



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZrO_2
Y EL SISTEMA ZrO_2-CuO**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUÍMICA PRESENTA

I.Q. FERNANDO MORALES ANZURES

ENERO 1998

UNIDAD IZTAPALAPA

Av. Michoacán y La Purísima, Col. Vicentina, 09340 México, D.F. Tel.: 724-4600 TELEFAX: (5) 612 0885

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZrO_2 Y EL SISTEMA
 $ZrO_2 - CuO$**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUÍMICA
PRESENTA**

FERNANDO MORALES ANZURES

ASESOR: Dra. MARGARITA VINIEGRA R.

ENERO 1998

A MI ESPOSA S. H. P.

Mi compañera, que con su apoyo, paciencia e inmenso amor y cariño demostrados en todo momento, me alienta a seguir siempre adelante.

A MI MADRE

Filomena Anzures C.

A MIS HERMANOS

Regulo

Aurora

Ma. Luisa

Lorenzo

Isaías

Irene

A MIS COMPAÑEROS DE LABORATORIO

Gabriel Bautista F.

David Gonzáles T.

Teresa Gómez P.

Sergio Avila R.

AGRADECIMIENTOS

Quiero hacer patente mi más sincero agradecimiento a la **Dra. Margarita Viniegra Ramírez** por la dirección del presente trabajo de tesis, por su ayuda incondicional y sus enseñanzas desde que ingrese a la maestría.

A los **Dres. Tomás Viveros G. y Gabriela Díaz Guerrero** por haber aceptado formar parte del jurado, por su atención prestada a la revisión de esta tesis, así como por sus valiosas sugerencias y comentarios.

Al **M. Q. Gilberto Cordoba H.**, por su asesoría técnica en el manejo del equipo utilizado en el laboratorio de catálisis, así como por sus consejos y comentarios durante el desarrollo experimental de ésta tesis.

A la **M. Q. Pastora Salinas Hernández**, por su asesoría y comentarios durante la síntesis de los sistemas catalíticos por el método sol-gel.

Al **I.Q. Raúl Pérez Hernández**, por sus valiosas sugerencias y comentarios en el manejo del equipo para los estudios TPR y evaluación del área superficial por el método BET.

A los profesores **Alejandro López G., Patricia Villamil A. y Nancy Martín G.**, por brindarme sus conocimientos y amistad en todo momento.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**, por la beca crédito con número de registro 90928, que me fue otorgada durante mi formación académica, así como al **Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)**, por la beca **FIES No. 95F-139-III** que me fue asignada durante la realización del presente trabajo de tesis.

Al **área de catálisis del Depto. de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa**, por todo el apoyo que me brindó siempre para la realización de este trabajo de tesis.

INDICE GENERAL

| | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| RESUMEN | 1 |
| INTRODUCCIÓN | 2 |
| CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES | |
| 1.1. ÓXIDOS METÁLICOS | 4 |
| 1.1.1. MECANISMO DE GENERACIÓN DE ACIDEZ EN ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS | 4 |
| 1.2. CATALIZADORES A BASE DE COBRE | 7 |
| a) ESTADO DE OXIDACIÓN DEL COBRE Y LOS SITIOS ACTIVOS | 8 |
| b) EFECTO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN | 11 |
| c) PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR | 11 |
| CAPÍTULO 2 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES | |
| 2.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES | 13 |
| 2.1.1. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES | 13 |
| 2.1.1.1. MÉTODO SOL-GEL | 14 |
| a) QUÍMICA DEL PROCESO SOL-GEL | 14 |
| 2.1.1.2. IMPREGNACIÓN POR MOJADO INCIPIENTE | 15 |
| a) QUÍMICA DEL PROCESO DE IMPREGNACIÓN | 15 |
| 2.1.1.3. MEZCLA MECÁNICA | 16 |
| 2.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES | 16 |
| 2.2.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES | 17 |
| 2.2.1.1. TÉCNICAS FÍSICAS | 17 |
| a) DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) | 19 |

| | |
|--|----|
| b) MÉTODOS DE ADSORCIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL CATALÍTICA. | 21 |
| c) ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) | 28 |
| d) ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA) | 30 |
| e) MÉTODO DE ANÁLISIS TGA/DTA SIMULTÁNEO | 30 |
| 2.2.1.2. TÉCNICAS QUÍMICAS | 31 |
| a) REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) | 31 |
| 2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA DESCOMPOSICIÓN DEL 2-PROPANOL | 33 |
| 2.3.1. MECANISMO DE DESCOMPOSICIÓN HETEROGÉNEA DEL 2-PROPANOL | 34 |
| CAPÍTULO 3 PARTE EXPERIMENTAL | |
| 3.1. SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS | 37 |
| 3.1.1. MÉTODO SOL-GEL | 37 |
| 3.1.2. IMPREGNACIÓN POR MOJADO INCIPIENTE | 37 |
| 3.1.3. MEZCLA MECÁNICA | 38 |
| 3.1.4. REACTIVOS UTILIZADOS | 38 |
| 3.1.5. NOMENCLATURA UTILIZADA PARA DESIGNAR A LOS SÓLIDOS SINTETIZADOS | 39 |
| 3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS | 40 |
| 3.2.1. ANÁLISIS TGA/DTA SIMULTÁNEO | 40 |
| 3.2.2. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL BET | 40 |
| 3.2.2.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO | 41 |
| 3.2.2.2. TÉCNICA EXPERIMENTAL | 43 |
| 3.2.2.3. CÁLCULOS | 44 |
| 3.2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) | 45 |
| 3.2.4. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) | 45 |

| | |
|--|----|
| 3.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LAS MUESTRAS | 46 |
| 3.3.1. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN | 46 |
| 3.3.2. TÉCNICA EXPERIMENTAL | 48 |
| 3.3.2.1. REACTIVACIÓN EN FLUJO DE He | 48 |
| 3.3.2.2. CICLOS REDOX | 48 |
| 3.3.3. CÁLCULOS | 49 |
| 3.3.3.1. CÁLCULO DE LA PRESIÓN DE VAPOR DEL 2-PROPANOL | 49 |
| 3.3.3.2. CÁLCULO DEL RENDIMIENTO Y DEL % DE CONVERSIÓN | 50 |
| 3.3.3.3. CÁLCULO DE LA RAPIDEZ DE REACCIÓN | 51 |
| CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN | |
| 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES | 52 |
| 4.1.1 ANÁLISIS TGA/DTA SIMULTÁNEO | 52 |
| 4.1.2. ÁREAS SUPERFICIALES BET | 54 |
| 4.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) | 56 |
| 4.1.4. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) | 59 |
| 4.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA DESCOMPOSICIÓN DEL 2-PROPANOL | 68 |
| 4.2.1. REACTIVACIÓN EN FLUJO DE He | 68 |
| 4.2.2. REACTIVACIÓN DE LAS MUESTRAS EN DIFERENTES ATMÓSFERAS (CICLOS REDOX) | 71 |
| CONCLUSIONES | 79 |
| BIBLIOGRAFÍA | 81 |

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZrO_2 Y EL SISTEMA ZrO_2 -CuO

RESUMEN

El objetivo fundamental de este trabajo es investigar el efecto que tiene el método de preparación sobre las propiedades fisicoquímicas de ZrO_2 y el sistema ZrO_2 -CuO, como: comportamiento térmico, área superficial, fases cristalinas, propiedades redox, comportamiento de reducción de los sólidos, estado de oxidación del Cu y su actividad catalítica en la descomposición del 2-propanol.

Se prepararon catalizadores de ZrO_2 y ZrO_2 -CuO utilizando los métodos sol-gel, impregnación húmeda y mezcla mecánica. El contenido de CuO en el sistema ZrO_2 -CuO fue de 1 y 3.6 % molar. La caracterización de los catalizadores se realizó tanto por métodos químicos como la reducción a temperatura programada (TPR) como, por métodos físicos incluyendo el análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA), difracción de rayos X (XRD) y la determinación del área superficial por el método BET. La evaluación de la actividad catalítica se llevó a cabo en un sistema dinámico de reacción reactivando las muestras en diferentes atmósferas (He, aire, H_2 , aire: ciclos redox).

Los resultados del área superficial BET, indicaron que las muestras calcinadas a la más baja temperatura (400 °C), presentan áreas superficiales desde 18 hasta 78 m^2/g dependiendo del método de preparación utilizado, mientras que a temperaturas elevadas de calcinación (700 u 800 °C), las muestras presentan áreas superficiales extremadamente pequeñas (3-6.5 m^2/g) independientemente de como fueron sintetizadas. Los resultados de XRD mostraron que a bajas temperaturas de calcinación, las muestras presentan una sola fase cristalina (tetragonal), mientras que a temperaturas elevadas se obtuvo una mezcla de fases (tetragonal y monoclinica). La forma de incorporación del CuO en la ZrO_2 retarda el cambio de fase de tetragonal a monoclinica. La reducción a temperatura programada (TPR), mostró la facilidad de reducción de las muestras indicando la interacción ZrO_2 -CuO, la cual es determinante en la actividad catalítica. Los resultados de actividad de los sólidos en la descomposición del 2-propanol, mostraron que la actividad aumenta tanto al incrementar la concentración de CuO como al aumentar la temperatura de calcinación. Los productos de reacción siempre fueron el propeno y acetona para las muestras de ZrO_2 y el sistema ZrO_2 -CuO, respectivamente. Las muestras son, en general, estables durante la reacción y los sólidos preparados por impregnación húmeda son más activos. Los resultados de actividad en los ciclos redox, sugieren la presencia de un complejo redox Cu reducido/Cu oxidado responsable de la actividad en la deshidrogenación del 2-propanol.

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores son de gran valor sobre todo para aquellas industrias que efectúan o realizan síntesis de nuevos productos. Los catalizadores han tenido su principal aplicación en la transformación del petróleo, sin embargo, su campo de acción es muy extenso abarcando hasta los enzimáticos (biológicos).

Recientemente se han sintetizado algunos catalizadores nuevos para obtener materiales catalíticos más activos debido al mayor interés generado sobre los problemas ambientales y la necesidad de racionalizar más las fuentes de energía.

En estos intentos para obtener mejores catalizadores, con frecuencia se preparan óxidos mixtos con la esperanza de generar efectos sinérgicos, es decir, para producir un material con propiedades superiores a una combinación lineal de los constituyentes. Estos óxidos mixtos, se han estudiado extensamente como catalizadores para varias reacciones catalizadas por ácidos en la industria del petróleo.

En particular, los catalizadores a base de cobre son de gran interés, debido a que estos sistemas poseen propiedades selectivas en reacciones que involucran hidrógeno como la hidrogenación de aldehídos, cetonas y olefinas, así como en la deshidrogenación de alcoholes. En la actualidad, también existe gran interés en el estudio del comportamiento de catalizadores a base de cobre en la oxidación de CO y para la conversión de NO a N₂. El comportamiento del óxido de cobre no solo es influenciado por la naturaleza del soporte y la dispersión; la adsorción de reactivos o productos, así como cambios superficiales durante la reacción catalítica también afectan considerablemente sus propiedades.

Existen numerosos estudios dedicados a investigar los efectos que se presentan en la síntesis de catalizadores a base de cobre, sin embargo, aún no es posible encontrar una explicación general para todos los cambios observados en dichos sistemas.

El objetivo fundamental de este trabajo es investigar el efecto que tiene el método de preparación sobre las propiedades fisicoquímicas de ZrO₂ y el sistema ZrO₂-CuO como: comportamiento térmico, área superficial, fases cristalinas, propiedades redox, comportamiento de reducción de los sólidos, estado de oxidación del Cu y su actividad catalítica en la descomposición del 2-propanol.

Los objetivos particulares son:

- 1 . Estudiar la estructura de $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$.
- 2 . Analizar el efecto del método de preparación sobre las propiedades fisicoquímicas de los sólidos de $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$, como son:
 - a) Estado de oxidación del Cu.
 - b) Propiedades redox de la superficie.
 - c) Área superficial
- 3 . Comprender la relación existente entre cada una de las propiedades anteriores y el comportamiento catalítico de los sólidos sintetizados.

La caracterización física del sistema consistió en un análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA/DTA), para conocer las transformaciones ocurridas en los sólidos; la determinación del área superficial por el método BET, así como de la obtención del patrón de difracción de rayos X (XRD) para determinar las fases cristalinas presentes.

La caracterización química del sistema involucró el estudio de la reducción a temperatura programada (TPR), el cual brindó un conocimiento sobre el comportamiento de reducción del sistema y proporcionó una información más amplia acerca de su funcionamiento final.

La determinación de la actividad catalítica de los sólidos en la descomposición del 2-propanol, permitió conocer sus propiedades redox y su dependencia con el estado de oxidación del cobre y del método de preparación empleado en su elaboración.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1. ÓXIDOS METÁLICOS

Los óxidos de metales de transición se han convertido en materiales tecnológicamente importantes debido a su versatilidad. Por ejemplo, los óxidos metálicos tienen muchas aplicaciones como soportes para materiales catalíticamente activos y como catalizadores por ellos mismos en la industria química y procesos petroquímicos. Los óxidos mixtos con dos o más componentes, son también de gran interés científico y comercial. La incorporación de un componente óxido en proporción pequeña, puede mejorar la estabilidad térmica de un componente óxido en mayor proporción [1-3], permitiéndole ser usado a temperaturas de operación más altas. La combinación de dos óxidos, también puede mejorar sus actividades catalíticas. Muchas veces, los óxidos mixtos muestran fuerzas ácidas superficiales que son significativamente más altas que las de los componentes óxidos individuales [1,2,4-6]. Por otro lado, se ha reportado que los óxidos mixtos se han estudiado ampliamente como catalizadores para varias reacciones catalizadas por ácidos en la industria del petróleo [7-9].

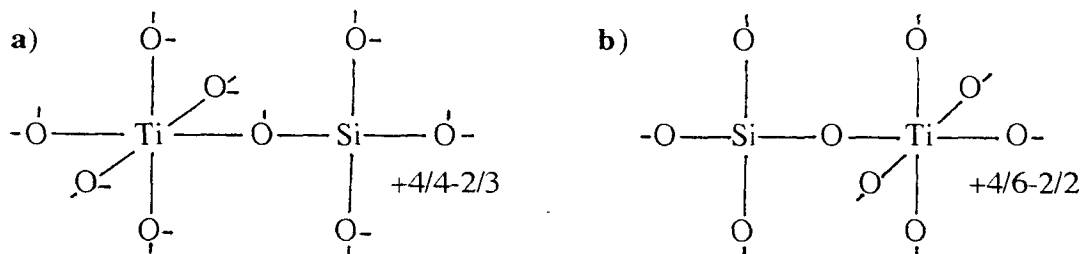
1.1.1. Mecanismo de generación de acidez en óxidos metálicos mixtos

Una hipótesis con respecto a la generación de acidez en óxidos mixtos, fue propuesta por Tanabe [5,10,11], la cual predice cuales óxidos mixtos mostrarán propiedades ácidas (Bronsted o Lewis), y proporciona una idea con respecto a la estructura de los sitios ácidos. De acuerdo a la hipótesis, la generación de acidez es causada por un exceso de carga positiva o negativa en la estructura modelo de un óxido mixto. La estructura modelo se esquematiza de acuerdo a los siguientes postulados:

a) El número de coordinación de un elemento positivo de un óxido metálico, M, y el de un segundo óxido metálico, M', se mantiene igual cuando son combinados para dar un óxido mixto.

b) El número de coordinación de un elemento negativo (oxígeno), de un componente óxido en mayor proporción, se mantiene para todos los oxígenos en un óxido mixto.

Por ejemplo, en la figura 1.1, se muestra la estructura de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, donde TiO_2 es el óxido en mayor proporción, y la de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, donde SiO_2 es el óxido en mayor proporción. En dicha figura, los números de coordinación de los elementos positivos en los óxidos individuales, permanece en 4 para Si y en 6 para Ti cuando son combinados para obtener el óxido mixto, mientras que los elementos negativos permanecen en 3 y 2 respectivamente de acuerdo a los postulados a) y b). En el caso de la figura 1.1.a, las cuatro cargas positivas del átomo de Si están distribuidas a cuatro enlaces, es decir, una carga positiva esta distribuida a cada enlace, mientras que las dos cargas negativas del átomo de oxígeno están distribuidas a tres enlaces, es decir, $-2/3$ de una unidad de valencia esta distribuida a cada enlace. La diferencia en carga para un enlace es $+1-2/3=+1/3$, y para todos los enlaces, la unidad de valencia de $+1/3 \times 4 = +4/3$ esta en exceso. En este caso, la acidez de Lewis aparece debido a la presencia de un exceso de carga positiva. En la figura 1.1.b, cuatro cargas positivas del átomo de titanio están distribuidas en seis enlaces, es decir, $+4/6$ de una valencia unitaria a cada enlace, mientras que dos cargas negativas del átomo de oxígeno están distribuidas a dos enlaces, es decir, una carga negativa a cada enlace. La diferencia de carga para cada enlace es $+4/6-1=-1/3$, y para todos los enlaces la valencia unitaria de $-1/3 \times 6 = -2$ esta en exceso. En este caso, la acidez Bronsted aparece debido a que dos protones se asocian con seis oxígenos para mantener la neutralidad eléctrica.



Diferencia de carga: $(+4/4-2/3) \times 4 = +4/3$

Diferencia de carga: $(+4/6-2/2) \times 6 = -2$

Figura 1.1. Estructuras modelo de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ dibujadas de acuerdo a los postulados a) y b).

- a) Cuando TiO_2 es el óxido en proporción mayor.
- b) Cuando SiO_2 es el óxido en proporción mayor.

En algunos casos, se esperaría que $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ presente propiedades ácidas debido al exceso de una carga positiva o negativa. De hecho, se ha encontrado que presenta acidez muy alta [10,11].

En ZnO-ZrO_2 , no hay exceso de carga en alguna parte de su composición de acuerdo a la estructura modelo escrita por los postulados a) y b), como se muestra en la figura 1.2. Por lo tanto, no se espera que el óxido mixto muestre alguna propiedad ácida. Esta predicción esta en buen acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente, donde se observó que ZnO-ZrO_2 no presenta mayor acidez que la suma de la acidez de los óxidos individuales.

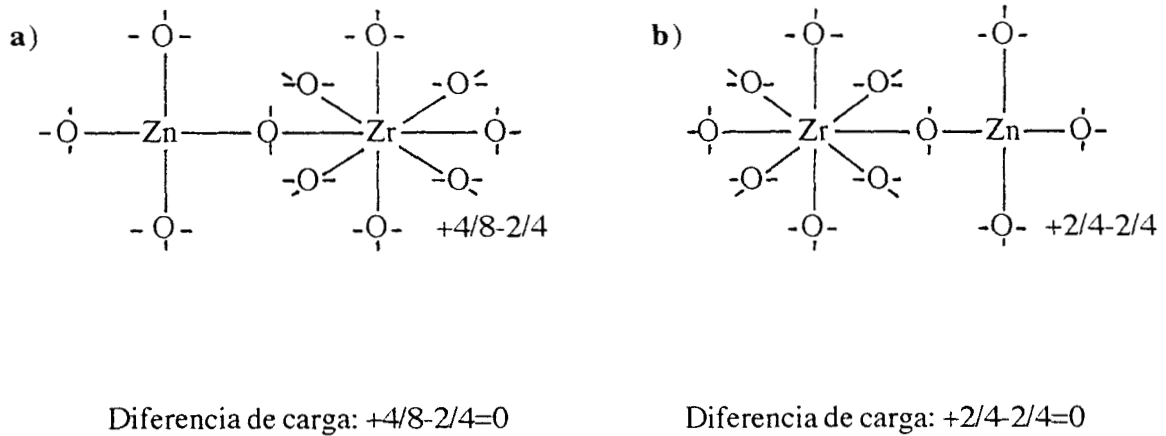


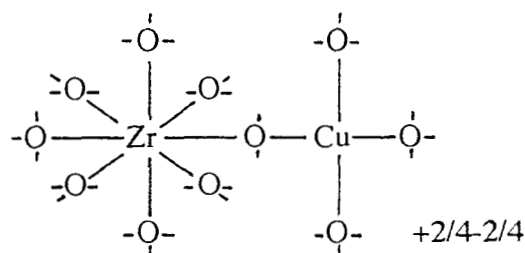
Figura 1.2. Estructuras modelo de ZnO-ZrO_2 dibujadas de acuerdo a los postulados a) y b).

a) Cuando ZnO es el óxido en proporción mayor.

b) Cuando ZrO_2 es el óxido en proporción mayor.

En la figura 1.3, se muestra la estructura modelo para el sistema $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$, donde ZrO_2 es el óxido en mayor proporción. En dicha figura, el número de coordinación de Cu en el óxido individual, permanece en 4 cuando se combina con ZrO_2 para obtener el óxido mixto, mientras que el oxígeno permanece en 4 de acuerdo a los postulados a) y b).

Como se puede observar de la figura 1.3, las 2 cargas positivas del átomo de Cu estan distribuidas a 4 enlaces, es decir, $+2/4$ de una valencia unitaria a cada enlace, mientras que las dos cargas negativas del átomo de oxígeno estan distribuidas a 4 enlaces, es decir, $-2/4$ de una unidad de valencia esta distribuida a cada enlace. La diferencia de carga para cada enlace es $+2/4 - 2/4 = 0$ y por lo tanto, no se espera que el óxido mixto $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ muestre alguna propiedad ácida.



Diferencia de carga: $+2/4-2/4=0$

Figura 1.3. Estructura modelo de ZrO_2-CuO cuando ZrO_2 es el óxido en proporción mayor dibujada de acuerdo a los postulados a) y b).

1.2. CATALIZADORES A BASE DE COBRE

Los catalizadores a base de cobre, son de considerable interés, debido a que poseen propiedades selectivas en reacciones que involucran hidrógeno. El cobre está presente en los catalizadores usados para la síntesis de metanol [12-24] y para la reacción de desplazamiento gas-agua [25,26]. Varios estudios se han dedicado a la elucidación de la función del cobre en la catálisis de reacciones tales como la hidrogenación parcial y selectiva de alquinos, hidrogenación selectiva de grupos carbonilo en aldehídos insaturados y cetonas [27,28], transferencia de hidrógeno a cetonas sobre hidroxiapatitas [29], desoxidación de óxido de propileno [30], oxidación de propeno [31], deshidrogenación del 2-propanol [32-36] e hidrogenación y oligomerización de propino [37].

También es de interés mencionar que las reacciones de hidrogenólisis están prácticamente ausentes durante la hidrogenación sobre catalizadores a base de cobre. Los sistemas catalíticos a base de cobre se han estudiado en la remoción simultánea de SO_x y NO_x de gases de chimeneas [38,39]. El óxido de cobre se ha estudiado en la oxidación de CO y reducción de NO_x como posible sustituto de Pd y Pt en los convertidores catalíticos de tres vías para el control de emisión de motores diésel [40-50], debido a la limitada disponibilidad de metales preciosos. Durante la oxidación de CO , el óxido de cobre puede mostrar actividad por unidad de área superficial similar a la de los catalizadores a base de metales nobles tales como Pt [40,42,46,47]. Desafortunadamente, la sinterización es usualmente un problema para los catalizadores a base de cobre en el control de emisiones de automóviles. Por otro lado, el óxido de cobre es uno de los más activos hacia reacciones de O_2+CO y $NO+CO$. El principal problema en la reducción catalítica de óxido nítrico de mezclas gaseosas conteniendo oxígeno, es la interacción competitiva del oxígeno con los agentes reductores.

Como podemos observar, los catalizadores a base de cobre se han utilizado ampliamente, sin embargo, algunos aspectos del comportamiento catalítico de dichos sistemas no se han comprendido del todo. Dentro de estos aspectos podemos mencionar: **a)** el estado de oxidación del cobre y los sitios activos, **b)** el efecto del método de preparación y **c)** las propiedades ácido-base de la superficie del catalizador. Todas estas propiedades están íntimamente ligadas entre ellas, y la importancia relativa que cobra cada una, depende en mucho de la reacción que se lleve a cabo en el sistema catalítico.

La información encontrada en la literatura respecto a cada uno de estos puntos es la siguiente:

a) Estado de oxidación del cobre y los sitios activos

La relación entre las propiedades catalíticas del cobre y sus estados de oxidación ha generado varios estudios que se acercan al problema de diferentes formas, sin embargo, las conclusiones obtenidas no son uniformes en cuanto a la asignación del estado de oxidación de los sitios activos del cobre en reacciones de síntesis de metanol a partir de H_2 y CO . Así por ejemplo, un grupo de investigadores adjudican a los sitios de cobre metálico el papel central en la activación del H_2 y la adsorción de CO a la superficie oxidada [21,22], mientras que otro grupo [23], propone que el metanol se puede formar a partir de CO_2 y CO en mezclas de H_2/CO_2 , H_2/CO y $H_2/CO/CO_2$, y que el cobre se encuentra en estado de Cu^+ (y no Cu^0).

Por otro lado, el grupo de Koepfel y el grupo de Bartley [17,24], no encuentran correlación alguna entre el área superficial de cobre y la actividad en la síntesis de metanol; mientras que Chinchén y colaboradores [22], demuestran la relación entre la actividad y la superficie de cobre metálico inicial (después de la reducción). Sin embargo, algunos autores han encontrado que la elección del material que servirá como soporte, afecta la actividad del cobre en la síntesis de metanol, y que se puede observar una correlación entre la actividad y el área superficial del cobre, en algunos casos, para catalizadores relacionados en el mismo soporte, pero no en diferente soporte [19,24]. El soporte, además de actuar como estabilizador de las propiedades mecánicas y térmicas del catalizador, puede intervenir en las reacciones, dependiendo de la reacción misma.

Los catalizadores a base de cobre se han estudiado utilizando materiales típicos como soporte, por ejemplo, alúmina o sílice [19,22-24,26,34,42-45]. Recientemente, se han estudiado catalizadores de cobre soportados en materiales distintos a la sílice o γ -alúmina, tales como las zeolitas [41,46,47], titanía y circonia [13,15,17,20,24,38,44,45].

El óxido de circonio se presenta actualmente como uno de los materiales más interesantes para ser utilizado como soporte dadas sus propiedades químicas complejas que incluyen simultáneamente propiedades reductoras, oxidantes, ácidas y básicas [51]. Así, por ejemplo, Sun y colaboradores [15], en un estudio realizado sobre catalizadores de Cu/ZrO₂ para la hidrogenación de CO, concluyen que, después de evacuación a 430 °C, las especies de Cu en tales catalizadores existen en dos formas: como partículas y altamente dispersas. Además mencionan que el cobre en los sitios sustitucionales de la ZrO₂, está asociado con los sitios activos en Cu/ZrO₂ responsables para la hidrogenación de CO/CO₂.

Por otro lado, si analizamos la literatura existente sobre reacciones de oxidación de CO y reducción de NO_x, nos enfrentamos a una situación similar:

Alhazov et. al [48] y Gassanzade et. al [49], propusieron que en una mezcla estequiométrica de NO+CO, el CuO se reduce y se forman nuevas fases (Cu₂O y Cu⁰) y que la actividad de Cu reducido, es más alta que la de Cu oxidado [49]. Panayotov y colaboradores [40], en un estudio del sistema catalítico NO+O₂+CO/CuO, sugieren que en las interacciones de NO, CO y mezclas de O₂+CO, NO+CO y NO+O₂+CO con la superficie de CuO, el paso limitante de la velocidad para la formación de CO₂ (arriba de 130 °C), es la reacción superficial del CO con oxígeno de la superficie de CuO, y el NO compite con el O₂ en la interacción con los centros superficiales de Cu⁰ y Cu⁺.

Severino y colaboradores [50], en un estudio comparativo de CuCr₂O₄ y CuO soportados en alúmina como catalizadores para la oxidación de CO, concluyen que las especies activas están relacionadas con cationes de cobre. Además, encuentran que, en los catalizadores con concentraciones de Cu bajas, la superficie más activa se genera después de un pretratamiento con CO, seguido por una rápida reoxidación la cual ocurre en las primeras etapas de la reacción. Mientras que, en los catalizadores con concentraciones altas de Cu, el pretratamiento con CO provocó un periodo de inducción como resultado de una reducción excesiva.

En la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO_x en zeolitas Cu-β, el grupo de Corma [47] encuentra una correlación entre la presencia de centros de Cu⁺ a concentración baja de NO y la actividad de las muestras. Estos centros se oxidan a Cu²⁺ cuando la presión parcial de NO se incrementa. La facilidad de este proceso redox (Cu⁺/Cu²⁺), parece que es el paso determinante de la velocidad en este tipo de reacciones, soportando la hipótesis de que un mecanismo redox [52,53] controla esta reacción, y la presencia de oxígeno e hidrocarburo es necesaria para mantener una concentración máxima del estado de oxidación de Cu responsable de la actividad [53].

Para el caso de reacciones de deshidrogenación/hidrogenación de alcoholes/cetonas encontramos una situación similar.

Al respecto, Germain y colaboradores [27,28] realizaron un estudio de la hidrogenación competitiva a alta presión de aldehídos, cetonas y olefinas en catalizadores de cromita de cobre. De sus resultados de reactividades relativas concluyen que una característica específica de los catalizadores de cobre es la reactividad más alta de los enlaces C=O que los enlaces C=C: C=O (aldehído) > C=O (cetona) > C=C (olefina), y que la fase activa es cobre metálico altamente disperso.

En la interconversión del 2-propanol-cetona el grupo de Cunningham [36], investigó sinergismos superficiales entre el cobre y sus óxidos y concluyen que las muestras de Cu metálico, Cu₂O y CuO (estados de oxidación Cu⁰, Cu⁺ y Cu²⁺ respectivamente) no muestran actividad deshidrogenante a exposiciones bajas de vapor del 2-propanol y que dicha actividad aumentó después de tratar las muestras en vapor, lo cual condujo a una forma reducida y oxidada del Cu. Dichos autores no pudieron establecer definitivamente la identidad de los estados de oxidación responsables de la actividad deshidrogenante o, el mecanismo por medio del cual opera dicho sinergismo, aunque mencionaron que probablemente Cu⁰ y Cu²⁺ coexisten en la superficie activa.

Pepe et. al [34] utilizaron catalizadores de CuO/γ-Al₂O₃ y CuO/ZnO/γ-Al₂O₃ en la descomposición del 2-propanol y concluyen que a temperaturas menores de 170 °C las muestras presentaron únicamente actividad deshidrogenante la cual aumenta con la extensión de reducción del catalizador, además, encontraron una relación lineal entre la constante de velocidad y el área superficial de cobre metálico, por lo que propusieron que las especies superficiales de Cu⁰ son responsables de la deshidrogenación y que el papel del Zn es inducir la reducción de los iones de Cu²⁺.

Por otro lado, Tamás y colaboradores [32] realizaron un estudio comparativo de la actividad en la deshidrogenación del 2-propanol de aleaciones de Cu-Ti y Cu-Zr, de sus resultados concluyen que el pretratamiento de las muestras de Cu-Ti con HF conduce a áreas superficiales de cobre en un orden de magnitud más pequeñas que las de Cu-Zr y que la actividad de Cu-Ti disminuye mientras que Cu-Zr mostró actividad estable durante la reacción. De sus resultados de espectroscopía electrónica Auger, concluyen que el tratamiento con HF conduce a un enriquecimiento de Cu en la región superficial en ambas aleaciones y que en la superficie de Cu-Ti el Cu²⁺ se detectó mayormente, mientras que Cu⁰ y Cu²⁺ coexisten en Cu-Zr.

b) Efecto del método de preparación

Los catalizadores industriales deben poseer alta actividad, selectividad apropiada y una larga vida. Para que estos requerimientos se cumplan, los catalizadores deben poseer un área superficial grande y térmicamente estable. Estas características físicas, así como las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, dependen fuertemente del método de preparación.

Koeppel y colaboradores [17], estudiaron el efecto del método de preparación en el comportamiento catalítico de catalizadores de Cu/ZrO_2 para la síntesis de metanol a partir de CO_2 . Para su estudio, utilizaron métodos tradicionales de preparación de catalizadores como: precipitación, intercambio iónico e impregnación, además de los métodos de deposición precipitación y coprecipitación en presencia de agentes reductores. De sus resultados obtenidos, concluyen que el método de precipitación a pH constante es una ruta interesante para la preparación de catalizadores de Cu/ZrO_2 altamente activos y selectivos.

En contraste con los resultados obtenidos por Koeppel, el grupo de Baiker [16] concluye que el método que da mejores resultados en la preparación de catalizadores de metales del grupo IB soportados en ZrO_2 , es el de coprecipitación. Para su estudio, éste grupo de investigadores sintetizó catalizadores de Cu, Ag y Au soportados en ZrO_2 utilizando los métodos de coprecipitación, intercambio iónico e impregnación.

Por otro lado, Gasser et. al [14], prepararon catalizadores de Cu/ZrO_2 por el método de activación *in situ* de aleaciones amorfas de Cu_7Zr_3 y por el método de coprecipitación, y concluyen que el comportamiento en la actividad y selectividad del catalizador Cu/ZrO_2 obtenido a partir de la aleación amorfa de Cu_7Zr_3 , es similar al de las muestras de Cu/ZrO_2 preparadas por el método de coprecipitación, y proponen que la naturaleza de los sitios activos de cobre para la hidrogenación de CO_2 es similar en ambos métodos de preparación.

c) Propiedades ácido-base de la superficie del catalizador

La acidez o basicidad de una superficie catalítica, así como la fuerza ácida o básica de los sitios activos, son propiedades muy importantes ya que influyen determinadamente en la actividad y selectividad de los catalizadores, en reacciones típicas ácido-base, y en otras reacciones tales como las involucradas en los procesos de oxidación.

Debido a la importancia de las propiedades ácido-base de las superficies catalíticamente activas, se han generado muy diversas técnicas para cuantificar y evaluar los sitios ácidos o básicos [11].

La descripción completa de las propiedades superficiales requiere de la determinación de la cantidad, naturaleza (tipo Bronsted o Lewis) y la fuerza de los sitios ácidos y básicos. Para alcanzar estas metas, se pueden usar tres métodos: **i**) titulación usando indicadores (acidez Hammett); **ii**) adsorción de moléculas de prueba específica (CO_2 , piridina, 2,6-dimetil piridina); **iii**) actividad catalítica en reacciones modelo (deshidratación/deshidrogenación del 2-propanol e hidrólisis de oxisulfuro de carbono).

Con respecto a las propiedades ácido-base de los catalizadores a base de cobre, podemos mencionar que, a pesar de ser uno de los sistemas más utilizados en reacciones de deshidrogenación, la información es escasa.

Así por ejemplo, se ha determinado la acidez del CuO mediante la adsorción de *n*-butilamina (0.113 mmol/m^2), y también se sabe que la acidez del óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ es mayor que la suma de la acidez de cada uno de los óxidos por separado [11].

CAPÍTULO 2

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

2.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

La información acerca de la composición química de un catalizador, generalmente es insuficiente para entender su comportamiento catalítico. Para definir un catalizador, será necesaria la descripción detallada del método de preparación, ya que las propiedades físicas y químicas como: actividad, selectividad, estabilidad térmica y mecánica de un catalizador, dependen del método que se haya seguido para su elaboración.

El gran número de variables que intervienen en los métodos de preparación y la relación directa entre la mayoría de ellas y el posterior comportamiento del catalizador provocan que, generalmente, los procedimientos de elaboración sean bastante críticos y a veces, muy complejos. Es por ello que resulta muy difícil establecer una ruta sistemática para llevar al grado óptimo los métodos de preparación de catalizadores.

La preparación de catalizadores soportados es por mucho, más un arte que una ciencia. Usualmente, después de que se ha identificado el propósito particular de un catalizador, su elaboración se optimiza variando los parámetros fácilmente accesibles (pH, temperatura, contenido de la fase activa y aditivos) en un procedimiento fundamental previamente establecido. No es que la química elemental involucrada sea desconocida, pero los mejores procedimientos de preparación de catalizadores son generalmente tan complicados químicamente hablando, que no se tiene una descripción precisa de las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso de elaboración. Por lo tanto, las bases científicas de la preparación de catalizadores ha recibido bastante atención en años recientes, y, en algunos casos, se ha alcanzado un entendimiento más detallado de los pasos involucrados en el procedimiento de preparación de catalizadores.

2.1.1. Métodos de preparación de catalizadores

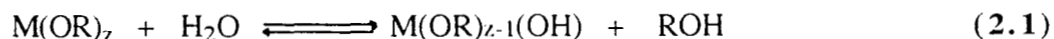
Generalmente, los métodos de impregnación o co-precipitación se emplean para preparar catalizadores a base de cobre [7,16-18,34,54], sin embargo, los métodos de intercambio iónico [17,55] y deposición-precipitación [17,56,57], han demostrado que son rutas interesantes, debido a que puede ejercerse un mejor control de la composición superficial. La técnica sol-gel ofrece un método para la síntesis de materiales con incorporación de complejos de cobre los cuales presentan posibilidades de aplicación como nuevos materiales catalíticos [13,15,57].

2.1.1.1. Método Sol-Gel

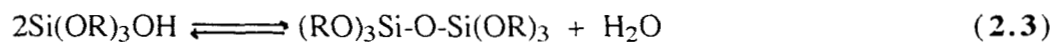
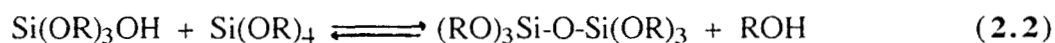
Las ventajas más frecuentemente citadas del procedimiento sol-gel son: la composición homogénea, la facilidad para preparar materiales tales como películas, fibras, estructuras monolíticas, y las bajas temperaturas requeridas para producir materiales cerámicos completamente densos, amorfos o policristalinos [58,61]. El proceso sol-gel, también se ha usado para producir materiales porosos para aplicaciones tales como: sensores, membranas de separación y soportes catalíticos.

a) Química del proceso Sol-Gel

En el proceso sol-gel, se usan precursores metálicos orgánicos o inorgánicos [59,61]. Los precursores se hidrolizan y condensan en solventes orgánicos o acuosos para formar polímeros inorgánicos que contienen enlaces M-O-M. Los precursores orgánicos más comúnmente usados, son los alcóxidos metálicos ($M(OR)_z$), donde R es un grupo alquilo (C_xH_{2x+1}). Normalmente, el alcóxido se disuelve en alcohol y se hidroliza por la adición de agua bajo condiciones ácidas, básicas o neutras. La hidrólisis reemplaza un ligante alcóxido por un ligante hidroxilo:



Las reacciones de condensación que involucran a los ligantes hidroxilo, producen polímeros con enlaces M-O-M o M-(μ OH)-M (donde μ OH se refiere a un hidroxilo puenteante), además, en la mayoría de los casos los productos debido al agua o alcohol como se muestra a continuación para la condensación de silicatos:



la inversión de las reacciones 2 y 3, es decir, la alcoholisis e hidrólisis de enlaces siloxano, promueven la ruptura de enlaces y los procesos de reformación que, si son extensos, permiten la reestructuración incompleta del crecimiento del polímero.

2.1.1.2. Impregnación por mojado incipiente (llenado a volumen de poro)

El término impregnación, se refiere al método de preparación que involucra precursores del metal que no interactúan fuertemente con el soporte. Este tipo de preparación se encuentra en la categoría de interacción débil entre el soporte y el precursor [62].

En la impregnación, una solución de una sal metálica de suficiente concentración para dar el contenido deseado, se adiciona al soporte, después de lo cual, usualmente el sistema se añeja por un tiempo corto, se seca y por último se calcina [62,63].

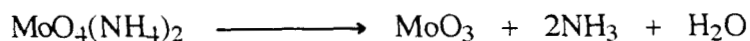
Con un soporte preformado, generalmente se emplea la impregnación por mojado incipiente (también llamada "llenado a volumen de poro"), en la cual, una cantidad de solución se adiciona al soporte, la cual es suficiente para llenar el volumen del poro de las partículas del soporte, o ligeramente menor. Con soportes pulverizados, un volumen de solución substancialmente más grande que el volumen del poro, puede y es con frecuencia aplicada (impregnación húmeda). Al menos que el precursor catalítico esté fuertemente adsorbido en el soporte, es importante agitar la mezcla resultante continuamente durante el secado, para tener una distribución homogénea del precursor sobre el soporte.

a) Química del proceso de impregnación

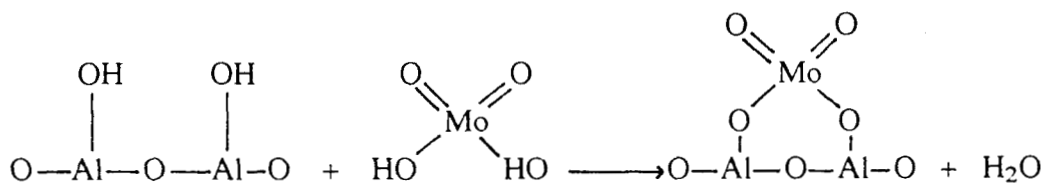
Che y Bonneviot [64], describen el proceso de impregnación en términos de la siguiente secuencia de pasos:

- 1 .** Transferencia del precursor en solución, hacia la superficie externa del soporte.
- 2 .** Difusión por capilaridad de la sal metálica en solución, a través de los poros del soporte.
- 3 .** Deposición del precursor del metal sobre la superficie de los poros; esto ocurre en paralelo con los pasos anteriores.
- 4 .** Secado, el cual se efectúa a una temperatura alrededor de los 100 °C, es muy importante debido a que se efectúa una redistribución de los cationes y aniones del precursor en la superficie del soporte. Esta redistribución depende tanto de la velocidad de calentamiento como de la porosidad del soporte.

5. Calcinación (en aire o en oxígeno), en este paso ocurren dos fenómenos: primero, la descomposición del precursor para formar el óxido del metal, un ejemplo sería la descomposición del molibdato de amonio a óxido de molibdeno según la siguiente reacción:



y segundo, se forman algunos enlaces químicos debido a una deshidroxilación entre el óxido del precursor y el soporte. Un ejemplo típico para el sistema Mo/Al₂O₃ se puede representar de la siguiente forma:



6. Un último paso sería la transformación del óxido del metal, a la fase metálica activa mediante un gas reductor (H₂, CO, etc).

2.1.1.3. Mezcla mecánica

Para la obtención de óxidos mezclados, los correspondientes óxidos son sintetizados por separado y a continuación se mezclan mecánicamente hasta obtener un sólido homogéneo. La obtención tradicional de los óxidos metálicos individuales se realiza mediante un tratamiento térmico, efectuado sobre carbonatos, oxalatos u otras sales, o bien sobre hidróxidos obtenidos por precipitación del catión de la sal metálica con un hidróxido, realizándose posteriormente una deshidratación térmica. Esta técnica convencional de preparación de óxidos mezclados, usualmente no produce materiales de área superficial alta molecularmente homogénea [63,65].

2.2. CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

Las propiedades catalíticas de una superficie, están determinadas por su composición y estructura en una escala atómica. Así, por ejemplo, no es suficiente con conocer que una superficie consiste de un metal y un promotor, por decir, hierro y potasio, sino también es esencial conocer la estructura exacta de la superficie del hierro, incluyendo defectos, escalones, etc., también como la localización exacta de los átomos del promotor.

Así, desde el punto de vista fundamental, la meta final de la caracterización de catalizadores, es observar a la superficie átomo por átomo y bajo condiciones de reacción. Actualmente, esto solo es posible ocasionalmente en sistemas modelo altamente simplificados, tales como las superficies bien definidas de cristales individuales [62,66].

Desde el punto de vista industrial, la caracterización de catalizadores es diferente. Aquí, el principal interés es optimizar o producir un catalizador activo, selectivo, estable y resistente mecánicamente. Para realizar esto, se requieren herramientas para identificar las propiedades estructurales que distinguen a los catalizadores eficientes de los menos eficientes. Las relaciones empíricas entre los factores que gobiernan la composición del catalizador, tamaño de partícula, forma y dimensiones del poro por un lado, y la función catalítica por el otro, pueden ser extremadamente útiles en el desarrollo de catalizadores.

2.2.1. Técnicas de caracterización de catalizadores

2.2.1.1. Técnicas físicas

El principio general de todas las técnicas físicas de caracterización de catalizadores, es someter a la muestra a la acción de un haz incidente (sonda) y analizar la naturaleza y energía del mismo después de la interacción con la muestra (figura 2.1). Hay ocho tipos de sondas fundamentales las cuales generan cuatro tipos de partículas, que salen de la muestra y llevan la información a un detector apropiado. Las sondas fundamentales pueden ser haces de partículas tales como: electrones, iones, neutrones o fotones, y haces de campo térmico, eléctrico, magnético o sónico [62].

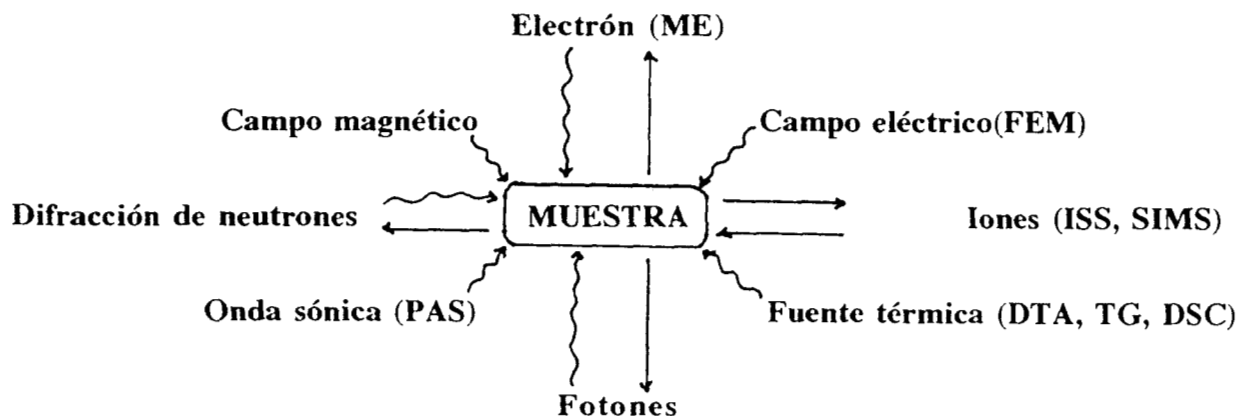


Figura 2.1. Esquema representativo de algún principio de técnica física con haces incidentes y emitidos.

La interacción de éstas sondas con un material, depende de la naturaleza de ambos, la sonda y el material. Para sondas que involucran partículas con una masa poco despreciable, la muestra puede ser profundamente perturbada y debido a la absorción por la materia, se requieren condiciones de ultra alto vacío.

En contraste, con las sondas fotónicas las muestras solo serán ligeramente perturbadas, a veces con sobrecalentamiento perjudicial; es posible así, operar bajo alguna atmósfera y estudiar las muestras bajo condiciones cercanas a las de la reacción catalítica.

Así, por ejemplo, las técnicas más usadas para identificar grupos funcionales durante una reacción catalítica son la espectroscopía IR y NMR, pero en ciertos casos, se pueden usar otras técnicas como la espectroscopía Raman, UV-Vis y espectroscopía Fotoacústica. El ambiente de un sitio dado, puede ser caracterizado por técnicas de difracción (rayos X, electrones y neutrones) para estructura cristalina y, por espectroscopía UV-Vis, Mossbauer, Raman y EPR para la naturaleza y número de ligantes. La figura 2.2, muestra un diagrama donde se representan las técnicas físicas de caracterización de catalizadores más frecuentemente utilizadas [62].

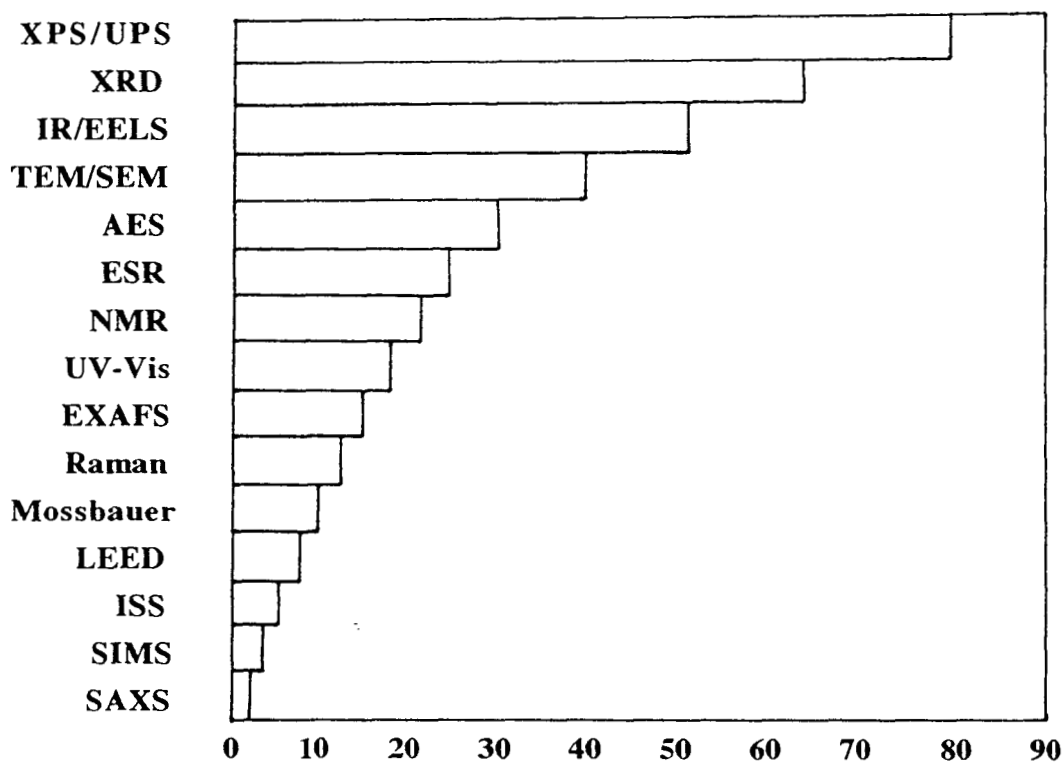


Figura 2.2. Diagrama de barras que muestra la frecuencia de utilización de algunas técnicas físicas de caracterización de catalizadores.

a) Difracción de Rayos X (XRD)

Los materiales sólidos usados en catálisis heterogénea, generalmente están compuestos por una mezcla de varias fases, las cuales no pueden ser separadas sin la pérdida de las propiedades catalíticas del material.

Estas fases con frecuencia se encuentran en un estado de división fina, es decir, una fracción grande de los átomos esta en la superficie y, por lo tanto, no tienen la misma coordinación que los átomos de las capas más profundas de la masa. Además, la mitad de las veces, la estructura de estas fases presenta numerosos defectos cristalinos de sustitución o desplazamiento con respecto a una red perfecta debido a que la fase activa, a menudo, contiene varios elementos de transición con estequiometría poco definida (por ejemplo, óxidos mixtos y catalizadores bimetalicos). Por lo tanto, generalmente no es posible determinar la estructura atómica completa de las fases activas de un catalizador.

De acuerdo con la figura 2.2, la difracción de rayos X (XRD), es una de las técnicas más frecuentemente aplicadas en la caracterización de catalizadores.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda corta; en el espectro electromagnético se encuentran en el intervalo de 0.15-75 Å entre los rayos gamma y los rayos ultravioleta (figura 2.3). Sin embargo, en difracción solo se usa el intervalo de 0.5-2.5 Å [62,66].

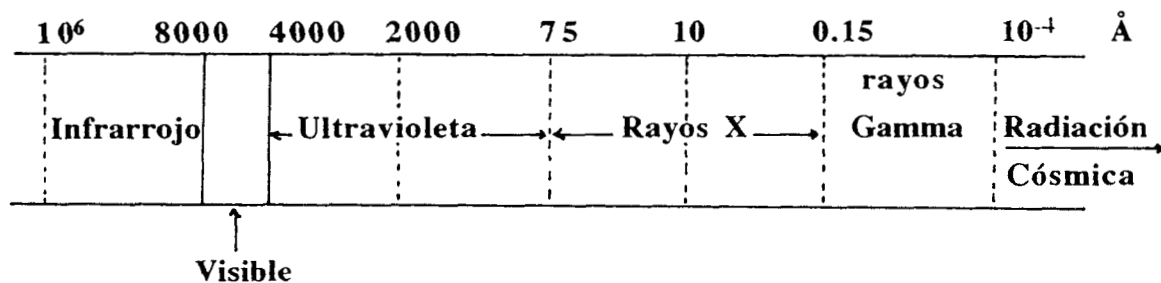


Figura 2.3. Parte del espectro electromagnético donde se localizan los rayos X

Los rayos X son suficientemente energéticos para penetrar los sólidos y analizar su estructura interna. La XRD, se usa para identificar fases en la masa y determinar tamaño de partícula [62,66,67].

La radiación X se produce, generalmente, bombardeando materia con electrones de alta energía o con rayos X; al hacer incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial de algunas decenas de kV, sobre un trozo de metal, éste emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico. La diferencia de potencial se aplica entre el filamento que emite los electrones ("cátodo") y el metal que sirve de blanco ("ánodo o anticátodo").

En la difracción de rayos X (XRD), un haz colimado de rayos X, con longitud de onda λ de 0.5-2 Å, se hace incidir sobre una muestra y se difracta por las fases cristalinas de acuerdo a la ley de Bragg (figura 2.4).

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta., \quad n=1,2,\dots \quad (2.4)$$

donde:

d = Distancia entre planos del cristal.

θ = Angulo de difracción.

λ = Longitud de onda de la radiación.

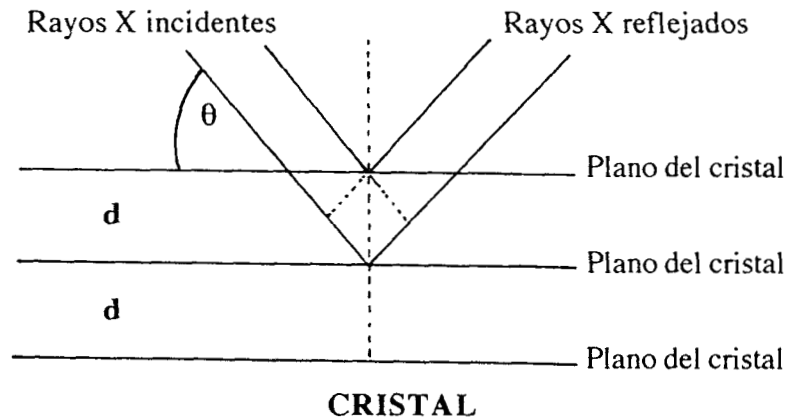


Figura 2.4. Rayos X difractados por una serie de átomos en un plano de la red, en direcciones dadas por la ley de Bragg.

La intensidad de los rayos X difractados se mide variando el ángulo de difracción 2θ y la orientación de la muestra. Este patrón de difracción se usa para identificar las fases cristalinas de la muestra y medir sus propiedades estructurales, el tamaño y orientación de los cristales. La XRD permite determinar también concentraciones y arreglos atómicos en materiales amorfos.

Se conocen dos técnicas para preparar las muestras que se van a observar por XRD. La más común es la técnica de polvos, que consiste en depositar una determinada cantidad de muestra en un portaobjetos de vidrio, con un espesor de muestra homogéneo. En la otra técnica, se disuelve la muestra con algún solvente conveniente (agua o acetona) y se esparce sobre un portaobjetos, se deja secar y deberá quedar una capa delgada del sólido; a esta técnica se le conoce como técnica de capas orientadas, la cual permite acentuar la difracción de ciertas familias de planos cristalinos.

Por otro lado, el difractograma de rayos X puede alterarse tanto por algunos efectos físicos e instrumentales como por las características propias de la muestra. Por ejemplo, los picos (o líneas) de difracción se ensanchan a medida que disminuye el tamaño de los cristalitos de la muestra. El diámetro promedio del cristalito se puede calcular por medio de la ecuación de Scherrer [68]:

$$\bar{D} = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (2.5)$$

donde:

\bar{D} = Tamaño promedio del cristal.

K = Es una constante (a menudo se toma como la unidad)

β = Ancho del pico a media altura ($\beta = b - b_0$)

λ = Longitud de onda de la radiación

b = Ancho experimental

b_0 = Ancho de referencia del material que no representa ensanchamiento ($b_0 = 0.11^\circ$, patrón de oro)

b) Métodos de adsorción para la determinación del área superficial de catalizadores

Por definición la textura de un sólido se conoce si podemos describir su arquitectura espacial en el intervalo de dimensiones entre 0.3 nm (límite inferior) y 1 mm (límite superior).

También puede establecerse que la textura de un cuerpo sólido se conoce si conocemos su área superficial y también la localización y magnitud de todos los defectos en su superficie. El concepto de textura, debe distinguirse del concepto de estructura, el cual, es una descripción de la cristalografía del material. Las propiedades fisicoquímicas de catalizadores y muchos otros materiales porosos, se determinan grandemente por ambas, su textura y su estructura, pero la composición analítica de la superficie también juega un papel muy importante.

Las técnicas modernas de análisis de superficies como la espectroscopía de electrones Auger (AES) y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), han revelado que, en muchos casos, la composición atómica de la superficie de un material sólido, se desvía fuertemente de la composición de la masa [62,66,67].

En el estudio de la textura de catalizadores se hace uso de la adsorción física de gases. La adsorción física de gases es un aumento de la concentración en la interfase gas - sólido o gas - líquido bajo la influencia de fuerzas integradas de van der Waals - London, también conocidas como fuerzas de Boer - Hamaker.

Las fuerzas de van der Waals - London entre moléculas y átomos se conocen del término a/V_2 en la ecuación de van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{V_2} \right) (V - b) = RT \quad (2.6)$$

donde b es el volumen ocupado por las moléculas de gas y a/V_2 es una corrección para las fuerzas atractivas entre las moléculas del gas en la cual a es una constante característica para cada gas. La energía de interacción atractiva total entre moléculas, es la suma de tres contribuciones: interacciones dipolo-dipolo, interacciones dipolo - dipolo inducido e interacciones dipolo inducido - dipolo inducido.

La característica importante es la dependencia de los tres tipos de interacciones de energía sobre el inverso de la sexta potencia de la separación:

$$V = -Cr^{-6} \quad (2.7)$$

donde C es un coeficiente que depende de la identidad de las moléculas, r es la distancia media entre las moléculas y V es la energía de interacción total.

Las isothermas de adsorción son gráficos de la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio como una función de la presión relativa P/P^0 .

La cantidad de gas adsorbido se expresa como la masa de gas (usualmente en gramos) o el volumen reducido del gas a STP (presión y temperatura estándar).

La mayoría de las isothermas que se obtienen de la adsorción física, pueden ser convenientemente agrupadas en cinco clases - los cinco tipos (I a V), incluidos en la clasificación originalmente propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller - al mismo tiempo llamada simplemente la clasificación Brunauer [69]. La característica esencial de estos tipos de isothermas se muestra en la figura 2.5.

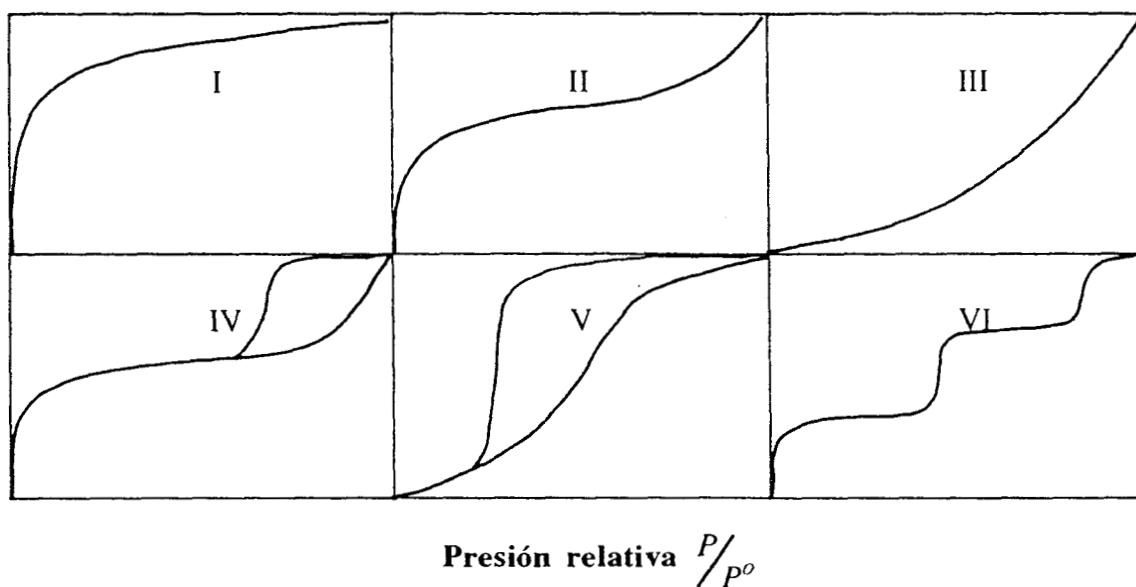


Figura 2.5. Los cinco tipos de isothermas de adsorción (incluidas de la I a la V), junto con la isoterma tipo VI, la isoterma escalonada.

La isoterma tipo I, es típica de la adsorción en microporos, la cual ocurre, por lo tanto, en zeolitas y carbón activado. La isoterma tipo II, representa la fisorción multicapas en una superficie plana (válida para muchas sustancias no porosas). Las isothermas tipo III y V, son características de interacciones débiles gas - sólido (adsorción de agua en oro y adsorción de bromo en sílice). La isoterma tipo IV, frecuentemente se encuentra en el estudio de catálisis heterogénea; su forma es característica de la adsorción multicapas acompañada por condensación capilar en mesoporos.

Cuando la superficie de adsorbentes no porosos es energéticamente uniforme, la isoterma puede tener una forma escalonada (tipo VI). Un buen ejemplo de una isoterma tipo VI, se encuentra en la adsorción de kriptón a $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$ en carbón negro, grafitizado a $2700\text{ }^{\circ}\text{C}$ [70].

Las isotermas tipo VI, son de mayor interés a nivel teórico. Para la determinación de las áreas superficiales y distribución del tamaño de poro, se aplican las isotermas tipo II y IV.

La capacidad monocapa de un sólido se puede usar para calcular su área superficial específica, A , en m^2/g . La capacidad monocapa se define como la cantidad de adsorbato que puede ser acomodada en una sola capa molecular completamente llena, una monocapa, en la superficie de un gramo de sólido. Esta está relacionada con el área superficial A por la ecuación simple:

$$A = n_m a_m L \quad (2.8)$$

donde a_m es el área promedio ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa completa y L es la constante de Avogadro; n_m es la capacidad monocapa, la cual se expresa en moles de adsorbato por gramo de adsorbente.

La mayoría de las determinaciones del área superficial, se llevan a cabo utilizando como patrón el área ocupada por una molécula de N_2 . La isoterma de adsorción de N_2 se mide a la temperatura de ebullición del N_2 ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$).

El valor de a_m puede ser calculado siguiendo la sugerencia de Emmett y Brunauer [71], de la densidad ρ_L del N_2 líquido a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el cálculo se supone que el arreglo de las moléculas de N_2 en una superficie, es justo el que será colocado en una superficie plana en el volumen del líquido. Esto conduce a la ecuación:

$$a_m = 1.091 \left(\frac{M}{\rho_L L} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.9)$$

donde $M = 28$, la masa molar del N_2 , y 1.091 es un factor de empaquetamiento para 12 vecinos más cercanos en el volumen del líquido y 6 en la superficie plana. La ρ_L del N_2 líquido a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, es de 0.81 gcm^{-3} y L es igual a 6.022×10^{23} molec. La introducción de estas cantidades en la ecuación 2.9, da como resultado $a_m (\text{N}_2) = 16.2\text{ \AA}^2$.

Brunauer, Emmett y Teller [72] introdujeron un modelo de adsorción el cual considera la adsorción en multicapas y que, generalmente, se conoce como la ecuación BET. A pesar de que ésta se basa en un modelo sencillo, por lo que reiteradamente se le ha criticado, la ecuación que estos autores dedujeron condujo a éxitos extraordinarios en la determinación de las superficies específicas a partir de isotermas del tipo II.

La teoría BET, fue estructurada en base al modelo cinético del proceso de adsorción propuesto por Langmuir. Este modelo considera que la superficie del cuerpo sólido está compuesta por un conjunto de centros de adsorción.

En el estado de equilibrio, la velocidad con la que se depositan las moléculas en los centros libres desde la fase gaseosa (velocidad de adsorción), es igual a la velocidad de desprendimiento (velocidad de desorción), de las moléculas de la superficie a la fase gaseosa.

La velocidad de adsorción es directamente proporcional a la presión P del gas y a la fracción θ de la superficie total vacante, es decir:

$$V_{ads} = k_{ads}(1 - \theta)P \quad (2.10)$$

y la velocidad de desorción depende de la fracción θ de superficie total cubierta:

$$V_{des} = k_{des}\theta \quad (2.11)$$

En el caso del equilibrio, se tiene la siguiente expresión:

$$\theta = \frac{KP}{(1 + KP)} \quad (2.12)$$

donde K es la constante de equilibrio del proceso total de adsorción:

$$K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (2.13)$$

La ecuación (2.12), es la representación matemática de la isoterma de adsorción de Langmuir, la cual supone que [62]:

- a) Se forma una monocapa en la superficie.
- b) Las moléculas no pueden desplazarse libremente por la superficie (adsorción localizada).
- c) Todos los centros de adsorción son energéticamente iguales.

El grado de recubrimiento, se expresa a través de la capacidad de monocapa (a_m o V_m), por la ecuación:

$$\theta = \frac{a}{a_m} \quad \text{o} \quad \theta = \frac{V}{V_m} \quad (2.14)$$

y por lo tanto:

$$a = \frac{a_m KP}{(1 + KP)}; \quad V = \frac{V_m KP}{(1 + KP)} \quad (2.15)$$

La constante K , está relacionada con el efecto térmico de la adsorción ΔH_{ads} por la ecuación:

$$K = k_0 \exp \left[\frac{\Delta H_{ads}}{RT} \right] \quad (2.16)$$

donde k_0 es una constante de proporcionalidad.

El proceso de adsorción como un todo es exotérmico, es decir, el aumento de la temperatura provoca una disminución de la cantidad de sustancia adsorbida (a o V). La constante K se encuentra experimentalmente.

La ecuación (2.15), se puede transformar en la ecuación:

$$\frac{P}{a} = \frac{1}{a_m K} + \frac{P}{a_m} \quad (2.17)$$

Es decir, la representación gráfica de P/a contra P debe dar una línea recta, cuya pendiente es $1/a_m$ y la ordenada en el origen es $1/a_m K$.

Brunauer, Emmett y Teller (BET), consideraron que la ocupación física no sólo se limita a la formación de la monocapa, sino que puede continuar hasta que la superficie quede cubierta por una capa multimolecular de líquido. Se supone, asimismo, que el calor ΔH_1 de formación de la primera capa es mucho mayor que el calor de formación de la segunda ΔH_2 , tercera ΔH_3 , etc. capas y además que $\Delta H_2 \cong \Delta H_3 \cong \Delta H_L$ (calor de licuefacción del vapor en cuestión). Cuando la presión de equilibrio P es igual al valor de la presión de vapor saturado P^0 del adsorbato aparece la condensación volumétrica, formándose una cantidad infinita de capas de adsorción. En base a estas suposiciones y al modelo de Langmuir, Brunauer, Emmett y Teller encontraron la ecuación:

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad (2.18)$$

donde V es el volumen del gas (STP) adsorbido, y V_m es el volumen del gas (STP) adsorbido en la monocapa. La cantidad C , es igual a $\exp[(Q - L)/RT]$, en la cual, Q es el calor de adsorción en la primera capa adsorbida y L es el calor latente de condensación del gas, igual al calor de adsorción en todas las capas siguientes. La presión relativa del gas es P/P^0 .

A pesar de su defecto teórico, la ecuación BET es el método más usado para la determinación de áreas superficiales específicas. Se aplica en casos donde se tiene isotermas del tipo II o del tipo IV, pero el intervalo de presiones parciales donde la teoría y la práctica están en razonable acuerdo es muy limitado (de 0.005 a 0.3 atm.).

En la práctica la aplicación del método BET al volumen del gas adsorbido, se realiza a temperatura constante en función de la presión parcial obteniéndose un gráfico de $P/V(P^0 - P)$ contra P/P^0 (figura 2.6).

La intersección $1/V_m C$ y la tangente de α , $(C - 1)/V_m C$, permiten el cálculo de V_m y C ; n_m se encuentra de V_m , el número de moles de adsorbato por gramo de adsorbente en la monocapa. Finalmente el área superficial específica BET, se calcula a partir de la ecuación 2.8.

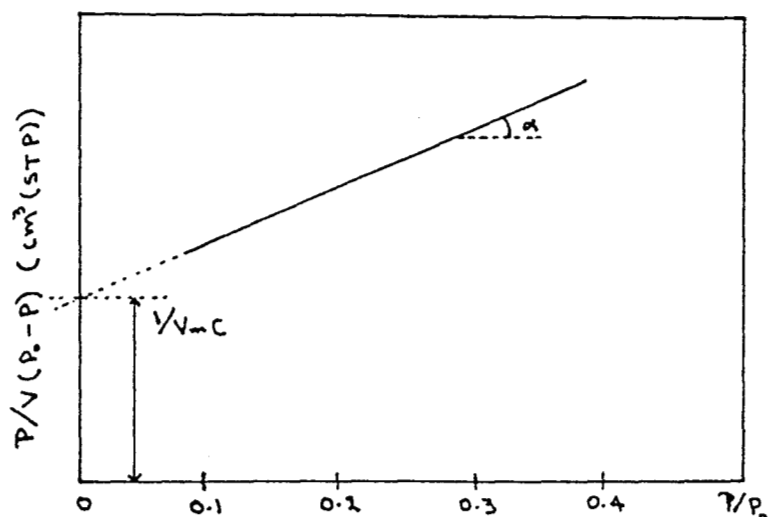


Figura 2.6. El gráfico BET.

c) Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico, mide la ganancia o pérdida de peso en un material como una función de la temperatura [66]. La termogravimetría es una técnica muy útil para el estudio de sistemas sólido-gas [73,74]. Es muy conocido su uso en la química de sólidos, para caracterizar transformaciones de fase y, si es necesario, para dosificarlas.

La mayoría de los fenómenos químicos o fisicoquímicos, están caracterizados por variaciones en las masas de muestras reactivas cuando estas muestras son sometidas a varios ambientes constantes o cambiantes, tales como temperatura, atmósfera, vacío, campo magnético, presión e irradiación.

Un registro continuo y preciso de peso, puede seguir los cambios en una sustancia bajo esas condiciones ambientales, las cuales son también registradas continuamente. Como el parámetro principal a menudo es la temperatura, a esta técnica se le llama termogravimetría. El instrumento de medida es un dispositivo de pesada. Debe recordarse que los cambios en la masa de la muestra claramente implican entrada o salida de materia de la misma.

La figura 2.7, representa el proceso de la termogravimetría: la masa inicial M (peso P), pasa a $M-\Delta M$ (peso $P-\Delta P$), a través de una transferencia de masa ΔM al ambiente. Lo inverso también es posible: la fase de los alrededores, generalmente gaseosa, puede reaccionar con la muestra para dar un aumento de masa. El caso más usual es la pérdida de peso en función de la temperatura o el tiempo, en una atmósfera con una presión y composición dadas:

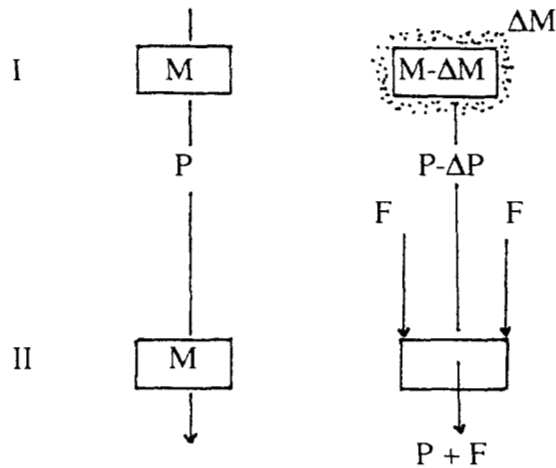


Figura 2.7. Principio del análisis termogravimétrico (TGA)

- i) Evaporación, sublimación, ligera descomposición.
- ii) Cambios estructurales o químicos con o sin pérdida estequiométrica de uno o varios elementos constituyentes.
- iii) Corrosión con formación de un compuesto volátil.

Frecuentemente, se investiga la reacción de un elemento con la atmósfera de los alrededores:

- i) Oxidación (corrosión), cloración, fluoración, etc.
- ii) Adsorción (superficies específicas), superficie y diámetro de poros, energía de enlace.
- iii) Formación de un compuesto definido (hidratación, carbonización).

Así, podemos apreciar la importancia del ambiente de la muestra, su temperatura y composición. Por lo tanto, un termoanalizador gravimétrico requerirá un control preciso de la atmósfera de la muestra.

d) Análisis térmico diferencial (DTA)

Con frecuencia los cambios en el estado fisicoquímico de sustancias bajo condiciones inestables de la temperatura, están acompañados por efectos endotérmicos o exotérmicos que pueden medirse cuantitativamente por análisis térmico diferencial (DTA) [66].

Con esta técnica se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia, en función de la temperatura cuando la sustancia y el material de referencia se someten al mismo programa de temperatura controlada. El DTA da información acerca de la energía de las reacciones de la muestra con el medio que la rodea, así como de sus transformaciones estructurales internas. En el DTA [75], la muestra activa y la muestra de referencia (generalmente inerte, colocada asimétricamente), se calientan en un recipiente con un incremento programado de la temperatura (figura 2.8). Un sistema con termopares mide la diferencia de la temperatura entre las dos muestras. En ausencia de reacciones o transformaciones, la diferencia de la temperatura es baja y constante, es decir, se tiene la línea base. Cuando la muestra activa sufre un cambio, este involucra una cantidad de energía y entonces, la temperatura de la muestra se desvía de la de referencia. La temperatura diferencial ΔT , se registra en forma de un pico o de una serie de picos en función del tiempo t . La temperatura de la muestra se registra simultáneamente (figura 2.8).

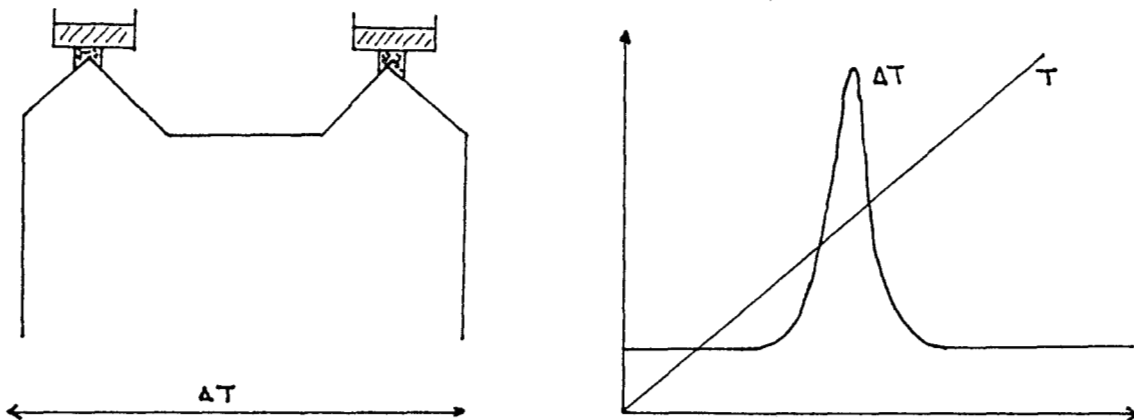


Figura 2.8. Principios del análisis térmico diferencial (DTA)

e) Método de análisis TGA/DTA simultáneo

La muestra se coloca en el detector DTA suspendida en una balanza [66]. El análisis térmico diferencial da información sobre los cambios de energía en la muestra. Conforme la muestra cambia, sus variaciones de masa se registran simultáneamente con los correspondientes efectos térmicos.

El DTA también detecta transiciones no asociadas con variaciones de masa. La aplicación de estos métodos simultáneos de análisis, es muy amplia. Entre las posibles aplicaciones, algunas de las más notables son las siguientes:

i) Catálisis: Preparación de catalizadores, medida de su área específica, cambios de fase, gráficos de las isotermas de adsorción de varios gases o vapores, cálculo de los correspondientes calores isostéricos, estudio de la reducción o reoxidación de catalizadores óxidos y termodesorción a temperatura programada.

ii) Química: Descomposición térmica con reacción sólido-sólido o gas-sólido.

iii) Medida de superficies específicas de polvos, adsorción de gases, determinación de relación de humedad, velocidad de evaporación y secado.

iv) Metales y aleaciones: Calcinación, oxidación, reducción y corrosión.

2.2.1.2. Técnicas químicas de caracterización de catalizadores

Dentro de las técnicas convencionales de caracterización de catalizadores, se encuentran las técnicas químicas como la quimisorción selectiva de gases, con la cual se determina la dispersión de la fase activa y el tamaño promedio de partícula, la reducción, desorción y oxidación a temperatura programada (TPR, TPD y TPO respectivamente), las cuales nos permiten estudiar el comportamiento reductivo y la reactividad de la superficie de las partículas.

a) Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR), es una técnica útil para la caracterización de catalizadores de óxidos metálicos [15,44,45,54,55,76].

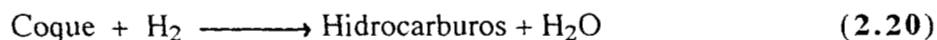
Durante un experimento TPR, el catalizador bajo investigación se coloca en un reactor de lecho fijo y se expone a una mezcla reductora que pasa continuamente por el lecho catalítico, mientras se incrementa la temperatura de acuerdo a un programa de temperatura lineal. La diferencia de la concentración de la mezcla gaseosa a la entrada y la salida, se mide en función del tiempo usando un detector de conductividad térmica.

El perfil TPR obtenido contiene información cualitativa sobre el estado de oxidación de las especies reducibles presentes y, en ese sentido, es una huella digital. La técnica es intrínsecamente cuantitativa y la información obtenida es de una naturaleza cinética y, como consecuencia, se correlaciona directamente con el comportamiento catalítico.

En el TPR, las especies oxidadas son reducidas siguiendo el camino de reducción general:



El TPR, no está limitado a la reducción de óxidos. Muchas especies reaccionan con hidrógeno y pueden ser estudiadas por TPR. Por ejemplo, tenemos el estudio de depósitos de coque en catalizadores:



y la reducción de sulfuros:



En la figura 2.9 se muestra un esquema de flujo de un sistema TPR [62,76]. El reactor que contiene el catalizador, está situado en un horno equipado con un controlador de temperatura programable. El efluente del reactor es analizado por uno o más detectores apropiados.

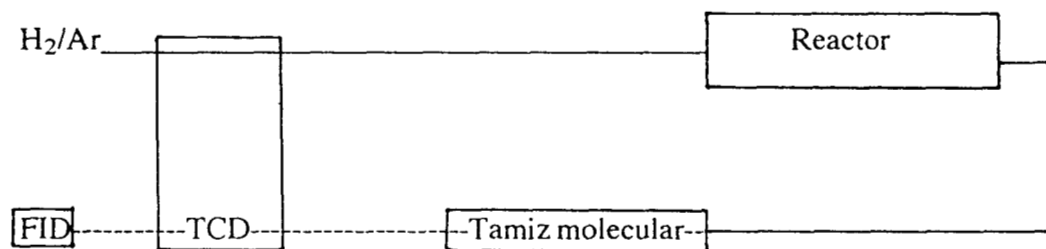


Figura 2.9. Esquema de un aparato de reducción a temperatura programada (TPR)

Para la detección del consumo de hidrógeno comúnmente se utiliza un detector de conductividad térmica (TCD). En los experimentos TPR el H₂O producida durante la reducción es atrapada o removida antes de que la mezcla gaseosa llegue al detector TCD.

Es conveniente también usar un detector de ionización de flama (FID), debido a que los catalizadores porosos casi siempre contienen material carbonáceo adsorbido, el cual conduce a un consumo adicional de hidrógeno. La mezcla reductora consiste de H₂ y un gas inerte como el argón.

2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA DESCOMPOSICIÓN DEL 2-PROPANOL

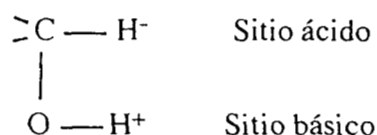
La conversión del 2-propanol a propeno (característica ácida) o acetona (característica redox o ácido-base), es ampliamente usada para caracterizar propiedades ácido-base o redox de catalizadores [11,34-36,77-80].

Usualmente es necesario un estudio cinético y mecanístico para determinar que especies de sitios catalíticos están involucrados. Al respecto, se han propuesto tres tipos de mecanismos, E₁ (sitios H⁺ Bronsted), E₂ (sitios pares ácido-base) y concertados E_{1c}B (sitios pares ácido-base) [78.80].

La actividad catalítica hacia la deshidratación del 2-propanol a propeno (r_p), es proporcional a la acidez de un catalizador:

$$r_p = (K) (\text{acidez}) \quad (2.22)$$

Por otro lado, la actividad hacia la deshidrogenación del 2-propanol a acetona (r_a), se supone que es proporcional a la acidez y basicidad de un catalizador, debido a que se considera que la deshidrogenación procede por medio de un mecanismo concertado:



$$r_a = (K') (\text{acidez}) (\text{basicidad}) \quad (2.23)$$

de las ecuaciones (22) y (23), se deriva la siguiente ecuación:

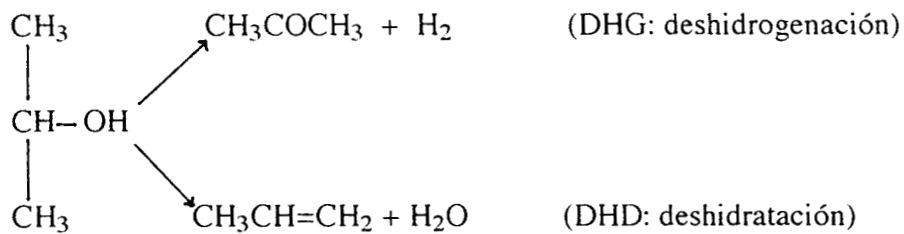
$$\text{Basicidad} = K'' r_a/r_p \quad (\text{Deshidrogenación/Deshidratación}) \quad (2.24)$$

donde K, K', K'' son constantes.

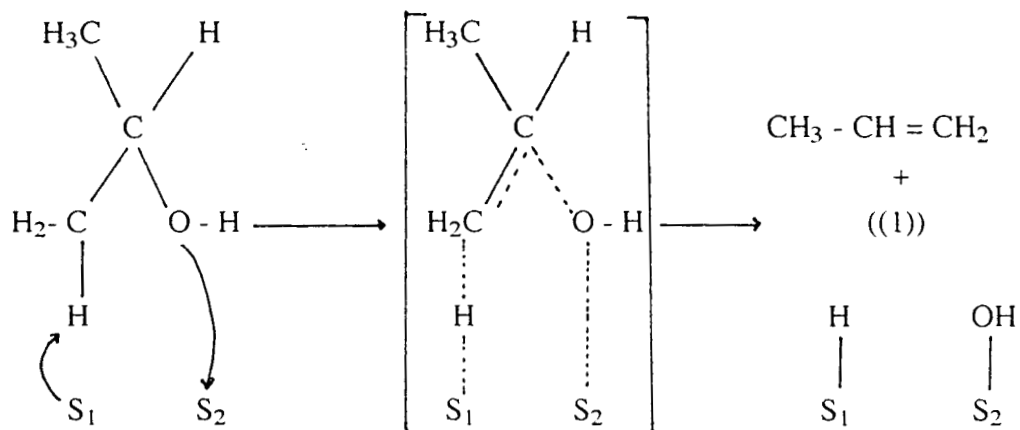
Así, r_a/r_p se puede usar para medir la basicidad de un catalizador.

2.3.1. Mecanismo de descomposición heterogénea del 2-propanol

La descomposición heterogénea del 2-propanol, se ha interpretado en términos de varios mecanismos. Las dos vías principales de conversión son:

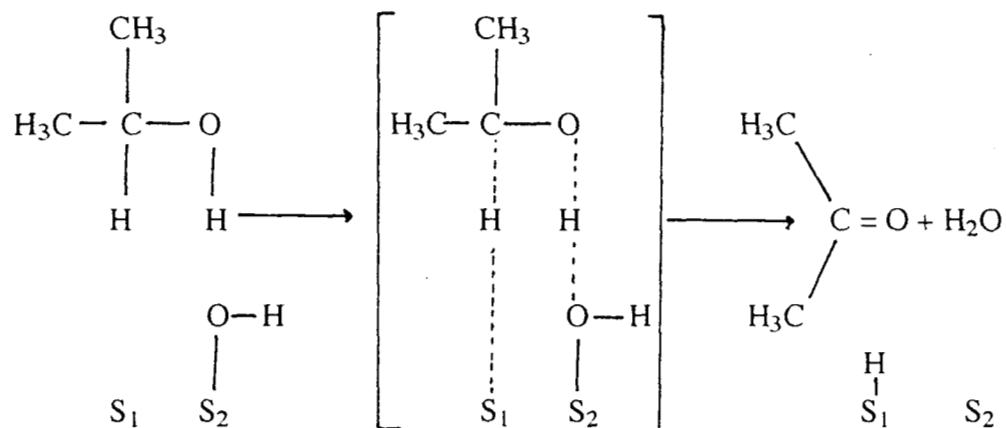


Los productos son: propeno (DHD, debido a sitios ácidos) o acetona (DHG, debido a sitios redox o básicos) [80], ambas reacciones pueden llevarse a cabo y son paralelas de primer orden. Estas reacciones son explicadas por Fikis et. al [81], en términos de intermediarios típicos de mecanismos tipo eliminación. El propeno se puede formar vía un mecanismo tipo E₂ en sitios superficiales vacantes adyacentes:



Se ha reportado que, una unión semejante del alcohol en la superficie a través del grupo hidroxilo y un hidrógeno β , involucra poco esfuerzo incluso en superficies planas [82].

En una forma similar, se puede producir la acetona:

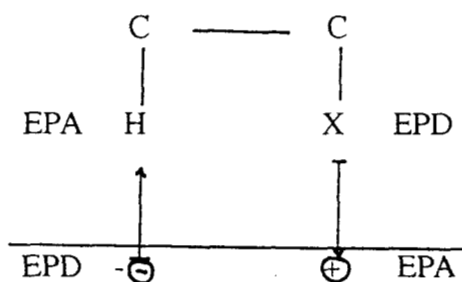


Se ha propuesto un intermediario de adsorción a dos puntos para la formación de acetona [83], en donde un sitio es un grupo hidroxilo, el cual puede formarse como una especie adsorbida de la reacción de deshidratación.

Las especies intermediarias adsorbidas estarán localizadas en sitios que ofrecen OH o H y, consecuentemente, estarán relacionadas principalmente con la presencia de especies "ácidas" en la superficie sólida [84].

Noller et. al [82,85] proponen un mecanismo el cual es esencialmente igual al mecanismo de adsorción a dos puntos descrito anteriormente para la deshidratación de alcoholes. Dichos autores especificaron la especie de sitios superficiales involucrados en la catálisis. La principal característica es que todas las interacciones se llevan a cabo entre un aceptor de pares de electrones (EPA, ácido de Lewis) y un donador de pares de electrones (EPD, base de Lewis).

En el esquema propuesto, están involucrados ambos sitios EPA y EPD del catalizador y del reactivo. El sitio EPA induce la abstracción de OH⁻ y el sitio EPD, la abstracción de H⁺ y es predominante la fisión y formación del enlace heterolítico. El modelo de la interacción de alcoholes con la superficie del óxido, puede representarse como:



En los mecanismos de conversión propuestos (E_1 , E_2 y E_{1cB}) están involucrados ambos sitios (ácidos y básicos), la diferencia entre ellos es el tiempo de la fisión del enlace. La interacción más fuerte es la que determina el primer paso y por lo tanto, el mecanismo.

En el caso de sólidos ácidos fuertes (que tienen sitios EPA fuertes), la interacción superficie EPA-alcohol OH, es fuerte y conduce a que el grupo OH sea abstraído en el primer paso. El carbocatión se forma intermediariamente.

Para catalizadores básicos (de fuerza EPD alta), una interacción fuerte entre la superficie EPD y el hidrógeno β del alcohol conduce a la abstracción del hidrógeno β en el primer paso y se forma un carbanión intermediario (ion enolato).

Esto explica la actividad hacia la deshidrogenación en catalizadores básicos, en los cuales se ha observado un mecanismo E_{1cB} (mecanismo dominante en los catalizadores básicos) y se ha encontrado que la DHG predomina sobre la DHD. Sin embargo, la basicidad no es el único factor determinante de la selectividad para la DHG, sino que también se ha observado una influencia fuerte del catión.

En catalizadores ácido-básicos moderados las interacciones entre el catalizador y el reactivo son de fuerza similar, y la formación de dos enlaces en un sólo paso conduce a un mecanismo E_2 aparente [85].

Otros dos mecanismos se han propuesto por el grupo de Pepe [86]. Estos autores, propusieron que la reacción procede por medio de la eliminación del hidrógeno α de una especie isopropóxi adsorbida, o por medio de la eliminación del hidrógeno β conduciendo a la formación de un enolato superficial. Ambos mecanismos también dependen de la disponibilidad de grupos hidroxilo superficiales, los cuales participan en la reacción.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS

Para este estudio los catalizadores se prepararon por los métodos sol-gel, impregnación por mojado incipiente (a llenado de poro) y mezcla mecánica.

3.1.1. Síntesis de catalizadores por el método sol-gel

El método sol-gel involucra la hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos. Por este método, se prepararon muestras de ZrO_2 pura y con incorporación de CuO como se describe a continuación:

En un reactor se adiciona alcohol, alcóxido de Zr e hidróxido de amonio con agitación continua (en el caso de las muestras de ZrO_2 con incorporación de CuO , además se adiciona acetato de cobre en la cantidad requerida para tener la concentración de CuO deseada).

La solución resultante se calienta hasta alcanzar la temperatura de reflujo ($80\text{ }^\circ\text{C}$), y se mantiene en esas condiciones por 10 min; en seguida se adiciona el agua desionizada gota a gota para lograr la gelación del alcóxido. Las cantidades de alcohol-alcóxido-agua serán tales que se tenga una relación molar 4:1:4, respectivamente. El gel resultante se deja en reflujo por 50 min. más con agitación continua y posteriormente se deja añejar por 24 h a temperatura ambiente. Finalmente el solvente en exceso es removido por decantación y el sólido resultante se seca en una estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

3.1.2. Impregnación por mojado incipiente (a llenado de poro)

Este método consiste en llenar únicamente el volumen de poro de la ZrO_2 con la solución de la sal metálica. Para ello es necesario, en primer lugar, determinar la cantidad de agua que absorbe el material hasta quedar húmedo de forma homogénea. Posteriormente se disuelve en ese volumen de agua el peso necesario de la sal de cobre para impregnar el material con un porcentaje determinado. Esta solución se añade gota a gota sobre el material, homogeneizando con una espátula. Tras dejar reposar por 2 h a temperatura ambiente, se procede a secar la muestra en una estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

3.1.3. Mezcla mecánica

Este método consiste en preparar los óxidos componentes por separado y posteriormente mezclarlos mecánicamente.

Para este caso el óxido de cobre se obtiene a partir de la calcinación de acetato de cobre a 400 °C por 24 h en atmósfera de aire. La ZrO₂ se sintetizó a partir del método sol-gel previamente descrito y calcinada a 400 °C por 48 h. Estos óxidos se mezclan en un mortero ágata, moliendo uniformemente por un periodo de 30 min., las cantidades de cada óxido son las requeridas para tener la concentración de CuO deseada en la mezcla final.

La mezcla resultante se adiciona a un tubo de ensayo conteniendo 2-propanol y se procede a homogeneizar en un sistema de ultrasonido por 30 min. más. La solución homogeneizada se deja reposar por 24 h a temperatura ambiente y a continuación se procede a remover el solvente en exceso. Finalmente el sólido resultante se seca en una estufa a 110 °C por 24 h.

3.1.4. Reactivos utilizados

Zr[O(CH₂)₃CH₃]₄, n-butóxido de circonio (80 % en n-butanol) STREM CHEMICAL

C₂H₅OH, etanol absoluto (99.8 %) MERCK

NH₄OH, hidróxido de amonio (28.64 % de NH₃) BAKER

Zr[O(CH₂)₂CH₃]₄, n-propóxido de circonio (99.9 %) FLUKA

CH₃CHOHCH₃, 2-propanol (99.9 %) BAKER

Zr[O(CH₂)₂CH₃]₄, n-propóxido de circonio (70 % en n-propanol) ALDRICH

CH₃CH₂CH₂OH, n-propanol (99.5 %) MERCK

(CH₃CO₂)₂Cu.H₂O, acetato de cobre (II) monohidratado (99.99 %) ALDRICH

H₂O, agua desionizada

3.1.5. Nomenclatura utilizada para designar a los sólidos sintetizados

La nomenclatura empleada para designar a los catalizadores sintetizados por los diferentes métodos descritos previamente, es la siguiente:

a) **AZ**: para el catalizador sintetizado a partir de n-butóxido de circonio y utilizando etanol como solvente.

b) **BZ**: para el catalizador sintetizado a partir de n-propóxido de circonio (FLUKA) y utilizando 2-propanol como solvente.

c) **ZCS-3.6**: para el catalizador sintetizado a partir de n-propóxido de circonio (FLUKA), 2-propanol y acetato de cobre. El número al final de la nomenclatura indica la concentración en % molar de CuO en la muestra.

d) **ZCS-1**: para el catalizador sintetizado a partir de n-propóxido de circonio (ALDRICH), n-propanol y acetato de cobre. Catalizador a la concentración más baja de CuO (1 % molar).

e) **ZCI-3.6-S/C**: para el catalizador preparado por impregnación húmeda a la más alta concentración de CuO, tomando el soporte en su estado de xerogel. La ZrO_2 se sintetizó a partir de n-propóxido de circonio (ALDRICH) y n-propanol como solvente.

f) **ZCI-3.6-C**: para el catalizador preparado por impregnación húmeda a la más alta concentración de CuO, previo tratamiento térmico del xerogel a 400 °C por 48 h. La ZrO_2 se sintetizó igual que en el inciso anterior.

g) **ZCM-3.6**: para la muestra sintetizada por mezcla mecánica a la más alta concentración de CuO.

En la tabla 3.1, se resume la nomenclatura utilizada y la composición nominal de los sólidos sintetizados.

TABLA 3.1

Composición nominal de los óxidos preparados(% mol)

| Muestra | ZrO ₂ | CuO |
|-------------|------------------|-----|
| AZ | 100.0 | 0.0 |
| BZ | 100.0 | 0.0 |
| ZCS-3.6 | 96.4 | 3.6 |
| ZCS-1 | 99.0 | 1.0 |
| ZCI-3.6-S/C | 96.4 | 3.6 |
| ZCI-3.6-C | 96.4 | 3.6 |
| ZCM-3.6 | 96.4 | 3.6 |

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

En la caracterización de las muestras se utilizó la técnica química de reducción a temperatura programada (TPR).

También se utilizaron técnicas físicas de caracterización como: análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA), difracción de rayos X (XRD) y determinación de las áreas superficiales por el método BET.

3.2.1 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA)

Los análisis térmicos de las muestras se efectuaron con un equipo STA 409 EP NETZSCH acoplado a un sistema de control TA NETZSCH; los experimentos se llevaron a cabo desde temperatura ambiente hasta 900 °C en una atmósfera de aire, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Se utilizó una muestra de 0.060 g. en forma de xerogel, para conocer las transformaciones ocurridas en las estructuras de los sólidos.

3.2.2. Determinación del área superficial BET

El área superficial BET de las muestras, se determinó por la adsorción de N₂ a 77 K en una unidad comercial ISRI modelo RIG 100.

3.2.2.1.Descripción del equipo

La unidad RIG-100 funciona con un suministro de gases y es controlada con un sistema computarizado equipado con un programa especializado que permite realizar estudios TPD, TPO, TPR y áreas superficiales BET *in situ*. En la figura 3.1, se muestra la unidad RIG-100, la cual esta compuesta por las siguientes partes:

a) Panel posterior:

A: Entrada de gas 1

B: Entrada de gas 2

C: Entrada de gas 3

D: Salida de la muestra (vía reactor)

E : Salida principal (BY-PASS reactor)

F: Salida del gas portador (Carrier)

G: Entrada del gas portador

H: Interruptor de encendido principal

J: Conexión número 2 de la computadora

K: Conexión número 1 de la computadora

b) Panel frontal:

A: Luz indicadora del gas portador

B: Luz indicadora del gas 1

C: Luz indicadora del gas 2

D: Luz indicadora del gas 3

E: Luz indicadora del saturador

F: Controlador de temperatura de la cinta de calentamiento

G: Controlador de temperatura programable

H: Conexión del termopar

I: Entrada del reactor

J: Salida del gas de la unidad BET

K: Entrada del gas a la unidad BET

L: Horno

M: Salida del reactor

N: Válvula de selección de salida (BET, AUX 1, AUX 2 o celda TC)

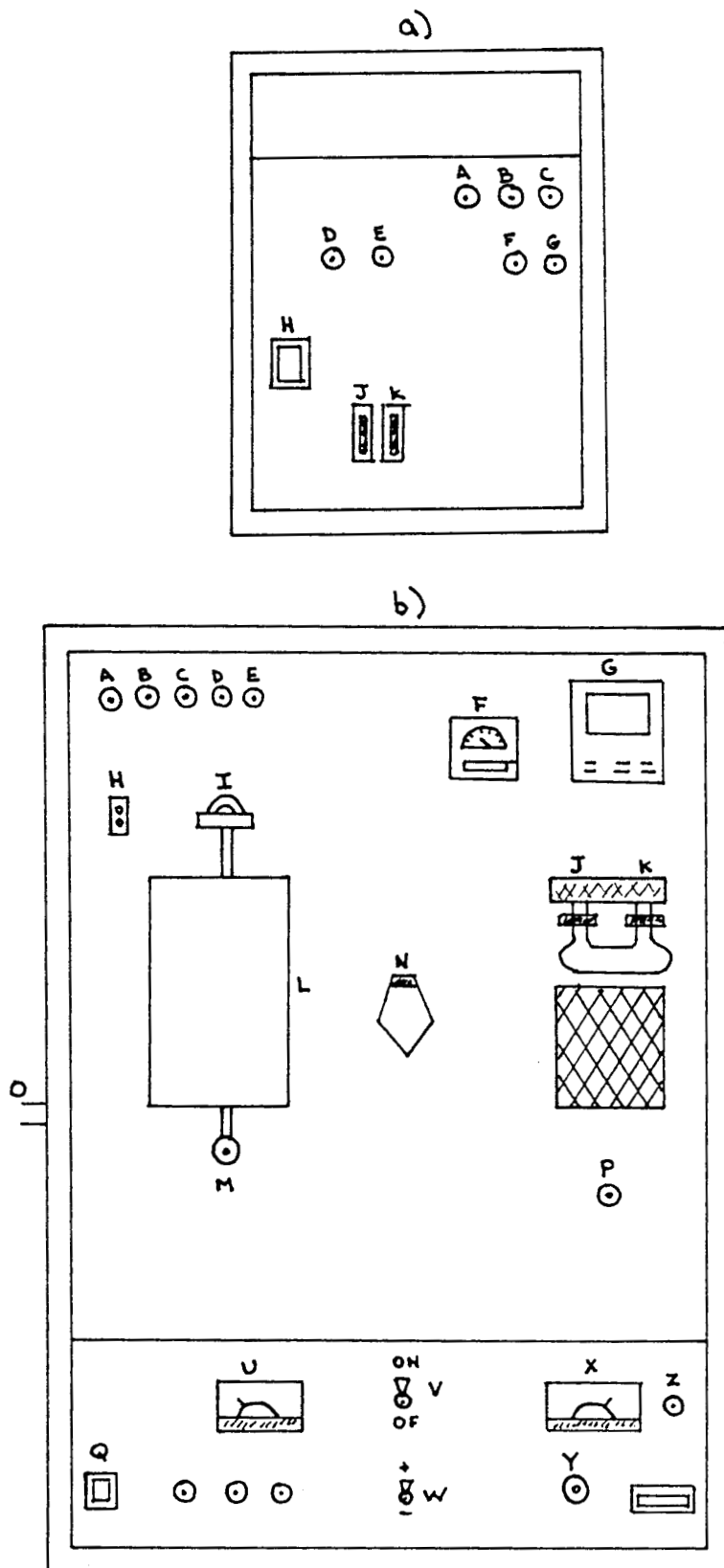


Figura 3.1. Esquema simplificado de la unidad ISRI modelo RIG-100

a) Panel posterior

b) Panel frontal

| | |
|--|--|
| Ñ: Termo para nitrógeno líquido | O: Saturador |
| P: Salida auxiliar | Q: Interruptor de encendido para la celda TC |
| R: Botón de control manual de la corriente en la celda TC | S: Atenuación de la celda TC |
| T: Botón de control del cero | U: Medidor de la corriente en la celda TC |
| V: Interruptor (ON/OFF) de la corriente en el puente de la celda TC | W: Interruptor de polaridad (+/-) |
| X: Medidor de temperatura en la celda TC | Y: Botón de control de temperatura en la celda TC |
| Z: Botón de la selenoide BET | AA: Indicador digital de la señal TC |

3.2.2.2. Técnica experimental

Para la evaluación del área superficial BET, se conecta un cilindro con una mezcla gaseosa de 30 % de N₂ en He en el panel posterior de la unidad (entrada del gas portador), y en la entrada del gas 2, se conecta un cilindro de gas N₂ para la desgasificación de la muestra. La masa requerida de catalizador para los experimentos depende del área esperada, para catalizadores cuya área se encuentra en el intervalo de ~ 10 m²/g, una masa de 300 mg será suficiente; en el caso de materiales de área superficial alta, una cantidad significativamente más pequeña de muestra proporcionará resultados reproducibles.

Después de pesar la cantidad apropiada de catalizador, la muestra se introduce en la celda BET la cual se coloca en el soporte destinado para las medidas BET. Una vez que la celda BET es colocada en el soporte, se gira la válvula de selección de salida a la posición BET. Antes de realizar cada medida, las muestras catalíticas se desgasifican en flujo de gas inerte (N₂) y manteniendo las muestras a una temperatura de 120 °C por 2 h. La velocidad de flujo deseada (30 cm³/min) y el tiempo de desgasificación se seleccionan en la computadora.

Después de la desgasificación, las muestras se enfrían hasta la temperatura ambiente y se procede a la obtención de los datos de desorción de N₂, para lo cual, se elige el modo TPD de operación en el control PULSE/TPD en la computadora. Primero se selecciona la velocidad de flujo apropiada de la mezcla N₂/He y enseguida se empieza la adquisición de la señal TC con la muestra a temperatura ambiente. Una vez que la línea base es constante, se sumerge la celda BET en el termo lleno con N₂ líquido, entonces se observa una disminución grande de la señal TC. Después de que la línea base recupera su nivel inicial, se retira el termo de la celda BET y se empieza la adquisición de los datos de desorción. La señal de desorción, la cual aumenta agudamente, se usa para calcular la cantidad de adsorbato.

Para verificar la reproducibilidad de los resultados obtenidos del área superficial BET, los experimentos se repitieron de dos a tres veces por lo menos en cada muestra.

3.2.2.3. Cálculos

Las áreas superficiales BET se determinan por la comparación de la señal TC del gas adsorbido con la señal de un gas de concentración conocida. La válvula de inyección controlada por la computadora, está equipada con un tubo en U de acero inoxidable (volumen de 0.5 cm³) previamente calibrado. La ecuación BET adaptada a nuestras condiciones experimentales y que nos permite la obtención del área superficial BET es :

$$S. A = \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \frac{A}{A_c} \left(\frac{NA_{cs}P_a}{RT}\right) V_c \quad (3.1)$$

donde:

P : Presión parcial de nitrógeno (atm)

P_0 : Presión de saturación del adsorbato (atm)

T : Temperatura del volumen de calibración (K)

P_a : Presión atmosférica (atm)

N : Número de Avogadro

A : Área de la señal TC

A_{cs} : Área de la sección transversal del adsorbato (16.2 Å² para N₂)

R : Constante de los gases (82.1 cm³atm/Kmol)

A_c : Área de calibración de la muestra

Para el caso de N_2 a $T=295\text{ K}$ y $P_a = 1\text{ atm}$. la ecuación se reduce a:

$$S.A(m^2) = \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \frac{A}{A_c} (4.03)V_c \quad (3.2)$$

$$P = \left(\frac{Q_a}{Q_a + Q_c}\right) P_a \quad P_0 = P_a + 15\text{mm} \quad (3.3)$$

donde Q_a y Q_c son las velocidades de flujo de N_2 y gas portador, respectivamente.

Finalmente, el área superficial específica es:

$$S = \frac{S.A}{W} \quad (3.4)$$

donde W es la masa del catalizador utilizada en el experimento.

3.2.3. Difracción de rayos X (XRD)

Para determinar la cristalinidad de los sólidos y las fases cristalinas presentes, las muestras se analizaron en un difractómetro de rayos X SIEMENS D-500, acoplado a un tubo de rayos X de ánodo de cobre (radiación de $CuK\alpha_1$), $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$. El aparato se operó a 35 kV, 20 mA con un intervalo de tiempo de 1s y velocidad de barrido de 0.03 °/s. Las muestras se analizaron en un intervalo 2θ de 4 a 70 °.

3.2.4. Reducción a temperatura programada (TPR)

El comportamiento de reducción de las muestras catalíticas se siguió por medio de una reducción a temperatura programada (TPR), en una unidad comercial ISRI modelo RIG 100 descrita previamente. Los experimentos TPR, se realizaron de temperatura ambiente hasta 900 °C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. utilizando un controlador de temperatura programable OMEGA serie CN-2010 acoplado a la unidad RIG 100. La mezcla gaseosa reductora utilizada, fue de H_2/Ar conteniendo 4.98 % molar de H_2 , a una velocidad de flujo total de 60 cm^3/min . El consumo de H_2 se monitoreó por medio de un detector de conductividad térmica (TCD). El reactor utilizado para los experimentos TPR, consta de un tubo de cuarzo de 1 cm de diámetro interior y 40 cm de longitud con un lecho poroso en la parte media del tubo. Para los experimentos se utilizaron 100 mg de muestra en todos los casos.

3.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LAS MUESTRAS

3.3.1. Descripción del sistema de reacción

Para determinar el comportamiento catalítico de los sólidos, se llevó a cabo la descomposición del 2-propanol como reacción de prueba utilizando un sistema catalítico como el mostrado en la figura 3.2, el cual se compone de las siguientes unidades:

A . Suministro de gases.

B . Rotámetros (COLE PARMER 60648): para medir el gas portador o el flujo de combustible del detector de ionización de flama (FID).

C . Saturador: contiene 2-propanol y se encuentra sumergido en un termo a temperatura constante, con el fin de poder controlar la presión de vapor del reactivo.

D . Reactor diferencial de vidrio de lecho fijo.

E . Horno eléctrico.

F . Válvulas de 4 vías que permiten aislar el saturador de tal modo que pase el gas reactivador por el reactor, o aislar el reactor para que pase la mezcla gas inerte-reactivo al cromatógrafo de gases.

G . Cromatógrafo de gases.

H . Registrador-integrador.

I . Lector digital de temperatura.

J . Controlador de temperatura.

Los productos de reacción se analizan por cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo de gases SHIMADZU modelo GC-8A, equipado con un detector de ionización de flama. Antes de llegar al detector, la mezcla de reacción inyectada se separa en sus componentes mediante una columna de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diámetro interior por 2 m de longitud, que se encuentra empacada con porapak Q.

Las condiciones experimentales utilizadas en el cromatógrafo fueron las siguientes:

Temperatura de la columna 120 °C

Presión de N₂ por la columna 1.75 Kg/cm²

Temperatura del inyector 150 °C

Presión de H₂ en el detector 0.9 Kg/cm²

Temperatura del detector 150 °C

Presión de Aire en el detector 0.4 Kg/cm²

El cromatograma de los productos de reacción se obtiene a través de un registrador-integrador HEWLETT PACKARD, el cual permite el cálculo simultáneo de las áreas relativas de cada componente.

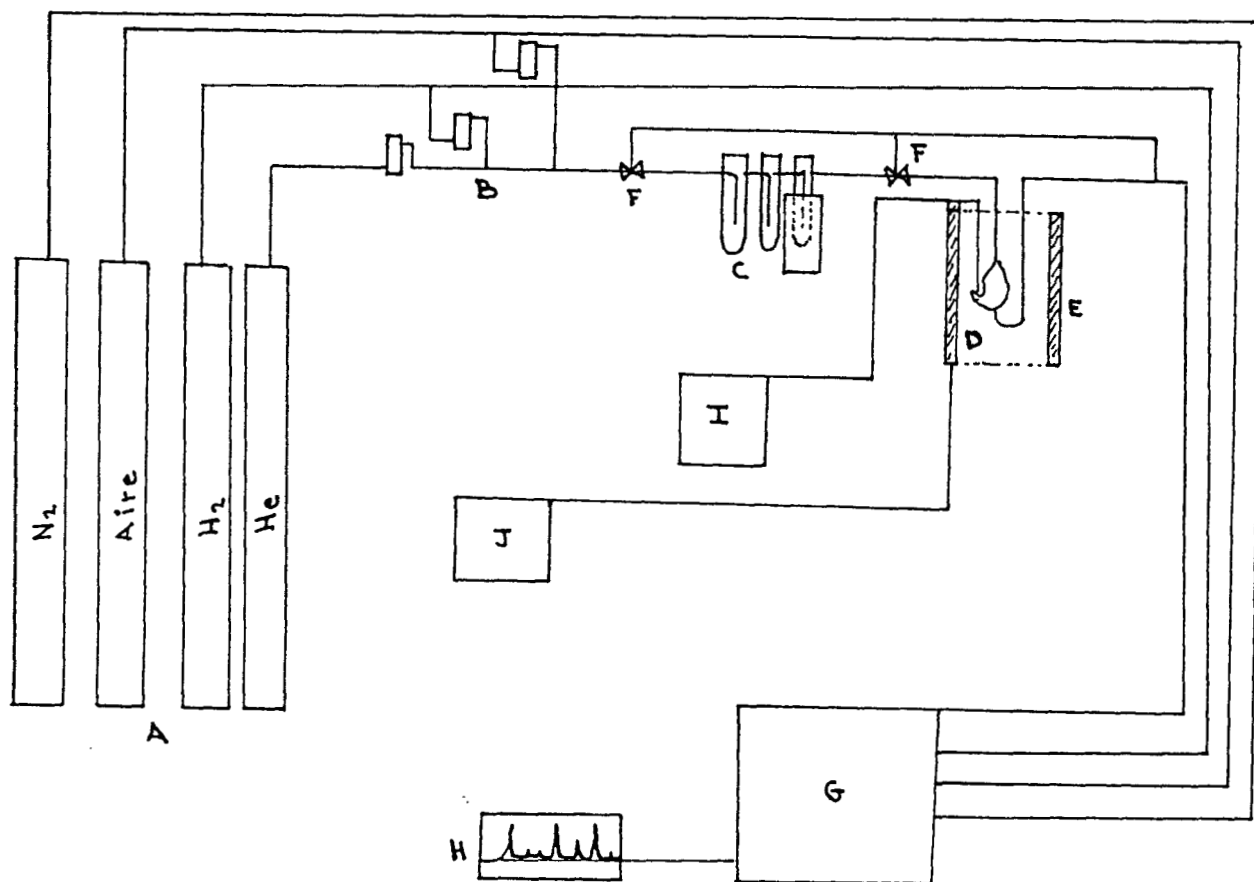


Figura 3.2. Sistema de reacción

3.3.2. Técnica experimental

3.3.2.1. Reactivación en flujo de He

La masa adecuada de catalizador (100 mg en el caso de ZrO_2 pura y 25 mg para ZrO_2 con incorporación de CuO), se deposita en el reactor y se procede a su reactivación, la cual se efectúa a 400 °C bajo un flujo de He de 60 cm³/min. Estas condiciones se mantienen por espacio de una hora. Una vez efectuado el proceso, se baja la temperatura del reactor (250 °C para el caso de ZrO_2 pura y 170 °C para ZrO_2 con incorporación de CuO) y se lleva a cabo la reacción, haciendo pasar He por el saturador, el cual contiene 2-propanol a una temperatura de 14 °C y por lo tanto una presión de vapor de 22.4 Torr. Después de 5 min. de tener el catalizador en contacto con el reactivo, se comienza a inyectar muestras al cromatógrafo para su análisis. El integrador acoplado al sistema cromatográfico nos permitió obtener directamente el porcentaje de conversión en áreas para la reacción. Estos experimentos se realizaron de 3 a 4 veces, por lo menos, en cada muestra para corroborar la reproducibilidad de los resultados.

3.3.2.2. Ciclos redox

Los ciclos de oxidación-reducción se realizaron en el mismo sistema de reacción que en el caso de reactivación de las muestras en flujo de He.

El primer paso del ciclo involucró el tratamiento de la muestra a 400 °C/1h en flujo de He. A continuación se enfrió el reactor hasta la temperatura de reacción (170 °C para las muestras preparadas por los métodos sol-gel e impregnación húmeda, y 200 °C para la muestra preparada por mezcla mecánica). Después de 5 min. de tener el catalizador en contacto con el reactivo, se comienza a inyectar muestras al cromatógrafo de gases para su análisis. La reacción se siguió por 4 h y a continuación se procedió al siguiente tratamiento sobre la misma muestra.

El segundo paso consistió en un tratamiento a 400 °C/1h en flujo de aire y a continuación se procedió a enfriar el reactor hasta la temperatura de reacción. Durante el enfriamiento del reactor, el flujo de aire se cambió por flujo de He para limpiar la superficie de la muestra catalítica de aire remanente. Una vez que se ha alcanzado la temperatura de reacción, se procede como en el paso anterior utilizando He como gas portador del reactivo.

El tercer paso consistió en un tratamiento a 400 °C/1h en flujo de H₂ después de lo cual, se procedió como en el segundo paso. El cuarto y último paso del ciclo redox, involucró un tratamiento a 400 °C/1h en flujo de aire después del cual se procedió como en el segundo paso.

Para éstos experimentos se utilizaron 25 mg. de masa de catalizador para las muestras preparadas por impregnación húmeda y método sol-gel; mientras que en el caso de la muestra preparada por mezcla mecánica se utilizaron 100 mg. El flujo del gas reactivador de las muestras y portador del reactivo fue de 60 cm³/min en todos los pasos del ciclo. Por la misma razón que en la reactivación de las muestras en flujo de He, estos experimentos se realizaron de 3 a 4 veces, por lo menos, en cada muestra.

3.3.3. Cálculos

3.3.3.1. Cálculo de la presión de vapor del 2-propanol

Sabiendo que el 2-propanol se encuentra a 14 °C, su presión de vapor se calcula por medio de la ecuación de Antoine:

$$\log P^o = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.5)$$

donde:

$$P^o = \text{Presión de vapor del reactivo (Torr)} \quad T = \text{Temperatura (°C)}$$

A, B y C = Constantes del 2-propanol para la ecuación de Antoine cuyos valores se enlistan en la tabla 3.2.

TABLA 3.2

Constantes de Antoine para el 2-propanol

| COMPUESTO | CONSTANTES DE ANTOINE | | |
|------------|-----------------------|-----------|----------|
| 2-PROPANOL | A=8.117 | B=1580.92 | C=219.61 |

sustituyendo estos valores en la ecuación de Antoine, obtenemos la presión de vapor para el 2-propanol a 14 °C, de la siguiente manera:

$$\log P^o = 8.117 - \frac{1580.92}{14 + 219.61} = 1.34965$$

de donde:

$$P^o = 22.37 \text{ Torr}$$

3.3.3.2. Cálculo del rendimiento y del % de conversión

Para el cálculo del rendimiento y porcentaje de conversión, es necesario considerar que el detector de ionización de flama, origina una señal proporcional al peso del producto. Además, la sensibilidad de un detector (relación entre la señal producida y la cantidad de muestra), es diferente para cada compuesto químico, por lo que el área obtenida para cada producto ha de corregirse con un factor denominado factor de respuesta (FR) o sensibilidad relativa. En éste trabajo, se utilizaron los factores de respuesta obtenidos experimentalmente por Dietz [87], los cuales se muestran en la tabla 3.3, que son independientes de la temperatura de análisis, flujo del gas portador y concentración del producto, y tienen un margen de error del 3 %.

TABLA 3.3

Factores de respuesta (FR), tiempos de retención (TR), puntos de ebullición (PE) y masas moleculares (Pm) para el 2-propanol y sus productos de descomposición; detector FID.

| COMPUESTO | PE (°C) | Pm (g/mol) | FR | TR (min) |
|------------|---------|------------|------|----------|
| 2-Propanol | 82 | 60 | 0.53 | 10-11 |
| Acetona | 56 | 58 | 0.49 | 9-10 |
| Propileno | -48 | 42 | 1.03 | 2-2.2 |

El balance de materia en base al carbono se realizó considerando la diferencia entre los moles de reactivo totales alimentados y los moles de reactivo recuperado [88]. Sólo se han admitido experimentos con errores $\leq 5\%$. Los rendimientos se calcularon en términos de átomos de carbono del producto y de la alimentación. El rendimiento de un producto i (ec.3.7), se define como el porcentaje de moles de carbono de reactivo alimentados transformados en moles de carbono de producto i (ec. 3.6).

$$n_i(FID) = \frac{\text{área del producto } i}{(FR)(Pm)} \quad (3.6)$$

$$X_i = \frac{n_i \left(\frac{C_p^i}{C_r} \right)}{\sum_i \left[n_i \left(\frac{C_p^i}{C_r} \right) \right] + n_r} (100) \quad (3.7)$$

donde X_i es el rendimiento del producto i , C_{pi} es el número de átomos de carbono en el producto i , n_i son los moles del producto i , C_r es el número de átomos de carbono en el reactivo, y n_r son los moles del reactivo no transformado. Finalmente, la conversión es la suma de los rendimientos.

$$\text{Conversión} = X_T = \sum_i X_i \quad (3.8)$$

3.3.3.3. Cálculo de la rapidez de reacción

La rapidez de reacción definida como el número de moles de reactivo transformado por segundo y por gramo de catalizador, a temperatura y presión constantes, se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$V = \frac{F}{22400} \frac{P}{760} \frac{273}{T} \frac{1000}{m} \frac{\%Y}{100} \quad (3.9)$$

donde:

F : Velocidad de flujo (1 cm³/1 seg)

P : Presión de vapor del 2-propanol (atm)

$\%Y$: Porcentaje de conversión del reactivo

T : Temperatura medio ambiente (298 K)

m : Masa del catalizador (mg)

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.1.1. ANÁLISIS TGA/DTA

En este estudio, el análisis TGA/DTA tiene como objetivo encontrar las temperaturas adecuadas para el tratamiento térmico de los sólidos.

En la figura 4.1, se presentan los perfiles TGA/DTA para las muestras AZ y BZ, donde se puede observar que las curvas TGA para los sólidos muestran pérdida de peso continua entre 80 y 420 °C. Después de 420 °C la pérdida de peso es despreciable. El peso total perdido en las muestras después del calentamiento hasta 900 °C es alrededor del 27 %.

También se puede observar que los perfiles DTA presentan un evento endotérmico entre 80 y 200 °C, mientras que las curvas TGA muestran una pérdida continua de peso en ese intervalo de temperatura. De 200 a 490 °C se observan dos eventos exotérmicos, el primero se encuentra en el intervalo de temperatura de 200 a 400 °C y está acompañado de una pérdida de peso considerable como lo muestran los perfiles TGA. El segundo evento exotérmico se encuentra entre 400 y 490 °C y la pérdida de peso en ese intervalo de temperatura es pequeña (2 %).

Rojas et. al [89] realizaron un estudio de ZrO_2 preparada por el método sol-gel. En sus resultados del análisis termogravimétrico observaron un evento endotérmico alrededor de 60 °C y lo atribuyeron a la remoción de agua fisisorbida en la ZrO_2 . Además, dichos autores observaron dos eventos exotérmicos (190-230 y 415 °C respectivamente). El primer evento exotérmico lo atribuyeron a un proceso muy rápido de descomposición del material polimérico formado durante la hidrólisis, o a la combustión de materia orgánica presente en las muestras; mientras que el segundo evento exotérmico lo relacionaron con una transición de fase o a la formación de la fase cristalina.

Por otro lado, Klein et. al [58] observaron un evento exotérmico a 417 °C en ZrO_2 sintetizada por el método sol-gel y lo asignaron a un proceso de deshidroxilación acompañando a la cristalización del material.

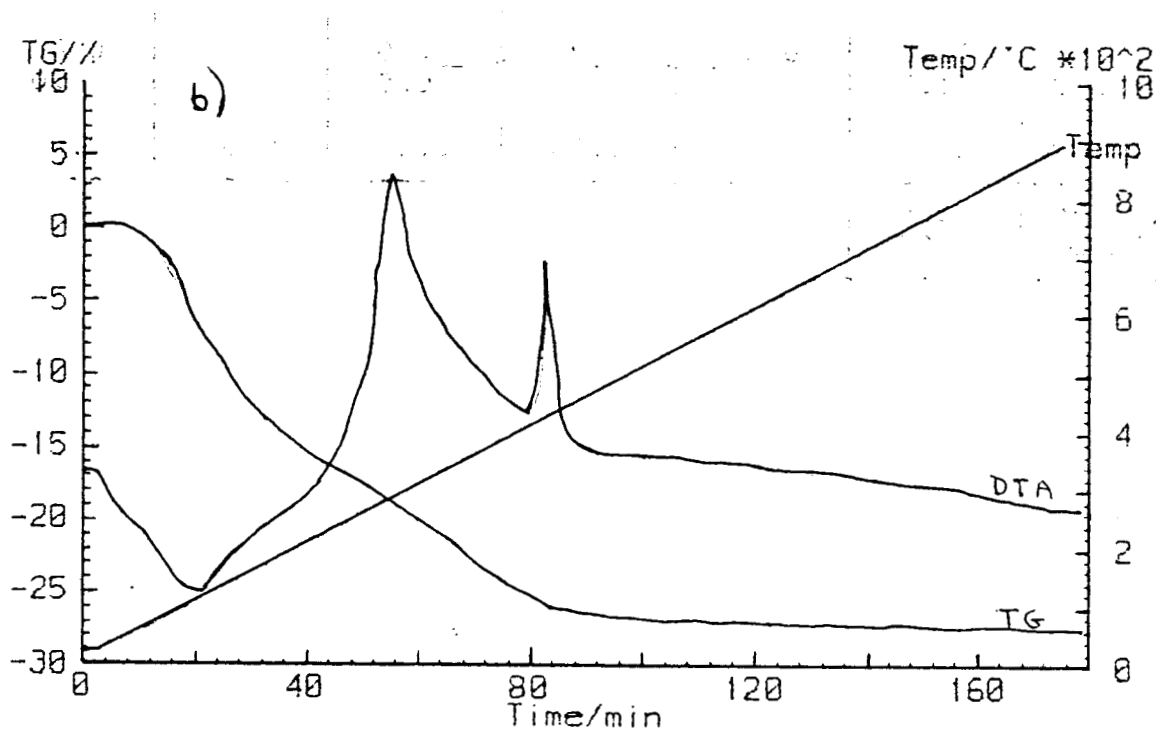
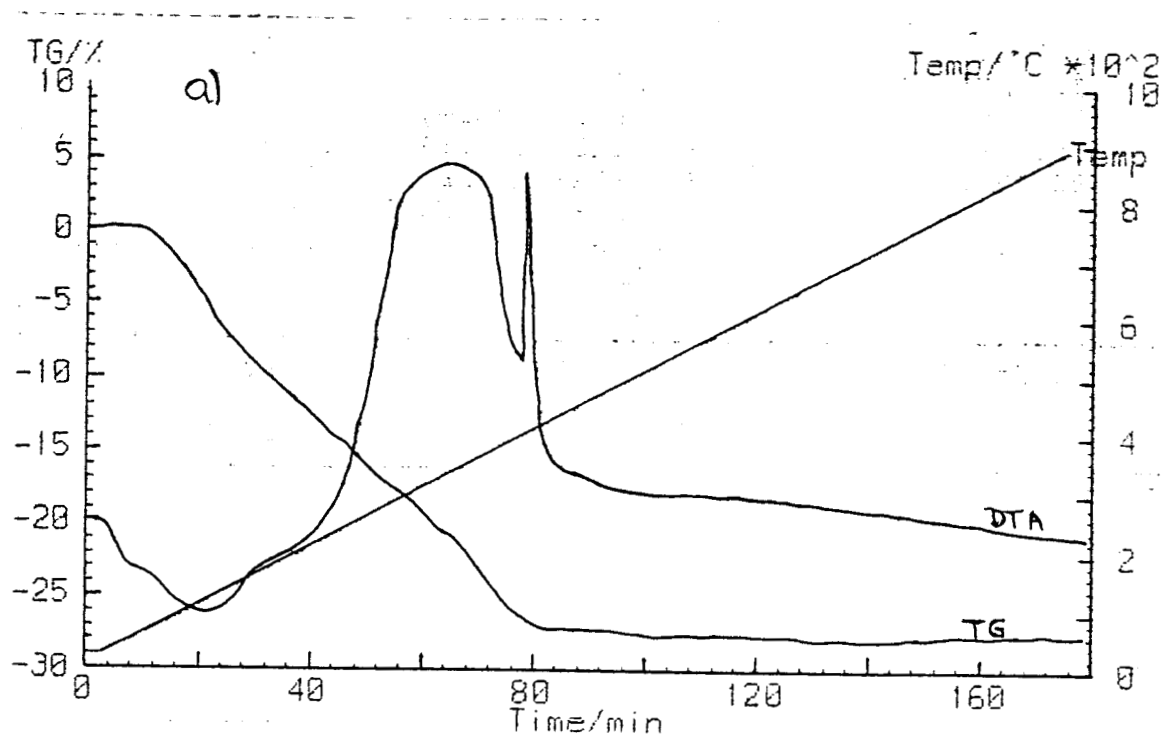


Figura 4.1. Perfiles TGA/DTA obtenidos para las muestras a) AZ y b) BZ.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, podemos hacer la siguiente asignación a los diferentes eventos observados en nuestro análisis TGA/DTA: el evento endotérmico en el intervalo de temperatura de 80 a 200 °C es atribuido a la remoción de solvente y agua fisisorbida en la ZrO₂, el evento exotérmico de 200 a 400 °C es asignado a la descomposición de material polimérico formado durante el proceso de hidrólisis, o a la combustión de materia orgánica presente en las muestras aunque cabe mencionar aquí, que debe existir un proceso de cristalización en este intervalo de temperatura ya que, como se mostrará más adelante, los sólidos calcinados a 400 °C son cristalinos (tetragonales). Finalmente el evento exotérmico en el intervalo de temperatura de 400 a 490 °C indica la deshidroxilación acompañando a un fenómeno de cristalización del sistema [58,89].

4.1.2. ÁREAS SUPERFICIALES BET.

A partir de los resultados del análisis TGA/DTA, las muestras fueron divididas en dos partes iguales y se procedió a darles tratamiento térmico a dos temperaturas diferentes (400 y 700 u 800 °C, es decir, a una temperatura anterior al evento exotérmico atribuido al fenómeno de cristalización y a una temperatura posterior a dicho fenómeno). Después del tratamiento térmico se procedió a la medición del área superficial BET de los sistemas y los resultados se muestran en la tabla 4.1. De esta tabla se puede observar que el precursor de ZrO₂ no influye de manera determinante en el valor del área superficial obtenido, ya que dicho valor es muy similar para las muestras sometidas al mismo tratamiento térmico; lo que es importante hacer notar es que el valor del área superficial disminuye drásticamente después del tratamiento térmico elevado (3.0-3.9 m²/g).

Esta disminución del área superficial fue observada por Nakano et. al [51] quienes realizaron un estudio de las propiedades de la ZrO₂ preparada por hidrólisis de ZrOCl₂, y encontraron que el valor del área superficial de la ZrO₂ disminuye monótonamente con el incremento de la temperatura de calcinación, el valor del área superficial de la ZrO₂ que ellos reportaron para las muestras calcinadas a 400 y 800 °C, fue de 109.0 y 10.8 m²/g, respectivamente.

Por otro lado, Inui et.al [90] observaron que el área superficial de la ZrO₂ disminuye rápidamente con el aumento de la temperatura de calcinación debido al crecimiento de los cristalitos de la fase tetragonal y la transformación a la fase monoclinica.

También Shimokawabe y colaboradores [54] observaron dicha disminución drástica del valor del área superficial con el incremento de la temperatura de calcinación en catalizadores de Cu/ZrO₂.

TABLA 4.1

Resultados obtenidos del área superficial específica (BET)

| Muestra | Tratamiento Térmico | | Área superficial (m ² / g) |
|-----------------|---------------------|-------------|--|
| | Temp. (°C) | tiempo (hr) | |
| ZCM-3.6 | -- | -- | 4.6 |
| AZ-400 | 400 | 48 | 52.6 |
| AZ-800 | 800 | 48 | 3.9 |
| BZ-400 | 400 | 48 | 59.5 |
| BZ-800 | 800 | 48 | 3.0 |
| ZCS-3.6-400 | 400 | 72 | 77.1 |
| ZCS-3.6-700 | 700 | 72 | 6.5 |
| ZCS-1-400 | 400 | 72 | 18.2 |
| ZCS-1-700 | 700 | 72 | 5.4 |
| ZCI-3.6-S/C-400 | 400 | 72 | 78.3 |
| ZCI-3.6-S/C-700 | 700 | 72 | 3.3 |
| ZCI-3.6-C-400 | 400 | 72 | 43.8 |
| ZCI-3.6-C-700 | 700 | 72 | 3.1 |

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, podemos ver que los resultados obtenidos en el presente trabajo respecto al valor del área superficial, están en buen acuerdo con los presentados por otros autores [51,54,90]. Esta disminución del valor del área superficial con el incremento de la temperatura de calcinación, puede ser atribuída a un proceso de sinterización y crecimiento de los cristalitos de la ZrO₂, y aunque en el presente trabajo no se midió el volúmen y distribución del tamaño del poro de las muestras calcinadas, podemos suponer que sus valores aumentarán con el incremento de la temperatura de calcinación [91,92].

Por otro lado, de la tabla 4.1 también podemos observar que la incorporación del cobre a la ZrO₂ ya sea vía método sol-gel o por impregnación húmeda a la más alta concentración de CuO (3.6 % mol), origina un incremento de hasta un 22 % del área superficial con tratamiento térmico a 400 °C, si se compara con la ZrO₂ sin cobre.

Al respecto, Srinivasan et. al [93] demostraron que el área superficial de la ZrO_2 aumenta considerablemente cuando se le incorpora el ión sulfato, mientras que el grupo de Mercera [94] encontró el mismo efecto cuando la ZrO_2 es parcialmente sustituida con otros óxidos tales como La_2O_3 , MgO , CaO y Y_2O_3 .

Ahora bien, cuando el CuO es incorporado a la matriz de la ZrO_2 a la más baja concentración (1 % mol), el valor del área superficial se ve considerablemente disminuida (69.4 %) con tratamiento térmico bajo (400 °C), mientras que la muestra preparada por impregnación húmeda tomando a la ZrO_2 calcinada a 400 °C, mostró una disminución del valor del área superficial de hasta un 26.4 % en relación a la ZrO_2 pura.

De acuerdo a estos resultados, podemos mencionar que la concentración y la forma en que se deposite el cobre en la ZrO_2 , permitirá que éste se incorpore a la red de la ZrO_2 con el consecuente aumento del valor del área superficial [93,94], o que permanezca en la superficie de la ZrO_2 en un estado altamente disperso bloqueando los poros accesibles de la ZrO_2 provocando una disminución del valor del área superficial disponible. Este efecto es más notable en la muestra preparada por mezcla mecánica donde el área disminuyó hasta en un 92.3 %.

Finalmente, cuando las muestras de ZrO_2 - CuO son calcinadas a temperaturas elevadas (700 °C), se observa el mismo efecto que en el caso de la ZrO_2 pura, es decir, una disminución drástica del valor del área superficial (3.1-6.5 m^2/g), independientemente del método de preparación, lo cual es atribuido a la sinterización y crecimiento del cristalito de la ZrO_2 [93,94].

4.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

En la figura 4.2, se presentan los difractogramas obtenidos en las muestras ZCS-3.6-400 y ZCS-3.6-700. Las líneas de difracción que pueden apreciarse corresponden a la ZrO_2 . En la muestra calcinada a 400 °C la línea más intensa se sitúa a un valor de 2θ aproximado a 30 °. Esta línea se presenta también en el difractograma correspondiente a la muestra calcinada a 700 °C, donde por otra parte, aparecen líneas a valores de 2θ de aproximadamente 28 y 33 °. Se puede notar claramente que la muestra calcinada a 400 °C presenta líneas de difracción más anchas que la muestra calcinada a 700 °C. Ésto nos hace suponer que el tamaño de cristal se incrementa cuando el material es sometido a tratamientos térmicos elevados debido a la sinterización de la ZrO_2 . Ésta observación se correlaciona bien con la disminución del valor del área superficial que fue obtenida cuando las muestras son calcinadas a 700 u 800 °C.

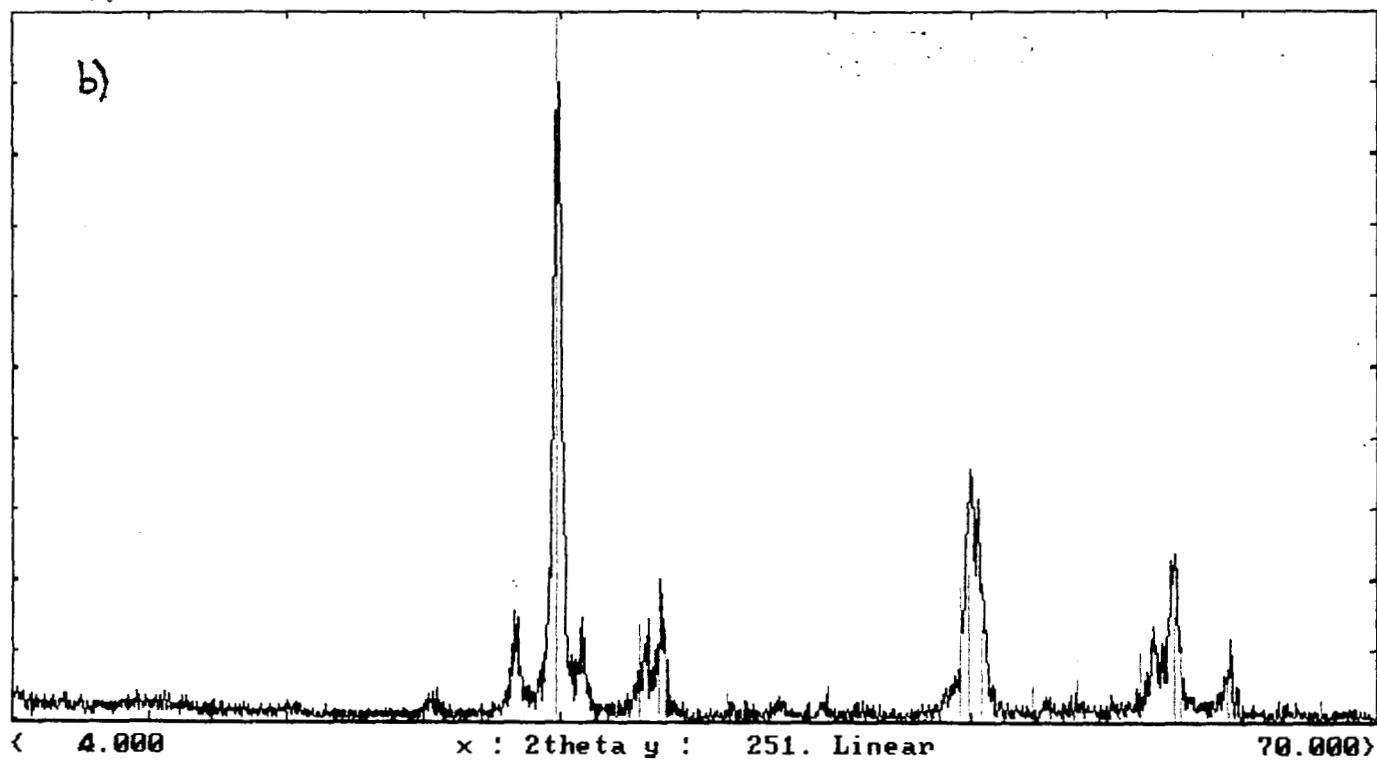
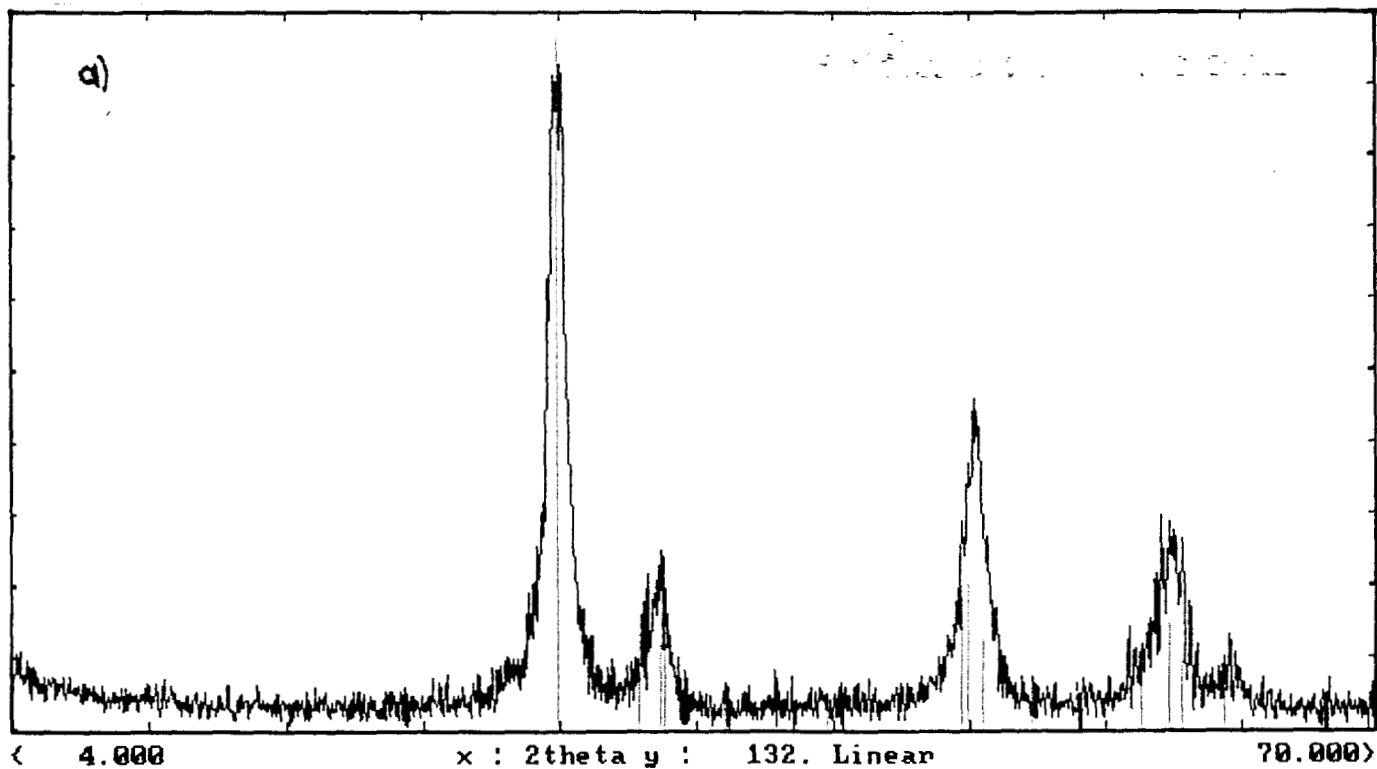


Figura 4.2. Patrones XRD obtenidos para a) ZCS-3.6-400 y b) ZCS-3.6-700

Por otro lado, en los difractogramas no se observaron líneas de difracción correspondientes a CuO. De acuerdo con la literatura [54], la ausencia de líneas de difracción correspondientes a especies de CuO, puede ser atribuída a que se tienen especies de iones de Cu (II) o pequeños cristalitas de CuO altamente dispersos o incorporados a la red de la ZrO₂. Ésto último puede, por otra parte, ser la causa del aumento del valor del área superficial observado en algunas de las muestras estudiadas.

Para asignar la fase cristalina de la ZrO₂ presente en cada muestra, se consultaron las fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) correspondientes al compuesto. Esta asignación no es tarea fácil debido a que la diferencia en uno de los parámetros de red para la fase cúbica y tetragonal de la ZrO₂ es muy pequeña [92,95]. Nosotros asignamos a la fase tetragonal (ficha 17-923) la fase de ZrO₂ presente en la muestra calcinada a 400 °C, y en la muestra calcinada a 700 °C a una mezcla de fases tetragonal y monoclinica (fichas 17-923 y 37-1484, respectivamente) predominando la fase tetragonal, lo cual se deduce de la mayor intensidad observada en la línea de difracción a 2θ de 30 ° correspondiente a dicha fase, en relación a las líneas de difracción a 2θ de 28 y 33 ° correspondientes a la fase monoclinica.

Para el resto de las muestras, se obtuvieron difractogramas similares a los mostrados en la figura 4.2 y los resultados se resumen en la tabla 4.2.

Existe en la literatura una gran controversia en relación a los factores que intervienen en la estabilización de la fase cúbica o tetragonal a temperatura ambiente, después de la calcinación de los precursores amorfos. Varias explicaciones se han reportado en la literatura [92-95] tales como efectos debidos al tamaño del cristalito, esfuerzos o defectos de red, el papel de las impurezas, similitudes estructurales entre los precursores amorfos y las fases metaestables. Con esto en mente, podemos pensar que el método sol-gel, bajo nuestras condiciones experimentales, conduce a un tamaño de cristalito en el cual se favorece la estabilización de la fase tetragonal de la ZrO₂ a temperaturas de calcinación de 400 °C [92,95].

Por otra parte, de la tabla podemos observar que la forma en que se incorpora el cobre a la ZrO₂ influye en la transformación de la fase tetragonal a monoclinica. Dicha transición de fase se retarda cuando el cobre se incorpora a la matriz de la ZrO₂ durante el proceso de hidrólisis, como podemos observar en las muestras calcinadas a 700 °C (tabla 4.2). La estabilización de la fase tetragonal en un intervalo amplio de temperatura se debe, entonces, a la forma en que se incorporan las impurezas en la red de la ZrO₂ (incorporación del CuO vía sol-gel).

TABLA 4.2

Estructura cristalina de las muestras sintetizadas por los métodos Sol-Gel e impregnación por mojado incipiente, (XRD).

| Muestra | Fases Cristalinas | Fase Predominante |
|-----------------|--------------------------|--------------------------|
| AZ-400 | Tetragonal | Tetragonal |
| AZ-800 | Tetragonal y monoclinica | Tetragonal |
| BZ-400 | Tetragonal | Tetragonal |
| BZ-800 | Tetragonal y monoclinica | Tetragonal |
| ZCS-3.6-400 | Tetragonal | Tetragonal |
| ZCS-3.6-700 | Tetragonal y monoclinica | Tetragonal |
| ZCS-1-400 | Tetragonal | Tetragonal |
| ZCS-1-700 | Tetragonal y monoclinica | Tetragonal |
| ZCI-3.6-S/C-400 | Tetragonal | Tetragonal |
| ZCI-3.6-S/C-700 | Tetragonal y monoclinica | Monoclinica |
| ZCI-3.6-C-400 | Tetragonal | Tetragonal |
| ZCS-3.6-C-700 | Tetragonal y monoclinica | Monoclinica |

4.1.5. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

En la figura 4.3 se presentan los perfiles TPR obtenidos en la mezcla mecánica (ZCM-3.6) y la circonia sin cobre (BZ-400), para efectos de comparación. En esta figura se puede observar que la muestra BZ-400, presenta un pico pequeño y ancho con temperatura de reducción en el intervalo de 500 a 800 °C, observándose su máximo, T_{max} , a 710 °C (al cual llamamos pico III).

Dow et. al [44,45] estudiaron el comportamiento de reducción de la ZrO_2 por TPR desde temperatura ambiente hasta 900 °C y observaron un pico pequeño muy ancho en el intervalo de temperatura de 530 a 850 °C, el cual lo asignaron a la reducción de Zr^{4+} a Zr^{3+} . Además, mencionan que ésta reducción sólo ocurre en la capa superficial o en la subcapa de la ZrO_2 y que la velocidad de reducción de Zr^{4+} a Zr^{3+} es muy lenta lo cual provoca el ensanchamiento de la curva TPR.

Un estudio similar fue realizado por el grupo de Shimokawabe [54], quienes identificaron un pico en el intervalo de 400-600 °C y lo atribuyeron a la reducción de la ZrO_2 .

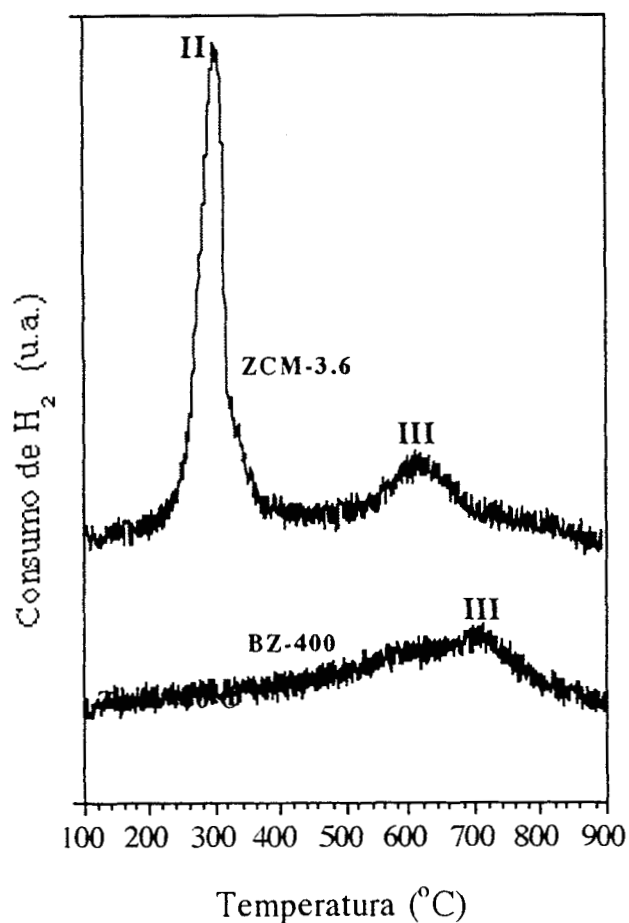


Figura 4.3. Perfiles TPR obtenidos para las muestras ZCM-3.6 y BZ- 400 bajo las siguientes condiciones experimentales: velocidad de flujo de 60 cm³/min. (V*), velocidad de calentamiento de 5 °C/min. (β) y masa de catalizador de 100 mg (m).

Entonces de acuerdo con la literatura [44,45,54], el perfil TPR obtenido por nosotros en la reducción de la ZrO₂ (pico III) puede ser atribuido a la reducción de Zr⁴⁺ a Zr³⁺ con una velocidad de reducción muy lenta como se puede observar por el ensanchamiento de la curva TPR, además, dicha reducción se lleva a cabo a temperaturas altas y, probablemente, sólo ocurre en la capa superficial de la ZrO₂.

Por otro lado, la mezcla mecánica (ZCM-3.6) presentó dos picos de reducción cuyos máximos se fijaron a temperaturas de 300 °C (pico II) y 620 °C (pico III).

Shimokawabe y colaboradores [54,55], observaron un sólo pico TPR en un catalizador de Cu/SiO₂ con 10 % en peso de cobre, cuya T_{max} se encontró en el intervalo de temperatura de 280 a 300 °C y concluyen que la temperatura del pico casi coincide con la obtenida en la reducción del CuO másico.

Por otro lado, Fierro et. al [96] observaron que el perfil de reducción del CuO másico, está caracterizado por un sólo pico agudo cuya T_{max} está localizada a 231 o 244 °C, dependiendo del precursor del CuO.

El grupo de Dumas [97] realizó un estudio TPR en mezclas físicas al 10 % en peso de CuO y Cu₂O en Al₂O₃ y observaron que las curvas TPR estuvieron caracterizadas por un sólo pico en ambos óxidos cuyos máximos se fijaron a 317 °C para el CuO y 377 °C para el Cu₂O.

En nuestro caso, los perfiles TPR observados en la muestra ZCM-3.6 pueden ser atribuidos a la reducción de la ZrO₂, pico III (T_{max} a 620 °C) y a la reducción del CuO másico, pico II (T_{max} a 300 °C). Así, mientras la presencia de un sólo perfil TPR correspondiente a la reducción del CuO másico está en buen acuerdo con la literatura, por el contrario, el valor de T_{max} encontrado por nosotros, es diferente al reportado por otros autores [54,55,96,97], lo cual puede ser atribuido a los diferentes métodos de preparación de los catalizadores, diferentes soportes y a las diferentes condiciones experimentales empleadas en los análisis TPR. También cabe hacer notar que la T_{max} de la ZrO₂ se desplaza a temperaturas más bajas que en el caso de la ZrO₂ pura lo cual nos indica que, aún en la mezcla mecánica, hay una interacción entre el CuO y la ZrO₂ que provoca que ésta se reduzca más fácilmente con una mayor velocidad de dicho proceso, ésto último se deduce del menor ensanchamiento del pico III observado en la muestra ZCM-3.6.

Por otro lado, cuando el óxido de cobre es incorporado a la ZrO₂ vía sol-gel o impregnación húmeda, un tercer perfil (pico I) aparece en los espectros TPR para las muestras al 3.6 % molar en CuO para ambas temperaturas de calcinación (figuras 4.4 y 4.5); mientras que en la muestra al 1 % molar en CuO calcinada a 400 °C, sólo aparecen los picos II y III, y cuando es calcinada a 700 °C aparecen los picos I y III. En las muestras calcinadas a 400 °C con el más alto contenido de cobre, se puede observar que la intensidad del pico I es mayor que la correspondiente al pico II (figura 4.4), mientras que en la muestra al 1 % molar en CuO, se observa que el pico II tiene una temperatura de reducción inicial alrededor de 180 °C, alcanza su máximo a 240 °C y la curva TPR sólo regresa a la línea base después de 800 °C. En las muestras calcinadas a 700 °C (figura 4.5), se observa un aumento en la intensidad del pico II. Ahora bien, en la figura 4.4, podemos observar que en las muestras ZCI-3.6-C-400 y ZCS-3.6-400 el pico II no se encuentra bien definido, lo mismo sucede en la muestra ZCI-3.6-C-700 (figura 4.5).

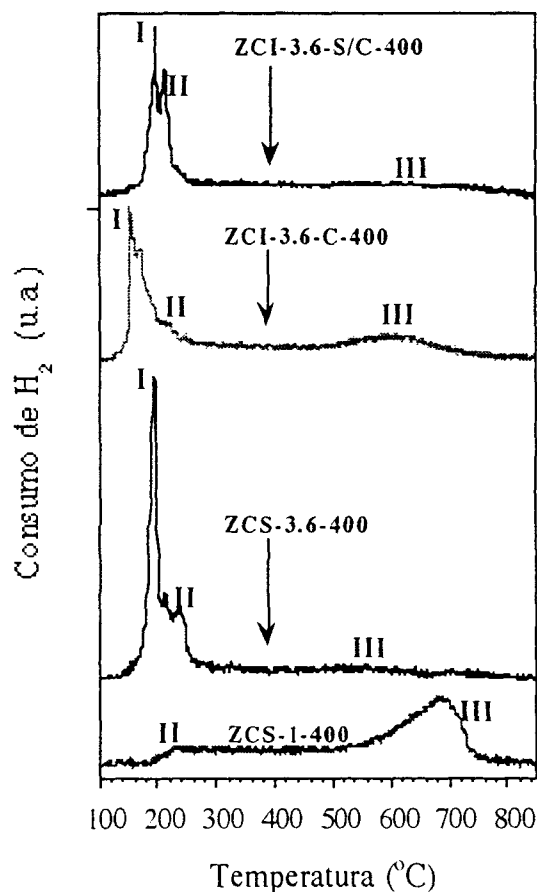


Figura 4.4. Perfiles TPR obtenidos para los catalizadores calcinados a 400 °C. Las condiciones experimentales fueron: velocidad de flujo de 60 cm³/min. (V*), velocidad de calentamiento de 5 °C/min. (β) y masa de catalizador de 100 mg (m).

Monti et. al [98] analizaron la influencia ejercida por las condiciones experimentales usadas en los análisis TPR sobre los perfiles de reducción. Dichos autores mencionaron que las características de los perfiles TPR tales como: la temperatura del máximo de reducción y la forma de las curvas, son afectadas por limitaciones de transferencia de masa y por las condiciones experimentales de operación. Ellos definieron un número característico $K = S_0/V^* C_0$ para intentar una selección adecuada de las variables experimentales en los análisis TPR, donde S_0 es la cantidad inicial de especies reducibles en la muestra (μmol), V^* es la velocidad de flujo total (cm³/s) y C_0 es la concentración de hidrógeno inicial en la alimentación (μmol/cm³). Dichos autores concluyen que para obtener perfiles de reducción óptimos, el número K deberá tomar valores en el intervalo de 55 a 140 s para velocidades de calentamiento (β) de 6 a 18 °C/min.

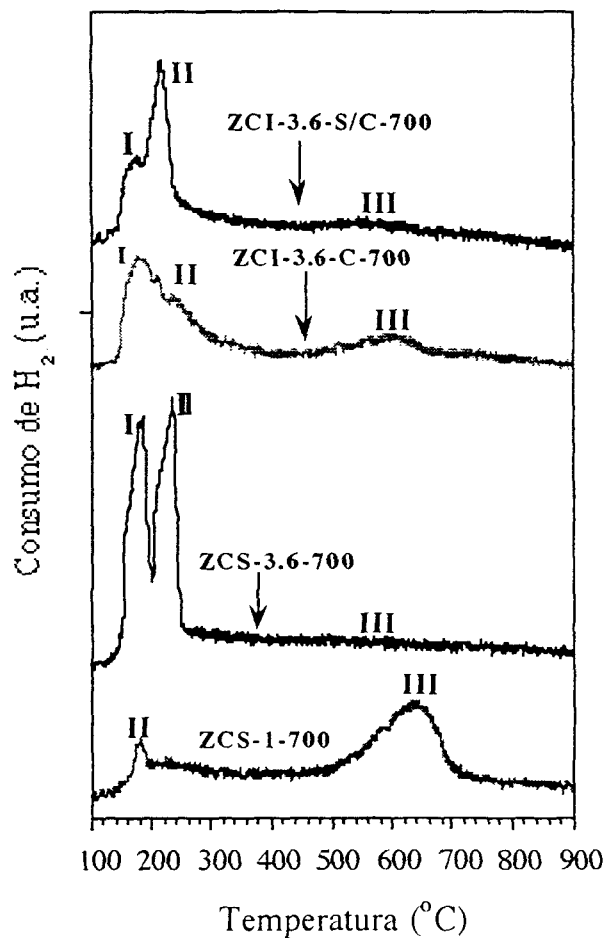


Figura 4.5. Perfiles TPR obtenidos en las muestras calcinadas a 700 °C. Condiciones experimentales: velocidad de flujo de 60 cm³/min. (V*), velocidad de calentamiento de 5 °C/min. (β) y masa de catalizador de 100 mg (m).

De acuerdo a Monti, y para verificar si se puede obtener una mejor definición del pico II en las muestras ya mencionadas, las condiciones de operación en la técnica TPR fueron elegidas de tal manera que se tuviera un valor de $K = 75$ s para las muestras al 3.6 % molar en CuO. También se decidió realizar el experimento TPR para la muestra ZCS-1-400, eligiendo las condiciones de operación de tal forma que nos diera un valor de $K = 62$ s. Los resultados obtenidos en el análisis TPR bajo las condiciones mencionadas, se muestran en las figuras 4.6 y 4.7. De la figura 4.6 podemos observar que los perfiles TPR para la muestra ZCS-1-400 conservan la forma observada cuando las condiciones experimentales no fueron elegidas de acuerdo a Monti, lo cual nos indica que en ese sistema los factores extrínsecos no existieron, sin embargo, en las muestras al más alto contenido de CuO, la forma de las curvas TPR se vio alterada obteniéndose una mejor definición del pico II (figuras 4.6 y 4.7).

A partir de estos resultados, podemos mencionar que en las muestras al más alto contenido de CuO, se encuentran dos especies de cobre reducibles, mientras que en la muestra al 1 % molar en CuO, solo se presenta una forma de cobre .

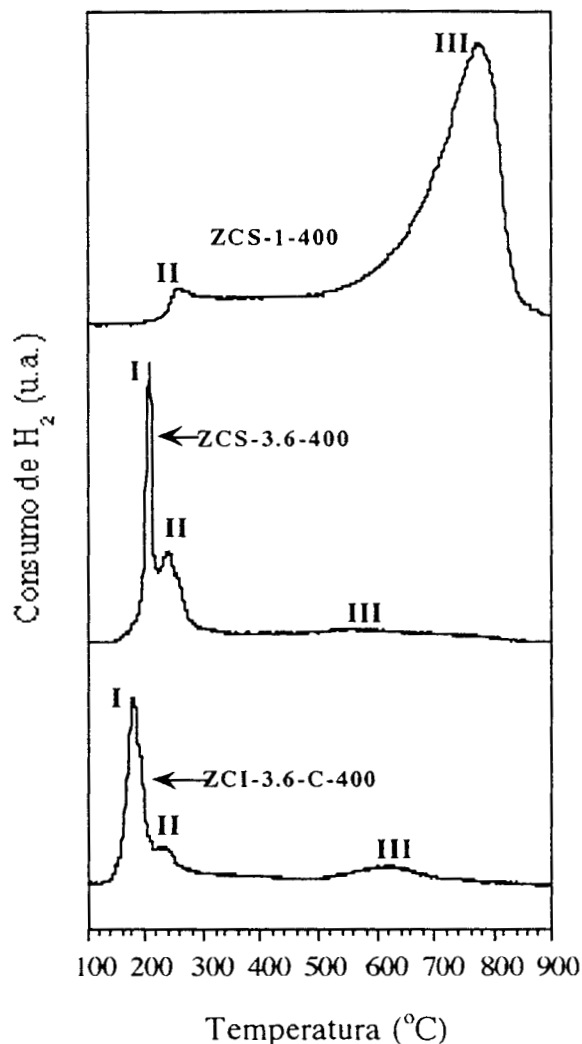


Figura 4.6. Perfiles TPR obtenidos en los catalizadores calcinados a 400 °C y que presentaron un pico aparente. Condiciones experimentales: $V^* = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$, $m = 200 \text{ mg}$ en las muestras al 3.6 % molar en CuO y 400 mg para la muestra al 1 % molar en CuO, $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sun et. al [15] observaron un perfil TPR (T_{max} a 161, 173 y 185 °C) en catalizadores de Cu-ZrO₂ preparados por el método sol-gel, que asignaron a la reducción de CuO altamente disperso interactuando fuertemente (o incorporado) en la red de la ZrO₂.

Además, dichos autores mencionan que la reducción del cobre depende fuertemente de su concentración en el soporte, observándose un desplazamiento de T_{max} a temperaturas más bajas conforme aumenta la concentración del cobre. Ellos concluyen que el aumento del contenido de cobre conduce a un debilitamiento de la interacción entre el cobre y la circonia.

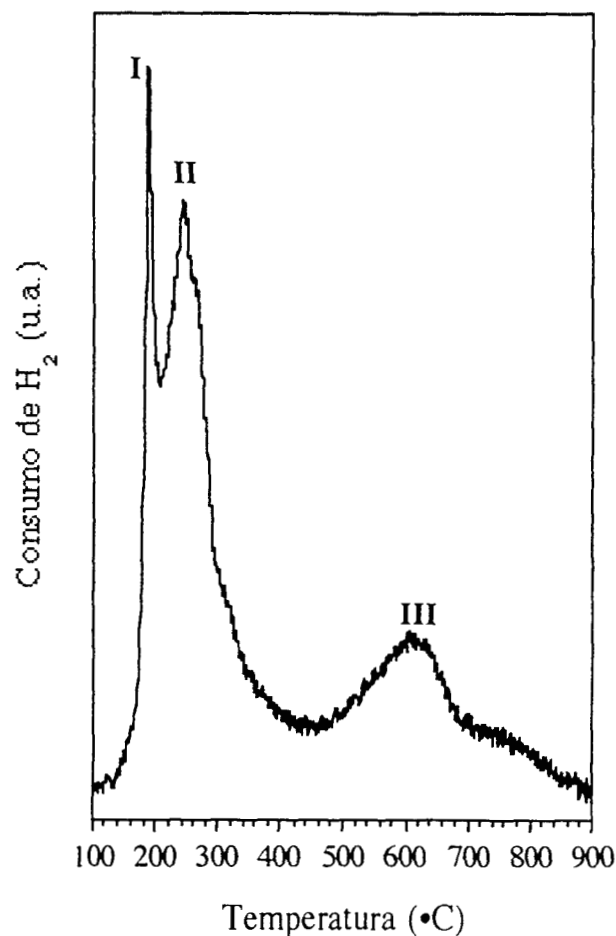


Figura 4.7. Perfiles TPR obtenidos en la muestra ZCI-3.6-C-700. Condiciones experimentales: $V^*=30 \text{ cm}^3/\text{min}$, $m = 200 \text{ mg}$, $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Por otro lado, Shimokawabe y colaboradores [54] en sus análisis TPR observaron tres picos en las muestras calcinadas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ con concentraciones de cobre de 0 a 15 % en peso en ZrO_2 , con T_{max} de $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (pico I), $242\text{-}290 \text{ }^\circ\text{C}$ (pico II) y $460 \text{ }^\circ\text{C}$ (pico III). Dichos autores, en base a los resultados del análisis por espectroscopía UV-Vis-NIR y difracción de rayos X, en las muestras con contenido de cobre menor al 3 % en peso, atribuyeron los picos a la reducción de

iones de Cu (II) u óxido de Cu altamente disperso (pico I). El pico II lo atribuyeron a la reducción de pequeños cristalitas de CuO, y por último, el pico III a la reducción de la circonia. Dichos autores también observaron que el incremento de la temperatura de calcinación conduce a un aumento en la intensidad del pico II y a una disminución de la intensidad del pico I. Este efecto lo atribuyeron a que el CuO altamente disperso en la ZrO₂ se cristaliza rápidamente a CuO másico (pequeños cristalitas).

En la tabla 4.3., se resumen las temperaturas Tmax obtenidas de los perfiles TPR mostrados en las figuras 4.3-4.5 para las muestras preparadas por los diferentes métodos. En las muestras calcinadas a 400 °C y a la más alta concentración de cobre (figura 4.4, tabla 4.3), las temperaturas Tmax se centraron a 170-190 °C (pico I), 218-240 °C (pico II) y 560-620 °C (pico III). Mientras que en el catalizador ZCS-1-400, las temperaturas Tmax se centraron a 240 °C (pico II) y 690 °C (pico III).

TABLA 4.3

Temperatura del máximo de los picos (Tmax), obtenidos de los perfiles TPR para los catalizadores sintetizados por los diferentes métodos.

| Muestra | Temperatura de calcinación (°C) | Pico I Tmax(°C) | Pico II Tmax(°C) | Pico III Tmax(°C) |
|-----------------|---------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|
| BZ-400 | 400 | - | - | 710 |
| ZCM-3.6 | - | - | 300 | 620 |
| ZCS-1-400 | 400 | - | 240 | 690 |
| ZCS-3.6-400 | 400 | 190 | 240 | 560 |
| ZCI-3.6-S/C-400 | 400 | 190 | 218 | 560 |
| ZCI-3.6-C-400 | 400 | 170 | 218 | 620 |
| ZCS-1-700 | 700 | 180 | - | 640 |
| ZCS-3.6-700 | 700 | 180 | 240 | 560 |
| ZCI-3.6-S/C-700 | 700 | 180 | 230 | 560 |
| ZCI-3.6-C-700 | 700 | 180 | 240 | 560 |

De acuerdo con la literatura [15,44,45,54,55], los picos cuyo máximo se fija a temperaturas bajas (pico I), los asignamos a la reducción de iones de cobre (II) o CuO altamente disperso o incorporado a la red de la ZrO₂, mientras que los picos cuyo máximo se centró a 218 y 240 °C (pico II), los atribuimos a la reducción de pequeños cristalitas de CuO [44,45,54], esta

asignación es consistente con los resultados obtenidos en la difracción de rayos X, donde se mencionó que la ausencia de líneas de difracción correspondientes a especies de cobre, era un indicio de que el CuO se encontraba en un estado altamente disperso o incorporado a la red de la ZrO₂. Por último, el pico en el intervalo de 560-690 °C, es característico de la reducción de la ZrO₂ de la misma forma que en el caso de la muestra ZCM-3.6 ya comentada.

Por otro lado, en la muestra impregnada previo tratamiento térmico del xerogel (ZCI-3.6-C-400), el pico I se presenta desplazado a temperaturas más bajas lo cual nos indica que en dicha muestra, las especies de cobre quedan más expuestas en la superficie aumentando su facilidad de reducción, esta suposición está en buen acuerdo con los resultados del área superficial BET, donde pudimos observar que la muestra mencionada, presentó un valor menor (26.4 %) en relación a la circonia pura, lo cual lo atribuimos a que el CuO se encuentra altamente disperso y bloqueando los poros accesibles de la ZrO₂.

En los perfiles TPR para las muestras calcinadas a 700 °C (figura 4.5, tabla 4.4), se puede observar que el pico (I) se encuentra ligeramente desplazado a temperaturas más bajas (180 °C) en relación con las muestras calcinadas a 400 °C, excepto en la muestra ZCI-3.6-C-400 ya comentada. Al igual que en las muestras calcinadas a 400 °C, el pico I es característico de la reducción de iones de cobre (II) o CuO altamente disperso o incorporado a la red de la circonia [15,54,55].

Como ya habíamos mencionado anteriormente, en las muestras calcinadas a 700 °C, la intensidad del pico II aumenta, en relación con las muestras calcinadas a 400 °C, donde el pico I es más intenso que el pico II, dicho efecto nos indica que a temperaturas de calcinación bajas (400 °C), las especies de cobre que predominan en las muestras, son los iones de cobre (II) o CuO altamente disperso o incorporado a la red de la circonia; mientras que a temperaturas altas de calcinación (700 °C), aumenta la concentración de los pequeños cristallitos de CuO [54]. Lo cual demuestra que el CuO altamente disperso formado en la ZrO₂ a tratamientos térmicos bajos, se cristaliza para formar pequeños cristallitos de CuO a tratamientos térmicos elevados. Además, como vimos de los resultados del área superficial BET, el valor del área disminuye drásticamente con el incremento de la temperatura de calcinación, esto nos sugiere que el CuO altamente disperso se aglomera, y/o que el CuO incorporado a la red de la ZrO₂ sufre una migración hacia la superficie para formar los pequeños cristallitos de CuO. A raíz de estos resultados, podemos observar que efectivamente, bajo nuestras condiciones experimentales, la interacción entre la ZrO₂ y el CuO promueve la reducción del CuO puesto que los picos de reducción para las diferentes especies de cobre en los catalizadores, se encuentran desplazados a temperaturas hasta 130 °C más bajas que en la mezcla mecánica.

4.2. DESCOMPOSICIÓN DEL 2-PROPANOL

4.2.1. Reactivación de las muestras en flujo de He

La actividad catalítica y selectividad de las muestras en la descomposición del 2-propanol reactivadas en flujo de He, se siguió por un periodo de 4-6 h. Los resultados obtenidos se pueden observar en las figuras 4.8-4.10, en donde se muestra la variación de la rapidez de reacción con respecto al tiempo.

Para el caso de la circonia sin cobre, la reacción se llevó a cabo a 250 °C y con una masa de catalizador de 100 mg. En la figura 4.8 puede observarse que las circonias tratadas a 400 °C presentan mayor actividad que las muestras tratadas a 800 °C. Esta diferencia en actividad, puede ser un efecto de área superficial, ya que las muestras calcinadas a 400 °C presentan un valor mucho mayor que las muestras calcinadas a 800 °C. Además, cabe mencionar que la actividad no se ve afectada por el precursor de la ZrO_2 a la misma temperatura de calcinación.

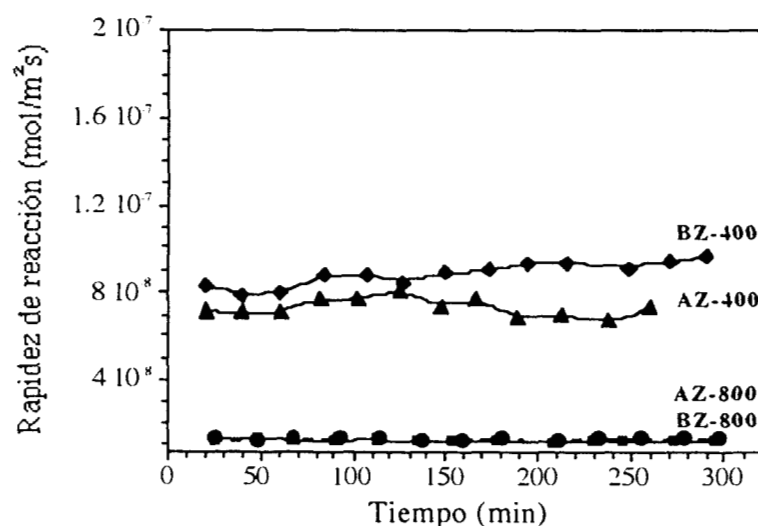


Figura 4.8. Variación de la rapidez de reacción en función del tiempo en la descomposición del 2-propanol a 250 °C y 100 mg de masa de catalizador para las muestras de circonia pura. Reactivación en flujo de He ($60 \text{ cm}^3/\text{min}$) a 400 °C/1h.

Se ha reportado en la literatura que la ZrO_2 puede presentar características bifuncionales con sitios ácidos y básicos débiles [51] y que las temperaturas de calcinación afectan dichas propiedades. La acidez superficial de la ZrO_2 se ha estudiado por una combinación de la adsorción de piridina y espectroscopía IR, lo cual ha demostrado la presencia de sitios ácidos de Lewis débiles.

Por otro lado, la reacción de descomposición del 2-propanol en ausencia de aire se ha utilizado para tratar de caracterizar propiedades ácidas (conversión del 2-propanol a propeno) y propiedades ácido-base o redox (conversión del 2-propanol a propeno y/o acetona) [32-37,96].

En nuestros resultados de la descomposición del 2-propanol sobre las circonias sin cobre, se observó una selectividad del 100 % hacia la formación de propeno (único producto con carbono), lo cual nos indica que bajo nuestras condiciones de reacción, la superficie de la circonia presenta propiedades ácidas exclusivamente, lo cual está en buen acuerdo con lo reportado en la literatura [51].

Cuando el óxido de cobre es incorporado a la circonia, la actividad catalítica se incrementa en estos sólidos, tanto al aumentar el contenido de cobre, como al incrementar la temperatura de calcinación (figuras 4.9 y 4.10). Esta diferencia en la actividad puede ser un efecto del entorno de las especies de cobre en lugar de un efecto de área, ya que las muestras calcinadas a 400 °C presentaron un valor del área superficial mayor que las muestras calcinadas a 700 °C, y sin embargo, son menos activas. En los resultados del análisis TPR, las especies que predominan en las muestras calcinadas a 400 °C son los iones de Cu(II) o el CuO altamente disperso o incorporado a la red de la ZrO_2 . Sin embargo, los resultados observados de la actividad catalítica en estos sistemas, parecen indicar que estas especies son poco activas en la deshidrogenación del 2-propanol. Por otro lado, las muestras sintetizadas por el método sol-gel, son menos activas que las muestras preparadas por impregnación húmeda. Las muestras impregnadas previo tratamiento térmico de la circonia, son las más activas para ambas temperaturas de calcinación. Todos los catalizadores sufren un cambio de coloración durante la reacción catalítica, de azul verdoso a negro para los catalizadores a la más alta concentración de cobre, y de azul claro a gris claro para los catalizadores al más bajo contenido de cobre.

Como habíamos visto en la sección 1.1, al aplicar el modelo propuesto por Tanabe [11] para determinar la generación de acidez en óxidos mixtos al sistema ZrO_2 -CuO, con la ZrO_2 en mayor proporción, mostró que en dicho sistema no hay diferencia de carga (cargá 0), por lo que en éstos sólidos no se espera la generación de mayor acidez, y por lo tanto lo que podemos observar son las propiedades redox de las muestras.

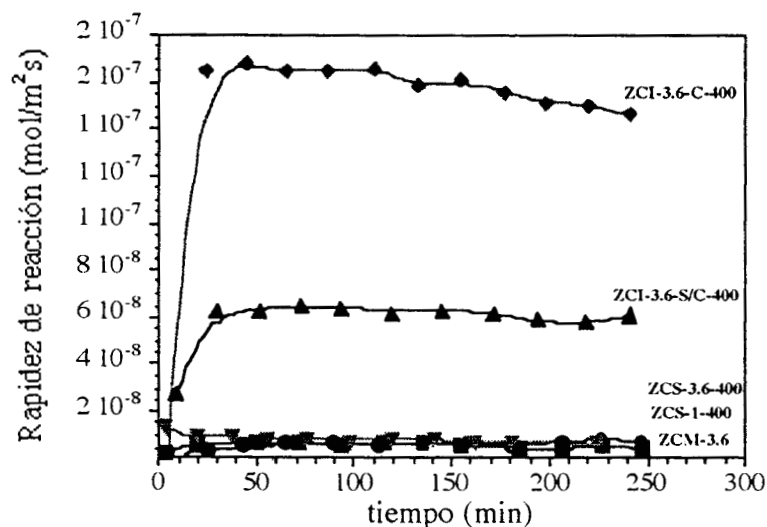


Figura 4.9. Variación de la rapidez de reacción del 2-propanol en función del tiempo a 170 °C y 25 mg de masa de catalizador, para los catalizadores calcinados a 400 °C y mezcla mecánica. Reactivación en flujo de He (60 cm³/min) a 400 °C/1h.

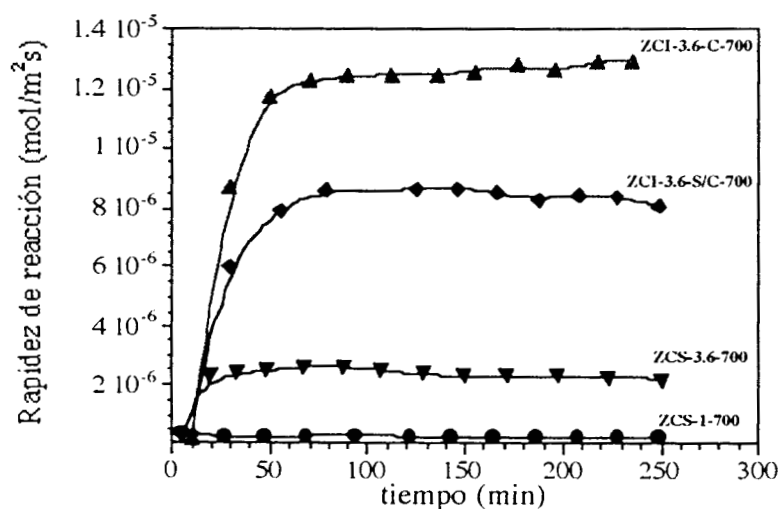


Figura 4.10. Variación de la rapidez de reacción del 2-propanol en función del tiempo a 170 °C y 25 mg de masa de catalizador, para los catalizadores calcinados a 700 °C. Reactivación en flujo de He (60 cm³/min) a 400 °C/1h.

Cabe entonces mencionar aquí, que la selectividad en la descomposición del 2-propanol sobre los óxidos mixtos, fue 100 % hacia la formación de acetona (único producto con carbono), lo cual nos permite suponer que la superficie de los catalizadores de ZrO_2-CuO presenta propiedades redox y que un par Cu reducido/Cu oxidado está actuando como el sitio activo en la deshidrogenación del 2-propanol, puesto que los catalizadores presentan un periodo de inducción en los primeros minutos de reacción, seguido por una actividad estable.

Molnár et al. [32] estudiaron la deshidrogenación del 2-propanol en aleaciones amorfas de Cu-Zr y observaron períodos de inducción en la actividad catalítica, en las primeras horas de reacción; este efecto lo atribuyeron a un incremento en el área superficial del cobre (Cu^0).

Por otro lado, Cunningham y colaboradores [36] también reportaron períodos de inducción en la interconversión catalítica de isopropanol/acetona sobre el cobre y sus óxidos. Dichos autores asignaron este efecto a un cambio del estado de oxidación del cobre y proponen que el sitio activo puede ser un complejo redox formado, posiblemente, por Cu (0) y Cu (II).

De acuerdo con la literatura [32,36], los períodos de inducción observados en nuestros experimentos, pueden ser a causa de un cambio del estado de oxidación del cobre, lo cual se confirma por el cambio de coloración observado en las muestras después de reacción, como ya lo habíamos comentado antes.

Para intentar elucidar los posibles estados de oxidación del cobre en el complejo redox responsable de la actividad deshidrogenante en los sistemas de ZrO_2-CuO , realizamos la descomposición del 2-propanol reactivando las muestras en diferentes atmósferas antes de llevar a cabo la reacción (ciclos redox), los resultados se presentan en la siguiente sección.

4.2.2. Reactivación de las muestras en diferentes atmósferas

En la figura 4.11, se representa la variación de la rapidez de reacción en función del tiempo en la descomposición del 2-propanol para la muestra ZCI-3.6-S/C-400 reactivada en diferentes atmósferas (ciclos redox). De esta figura podemos observar que el sistema presenta períodos de inducción en los primeros minutos de reacción, independientemente de la atmósfera de reactivación. Este mismo efecto fue observado en todas las demás muestras. También se puede observar que la muestra presenta actividad estable durante la reacción después del periodo de inducción.

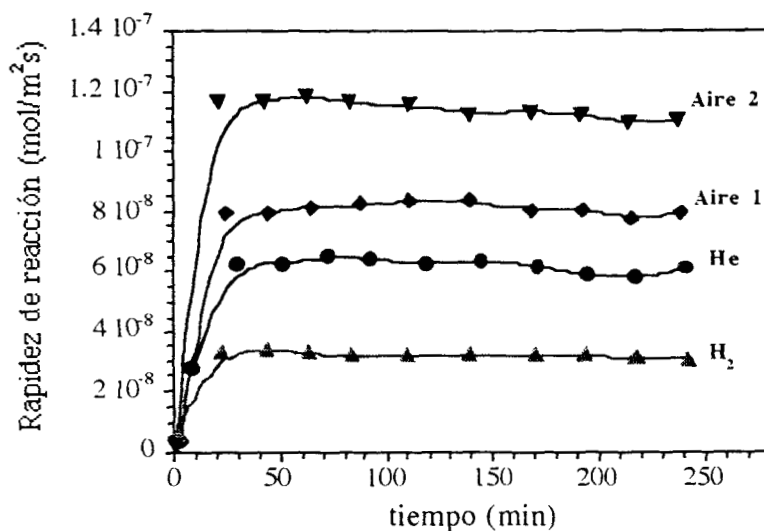


Figura 4.11. Rapidez de reacción en la descomposición del 2-propanol en función del tiempo a 170 °C para la muestra ZCI-3.6-S/C-400 reactivada en diferentes atmósferas a 400 °C/1h. y utilizando una masa de catalizador de 25 mg.

En las tablas 4.4 y 4.5, se muestra la rapidez de reacción obtenida en la descomposición del 2-propanol reactivando los catalizadores en diferentes atmósferas (ciclos redox). De estas tablas se puede observar lo siguiente: para las muestras calcinadas a 400 °C, el tratamiento en aire en el segundo paso del ciclo redox, conduce a valores de la rapidez inicial de reacción menores, que cuando las muestras son tratadas en aire en el cuarto paso del ciclo (tabla 4.4). Este mismo efecto se observa en los valores de la rapidez final de reacción para las mismas muestras. En las muestras calcinadas a 700 °C, podemos ver el efecto contrario, es decir, el tratamiento en aire en el segundo paso del ciclo conduce a valores de la rapidez inicial y final mayores que cuando las muestras son tratadas en aire en el cuarto paso del ciclo (tabla 4.5)

Si comparamos los valores de la rapidez inicial y final para los catalizadores calcinados a 400 °C reactivados en He (primer paso el ciclo), aire (A₁: segundo paso del ciclo) y aire (A₂: cuarto paso del ciclo), tabla 4.4, se puede observar que la actividad de estas muestras siguen el orden He < A₁ < A₂ excepto para la rapidez final de reacción en la muestra ZCS-1-400. Si ahora comparamos la rapidez inicial y final de reacción para estas mismas muestras reactivadas en H₂ (tercer paso del ciclo), A₁ y A₂, se observa el orden en la actividad H₂ < A₁ < A₂ excepto para la muestra ZCS-1-400.

TABLA 4.4

Rapidez inicial y final de reacción (V_i , $V_f = \text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), obtenidas en la descomposición del 2-propanol en los ciclos redox para los catalizadores calcinados a 400 °C. Temperatura de reacción 170 °C, masa de catalizador 25 mg.

| Reactivación Catalizador | He | | Aire 1 | | H ₂ | | Aire 2 | |
|-----------------------------|-------|-------|--------|-------|----------------|-------|--------|-------|
| | V_i | V_f | V_i | V_f | V_i | V_f | V_i | V_f |
| ZCS-1-400 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 1.5 | 1.5 | 0.7 | 0.7 |
| ZCS-3.6-400 | 0.2 | 0.1 | 1.9 | 1.8 | 0.6 | 0.4 | 2.4 | 2.4 |
| ZCI-3.6-S/C-400 | 6.4 | 6.0 | 8.1 | 7.9 | 3.2 | 3.0 | 12.0 | 11.0 |
| ZCI-3.6-C-400 | 12.0 | 9.8 | 16.0 | 15.0 | 12.0 | 11.0 | 23.0 | 22.0 |

Aire 1 y Aire 2: Reactivación en aire en el segundo y cuarto paso del ciclo redox. V_i y V_f : ($\times 10^{+8}$), con V_i y V_f a los 50 y 240 min. de reacción, respectivamente.

TABLA 4.5

Rapidez inicial y final de reacción ($V_i, V_f = \text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), obtenida en la descomposición de 2-propanol en los ciclos redox para los catalizadores calcinados a 700 °C. Temperatura de reacción 170 °C, masa de catalizador 25 mg.

| Reactivación Catalizador | He | | Aire 1 | | H ₂ | | Aire 2 | |
|-----------------------------|-------|-------|--------|-------|----------------|-------|--------|-------|
| | V_i | V_f | V_i | V_f | V_i | V_f | V_i | V_f |
| ZCS-1-400 | 7.0 | 6.4 | 52.0 | 49.0 | 28.0 | 24.0 | 25.0 | 23.0 |
| ZCS-3.6-400 | 340.0 | 330.0 | 340.0 | 320.0 | 220.0 | 210.0 | 280.0 | 270.0 |
| ZCI-3.6-S/C-400 | 440.0 | 420.0 | 460.0 | 430.0 | 300.0 | 280.0 | 330.0 | 250.0 |
| ZCI-3.6-C-400 | 260.0 | 260.0 | 360.0 | 330.0 | 330.0 | 310.0 | 320.0 | 310.0 |

Aire 1, Aire 2, V_i y V_f igual que en la tabla 4.4.

En el caso de las muestras calcinadas a 700 °C no se observa alguna secuencia general en la actividad, lo único que si es claro es que, cuando las muestras son tratadas en A₁ los valores de la rapidez inicial y final siempre son mayores que en los demás tratamientos del ciclo (tabla 4.5).

Para la muestra preparada por mezcla mecánica (tabla 4.6), se pueden observar las secuencias $He < A_1 < A_2$ e $H_2 < A_1 < A_2$ para la rapidez inicial y final de reacción.

TABLA 4.6

Rapidez de reacción ($V = \text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), en la descomposición del 2-propanol en el ciclo redox para la muestra ZCM-3.6. Temperatura de reacción 200 °C, masa de catalizador 100 mg.

| Reactivación \ Rapidez | He | Aire 1 | H ₂ | Aire 2 |
|--------------------------------|-----|--------|----------------|--------|
| Final $V_f (\times 10^{-8})$ | 0.4 | 4.0 | 0.0 | 7.0 |
| Inicial $V_i (\times 10^{-8})$ | 0.0 | 3.6 | 0.0 | 6.3 |

Aire 1, Aire 2, V_i y V_f : igual que en la tabla 4.4.

En la tabla 4.7 se muestra el porcentaje de desactivación ($\% \alpha$) para todas las muestras sintetizadas. Este $\% \alpha$ se evaluó a partir de los datos de la rapidez de reacción mostrados en las tablas 4.4-4.6 y utilizando la siguiente relación:

$$\% \alpha = 100 - [(V_f/V_i)(100)]$$

donde:

V_f = Rapidez final

V_i = Rapidez inicial

De la tabla podemos observar que cuando las muestras son reactivadas en A_1 y A_2 , presentan alta estabilidad excepto en la muestra ZCS-1-400 cuando es reactivada en A_1 y en las muestras ZCI-3.6-S/C-700 y ZCM-3.6 cuando son reactivadas en A_2 . Cuando las muestras son tratadas en He e H_2 , dicha estabilidad no es muy clara sobre todo en la muestra ZCS-3.6-400 donde se observa una desactivación del 27 % cuando es tratada en He y del 33 % cuando es tratada en H_2 . Mientras que el sólido ZCM-3.6 pierde por completo su actividad cuando es reactivada en H_2 .

Para verificar la inestabilidad aparente de las muestras, se siguió la descomposición del 2-propanol en los sistemas ZCS-3.6-400 y ZCI-3.6-S/C-700 por 16 h., reactivando las muestras en flujo de He. Los resultados de la rapidez de reacción en función del tiempo se muestran en las figuras 4.12 y 4.13.

TABLA 4.7

% de desactivación (% α), en la descomposición del 2-propanol para el ciclo redox en los diferentes catalizadores sintetizados.

| Reactivación Catalizador | He % α | Aire 1 % α | H ₂ % α | Aire 2 % α |
|-----------------------------|------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|
| ZCS-1-400 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| ZCS-3.6-400 | 27 | 5 | 33 | 0 |
| ZCI-3.6-S/C-400 | 6 | 2 | 6 | 8 |
| ZCI-3.6-C-400 | 18 | 6 | 8 | 4 |
| ZCS-1-700 | 8 | 6 | 14 | 8 |
| ZCS-3.6-700 | 3 | 6 | 4 | 4 |
| ZCI-3.6-S/C-700 | 5 | 6 | 7 | 24 |
| ZCI-3.6-C-700 | 0 | 8 | 6 | 3 |
| ZCM-3.6 | 0 | 9 | 100 | 11 |

De dichas figuras podemos ver que las muestras sufren un periodo de inducción en la actividad en los primeros minutos de reacción, después de lo cual se observa una desactivación considerable en la siguiente hora de reacción. En el caso de la muestra ZCS-3.6-400 se alcanza un estado estacionario en la actividad después de 2 h de reacción, mientras que en la muestra ZCI-3.6-S/C-700 dicho estado sólo se alcanza después de 14 h.

Molnár et. al [32] mencionaron que el sistema Cu-Zr presenta actividad estable durante la reacción después de los periodos de inducción y proponen que el Cu(0) es el sitio activo en la deshidrogenación del 2-propanol.

Por otra parte, Fierro et.al [99] estudiaron la deshidrogenación del 2-propanol en catalizadores de Cu/SiO₂. De sus resultados de actividad proponen que los procesos simultáneos de reducción y sinterización son responsables del comportamiento de desactivación-activación de las muestras. La atmósfera reductora de H₂ impulsa la transformación de CuO a Cu⁰ y a la sinterización de esta fase de Cu⁰. Un tratamiento en aire a 300 °C es capaz de regenerar la fase de CuO altamente dispersa, y la actividad para la deshidrogenación se recupera. Los autores interpretan sus resultados estableciendo que la fase CuO, cuya temperatura de reducción es baja y su tamaño de partícula pequeño, es la responsable de la formación del Cu⁰ altamente disperso, el cual es la fase activa en la reacción de descomposición del 2-propanol.

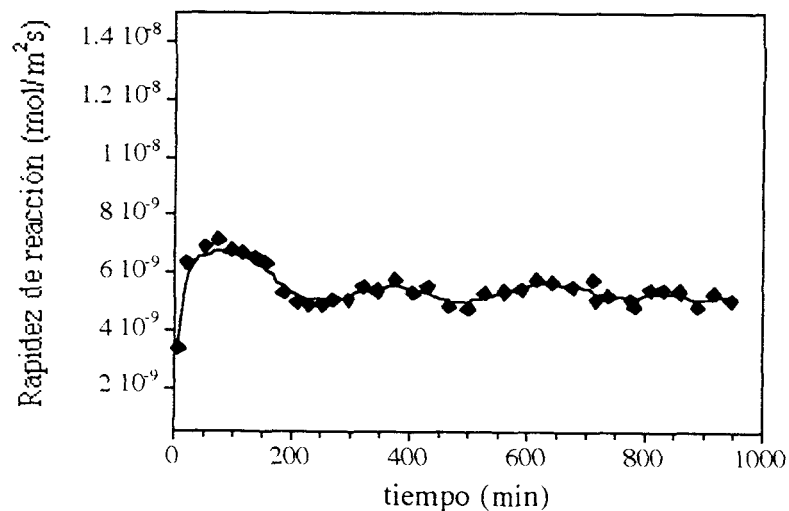


Figura 4.12. Rapidez de reacción en la descomposición del 2-propanol en función del tiempo para la muestra ZCS-3.6-400 reactivada en flujo de He a 400 °C/1h. Masa de catalizador 25 mg, temperatura de reacción 170 °C.

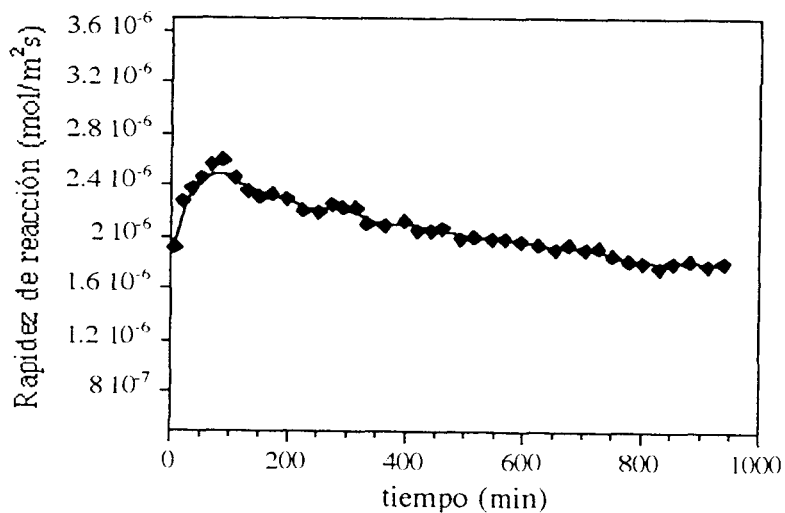


Figura 4.13. Rapidez de reacción en la descomposición del 2-propanol en función del tiempo para la muestra ZCI-3.6-S/C-700 reactivada en flujo de He a 400 °C/1h. Masa de catalizador 25 mg, temperatura de reacción 170 °C.

Pepe y colaboradores [34] también realizaron el estudio de la descomposición del 2-propanol. Estos autores utilizaron catalizadores de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y llevaron a cabo la reacción a $170\text{ }^\circ\text{C}$ reactivando las muestras en diferentes atmósferas. Sus resultados mostraron que la reducción de las muestras provoca un aumento en la actividad deshidrogenante, este aumento de la actividad depende de la concentración del cobre y del método de preparación. Por el contrario, la oxidación de las muestras conduce a una disminución de la actividad deshidrogenante. Ellos concluyen que Cu^+ y Cu^{2+} son inactivos en la deshidrogenación del 2-propanol y proponen al Cu^0 como la fase activa en los catalizadores de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En nuestro estudio de la descomposición del 2-propanol reactivando las muestras en diferentes atmósferas, contrariamente al grupo de Pepe [34], pudimos observar que la reducción de las muestras antes de la reacción conduce a una disminución de la actividad deshidrogenante, mientras que dicha actividad se incrementa cuando las muestras son oxidadas antes de llevar a cabo la reacción, lo cual está en buen acuerdo con los resultados de Fierro et. al [99].

Por otro lado, los resultados del análisis TPR de nuestros catalizadores, mostraron que las especies de cobre en nuestros sistemas existen en dos ambientes diferentes.

En las muestras calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$, los iones de Cu(II) o CuO altamente disperso, predominan sobre las especies en forma de pequeños cristalitas, lo cual nos indica que dichas especies son poco activas, ya que las muestras calcinadas a esa temperatura, presentan baja actividad.

En el caso de la muestra preparada por mezcla mecánica (ZCM-3.6), el CuO permanece en forma másica, como lo mostró su perfil TPR, dicha muestra presentó una actividad muy pobre, solo detectable cuando la muestra fue reactivada en una atmósfera oxidante. Suponemos que con este tratamiento se obtiene una redispersión del CuO , lo cual le permite alcanzar un cierto grado de actividad.

Nuestros resultados nos indican que las especies de cobre responsables de la actividad en estos sistemas, son los pequeños cristalitas de CuO , ya que las muestras calcinadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ mostraron un perfil TPR correspondiente a dichas especies más intenso que en las muestras calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$, y fueron más activas en la deshidrogenación del 2-propanol.

En general, en estos sistemas no se observaron procesos de sinterización, lo cual se pudo determinar a partir de la estabilidad mostrada por los catalizadores durante el curso de la reacción. Por otro lado, el período de inducción observado en los primeros minutos de reacción, independientemente de la atmósfera de activación, y la baja actividad mostrada por los catalizadores cuando fueron reactivados en atmósfera reductora, nos sugiere que un mecanismo redox Cu reducido/Cu oxidado, está controlando la reacción y que los estados de oxidación del cobre en dicho complejo pueden ser Cu^+ y Cu^{2+} , contrariamente a lo reportado en la literatura [32-34,99], donde se menciona que el $\text{Cu}(0)$ es el responsable de la actividad en la descomposición del 2-propanol.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el efecto que tiene el método de preparación sobre algunas propiedades fisicoquímicas de la ZrO_2 y el sistema ZrO_2 -CuO como son: comportamiento térmico, área superficial, fases cristalinas formadas, resistencia a la sinterización bajo condiciones de reacción y propiedades redox en la descomposición de 2-propanol. De los resultados obtenidos de la caracterización y pruebas de actividad, se desprenden las siguientes conclusiones:

1. El tratamiento térmico afecta fuertemente el valor del área superficial. Los valores obtenidos cuando las muestras son calcinadas a 400 °C cubren un amplio intervalo (18.2-78.3 m^2/g), mientras que cuando las muestras son calcinadas a 700-800 °C, el valor disminuye drásticamente (3.0-6.5 m^2/g).

2. Bajo nuestras condiciones experimentales, el método sol-gel permite obtener un tamaño de cristalito de la ZrO_2 , el cual es adecuado para la estabilización de la fase tetragonal a temperatura ambiente. La forma en que se incorpora el CuO a la ZrO_2 retarda la transición de la fase tetragonal a monoclinica lo cual se pudo observar por XRD en las muestras calcinadas a 700 °C.

3. En todos los sistemas de ZrO_2 -CuO no se observaron líneas de difracción (XRD) correspondiente a CuO, lo cual se atribuyó a que el cobre se encuentra en forma de iones de Cu (II) o de CuO altamente disperso interactuando o incorporado a la red de la ZrO_2 , lo cual se puso en evidencia a partir de los resultados del análisis TPR.

4. El análisis TPR de las muestras calcinadas a 400 °C y a la más alta concentración de Cu, indicó que en estos sistemas se tienen especies Cu (II) o CuO altamente disperso (pico I), y pequeños cristalitos de CuO (pico II), y que las especies de Cu (II) o CuO altamente disperso se encuentran en mayor proporción.

5. En las muestras calcinadas a 700 °C, la concentración de los pequeños cristalitos de CuO (pico II) aumenta, en relación con las muestras calcinadas a 400 °C.

6. En general, bajo nuestras condiciones experimentales se pudo observar la interacción de la ZrO_2 y el CuO la cual favorece la reducción del CuO.

7. Los resultados de actividad indicaron que, bajo nuestras condiciones experimentales de reacción, la ZrO_2 presenta propiedades ácidas superficiales exclusivamente, mientras que los sistemas ZrO_2 -CuO mostraron por su parte un comportamiento redox.

7. Los resultados de actividad indicaron que, bajo nuestras condiciones experimentales de reacción, la ZrO_2 presenta propiedades ácidas superficiales exclusivamente, mientras que los sistemas ZrO_2 -CuO mostraron por su parte un comportamiento redox.

8. En los sistemas ZrO_2 -CuO la actividad se incrementa tanto al aumentar la temperatura de calcinación como al incrementar el contenido de Cu.

9. De los resultados de actividad en los ciclos redox, se concluye que:

a) Se necesita la formación de un complejo redox (Cu reducido/Cu oxidado) para que estos sistemas muestren actividad deshidrogenante. Más trabajo es necesario para elucidar los estados de oxidación del Cu en dicho complejo.

b) En general, los sólidos muestran una actividad estable durante la reacción independientemente del método de preparación empleado.

c) Las muestras preparadas por impregnación húmeda son, en general, más activas.

d) Es más fácil formar el complejo redox partiendo de especies oxidadas, lo cual se puso en evidencia a partir de los resultados de actividad en los ciclos redox.

e) Las diferencias en el comportamiento de reducción y la cantidad de especies de cobre en forma de pequeños cristalitas de CuO, pueden ser algunas de las razones para la mayor actividad deshidrogenante observada en las muestras calcinadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

BIBLIOGRAFÍA

1. Itoh, M., Hattori, H., and Tanabe, K., *J. Catal.*, 35,225 (1974)
2. Sohn, J. R., and Jang, H. J., *J. Catal.*, 64,349 (1991)
3. Maurer, S. M., and Ko, E. I., *Catal. Lett.*,12,231 (1992)
4. Kijenski, J., and Baiker, A., *Catal. Today*, 5,1(1989)
5. J. B. Miller, S. E. Rankin, and E. I. Ko., *J. Catal.*, 148,673 (1994)
6. H. J. M. Bosman, E. C. Kruissink, J. van der Spoel, and F. van den Brink., *J. Catal.*, 148,660 (1994)
7. J. -L. Li, X. -G. Zhang, T. Inui., *Appl. catal. A: General*, 147,23 (1996)
8. Kazushi Arata, *Adv. Catal.*, 37,165 (1990)
9. Xuemin Song, and Abdelhamid Sayari, *Catal. Rev. Sci. Eng.*,38(3),329 (1996)
10. Makoto Toba, Fujio Mizukami, Shu-ichi Niwa, Tsuneji Sano, Kazuyuki Maeda, Arto Annala, Veikko Komppa, *J. Mol. Catal.*, 94,85 (1994)
11. Tanabe, K., "New Solid Acids and Bases, Their Catalytic Properties." Tokyo Kodansha, Elsevier Science Publishers B. V., (1989)
12. Hsiu-Wei Chen, J. M. White, and J. G. Ekerdt, *J. Catal.*, 99,293 (1986)
13. Daniel Bianchi, Jean-Louis Gasss, Mohamed Khalfallah, and Stanislas Jean Teichner, *Appl. Catal. A: General*, 101, 297 (1993)
14. Daniel Gasser and Alfons Baiker, *Appl. Catal.*, 48,279 (1989)
15. Y. Sun, and P. A. Sermon, *Catal. Lett.*, 29,361 (1994)
16. A. Baiker, M. Kilo, M. Maciejewski, S. Menzi and A. Wokaun, *New Frontiers in Catalysis*, Budapest, Hungary (1992)
17. R. A. Koeppel, and A. Baiker, *Appl. Catal., A: General*, 84,77 (1992)
18. W. R. A. M. Robinson, and J. C. Mol, *Appl. Catal.*, 44,165 (1988)
19. B. Denise, R. P. A. Sneeden, B. Beguin, and O. Cherifi., *Appl. Catal.*, 30, 353 (1987)
20. Y. Amenomiya, *Appl. Catal.*, 30, 57 (1987)
21. M. Bowker, J. N. K. Hyland and K. C. Waugh, "Proc. 8th. ICC, Berlín 1984, Vol II, p. 37, Berlag Chemie (1984)
22. G. C. Chinchén, K. C. Waugh and D. A. Whan, *Appl. Catal.*, 25,101 (1986)
23. K. G. Chanchlani, R. R. Hudgins and P. L. Silveston, *J. Catal.*, 136,59 (1992)
24. G. J. J. Bartley and R. Burch, *Appl. Catal.*, 43,141 (1988)
25. T. Van Herwijnen, and W. A. De Jong, *J. Catal.*, 63,83 (1980)
26. E. G. M. Kuijpers, R. B. Tjepkema, and W. J. J. van der Wal, *Appl. Catal.*, 25,139 (1986)
27. Jenk, J., and Germain, J. E., *J. Catal.*, 65,133 (1980)
28. Jenk, J., and Germain, J. E., *J. Catal.*, 65,141 (1980)
29. Kibby, C. L., and Hall, W. K., *J. Catal.*, 31,65 (1973)

30. Toyosaburo Takeuchi, and Yoshisato Tezuka, *J. Catal.*, 37,523 (1975)
31. A. Amariglio, O. Benali, and H. Amariglio, *J. Catal.*, 118,164 (1989)
32. a) Arpád Molnár, Tamás Katona, Mihály Bartók, and Kóroly Varga, *J. Mol. Catal.*, 64,41 (1991)
 b) Tamás Katona, and Arpád Molnár, *J. Catal.*, 153, 333 (1995)
33. R. Hubaut and J. P. Bonnelle, *React. Kinet. Catal.Lett.*, 47 (1), 73 (1992)
34. a) F. Pepe, C. Anletti, S. de Rossi, and M. Lojaco, *J. Catal.*, 91,69 (1985)
 b).F. Pepe, and R. Polini, 136, 86 (1992)
35. A. Gil, P. Ruiz, and B. Delmon, *J. Catal.*, 159,496 (1996)
36. Joseph Cunningham, G. H. Al-Sayyed, J. A. Cronin, C. Healy, y W. Hirschwald, *Appl. Catal.*, 25, 129 (1986)
37. Nicholas J., Ossipoff, and Noel W. Cant, *J. catal.*, 148,125 (1994)
38. G. Centi, and S. Perathoner, *Appl. Catal. B: Environmental*, 1, 129 (1992)
39. J. H. A. Kiel, A. C. S. Edelaar, W. Prins, and W. P. M. van Swaaij, *Appl. Catal. B: Environmental*, 1, 41 (1992)
40. D. Panayotov, and D. Mehandjiev, *New Frontiers in Catalysis*, Budapest, Hungary (1992)
41. B. Wichterlowa, Z. Sobalik, M. Petras, I. Jirka, and V. Bosacek, *New Frontiers in Catalysis*, Budapest, Hungary (1992)
42. Ta-Jen Huang, and Tai-Chiang Yu, *Appl. Catal.*, 71, 275 (1991)
43. Ta-Jen Huang, Tai-Chiang Yu, and Shu-Hsiang Chang, *Appl. Catal.*, 52, 157 (1989)
44. Wei-Ping Dow, and Ta-Jen Huang, *J. Catal.*, 147, 322 (1994)
45. Wei-Ping Dow, and Ta-Jen Huang, *J. Catal.*, 16, 171 (1996)
46. Blanka Wichterlová, and Zdeněk Sobalík, *Appl. Catal. A: General*, 103, 269 (1993)
47. A. Corma, V. Fornés, and E. Palomares, *Appl. Catal. B: Environmental*, 11, 233 (1997)
48. T. Alkhazov, G. Gassanzade, M. Osmanov, and M. Sultanov, *Kinet. Catal.*, 16, 1230 (1975)
49. G. Gassanzade, M. Osmanov, and M. Sultanov, *Azerb. Khim. Zh.*, 3, 60 (1974)
50. Francisco Severino, Joaquín Brito, Oswaldo Carías, and Jorge Laine, *J. Catal.*, 102, 172 (1986)
51. Yasuko Nakano, Tokio Iizuka, Hideshi Hattori and Kozo Tanabe, *J. Catal.*, 57,1 (1979)
52. Y. Li, and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, 94, 6145 (1990)
53. Y. Li, and W. K. Hall, *J. Catal.*, 129, 202 (1991)
54. M. Shimokawabe, H. Asakawa, and N. Takezawa, *Appl. Catal.*, 59, 45 (1990)
55. M. Shimokawabe, N. Takezawa, and H. Kobayashi, *Appl. Catal.*, 2, 379 (1982)
56. J.-L. Li, and T. Inui, *Appl. Catal. A: General*, 137, 105 (1996)
57. Daniel Bianchi, Tarik Chafik, Mohamed Khalfallah, and Stanislas Jean Teichner, *Appl. Catal. A: General*, 112,57 (1994)

58. L. C. Kleín, C. Yu, R. Woodman, and R. Pavlik, *Catal. Today*, 14, 165 (1992)
59. C. J. Brinker, D. M. Smith, R. Deshpande, P. M. Davis, S. Hietala, G. C. Frye, C. S. Ashley, and R. A. Assink, *Catal. Today*, 14, 155 (1992)
60. D. M. Smith, R. Deshpande, C. J. Brinker, W. L. Earl, B. Ewing, and P. J. Davis, 14, 293 (1992)
61. C. Jeffrey Brinker, and George W. Scherer, *Sol-Gel Science "The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing"*, Academic Press, Inc., (1990)
62. J. A. Moulijn, *Catalysis "An Integrate Approach to Homogeneous and Industrial Catalysis"*, Elsevier Science Publishers, B. V. (1993)
63. Courty, P., and Marcilly, C., in "Preparation of Catalysis" (B. Delmon, P. A. Jacobs, and G. Poncelet, Eds.), p. 119. Elsevier, Amsterdam (1976)
64. M. Che and L. Bonneviot, *Studies in Surf. Sci. and Catal.*, 44,147 (1989)
65. J. B. Miller, S. E. Rankin, and E. I. Ko, *J. Catal.*, 148, 673 (1994)
66. B. Imelik, and J. C. Vedrine, *Catalyst Characterization "Physical Techniques for Solid Materials"*, Plenum Press, New York and London (1994)
67. J. B. Cohen, and L. H. Schwartz, *Diffraction from Materials*, Academic Press, New York (1977)
68. P. Scherrer, *Gottinger. Nachrichten*, 2,98 (1918)
69. S. Brunauer, L. S. Deming, W. s. Deming, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723 (1940)
70. C. A. Amberg, W. B. Spencer, and R. A. Beebe, *Can. J. Chem.*, 33, 305 (1955)
71. P. H. Emmett, and S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1553 (1937)
72. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938)
73. C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier, Amsterdam (1963)
74. C. J. Keatch, and D. Dollimore, *An Introduction to Thermogravimetry*, Heyden, London (1975)
75. M. I. Pope, and M. D. judd, *Differential Thermal Analysis: A Guide to the Technique and Its Aplications*, Heyden, London (1977)
76. Nicholas W. Hurst, Stephen J. Gentry, and Alan Jones, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 24 (2), 233 (1982)
77. C. Lahousse, A. Aboulayt, F. Maugé, J. Bachelier, and J. C. Lavalley, *J. Mol. Catal.*, 84, 283 (1993)
78. A. Ouqour, G. Coudurier, and J. C. Vedrine, *Ibero España* (1992)
79. A. Corma, V. Fornés, and F. Rey, *J. Catal.*, 148, 205 (1994)
80. A. M. Youssef, L. B. Khalil, and B. S. Girgis, *Appl. Catal. A: General*, 81, 1 (1992)
81. D. V. Fikis, W. J. Murphy, and R. A. Ross, *Can. J. Chem.*, 56, 252 (1978)
82. G. Forester, H. Noller, and K. Thomke, *J. Catal.*, 44, 492 (1976)

83. O. V. Krylov, Russ, J. Phys. Chem., 39, 1422 (1965)
84. J. D. Kuricose, C. Daniel, and N. Balakrishnan, Indian J. Chem., 7, 161 (1968)
85. H. Noller, J. A. Lercher, and H. Vinek, Mater. Chem. Phys., 18, 577 (1988)
86. F. Pepe, C. Angeletti, and S. De Rossi, J. catal., 118, 1 (1989)
87. W. A. Dietz, J. of G. C., February (1967)
88. P. Q. Natividad, Revalorización de propano: Transformación en Hidrocarburos Aromáticos y propileno, Tesis de doctorado, Madrid (1993)
89. M. L. Rojas-Cervantes, R. M. Martin-Aranda, A. J. López-Peinado, and J. De D. López-González, Madrid España (1992)
90. M. Inoue, H. Kominami, and T. Inui, Appl. Catal. A: General, 97,L25 (1993)
91. Qi Sun, Yulong Zhang, Jingfa Deng, Songying Chen, and Dong Wu, Appl. Catal. A: General, 152, L165 (1997)
92. Dai Huang, K. R. Venkatachari, and Gregory C. Stangle, J. Mater. Res., 10,3 (1995)
93. R. Srinivasan, D. Taulbee, and B. H. Davis, Catal. Lett., 9, 1 (1991)
94. P. D. L. Mercera, J. G. Van Ommen, E. B. M. Doesborg, A. J. Burggraaf, and J. R. H. Ross, Appl. Catal., 71, 363 (1991)
95. E. Bernstein, M. G. Blanchin, R. Ravelle-Chapuis, and J. Rodríguez-Carbajal, J. Mater. Sci., 27, 6519 (1992)
96. a) G. Fierro, m. Lo Jacono, M. Laversi, P. Porta, F. Cioci, and R. Lavecchia, Appl. Catal. A; General, 137 327 (1996)
b) G. Fierro, m. Lo Jacono, M. Laversi, P. Porta, F. Cioci, and R. Lavecchia, J. Catal., 148, 709 (1994)
97. J. M. Dumas, C. Geron, A. Kribii, and J. Barbier, Appl. Catal., 47, L9 (1989)
98. D. A. M. Monti, and A. Baiker, J. Catal., 83, 323 (1983)
99. A. J. Marchi, J. L. G. Fierro, J. Santamaría, and A. Monzón, Appl. Catal. A: General, 142, 375 (1996)