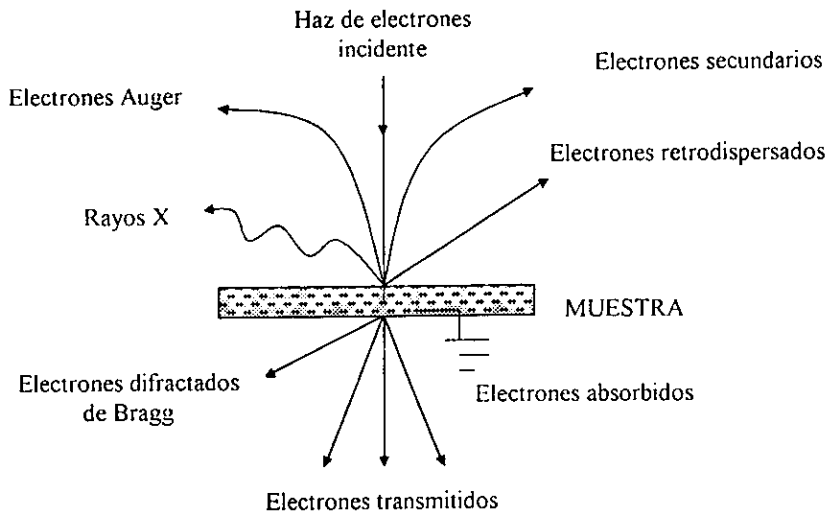


Fig-(2.3). Señales generadas por la interacción de un haz de electrones con la muestra

### 2.3 Actividad Catalítica.

Debido a que en la catalisis heterogénea la reacción toma lugar en la superficie del material catalíticamente activo, las propiedades de un catalizador tales como: su actividad, termoestabilidad y regenerabilidad, así como también, la comprensión del fenómeno catalítico en si mismo, dependen fuertemente de las características superficiales del catalizador. Los sólidos catalíticos más utilizados, incluyen *metales, óxidos metálicos, sulfuros y combinaciones de muchos de ellos.*

### 2.3.1 El proceso catalítico.

En la catálisis heterogénea se llevan a cabo procesos de transferencia de masa y energía en conjunto con la reacción química, la cual ocurre sobre los centros activos de la superficie del catalizador. De esta manera las siguientes etapas se considera que ocurren en una reacción catalítica heterogénea.

- 1 Difusión de los reactivos desde la fase fluida, a la superficie externa de la partícula catalítica.
- 2 Difusión de los reactivos dentro de los poros.
- 3 Adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador\*.
- 4 Reacción química en superficie.
- 5 Desorción de productos.
- 6 Difusión de los productos fuera de los poros.
- 7 Difusión de los productos desde la superficie externa de la partícula catalítica hacia la fase fluida.

Las dos primeras etapas se comprenden en términos del movimiento caótico de las moléculas. El movimiento global de la fase fluida se debe a la caída de presión  $\Delta P_L$  producida, pero en las proximidades de la superficie de la(s) partículas catalíticas se produce una capa límite de espesor  $\delta$ , debido a la colisión (elástica) de moléculas que tienen un momentum igual pero opuesto a las moléculas que se mueven en la dirección del flujo.

---

\* La adsorción ocurre debido a que en la superficie del catalizador los átomos no tienen satisfechas sus fuerzas de unión con otros átomos, así que atraen hacia sí, reteniéndolas en su superficie, a las moléculas de los gases u otras sustancias que se pongan en contacto con ella.

Esto significa que una molécula que se mueve a  $V_x$ , disminuye su velocidad al aproximarse a la superficie, y solo podrá llegar a la superficie venciendo colisiones entre moléculas, y en virtud del gradiente de concentración  $C_x - C_s$ . Este tipo de difusión se conoce como **difusión de Fick** (2.11).

$$J_x = cD_{im} \nabla x_x \quad (2.11)$$

Paralelamente, si una molécula llega a la superficie, esta puede *adsorberse* sobre ella o también difundirse dentro de los poros (si estos existen)

Si la difusión a través de los poros ocurre, prevalecerán colisiones molécula-pared, y a este tipo de difusión se le llama difusión de *Knudsen*

### 2.3.2 Tipos de Reactores.

Para el mejoramiento de procesos catalíticos heterogéneos ya existentes ó la introducción de nuevos procesos, se desarrollan estudios de investigación básica que permiten incrementar los conocimientos acerca de los procesos antes mencionados. La labor de este tipo de investigaciones incluye la preparación del catalizador, pruebas catalíticas y la aplicación de diferentes técnicas de caracterización.

Los 3 tipos de reactor comunmente utilizados para llevar acabo estudios de laboratorio como los antes mencionados son:

1. Reactores de micropulsos.
2. Reactores de lecho fijo.
3. Reactores de difusión.



Cada uno de los reactores anteriores son adecuados para un estudio en particular. Por ejemplo, el reactor de micropulsos tiene mayores ventajas para la investigación de mecanismos de reacción y puede ser usado para el análisis de la cinética de complejas redes de reacciones de primer orden. El reactor de difusión y el reactor de lecho fijo operados en forma diferencial son adecuados para obtener información acerca de la reacción en condiciones dinámicas.

Un reactor de lecho fijo se considera diferencial u operado en condiciones diferenciales, cuando las conversiones alcanzadas son menores o iguales a un 10% y/o cuando el lecho catalítico es pequeño o poco profundo. Esto quiere decir, que bajo estas condiciones la *rápidez global de reacción a lo largo del lecho catalítico puede considerarse constante*.

La aplicación del balance de materia a un elemento  $dW$  de catalizador se expresa según se ve en la ec (2.12)

$$(-r_r)dW = F_{i0}dx \quad (2.12)$$

Donde

$dW$  = elemento diferencial de masa de catalizador

$dx$  = conversión del reactivo en el elemento  $dW$

$(-r_r)$  = Velocidad de reacción en el elemento  $dW$

$F_{i0}$  = Flujo molar del reactivo

Si se tiene un reactor operado diferencialmente, la ecuación (2.12) puede integrarse para obtener la *rápidez de reacción promedio*, tal y como se muestra a continuación

$$(-r_{\text{media}}) = \frac{F_{i0}x}{W} \quad (2.13)$$

Es importante mencionar que un reactor operará en condiciones diferenciales empleando una masa pequeña de catalizador, trabajando a conversiones bajas, y en condiciones isotermicas. Esto permitirá que los gradientes de temperatura y concentración sean minimizados. Por lo tanto, en condiciones como las antes mencionadas la aplicación de la ecuación (2.13) proporciona una estimación para la rapidez global de la reacción catalítica. Ya que la ecuación (2-12) se deduce suponiendo condiciones de flujo tapon, y un reactor de flujo tapón no es siempre un reactor diferencial, un reactor de flujo tapón presenta las siguientes ventajas y desventajas:

Ventajas		Desventajas	
1	Fácil instalación (basicamente un tubo con el lecho catalítico)	1	El uso de flujos bajos puede producir gradientes de concentración y temperatura sobre la capa límite que rodea la partícula catalítica.
2	Se puede obtener un amplio rango de conversiones variando la relación $W/F_0$	2	Solo pueden determinarse conversiones en vez de rapidez
		3	Debe estarse seguro de que se tiene flujo ideal
		4	Condiciones isotermicas son difíciles de obtener en reacciones que presentan fuertes efectos caloríficos

Las reacciones modelo seleccionadas para probar la actividad catalítica de los catalizadores preparados en este trabajo son las siguientes:

- (a) Descomposición de  $N_2O$ .
- (b) Reducción de  $N_2O$  con  $CO$ ,  $CH_4$  y  $C_3H_8$ .
- (c) Reducción de  $NO$  con  $H_2$ .

Para la medición de la actividad catalítica, se determina la composición del efluente del reactor empleando un cromatografo de gases. Los detalles acerca del procedimiento experimental se darán en el capítulo siguiente.

## CAPITULO 3

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Preparación de catalizadores.

Se prepararon catalizadores de cobre soportados empleando el método de “*impregnación húmeda*”, empleando *acetato de cobre monohidratado*  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  como precursor y  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  como soportes con cargas metálicas del 1% y 0.5% en peso como CuO. Detalles acerca de cada uno de estos catalizadores se dan en secciones posteriores.

##### 3.1.1 Procedimiento general para la preparación de catalizadores.

El procedimiento de preparación se describe a continuación usando como ejemplo la preparación de 1 g de catalizador de CuO soportado en  $\text{SiO}_2$  al 1% en peso.

Se determina el volumen mínimo requerido de agua desionizada para humedecer 1 g de soporte. *Este es el denominado volumen de saturación  $V_s$  en ml/g del soporte.* Para la  $\text{SiO}_2$  este volumen es de 3ml/g. Puesto que se requiere un catalizador al 1% en peso como CuO, en 1 g de catalizador debe haber 0.99 g de soporte y 0.01 gr de CuO, por tanto:

1. Se pesan 0.99 g de soporte previamente calentados a  $100^\circ\text{C}$  para desorber agua y otras impurezas. Se calculan los gramos necesarios de precursor para obtener 0.01 g de CuO, aplicando la siguiente relación:

$$\text{g de precursor} = 0.01 \times \left( \frac{PM_{\text{precursor}}}{PM_{\text{CuO}}} \right) = 0.0253 \text{ g de acetato de cobre}$$

- 2 Los 0.0253g de acetato de cobre se disuelve en un volumen V igual al producto del volumen de saturación del soporte y la masa de soporte utilizada.

$$V = 0.99g \times 3 \frac{ml}{g} = 2.97ml$$

3. Finalmente, los 0.99 g de soporte son impregnados con la solución de precursor, y el sólido obtenido se seca por 24h y posteriormente se calcina en flujo de aire (30ml/min) durante 2h

Tabla 3-1. Materiales empleados como soporte.

<i>Soporte</i>	<i>Marca / Area Superficial . 50 m<sup>2</sup>.g</i>
SiO <sub>2</sub>	Aerosil OX50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid C
TiO <sub>2</sub>	Degussa P25
ZrO <sub>2</sub>	Mobil

### 3.1.2 Detalles y Nomenclatura de los catalizadores.

En las tablas (3-2) a (3-5) se dan los detalles de la preparación de los catalizadores empleados, así como la designación o clave utilizada para su fácil identificación

Tabla-(3-2). Catalizadores Cu/SiO<sub>2</sub>. Serie CS.

Carga Metálica % en peso	Tratamiento Térmico	Fase Activa Formada	Clave
1	Calcinación a 400°C	CuO	CSC41
0.5	Calcinación a 400°C	CuO	CSC40.5
1	Calcinación a 800°C	CuO	CSC81
0.5	Calcinación a 800°C	CuO	CSC80.5

Tabla-(3-2). Catalizadores Cu/SiO<sub>2</sub>. Serie CS (Cont)

Carga Metálica % en peso	Tratamiento Térmico	Fase Activa Formada	Clave
0.5	Reducción a 400°C	Cu <sup>0</sup>	CSR40.5
0.5	Reducción a 800°C	Cu <sup>0</sup>	CSR80.5

Tabla (3-3) Catalizadores Cu/TiO<sub>2</sub>. Serie CT

Carga Metálica % en peso	Tratamiento Térmico	Fase Activa Formada	Clave
1	Calcinación a 400°C	CuO	CTC41
0.5	Calcinación a 400°C	CuO	CTC40.5

Tabla(3-4) Catalizadores Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Serie CA.

Carga Metálica % en peso	Tratamiento Térmico	Fase Activa Formada	Clave
1	Calcinación a 400°C	CuO	CAC41
0.5	Calcinación a 400°C	CuO	CAC40.5

Tabla (3-5). Catalizadores Cu/ZrO<sub>2</sub>. Serie CZ.

Carga Metálica % en peso	Tratamiento Térmico	Fase Activa Formada	Clave
1	Calcinación a 400°C	CuO	CZC41
0.5	Calcinación a 400°C	CuO	CZC40.5

## 3.2 Caracterización.

### 3.2.1. Equipo experimental.

La caracterización de los catalizadores por TPR y quimisorción de  $N_2O$  se llevó a cabo en el equipo multitareas RIG-100 de ISRI™ (fig-3.1)

El RIG-100 está diseñado para realizar las siguientes funciones en conjunción con su sistema de software integrado:

- ❖ Reacciones en condiciones estacionarias y no estacionarias.
- ❖ Reacciones a Temperatura Programada (TPD, TPR y TPO)
- ❖ Medición de áreas superficiales empleando el método BET
- ❖ Análisis de Datos.

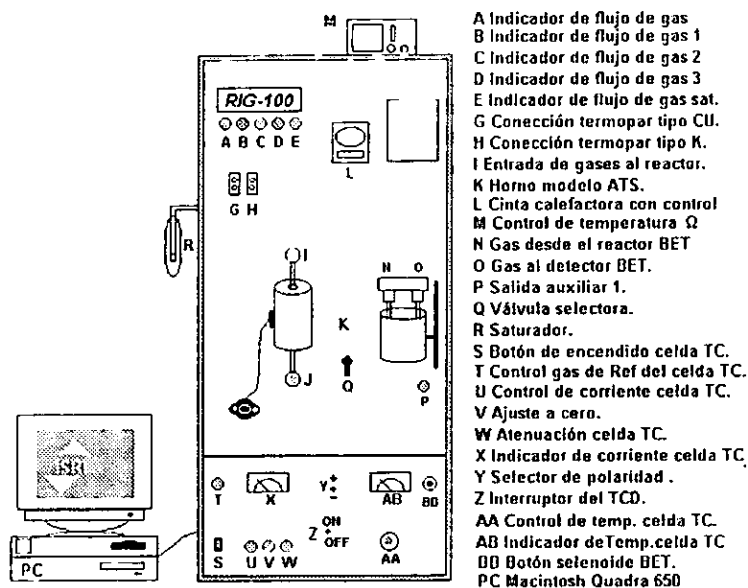


Fig-3.1

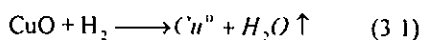
### 3.2.1.1 Procedimiento general para realizar un TPR.

1. Se colocan 100 mg de catalizador en el microreactor especificado para TPR
2. Se enciende el detector y se espera que la temperatura del mismo sea la deseada (130°C)
3. Se hace pasar un flujo de 30 ml/min del gas reductor (mezcla gaseosa 5% $H_2$  balance Ar) a través del reactor. Ambas ramas del TCD reciben entonces, el mismo flujo de gas
4. Se enciende el filamento de la celda del detector TCD
5. Se ajusta la línea base en señal cero (mV)
6. Se eleva la temperatura linealmente a partir de temperatura ambiente hasta 400°C a una razón  $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$ , empleando un control de temperatura

### 3.2.2 Caracterización por quimisorción de $N_2O$ .

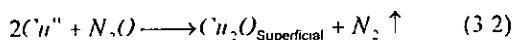
De acuerdo con las ecuaciones presentadas en la sección 2.2.2.1.1, las etapas en las que la quimisorción disociativa del  $N_2O$  se desarrolla son las siguientes:

- 1 **Reducción 1.** En esta etapa se requiere que el catalizador sea reducido a fin de obtener el catalizador metálico soportado ( $Cu^0/\text{Soporte}$ ). La ec-(3 1) representa este proceso.

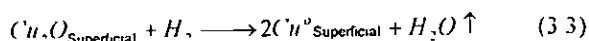


Lo anterior se logra realizando una primera reducción termoprogramada (TPR1) a 400°C (ver sección anterior) y/o una reducción en flujo de  $H_2$  al 99% a 30 ml/min y 400°C durante 1 h

- 2 **Quimisorción de  $N_2O$ .** Una vez obtenido el catalizador metálico soportado, se lleva a cabo la quimisorción disociativa del  $N_2O$  a 90°C haciendo pasar un flujo de 30 ml/min de una mezcla  $N_2O/He$  al 5% durante 15 min. La estequiometría de la quimisorción es la que se muestra en la ec-(3 2)



3 **Reducción 2** En esta etapa se determina el número de átomos de cobre superficiales ( $Cu_s$ ) reduciendo el  $Cu_2O_{\text{Superficial}}$  formado por la quimisorción del óxido nítrico, realizando una segunda reducción termoprogramada (TPR2) a 400°C. Esto permite calcular el número de átomos metálicos en la superficie  $N_s$ . La ec-(3.3) representa este proceso.



### 3.2.2.1 Cálculo de la dispersión y tamaño de partícula.

Si  $Y$  denota al consumo de hidrógeno determinado a partir del TPR2, de la ecuación (3.3) puede encontrarse que  $N_s = 2Y$ , y por tanto, aplicando (2.6), el % de dispersión puede determinarse de la manera siguiente:

$$\%D = \left( \frac{2Y}{N_m} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

Donde  $N_m$  = moles de átomos de Cu  
totales en la muestra

Puesto que los catalizadores son preparados al 1% y 0.5 % en peso como CuO,  $N_m$  se evalúa aplicando la siguiente relación:

$$\frac{\text{masa de la muestra} \times \% \text{ en peso de CuO}}{PM_{CuO}}$$



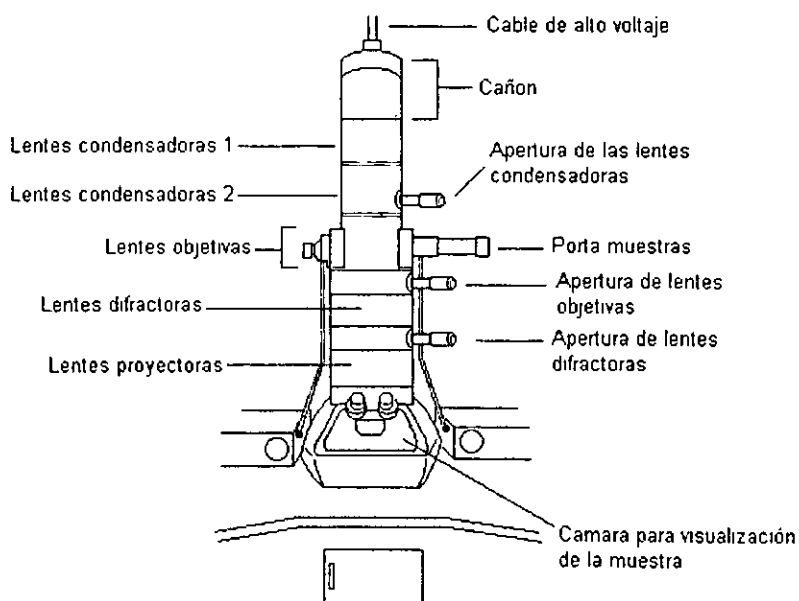
### 3.2.3 Ciclos oxidación-reducción.

Ciclos oxidación-reducción fueron aplicados a los catalizadores de las series CS, CT, CA y CZ. Un ciclo redox esta constituido por la siguiente secuencia de etapas:

1. **Etapa 1:** Reducción del catalizador realizando un TPR a 400°C (R1)
2. **Etapa 2:** Oxidación a 400°C en flujo de aire(30ml/min) por 1h
3. **Etapa 3:** Reducción del catalizador mediante un segundo TPR a 400°C (R2).

### 3.2.4 Caracterización por Microscopía Electrónica.

Un microscopio electrónico JEOL 100CX fué utilizado para determinar el tamaño promedio de partícula, así como su distribución en catalizadores seleccionados. En particular fueron analizados por TEM los catalizadores CSC41 y CSC040 5



### 3.2.4.1 Preparación de Muestras para Microscopia.

1. Sobre rejillas cobre preparadas para microscopia, se deposita una película de colodión
2. Una vez cubierta la rejilla con el colodión, se deposita una película de carbón evaporada a alto vacío
3. Una pequeña muestra de catalizador es pulverizada en un mortero de ágata y una suspensión en alcohol isopropílico es preparada empleando ultrasonido para obtener una buena distribución del sólido en la solución
4. Con un tubo capilar, una pequeña gota de la suspensión es colocada sobre la rejilla preparada tal y como se indicó en los pasos 1 y 2

### 3.2.4.2 Determinación del tamaño de partícula por TEM.

De las micrografías obtenidas se miden los tamaños de las partículas. Esto puede llevarse a cabo con una lente de aumento sobre el negativo mismo. Este tamaño  $d_i$  se mide en milímetros, y debe ser igual al tamaño real de la partícula  $\Phi_i$  multiplicado por la amplificación a la que se toma la micrografía. Ec-(3.5).

$$\text{Amplificación} \times \Phi_i = d_i (\text{mm}) \quad (3.5)$$

Con este valor de  $\Phi_i$  determinado para cada una de las  $n_i$  partículas contabilizadas, se puede obtener el diámetro promedio de partícula en número  $d_n$  y/o el diámetro promedio superficial  $d_s$  definidos por las ecuaciones (3.6) y (3.7), respectivamente

$$\bar{d}_n = \frac{\sum n_i \Phi_i}{\sum n_i} \quad (3.6)$$

$$\bar{d}_s = \frac{\sum n_i \Phi_i^3}{\sum n_i \Phi_i^2} \quad (3.7)$$

Las distribuciones de tamaño de partícula pueden ser representadas en histogramas de la forma

- 1  $(n_i/N) \times 100$  vs  $\Phi_i$ , donde  $N = \sum n_i$ , ó número total de partículas.
- 2  $n_i \Phi_i^2$  vs  $d_i$
- 3  $n_i \Phi_i^2 / \sum (n_i \Phi_i^2)$  vs  $\Phi_i$

El empleo de una u otra forma de representación dependerá de la utilidad que estas tengan en la interpretación de resultados

### 3.3 Actividad catalítica.

#### 3.3.1 Material y equipo experimental.

Las pruebas de actividad catalítica también fueron realizadas en el equipo Multitareas RIG-100. El reactor empleado es un reactor diferencial de cuarzo con un diámetro interno de 1 cm. Un cromatógrafo de gases (CG) con detector de conductividad térmica y una columna Chromosorb 103 de 4 m de longitud y 3.5 mm de DI es empleada para la separación y el análisis de los productos de reacción. Los gases reactivos empleados en las pruebas de actividad, son mezclas al 5% en volumen en el reactivo, balanceadas en un gas inerte, usualmente helio.

### 3.3.2. Procedimiento General.

- 1 Se emplean 100 mg de catalizador y un intervalo de temperatura de reacción de  $T_{amb}$  a  $700^{\circ}\text{C}$
- 2 *Activación del catalizador<sup>1</sup>. (opcional)*
- 3 Los gases reactivos se hacen pasar a través del lecho catalítico con flujos requeridos para obtener las condiciones de concentraciones y GHSV deseadas
- 4 A temperatura ambiente, y una vez que el sistema ha alcanzado el estado estacionario, la concentración inicial de los reactivos es determinada empleando el CG
- 5 Una vez obtenida la condición anterior, se procede a incrementar la temperatura a intervalos de  $100^{\circ}\text{C}$ , y de la misma manera que en la etapa anterior, a cada temperatura la concentración del reactivos a la salida del reactor es determinada

En cromatografía de gases la concentración de un componente es proporcional al área de su pico correspondiente ( $[C_i]=k[A_i]$ , donde  $k$  es una constante que depende de las propiedades físicas y químicas del componente)

De esta manera, el grado de conversión de los reactivos, expresado como porcentaje de conversión se calcula como:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{(A_i)_0 - (A_i)}{(A_i)_0} \times 100 \quad (3.8)$$

Donde :  $(A_i)_0$  = concentración inicial de los reactivos

$(A_i)$  = concentración de los reactivos a la salida del reactor

Otro parámetro importante en una reacción catalítica es la *selectividad*. La expresión general para la selectividad manejada en este trabajo es la siguiente

La selectividad del producto *i*-ésimo es la fracción que de la conversión total representan las moles de dicho producto(ec-2.9):

$$S_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \cdot \text{conversión} \quad (3.9)$$

### 3.3.3 Pruebas de Actividad.

Las condiciones experimentales de las reacciones modelo, así como la serie de catalizadores utilizados, es como se muestra a continuación.

- ❖ **Descomposición Catalítica de N<sub>2</sub>O.** Se realizó la descomposición catalítica del óxido nitroso utilizando los catalizadores de las series CZ, CT, CA y CS en las dos condiciones siguientes: (1) [N<sub>2</sub>O]=50000ppm y un espacio velocidad (GHSV) de 2400h<sup>-1</sup>, y (2) [N<sub>2</sub>O]=3125ppm y un GHSV=20000h<sup>-1</sup>
- ❖ **Descomposición Catalítica de N<sub>2</sub>O en presencia de oxígeno.** Se llevó a cabo la descomposición del N<sub>2</sub>O en presencia de oxígeno a una concentración de N<sub>2</sub>O de 3125 ppm, un GHSV=20000h<sup>-1</sup>, y relaciones [O<sub>2</sub>]/[N<sub>2</sub>O] de 1 y 10.
- ❖ **Reducción de N<sub>2</sub>O.** Reacciones de reducción de N<sub>2</sub>O se llevaron a cabo empleando CO, CH<sub>4</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> como reductores en el catalizador CSC41 a una concentración de N<sub>2</sub>O de 3125 ppm, un GHSV=20000h<sup>-1</sup>, y una relación [Red]/[N<sub>2</sub>O]=0.1
- ❖ **Reducción del NO con H<sub>2</sub>.** En esta reacción se empleó una relación molar [NO]/[H<sub>2</sub>]=0.5, la serie CS de catalizadores, y un GHSV=14400h<sup>-1</sup>

La temperatura máxima de trabajo fue de 700°C

---

<sup>1</sup> Reducción del catalizador con un flujo de 30ml/min de hidrogeno al 99.99% a 400°C durante 30 min

La tabla (3 6) muestra un resumen de las series de catalizadores utilizadas en las reacciones modelo

*Tabla 3.6*

<i>Serie Empleada</i>	<i>Tipo de Reacción</i>			
	Reducción de NO con H <sub>2</sub>	Reduccion de N <sub>2</sub> O con CO, CH <sub>4</sub> y C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Descomposición de N <sub>2</sub> O	Descomposición de N <sub>2</sub> O en Presencia de O <sub>2</sub>
CZ			✓	
CT			✓	
CA			✓	
CS	✓	✓	✓	✓

## CAPITULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 CARACTERIZACIÓN.

##### 4.1.1 Reducción Termoprogramada

En las figuras (4.1 y 4.2) se muestran los perfiles de reducción de los catalizadores de las series CS, CA, CT y CZ al 1% y 0.5% en peso, respectivamente. Para el catalizador CSC41 podemos observar claramente la presencia de dos contribuciones en el perfil de reducción cuyos máximos se sitúan, alrededor de los 240°C y de los 280°C, respectivamente. El perfil de reducción del catalizador CSC40.5, presenta similitudes con el anterior en el sentido de observarse dos contribuciones, aunque sus máximos difieren en posición respecto de los observados en el caso anterior. Características similares pueden observarse para todos los casos. En la tabla (4.1) se muestran los resultados cuantitativos asociados a la reducción termoprogramada de todos los catalizadores antes mencionados. En la tabla se reportan las temperaturas características de reducción, y el % de reducción de la fase soportada CuO. En todos los casos se emplearon 100 mg de catalizador.

Tabla(4.1)

Catalizadores	Temperaturas de reducción, °C		% Reducción de la fase CuO
	Pico 1	Pico 2	
1% (1.266E-05 moles de Cu)			
CSC41	245	280	93
CAC41	287	342	79
CTC41	210	307	64
CZC41	245	310	68
0.5% (6.33E-06 moles de Cu)			
CSC40.5	237	260	87
CAC40.5	312	377	80
CTC40.5	217	342	60
CZC40.5	235	290	37

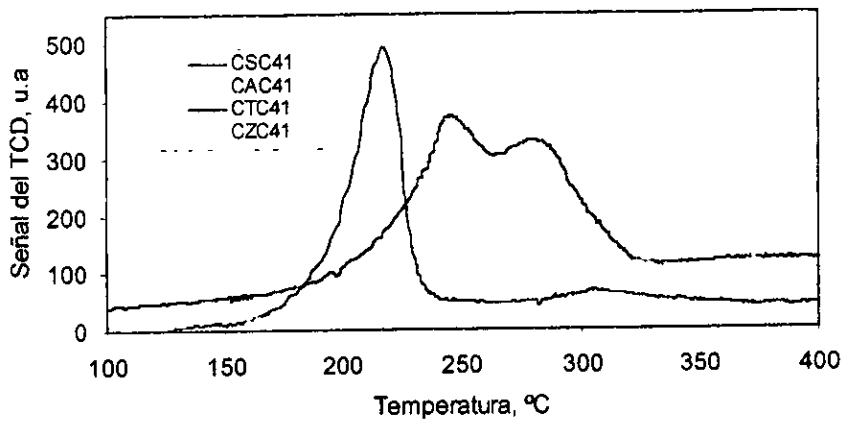


Fig-(4.1) Perfiles de reducción de catalizadores al 1% en CuO

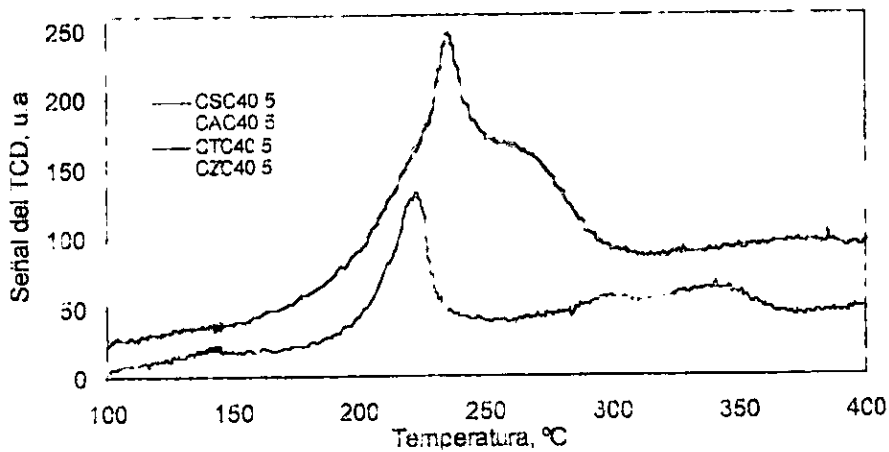


Fig-(4.2) Perfiles de reducción de catalizadores al 0.5% en CuO



#### 4.1.2 Dispersión y Tamaño de Partícula.

- ❖ Quimisorción disociativa del  $N_2O$ .
- ❖ Microscopia Electrónica de Transmisión

En las figuras (4 3) a (4 6) se muestran los perfiles de TPR1 y TPR2 (después de la adsorción del  $N_2O$ ) de los catalizadores al 1% correspondientes a las series CS, CA, CT y CZ, respectivamente. La magnitud de la señal observada en el perfil TPR2 es mucho menor a la observada en el perfil TPR1, debiéndose ésto a que solamente los átomos de Cu en superficie que han sido oxidados por la disociación del  $N_2O$  se reducen.

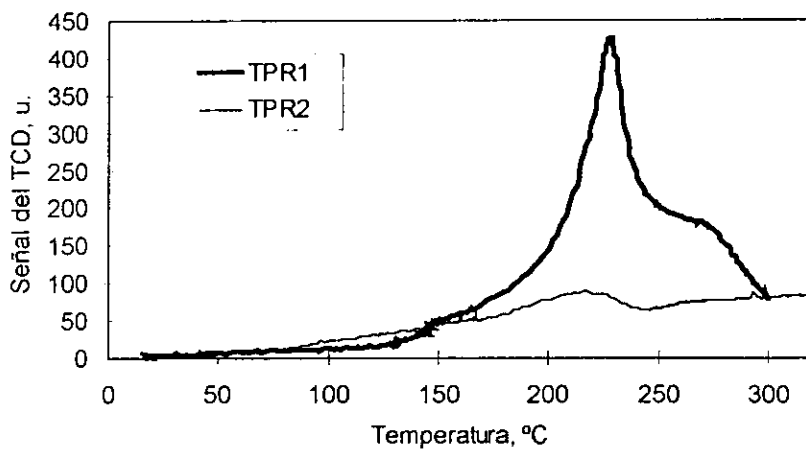


Fig-(4 3) TPR1 y TPR2 de CSC41.

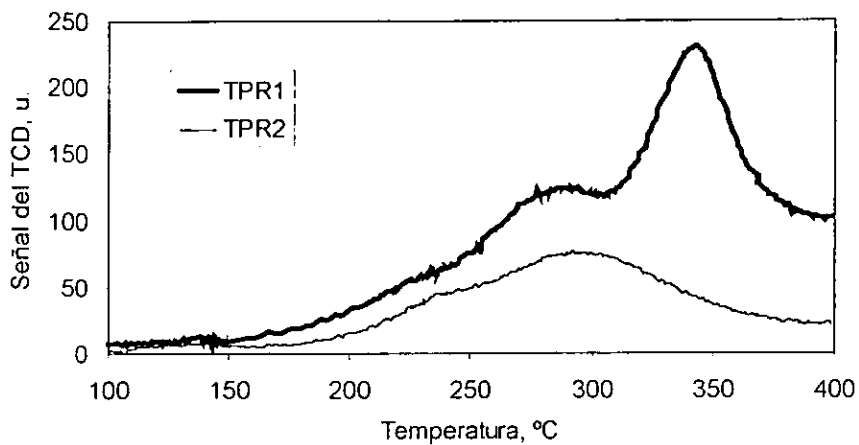


Fig-(4.4). TPR1 y TPR2 de CAC41.

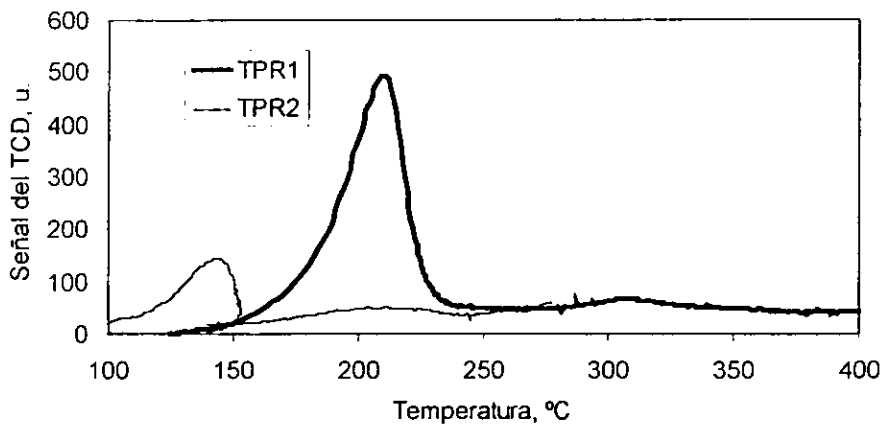


Fig-(4.5). TPR1 y TPR2 de CTC41.

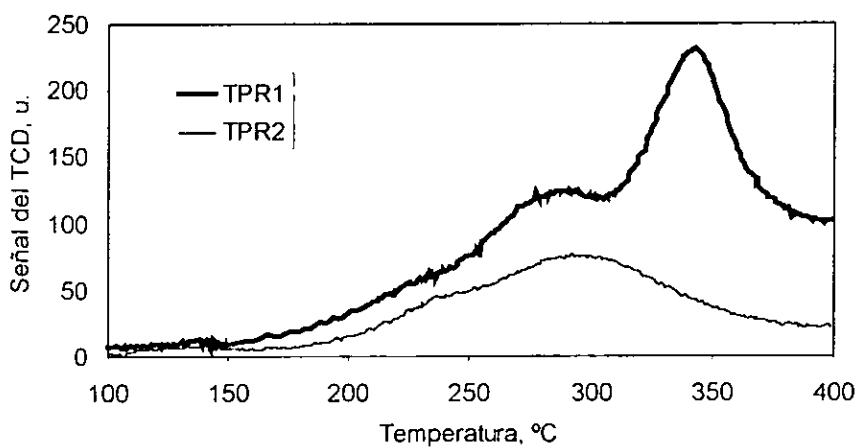


Fig-(4 4) TPR1 y TPR2 de CAC41.

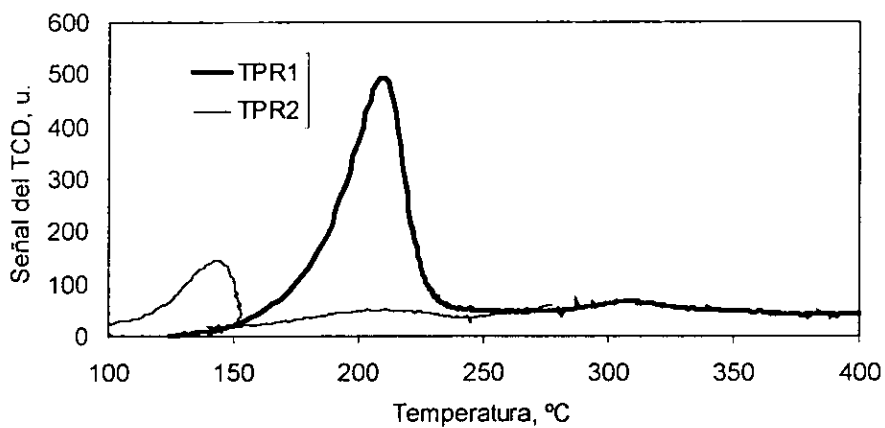


Fig-(4 5). TPR1 y TPR2 de CTC41.

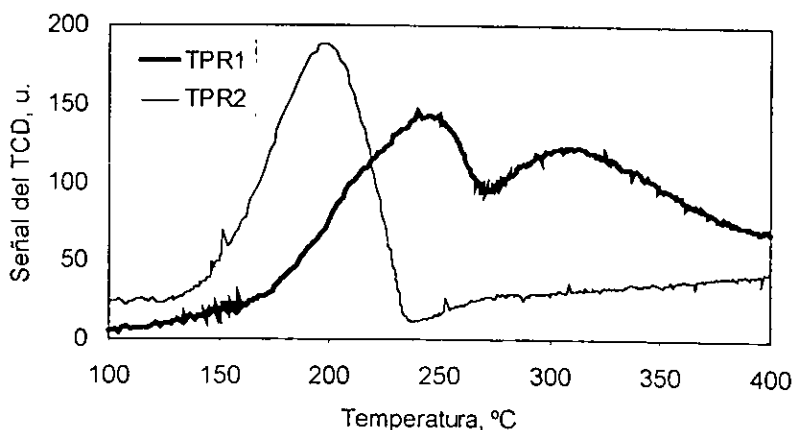


Fig-(4.6) TPR1 y TPR2 de CZC41

En la tabla (4.2) se presentan los resultados de la dispersión y el tamaño de partícula calculados a partir de la adsorción disociativa de  $N_2O$  para los catalizadores objeto de este estudio. En esta misma tabla se presentan los valores de tamaño de partícula obtenidos por microscopía electrónica para los catalizadores CSC41 y CSC40.5. Hay que hacer notar que dado el principio del método los datos obtenidos para los catalizadores al 0.5% tienen un grado de incertidumbre mayor.

Se puede observar que el valor de dispersión del cobre para los catalizadores al 1% es mucho mayor en los soportes alumina, titania y zirconia comparado con la dispersión de la fase cuando el soporte es silica. Por otra parte, el valor del % de dispersión para CTC y CZC es muy semejante al % de reducción de la fase  $CuO$  correspondiente, Tabla 4.1. Este resultado podría indicar que los sitios cobre en estos casos estarían todos accesibles. Cuando la carga disminuye, (0.5%), para CS se observa como se esperaría, que la dispersión sea mayor. Los valores reportados para CA, CT y CZ no siguen esta tendencia aunque no puede concluirse nada para ellos en este sentido dados los problemas mencionados con anterioridad.

Tabla 4.2. Dispersiones y tamaños de partícula

Catalizadores al 1%	TPR2		%D	Tamaños de partícula	
	(Area)	(moles)		$\phi(\text{nm})/\text{N}_2\text{O}$	$\phi(\text{nm})/\text{HREM}$
CSC41	3700	3.30332E-07	5	19.2	20
CAC41	38500	3.43724E-06	54	1.8	
CTC41	44200	3.94613E-06	62	1.6	
CZC41	46129	4.11835E-06	65	1.5	
Catalizadores al 0.5%	TPR2		%D	Tamaños de partícula	
	(Area)	(moles)		$\phi(\text{nm})/\text{N}_2\text{O}$	$\phi(\text{nm})/\text{HREM}$
CSC40.5	4300	3.83899E-07	12	8.2	10
CAC40.5	13582	1.21259E-06	38	2.6	
CTC40.5	15533	1.38677E-06	44	2.3	
CZC40.5	10966	9.79033E-07	31	3.2	

En las figuras (4.7) se muestra la distribución de tamaño de partícula de los catalizadores CSC41 y CSC40.5 obtenidos por microscopía electrónica de transmisión (HRTEM). En el histograma correspondiente a la muestra CSC41 puede notarse una distribución bimodal de tamaño de partícula; la primera región situada en un intervalo de tamaños entre 5 nm y 10 nm, y la segunda, con un número menor de partículas, situada entre 20 nm y 25 nm. Para el catalizador CSC40.5, la distribución parece más unimodal presentándose el mayor número de partículas entre 5 y 15 nm. En las figuras (4.8) y (4.9) se muestran, respectivamente, imágenes representativas de estos catalizadores.

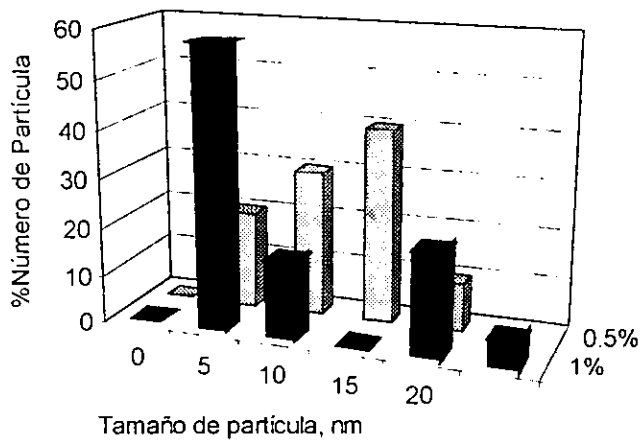


Fig-(4 7) Histograma de distribución de tamaño de partícula de catalizadores CuO/SiO<sub>2</sub>

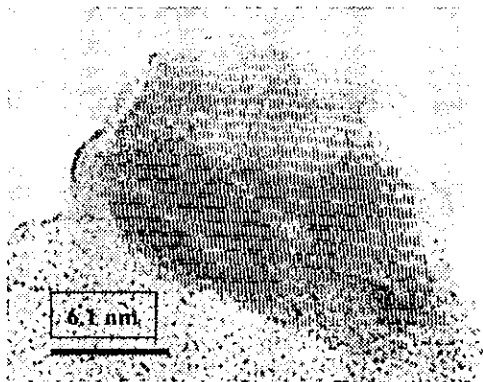


Fig-(4-8) Imagen de catalizador CuO/SiO<sub>2</sub> al 1%

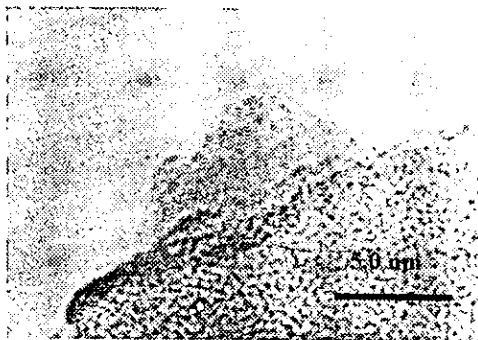


Fig-(4-9) Imagen de catalizador CuO/SiO<sub>2</sub> al 0.5%

#### 4.1.3. Ciclos Redox.

En las figuras (4.10) a (4.13) se muestran los perfiles de reducción obtenidos después someter a los catalizadores a ciclos de oxidación-reducción. Para el catalizador CSC41, durante la primera reducción (R1), tal y como se mencionó anteriormente, aparecen dos máximos. Después de este proceso, y habiendo sometido la muestra a un proceso de calcinación *in-situ*, una segunda reducción termo-programada (R2), muestra la presencia de solo un máximo situado a temperaturas ligeramente inferiores a las que se situó el primer máximo observado en R1. (Fig. 4.10) El mismo comportamiento puede observarse en el catalizador CSC40.5 (Fig. 4.11) observándose en este caso, una mayor tendencia de corrimiento del pico de reducción hacia temperaturas inferiores (R2).

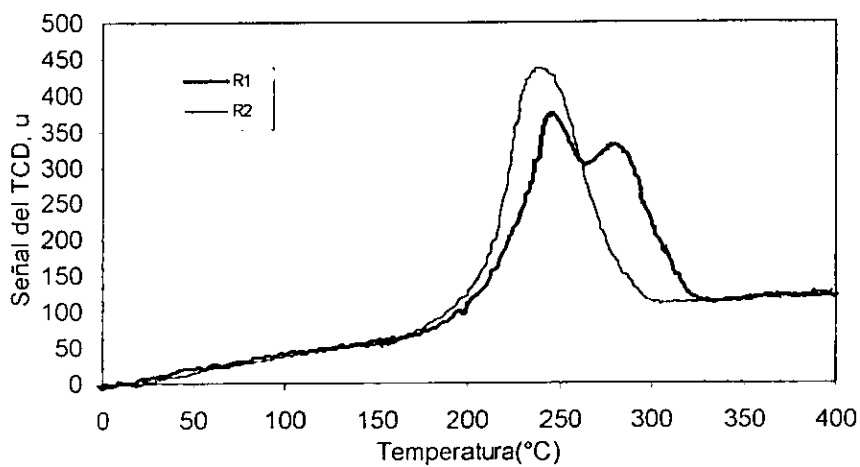


Fig-(4.10) Ciclo redox para CSC41.

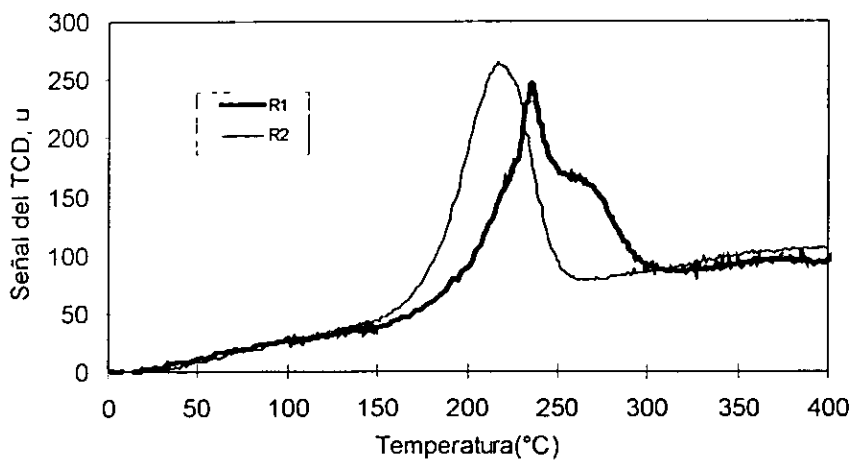


Fig-(4.11) Ciclo redox para CSC40.5.



Esta tendencia de corrimiento de los picos de reducción hacia temperaturas menores después de un ciclo de oxidación-reducción es común a todos los catalizadores estudiados. En las figuras (4 12 ) y (4 13) se aprecian los perfiles de la serie CT

Una posible explicación para este comportamiento podría darse examinando la distribución de tamaño de partícula en el catalizador soportado en sílica. El análisis de los histogramas permite situar claramente la presencia de dos tipos de partículas de CuO en la superficie del soporte en el catalizador al 1%, aquellas con un tamaño promedio de 5-10 nm y otras con un tamaño promedio de 20-25 nm. De esta manera, podría explicarse la presencia de dos contribuciones en el perfil de reducción del catalizador, las cuales serían atribuibles a dos diferentes tipos de partículas de CuO. Ahora bien, es conocido en el campo de los catalizadores soportados, que tratamientos de calcinación-reducción pueden o no mejorar, la dispersión de la fase en cuestión. Así, la modificación del perfil de reducción después de un ciclo redox, podría explicarse pensando que una redistribución de la fase CuO ocurre como resultado del tratamiento al que fue sometido el catalizador, dando lugar a una "homogenización" del tipo de especies susceptibles de ser reducidas

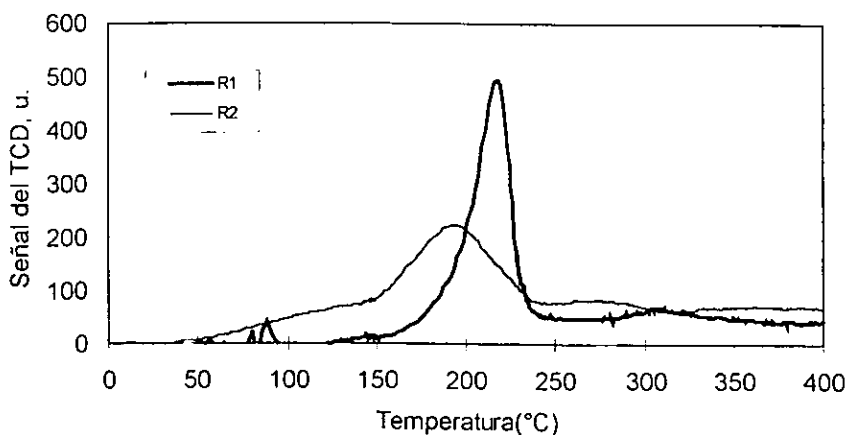


fig-(4 12)- Perfiles de reducción del catalizador CTC41 en un ciclo redox.

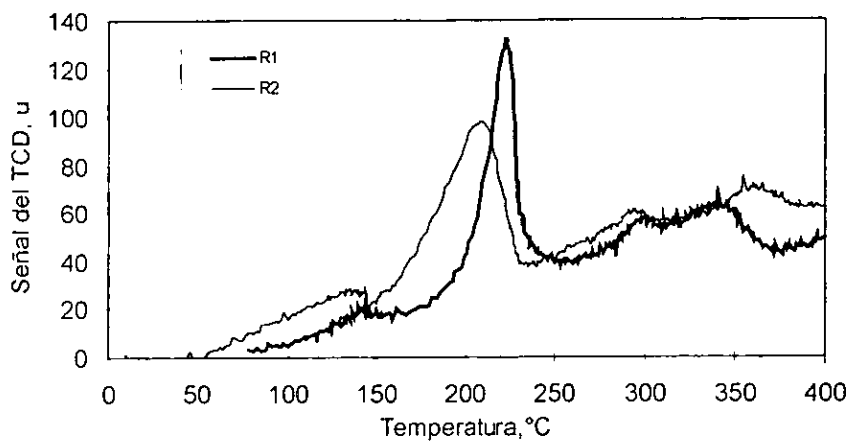


fig-(4.13) Perfiles de reducción del catalizador CTC40 5 en un ciclo redox.

## 4.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA.

### 4.2.1 Descomposición de $N_2O$ .

Los resultados correspondientes a la actividad catalítica para la descomposición del óxido nitroso en los materiales empleados como soporte ( $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , y  $TiO_2$ ) y en los catalizadores calcinados a  $400^\circ C$  y 1% correspondientes a las series CS, CT, CA y CZ, se muestran en las figuras (4 14) y (4 15), respectivamente. La concentración de  $N_2O$  es de 50000 ppm y el  $GHSV=2400h^{-1}$ . Los productos de la descomposición catalítica del óxido nitroso son el  $N_2$  y el  $O_2$ .

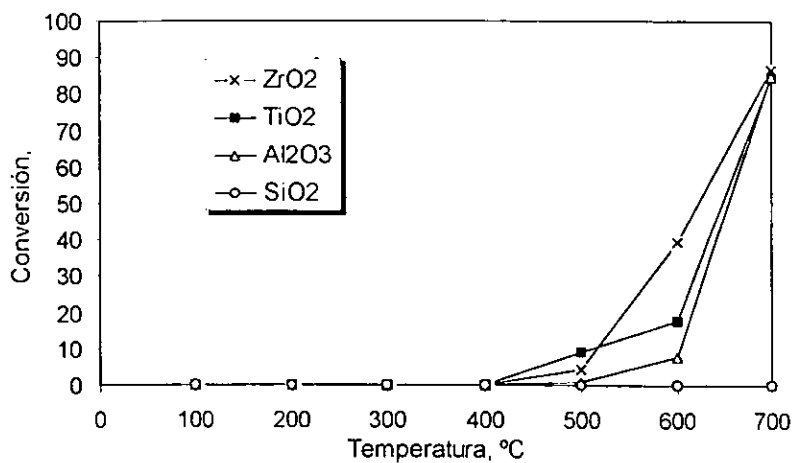


Fig-(4 14) Descomposición de  $N_2O$  en materiales empleados como soporte  
[ $N_2$ ]= 50000ppm,  $GHSV= 2400 h^{-1}$

De la fig-(4 14) puede observarse que la silica es el único soporte que no presenta actividad catalitica intrínseca en la descomposición de  $N_2O$  y que el orden decreciente de actividad para un 50% de conversión del reactivo es el siguiente:  $ZrO_2 > TiO_2 > Al_2O_3$

Para los catalizadores de cobre soportados (fig-4.15) puede observarse un incremento en la conversión del  $N_2O$  en relación a la de sus soportes respectivos, siguiéndose un orden similar al anterior también para un 50% de conversión de  $N_2O$   $CuO/ZrO_2 > CuO/TiO_2 > CuO/Al_2O_3 > CuO/SiO_2$ . La energía de activación aparente a conversiones no mayores del 15% para la reacción de descomposición de  $N_2O$  en los catalizadores de cobre soportados fue determinada. Los resultados son mostrados en la fig-4 16 y la tabla 4 3

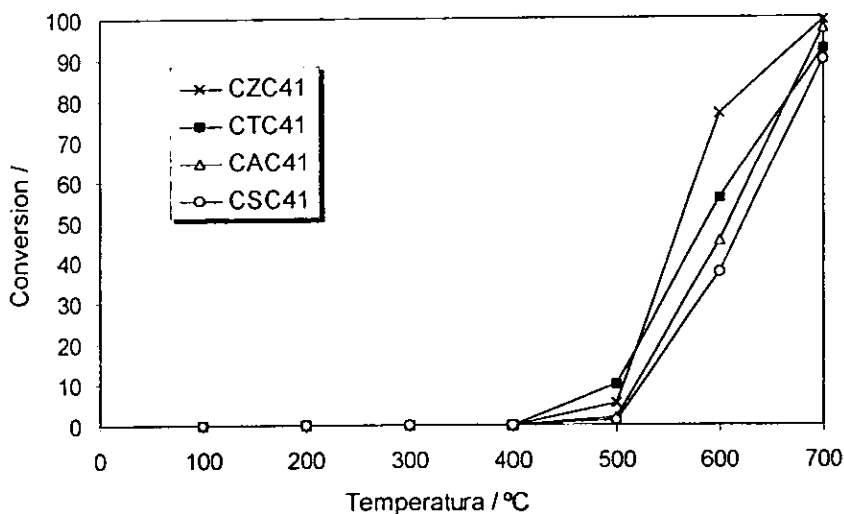


Fig-(4 15). Descomposición de  $N_2O$  en catalizadores CSC41, CZC41, CAC41 y CTC41.

$$[N_2] = 50000 \text{ ppm, GHSV} = 2400 \text{ h}^{-1}$$

Tabla 4 3

Energías de activación para la descomposición de $N_2O$ a Conversiones $\leq 15\%$ y temperatura (450°C-520°C)			
$CuO/TiO_2$	$CuO/ZrO_2$	$CuO/Al_2O_3$	$CuO/SiO_2$
19.2 Kcal/mol	24.3 Kcal/mol	36 Kcal/mol	43 Kcal/mol

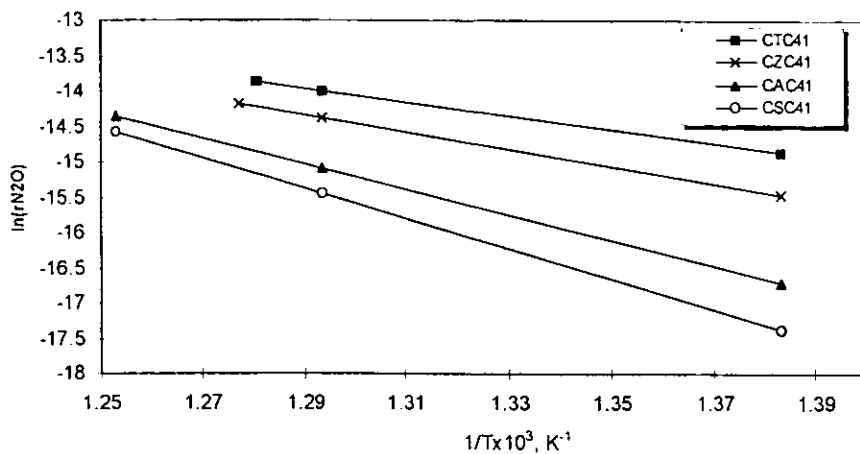


Fig-4 16 Gráfica de Arrhenius ( $\ln r_{N_2O}$  vs  $1/T$ ) para CTC41, CZC41, CSC41 y CAC41 en la descomposición de  $N_2O$ .  $[N_2] = 50000 \text{ ppm}$ ,  $GHSV = 2400 \text{ h}^{-1}$

La misma reacción de descomposición se llevó a cabo en los catalizadores previamente reducidos, observándose que no se presentan diferencias significativas respecto de la reactividad de la fase calcinada.

#### 4.2.2 Reducción de $N_2O$ con $CO$ , $CH_4$ y $C_3H_8$ .

En la fig (4 17) la reducción catalítica del  $N_2O$  sobre CSC41 empleando  $CO$ ,  $CH_4$ , y  $C_3H_8$  a relaciones  $[N_2O]/[Red]=10$  y un  $GHSV=20000\text{ h}^{-1}$ . La concentración de  $N_2O$  utilizada fue de 3125ppm, y puede notarse que el empleo de  $CO$  como reductor produce un incremento en la conversión con respecto a la reacción de descomposición del  $N_2O$ . Es de notar, sin embargo, que en cualquier caso la conversión máxima de  $N_2O$  es de alrededor de 70% a  $700^\circ C$ .

En una comparación similar, puede notarse que el empleo de  $CH_4$  no modifica significativamente la actividad, en tanto que el  $C_3H_8$  produce una notable disminución de la misma a partir de los  $600^\circ C$ .

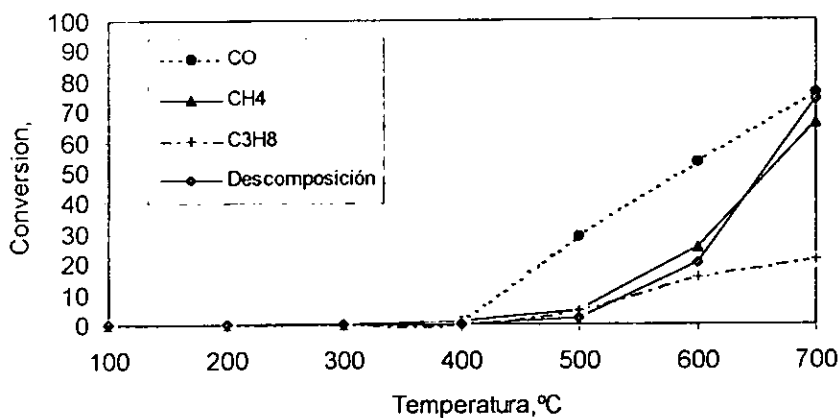


Fig-4 17 Reducción de  $N_2O$  empleando  $CO$ ,  $CH_4$  y  $C_3H_8$  en el catalizador CSC41

*Se incluye la curva de descomposición como referencia.*

#### 4.2.3 Descomposición de $N_2O$ en atmósfera de oxígeno.

Los resultados de la descomposición del óxido nitroso *en presencia de oxígeno* estudiada sobre el catalizador CSC41 a relaciones  $[O_2]/[N_2O]$  de 1 y 10, también con una concentración de  $N_2O$  de 3125 ppm y un GHSV=20000  $h^{-1}$ , se muestra en la fig-4 18 Como puede notarse, existe una ligera disminución de la actividad con respecto a la descomposición del  $N_2O$  cuando la concentración de  $O_2$  es elevada.

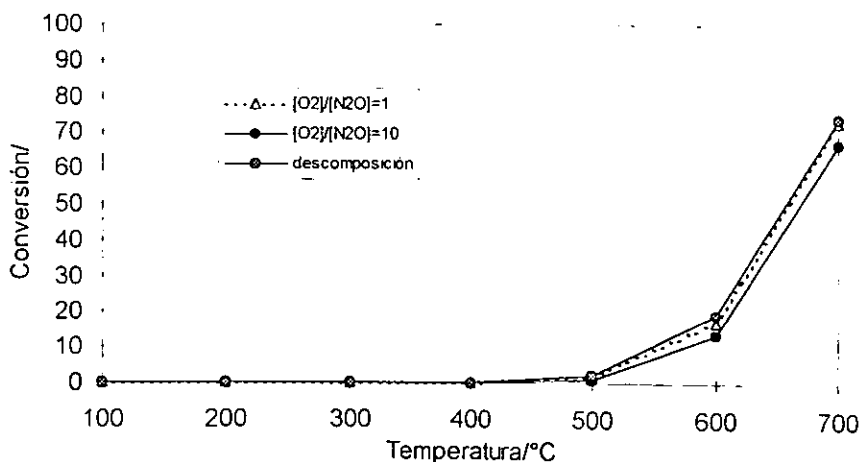


Fig-4 18 Descomposición de  $N_2O$  en condiciones oxidantes utilizando el catalizador CSC41

#### 4.2.4 Reducción Catalítica de $NO$ con $H_2$ .

La figura (4 19) muestra los resultados correspondientes a la evolución en la conversión del  $NO$  en su reducción con hidrógeno en catalizadores calcinados a 400 $^{\circ}C$  y 800 $^{\circ}C$

correspondientes a la serie CS. La relación  $[\text{NO}]/[\text{H}_2]$  es igual a 0.5 y el GHSV=14400  $\text{h}^{-1}$ . Puede observarse que para esta reacción el catalizador calcinado a 400°C y al 0.5%, es el más activo. Cuando la temperatura de calcinación se incrementa, la actividad disminuye. Este resultado puede explicarse asumiendo la alta movilidad de especies CuO durante el proceso de calcinación a alta temperatura que conduzca a sinterizado y pérdida de área activa. Es conocido que en catalizadores de cobre preparados por impregnación, la reducción a 300°C conduce a una significativa agregación de las partículas. Los productos obtenidos de esta reacción fueron  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . La selectividad hacia cada uno de los productos obtenidos, se obtiene aplicando la ecuación (2.9). La fig-(4.20) muestra la selectividad hacia la formación de cada uno de los productos obtenidos para el catalizador CSC41. Las tendencias observadas en la selectividad hacia la formación de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$  son análogas en todos los catalizadores que fueron probados.

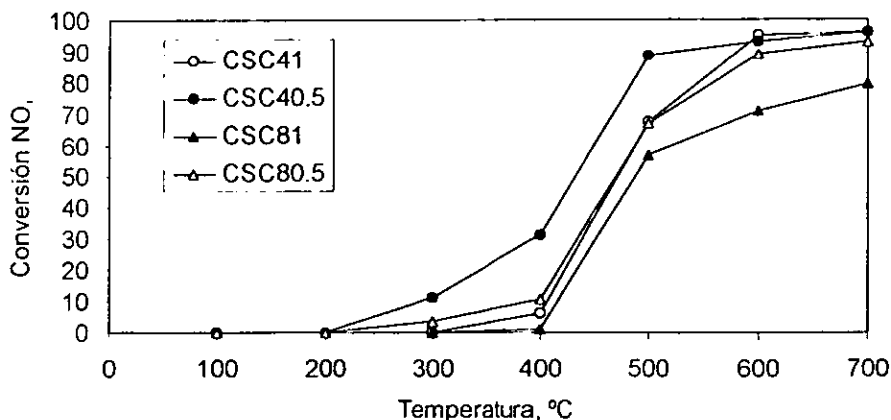


Fig 4 19 Actividad de catalizadores calcinados a 400°C y 800°C de la serie CS en la reducción de NO con  $\text{H}_2$ .



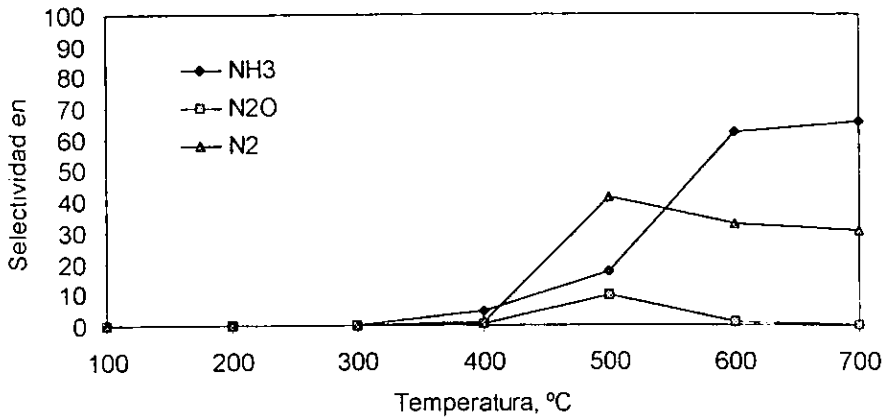


Fig-4 20 Selectividad hacia la formación de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$  para CSC41 en la reacción  $\text{NO} + \text{H}_2$

La fig (4 21) muestra los resultados de la conversión del óxido nítrico en los catalizadores pre-reducidos. De las figuras 4.26 y 4.24, puede observarse un aumento en la conversión del NO solo para el catalizador CSC41. El resto de los catalizadores presentan una disminución de la actividad cuando son pre-reducidos.

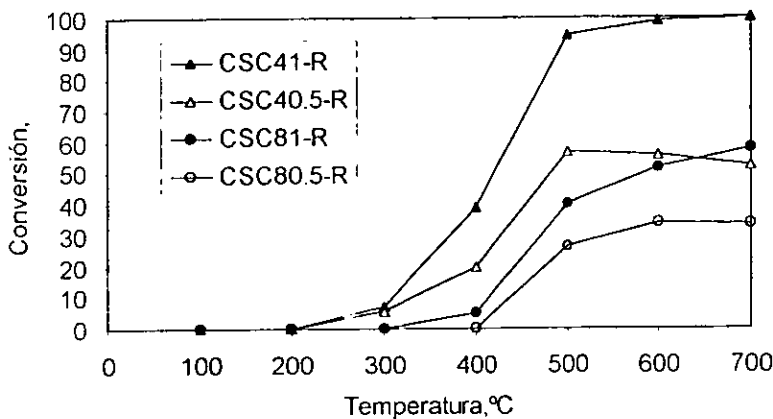


Fig 4 21 Actividad de catalizadores calcinados a 400°C y 800°C de la serie CS.  
Pre-reducidos a 400°C

### 4.3 Discusión general.

Los resultados de caracterización química de los catalizadores objeto de este estudio, muestran la influencia que el soporte puede tener en las propiedades de la fase activa de un catalizador soportado y esto como resultado de las diferentes interacciones que pueden establecerse entre el precursor de la fase activa y el sustrato

Se puede notar de la tabla 4.1, que si bien en términos generales, en todas las muestras se puede considerar la presencia de dos contribuciones en el perfil de reducción a temperatura programada, es de interés examinar qué porcentaje de la fase CuO se reduce, considerando la reacción  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$ . Los catalizadores cuyo soporte es sílica, presentan un alto porcentaje de reducción considerando la reacción anterior

Por otro lado, y principalmente los catalizadores cuyo soporte es titanía y zirconia, presentan un porcentaje de reducción más bajo. Para explicar estos resultados se pueden avanzar dos hipótesis a) la reducción de todas las especies  $\text{Cu}^{2+}$  presentes en los catalizadores después de calcinación se efectúa sólo parcialmente ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ ), y consecuentemente, el % de reducción en este caso sería cercano al 100%, ó bien b) en estos catalizadores existen algunas especies  $\text{Cu}^{2+}$  interaccionando fuertemente con el que soporte por lo que su reducción a  $\text{Cu}^0$  no se completa. La primera posibilidad implicaría que después de un TPR, los catalizadores presentarían como fase reducida a especies  $\text{Cu}^{1+}$ , mientras la segunda implicaría la coexistencia de especies con estados de oxidación  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^{1+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ .

La presencia de especies  $\text{Cu}^{1+}$  en la superficie de los catalizadores, puede ser puesta en evidencia utilizando la quimisorción de CO. Esta molécula se quimisorbe selectivamente sobre especies  $\text{Cu}^{1+}$  lo que permite diferenciar sitios de cobre reducidos [9]. En este trabajo, se intentó corroborar esta situación realizando experimentos de adsorción de CO después de llevar a cabo los experimentos de TPR. Aunque los resultados no son concluyentes, parecen indicar que no se tienen especies  $\text{Cu}^{1+}$  de manera preponderante en la superficie de los catalizadores. Esto apoyaría la hipótesis b) para explicar los resultados observados. Por otra parte, las interacciones fuertes con el soporte deben ser más evidentes a medida que la carga disminuye, en ese sentido, el catalizador CZC40 5 es el que presenta el % de reducción más pequeño.

El grado de dispersión de la fase cobre en la superficie de los catalizadores fue determinado utilizando la adsorción disociativa del óxido nítrico [10]. De la tabla 4.2 se puede observar en primer término, para los catalizadores cuyo soporte es sílica, que el % de dispersión es muy bajo (5%). En concordancia, el tamaño promedio de partícula es grande ( $\approx 20$  nm).

De hecho, el tamaño de partícula determinado utilizando la microscopía electrónica de transmisión resulta en muy buen acuerdo.

Esta correspondencia entre los dos valores determinados por medio de técnicas independientes nos permite confiar en los valores obtenidos mostrando que el método de quimisorción de  $N_2O$  funciona convenientemente.

Para los catalizadores con carga de 1% en peso y soportes alumina, sílica, y titanía, el % de dispersión es un orden de magnitud mayor que el obtenido cuando el soporte es  $SiO_2$ . Estos valores conducen entonces a tamaños promedio de partícula del orden de los 1.5 nm. Por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución no fue posible poner en evidencia partículas atribuibles al  $CuO$  lo que confirmaría los resultados anteriores.

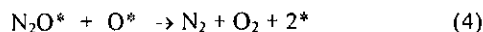
Para los catalizadores cuya carga en  $CuO$  es 0.5% se observa para el catalizador cuyo soporte es  $SiO_2$  como se esperaría, que la disminución en la carga conduce a una mejor dispersión y consecuentemente a una disminución del tamaño de partícula. Nuevamente, se observa un buen acuerdo con el valor de tamaño promedio de partícula obtenido por microscopia electrónica de transmisión. Para los catalizadores de las series CA, CT y CZ, contrariamente a lo esperado los valores calculados de dispersión son mayores que para sus homólogos al 1%. Debe hacerse hincapié que dadas las condiciones experimentales existe una gran incertidumbre en la determinación de los valores del número de átomos superficiales de  $Cu$  en estos catalizadores.

Por otra parte, es interesante notar que los % de dispersión son muy cercanos o ligeramente inferiores a los valores de % de reducción de la fase  $CuO$  para los catalizadores CA, CT, y CZ (tablas 4.1 y 4.2). Dado el método utilizado para hacer la determinación de la dispersión, el comportamiento de los datos sugiere para estos soportes, que la fase reducida se encuentra totalmente accesible.

Los catalizadores preparados mostraron actividad catalítica en las reacciones de transformación del  $N_2O$ . Es importante destacar también que los soportes alúmina, titanía y zirconia presentaron actividad intrínseca en la reacción de descomposición del  $N_2O$ , no así el  $SiO_2$  el cual resultó inactivo en todo el intervalo de temperatura estudiado.

Por lo tanto, el comportamiento catalítico que fue observado en los catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , es una combinación de la actividad de la fase depositada y del soporte. En contraposición, podemos considerar entonces, que la actividad catalítica observada en los catalizadores  $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  corresponde a la actividad de la fase activa.

Las etapas del mecanismo de reacción generalmente aceptado para la descomposición del  $\text{N}_2\text{O}$  involucra la adsorción del  $\text{N}_2\text{O}$  en un sitio activo, seguida de descomposición para originar  $\text{N}_2$  y un oxígeno adsorbido. Este oxígeno puede desorberse al combinarse con otro oxígeno adsorbido, por reacción directa con otra molécula de  $\text{N}_2\text{O}$  ó por acción de un agente reductor ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , etc). Se trata entonces de un mecanismo redox. Los cuatro pasos están representados por las ecuaciones siguientes:



Donde \* representa un sitio activo. Para catalizadores a base de cobre, es reconocido que el sitio activo es un sitio de cobre reducido ( $\text{Cu}^0$  ó  $\text{Cu}^+$ )[30]. La eliminación del oxígeno adsorbido regenera el sitio reducido requerido para la adsorción del  $\text{N}_2\text{O}$ . Existe cierta controversia en relación a cual es la etapa limitante del proceso, algunos autores [31], sugieren que la desorción del oxígeno es el paso limitante, mientras otros [32], consideran que la ruptura del enlace N-O en el  $\text{N}_2\text{O}$  para formar  $\text{N}_2$  lo es.

Tomando en consideración lo anterior, cuando inicia la reacción de descomposición del  $\text{N}_2\text{O}$ , la superficie del catalizador, considerando únicamente la contribución de la fase  $\text{CuO}$ , debe ofrecer especies reducidas como sitios activos.

Es conocida la capacidad de “reducción térmica” del CuO en presencia de un gas inerte a temperatura por arriba de los 300°C, por lo es posible pensar que la superficie del CuO sufre una reducción progresiva a medida que la temperatura se incrementa. Este proceso provee los sitios cobre reducidos requeridos para que la reacción proceda. Tomando en consideración este hecho, es explicable que la actividad observada en los catalizadores frescos (CuO/soporte) y pre-reducidos (Cu/soporte), no fuera significativamente diferente. Por otra parte, la actividad catalítica en la descomposición del N<sub>2</sub>O sobre ZrO<sub>2</sub> ha sido asociada a la presencia de sitios reducidos Zr<sup>+3</sup> los cuales van apareciendo como resultado de deshidroxilación de la superficie del óxido a medida que la temperatura se incrementa [33]. De esta forma, la tendencia de los soportes a incrementar significativamente su actividad a temperaturas elevadas (Fig 4 18) es consistente con lo anterior.

Es interesante, analizar el comportamiento de la reacción en presencia de un reductor. Es claro de los resultados fig 4 17, que el tipo de reductor utilizado, CO, CH<sub>4</sub> ó C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> tiene una influencia diferente en la reactividad de la fase activa que va desde positiva a negativa, al menos bajo nuestras condiciones experimentales. Para explicar este comportamiento puede pensarse que las fuerzas de enlace de las moléculas del reductor con la superficie del catalizador son diferentes dando por resultado diferentes reactividades catalíticas.

La reacción NO+H<sub>2</sub> en catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub> mostró que tratamientos de calcinación a temperatura elevada conducen a pérdida de actividad posiblemente por una disminución de área activa.

## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES

- Cuando el CuO es soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ó ZrO<sub>2</sub> se observó una reducción incompleta de las especies Cu<sup>+2</sup> sugiriéndose la coexistencia de especies Cu<sup>0</sup>, Cu<sup>+1</sup> y Cu<sup>+2</sup> en la superficie de los catalizadores. En el soporte SiO<sub>2</sub> la reducción a Cu<sup>0</sup> es prácticamente completa. Una interacción diferente de las especies Cu<sup>+2</sup> en los soportes podría explicar esta diferencia.
- Los resultados de la adsorción disociativa de N<sub>2</sub>O en los catalizadores cuyo soporte es Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, y ZrO<sub>2</sub> sugieren la existencia de una mayor accesibilidad de las especies de Cu, lo cual explicaría su mayor actividad catalítica en las reacciones modelo de transformación de óxidos de nitrógeno (N<sub>2</sub>O y NO).
- Los soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, y ZrO<sub>2</sub> presentaron actividad catalítica en la reacción de descomposición del N<sub>2</sub>O, nó así el SiO<sub>2</sub> que resultó inactivo.
- Utilizando los catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub>, para establecer el efecto de la adición de un reductor en la actividad intrínseca de la fase cobre, se encontró una dependencia del comportamiento catalítico como función del tipo de reductor utilizado. Diferencias en la magnitud de las fuerzas de adsorción de cada uno de ellos en la superficie del catalizador podrían explicar este resultado.
- No se encontró un efecto significativo de inhibición sobre la actividad en presencia de oxígeno en las condiciones experimentales utilizadas.
- Para la reacción NO+H<sub>2</sub> con catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub>, se observó una disminución de la actividad total cuando la temperatura de calcinación es elevada. La sinterización de las partículas podría explicar esté resultado.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] A.Crucq and A. Frennet, *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Elsevier, 30.
- [2] K.C. Taylor, *Automobile catalytic converters. In Catalysis*, 5 (1982) 119.
- [3] A. Cimino and F. Pepe, *J. Catal.*, 25 (1972) 362.
- [4] C.M.Fu, V.N. Korchak, W.K.Hall, *J.Catal.* 68 (1981) 166.
- [5] Y. Li and J.N. Armor, *Appl. Catal. B*, 1 (1992) 21.
- [6] R.S. Drago, K. Jurczyk, N. Kob, *Appl. Catal. B* 13 (1997) 69.
- [7] K.W. Yao, S. Jaenicke, J.Y. Lin, K.L. Tan, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 291.
- [8] A. Dandekar, M.A. Vannice, *Appl. Catal. B* 22 (1999) 179.
- [9] A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, *J.Catal.* 183 (1999) 131.
- [10] C.J.G. Van der Grieff, A.F.H. Wielers, B.P.J. Joghi, J. Van Beijnum, *J.Catal.* 131 (1991) 178.
- [11] Kenneth Wark, Cecil. F. Warner, *Contaminación del aire, origen y control*, Ed. Limusa, 1990.
- [12] M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sasaki and S. Kagawa, *J.Chem.Soc., faraday Trans. 77* (1981) 1629.
- [13] M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno., Y. Mine, *J. Phys. Chem*, 95 (1991) 3737.
- [14] H. Shimada, S. Miyama, *Chem. Lett.*, (1988) 1797.
- [15] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki and T. Ito, *Chem. Lett.*, (1990) 1069.
- [16] Hierl. R., Urbach. H., and Knözinger. H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88(1992)39.
- [17] Kobayashi. H., Takegawa. N., Minochi. C., and Takahashi. K., *Chem. Lett.*, (1980) 1197.
- [18] Shimokawabe. M., Hatakeyama. N., Shimada. K., and Takezawa. N., *Appl. Catal. A.*, 87(1992)205.
- [19] Centi. G., Nigro. C., Perathoner. S., and Stella. G., *Catal. Today.*, 17(1993)159.



- [20] Amores J.m.G., Escribano V.S., Busca G., and Lorenzelli V., *J. Mater. Chem.*, 4(1994)965.
- [21] Lizuka T., Ikeda H., and Okazaki S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 82(1986)61.
- [22] Matyshak V.A., and Krylov O.V., *Catal. Today.*, 25(1995)1
- [23] Armor J.N., *Appl. Catal.*, B1 (1992)221.
- [24] Boitiaux J.P., Cosyns J y Vasudevan, *Preparation of catalyst II*. Elsevier Sci Publishers, (1983) 123.
- [25] F Delaney, *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Marcel Dekker INC(1984).
- [26] Delk II F.J and Vávere A., *J. Catal.* 85(1984)380.
- [27] Wagstaff N and Petersen E.E., *J. Catal.* 77(1982)43.
- [28] Gentry S.J., Hurst N.W and Jones A.J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 177(1981)603.
- [29] G L Kington and J.M. Holmes, *Trans. Faraday Soc.* 49 (1953) 417.
- [30] Centi G., and Perathoner S., *Appl. Catal.*, A 132(1995)179.
- [31] R Sundarayan, V.Srinivsan, *Appl. Catal.*, 733(1991)165.
- [32] L R. Larson, *Catal Today* 4(1989)235
- [33] T.M. Miller and V.H. Grassian, *Catal. Lett.* 46(1997)213.
- [34] Kadkhodayan A. and Brenner A., *J. Catal.* 117(1989)311.
- [35] Douglas, D. McDaniel, J. Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc(1994).
- [36] Gabor A. Somorjai, *Introduction to surfaces Chemistry and Catalysts*, Wiley-Interscience Publications, New York(1994).
- [37] Gates, *Catalytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, New York.(1992).
- [38] Charles M. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill.
- [39] J.M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill(1981).
- [40] O Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering.*, John Wiley & Sons, Inc, New York.
- [41] A Dandekar, M.A Vannice, *J.Catal.* 178 (1998) 621

- [42] J.A. Moulijn, P.W.N.M. Van Leeuwen, R.A. Van Santen, *Catalysis, An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*, Elsevier, 79.