



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE AU Y CU SOPORTADOS EN TiO₂
DOPADOS CON K PARA LA OXIDACIÓN DE CO Y HOLLÍN.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

HÉCTOR RENE MENDOZA VERA

DIRECTOR DE TESIS

RODOLFO ZANELLA SPECIA



Ciudad Universitaria, Cd. Mx 2019.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALÓN

VOCAL: Profesor: AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

SECRETARIO: Profesor: RODOLFO ZANELLA SPECIA

1er. SUPLENTE: Profesor: ALEJANDRA MENDOZA CAMPOS

2° SUPLENTE: Profesor: ANNA KOZINA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

ASESOR DEL TEMA: RODOLFO ZANELLA SPECIA

SUPERVISOR TÉCNICO: ALBERTO SANDOVAL GARCÍA

SUSTENTANTE: HÉCTOR RENE MENDOZA VERA

Agradecimientos

Por el financiamiento de la tesis al proyecto:

- CONACYT Proyecto 1216 "Nanocatalizadores para el control de la contaminación en lugares cerrados" y al proyecto PAPIIT IN103719 "Oxidación catalítica de hollín, hidrocarburos y monóxido de carbono"

Contenido

Agradecimientos	3
Abreviaturas	6
Resumen	7
Capítulo I - Antecedentes	10
1.1. Problemática Ambiental	11
1.1.2. Emisiones contaminantes por motores con diésel	12
1.1.3. Formación de hollín	17
1.1.3.1 Formación de CO	19
1.1.4. Regulación de las emisiones contaminantes en la Ciudad de México	19
1.2. Catálisis como alternativa para combatir contaminantes.....	22
1.2.1. Oxidación catalítica de hollín y CO	24
1.3. Potasio como promotor en la combustión catalítica de hollín	28
Hipótesis	30
Capítulo II-Desarrollo experimental	32
2.1. Síntesis de nanopartículas de Au y CuO soportadas en TiO ₂	33
2.2. Impregnación de K a catalizadores.....	35
2.3. Activación térmica.....	37
2.4. Evaluación catalítica	38
2.5. Tipo de contacto (hollín)	40
2.6. Métodos de caracterización	41
2.6.1. Análisis por espectroscopia de emisión de energía EDS	41
2.6.2. Reducción a temperatura programada (TPR).....	42
2.6.3. Espectroscopia IR en modo DRIFTS y ATR	42
2.7. Ciclos de uso	44
Capítulo III- Resultados y discusión de la caracterización de los catalizadores.	46
3.1. Resumen de catalizadores sintetizados.	47
3.2. Análisis por espectroscopia de emisión de energía (EDS).....	47
3.3. Reducción a temperatura programada (TPR).....	49
3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	51

3.4. Espectroscopia IR reflectancia total atenuada (ATR)	53
Capítulo IV- Análisis de resultados de pruebas catalíticas.	56
4.1. Reacción de oxidación de hollín	57
4.2. Catalizadores con NP de CuO dopados con K.....	61
4.3. Catalizadores con NP de Au dopadas con K	62
4.4. Determinación de carga óptima de K en el catalizador de [Au/TiO ₂]-K	65
4.4.1. Análisis del comportamiento de NOx's en la reacción de hollín	68
4.4.2. Ciclos de uso del catalizador [Au/TiO ₂]-K	69
4.5. DRIFTS de los catalizadores de Au con Potasio	72
Conclusiones.....	75
Anexo	77
Referencias	79
Figuras	82

Abreviaturas

ATR Reflectancia total atenuada.

COV Compuestos orgánicos volátiles.

FPD *Filtro de partículas de diésel*

DPU Depósito-Precipitación con urea.

DRIFTS Espectroscopía IR mediante reflectancia difusa.

EA Energía de activación.

EDS Espectrometría de dispersión de energía.

FID Detector por ionización de flama.

Gt Giga tonelada.

HPA Hidrocarburos policíclicos aromáticos.

IR Infrarrojo.

Nm Nanómetros.

NOM Norma Oficial Mexicana.

NOx's NO y NO₂.

NP Nanopartículas.

O* Oxígeno molecular.

ppm Partes por millón.

ppb Partes por billón.

RPM Revoluciones por minuto.

SEMARNAT Secretaría del Medio Ambiente y los Recursos Naturales.

T₅₀ Temperatura donde se lleva acabo aproximadamente el 50% de la combustión de hollín.

TEM Microscopía electrónica de transmisión.

TPR Reducción a temperatura programada.

ΔH Entalpía de reacción.

Resumen

El incremento exponencial de la población ha provocado un aumento en los servicios de transporte y en la industria para cubrir las necesidades de las sociedades, sin embargo, esto ha provocado también un incremento en las emisiones de gases contaminantes, por esto es necesario que se realice un post-tratamiento para reducir el impacto que tienen estos gases en el medio ambiente y la salud.

Uno de los combustibles más utilizados en la actualidad es el diésel, el cual dentro de los gases que emite después de su combustión se encuentra el CO, CO₂ y los óxidos de nitrógeno (NOx's) además de material particulado (hollín).

La implementación de nuevas ramas de la tecnología, como la nanociencia, ha permitido el desarrollo de nuevas alternativas para un futuro sustentable; se ha hecho gran énfasis en buscar una combustión limpia o lo menos dañina posible y es por medio de la catálisis que se vislumbra un futuro prometedor para la química ambiental.

Por muchos años se consideró al oro como un elemento con baja actividad catalítica, sin embargo, trabajos posteriores realizados por Haruta demostraron que la actividad del Au presenta un cambio significativo cuando este se encuentra soportado en un óxido metálico y las partículas tienen un tamaño menor a 5 nm, con estas condiciones el oro presenta una fuerte actividad catalítica para oxidar el CO.

A pesar de la buena actividad en la oxidación de CO a temperatura ambiente que presenta el catalizador de oro soportado en un óxido metálico, se busca que el catalizador presente un buen desempeño para la eliminación de otros gases contaminantes y del material particulado (hollín). El CuO ha demostrado tener buenos resultados en la oxidación de hollín en combinación con los óxidos de nitrógeno en lo que ha sido llamado una “eliminación simultánea” por Yoshida.

En el intento de obtener un catalizador multifuncional el cual cuente con una buena actividad catalítica para la mayoría de los gases contaminantes, en este trabajo se prepararon catalizadores de oro y óxido de cobre soportados sobre TiO_2 por diferentes técnicas de depósito de los metales, como impregnación secuencial y depósito-precipitación con urea (DPU). Posteriormente estos materiales fueron dopados con potasio por impregnación incipiente o impregnación secuencial, se ha utilizado potasio debido a que hay estudios que sugieren que la cantidad de oxígeno quimisorbido en la superficie del catalizador aumenta y esto se refleja en una mayor oxidación del carbono superficial, además de promover el consumo de carbón por la formación de carbonatos intermediarios durante la oxidación de hollín [1], estos catalizadores fueron tratados térmicamente para obtener las fases activas en los catalizadores.

Para realizar las pruebas catalíticas, se mezcló el hollín con el catalizador y se evaluó la actividad de estos catalizadores por medio de un reactor tubular de cuarzo acoplado a un sistema térmico y a un cromatógrafo de gases, en el que se analizan CO_2 y CO , conforme se lleva a cabo la reacción se va aumentando la temperatura por medio de una rampa programada para determinar la temperatura a la cual se oxida el 50% de el hollín en presencia del catalizador.

Posteriormente estos catalizadores fueron caracterizados por diferentes métodos como espectroscopia infrarroja en modo ATR y DRIFTS, TPR y análisis elemental EDS, para identificar las especies o intermediarios presentes antes, durante y después de la reacción, también se usó microscopia electrónica de transmisión para evaluar la dispersión y estructura de los catalizadores sintetizados.

El mejor catalizador para la combustión catalítica de hollín y la oxidación del CO fue el catalizador con nanopartículas de Au dopado con potasio al 8% en peso, el cual redujo la temperatura de oxidación normal de hollín de 560°C a 316°C , además de obtener una selectividad total en la formación de CO_2 y una buena estabilidad después de una serie de ciclos de uso. En cuanto a su estructura y dispersión se encontró que las partículas de oro en el soporte tienen un tamaño promedio de partícula de 6.13 nm con una desviación estándar de 3.6.

Después de los análisis con espectroscopia IR se observó la formación de carbonatos en los catalizadores dopados con potasio, estos carbonatos aparecen a una temperatura cercana a 400°C. Los carbonatos son intermediarios de la reacción de oxidación catalítica de hollín y promueven la oxidación de hollín, encontrar la cantidad de potasio que haga cumplir los objetivos de manera más eficiente es uno de los propósitos del presente trabajo así como estudiar su comportamiento y las interacciones que existen entre los sitios activos, el soporte y los reactivos (hollín, O₂, NOx's).

Capítulo I - Antecedentes.

1.1. Problemática ambiental.	11
1.1.2. Emisiones contaminantes de motores a diésel.	12
1.1.3. Formación de hollín.	17
1.1.3.1 Formación de CO.	19
1.1.4. Regulación de las emisiones contaminantes en la Ciudad de México.	19
1.2. Catálisis como alternativa para combatir contaminantes.	20
1.2.1. Oxidación catalítica de hollín y CO.	24
1.3. Potasio como promotor en catálisis de hollín.	28

1.1. Problemática Ambiental

El ser humano siempre se encuentra enfrentado nuevos retos debido a que conforme los avances tecnológicos aumentan estos provocan también un aumento en los procesos industriales y producción, esto aunado a un crecimiento exponencial de la población, lo que conlleva a consecuencias que no siempre son favorables para el medio ambiente, se estima que al final del 2017 la población mundial sobrepasó los 7,800 millones de habitantes y se prevé que para el 2030 aumentará mil millones de habitantes más. Estas situaciones tendrán efectos directos en las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera, los cuales tienen gran impacto en el llamado calentamiento global además de daños en la salud de los seres humanos; entre estos gases contaminantes podemos mencionar el dióxido de azufre (SO_2), dióxido de nitrógeno (NO_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), compuestos orgánicos volátiles (COV's), plomo (Pb) y ozono (O_3) así como las partículas de suspensión o humos negros. En ciudades grandes y sobrepobladas se pueden encontrar concentraciones altas de estos contaminantes, las cuales pueden propiciar problemas severos de salud en la población, especialmente en el sistema respiratorio y cardiovascular y es que tan solo de 1990 a 2015 las emisiones de CO_2 han aumentado de 22 Gigatoneladas a 36 Gigatoneladas [2]. Lo que muestra un crecimiento drástico y desproporcionado, que si no se toma en cuenta desde ahora y se realizan acciones al respecto puede provocar grandes cambios en los ecosistemas y con esto en los seres vivos que los habitan.

Reducir la carga de producción en la industria no es una opción factible por la importante demanda de productos y necesidades de transporte presentes en la vida cotidiana. Sin embargo, se puede minimizar el impacto generado por estas actividades mediante un post-tratamiento de los residuos en los procesos de combustión. Es bien sabido que las emisiones de CO y CO_2 liberadas al ambiente provienen de fuentes fijas o fuentes móviles. En el caso de las primeras, la industria cementera es la que genera la mayor aportación de gases contaminantes al ambiente; mientras que por las fuentes móviles el proceso de combustión de gasolina y diésel en los automóviles presenta la aportación más significativa [2].

Para comprender como se producen las emisiones de gases contaminantes por fuentes móviles se ilustra el proceso de combustión de los motores usando diésel como combustible

durante la combustión, la principal diferencia entre estos combustibles es que el diésel se mide utilizando el índice de cetano y en la gasolina el octanaje, estos índices nos indican la capacidad para efectuar una combustión uniforme y mejorar el rendimiento en los motores. La principal composición de estos combustibles es el gasóleo un derivado del petróleo que está compuesto aproximadamente de 75% de hidrocarburos saturados principalmente parafinas y 25% de hidrocarburos aromáticos.

La reacción de combustión dentro del motor que utiliza diésel puede representarse como:



Sin embargo, esta reacción no se lleva a cabo de esta manera y una serie de subproductos no deseados son emitidos los cuales generan problemas dentro del funcionamiento del motor y conducen a riesgos mayores para la salud.

1.1.2. Emisiones contaminantes por motores con diésel

La reacción de combustión con diésel, puede presentar problemas debido a una falta de oxidante, debido a que la mezcla en el motor no sea estequiométrica al momento de la combustión, produciendo además: monóxido de carbono (CO), óxidos nítricos (NOx), óxidos de azufre (SOx's) y partículas de hollín [4]. De los productos mencionados, los gases son de gran relevancia por sus efectos nocivos a la salud y daños al medio ambiente, una descripción más detallada de los componentes emitidos se puede observar en la Figura 1.

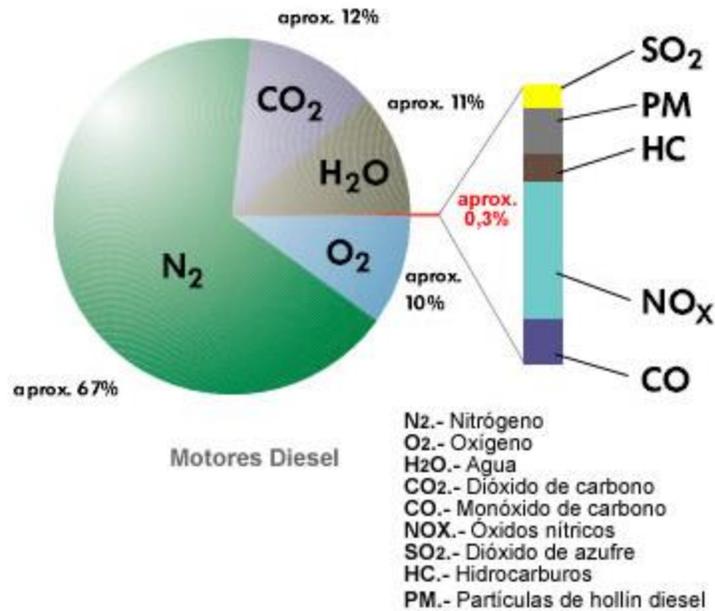


Figura 1 Composición porcentual de los gases en la salida de un motor de diésel.
<http://www.aficionadosalamecanica.net/emision-gases-escape.htm>

- Monóxido de carbono (CO).

El monóxido de carbono es un gas incoloro, inodoro y muy inflamable que consta de un carbono unido a un oxígeno por un enlace covalente. Este compuesto puede atravesar con facilidad los alveolos pulmonares y por sus características fisicoquímicas y tóxicas a concentraciones y tiempos altos de exposición puede provocar daños neurológicos irreversibles e incluso la muerte. Además de ser desprendido por la combustión incompleta de los combustibles fósiles en los automóviles, también puede emitirse de la combustión en estufas, calefacciones y calentadores de agua que se encuentren en lugares cerrados con poca ventilación. La toxicidad del CO radica principalmente por su afinidad por la hemoglobina la cual es 230 veces mayor a la que tiene el oxígeno, esto quiere decir que con una presión parcial en sangre 230 veces inferior a la del oxígeno, el CO consigue los mismos porcentajes de saturación en la hemoglobina que este [5].

- Dióxido de carbono (CO₂)

En el caso del CO₂ es un gas incoloro, inodoro e inflamable, constituido por una molécula lineal de un carbono unido a dos oxígenos por dobles enlaces, este se puede emitir de manera natural por procesos fotosintéticos, erupciones volcánicas y quema de biomasa o por generación antropogénica, en donde la principal fuente de emisión es el sector energético. Es de los principales gases de efecto invernadero por la absorción de la radiación infrarroja lo que le permite calentarse y con esto calentar la atmósfera, más específicamente la tropósfera que es la parte más cercana a la tierra y por ende la más caliente teniendo como consecuencia principal cambios de temperatura en la superficie del planeta [6].

- Hollín

Además de los ya mencionados gases formados por la combustión incompleta de los combustibles existe la formación de un material particulado que consiste principalmente de carbón elemental con especies orgánicas volátiles absorbidas. Su proceso de formación comienza con la pirólisis, nucleación y posterior crecimiento, simultáneamente se da el fenómeno de oxidación parcial del mismo, para finalmente llevarse a cabo la absorción y condensación del hollín que no fue oxidado. La exposición prolongada al hollín eleva significativamente el riesgo de muerte por cáncer de pulmón y enfermedades cardíacas [6,7].

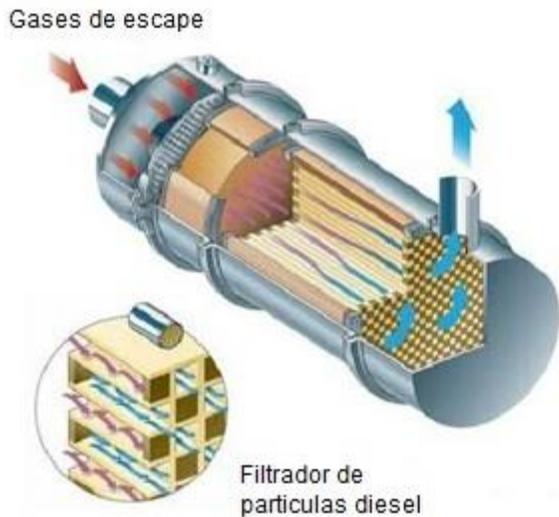


Figura 2 Filtrador de partículas diésel (FPD) [8]

Además de los riesgos en la salud que puede provocar el hollín, también presenta problemas en la industria automotriz especialmente en los motores que usan diésel como combustible ya que emiten material particulado (hollín). Se han desarrollado algunos filtros para evitar que este se adhiera y acumule provocando una contrapresión en el motor que se puede ver reflejada en una disminución de la eficiencia, el Filtrador de partículas diésel (FPD) está hecho generalmente de materiales cerámicos como cordierita o carburo de silicio. El FPD (Figura 3) consiste en cientos de canales paralelos

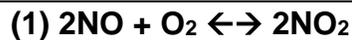
cuadrados, con los extremos opuestos conectados por donde el gas del escape entra, pasando por las paredes porosas de los canales de salida del filtro. Este camino provoca que el material particulado sea retenido en los poros del filtro, aquí se acumula hasta que se alcanza la densidad de empaque máxima en el filtro, entonces el hollín comienza a formar una capa en las paredes "cake". Es necesario regenerar el filtro cada periodo de tiempo oxidando esta cantidad de hollín para tener un buen desempeño en el motor, sin embargo, la temperatura de los gases en la salida del motor no alcanza la temperatura necesaria para oxidar el hollín acumulado (500°C); por lo que es común elevar la temperatura del filtro para producir la oxidación. Las desventajas de este proceso es que en muchas ocasiones el FPD sufre daños debido a las altas temperaturas para oxidar el hollín acumulado en el filtro además de que se produce una gran cantidad de CO en esta oxidación de hollín, el cual, como ya se ha mencionado es una gas altamente contaminante y reactivo, además de los gastos energéticos que esto implica. Otra alternativa es el uso de los catalizadores para regenerar el filtro, estos se pueden agregar al combustible como el llamado *Fuel borne catalyst*; el cual consiste en mezclar aditivos en el combustible para producir un hollín dopado de catalizador durante la combustión. Este método tiene como desventaja principal la adición de aditivos continua en el combustible, además de que puede provocar la acumulación de óxidos metálicos dentro del FPD. Estos problemas pueden ser evitados si se integra el catalizador previamente en el FPD, esta opción ha sido ampliamente estudiada sin embargo aún no se ha obtenido la combustión completa de hollín a

temperaturas suficientemente bajas y condiciones similares a las de los gases en el escape para su uso a una escala mayor [8,9].

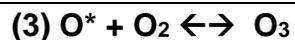
- Mezcla de NOx's

Los óxidos de nitrógeno son de especial importancia en la química ambiental debido a su carácter reactivo y su posible descomposición por medio de la luz solar, el cual puede generar ozono, un gas altamente contaminante que puede provocar la formación de otras especies potencialmente tóxicas, también los óxidos de nitrógeno pueden provocar lluvia ácida [10].

La principal fuente de óxidos de nitrógeno en el aire son los procesos de combustión, principalmente como monóxido de nitrógeno (NO). Éste puede ser oxidado a dióxido de nitrógeno, según la reacción:



El NO₂ puede sufrir también un proceso de reconversión a NO como resultado de la fotólisis en la que se puede generar ozono (O₃) por medio de las siguientes reacciones:



Las concentraciones necesarias de dióxido de nitrógeno para la producción de ozono están entre 0,02 ppb y 0,03 ppb de NO₂, también es posible que se regenere el NO₂ debido a una reacción del NO de la reacción (2) con un radical peróxido, también los óxidos de nitrógeno pueden reaccionar con radicales HO_x para producir ácido nítrico (HNO₃) y ácido nitroso (HNO₂) [11].

1.1.3. Formación de hollín

El proceso de formación de partículas de hollín en el escape de un motor que opera con diésel se puede describir en 5 pasos, los cuales ocurren de manera simultánea en la cámara de combustión estas son la pirólisis, nucleación y crecimiento, posteriormente la oxidación y finalmente la absorción [12].

- **Pirólisis**

Sin importar el tipo de flama o combustible siempre hay una pirólisis oxidativa del combustible, en este proceso hay un cambio estructural del diésel que sucede a altas temperaturas en este proceso ocurre una degradación de cadenas largas de hidrocarburo en acetileno, además de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA) que son moléculas compuestas por múltiples anillos de benceno, estas moléculas son los principales precursores de hollín.

- **Nucleación**

En este proceso se forman las primeras partículas de hollín a partir de los precursores. El mecanismo no se conoce aun totalmente, pero los principales estudios apuntan a que existe una colisión entre los HPA formando núcleos a temperaturas entre los 1300 K y 1600 K. Estos núcleos se componen de partículas carbonosas estructuradas en redes cristalinas, aunque se forma una gran cantidad de núcleos estos no tienen una aportación importante en la masa total de hollín, es hasta que se realiza el proceso de crecimiento cuando la masa de hollín aumenta drásticamente.

- **Crecimiento**

Este proceso se produce por la coagulación, el crecimiento superficial de las partículas y la aglomeración. En la coagulación dos partículas pequeñas colisionan y se funden en una sola, perdiendo su forma, durante este proceso el número de partículas disminuye, pero la masa de las nuevas es mayor. En el crecimiento superficial el número de partículas permanece constante

y la masa aumentará por el depósito de hidrocarburos y poliacetilenos en la superficie, durante este proceso se genera la mayor parte de la masa de hollín y las moléculas crecen de 1-2 nm hasta 10-30 nm. Una vez terminados estos procesos, se lleva a cabo el proceso de aglomeración por el cual se forman especies ramificadas por la colisión de especies primarias, las cuales forman aglomerados que impiden el proceso de oxidación debido a la reducción de la superficie de contacto con el oxígeno.

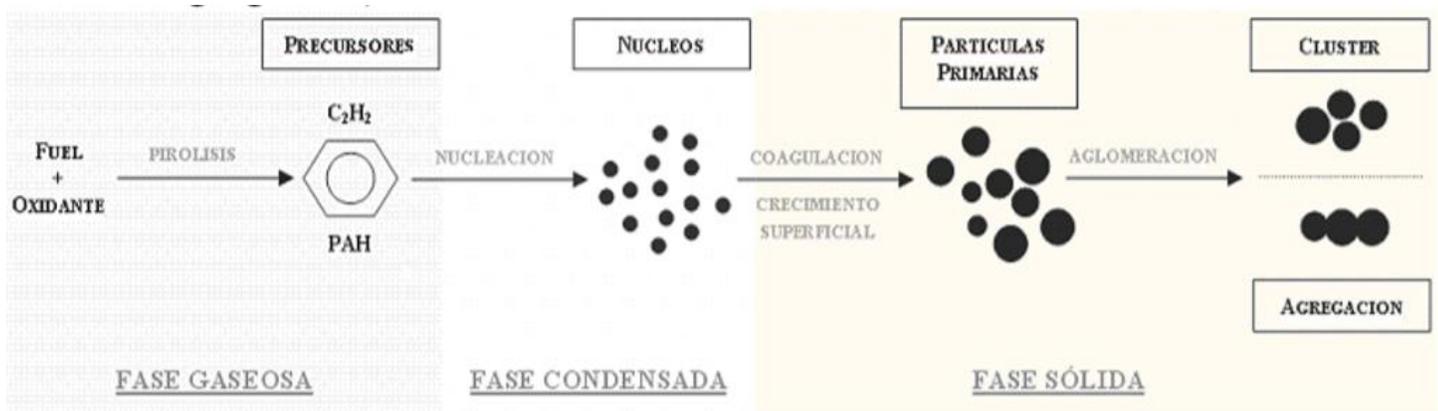
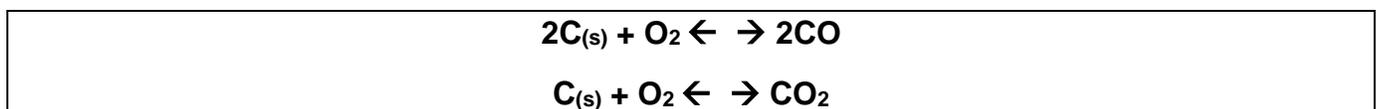


Figura 1 Imagen del Proceso de formación de hollín [12].

▪ Oxidación

Durante este proceso se transforma el carbono o hidrocarburos en especies gaseosas como CO, CO₂ y H₂O, sucede en la superficie de hollín y es simultánea a la formación, aunque durante la pirólisis en menor escala; por lo tanto, la generación total de partículas de hollín depende del balance entre la oxidación y la formación de núcleos de hollín. Se ha reportado que las principales especies que oxidan el hollín durante este proceso son moléculas de O₂ además de CO₂, H₂O, NO y NO₂.

Reacción no catalítica del hollín por especie de oxígeno:



- **Absorción**

Este es el último paso para la formación de las partículas de hollín; durante este proceso se llegan a absorber gases generados por la combustión de diésel, como: compuestos de azufre, cenizas, hidrocarburos no quemados o parcialmente quemados y el hollín que no se oxidó en la etapa anterior, todas estas especies se agrupan a la salida a la atmósfera.

1.1.3.1 Formación de CO

La oxidación de CO es muy importante debido a su alto nivel de toxicidad, sus emisiones implican mayores riesgos para la salud. Su formación proviene principalmente de la oxidación de CH₄ en la descomposición anaerobia de la materia orgánica y las emisiones provenientes de los océanos por material biológico y algas marinas que desorben gradualmente el CO. En cuanto a las emisiones generadas por actividades humanas, la principal corresponde a la combustión incompleta durante los procesos que involucran diésel y gasolinas previamente mencionadas, este gas también se puede producir por la combustión de C_(s) en presencia de oxígeno a temperatura elevada por medio de la reacción:



1.1.4. Regulación de las emisiones contaminantes en la Ciudad de México

Debido a los daños ambientales y de salud que implican los contaminantes que se emiten por la combustión de diésel en los motores previamente descritos los gobiernos de cada país emiten normas, las cuales tienen como objetivo el regular la cantidad de emisiones contaminantes en cada ciudad. En la Ciudad de México, la SEMARNAT ha emitido las siguientes normas para la emisión de contaminantes debido a fuentes fijas (industria principalmente) y fuentes móviles (medios de transporte que usan combustibles fósiles).

➤ Fuentes Fijas

Tabla 1 Normas Oficiales Mexicanas para emisión de gases contaminantes por fuentes fija

Norma	Descripción
NOM-043-ECOL-1993	Que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas.
NOM-085-ECOL-1994	Que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxidos de azufre y óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión.

➤ Fuentes Móviles

Tabla 2 Normas Oficiales Mexicanas para emisión de gases contaminantes por fuentes móviles.

Norma	Descripción
NOM-042-ECOL-1999	Que establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas suspendidas provenientes del escape de vehículos automotores nuevos en planta, así como de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diésel de los mismos, con peso bruto vehicular que no exceda los 3,856 kilogramos.
NOM-050-ECOL-1993	Que establece los niveles máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gas licuado de petróleo, gas natural u otros combustibles alternos como combustible.
NOM-076-ECOL-1995	Que establece los niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno provenientes del escape, así como de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible, que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y otros combustibles alternos y que se utilizaran para la propulsión de vehículos automotores, con peso bruto vehicular mayor de 3,857 kilogramos nuevos en planta.

Tabla 3 Niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas NOM-043-ECOL-1999

Flujo de gases m ³ /min	Zonas críticas mg/m ³	Resto del país mg/m ³
5	1536	2304
10	1148	1722
20	858	1287
30	724	1086
40	641	962
50	584	876
60	541	811
80	479	719
100	437	655
200	326	489
500	222	333
800	182	273
1000	166	249
3000	105	157
5000	84	127
8000	69	104
10000	63	95
20000	47	71
30000	40	60
50000	32	48

Tabla 4 Niveles máximos permisibles de emisión que utilizan diésel NOM-042-ECOL-1999

Tipo de vehículo	Año-modelo	HCT g/Km	HCNM (1) g/Km	CO g/Km	NOx g/Km	PS g/prueba
VP	1999-2000	0.25		2.11	0.62	0.07
	2001		0.156	2.11	0.62	0.07
CL1 y VU	1999-2000	0.63		8.75	1.44	0.07
	2001		0.156	2.11	0.62	0.07
CL2 y VU	1999-2000	0.63		8.75	1.44	0.07
	2001		0.20	2.74	0.62	0.07
CL3 y VU	1999-2000	0.63		8.75	1.44	0.07
	2001		0.20	2.74	0.62	0.07
CL4 y VU	1999-2000	0.63		8.75	1.44	0.10
	2001		0.24	3.11	0.62	0.10

Tabla 5 Niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono y oxígeno y niveles máximos y mínimos de dilución NOM-050-ECOL-1993.

Año Modelo del vehículo	Hidrocarburos	Monóxido de Carbono	Oxígeno	Dilución	
				Máximo	Mín Máx
				(HC) ppm	(CO) % Vol
1979 y anteriores	700	6.0	6.0	7.0	18.0
1980 - 1986	500	4.0	6.0	7.0	18.0
1987 - 1993	400	3.0	6.0	7.0	18.0
1994 y posteriores	200	2.0	6.0	7.0	18.0

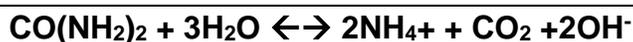
1.2. Catálisis como alternativa para combatir contaminantes

Por lo mencionado anteriormente es importante que dentro de cada proceso industrial que involucre la emisión de gases contaminantes, debido a una combustión ineficiente, se añada un proceso que minimice el impacto de contaminación, esto ya se ha comenzado a desarrollar desde hace tiempo en los llamados convertidores catalíticos que se usan en automóviles, sin embargo, aún hay limitantes dentro de los convertidores y en cada proceso que involucra combustión con combustibles de origen fósil se emiten gases contaminantes y material particulado. La catálisis es el estudio y uso de catalizadores y procesos catalíticos, los catalizadores aceleran la rapidez de reacción de un reactivo sin afectar el equilibrio. Los catalizadores dentro de su estructura poseen sitios activos donde se lleva a cabo un mecanismo de reacción diferente entre los reactivos, los cuales generan especies intermediarias que a su vez pueden reaccionar con otro reactivo para formar un producto deseado; por lo regular este mecanismo cuenta con una energía de activación menor a la que se presenta en ausencia del catalizador [13].

Dentro de las soluciones que se han planteado para resolver el problema de la contaminación por combustiones ineficientes se ha hecho uso de la nanotecnología, la cual es una rama de la ciencia que estudia los fenómenos a una escala nanométrica y la cual ha tenido un gran desarrollo para diferentes usos como la purificación de agua, las celdas de combustible, almacenamiento de energía, producción de bio-diésel y catálisis con fines ambientales. Esto debido a que a medida que el tamaño de un sistema decrece este experimenta cambios en sus propiedades, entre los que resaltan efectos mecánicos y efectos cuánticos al igual que propiedades físicas como mecánicas, ópticas y eléctricas debido a los efectos de superficie [13].

El oro durante muchos años fue considerado un metal con pobre o casi nula actividad catalítica en la catálisis heterogénea, sin embargo, durante los años noventa esta visión cambió drásticamente cuando Haruta reportó un aumento considerable en la actividad catalítica de nanopartículas de oro con un tamaño menor a 5 nm soportadas en ciertos óxidos [14], para la oxidación de CO. Estos experimentos fueron realizados en la reacción de oxidación del monóxido de carbono a dióxido de carbono a temperaturas menores a la del ambiente, el

método por el cual se depositaron las nanopartículas de oro fue el depósito-precipitación con NaOH, con el cual por medio de un aumento gradual del pH en la solución se precipitan partículas de oro en el soporte y se garantiza que se encuentren en un tamaño de 5 nm. Sin embargo, este método de preparación presentaba el inconveniente de que no todo el oro que se agregaba a la solución se depositaba en el óxido metálico, esto generaba una pérdida del metal activo y un límite en la carga de la fase activa del catalizador. Fue hasta trabajos posteriores realizados por Zanella y col. que desarrollaron una nueva técnica que permitía el depósito total del metal sobre el soporte y una carga mayor en el catalizador [15], el método de depósito-precipitación con urea, consiste en una adición gradual y homogénea de iones OH⁻ a la solución por medio de su reacción de degradación a 80 °C.



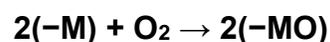
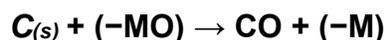
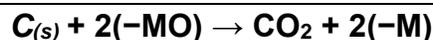
El uso de la urea como base precipitante, por medio de la reacción anterior provoca el aumento gradual del pH en la solución, lo que permite obtener partículas de hasta 2 nm y un depósito total del metal contenido en la solución. Se ha caracterizado este material y se ha demostrado que luego del depósito por la técnica de DPU el oro se encuentra en un estado de Au^{III} formando un complejo y después de haber sido sometido a un tratamiento térmico o activación, el oro se encuentra como Au⁰ [15,16]. Cabe mencionar que el método de DPU se llevó a cabo sobre TiO₂ como soporte, posteriormente la actividad de estos catalizadores ha sido evaluada durante la reacción de monóxido de carbono a dióxido de carbono, con un tratamiento térmico previo con diferentes gases y a diferentes temperaturas cuyos parámetros fueron optimizados y registrados por Zanella y col. [18], obteniéndose un porcentaje de conversión de 95% a una temperatura de 30°C [19,16].

1.2.1. Oxidación catalítica de hollín y CO

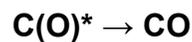
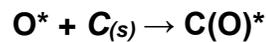
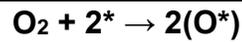
- **Hollín**

La temperatura promedio a la que las partículas de hollín se oxidan sin la presencia de una especie catalítica es de aproximadamente 560°C, debido a que los gases de combustión de diésel salen a una temperatura de 400°C aproximadamente, la acumulación progresiva de hollín en los filtros de los motores hace necesaria una regeneración de los filtros cada cierto tiempo. Se han hecho estudios para obtener catalizadores que promuevan la oxidación de hollín a temperaturas menores a los 400°C y que cuenten con estabilidad por periodos largos de tiempo. Entre los catalizadores principales que han surgido se encuentran los metales nobles soportados en óxidos de metales de transición y óxidos de metales alcalinos, sin embargo, debido a los precios altos de metales, como el Pt, que ha presentado buen desempeño en la combustión de hollín se ha optado por usar los óxidos de metales de transición dentro de los cuales se encuentran CuO-, CeO₂-, MnO_x- entre otros [20]. En el trabajo de tesis desarrollado anteriormente en el grupo de Catálisis y Procesos de Superficie del ICAT por Alexis Hellmer Suárez con el nombre “Síntesis de catalizadores de nanopartículas metálicas depositadas en titanía para la combustión de hollín a bajas temperaturas” se demuestra que los catalizadores de CuO soportados en TiO₂ presentan una buena actividad en la combustión de hollín, el mecanismo propuesto durante la reacción es el que presentan los óxidos de metales de transición en el que el efecto de oxidación de hollín puede producirse por dos diferentes mecanismos.

El primero es un mecanismo redox por el cual los átomos de carbono vecinos a la superficie del catalizador reaccionan con los átomos de oxígeno de las moléculas de CuO, generando la reducción del óxido el cual es posteriormente regenerado por el oxígeno molecular.



El segundo mecanismo consiste en un intercambio de oxígeno, este mecanismo es propio de ciertos metales que pueden descomponer compuestos moleculares como el O₂ en especies mucho más activas como O⁻ las cuales migran a la superficie y reaccionan con el carbono para producir CO y CO₂.



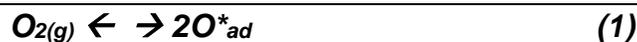
* =Sitios activos del metal.

En el caso de la oxidación de hollín con metales preciosos, los catalizadores con Pt presentan una de las mejores actividades catalíticas para la oxidación del hollín.

Reacciones catalíticas entre el hollín y la mezcla de NOx's.

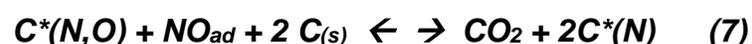
La presencia de óxidos de nitrógeno también tiene un papel importante en la oxidación de hollín ya que estas especies son altamente reactivas en presencia de O₂ y pueden reaccionar con la superficie de carbono por los mecanismos que se describen líneas abajo. Cabe destacar que la oxidación de hollín por óxidos de nitrógeno tiene un efecto positivo pues se produce la reducción de NOx's en N₂, a este proceso se le conoce como eliminación simultánea y fue estudiado por Yoshida en 1989 [21]. Varios estudios han abordado las reacciones que ocurren entre los diferentes reactivos que se encuentran a la salida de los motores de diésel, las 3 principales reacciones que se llevan a cabo son hollín-O₂, hollín-NO y hollín-O₂-NO [22]. Los mecanismos propuestos son los siguientes:

Reacción C_(s) + O₂



Durante esta reacción el primer paso es la adsorción del oxígeno disociado sobre la superficie del catalizador, el oxígeno adsorbido ataca al sitio de carbón C_s para formar el intermediario $C^*(O)$ este intermediario puede reaccionar con un oxígeno adsorbido O^*_{ad} o con O_2 para formar CO_2 .

Reacción $C_{(s)} + NO$.

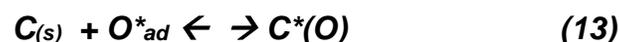
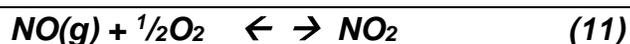


Otras posibles reacciones.



Durante la reacción de hollín con NO propuesta por Shangguan [22], el NO se adsorbe en la superficie del catalizador, para posteriormente atacar al carbono de la superficie y formar una especie compleja $C^*[N,O]$ la cual puede reaccionar con más NO_{ad} y carbono superficial para formar CO_2 , y un complejo de la forma $C^*[N]$, este intermediario posteriormente reacciona con NO_{ad} y forma N_2 , existen otras reacciones que pueden llevarse a cabo (9) y (10) donde los intermediarios podrían reaccionar con el NO gaseoso para formar el CO_2 y el N_2 .

Reacción $C_{(s)} + NO + O_2$. (Eliminación Simultánea)



Durante esta reacción se forma NO_2 el cual se disocia después sobre la superficie del catalizador (12) generando especies de oxígeno adsorbidas las cuales generan el intermediario responsable de la reducción de NO en fase gaseosa, también estas especies adsorbidas pueden atacar a las especies del hollín superficial para generar CO y CO_2 .

Los mecanismos de reacción previamente descritos son de vital importancia, pues estas reacciones se llevan a cabo durante las experimentaciones realizadas, al poner en contacto el hollín, el catalizador, la mezcla de aire y la mezcla de NO_x 's.

▪ Monóxido de carbono

La oxidación catalítica de CO ha sido ampliamente estudiada por Zanella y col. se han obtenido resultados positivos con el uso de metales preciosos como el Pt y especialmente los sistemas bimetálicos con especies de Au , Ir , Cu y Ag soportados en TiO_2 , los que presentan una gran actividad en la oxidación de CO , inclusive a temperaturas ambiente se alcanzan conversiones muy altas de prácticamente 100%, el mecanismo propuesto para esta reacción involucra al soporte (TiO_2) el cual es un óxido metálico de transición que puede reducirse, este puede proporcionar especies de oxígeno activo, lo que mejora la oxidación de CO . El mecanismo propuesto más aceptado plantea la adsorción de las especies de oxígeno en el soporte en forma molecular O_2^- , las cuales tienen una gran movilidad en la superficie del soporte, en seguida estas especies de oxígeno se disocian en la interfase de las nanopartículas (NP) de oro y el soporte [23], posteriormente se lleva a cabo un mecanismo de reacción "spillover" donde el oxígeno atómico disociado sobre las partículas de oro reacciona con el CO en la interfase entre las nanopartículas y el soporte para liberar CO_2 [24].

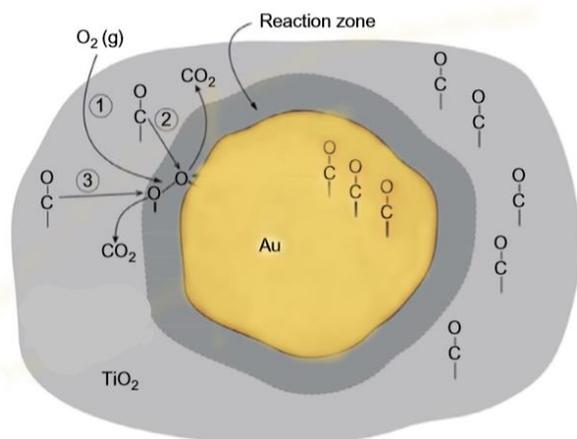


Figura 2 Nanopartículas de Au soportadas en TiO_2 [33]

1.3. Potasio como promotor en la combustión catalítica de hollín

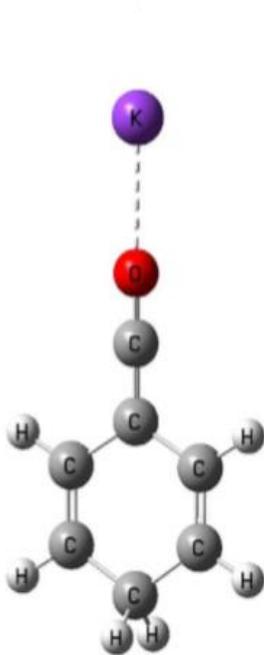


Figura 3 Geometría de la molécula queteno con K^+ [21].

Se han realizado trabajos donde se investiga al potasio como un posible promotor en la combustión de hollín cuando se encuentra impregnado en soportes como MgO , ZrO_2 y CeO_2 , estos experimentos describen un aumento en la actividad catalítica para oxidar el hollín, sin embargo, el mecanismo de reacción aún no ha podido ser explicado totalmente [24,25].

Algunos autores han descrito el mecanismo de reacción durante la oxidación de hollín con soportes como MgO , ZrO_2 y CeO_2 impregnados con potasio utilizando K_2CO_3 como precursor, en estos trabajos se describe mecanismo de transferencia de oxígeno activado y transferencia de electrones, en el que

independientemente del soporte utilizado existe la presencia de un intermediario común, el cual por medio del oxígeno activado favorece la combustión de hollín a CO_2 . Este compuesto corresponde a una molécula compleja de queteno que de manera optimizada se puede observar en la Figura 6. El K activo se encuentra en un estado de K^+ sin importar si está en la forma K_2CO_3 o KO_x , además, otros han propuesto que el potasio en su forma K^+ actúa como un sitio activo y no como un promotor ya que independientemente del soporte el desempeño es similar [27].

El mecanismo de reacción propuesto y más aceptado es el de transferencia de oxígeno activado, en el cual la especie de K^+ atrae el oxígeno de la fase gaseosa y se obtienen especies de oxígeno activado que forman KO_x , posteriormente este oxígeno activado es transferido a sitios libres de carbono donde se forma el intermediario keteno este se oxida para formar el producto final CO_2 .

Además del mecanismo de transferencia de oxígeno se puede integrar un mecanismo de transferencia de electrón, esto por la interacción del hollín con los iones K^+ en los catalizadores soportados con potasio.

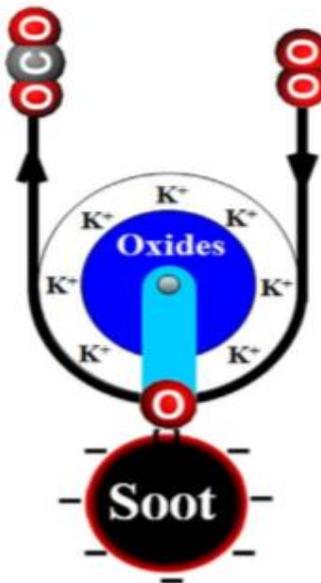


Figura 4 Mecanismo de reacción por transferencia de oxígeno en la combustión de hollín [21].

Como se ha mencionado el potasio presenta una gran mejora en la combustión del hollín en algunos soportes estudiados, sin embargo no se ha estudiado en presencia de material altamente activo también como son las nanopartículas de CuO y Au , utilizando como soporte TiO_2 , estos elementos de manera individual presentan ventajas y actividades altas en la oxidación de hollín o combustión de CO , por lo que ahora el presente trabajo identificara las proporciones, así como los métodos de preparación de catalizadores más eficientes para el cumplimiento de los objetivos del trabajo.

Hipótesis

La adición de especies de potasio a catalizadores basados en nanopartículas metálicas de Au y CuO soportados en TiO₂ promoverá un mejor desempeño catalítico en la oxidación de hollín y de CO. La optimización de parámetros como la carga de potasio y el método de impregnación permitirán generar catalizadores más activos en las reacciones de oxidación que se estudian en este trabajo, lo que en un futuro podría permitir su uso para promover una mejor combustión en equipos que usen diésel como combustible.

Objetivo General:

- ❖ Sintetizar catalizadores basados en nanopartículas metálicas de oro y óxido de cobre dopados con potasio, soportados en óxido de titanio para la oxidación de hollín a temperaturas inferiores a su temperatura normal de oxidación, con una selectividad total hacia CO₂.

Objetivos particulares del trabajo

- ❖ Sintetizar catalizadores basados en nanopartículas de Au y CuO soportadas en TiO₂.
- ❖ Dopar los catalizadores con K por medio del método de impregnación incipiente.
- ❖ Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores en la oxidación de hollín.
- ❖ Definir el mejor catalizador con base a los criterios de T₅₀, selectividad y oxidación de CO.
- ❖ Optimizar la carga de K en el catalizador más prometedor.
- ❖ Caracterizar el material catalítico en las diferentes etapas del proceso: síntesis, activación y después de la reacción con hollín.
- ❖ Evaluar la desactivación del catalizador en la reacción de oxidación de hollín por medio de ciclos de uso.

Capítulo II-Desarrollo experimental

Capítulo II-Desarrollo experimental	32
2.1. Síntesis de nanopartículas de Au y CuO soportadas en TiO ₂	33
2.2. Impregnación de K a catalizadores.....	35
2.3. Activación térmica.....	37
2.4. Evaluación catalítica	38
2.5. Tipo de contacto (hollín)	40
2.6. Métodos de caracterización	41
2.6.1. Análisis por espectroscopia de emisión de energía EDS	41
2.6.2. Reducción a temperatura programada (TPR).....	42
2.6.3. Espectroscopia IR en modo DRIFTS y ATR	42
2.7. Ciclos de uso	44

2.1. Síntesis de nanopartículas de Au y CuO soportadas en TiO₂.

En la Tabla 6 se hace un resumen de los objetivos principales de las técnicas utilizadas para depositar las especies activas, cabe destacar que para depositar el oro, solo se utilizó la técnica de DPU pues esta permite el depósito de nanopartículas de oro con un tamaño inferior de 4nm, en el caso del catalizador con partículas de óxido de cobre se utilizó la técnica de DPU e impregnación secuencial y finalmente para añadir el potasio a catalizadores y soporte se utilizaron las técnicas de impregnación incipiente e impregnación secuencial.

Tabla 6 Resumen de técnicas de depósito de metales y potasio.

Técnica de depósito de metales y potasio en el catalizador	Objetivo de la técnica
Deposito-Precipitación por Urea	Con esta técnica se busca garantizar un tamaño de partícula inferior a 4 nm, un depósito mayor al 90% de la carga teórica en los catalizadores y una buena dispersión de tamaño en las partículas depositadas sobre el soporte. Esta técnica se utiliza con el oro y óxido de cobre.
Impregnación Incipiente	Con esta técnica se busca un depósito mayor al 90% de la carga teórica en los catalizadores y una buena dispersión de tamaño en las partículas depositadas sobre el soporte. Esta técnica se utiliza para agregar las especies de potasio en el catalizador y/o soporte.
Impregnación Secuencial	Con esta técnica se busca obtener un tamaño de partícula inferior a 4 nm, un depósito de al menos 90% de la carga teórica en los catalizadores y una mejor dispersión de tamaño en las partículas depositadas sobre el soporte.

Para llevar a cabo la síntesis de los catalizadores se emplearon los siguientes reactivos.

Precursores del metal:

- Ácido cloroáurico trihidratado [$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] PM:393.83 g/mol

-Nitrato cúprico [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$] PM:232.59 g/mol

-Óxido de titanio degussa P-25 [TiO_2] PM:79.86 g/mol, área superficial: $45\text{m}^2\text{g}^{-1}$ con una pureza reportada de 99.5% y una composición de 70% anatasa y 30% rutilo.

-Urea [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] PM:60.06 g/mol.

Depósito del metal por medio de la técnica de Depósito Precipitación con Urea (DPU).



Figura 5 Reactor batch aislado de la luz.

Para depositar los las especies precursoras de las fases activas en la superficie del soporte, se utilizó la técnica de Deposito-Precipitación con Urea (DPU). 24 horas antes de la síntesis se seca el soporte (TiO_2) a 100°C , esto para reducir la posibilidad de tener algún contaminante adsorbido en la superficie del soporte. Con base a la carga de metal deseada, la cantidad total de catalizador que queremos preparar y las concentraciones reportadas de los precursores metálicos de oro y cobre en la literatura para el depósito de dichos metales, se obtiene la cantidad necesaria de cada reactivo. En el caso del método de DPU con cobre y oro la concentración del precursor metálicos es [$4.2 \times 10^{-3}\text{M}$], con esta concentración y el porcentaje en carga del metal obtenemos el volumen necesario de la

solución. Posteriormente con este volumen obtenemos la cantidad de urea que debemos ocupar para la síntesis, usando la relación 1:100 (Anexo A). La síntesis del catalizador se lleva a cabo en un reactor tipo batch enchaquetado y previamente forrado con papel aluminio para aislarlo de la luz solar (Figura 8), esto debido a que los precursores son especies de oro III los cuales son fotosensibles en soluciones acuosas y pueden producir coloides de oro en su estado

metálico. El sistema se lleva a una temperatura de 80 °C, la cual se logra con un recirculador de agua y se mantiene constante al igual que la agitación durante toda la síntesis. Inicialmente se disuelve el precursor metálico con la cantidad necesaria de agua y se agrega al reactor, posteriormente se hace lo mismo con la urea y finalmente se agrega el soporte con cuidado para evitar que se deposite en las paredes del reactor, se tapa y se mantiene en agitación durante 4 horas en el caso del cobre y 16 horas para el oro [15]. Concluido este tiempo se realizan una serie de 4 lavados con el propósito de eliminar los residuos producto de la descomposición de la urea y de los precursores metálicos, los cuales pueden llegar a envenenar el catalizador. Los lavados constan de retirar la suspensión del reactor y depositarla en recipientes para llevarse a una centrifuga; una vez sedimentado el catalizador en los recipientes se remueve la fase acuosa, en seguida con la relación de 100 ml de agua destilada por cada gramo de catalizador sintetizado se resuspende el material catalítico, se coloca en el reactor y se agita por 10 minutos en el reactor aun forrado. Este procedimiento se repite 4 veces para finalmente colocar el material catalítico en una estufa donde se seca a vacío durante 2 horas a 80°C, el material deberá ser guardado al final en un desecador a temperatura ambiente y en ausencia de luz [18].

2.2. Impregnación de K a catalizadores.

Como precursor de potasio se utilizó:

-Hidróxido de potasio [KOH] PM:56.11 g/mol.

Para impregnar el potasio sobre el soporte o catalizador se utilizaron dos técnicas de impregnación, incipiente y secuencial, una impregnación consiste en el contacto del sólido suspendido en una solución que contiene la especie que queremos depositar sobre la superficie deseada. Durante este proceso se llevan a cabo diferentes fenómenos, como la adsorción selectiva de algunas especies por la fuerza de coulomb, fuerzas de van der Waals o enlaces de

hidrógeno, intercambio iónico entre la superficie cargada y el electrolito y la parcial disolución de la superficie del sólido [28].

Existen varios tipos de impregnación, pero en el presente trabajo se utilizaron, la impregnación incipiente y la impregnación sucesiva o secuencial, la primera es una buena opción cuando la interacción entre las especies y el soporte es débil, en este método de manera empírica se determina el volumen mínimo para mojar la superficie donde queremos depositar las especies. La impregnación sucesiva consta de la adición de dos componentes activos secuencialmente depositados en la superficie, manteniendo la mezcla en agitación constante y a una temperatura suficientemente alta para evaporar paulatinamente los compuestos volátiles y así obtener el precipitado en el fondo del contenedor [28].

Impregnación Incipiente.

Para llevar a cabo la impregnación incipiente de las especies de potasio, primero se realizaron pruebas para encontrar el volumen mínimo de mojado en el soporte, esto se realizó tomando 1 g de TiO_2 y con una micropipeta se fue añadiendo agua destilada de manera controlada hasta obtener la superficie del soporte totalmente húmeda, esto para evitar pérdidas del metal al momento de impregnarlo. Una vez encontrado el volumen mínimo necesario, con la carga de potasio deseada sobre el catalizador y la cantidad de catalizador que queremos obtener se realizan los cálculos para obtener la cantidad de KOH que debemos ocupar (Anexo A). En seguida disolvemos la cantidad de KOH en el volumen de agua mínimo encontrado anteriormente y con una nueva pipeta vertimos la solución sobre el catalizador hasta consumir toda la solución. Finalmente se colocó el catalizador en una estufa a 80°C y a vacío durante 2 horas, después se recuperó el material, se trituro con un mortero y se colocó en el desecador aislado de la luz.

Impregnación Secuencial

Para la impregnación secuencial se depositaron tanto el cobre como el potasio de manera consecutiva en un sistema de temperatura regulada y en agitación constante hasta conseguir una evaporación parcial del agua en exceso.

Para este método se requiere un sistema en baño maría estabilizado a 80°C, con la cantidad de catalizador deseado, la carga del metal, se obtuvo la cantidad de precursor de potasio (KOH) y la cantidad de precursor de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) necesaria, estos se disolvieron en un volumen de 25ml de agua destilada. Primero se agregó al sistema la solución con el precursor de potasio e inmediatamente se fue añadiendo el soporte de manera paulatina para evitar que se depositara en las paredes del vaso de precipitados, al final se añade el precursor de cobre de manera lenta, esto para evitar que el potasio pueda precipitar de manera violenta. Se dejó el sistema en agitación y a 80°C durante 1 hora aproximadamente, tiempo en el cual se evaporó la mayor cantidad de agua. Finalmente se colocó el catalizador en el horno a 80°C y a vacío durante 2 horas para posteriormente guardarse en el desecador aislado de la luz.

2.3. Activación térmica.

Al concluir con los procesos de síntesis tenemos a los catalizadores en su forma fresca, es decir, aún no cuentan con propiedades catalíticas importantes; debido a que a pesar de tener el metal presente en el catalizador este debe llevarse a un proceso en el cual su estado de oxidación cambie, y obtenga un tamaño adecuado, entre otras propiedades [14]. Esto se logra sometiendo el catalizador fresco a un tratamiento térmico, el cual consta de pasar una corriente de aire extra seco a través del catalizador al mismo tiempo que, con ayuda de un sistema térmico, se calienta con una rampa de temperatura; esto para oxidar o reducir el metal



Figura 6 Reactor tubular de cuarzo acoplado a sistema térmico.

presente en el catalizador. Las condiciones de las activaciones, así como el gas para obtener un tamaño del metal óptimo en el catalizador y una actividad alta ya han sido previamente reportadas en la literatura para el catalizador de oro [18] y el de cobre [19].

El equipo para realizar la activación consta de un reactor tubular de cuarzo, acoplado a un sistema térmico *in-situ research* RIG-150 con el propósito de controlar la temperatura a lo largo de la activación (Figura 9).

El gas que se utilizó aire extra seco, el flujo volumétrico de aire que circula por el reactor tiene esta en una relación de 1 ml/min de aire seco por cada mg de catalizador depositado en la cama del reactor esto por las condiciones óptimas en la literatura [18].

La rampa de temperatura programada es de 2°C/min hasta llegar a 300°C, posteriormente la temperatura permanece en 300°C durante dos horas y finalmente se deja enfriar, en el mismo flujo, hasta llegar a temperatura ambiente.

2.4. Evaluación catalítica

Al finalizar el tratamiento térmico sobre el catalizador, el metal se encuentra en su estado metálico en el caso del catalizador de oro o en óxido de óxido cobre dependiendo del catalizador activado. Este catalizador cuenta con actividad catalítica para la combustión de hollín y oxidación de CO, para poder cuantificar el desempeño de los catalizadores es necesario llevarlo a una evaluación catalítica. Esta consta en poner en contacto el catalizador con el reactivo a estudiar (hollín o CO), monitoreando el cambio en la concentración de las especies durante la reacción a diferentes temperaturas mediante un cromatógrafo y un equipo de detección de NO y NO₂, posteriormente se relaciona con la conversión y eficiencia del catalizador evaluado, al mismo tiempo se registra la temperatura.

Para la evaluación catalítica de hollín se utilizó el siguiente material como compuesto modelo del hollín, con las siguientes características proporcionadas por el proveedor:

-Hollín Printex U Superficie específica BET: 92 m²g⁻¹ Tamaño de partícula: 25 nm

Combustión de Hollín

Las pruebas de actividad catalítica con hollín se llevan a cabo en un reactor de cuarzo con plato poroso acoplado a un sistema térmico *in-situ* research RIG-150 acoplado a la salida a un cromatógrafo (Figura 10) (Agilent Technologies 6890N) y un sistema de detección de NO_x (Thermo Scientific, Model 42i-HL); en el cromatógrafo se mide la producción de CO y CO₂ a través de un metanizador y un detector FID. El hollín se mezcla con el catalizador en una relación de 5:1, se hace pasar una corriente de 50 ml/min de aire y 50 ml/min de NO_x's y se aumenta la temperatura a una razón de 2°C/min, desde temperatura ambiente hasta 600°C.



Figura 7 Cromatógrafo Agilent Technologies 6890N.

El procedimiento para la evaluación catalítica empieza tomando 10 mg de hollín y 50 mg del catalizador, es importante hacer énfasis en el tipo de contacto en que se encontrará el catalizador con el hollín; se utilizó el contacto suave (*loose*) y el contacto íntimo (*tight*) de los cuales se profundizará en la sección siguiente. Una vez teniendo la mezcla del hollín con el catalizador, se coloca en el reactor y se hace pasar la mezcla de gases de reacción con la rampa de temperatura previamente programada.

Oxidación de CO

Las pruebas para medir la actividad catalítica del catalizador en la reacción de oxidación de CO, se llevan a cabo en un reactor de cuarzo con plato poroso acoplado a un sistema térmico *in-situ research* RIG-150 y un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 6890N) para obtener la concentración de CO y CO₂ a través de un metanizador y un detector FID. Se utiliza un flujo de 60 ml/min de N₂ (Carrier), 20 ml/min de CO con una composición [5 % de CO en N₂] y 20 cc/min de O₂ ; la prueba se lleva a cabo desde -9°C hasta 300°C, con una rampa de calentamiento de 2°C/min.

Reacción con NOx's

Para determinar la actividad que presentan los catalizadores en presencia de la mezcla de NOx's se utilizó un equipo *in-situ research* RIG-150 compuesto por un reactor de cuarzo con plato poroso donde se añade lana de cuarzo para formar una cama sobre el plato poroso y evite el depósito de material catalítico en los poros del plato. El material se activa según los parámetros descritos previamente, para posteriormente hacer pasar una corriente de 50 ml/min de aire extra seco y 50 ml/min de la mezcla de NOx's. Se programa una rampa de temperatura de 2°C/min hasta 600 y se registran los conteos de NO y NO₂ en ppm por medio del equipo especializado en la detección de NOx's (Thermo Scientific, Model 42i-HL).

2.5. Tipo de contacto (hollín)

El contacto que existe entre el catalizador y el hollín tiene un papel importante, la principal diferencia que se ha observado es una disminución en la temperatura de combustión del hollín media (T_{50}) al usar un contacto íntimo o *tight*. Esto puede deberse a que las partículas de hollín se encuentran más cerca y produce un mejor contacto entre los sitios activos del catalizador y las especies de hollín, lo que produce una menor resistencia difusiva la cual favorece la conversión de C_(s) a CO y CO₂.

Podemos clasificar los tipos de contacto en 2 tipos, el contacto débil o *loose contact* y el contacto fuerte o *tight contact* los cuales se llevan a cabo de la siguiente manera.

Loose contact. Para este método de contacto se mezcla el hollín y el catalizador por aproximadamente 10 minutos con una espátula en un vaso de precipitados, hasta observar una fase homogénea, es importante recalcar que este tipo de contacto es el más parecido al que se experimentara en condiciones reales de aplicación.

Tight contact. En este método de contacto se lleva a cabo un macerado con ayuda de un mortero por 5 minutos aproximadamente, durante este proceso se pueden formar láminas debido a la presión que se ejerce sobre la mezcla, estas se deben romper para obtener un polvo homogéneo.

2.6. Métodos de caracterización

2.6.1. Análisis por espectroscopia de emisión de energía EDS

Esta técnica se utilizó para encontrar los elementos presentes en el catalizador así como su composición en porcentaje peso. La técnica consiste en la interacción de un haz de electrones sobre una muestra la cual genera emisiones de rayos X, los cuales son detectados por un microscopio JEOL JEM-2010 el cual convierte estas emisiones de rayos X en un espectro de energía, cada elemento tiene una emisión característica de rayos X. Este análisis es utilizado especialmente para encontrar la composición química y análisis elementales en áreas muy pequeñas ($1\mu\text{m}$).

El EDS mide las emisiones de rayos X contra su energía, cuando un rayo X incide en el detector crea un impulso de carga proporcional, este se convierte en un pulso voltaje mediante un preamplificador sensible a la carga, esta señal se envía a un analizador que ordena los pulsos

por voltaje y posteriormente se envía a una computadora para visualizar el espectro de energía de los rayos X donde se evalúa para conocer el análisis elemental de la muestra

2.6.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica tiene como objetivos principales encontrar las condiciones en la que se lleva a cabo la reducción de CuO y observar las interacciones con el soporte; caracterizar sistemas complejos como los bimetálicos o dopados para determinar presencia de aleaciones o promotores. Esta técnica consiste en someter al catalizador fresco u oxidado a un incremento de temperatura programado al mismo tiempo que un gas reductor, normalmente una mezcla diluida de hidrógeno pasa a través de este. La reducción es monitoreada midiendo la concentración de la mezcla después de su paso por el catalizador; el cambio de la concentración de H₂ con respecto al inicial (un decremento en la concentración) es monitoreado por un detector de conductividad térmica TCD en un equipo *in-situ research* RIG-150 [29].

2.6.3. Espectroscopia IR en modo DRIFTS y ATR

Esta técnica fue utilizada para encontrar las especies químicas presentes en el catalizador en sus diferentes etapas (fresco, después de la activación y durante la reacción con hollín), el fundamento de esta técnica de caracterización consiste en la vibración de los enlaces entre las moléculas debido a la absorción de radiación dentro del espectro infrarrojo (12800 - 10 cm⁻¹); el cual se puede dividir en tres regiones denominadas infrarrojo lejano FIR (400 - 10 cm⁻¹), infrarrojo cercano NIR (12800 - 4000 cm⁻¹) e infrarrojo medio MIR (4000 - 400 cm⁻¹). Siendo esta última región la que presenta las aplicaciones que se llevan a cabo. Con esta técnica se puede realizar un análisis cualitativo para identificar las especies superficiales presentes en el catalizador.

Las ventajas de usar esta técnica es que una gran cantidad de moléculas presentan absorbancias en el infrarrojo medio MIR, la gran cantidad de información que nos puede proporcionar la posición e intensidad del espectro como la especie presente y la concentración,

además de la relativa facilidad y velocidad para analizar pequeñas cantidades de la muestra, el equipo que se utilizó para estas pruebas fue un espectrofotómetro de IR Nicolet Nexus 670FT-IR.

Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier FTIR

Este es un tipo especial de espectrómetro IR el cual presenta una mayor relación señal a ruido, lo que aumenta la sensibilidad y reduce considerablemente el ruido, lo que permite observar espectros más pequeños y con mejor resolución, además de la posibilidad de llevar a cabo una gran cantidad de scans en poco tiempo para tener un espectro de mayor calidad, otra ventaja es la precisión del número de onda [30].

Espectroscopia IR Modo DRIFTS

Cuando se utiliza la espectroscopia FTIR para recolectar espectros de reflectancia difusa se utiliza la técnica llamada DRIFTS, en esta técnica el haz de luz IR es reflejado en la superficie de la muestra. La reflectancia difusa es el resultado neto de diferentes fenómenos como reflexión, refracción, difracción, dispersión, absorbanza y transmitancia, normalmente se utiliza esta técnica en polvos, utilizando un mortero se trata de obtener el menor tamaño de partícula para evitar la dispersión de luz, este método es no destructivo por lo que se puede recuperar la muestra, sin embargo, una de sus desventajas es que puede presentar mayor ruido en espectro adquirido, [28] estos ensayos se llevaron a cabo en un espectrofotómetro de IR (Nicolet Nexus 670FT-IR) equipado con una celda Praying Mantis para espectroscopia de reflectancia difusa y una cámara de reacción (Harrick) para altas temperaturas y un flujo de aire seco de 50 ml/min, con muestra pura y 100 scans.

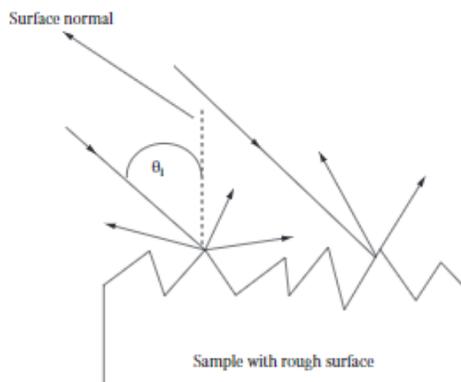


Figura 8 Representación del haz de luz durante la técnica de DRIFTS [30].

Espectroscopia IR Modo ATR (Reflectancia total atenuada).

Esta técnica fue utilizada para identificar las especies presentes en la superficie del catalizador, la técnica está basada en la reflectancia interna, donde un haz de luz infrarrojo viaja a través de un cristal con un índice de reflexión alto el cual debe ser mayor que el de la muestra estudiada, el haz se refleja en el cristal creando una onda evanescente que penetra la muestra, parte de la energía es absorbida y la radiación reflejada va al detector, el equipo utilizado fue un espectrofotómetro de IR (Nicolet Nexus 670FT-IR) equipado con un accesorio de ATR con cristal de diamante esta caracterización se realizó tomando la muestra del catalizador en polvo pura y depositándola en el accesorio de diamante, posteriormente se cierra el dispositivo y se realiza el análisis, la ventaja de esta técnica es que no destruye la muestra que se estudia por lo que se puede recuperar al término de la caracterización.

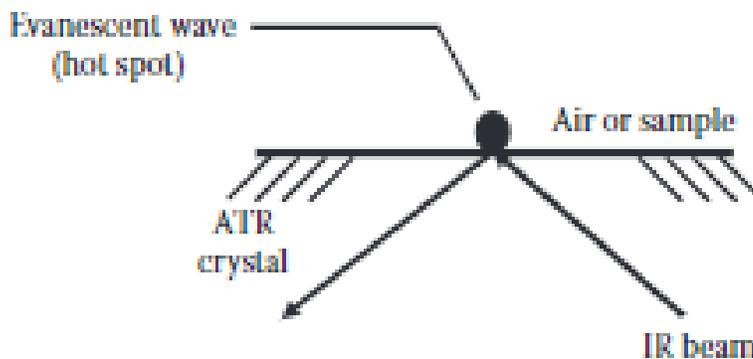


Figura 9 Representación del haz de luz durante la técnica de IR en modo ATR [30].

2.7. Ciclos de uso

Para medir los efectos de desactivación del catalizador se realizaron una serie de cinco ciclos de uso, los cuales consistían en colocar la mezcla de catalizador-hollín en una proporción constante de 5:1, pasando por esta un flujo de 50 ml/min de aire extra seco y 50 ml/min de una mezcla de NOx's; simultáneamente se programa una rampa de 2°C/min y se lleva hasta 500°C.

Se recupera el catalizador del reactor inclinando este y provocando la caída del material catalítico en un recipiente, posteriormente se pesa en la báscula y se añade la cantidad de hollín adecuada para cumplir la relación 5:1, este procedimiento se repite 5 veces y se registra si existe un cambio en el valor de la T_{50} .

Capítulo III- Resultados y discusión de la caracterización de los catalizadores.

3.1. Resumen de catalizadores sintetizados.	47
3.2. Análisis por espectroscopia de emisión de energía (EDS).....	47
3.3. Reducción a temperatura programada (TPR).....	49
3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	51
3.4. Espectroscopia IR reflectancia total atenuada (ATR)	53

3.1. Resumen de catalizadores sintetizados.

Antes de comenzar con análisis de la caracterización de los catalizadores se hace una breve descripción del método de preparación de cada catalizador utilizado (Tabla 7).

Tabla 7 Descripción de catalizadores sintetizados.

Catalizador	Descripción
TiO ₂ -K	El soporte TiO ₂ se impregna con potasio por impregnación incipiente.
Cu/TiO ₂	Se prepara por DPU y las partículas de cobre se encuentran en un estado de oxidación 2 ⁺ en el soporte TiO ₂ formando CuO.
[Cu/TiO ₂]-K	Al catalizador con óxido de cobre se impregna potasio por impregnación incipiente.
Cu/TiO ₂ -K	El soporte es impregnado con potasio y posteriormente se usa en el DPU para producir el catalizador con óxido de cobre.
Cu-TiO ₂ -K	Se añade secuencialmente el cobre y potasio en un sistema en agitación y a temperatura controlada.
[Au/TiO ₂]-K	Primero se sintetizó el catalizador de oro por DPU y posteriormente se impregnó potasio por impregnación incipiente.

3.2. Análisis por espectroscopia de emisión de energía (EDS)

Para este análisis se estudia la composición de los catalizadores en porcentaje peso, los resultados obtenidos por medio del análisis EDS se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8 Análisis elemental EDS para catalizadores con óxido de cobre depositado por DPU y potasio impregnado por impregnación incipiente.

Catalizador	Carga de Cu (%P/P)		Carga de K (%P/P)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
(1) TiO ₂ -K	-	-	8.00	5.19
(2) Cu/TiO ₂	8.00	6.44	-	-
(3) [Cu/TiO ₂]-K	8.00	5.97	8.00	5.72
(4) Cu/TiO ₂ -K	8.00	6.86	8.00	0.01

Como se puede observar en la Tabla 8 el depósito de cobre en el catalizador alcanza altos porcentajes por el método de DPU, aproximadamente entre el 81% y el 86% de la carga teórica. Estos porcentajes corresponden a los catalizadores (2) y (4) respectivamente. También se puede observar que existe una disminución en la carga de cobre para el catalizador (3) esto puede deberse a que posteriormente se impregnó potasio y esto pudo disolver parte del cobre ya depositado. En el caso del potasio se observa que por medio de la impregnación incipiente se alcanza entre el 65% y el 72% de la carga teórica de potasio para los catalizadores (1) y (3) respectivamente, esta diferencia puede ser atribuida a factores como el error humano en la medición del KOH o pérdidas en las paredes del vaso de precipitados durante la impregnación incipiente, mientras que para el catalizador (4) se observa una considerable disminución de potasio en el catalizador, esto debido a que se realizó la impregnación de potasio sobre el soporte (TiO₂) antes de realizar el DPU, lo que provocó que el potasio se desprendiera durante el proceso de DPU para el cobre, debido a sus interacciones débiles con el soporte.

Tabla 9 Análisis elemental EDS para catalizadores con óxido de cobre y potasio impregnados por impregnación consecutiva y catalizador de oro con potasio por impregnación incipiente.

Catalizador	Carga de Cu (%P/P)		Carga de K (%P/P)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
(5) Cu-TiO ₂ -K	8.00	2	8.00	6.16
Catalizador	Carga de Au (%P/P)		Carga de K (%P/P)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
(6) [Au/TiO ₂]-K	3.00	2.41	8.00	3.31

La Tabla 9 que corresponde al análisis elemental del catalizador elaborado por una impregnación consecutiva, nos muestra que la carga de cobre apenas alcanza el 25% de la carga teórica correspondiente, mientras que la del potasio alcanza un 77%, esto probablemente es debido a la afinidad que tiene el soporte y al orden de impregnación de los reactivos, donde primero se añadió la solución de cobre y posteriormente la de potasio, además de esto al utilizar un volumen en exceso de agua es probable que parte del cobre se quedara depositado en las paredes durante la evaporación del agua.

3.3. Reducción a temperatura programada (TPR)

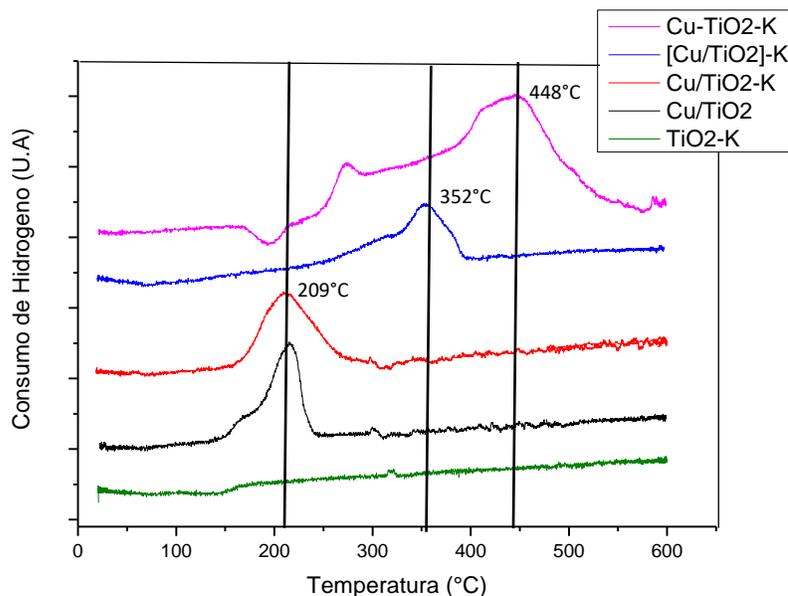


Figura 10 Análisis TPR de catalizadores con óxido de cobre.

En la Figura 13 se muestran los termogramas de reducción correspondientes a los catalizadores con óxido de cobre, se observa que los catalizadores Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-K presentan un pico con máximo en 209°C, el cual corresponde a la reducción de las especies Cu²⁺ de CuO [19] lo cual concuerda con los resultados de los análisis EDS en los que se observa que ambos catalizadores tienen cargas similares de cobre y prácticamente cero de potasio, cabe mencionar que en el catalizador Cu/TiO₂ se observa un hombro y un inicio en la reducción a mayor temperatura 170°C aproximadamente y termina su reducción a 270°C, esto es debido a la diferencia en la cantidad de Cu que se muestra en la Tabla 8, donde el catalizador Cu/TiO₂-K presenta una mayor cantidad de especies de Cu²⁺ que reaccionan con el hidrógeno lo que se refleja en una mayor área en el termograma del catalizador Cu/TiO₂-K, esta diferencia en la carga de cobre es atribuida a la interacción del soporte dopado con potasio el cual ayuda a obtener una cantidad mayor de cobre por la cantidad de OH que pudieron quedar en la superficie del soporte.

Por otro lado, el catalizador con mayor cantidad de potasio ([Cu/TiO₂]-K) presenta un pico con un máximo a una temperatura de 352°C, se atribuye a la menor cantidad de cobre presente en el catalizador (Tabla 8) debido a la impregnación del potasio donde se pudieron perder especies

de cobre y por lo tanto se observa un área menor, se necesitarían más análisis para corroborar esta hipótesis. Para el catalizador Cu-TiO₂-K se observa una serie de picos con máximos en 260°C y 448°C, este catalizador tiene una carga pequeña de cobre (2%P/P) según la literatura se pueden identificar diferentes especies de cobre dependiendo de la cantidad de cobre presente, a bajas cargas de cobre las especies se encuentran más dispersas y pueden presentar mayor interacción con el soporte, lo que se refleja en temperaturas más altas de reducción [31]. También se presenta el termograma del soporte impregnado con K (TiO₂-K), donde no se observa ningún pico de reducción debido a la incursión del K.

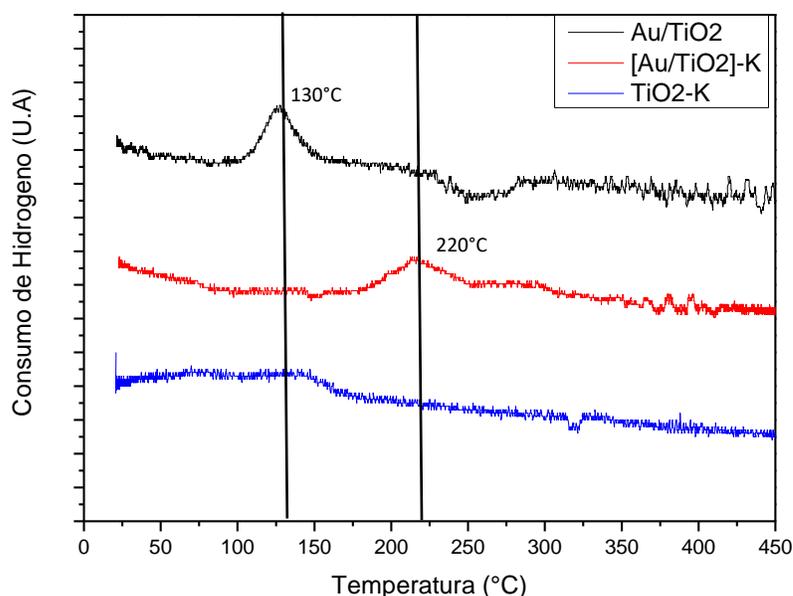


Figura 11 Análisis TPR de catalizadores con oro.

Los perfiles de TPR para los catalizadores de oro con carga de 3% con y sin potasio y su comparación con TiO₂-K, se pueden observar en la Figura 14, en el caso del catalizador sin K (Au/TiO₂) se observa la presencia de un pico con un máximo a una temperatura de 125°C, lo que indica la reducción de las especies de Au³⁺ a Au⁰ [19] la reducción de este catalizador comienza a 100°C y termina a 150°C, que es lo esperado para catalizadores con nanopartículas de Au preparadas por DPU [32]. Para el catalizador con oro que tiene potasio impregnado se observa un pico con máximo a 220°C, su reducción comienza a 190°C y termina a 250°C, el

aumento de la temperatura puede ser indicio de una mayor interacción entre las especies de Au y el soporte dopado con K.

3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La caracterización por medio de TEM es una herramienta útil para estimar la dispersión de partículas en escalas nano así como la distribución del tamaño de partículas metálicas presentes, el microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones (radiación ionizante) dirigido a la muestra, la cual remueve electrones de las capas internas de los átomos, una parte de estos electrones son absorbidos o rebotan y otros lo atraviesan transmitiéndolos a un detector formando una imagen aumentada, debido a esto la muestra debe ser muy delgada para permitir que el haz de electrones la atraviese (>200nm), se puede aplicar a una muestra en polvo sin la necesidad de hacer un pre-tratamiento como en otros materiales, para obtener buenas imágenes es importante considerar la fuente de emisión de los electrones mientras esta sea más fina mejor será la resolución [33].

Tabla 10 Análisis estadístico del conteo de partículas en el catalizador [Au/TiO₂]-K después de una activación con aire a 300°C.

Catalizador.	Diámetro promedio de partícula (nm).	Desviación estándar (nm).
Au/TiO ₂	3.2	0.84
[Au/TiO ₂]-K	6.13	3.66

Por medio del programa Comptage de particule V2 se realizó un conteo y registro del diámetro de alrededor de 1000 partículas (Tabla 10) tomadas por el microscopio electrónico de transmisión, obteniéndose un diámetro promedio de las partículas de oro en el catalizador [Au/TiO₂]-K de 6.13 nm, el cual es mayor comparado con el tamaño esperado de 3 nm registrado en la literatura [17,27] y con una desviación estándar de 3.66 la cual nos muestra una alta dispersión de tamaños de las partículas; debido probablemente a la presencia de compuestos de potasio.

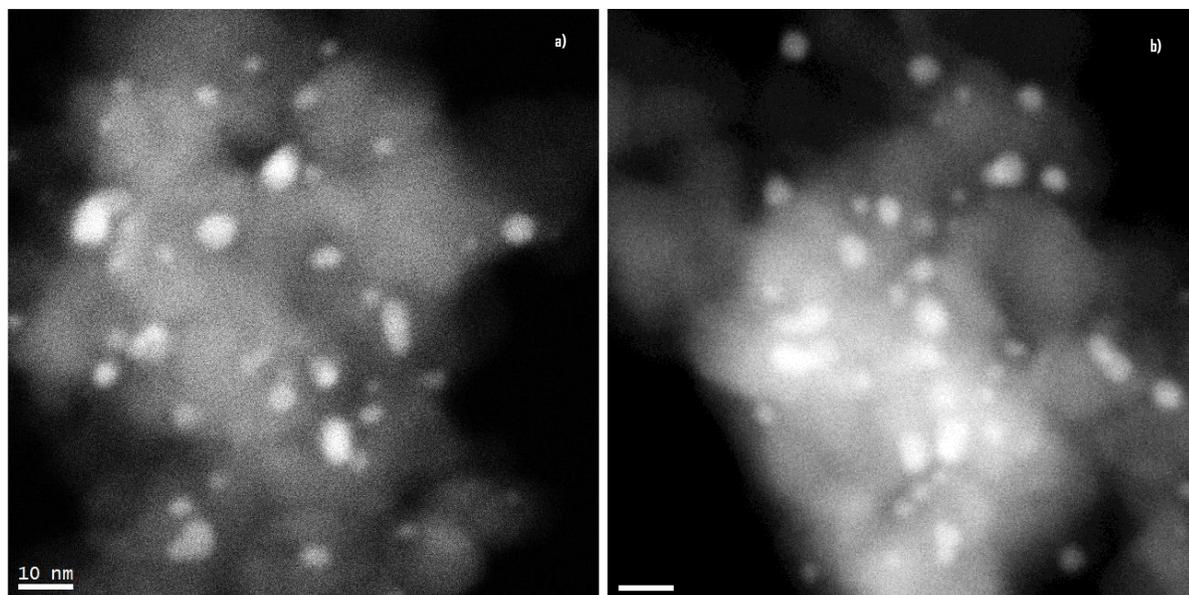


Figura 12 Imágenes tomadas por el microscopio electrónico de transmisión al catalizador $[Au/TiO_2]-K$ después de la activación con aire a $300^\circ C$.

Como se muestra en la Figura 15, se pueden observar las partículas de oro sobre el soporte (TiO_2) con potasio impregnado, reafirmando los datos obtenidos por el EDS. Se observa que estas partículas tienen un tamaño mayor al que se ha reportado en la literatura, el cual oscila en un diámetro promedio de 3 nm por el método de DPU, el aumento en el tamaño de las partículas puede ser debido a interacciones de los iones K^+ después del DPU, también se observa que hay una gran dispersión en el tamaño de las partículas.

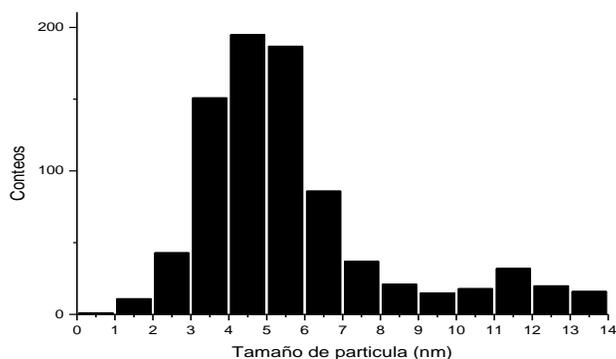


Figura 13 Histograma del tamaño de partícula en el catalizador $[Au/TiO_2]-K$ después del tratamiento térmico con aire a $300^\circ C$.

En la Figura 16 se muestra el histograma donde se observa la dispersión de los tamaños de las partículas presentes en el catalizador donde se observa una tendencia a partículas con un tamaño de 4 a 5 nm el cual es más grande al registrado en la tabla 10 para catalizadores de oro sin potasio impregnado.

3.4. Espectroscopia IR reflectancia total atenuada (ATR)

Además de los análisis de TPR y TEM también se realizaron pruebas espectroscópicas en modo ATR, los espectros IR se muestran en la Figura 17 y el objetivo de esta técnica es comparar los catalizadores de cobre frescos con el precursor de cobre utilizado para identificar si hay aun presencia de nitratos en la superficie del catalizador.

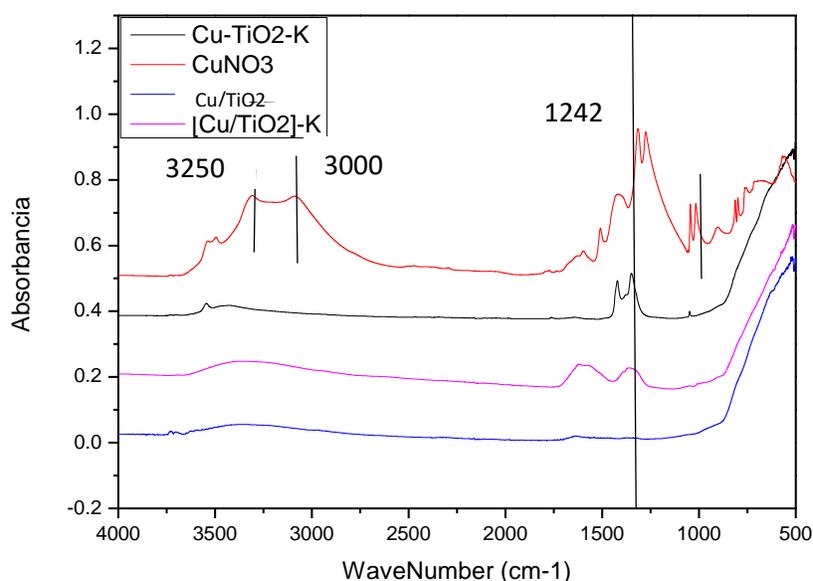


Figura 14 Espectros IR de catalizadores con óxido de cobre frescos a temperatura ambiente.

La Figura 17 muestra los espectros IR de los catalizadores con CuO y K sin activar, es decir, los catalizadores después del secado a 80 °C al vacío. En los espectros se observa una banda ancha entre los 3600 y 3000 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones de la molécula de H₂O, excepto en el caso del precursor donde se observan bandas correspondientes a nitratos los cuales están reportados en la literatura con un número de onda de 2900 aproximadamente [34]. El catalizador de óxido de cobre sin potasio (Cu/TiO₂) no presenta ningún otro espectro

importante. En cambio, para los catalizadores que tienen potasio impregnado ($\text{Cu-TiO}_2\text{-K}$ y $[\text{Cu/TiO}_2]\text{-K}$) se observan bandas que indican la presencia de carbonatos bidentados (1500 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} y 1300 cm^{-1}) [27] esto nos indica que durante la impregnación del potasio existe la formación de carbonatos debido a que el KOH reacciona con el CO_2 , en el caso del precursor de cobre ($(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O})$) además de los grupos carbonato se observa la presencia de otros compuestos nitrato (1242 cm^{-1}) los cuales desaparecen en los 3 catalizadores después del proceso DPU debido a que estos son solubles a diferencia de los carbonatos en un medio neutro o básico.

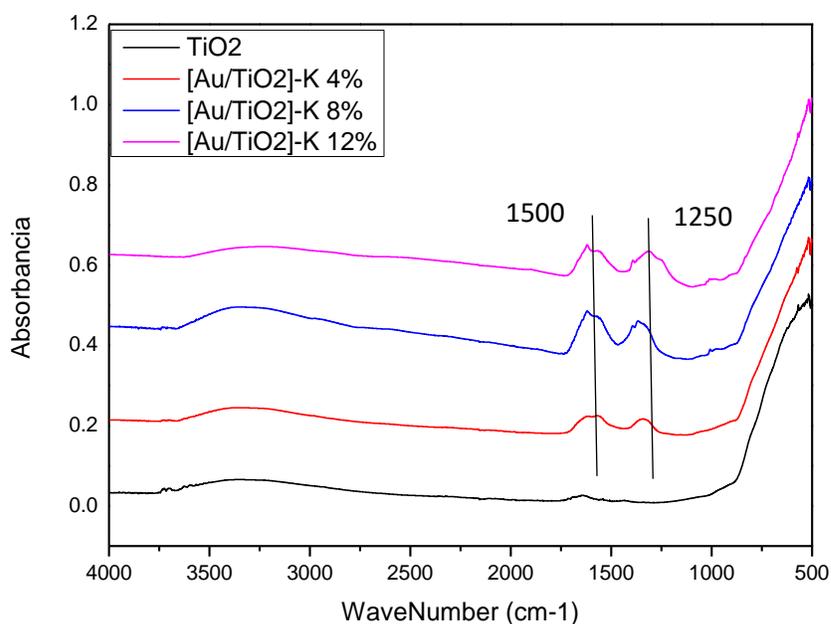


Figura 15 Espectros IR de catalizadores con oro frescos a Temperatura ambiente.

Como se observa en los espectros IR de los catalizadores de oro en la Figura 18, hay presencia de carbonatos en los 3 catalizadores que contienen potasio impregnado debido a la reacción de KOH con CO_2 (1250 cm^{-1} y 1500 cm^{-1}) [27], además se observa un incremento en la intensidad de estas bandas conforme aumenta la carga de potasio en los catalizadores, en los siguientes experimentos se encontrará la relación que existe de estos compuestos con la actividad de cada catalizador así como su interacción con el hollín durante la combustión.

Tras la elaboración de las presentes caracterizaciones se confirma la presencia de los metales añadidos durante la experimentación en el catalizador, así como su porcentaje en peso por medio del análisis espectroscópico de emisión de energía EDS, también se observan las interacciones de los metales con el soporte por medio de la técnica TPR, adicionalmente se encontró el tamaño de partícula promedio y la dispersión de tamaños de las partículas de oro en el soporte por medio de microscopia electrónica de transmisión y finalmente se obtuvo un espectro IR por reflectancia total atenuada ATR de los catalizadores frescos para compararlos post reacción y así identificar posibles compuestos formados durante la reacción.

Capítulo IV- Análisis de resultados de pruebas catalíticas.

4.1. Reacción de oxidación de hollín	57
4.2. Catalizadores con NP de CuO dopados con K.....	61
4.3. Catalizadores con NP de Au dopadas con K	62
4.4. Determinación de carga óptima de K en el catalizador de [Au/TiO ₂]-K	65
4.4.1. Análisis del comportamiento de NOx's en la reacción de hollín	68
4.4.2. Ciclos de uso del catalizador [Au/TiO ₂]-K	69
4.5. DRIFTS de los catalizadores de Au con Potasio	72

4.1. Reacción de oxidación de hollín

Condiciones experimentales durante las pruebas de oxidación de hollín:

Contacto: *Tight Contact* (contacto íntimo).

Cantidad de reactivos: 10mg de hollín.

50mg de Catalizador.

50 ml/min mezcla de NOx's.

50 ml/min aire extra seco.

Activación: Con Aire a 300°C

Parámetros que evaluar durante la oxidación de hollín:

Los principales parámetros que se toman en cuenta son la T_{50} , la cual indica la temperatura a la que se está llevando a cabo el 50% de la combustión del hollín presente, esta debe ser lo más baja posible para poder obtener una combustión a la temperatura a la que salen los gases del escape en los motores de diésel. El segundo parámetro que tiene una importancia es la selectividad, la cual debe estar desplazada hacia CO_2 y no CO , por los riesgos ya mencionados que genera altas concentraciones de este último compuesto especialmente en la salud.

Análisis de oxidación de hollín sin presencia de catalizador:

La oxidación del total del hollín presente sin la presencia del algún catalizador se lleva a cabo a una temperatura aproximada de 625 °C en las condiciones experimentales antes mencionadas.

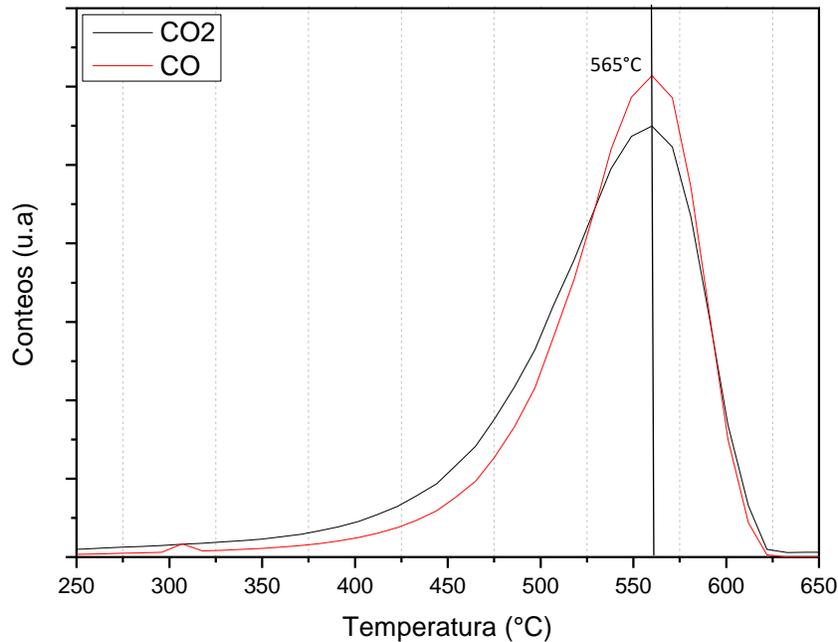


Figura 16 Producción de CO₂ y CO durante la reacción de oxidación de hollín sin presencia de catalizador.

La Figura 19 muestra que el valor de la T₅₀ se encuentra en un intervalo cercano a 565°C también se observa que durante la reacción de combustión del hollín sin catalizador se producen emisiones de CO₂ y CO que son muy similares; la reacción tiene una selectividad hacia el CO₂ de $S_{CO_2} = 52\%$

Análisis del efecto del TiO₂ en la oxidación de hollín.

Una vez estudiada la reacción de hollín sin la presencia de material catalítico, se compara el desempeño de la reacción en presencia del soporte metálico que se utiliza para los catalizadores (TiO₂), para observar el efecto del soporte durante la oxidación de hollín.

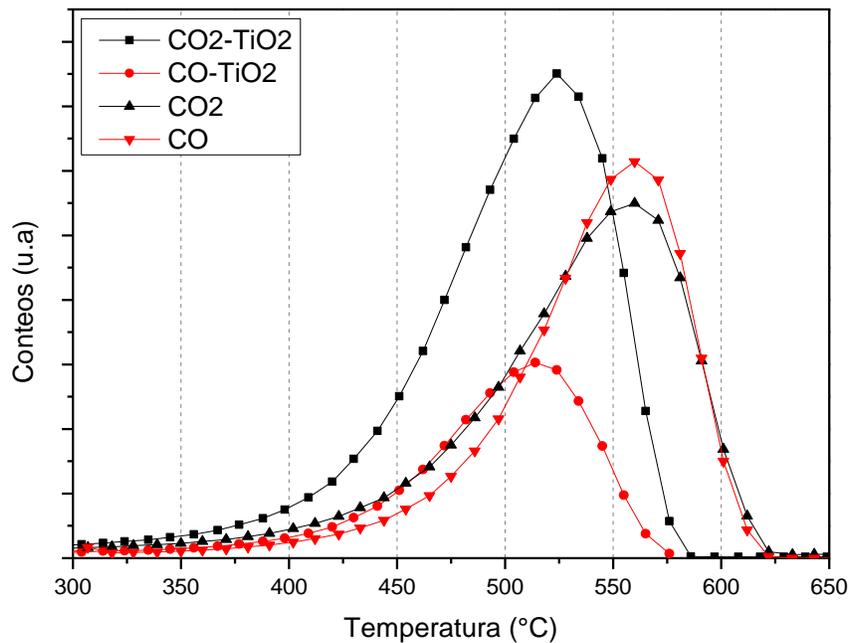


Figura 17 Producción de CO_2 y CO a lo largo de la reacción de oxidación de hollín en presencia del TiO_2 .

La Figura 20 nos muestra la comparación de los conteos de CO_2 y CO durante la oxidación de hollín cuando añadimos el TiO_2 , como se puede observar hay un desplazamiento en el valor de la T_{50} el cual se encuentra en un intervalo cercano a 525°C con la presencia del TiO_2 , aunque este intervalo de combustión disminuye con respecto a la temperatura de combustión normal de hollín, esta temperatura es aún demasiado elevada para los fines de regeneración en motores con diésel, en cuanto a la selectividad podemos observar que sí existe una disminución en la generación de CO con respecto al CO_2 obteniéndose un valor de $S_{\text{CO}_2} = 72\%$

Análisis del soporte TiO_2 dopado con K al 8%.

Un tercer análisis se hace con el TiO_2 dopado con K en un porcentaje de 8% en peso por medio de una impregnación incipiente.

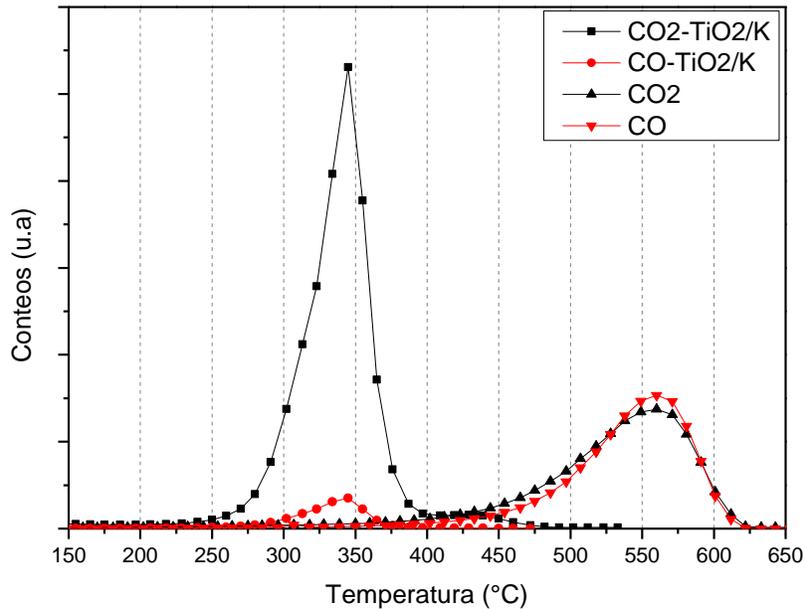


Figura 18 Producción de CO₂ y CO a lo largo de la reacción de oxidación de hollín en presencia del soporte TiO₂ dopado con K al 8% en peso y el soporte sin ningún promotor.

Como se puede observar en la Figura 21 el valor de la T₅₀ ha disminuido considerablemente en comparación con el que se obtiene por la combustión de hollín sin ninguna especie catalítica, encontrándose en un intervalo de 335°C y 345°C, el cual es un buen intervalo para el propósito del catalizador, también en la Figura 21 se puede observar una mejora en cuanto a la selectividad, la cual aumenta a $S_{CO_2} = 93\%$. Esto nos indica que hay una buena respuesta después del depósito de potasio, el cual se encuentra en un 5% en peso según los resultados obtenidos por el análisis EDS; aunque se han producido mejoras significativas en la reducción de la T₅₀, se desea alcanzar un 100% en la selectividad hacia el CO₂ y disminuir hasta donde sea posible el valor de la T₅₀. Para lograr los objetivos mencionados, se comienzan a usar catalizadores con NP como CuO y Au los cuales han mostrado un buen desempeño en la oxidación de hollín y en la reacción de oxidación de CO, respectivamente.

4.2. Catalizadores con NP de CuO dopados con K

Cabe recordar que estos catalizadores fueron preparados para contar con una carga de K teórica 8% en peso y una carga de Cu teórica de 8% en peso.

Tras observar el problema de la baja selectividad hacia CO₂ con los catalizadores de TiO₂ impregnado con K se añade un metal para promover la reacción a valores de T₅₀ más bajos y una reacción 100% selectiva hacia CO₂. Para estudiar el desempeño conjunto de las nanopartículas de CuO y las especies de K se prepararon de diferentes maneras las especies activas.

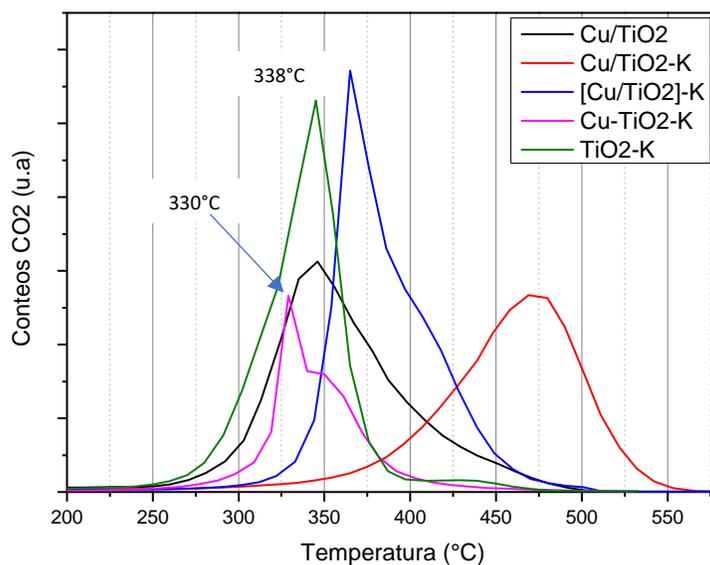


Figura 19 Producción de CO₂ en la reacción de hollín con los diferentes catalizadores de CuO impregnados con K.

La Figura 22 nos muestra el desempeño de 4 catalizadores, el primero (Cu/TiO₂) nos muestra un valor de T₅₀ cercano al intervalo de 340°C y 350°C y muestra una selectividad prácticamente total hacia CO₂ esto debido a la alta carga del metal depositado en el soporte, 6.4% en porcentaje peso según los resultados obtenidos por el análisis EDS.

El segundo catalizador conteniendo CuO y K (Cu/TiO₂-K) presenta un intervalo de T₅₀ que va de 454°C y 464°C, además de una selectividad total hacia CO₂, el cambio en el intervalo de la T₅₀ es atribuido a la pérdida de K durante el proceso de síntesis (DPU), ya que según los resultados del EDS se pierde prácticamente todo el potasio durante el proceso DPU, esto además de la posible generación de complejos de cobre, provocando que no todo el potasio se deposite en el soporte.

El tercer catalizador ([Cu/TiO₂]-K) presenta un intervalo de T₅₀ que oscila entre los 375°C y 385°C con una selectividad de $S_{CO_2} = 95\%$, según el análisis elemental EDS se observa que se deposita la mayor cantidad de los metales en el soporte, sin embargo, las interacciones entre las especies afectan el tamaño de las partículas las cuales no tiene el efecto deseado durante la reacción de oxidación de hollín.

Finalmente, en el cuarto catalizador (Cu-TiO₂-K) el cual fue sintetizado por una impregnación secuencial, presenta el intervalo de T₅₀ más bajo de todos los catalizadores evaluados. Este oscila entre 320°C y 330°C con una selectividad de $S_{\frac{CO}{CO_2}} = 99\%$, la alta selectividad nos indica el depósito de partículas de óxido de cobre el cual según el análisis EDS es de 2% en peso, además del 6% en peso del potasio, como se ha observado las partículas de óxido de cobre tienen un efecto importante en la selectividad mientras que las del potasio disminuyen el valor de la T₅₀.

4.3. Catalizadores con NP de Au dopadas con K

Para esta serie de catalizadores se usó una carga de K teórica de 8% en peso y una carga de Au teórica de 3% en peso.

El método de síntesis de NP de Au soportadas en TiO₂ es importante, porque el tamaño de estas NP tiene una fuerte relación con su actividad y pocos métodos de preparación como el DPU pueden garantizar el tamaño de estas partículas, por lo que para preparar estos catalizadores solo se empleó el método de DPU. Adicionalmente, debido a los resultados

previamente reportados, en los cuales los catalizadores con CuO en donde se agrega el K al soporte antes de comenzar el proceso de DPU, mostraron un mal desempeño, se optó por omitir estos métodos de síntesis para los catalizadores que contienen Au.

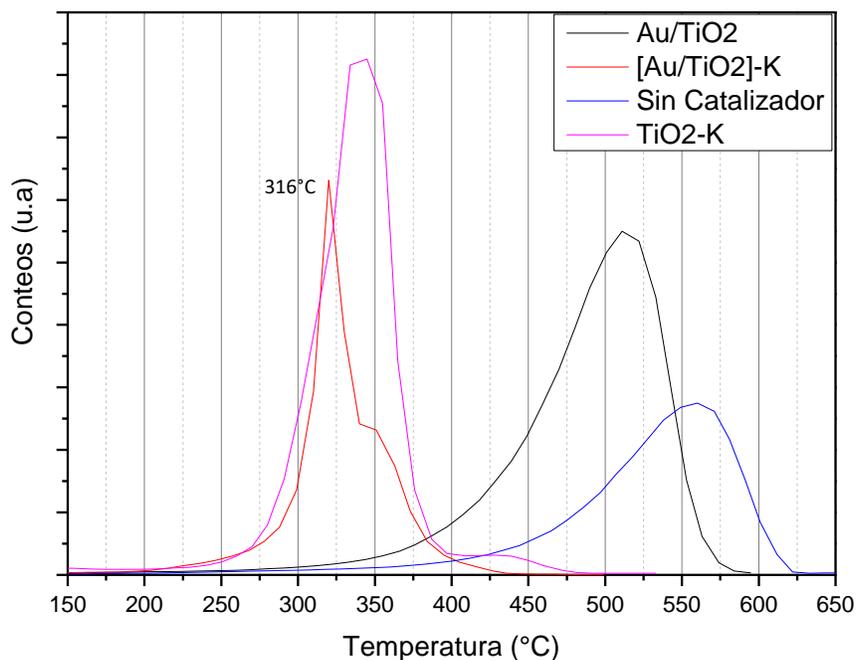


Figura 20 Producción de CO₂ en la reacción de hollín con el catalizador de Au impregnado con K.

La Figura 24 compara el desempeño durante la oxidación de hollín cuando: no hay ningún catalizador, cuando se tiene el catalizador Au/TiO₂, cuando tenemos el catalizador Au/TiO₂ dopado con potasio ([Au/TiO₂]-K) y el soporte impregnado con potasio TiO₂-K. Como ya se había mencionado, la combustión de hollín sin la presencia de catalizador presenta una T₅₀ de 550°C y presenta la formación de CO y CO₂; en la presencia del catalizador Au/TiO₂ se logra disminuir la T₅₀ a un valor de 510°C además de hacer la reacción completamente selectiva hacia CO₂, como se observa en la Figura 24, la adición de potasio al catalizador de Au tiene un efecto importante en la T₅₀ la cual pasa de 510°C a 316°C manteniendo una selectividad total hacia la producción de CO₂ lo que lo convierte en un buen candidato a ser el mejor catalizador para llevar a cabo las reacciones de combustión del hollín.

Una vez evaluado el desempeño de los catalizadores de Au y CuO se pudo obtener el más prometedor con base en su desempeño durante la oxidación de hollín, en la Tabla 11 se presentan los dos catalizadores que presentaron los valores de T_{50} más bajos y la mayor selectividad hacia la producción de CO_2 .

Tabla 11 Catalizadores con mejor desempeño en la oxidación de hollín.

Catalizador	T_{50} (°C)	% Selectividad hacia CO_2
[Au/TiO ₂]-K	316	99.7
Cu-TiO ₂ -K	330	99.1
TiO ₂ -K	338	93.5

De la serie de experimentos anteriores se puede concluir que los catalizadores con los que se obtuvo le menor T_{50} son los catalizadores:

- Cu-TiO₂-K preparado por una impregnación secuencial, y
- [Au/TiO₂]-K, donde primero se realizó el depósito de Au y luego se impregnó con K.

Oxidación de CO.

La oxidación de CO a CO_2 a bajas temperaturas es un parámetro de interés debido a la aplicación que se busca en el catalizador, pues además de hollín en la salida del motor de diésel está presente el CO, el cual también es deseable eliminar, con base en esto se realizó la prueba de oxidación a las condiciones previamente mencionadas. Los resultados que se obtuvieron son presentados en la Figura 25, para esta prueba se seleccionaron los dos mejores catalizadores de oro y óxido de cobre, los cuales habían presentado un valor de T_{50} bajo y una selectividad total hacia la producción de CO_2 . Como se puede observar en la Figura 24, el catalizador [Au/TiO₂]-K presenta una mayor conversión de CO en todo el intervalo de temperatura estudiado, cuando se compara con la conversión de CO obtenida con el catalizador de óxido de cobre (Cu-TiO₂-K); el cual alcanza una conversión de 50% a 300°C, mientras que el catalizador [Au/TiO₂]-K a la misma temperatura tiene una conversión por arriba del 90%, sin

embargo, el catalizador Au/TiO₂ es el que presenta el mejor desempeño pues a temperatura ambiente alcanza una conversión por encima del 90%, esto debido a la ya conocida actividad de las nanopartículas de oro a bajas temperaturas en la oxidación de CO.

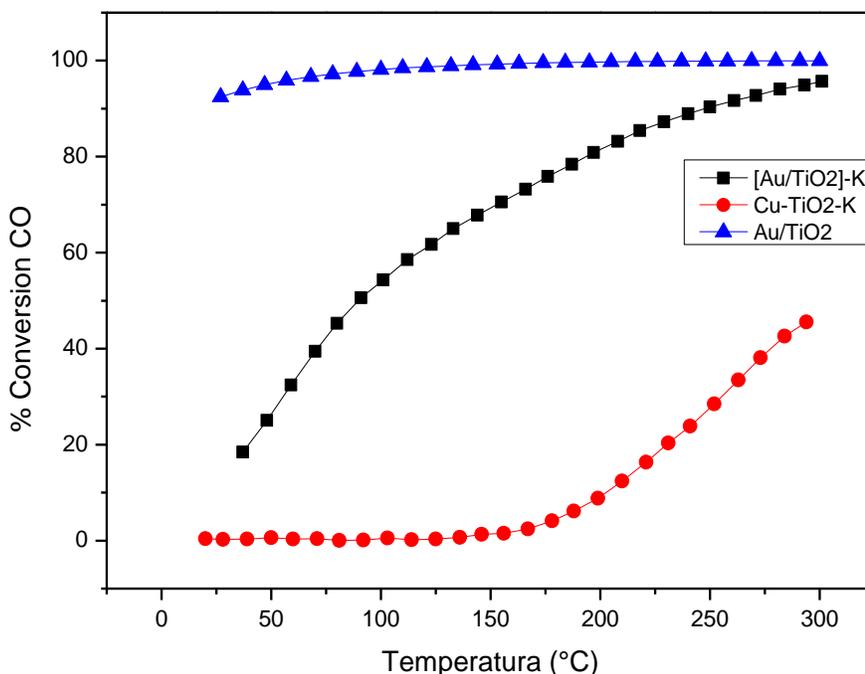


Figura 21 Conversión de CO a bajas temperaturas con catalizador de [Au/TiO₂]-K, Cu-TiO₂-K y Au/TiO₂.

El catalizador [Au/TiO₂]-K presenta los mejores resultados en cuanto a T₅₀ (316 °C), una mayor selectividad en la combustión de hollín y una mejor actividad en la oxidación de CO.

4.4. Determinación de carga óptima de K en el catalizador de [Au/TiO₂]-K

Al concluir las pruebas para determinar el catalizador más prometedor para la oxidación de hollín se concluye que el catalizador con nanopartículas de oro soportadas en TiO₂ por DPU y potasio impregnado por impregnación incipiente obtuvo un mejor desempeño, el siguiente

objetivo es observar la relación que existe entre la cantidad de potasio y el desempeño en la oxidación de hollín, por lo que se realizan una serie de experimentos para optimizar la carga del potasio en el catalizador [Au/TiO₂]-K. La carga del oro no fue modificada debido a que ya se han hecho estudios de la carga óptima en los catalizadores de oro soportados en TiO₂.

Tabla 12 Análisis elemental EDS para catalizadores con oro depositado por DPU y potasio impregnado por impregnación incipiente.

Catalizador	Carga de K (%P/P)		Carga de Au (%P/P)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
(6) [Au/TiO ₂]-K	4.00	2.08	3%	2.35
	8.00	3.31	3%	2.41
	12.00	6.05	3%	2.26

En la Tabla 12 se presentan los resultados del análisis elemental que corresponden a los catalizadores de oro al 3% por DPU con diferentes cargas de potasio por impregnación incipiente, se observa que la carga de oro se mantiene en promedio 77% de la carga teórica, en el caso del potasio se observa que se mantiene un 50% de la carga teórica para cada catalizador aproximadamente exceptuando al catalizador de oro con carga de potasio de 8%.

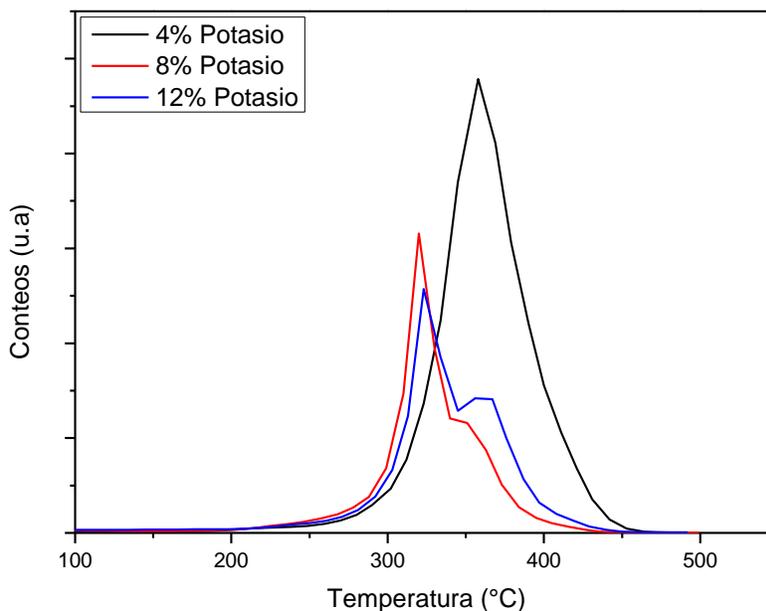


Figura 22 Desempeño de los catalizadores con diferentes cargas de potasio.

La Figura 26 nos presenta el desempeño de los catalizadores de oro cuando se varía la carga de potasio en la combustión del hollín. Cabe recordar que los experimentos anteriores se llevaron a cabo con una carga del 8% de potasio, con la cual se obtuvo una T_{50} de 316°C. Los resultados obtenidos demuestran que en cuanto la carga disminuye a la mitad (4%) el catalizador presenta un aumento en la T_{50} de 40°C, debido quizá a la pérdida de sitios activos donde llevar a cabo la oxidación del hollín. En el caso del aumento de carga de potasio al 12% se observa que el valor del intervalo de la T_{50} se mantiene muy cercano al obtenido por el catalizador al 8%, cabe mencionar que en los 3 casos no hubo producción de CO considerable y se podría afirmar que en los 3 casos la selectividad hacia CO_2 es prácticamente del 100%; por lo que se concluye que la carga óptima de K corresponde a la de 8% en peso.

4.4.1. Análisis del comportamiento de NOx's en la reacción de hollín

Como se mencionó anteriormente la presencia de los NOx's juega un papel importante en la combustión del hollín debido a la reactividad de los óxidos de nitrógeno con los átomos de carbono presentes en la superficie, además de la posible reducción de NO a nitrógeno molecular debido a los sitios activos de las partículas de oro y potasio.

Es importante mencionar que los siguientes experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones que los experimentos previos (combustión del hollín) pero sin la presencia del hollín y solo con el catalizador más prometedor [Au/TiO₂]-K. En la Figura 27a, se presenta el comportamiento de la mezcla de NOx's cuando se utiliza el catalizador de oro al 3% y potasio al 8% teórico, se observa que sin la presencia de hollín el catalizador de Au alrededor de los 300 °C provoca una reacción de oxidación de la especie NO a NO₂ lo que genera una disminución en la concentración de NO registradas y un aumento en la concentración de NO₂. En la Figura 27b ahora también se incluye el comportamiento del catalizador en presencia de los NOx's y del hollín el cual es un experimento a parte que se utiliza para describir mejor el comportamiento y la relación entre las reacción de oxidación de hollín en presencia de NOx's. Se observa que cuando se alcanza el máximo valor de combustión de hollín, durante el intervalo de temperatura de 300-400°C los conteos de NO y NO₂ disminuyen abruptamente lo que podría confirmar la teoría propuesta en la literatura por Yoshida [21] en la que las moléculas de NO reaccionan con el carbono superficial promoviendo la oxidación, la cual se refleja en la disminución de NO, se observa que para ambos casos (con y sin presencia de hollín) los conteos vuelven a estabilizarse después de una temperatura de 450°C, que coincide con el final de la combustión de todo el hollín presente.

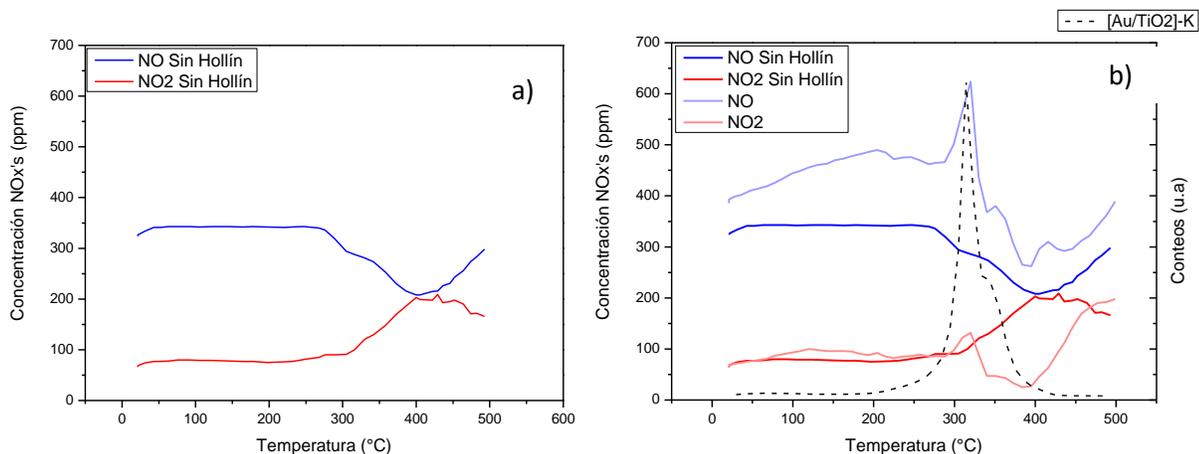


Figura 23 Concentración de NOx's con el catalizador [Au/TiO₂]-K, sin presencia de hollín a) y concentración de NOx's con y sin presencia de hollín además de conteos de CO₂ formado durante la reacción b).

4.4.2. Ciclos de uso del catalizador [Au/TiO₂]-K

Después de identificar el catalizador más prometedor para llevar a cabo la combustión de hollín y encontrar la carga óptima de metal en el catalizador, este fue sometido a una prueba de estabilidad para estudiar su comportamiento durante y después de cada reacción de oxidación de hollín, debido a efectos de sinterización que se han observado en catalizadores de oro en pasadas investigaciones, cuando estos son sometidos a altas temperaturas, se observa una disminución de la actividad de los catalizadores debido al aumento de tamaño en las nanopartículas, este efecto se estudiará por medio de la serie de ciclos y el posterior análisis del catalizador en el microscopio electrónico de transmisión.

Como se puede observar en la Figura 28 el valor de la T₅₀ permanece muy cercano del intervalo durante los diferentes ciclos lo que permite suponer que el efecto de sinterización en el catalizador no representa un efecto considerable en el desempeño del catalizador [Au/TiO₂]-K podemos observar la T₅₀ en el último ciclo comparada con la T₅₀ de combustión de hollín.

Luego de los ciclos de reacción es importante realizar un análisis del catalizador para observar el tamaño de las nanopartículas después de la reacción, debido a que el intervalo de la T_{50} se mantuvo muy estable durante los 5 ciclos se puede suponer que el catalizador debe mantener la mayoría de sus propiedades, para este análisis se usó el microscopio electrónico de transmisión y los resultados se pueden observar en la Figura 29 la cual muestra un análisis de la superficie del catalizador.

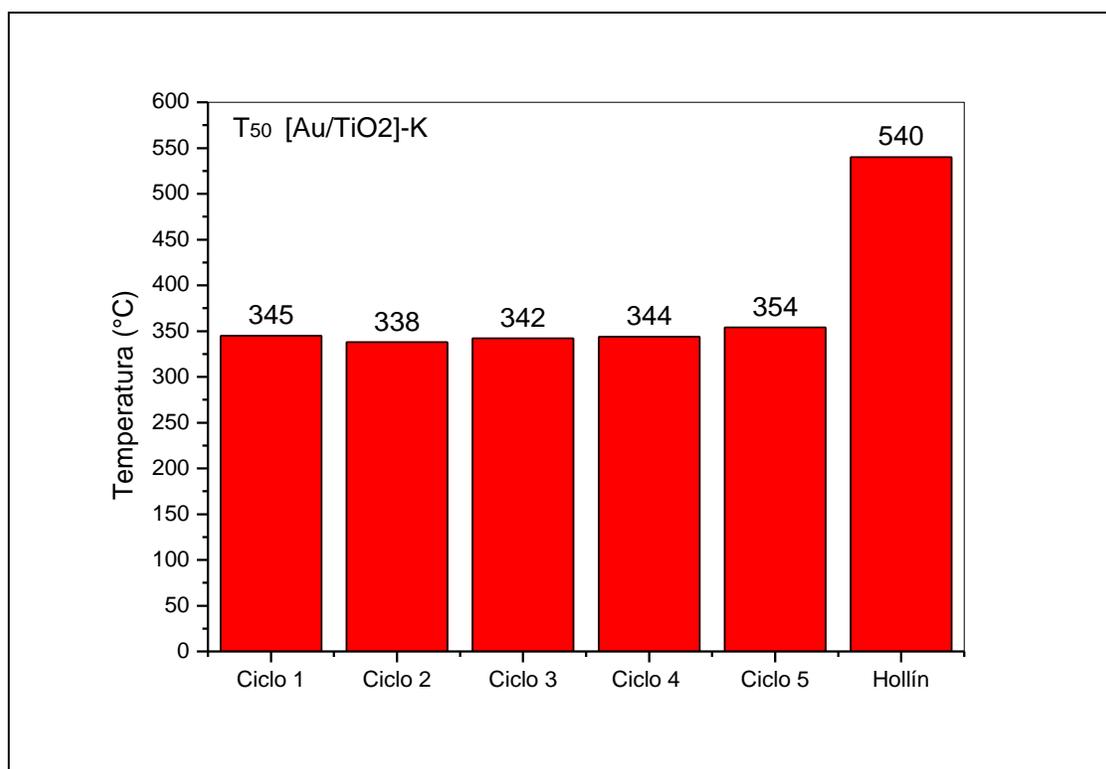


Figura 24 Gráfica en columnas del valor de T_{50} durante los ciclos de reacción para el catalizador $[Au/TiO_2]-K$ y su comparación con la T_{50} normal de combustión del hollín.

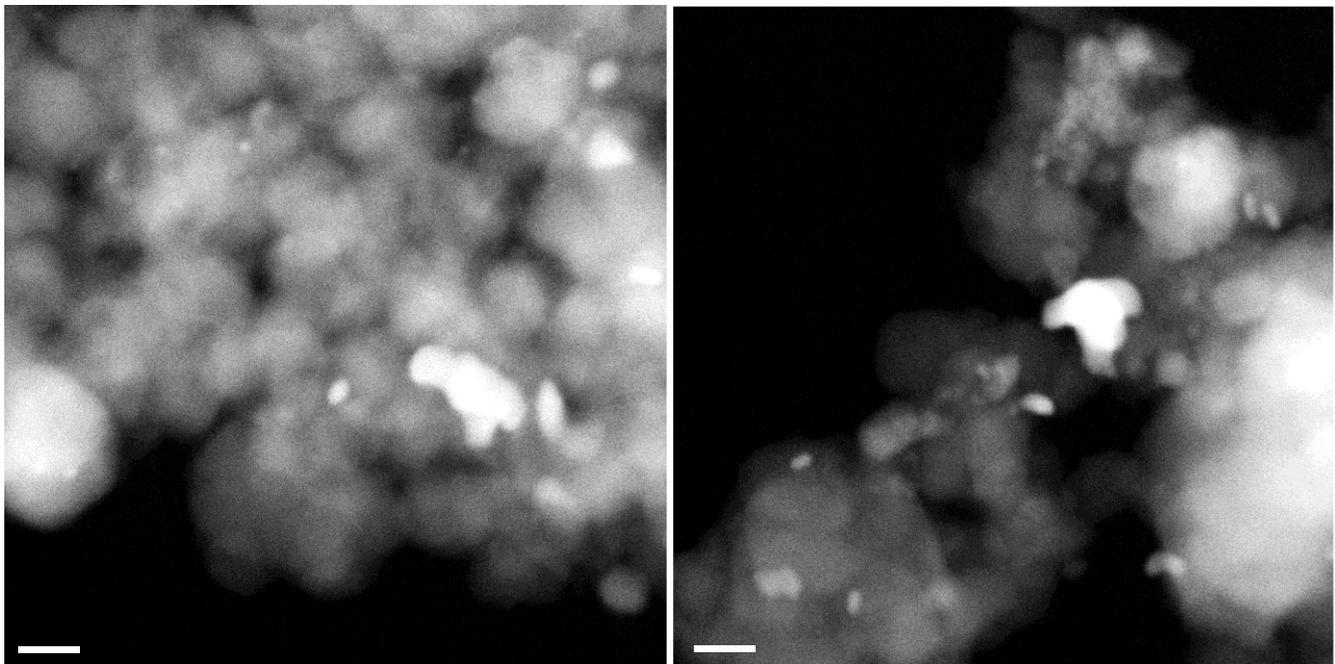


Figura 25 Imágenes tomadas por el microscopio electrónico de transmisión al catalizador de $[Au/TiO_2]-K$ después del quinto ciclo de uso para la oxidación de hollín.

La Figura 29 nos muestra las imágenes obtenidas por el TEM en las cuales se puede apreciar una gran diferencia en comparación de las que se obtuvieron del catalizador antes de ser utilizado en la prueba catalítica (Figura 15) en las que se observa una gran dispersión y moléculas de menor tamaño, mientras que para las imágenes del catalizador después de los ciclos de reacción se observa el efecto de sinterización, pues se observan partículas que se aglomeran en depósitos grandes y con forma irregular, esto explica el descenso en la actividad que si bien no es demasiado grande, si existe un aumento en el valor de la T_{50} del ciclo 1 a el ciclo 5.

Tabla 13 Análisis de catalizador de oro antes y después de los ciclos de uso.

Catalizador	Carga de K (%P/P)		Carga de Au (%P/P)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
$[Au/TiO_2]-K$	8.00	3.41	3%	2.31
$[Au/TiO_2]-K$ Post reacción	8.00	3.63	3%	2.14

La Tabla 13 corresponde al análisis elemental del catalizador después de haber llevado a cabo la reacción de oxidación hollín, para observar si existen pérdidas de los componentes después de haber sido sometido a las altas temperaturas durante la reacción, se puede observar que la cantidad de oro y potasio no disminuyen después de la reacción, esta técnica toma un promedio del área expuesta a rayos X por lo que las concentraciones no son las mismas y en algunos casos puede detectarse una mayor cantidad de átomos de un elemento, también la aglomeración en compuestos de mayor tamaño pudo provocar este efecto.

4.5. DRIFTS de los catalizadores de Au con Potasio

Además de estudiar el desempeño del catalizador de oro es necesario conocer los compuestos presentes durante la reacción, esto se puede lograr mediante una prueba DRIFTS. Con la cual es posible monitorear *in-situ* la reacción y obtener los espectros de IR a diferentes temperaturas y así poder identificar algunos de los compuestos formados durante la reacción, esto es importante pues nos ayudará a entender el mecanismo de reacción, así como el papel que desempeñan los carbonatos observados durante los análisis ATR observados anteriormente.

En la Figura 30 se muestran los espectros de IR obtenidos mediante la técnica DRIFTS al momento de realizar la reacción de oxidación de hollín, con la presencia de [Au/TiO₂]-K (a) y TiO₂-K (b). Los espectros presentados (Figura 30 a y b) fueron obtenidos a diferentes temperaturas y con un flujo de aire constante de 50 ml/min. En ambas figuras se observa la formación de bandas relacionadas con la presencia de CO₂ gaseoso (2400 cm⁻¹ aproximadamente) desde temperatura ambiente, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en la reacción de combustión de hollín; aunque es importante mencionar que a partir de los 260 °C la intensidad de dicha banda es más importante en presencia del catalizador de [Au/TiO₂]-K. La formación de carbonatos se relaciona con la presencia de bandas en la región entre 1300 y 1800 cm⁻¹ [27] (Figura 30b) como se había mencionado anteriormente, los carbonatos son intermediarios de reacción de la descomposición del hollín a la formación de CO₂ y estos promueven la oxidación de hollín.

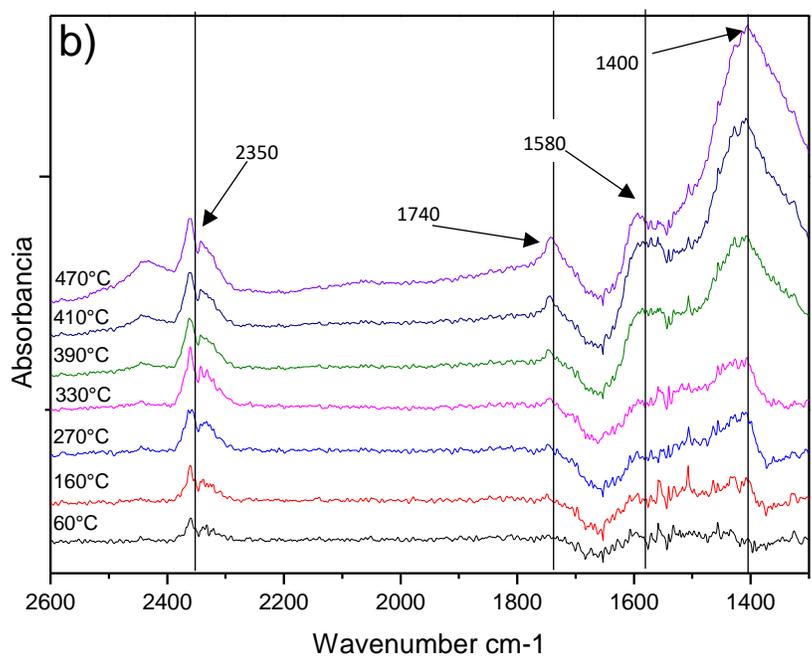
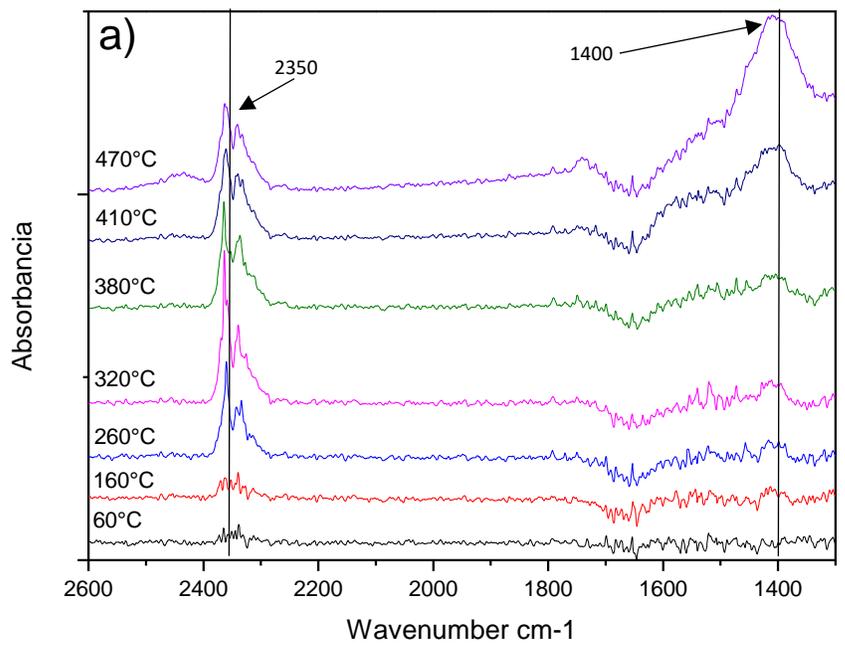


Figura 30 Espectros IR en modo DRIFTS para la reacción de oxidación de hollín con el catalizador [Au/TiO₂]-K (a) y el catalizador TiO₂-K (b).

Cuando se ocupa el $\text{TiO}_2\text{-K}$ como catalizador (Figura 30 b) se observa la formación de carbonatos a partir de los $270\text{ }^\circ\text{C}$, lo que nos indica que dichas especies (carbonatos) comienzan a adsorberse en la superficie del catalizador, posiblemente sobre los átomos de K; por lo cual no todo el hollín se convierte hasta CO o CO_2 y se bloquean algunos sitios activos.

En cambio, cuando se ocupa el catalizador de $[\text{Au}/\text{TiO}_2]\text{-K}$ la presencia de los carbonatos es apreciable hasta temperaturas mayores a $400\text{ }^\circ\text{C}$. A menores temperaturas, la formación y adsorción de carbonatos se presenta sobre el soporte ($\text{TiO}_2\text{-K}$), como se puede observar en la Figura 29b; la presencia de las nanopartículas de Au podría ayudar a que dichos carbonatos se transformaran completamente a CO_2 y así evitar el bloqueo de sitios activos. También es importante recordar que en la combustión del hollín en presencia del catalizador de $[\text{Au}/\text{TiO}_2]\text{-K}$ la selectividad es completa hacia CO_2 ; lo cual se debe a la presencia de las nanopartículas de Au, porque como es bien sabido los catalizadores conteniendo nanopartículas de Au son muy activos en la oxidación de CO .

Conclusiones

En el presente trabajo se obtuvo un catalizador que desempeña la oxidación de hollín y CO de manera eficiente, compuesto por nanopartículas de oro como sitios activos soportados en TiO₂ e impregnado con potasio, las pruebas catalíticas demostraron que es una opción factible para la implementación en diferentes procesos que involucran la eliminación de hollín y CO como reformación de filtros de motores diésel, esto debido a su alta actividad en la oxidación de hollín y CO.

Además, se estudió el efecto del potasio en la reacción de oxidación de hollín, el cual ayuda en mediante la formación de carbonatos de potasio, los cuales tienen un papel importante durante la reacción, principalmente en la disminución del valor de T₅₀; sin embargo, se observó que no basta con las especies de potasio para encontrar un catalizador con buen desempeño, esto debido a la baja selectividad del potasio hacia CO₂ en la oxidación del hollín.

Para lograr una alta selectividad se añadieron partículas de oro y óxido de cobre las cuales tienen un papel fundamental para obtener una selectividad total hacia CO₂, generándose un efecto sinérgico entre las moléculas de potasio y las nanopartículas de oro y óxido de cobre; con las cuales se logra reducir el valor de T₅₀ de la combustión de hollín de 540°C a 315°C aproximadamente y con una selectividad total hacia la formación de CO₂.

El catalizador constituido por nanopartículas de oro soportado en TiO₂ e impregnado con potasio, fue con el que se logró obtener la menor T₅₀ y una selectividad completa hacia CO₂. Dicho catalizador fue sometido a una serie de ciclos en la reacción de combustión de hollín durante los cuales no se observó una disminución considerable en la T₅₀ ni en la selectividad hacia CO₂; lo que nos indica una gran estabilidad del catalizador hacia dicha reacción. Este catalizador representa una buena alternativa para implementarse en la reformación de filtros de motores diésel.

La implementación de soluciones para un mejor desempeño y un menor impacto ecológico durante diferentes procesos es una tarea que involucra diferentes disciplinas, este trabajo forma

parte de una gran cadena de esfuerzos que pretenden el desarrollo de un futuro más sustentable, el desarrollo de un catalizador para regeneración de motores diésel multifuncional que pueda implementarse en lugares cerrados para oxidar diferentes compuestos contaminantes representa un objetivo ambicioso pero factible el cual requerirá de estudios posteriores para afrontar los grandes retos ambientales de los próximos años.

Anexo

Anexo A: Cálculo de cantidades para la preparación de catalizadores con nanopartículas de oro y óxido de cobre.

Para preparar los catalizadores de oro y óxido de cobre frescos es decir después de sus síntesis y posterior secado a 100°C por dos horas se debe seguir un procedimiento bien definido con las cantidades de reactivos específicas para garantizar un buen depósito de metales con las características deseadas para desempeñar su función catalítica de la mejor manera. Las proporciones y cantidades de los reactivos han sido estudiadas ya por Zanella y col. [15].

Para la preparación de oro en nanopartículas se añade 1 gramo de TiO₂ por 100 ml de solución acuosa del precursor a una concentración de 4.2x10⁻³ M mientras que la concentración de la urea debe encontrarse en una proporción de 1:100 Urea: Precursor por lo que se necesita alcanzar una concentración de 0.42M de Urea las siguientes ecuaciones fueron utilizadas para determinar la cantidad de reactivo necesario para cada síntesis.

$$nM^+ = \frac{\%P \ m_{TiO_2} \ PM_{precursor}}{100 \ PM_{M^+}}$$

$$V_{H_2O} = \frac{nM^+}{[M^+]}$$

$$m \ Urea = PM_{urea} [Urea] V_{H_2O}$$

Donde:

$n M^+$ = moles del metal Au, Cu o K.

$m TiO_2$ = masa de soporte en gramos.

%P = Porcentaje en peso deseado del metal a depositar.

PM = Peso molecular en gramos sobre mol.

$[M^+]$ = Concentración de solución precursora del metal.

$m Urea$ = masa de urea en gramos.

$[Urea]$ = Concentración de solución de urea.

V_{H_2O} = Volumen de agua de la mezcla reaccionante en litros.

Referencias

- [1] H. An and P. J. McGinn, "Catalytic behavior of potassium containing compounds for diesel soot combustion," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 62, no. 1–2, pp. 46–56, 2006.
- [2] K. Kohse-Höinghaus, "Clean combustion: Chemistry and diagnostics for a systems approach in transportation and energy conversion," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 65, pp. 1–5, 2018.
- [3] F. Ballester, "Contaminación Atmosférica, Cambio Climático Y Salud," *Rev. Esp. Salud Publica*, vol. 79, no. 2, pp. 1–17, 2005.
- [4] P. Castillo-Hernández, A. Mendoza-Domínguez, and P. Caballero-Mata, "Análisis de las propiedades fisicoquímicas de gasolina y diesel mexicanos reformulados con Etanol," *Ing. Investig. y Tecnol.*, vol. XIII, no. 3, pp. 293–306, 2012.
- [5] G. Oliu, S. Nogué, and Ò. Miró, "Intoxicación por monóxido de carbono: Claves fisiopatológicas para un buen tratamiento," *Emergencias*, vol. 22, no. 6, pp. 451–459, 2010.
- [6] M. Caballero, S. Lozano, and B. Ortega, "Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra," *Rev. Digit. Univ.*, vol. 8, no. 10, pp. 2–12, 2007.
- [7] E. J. S. Mitchell, A. R. Lea-Langton, J. M. Jones, A. Williams, P. Layden, and R. Johnson, "The impact of fuel properties on the emissions from the combustion of biomass and other solid fuels in a fixed bed domestic stove," *Fuel Process. Technol.*, vol. 142, pp. 115–123, 2016.
- [8] V. Di and A. Di, "Modeling and simulation of soot combustion dynamics in a catalytic diesel particulate filter," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 137, pp. 69–78, 2015.
- [9] S. National, M. E. Galvez, and A. Boyano, *Catalytic Technologies for Diesel Engines Exhausts Gas Cleaning*, no. December 2014. 2011.
- [10] H. Bravo, G. Roy-Ocotla, P. Sánchez, and R. Torres, "Contaminación atmosférica por ozono en la zona metropolitana de la ciudad de México: evolución histórica y perspectivas," *Rev Coord Gral Estud Posgrad-23*, vol. 1986, pp. 39–48, 1991.
- [11] D. Galán and R. Fernandez, "Implication of the NOx in the atmospheric chemistry," *Rev. Electrónica Medioambiente UCM.*, vol. 2, no. 10, pp. 90–103, 2006.
- [12] C. Monin, "Caracterización del proceso de formación de hollín en una llama de difusión diesel de baja temperatura.," pp. 27–32, 2009.
- [13] S. Chaturvedi, P. N. Dave, and N. K. Shah, "Applications of nano-catalyst in new era," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 16, no. 3, pp. 307–325, 2012.

- [14] M. Haruta, "Size- and support-dependency in the catalysis of gold," *Catal. Today*, vol. 36, no. 1, pp. 153–166, 1997.
- [15] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, and C. Louis, "Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 31, pp. 7634–7642, Aug. 2002.
- [16] R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry, and C. Louis, "Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea," *J. Catal.*, vol. 222, no. 2, pp. 357–367, 2004.
- [17] R. Zanella, L. Delannoy, and C. Louis, "Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 291, no. 1–2, pp. 62–72, 2005.
- [18] R. Zanella and C. Louis, "Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples," *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 768–777, 2005.
- [19] A. Sandoval, C. Louis, and R. Zanella, "Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic Au-Cu/TiO₂ catalysts prepared by deposition-precipitation with urea," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 140–141, pp. 363–377, 2013.
- [20] J. Shen *et al.*, "The influence on the structural and redox property of CuO by using different precursors and precipitants for catalytic soot combustion," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 453, no. February, pp. 204–213, 2018.
- [21] K. Yoshida, S. Makino, S. Sumiya, G. Muramatsu, and R. Heflerich, "Simultaneous Reduction of NO_x and Particulate Emissions from Diesel Engine Exhaust," in *SAE Technical Paper*, 1989.
- [22] W. F. Shangguan, Y. Teraoka, and S. Kagawa, "Kinetics of soot-O₂, soot-NO and soot-O₂-NO reactions over spinel-type CuFe₂O₄ catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 12, no. 2–3, pp. 237–247, 1997.
- [23] T. Fujitani and I. Nakamura, "Mechanism and active sites of the oxidation of CO over Au/TiO₂," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 43, pp. 10144–10147, 2011.
- [24] M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, and R. J. Behm, "CO Oxidation over Supported Gold Catalysts - 'Inert' and 'Active' Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction.," *J. Catal.*, vol. 197, pp. 113–122, 2001.
- [25] S. Yuana, P. Mklaudeau, and V. Pemchonb, "Catalytic combustion of diesel soot particles on copper catalysts supported on TiO₂. Effect of potassium promoter on the activity," vol. 3, no. 94, pp. 319–333, 1994.
- [26] A. Carrascull, C. Grzona, D. Lick, M. Ponzi, and E. Ponzi, "Soot combustion. Co and K catalysts supported on different supports," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 75, no. 1, pp. 63–68, 2002.

- [27] Q. Li *et al.*, "A unified intermediate and mechanism for soot combustion on potassium-supported oxides," *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–6, 2014.
- [28] J. Haber, J. H. Block, and B. Delmon, "Manual of methods and procedures for catalyst characterization (Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 67, no. 8–9, pp. 1257–1306, 1995.
- [29] M. Fadoni and L. Lucarelli, "Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications," pp. 177–225, 1999.
- [30] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. 2011.
- [31] L. Kundakovic and M. Flytzani-Stephanopoulos, "Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 171, no. 1, pp. 13–29, 1998.
- [32] A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, and R. Zanella, "Bimetallic Au–Ag/TiO₂ catalyst prepared by deposition–precipitation: High activity and stability in CO oxidation," *J. Catal.*, vol. 281, no. 1, pp. 40–49, 2011.
- [33] T. Takei *et al.*, *Heterogeneous Catalysis by Gold*, 1st ed., vol. 55. Elsevier Inc., 2012.
- [34] L. I. Katzin, "Variations in Absorption Spectrum of the Nitrate Group," *J. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 6, pp. 789–791, Jun. 1950.

Figuras

Figura 1 Imagen del Proceso de formación de hollín [12].	18
Figura 2 Nanopartículas de Au soportadas en TiO ₂ [32]	27
Figura 3 Geometría de la molécula queteno con K ⁺ [21].	28
Figura 4 Mecanismo de reacción por transferencia de oxígeno en la combustión de hollín [21].	29
Figura 5 Reactor batch aislado de la luz.	34
Figura 6 Reactor tubular de cuarzo acoplado a sistema térmico.	37
Figura 7 Cromatógrafo Agilent Technologies 6890N.	39
Figura 8 Representación del haz de luz durante la técnica de DRIFTS [30].	43
Figura 9 Representación del haz de luz durante la técnica de IR en modo ATR [30].	44
Figura 10 Análisis TPR de catalizadores con óxido de cobre.	49
Figura 11 Análisis TPR de catalizadores con oro.	50
Figura 12 Imágenes tomadas por el microscopio electrónico de transmisión al catalizador [Au/TiO ₂]-K después de la activación con aire a 300°C.	52
Figura 13 Histograma del tamaño de partícula en el catalizador [Au/TiO ₂]-K después del tratamiento térmico con aire a 300°C.	52
Figura 14 Espectros IR de catalizadores con óxido de cobre frescos a temperatura ambiente.	53
Figura 15 Espectros IR de catalizadores con oro frescos a Temperatura ambiente.	54
Figura 16 Producción de CO ₂ y CO durante la reacción de oxidación de hollín sin presencia de catalizador.	58
Figura 17 Producción de CO ₂ y CO a lo largo de la reacción de oxidación de hollín en presencia del TiO ₂ .	59
Figura 18 Producción de CO ₂ y CO a lo largo de la reacción de oxidación de hollín en presencia del soporte TiO ₂ dopado con K al 8% en peso y el soporte sin ningún promotor.	60
Figura 19 Producción de CO ₂ en la reacción de hollín con los diferentes catalizadores de CuO impregnados con K.	61
Figura 20 Producción de CO ₂ en la reacción de hollín con el catalizador de Au impregnado con K.	63
Figura 21 Conversión de CO a bajas temperaturas con catalizador de [Au/TiO ₂]-K, Cu-TiO ₂ -K y Au/TiO ₂ .	65
Figura 22 Desempeño de los catalizadores con diferentes cargas de potasio.	67
Figura 23 Concentración de NOx's con el catalizador [Au/TiO ₂]-K, sin presencia de hollín a) y concentración de NOx's con y sin presencia de hollín además de conteos de CO ₂ formado durante la reacción b).	69
Figura 24 Gráfica en columnas del valor de T ₅₀ durante los ciclos de reacción para el catalizador [Au/TiO ₂]-K y su comparación con la T ₅₀ normal de combustión del hollín.	70
Figura 25 Imágenes tomadas por el microscopio electrónico de transmisión al catalizador de [Au/TiO ₂]-K después del quinto ciclo de uso para la oxidación de hollín.	71