

298

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**  
**UNIDAD IZTAPALAPA**

**ESTUDIO DE  $\text{CuO/ZrO}_2$  COMO CATALIZADOR  
PARA LA OXIDACIÓN DE CO Y OXIDACIÓN  
COMPLETA DE  $\text{CH}_4$**

**TESIS QUE PRESENTA**  
**M. en Q. FERNANDO MORALES ANZURES**  
**PARA OBTENER EL GRADO DE**  
**DOCTOR EN CIENCIAS**

**Dra. MARGARITA VINIEGRA RAMÍREZ**  
**ASESOR**

**MÉXICO D.F., SEPTIEMBRE 2010**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA

ESTUDIO DE COX-2 COMO CATALIZADOR  
PARA LA OXIDACION DE CO Y OXIDACION  
COMPLETA DE CIL

TRABAJO QUE PRESENTA

M. en Q. FERNANDO MORALES ANZURES

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN QUÍMICA

DR. MARGARITA VILLEGRA RAMIREZ

ASESOR

MÉXICO D.F. SEPTIEMBRE 2010

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Autónoma Metropolitana, por haberme permitido realizar los estudios de Doctorado en Ciencias.

Al CONACyT por el apoyo económico recibido para realizar los estudios de doctorado (Número de becario 90928).

Al IMP por el apoyo económico recibido durante los estudios de doctorado, a través del proyecto FIES.

Al área de catálisis, lugar donde se realizó la mayor parte del trabajo experimental de esta tesis.

Agradezco el tiempo, los conocimientos y la disposición de los sinodales para revisar y dar sus aportaciones para mejorar el trabajo escrito, así como por el tiempo dedicado para asistir a la defensa oral del mismo.

**DRA. VIOLETAMÚGICA ALVARES (PRESIDENTE)**

**DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA (SECRETARIO)**

**DRA. MARGARITA VINIEGRA RAMÍREZ (VOCAL)**

**DR. JESÚS ARENAS ALATORRE (VOCAL)**

**DR. RAÚL PÉREZ HERNÁNDEZ (VOCAL)**

A la Dra. Margarita Viniegra Ramírez, cuya dirección, apoyo y asesoramiento me permitió desarrollar tanto el trabajo experimental como el reporte escrito de la presente Tesis.

A los doctores Gilberto Córdoba, Nancy Martín, Patricia Villamil y Alejandro López Gaona, por su amistad, apoyo y conocimientos brindados durante mi estancia en el área de catálisis.

## DEDICATORIAS

A mi esposa Pastora S. H., por todo su apoyo, amor y cariño mostrados en todo momento.

A mi hijo Ariel Fernando M. S., la vida está llena de obstáculos, la diferencia está en saber superarlos, nunca abandones tus metas.

Con cariño a mi madre Filomena Anzures y hermanos Regulo, Aurora, Ma. Luisa; Lorenzo, Irene e Isafas.

A mis sobrinos Julio Cesar, Jorge, Arturo, Antonio, Claudia, Iván, Mina, Daniel y Polé

## RESUMEN

Con el fin de evitar la sinterización y contribuir al conocimiento y mejora de catalizadores a base de cobre para reacciones de oxidación completa, se prepararon catalizadores de  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$  por el método sol-gel y por el método combinado sol-gel-impregnación. Para efectos de comparación, también se prepararon catalizadores de  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El contenido de  $\text{CuO}$  fue del 1 y 3.6 % mol, y la temperatura de calcinación fue de 400 y 700 °C. Los catalizadores se caracterizaron por TGA, DTA, áreas BET, XRD, UV-Vis-RD y TPR. La actividad catalítica de estas muestras en la oxidación de  $\text{CO}$  se estudió en un sistema dinámico de reacción en el intervalo de temperatura de 100 a 440 °C (curvas *light off*), mientras que la oxidación completa de  $\text{CH}_4$  se estudió en el intervalo de temperatura de 300 a 650 °C (curvas *light off*). La oxidación de  $\text{CO}$  también se estudió a temperatura constante (estabilidad), ciclos redox (efecto del pre-tratamiento) y en presencia de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$ . La caracterización de las muestras permitió identificar las fases cristalinas y las diferentes especies de  $\text{Cu}$  en función del soporte, método de preparación, temperatura de calcinación y contenido de cobre.

Los estudios de TPR proporcionaron evidencia de la existencia de diferentes partículas de  $\text{CuO}$  sobre el soporte e incorporadas a la red del soporte. La alta dispersión de  $\text{Cu}$  en los catalizadores también se pudo inferir por UV-Vis-RD. Los espectros de UV-Vis-RD mostraron la banda de absorción correspondiente a  $\text{Cu}^{2+}$  altamente disperso en la superficie del  $\text{ZrO}_2$  con simetría octaédrica distorsionada, la cual se traslapa con la banda correspondiente a transiciones d-d en los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  altamente dispersos localizados en los sitios con simetría octaédrica. La concentración de estas especies depende fuertemente del contenido de  $\text{CuO}$  y de la temperatura de calcinación. Las pruebas de actividad catalítica de las muestras en la oxidación de  $\text{CO}$  mostraron que los soportes de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son prácticamente inactivos en el intervalo de temperatura estudiado. Una actividad importante se observó con la adición de  $\text{Cu}$  en los soportes. Las curvas *light off* mostraron una dependencia con el contenido de  $\text{Cu}$ , tratamiento térmico y método de preparación. Para esta reacción, los sólidos de  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$  preparados por sol-gel-impregnación resultaron más activos que los preparados por el método sol-gel y el sistema  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$  fue más activo que  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La presencia de vapor de agua en la alimentación del reactor, conduce a una disminución importante de la actividad de los catalizadores de  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ .

Mientras que, en ausencia de vapor de agua, dichos catalizadores mostraron buena actividad y estabilidad incluso después de 24 hrs de reacción. Para la oxidación de  $\text{CH}_4$ , se encontró que el incremento del contenido de  $\text{CuO}$  conduce a un aumento en la actividad de las muestras, mientras que el tratamiento térmico, método de síntesis y soporte utilizado, no tuvieron un efecto importante sobre ésta reacción. Se propone que los sitios activos de estas muestras para la oxidación de  $\text{CO}$  y oxidación completa de  $\text{CH}_4$ , son las especies de  $\text{Cu}$  altamente dispersas junto con el  $\text{CuO}$  con tamaño de partícula pequeño, siendo éstos últimos más importantes en la oxidación de  $\text{CH}_4$ . Los catalizadores soportados en óxido de circonio, mostraron una actividad y estabilidad notable que los convierte en candidatos importantes para las reacciones de oxidación estudiadas en este trabajo.

# ÍNDICE

## INTRODUCCIÓN

## OBJETIVOS

### 1. Objetivo general

### 2. Objetivos particulares

## CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

### 1.1. Oxidación de monóxido de carbono (CO)

#### 1.1.1. Efecto del pre-tratamiento, estados de oxidación del Cu y

los sitios activos

#### 1.1.2. Tipo de mecanismo de reacción

#### 1.1.3. Efecto del soporte y contenido de Cu

#### 1.1.4. Efecto del método de preparación

### 1.2. Oxidación de metano (CH<sub>4</sub>)

## CAPÍTULO 2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Síntesis de las muestras

#### 2.1.1. Catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub>

#### 2.1.2. Catalizadores de CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 2.1.3. Reactivos utilizados

#### 2.1.4. Resumen de la nomenclatura utilizada en las muestras.

### 2.2. Caracterización de las muestras sintetizadas

#### 2.2.1. Análisis TGA/DTA simultáneo

#### 2.2.2. Áreas superficiales (BET)

#### 2.2.3. Difracción de rayos X (XRD)

#### 2.2.4. Reducción a temperatura programada de H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>)

#### 2.2.5. UV-Vis reflectancia difusa

### 2.3. Actividad catalítica en la oxidación de CO

#### 2.3.1. Determinación del *Light off*

#### 2.3.2. Estabilidad de las muestras a temperatura constante

#### 2.3.3. Estabilidad de las muestras a temperatura constante (ciclos redox)

#### 2.3.4. Estabilidad de las muestras en presencia de vapor de agua

### 2.4. Actividad catalítica en la oxidación de CH<sub>4</sub>

<b>CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	37
<b>3.1. Catalizadores de CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	37
3.1.1. Análisis TGA/DTA	37
3.1.2. Áreas superficiales BET	38
3.1.3. Difracción de rayos X	39
3.1.4. Reducción a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> )	41
3.1.5. Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis-RD)	42
3.1.6. Actividad catalítica en la oxidación de CO	43
3.1.7. Actividad catalítica en la oxidación de CH <sub>4</sub>	45
<b>3.2. Catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> preparados por el método Sol-Gel</b>	46
3.2.1. Análisis TGA/DTA	46
3.2.2. Áreas superficiales BET	48
3.2.3. Difracción de rayos X	50
3.2.4. Reducción a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> )	52
3.2.5. Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis-RD)	55
3.2.6. Actividad catalítica en la Oxidación de CO	58
3.2.6.1. Estudios de la temperatura del <i>Light off</i>	58
3.2.6.2. Ciclos redox en las muestras de CuO/ZrO <sub>2</sub> Sol-Gel.	63
3.2.6.3. Estabilidad de las muestras en la oxidación de CO a T cte.	66
3.2.6.4. Estabilidad en presencia de vapor de agua.	68
3.2.6.5. Actividad en la oxidación de metano.	70
<b>3.3. Catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> preparados por sol-gel-impregnación.</b>	71
3.3.1. Análisis TGA/DTA	71
3.3.2. Áreas superficiales BET	72
3.3.3. Difracción de rayo-X (XRD)	73
3.3.4. Reducción a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> )	75
3.3.5. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis-RD	77
3.3.6. Actividad catalítica en la Oxidación de CO	80
3.3.6.1. Estudios de la temperatura del <i>Light off</i>	80
3.3.6.2. Ciclos redox en las muestras de CuO/ZrO <sub>2</sub> impregnadas.	84
3.3.6.3. Estabilidad de las muestras en la oxidación de CO a T cte.	87

<b>3.3.6.4. Estabilidad en presencia de vapor de agua.</b>	89
<b>3.3.6.5. Actividad en la oxidación de metano.</b>	90
<b>CONCLUSIONES</b>	92
<b>PERSPECTIVAS</b>	93
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	94
<b>APÉNDICES</b>	100
<b>APÉNDICE A CINÉTICA Y CATÁLISIS</b>	100
<b>APÉNDICE B CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS ÓXIDOS</b>	105
<b>APÉNDICE C TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>	115
<b>APÉNDICE D MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM/EDS)</b>	140

77	3.3.6.4. Estabilidad en presencia de vapor de agua.
80	3.3.6.5. Actividad en la oxidación de metano.
92	CONCLUSIONES
93	PERSPECTIVAS
94	BIBLIOGRAFIA
100	APENDICES
100	APENDICE A CINÉTICA Y CATALISIS
102	APENDICE B CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS CATALISADORES
112	APENDICE C TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN
140	APENDICE D MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y

# **INTRODUCCIÓN**

# INTRODUCCION

## INTRODUCCIÓN

La oxidación catalítica heterogénea en catalizadores a base de óxidos metálicos es uno de los campos más importantes de la catálisis, el cual se ha desarrollado activamente en años recientes. Además, la oxidación completa de varios compuestos tóxicos en óxidos sólidos se aplica ampliamente en sistemas de purificación catalítica para resolver problemas ecológicos.

Hace unas cuantas décadas la oxidación de CO se definió como una reacción clásica de investigación de catálisis básica. Sin embargo, las regulaciones gubernamentales sobre control ambiental han enfocado la atención sobre esta reacción en el campo de control de emisiones de automóviles, causando que este último sea el mercado más grande de aplicación de catalizadores en todo el mundo.

En los últimos años, la concentración de CO en el aire, representa aproximadamente el 75 % de los contaminantes emitidos a la atmósfera, sin embargo, es una molécula estable que no afecta directamente a la vegetación o a los materiales, su importancia radica en los daños que puede causar a la salud humana al permanecer expuestos por períodos prolongados a concentraciones elevadas de éste contaminante. El monóxido de carbono es un gas incoloro, inodoro e insípido que puede formarse durante la combustión incompleta de los hidrocarburos y tiene la capacidad de unirse fuertemente a la hemoglobina, la proteína de los glóbulos rojos que contiene hierro y la cual se encarga de transportar el oxígeno a las células y tejidos, a través de la sangre. Su inhalación prolongada puede causar asfixia, inclusive la muerte. Está considerado dentro de la clasificación de los contaminantes primarios, definidos como aquellos que se emiten desde una fuente identificable.

Por otro lado uno de los propósitos de la combustión catalítica de metano y otros hidrocarburos es la producción de calor. El uso de un catalizador permite que la reacción se pueda controlar en relaciones amplias de combustible/aire, reduciendo el nivel de contaminantes y con mejor recuperación de calor.

Para la oxidación de CO y oxidación completa de  $\text{CH}_4$ , se emplean catalizadores a base de metales nobles, tales como Pt y Pd. Sin embargo, en los últimos años los catalizadores a base de metales básicos se han reevaluado para el control de emisiones de escapes de automóviles debido a la limitada disponibilidad de metales preciosos.

En el presente trabajo doctoral se realizó el estudio de catalizadores a base de cobre soportado en  $ZrO_2$  para la oxidación de CO y oxidación completa de  $CH_4$ , cuyos objetivos fueron los siguientes:

## **OBJETIVOS**

### **1. Objetivo general:**

Contribuir a la comprensión de la influencia que tienen algunas de las propiedades fisicoquímicas de catalizadores a base de cobre como área superficial, tratamiento térmico, sitios activos de Cu y transiciones de fase, sobre el comportamiento catalítico en la oxidación de CO y oxidación completa de  $CH_4$ .

### **2. Objetivos particulares:**

**a) Estudiar la estructura de Cu y sus óxidos soportados en  $ZrO_2$  evaluando:**

**i. El efecto del método de preparación y tratamiento térmico.**

**ii. El área superficial.**

**iii. Los sitios activos de Cu.**

**iv. Las fases cristalinas.**

**v. La estabilidad de los sitios activos de Cu bajo las condiciones de reacción (resistencia del catalizador a la sinterización).**

**b) Conocer la relación existente de cada una de las propiedades anteriores con el comportamiento catalítico de los sólidos sintetizados en la oxidación de CO y oxidación completa de  $CH_4$ .**

**CAPITULO 1**  
**ANTECEDENTES**

ANTECEDENTES  
CAPITULO I

## **CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES**

### **1.1. Oxidación de monóxido de carbono (CO).**

La contaminación del aire es un problema crucial en áreas urbanas y altamente industrializadas. El monóxido de carbono, un producto de la combustión incompleta u oxidación parcial de compuestos de carbono, es de los gases peligrosos, el más ampliamente esparcido. Una de las vías para reducir la contaminación del aire, es erradicar el monóxido de carbono por oxidación del mismo. Los metales nobles Pt y Pd son típicamente utilizados para catalizar ésta reacción [1-7]. Sin embargo, el alto costo de los metales preciosos y su sensibilidad al envenenamiento por azufre, han motivado la investigación para su reemplazamiento por metales de costo más bajo y, en general, los óxidos de metales de transición de la serie 3d (Cr, Mn, Fe, Cu y Ni) parecen ser candidatos interesantes [8]. Entre los metales de transición, Cu y sus óxidos se han estudiado ampliamente, sin embargo, algunos aspectos relacionados con su actividad siguen siendo tema de investigación.

#### **1.1.1 Efecto del pre-tratamiento, estados de oxidación del Cu y los sitios activos.**

Se ha reportado en la literatura que el pre-tratamiento del catalizador antes de la reacción tiene un fuerte efecto sobre el estado de oxidación y los sitios activos.

Por ejemplo, Huang *et al.* [9-10], estudiaron el efecto de la atmósfera de calcinación en catalizadores de  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y encontraron que la calcinación del catalizador a 800 °C en atmósfera oxidante conduce a una re-dispersión del cobre superficial, pero también a una disminución drástica en la actividad para la oxidación de CO. Por otro lado, la calcinación a temperatura alta en una atmósfera reductora, condujo a una sinterización del cobre superficial, pero incluyó una interacción fuerte metal-soporte (SMSI, por sus siglas en inglés), la cual causó un incremento grande en la actividad. Estos autores concluyen que la oxidación de CO es una reacción sensible a la estructura sobre catalizadores de cobre.

Por otro lado, Severino *et al.* [11] y Laine *et al.* [12], mencionan que para contenidos de Cu arriba de 4% en peso, el catalizador de  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  más activo en la oxidación de CO a 200 °C, se obtiene por pre-reducción con CO puro, sin embargo, encontraron que el estado activo inicial se ve afectado por una desactivación significativa. Dichos autores concluyen que el catalizador activo de cobre soportado en alúmina pre-reducido con CO, se desactiva

durante la oxidación de CO por la formación de dos especies: Cu<sup>0</sup> másico y una espinela superficial de CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Por su parte, Arias *et al.* [13], realizaron un estudio comparativo del proceso redox en catalizadores de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, inducido por tratamiento térmico en CO en las muestras pre-oxidadas. A partir de sus resultados aplicando técnicas a temperatura programada (TPR, TPO y TPD) y espectroscopias de FTIR y EPR, pusieron en evidencia el diferente comportamiento químico de las especies de cobre en función de su grado de dispersión e interacción con los diferentes componentes del soporte. En el catalizador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observaron tres tipos de especies de Cu<sup>2+</sup>, con diferente grado de dispersión y reducción con CO. Los cúmulos de las especies de Cu<sup>2+</sup> se reducen con mayor facilidad que los iones de Cu<sup>2+</sup>. Por otro lado, para los catalizadores de Cu/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, parte de los iones de cobre interactúan con los componentes de la ceria, ésto lo dedujeron a partir de la intensidad total más baja observada en el espectro EPR de las muestras inicialmente calcinadas, y por la formación de complejos carbonilo superficiales específicos en la adsorción de CO, dando una banda FTIR a 2105 cm<sup>-1</sup>. Estos resultados los atribuyeron a la presencia de iones de cobre interactuando con partículas de ceria tridimensionales grandes, y que son reducidos por CO a Tr ≤ 473 K, conduciendo a partículas de cobre metálico. Sus resultados también indicaron que la reducción de las especies de cobre localizadas en contacto con especies bi-dimensionales de ceria dispersa, puede favorecerse por el efecto de este contacto. Finalmente, estos autores concluyen que la mayor facilidad de reducción del cobre interactuando con ceria, favorece la actividad catalítica de Cu/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la oxidación de CO.

También Wan *et al.* [14] presentaron un trabajo sobre el efecto del pre-tratamiento con CO sobre las características de catalizadores de CuO/CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la reacción CO + O<sub>2</sub>. Mencionan que para las muestras frescas, los resultados de XPS indicaron que la modificación de ceria conduce a la formación de especies de Cu<sup>+</sup> en los catalizadores de CuO/CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que hay un sistema redox Ce<sup>3+</sup> + Cu<sup>2+</sup> ↔ Ce<sup>4+</sup> + Cu<sup>+</sup> y que la actividad se mejora comparada con el catalizador CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. También observaron que para las muestras tratadas con CO, los resultados de TPR y XPS indicaron que el pre-tratamiento con CO a 250 °C da como resultado la reducción de CuO cristalino a Cu<sup>0</sup> y las especies de Cu<sup>2+</sup> no sólo se reducen parcialmente a Cu<sup>+</sup> como en las muestras de CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sino

también se reducen parcialmente a  $\text{Cu}^0$ . Esto significa que la cantidad de especies de  $\text{CuO}$  dispersas en el catalizador  $\text{CuO/CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}$ , es menor que en la muestra  $\text{CuO/CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  al mismo contenido de  $\text{CuO}$ . Debido a que las especies de  $\text{CuO}$  dispersas son los componentes principales activos y debido a que las especies de  $\text{Cu}^+$  juegan un papel significativo en la reacción de oxidación de  $\text{CO}$ , los valores de la actividad catalítica disminuyen sobre el catalizador  $\text{CuO/CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tratado con  $\text{CO}$  a la temperatura de operación de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  y menor. Adicionalmente, sus resultados de XPS indicaron que hay un sistema redox  $\text{Ce}^{3+} + \text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Cu}^0$  en las muestras  $\text{CuO/CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este sistema también muestra que la modificación de  $\text{CeO}_2$  permite que el  $\text{Cu}^0$  se forme más fácilmente comparado con el catalizador  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Así, la actividad disminuye después del tratamiento de la muestra de  $\text{CuO/CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{CO}$ . Por lo tanto, en sus resultados de  $\text{CO-IR}$  aparece una nueva banda a  $2170\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de la muestra de  $\text{CuO/CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , correspondiente a la vibración de moléculas de  $\text{CO}$  adsorbidas en especies de  $\text{Cu}$  (es decir,  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Cu}^0$ ). Por lo que concluyen que la modificación de  $\text{CeO}_2$  da como resultado una disminución de la cantidad de óxido de cobre dispersado en el catalizador de  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  durante el proceso de tratamiento con  $\text{CO}$ .

En catalizadores de  $\text{CeO}_2$  promovida con  $\text{CuO}$ , Harrison *et al.* [15] encontraron que el catalizador más activo se forma por el tratamiento térmico a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  de los materiales obtenidos por ambos métodos (co-precipitación e impregnación), produciendo un material que comprende partículas pequeñas de ceria en la superficie, en las cuales,  $\text{Cu}$  (II) está disperso y amorfo. El EPR mostró que después de calcinación a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , el  $\text{Cu}$  (II) está presente en ambos tipos de materiales, como una mezcla de iones de  $\text{Cu}^{2+}$  aislados y cúmulos amorfos o agregados de iones de  $\text{Cu}^{2+}$ . Además, se forman dímeros de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Estudios redox *in situ* mostraron que los agregados amorfos de  $\text{Cu}$  (II) se reducen más fácilmente por exposición a  $\text{CO}$  a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , seguido por las especies dímero a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y finalmente los monómeros aislados de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , esto es, cuando las señales de  $\text{Ce}^{3+}$  aparecen (es decir, reducción del soporte). La re-oxidación de todos los tipos de  $\text{Cu}^+$  se puede lograr por exposición a  $\text{O}_2$  o  $\text{NO}$  de los catalizadores reducidos aunque, bajo la misma presión ( $200\text{ Torr}$ ), la oxidación con  $\text{NO}$  se logra a temperatura más baja que con  $\text{O}_2$ . Estos autores concluyen que el modo de acción de estos catalizadores es sinérgico en naturaleza, y el papel principal del  $\text{Cu}$  (II) es la transferencia de electrones, sustrayendo h

carga negativa remanente, cuando se forman las vacancias de oxígeno debido a la desorción de  $\text{CO}_2$ . El aumento significativo de la actividad catalítica se debe en gran parte a la eficiencia del acoplamiento  $\text{Cu(II)/Cu(I)}$  en este proceso. También observaron que la desactivación de los catalizadores a baja temperatura y bajo condiciones reductoras, se debe a la reducción del oxígeno activo de la superficie del catalizador, pero la actividad se recupera con un tratamiento en aire a temperatura moderada, mientras que la desactivación a temperatura alta es irreversible y se debe a la separación de la fase de óxido de  $\text{Cu(II)}$  junto con un dramático aumento en el tamaño de partícula.

Más tarde, Tang *et al.* [16] concluyen que el proceso de reducción preliminar de  $\text{CuO/CeO}_2$  con hidrógeno conduce a la redistribución irreversible de las especies de cobre, sólo después de lo cual, el proceso redox puede ser reversible. Sin embargo, el tamaño de partícula del cobre permaneció bastante estable durante los ciclos redox y sólo se observó una ligera sinterización del cobre. También observaron una dependencia fuerte de la temperatura de reducción de los estados químicos del cobre en los catalizadores de  $\text{CuO/CeO}_2$  frescos y que ocurrió un cambio secuencial en los estados del cobre ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ ) durante la reducción con hidrógeno, con el incremento gradual de la temperatura de reducción. Concluyen que, especialmente,  $\text{Cu}^{1+}$  puede existir en forma estable como especie de cobre dominante después del tratamiento de reducción con hidrógeno a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Por otro lado, Zhang *et al.* [17] encontraron que la actividad en la oxidación de  $\text{CO}$  de un catalizador al 10 %  $\text{Cu-CeO}_2$  es altamente sensible a la humedad del aire, mientras que, sin exposición al aire, el catalizador es activo a temperatura ambiente. Después de exposición al aire por unos segundos, el catalizador se desactivó con un incremento de la temperatura del *light off* de  $30\text{ }^\circ\text{C}$  a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . El pico de reducción a  $52\text{ }^\circ\text{C}$  desapareció en la prueba TPR después de la exposición al aire. Las especies de  $\text{Cu}$  observadas por HRTEM y XRD en los catalizadores expuestos incluyen: partículas de  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$  menos dispersas, iones de  $\text{Cu}$  en la red de  $\text{CeO}_2$  y nano cristales de  $\text{Cu(OH)}_2$  en el intervalo de tamaño de  $1\text{-}4\text{ nm}$ . Concluyen que la formación de nano cristales de  $\text{Cu(OH)}_2$  y de nano cristales de óxido de cobre son la causa de la desactivación del catalizador en presencia de humedad. Los nano cristales de  $\text{Cu(OH)}_2$  son más estables y menos reducibles que los nano cristales de  $\text{CuO}_x$  debido a su baja energía superficial. Finalmente, observaron que la actividad del catalizador

a temperatura ambiente puede ser regenerada por precalentamiento a 200 °C antes de las pruebas con CO.

En otro trabajo, Dow *et al.* [18] concluyen que el efecto de las vacancias de oxígeno del soporte en catalizadores de cobre soportados en circonia estabilizada con itrio (Cu/YSZ), en la oxidación de CO, depende del pre-tratamiento del catalizador y de las condiciones de la fase gas de reacción. Bajo condiciones pobres de oxígeno, el catalizador con pre-tratamiento de reducción a temperatura alta, no muestra actividad o muestra actividad muy baja. Esto es causado por la introducción de átomos de cobre en las vacancias de oxígeno durante el pre-tratamiento. La desactivación fuerte a 300 y 350 °C con el tiempo de reacción del catalizador fresco, se puede explicar por la sinterización de los átomos de cobre. Bajo condiciones ricas en oxígeno el pre-tratamiento de reducción a temperatura alta del catalizador conduce a una reaparición drástica de la actividad. Esto puede ser causado por el enriquecimiento de átomos de cobre de la subcapa del soporte YSZ a su superficie, y a la formación de algo de Cu<sub>2</sub>O másico.

Por otro lado, Sousa *et al.* [19] presentaron un estudio de los cambios estructurales por el tratamiento térmico de catalizadores de Cu/SiO<sub>2</sub> sol-gel. Concluyen que el tratamiento térmico de estos sistemas, es esencial para la preparación de catalizadores activos. Los compuestos tratados a 500 °C fueron más activos que los tratados a 900 y 1100 °C, debido a su área superficial más grande que aumenta la actividad catalítica. Ésta actividad disminuye drásticamente para las muestras tratadas a 900 °C debido a la aglomeración de la matriz de SiO<sub>2</sub>, lo que provoca una disminución en el área superficial y el encapsulamiento de las especies de cobre. Debido a éste proceso, las partículas de cobre no están disponibles para la reacción con las moléculas en la fase gas y los catalizadores no son activos para reacciones tales como la oxidación de CO.

En relación a los estados de oxidación del cobre, Jernigan y Somarjai [20], estudiaron la oxidación catalítica de CO en películas delgadas de cobre metálico, óxido de cobre (I) y óxido de cobre (II) crecidas en láminas de acero inoxidable cubiertas con grafito, en un reactor tipo Batch estático a presión alta, conectado a una cámara de ultra alto vacío (UHV). Monitorearon la composición y estado de oxidación por espectroscopía foto-electrónica de rayos X (XPS) y espectroscopía electrónica Auger (AES). Los autores encontraron el siguiente orden de actividad en el intervalo de temperatura de 200 a 350 °C,

$\text{CuO} < \text{Cu}_2\text{O} < \text{Cu}$ , la energía de activación mostró una tendencia inversa y aumentó con el incremento en el estado de oxidación.

Para clarificar la variación en los estados de oxidación del cobre durante la oxidación catalítica de CO, Nagase *et al.* [21] llevaron a cabo un estudio dinámico sobre polvos de CuO y Cu<sub>2</sub>O en una mezcla gaseosa al 5% de CO/He y aire (O<sub>2</sub>). En su investigación emplearon una combinación apropiada de análisis del gas, termogravimetría, XRD y FTIR en el intervalo de temperatura de ambiente a 350 °C. Estos autores observaron que la velocidad de la reacción sobre CuO casi concuerda con la velocidad de reducción de CuO másico a Cu<sup>0</sup>, mientras que la velocidad de reacción sobre Cu<sub>2</sub>O concuerda con la velocidad de reducción de CuO\* → Cu<sub>2</sub>O, donde CuO\* denota a un óxido de cobre divalente meta-estable producido en el proceso de oxidación de Cu<sub>2</sub>O. La adsorción de O<sub>2</sub><sup>-</sup> u O<sup>-</sup> fue característica de CuO\*, en contraste con la de O<sub>2</sub> u O sobre CuO. Finalmente, los autores concluyen que la variación en la valencia de cobre de una superficie catalítica es  $\text{II} \rightleftharpoons \text{I}$  para CuO y  $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightleftharpoons \text{I}$  para Cu<sub>2</sub>O durante el proceso catalítico.

### 1.1.2. Tipo de mecanismo de reacción.

De los reportes de la literatura, podemos observar que para la oxidación de CO con catalizadores de Cu, la interacción metal-soporte muestra un marcado efecto en el aumento de la actividad [9-10,13,16,18]. En general, la oxidación de CO en catalizadores de óxidos metálicos básicos, sigue un mecanismo redox [20,22-23], aunque también se ha propuesto el mecanismo Langmuir-Hinshelwood [20,23-24].

Por ejemplo, Dow *et al* [18] observaron un aumento en la duración de la actividad de catalizador fresco de cobre soportado en circonia estabilizada con litrio (Cu/YSZ) en la oxidación de CO, que atribuyeron a la formación de Cu<sub>2</sub>O en la inter-fase y a la reacción metal-soporte. Estos autores también sugieren que la geometría de la interacción en la inter-fase metal-soporte puede aumentar la actividad de catalizadores de cobre mejorando la dispersión y estabilizando el Cu<sub>2</sub>O en la inter-fase a través de las vacancias de oxígeno del soporte.

Por otro lado, Jernigan y Somarjai [20] investigaron la oxidación de CO sobre películas delgadas de cobre metálico, óxido de cobre (I) y óxido de cobre (II) crecidas en grafito, usando un reactor Bach estático conectado a una cámara de vacío. Estos autores

demonstraron que para las fases de Cu y Cu (I), la oxidación de CO se puede describir con el modelo Langmuir-Hinshelwood, mientras que para el óxido de cobre (II) propusieron un mecanismo cíclico redox entre CuO y Cu<sub>2</sub>O, donde el paso limitante de la velocidad es la reducción de CuO por CO. Esta conclusión fue deducida a partir de las diferencias en los resultados de la energía de activación, aunque los autores mencionaron que la variación en el número de los centros activos debido al efecto del medio de reacción, también podría cambiar a la energía de activación.

En otro trabajo, Liu *et al.* [24] demostraron que el cobre en cantidades pequeñas muestra una tendencia fuerte a asociarse con el óxido de cerio en catalizadores de metal de transición/CeO<sub>2</sub>. También realizaron estudios de la cinética de la reacción bajo una presión parcial de CO u O<sub>2</sub> en el intervalo de 0.001 a 0.06 bar y a temperaturas entre 40 y 200 °C y sus resultados los interpretaron con el mecanismo Langmuir-Hinshelwood y en términos de un efecto sinérgico que resulta de la interacción de las dos clases de materiales.

Por otro lado, Sengupta *et al.* [25] realizaron un estudio teórico sobre la oxidación de CO catalizada por zeolitas intercambiadas con cobre. Sus resultados mostraron dos caminos distintos paralelos para la oxidación de CO: 1) adsorción de O<sub>2</sub> en un sitio de cobre reducido seguido por abstracción del átomo de oxígeno por CO, y 2) adsorción de CO seguido por su reacción con O<sub>2</sub> para formar un compuesto cíclico el cual se descompone para formar CO<sub>2</sub>. Estos autores concluyen que el sitio reducido se regenera por dos caminos diferentes que involucran, ambos, la oxidación de una o más moléculas de CO: 1) sustracción de oxígeno atómico por CO del sitio activo oxidado, y 2) formación de una especie carbonato seguida por su reacción con una molécula de CO.

Por su parte, Arias *et al.* [22] investigaron el comportamiento catalítico y propiedades redox de catalizadores de CuO/CeO<sub>2</sub> y CuO/ZrCeO<sub>4</sub> en la oxidación de CO. Estos autores mencionan que la correlación entre las propiedades redox sobre la interacción con CO u O<sub>2</sub> y la actividad catalítica, indica que la reacción de oxidación de CO sigue un mecanismo redox en ambos catalizadores para los cuales las especies activas de cobre y el soporte, se reducen y oxidan simultáneamente. Sobre estas bases, los autores proponen que el mecanismo de reacción involucra pasos de reacción individuales de reducción y oxidación, donde el paso limitante de la velocidad es el proceso de oxidación. Estos autores concluyen que las especies activas en estos catalizadores, son los cúmulos pequeños de cobre, los

cuales muestran una mayor facilidad para la reducción-oxidación, y la actividad más alta observada en la muestra de CuO/CeO<sub>2</sub>, la atribuyeron a la mayor actividad redox de los sitios cobre-soporte en la inter-fase.

Por otro lado, Dongare *et al.* [26] presentaron un trabajo de una serie de muestras de circonia cúbica estabilizada con Cu, Cu-ZrO<sub>2</sub>, con contenido de cobre en el intervalo de 1 a 33 % mol, preparadas por el método sol-gel. Concluyen que las reacciones de oxidación e intercambio ocurren vía un mecanismo completamente heterogéneo con la liberación de <sup>16</sup>O de la fase sólida como el paso de reacción inicial. El oxígeno másico asociado con la oxidación, está conectado con las especies de Cu<sup>2+</sup> en los sitios red/superficie. Estas especies de cobre reducen y oxidan fácilmente en un ciclo catalítico actuando, de esa manera, como los centros activos para el intercambio de <sup>18</sup>O completamente heterogéneo (gas-superficie), así como para el proceso de oxidación. La incorporación de las especies activas de Cu<sup>2+</sup> redox en la estructura de la circonia cúbica combinado con la movilidad de oxígeno debido a las vacancias de oxígeno, conduce a la formación de catalizadores, los cuales son más activos que CuO o ZrO<sub>2</sub>, o CuO impregnado en ZrO<sub>2</sub>.

Posteriormente, Wang *et al.* [23] encontraron que existe una proporcionalidad aproximada entre la reducción y la actividad de los catalizadores de óxido de cobre soportado en ceria dopada con samario (SDC). Concluyen que la reducción y susceptibilidad al cambio del estado de oxidación del óxido de cobre son clave para la actividad catalítica, y que las especies de óxido de cobre meta estable no estequiométricas, formadas durante la reducción, son muy activas debido a su capacidad superior para transportar oxígeno de red superficial. Estos autores proponen un mecanismo preliminar que involucra la participación de oxígeno de red superficial de CuO y vacancias de oxígeno, para explicar completamente el proceso sinérgico que conduce al *light off*. El comportamiento del *light off* es atribuido a la formación de iones oxígeno compartidos, acoplados con la creación de sitios activos de alta actividad, los cuales están compuestos de especies de óxido de cobre meta estables y vacancias de oxígeno de dos tipos, vacancias de oxígeno superficial de CuO (V<sub>o,CuO</sub>) y vacancias de oxígeno del soporte (V<sub>o,SDC</sub>). Finalmente concluyen que sobre estos catalizadores de CuO/SDC, los sitios activos siguen el mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood característico en los metales preciosos, aunque el mecanismo cíclico redox puede también operar.

Más tarde, Tang *et al.* [16] concluyen que la interacción apropiada metal-soporte puede conducir a la optimización del sistema catalítico con gran promoción de las propiedades redox de catalizadores de CuO/CeO<sub>2</sub> preparados por el método de deposición-precipitación en los cuales ambos, cobre y ceria, participan en el ciclo redox uno del otro. Estos autores proponen un mecanismo de reacción en el sistema de CuO/CeO<sub>2</sub> para la oxidación de CO, que involucra una reacción superficial en la inter-fase cobre-CeO<sub>2</sub>, donde el CO se adsorbe en el metal y el oxígeno de red se deriva de la ceria o los iones super-óxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) activados en la inter-fase de cobre-CeO<sub>2</sub>. El sistema CuO/CeO<sub>2</sub> reducido a 200-300 °C presentó la inter-fase más efectiva para adsorber a los reactivos y para activar a las moléculas de oxígeno, y a su vez, dar la actividad catalítica más alta para la oxidación de CO.

Recientemente, Sadykov *et al.* [27] concluyen que la cinética observada de la reducción y oxidación catalítica de CO sobre CuO a temperatura moderada, está relacionada con un número relativamente pequeño de sitios activos localizados en los defectos externos de rápida difusión de oxígeno de la masa. El tratamiento de reducción moderado conduce a una activación adicional del CuO superficial debido al aumento de la concentración de dichos sitios activos --cúmulos de iones de Cu<sup>+</sup>. Los cambios observados en la cinética de la reacción catalítica observados cuando se varió la temperatura de la mezcla de reacción o la concentración de los componentes individuales, son causados por los cambios en la concentración y propiedades de los sitios activos, los cuales son estructuras muy inestables en presencia de calor. Mencionan que esta conclusión puede ser de un significado general para la catálisis redox sobre óxidos de metales de transición y que se debe tener en mente que el rompimiento de los enlaces de las moléculas que reaccionan, generalmente se facilita por los defectos, así que toda la cinética de una reacción catalítica puede estar gobernada por las propiedades de estos sitios activos, antes que por las de los planos cristalinos de índices bajos.

De lo mencionado anteriormente, podemos observar que si se puede modificar el mecanismo de reacción por medio de un nuevo sitio activo, de tal manera que transcurra a través de una vía rápida de reacción en lugar del mecanismo redox, quizá la actividad catalítica de los catalizadores a base de cobre pueda competir con la de los catalizadores a base de metales preciosos en la oxidación de CO. Una vía factible para lograr éste propósito

parece ser la elección de un soporte apropiado que conduzca a la estabilización del estado de oxidación adecuado del cobre y a una estabilización de la estructura de los sitios activos.

### 1.1.3. Efecto del soporte y contenido de Cu.

En la literatura se han reportado estudios del efecto del soporte, especialmente la existencia de vacancias de oxígeno [18,28] y el contenido de Cu en el soporte [9-12,28-29]. Estos estudios han demostrado que ambos, el soporte y el contenido de Cu, tienen un considerable efecto sobre la actividad de los catalizadores. De hecho, Dow y Huang [18] propusieron diferentes mecanismos de oxidación de CO para el CuO soportado en alúmina y en circonia estabilizada con Itrio (YSZ). Estos autores proponen que, en el caso de CuO soportado en alúmina, el mecanismo es del tipo Mars-van Krevelen, el cual involucra un ciclo de reducción del CuO por CO seguido por la re-oxidación del Cu a CuO por el oxígeno de la fase gas y, en el caso del CuO soportado en YSZ, la existencia de vacancias de oxígeno conduce a la reacción entre CO y O adsorbidos como en el mecanismo clásico Langmuir-Hinshelwood. Por otro lado, el contenido de CuO en el soporte también es muy importante en la actividad de los catalizadores.

Manteniendo un contenido de metal constante en el reactor, Severino y Laine [11] reportaron que la conversión de CO máxima en catalizadores de CuO soportados en alúmina, se alcanzó con una relación de contenido cercana al 4% de Cu por cada 100 m<sup>2</sup>/g de soporte, la cual corresponde a 3.8 átomos de Cu/nm<sup>2</sup> de soporte. De acuerdo a los estudios de caracterización de CuO soportado en alúmina, abajo de 4-5% de Cu por 100 m<sup>2</sup>/g de soporte, el CuO está altamente disperso y, por arriba de esa relación el CuO másico empieza a aparecer. Entonces Severino y Laine [11] proponen que la actividad de las especies de Cu altamente dispersas es más alta que la del CuO másico. Sin embargo, estos resultados fueron cuestionados por Park y Ledford [29] quienes sugirieron que la fase activa para la oxidación de CO con O<sub>2</sub> es el CuO másico.

Huang *et al.* [28] también reportaron un contenido de Cu óptimo arriba del cual, la actividad del catalizador disminuye en el caso de circonia estabilizada con Itrio como soporte (YSZ). Éste óptimo es cercano al 6% de Cu por cada 100 m<sup>2</sup>/g de soporte (5.7 átomos de Cu/nm<sup>2</sup>) y lo relacionaron con el contenido máximo que puede ser depositado en

la circonia para formar una monocapa de átomos de Cu, de ese modo se favorece la interacción entre el CuO y las vacancias de oxígeno del soporte.

Por otro lado, Zhou *et al.* [30] estudiaron la oxidación de CO a presión atmosférica sobre catalizadores de CuO soportado en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 3% de  $\text{ZrO}_2+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  de partícula ultrafina (UFP por sus siglas en inglés) y  $\text{ZrO}_2$ . De sus resultados concluyen que los catalizadores de CuO/ $\text{ZrO}_2$  (UFP) y CuO/ $\text{ZrO}_2$  mostraron mejor actividad en la oxidación de CO que los otros catalizadores, debido a que las especies de Cu altamente dispersas en  $\text{ZrO}_2$  (UFP) y  $\text{ZrO}_2$  se reducen más fácilmente. También concluyen que la desorción de especies de oxígeno superficiales puede estar relacionada con la actividad. La adición de  $\text{ZrO}_2$  aumenta la habilidad de reducción y desorción de especies de oxígeno superficiales del catalizador de CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Finalmente concluyen que sólo es necesaria una cantidad pequeña de Cu para promover la actividad catalítica de  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  (UFP) ó  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dopada con  $\text{ZrO}_2$ , mientras que el exceso de Cu forma partículas de CuO másicas, las cuales contribuyen poco a la actividad del catalizador.

Liu *et al.* [24] demostraron que el cobre en cantidades pequeñas muestra una tendencia fuerte a asociarse con el óxido de cerio en catalizadores de metal de transición/óxido fluorita en la oxidación de CO. También mencionan que cuando se satura la superficie del óxido de cerio con Cu, el Cu en exceso forma partículas de CuO másicas. Estos autores también pudieron identificar el estado de oxidación cuproso (1+) utilizando XPS, en los cúmulos distribuidos en el óxido de cerio. Concluyen que el aumento en la actividad catalítica y resistencia al vapor de agua para la oxidación de CO observados con estos catalizadores, no pueden ser explicados únicamente con base en la dispersión de Cu y propusieron una interacción fuerte entre los materiales.

Por otro lado, El-Shobaky *et al.* [33] presentaron un estudio sobre el efecto de la adición de ZnO sobre las propiedades catalíticas y superficiales de catalizadores de CuO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sus resultados mostraron que ZnO inhibió la formación de  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  y disminuyó el grado de cristalinidad de la fase CuO en proporción al contenido de ZnO. La presencia de ZnO provocó un ensanchamiento del poro y un incremento del área,  $S_{\text{BET}}$ , y volumen de poro,  $V_p$ , del 23 y 28 % de los sólidos tratados, respectivamente. La adición de ZnO disminuyó la actividad catalítica de los sólidos de CuO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la oxidación de CO, pero aumentó mucho su estabilidad. Estos autores concluyen que la adición de ZnO al catalizador de

CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no modifica el mecanismo de oxidación catalítica de CO, pero cambia la concentración de los constituyentes catalíticamente activos (cristalitos de CuO superficiales).

Por su parte, Park *et al.* [29] concluyen que la adición de Cu disminuye la dispersión de Cr en el catalizador de Cu/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comparado con la dispersión de Cr en el catalizador de Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La dispersión de las especies de Cu en el catalizador de Cu/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también disminuye con el incremento del contenido de Cr. La disminución de la dispersión de ambas especies (Cu y Cr), la atribuyeron a la formación de fases cristalinas grandes de CuO, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la alúmina. Para los catalizadores de Cu/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con contenido de Cr bajo (Cr/Al  $\leq$  0.027), la presencia de la fase de Cr<sup>6+</sup> altamente dispersa inhibe la formación de la fase superficial de cobre y aumenta la formación de CuO cristalino sobre la alúmina. El incremento de la actividad en la oxidación de CO de estos catalizadores lo atribuyeron al aumento de la cantidad de CuO cristalino. Por otro lado, encontraron que el catalizador con una relación de Cr/Al de 0.054, presentó la actividad más alta en la oxidación de CO, lo cual fue atribuido a la formación de la fase activa de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mientras que, los catalizadores con una relación de Cu/Cr  $\geq$  0.08 mostraron una disminución de la actividad en la oxidación de CO, lo cual, fue atribuido a una encapsulación del sitio activo con exceso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Huang *et al.* [28] también reportaron el efecto de la adición de Cr a catalizadores de cobre soportado para la oxidación de CO. Estos autores encontraron que la actividad de los catalizadores de Cu o Cu-Cr/YSZ (YSZ: circonia estabilizada con itria) en la oxidación de CO alcanza un máximo a cerca de 0.6 % en peso de Cu, lo cual conduce a un máximo del número de centros activos en la inter-fase. La adición equimolar de Cr afectó el comportamiento del *light off* de los catalizadores de Cu-Cr/YSZ, sin embargo, la formación de la fase CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no fue a tal extensión como para afectar al comportamiento de reducción de los catalizadores. Por otro lado, para la adición de Cr no equimolar, el incremento del contenido de Cr aumenta grandemente la actividad en la oxidación de CO de los catalizadores soportados en alúmina, pero disminuyó la de los catalizadores soportados en YSZ, e incluso causó que su comportamiento *light off* desapareciera. Estos autores concluyen que la adición de Cr sobre catalizadores de Cu soportados en alúmina, es benéfico para la oxidación de CO.

En otro trabajo, Park y Ledford [34] reportaron la influencia de la estructura superficial en la actividad catalítica sobre catalizadores de  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para la oxidación de CO, donde mencionan que para los catalizadores con relación atómica de  $\text{Cu}/\text{Al} \leq 0.051$ , los datos de XPS indicaron que la mayoría del Cu se encuentra como una fase superficial dispersada. Sus resultados de ESR mostraron que la relación de la fase superficial de Cu *aislado/interactuando*, disminuye con el incremento del contenido de Cu. Por otro lado, para catalizadores con relación atómica de  $\text{Cu}/\text{Al} \geq 0.077$ , por XRD detectaron cristalitas de CuO grandes, mientras que sus resultados de XPS indicaron que la dispersión de Cu disminuyó con el incremento del contenido de Cu. Estos autores concluyen que la actividad en la oxidación de CO aumentó con el incremento del contenido de Cu, lo cual fue atribuido a un aumento en la cantidad de CuO cristalino presente en el catalizador.

Por otro lado, Dongare *et al.* [26] caracterizaron una serie de muestras de circonia cúbica estabilizada con Cu,  $\text{Cu-ZrO}_2$ , con contenido de cobre en el intervalo de 1 a 33 % mol, preparadas por el método sol-gel. En sus resultados observaron una disminución en los valores de la celda unitaria con el incremento de la concentración de cobre, lo cual, lo atribuyen a la incorporación del cobre en las posiciones de red. Sus estudios de XPS mostraron que el cobre se encuentra esencialmente en el estado de oxidación  $\text{Cu}^{2+}$ , y se incorpora en la red de la  $\text{ZrO}_2$  hasta en un 5 % mol. Arriba de 5 % mol de Cu, aproximadamente la mitad del cobre que se deposita se va a la red, y el remanente permanece como cobre extra red. Sus estudios catalíticos, intercambio isotópico de  $^{18}\text{O}$  y experimentos de oxidación, revelaron una apreciable actividad catalítica de las muestras dependiendo del contenido de cobre nominal.

Finalmente, Lin *et al.* [35] mencionan que los catalizadores de  $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$  presentan actividad catalítica mucho más alta en la oxidación de CO, debido al efecto combinado del CuO y  $\text{Ce}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$ . Concluyen que sólo se requiere una cantidad pequeña de CuO (6 %) para formar los sitios activos para la oxidación de CO, mientras que el exceso de CuO forma partículas de CuO másicas que contribuyen poco a la actividad. Por otro lado, a partir de la combinación de sus resultados de TPD de CO, XRD y las medidas de la actividad catalítica, los autores proponen que CuO bien disperso, el cual puede adsorber CO, es responsable de la oxidación de CO a temperatura baja. La actividad catalítica de  $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$  en la oxidación de CO es más alta que la de  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  y  $\text{CuO}/\text{SnO}_2$ . Los

autores concluyen que  $\text{CuO/Ce}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$  puede ser más fácilmente oxidado, suministrando con mayor facilidad las especies de oxígeno activas para la oxidación de CO y aumentar la actividad en la oxidación de CO.

#### 1.1.4. Efecto del método de preparación.

El método de preparación puede afectar significativamente a la actividad de sistemas de óxido de Cu reducibles. La variación de los métodos de preparación, a menudo conducen a cambios en la morfología y en la dispersión de las especies de cobre. Por lo tanto, a menudo se observan marcadas discrepancias en las propiedades catalíticas de los sistemas a base de cobre. Actualmente los métodos de preparación de catalizadores de Cu más empleados incluyen co-precipitación [15,22-23,36-39], deposición-precipitación [16,40], impregnación [9,12-14,30,35,41-44] y el método sol-gel [19,26,38], entre otros.

Por ejemplo, Luo *et al.* [44] demostraron que el catalizador de  $\text{CuO/CeO}_2$  preparado por impregnación, presentó actividad más alta en la oxidación de CO que el catalizador Cu-Ce-O, y no mostró desactivación durante la actividad catalítica. Estos autores concluyen que el CuO finamente disperso en  $\text{CeO}_2$  es responsable de la oxidación de CO a baja temperatura, mientras que el CuO másico contribuye poco a la actividad. De sus estudios de TPR, encontraron dos picos de reducción, uno a temperatura baja, el cual se atribuye a la reducción de especies de CuO finamente dispersas en  $\text{CeO}_2$ , las cuales pueden adsorber CO, y un pico a temperatura alta que se atribuye a la reducción de especies de CuO másicas, las cuales no pueden adsorber CO.

Por otro lado, Park y Lee [41] observaron que la actividad catalítica fue afectada por la composición de los precursores de cobre, la naturaleza del soporte, la presencia de HCl y  $\text{SO}_2$  en la alimentación y la temperatura de reacción, en catalizadores tipo Wacker soportados. Todas estas variables que afectan a la actividad catalítica, influyen en la intensidad del patrón de rayos X de la fase  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , la cual es la fase de cobre activa de los catalizadores debido a que la intensidad del patrón de difracción de rayos X de esta fase presenta una buena correlación con su actividad catalítica, y el cambio en la actividad catalítica de la oxidación de CO con respecto a las diferentes condiciones de preparación y

reacción se relacionó directamente con el comportamiento de la fase de cobre activa con respecto a esas variables.

La naturaleza y propiedades redox de catalizadores de oxidación de CO de  $\text{CeO}_2$  promovido con  $\text{CuO}$  fueron estudiadas por Harrison *et al.* [15], quienes prepararon sus muestras por co-precipitación de soluciones acuosas de iones de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$  y por impregnación de iones de  $\text{Cu}^{2+}$  sobre un gel de ceria. La caracterización de las muestras, después de tratamiento térmico en el intervalo de temperatura de 60 a 1000 °C, la realizaron a partir de adsorción de nitrógeno, XRD, EPR y EXAFS. Los resultados de EXAFS, demuestran que las especies iniciales de Cu (II) son  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  poliméricas e iones  $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{2+}$  sorbidos en la superficie de las partículas de ceria a partir del método de co-precipitación o impregnación, respectivamente. Estos autores observaron que la promoción de ceria con Cu(II) aumenta dramáticamente la actividad en la oxidación de CO, alcanzando el 100 % de conversión a 70 °C, incluso a concentraciones altas de CO y en composiciones estequiométricas de  $\text{CO}/\text{O}_2$ .

Un método nuevo para el bañado *in situ* de  $\gamma$ -alúmina y oxidación de CO sobre catalizadores de  $\text{MoO}_3/\text{Cu}$ , fue desarrollado por Joshi y Sarkar [45] y mencionan que un incremento en la temperatura del sol de bohemita produce una disminución en el porcentaje de bañado de la alúmina. Los resultados del baño se mejoran cuando el sustrato que será bañado es parte de la masa de hidrólisis. También encontraron que una combinación de Cu como promotor y  $\text{MoO}_3$  como el catalizador principal resulta en un buen convertidor catalítico de una vía. Por otro lado, mencionan que, debido al bajo costo de las sales metálicas de partida, este sistema catalítico puede ser un sustituto útil y muy económico de los convertidores catalíticos a base de metales nobles. Así, los autores concluyen que el  $\text{MoO}_3$  tiene un uso potencial como un catalizador de oxidación, y los promotores de metales de transición como el Cu se pueden probar con este sistema.

Por otro lado, Taylor *et al.* [46] presentaron un trabajo sobre la preparación y actividad de catalizadores de  $\text{CuO}/\text{ZnO}$  para la oxidación de CO a temperatura ambiente. Estos autores observaron que todos sus catalizadores mostraron actividad en la oxidación de CO a temperatura ambiente y que el tiempo de añejamiento en el licor de precipitación es importante para controlar la actividad de los catalizadores. Los catalizadores más activos fueron añejados por 165 min. La caracterización por XRD mostró que los precursores

catalíticos fueron sensibles al tiempo de añejamiento y que éste influyó en la morfología de los precursores. Todos los catalizadores calcinados presentaron las fases de CuO y ZnO. Estos autores no pudieron explicar claramente el origen de la actividad alta para los catalizadores de CuO/ZnO preparados con tiempo de añejamiento corto, aunque mencionaron que son importantes la alta dispersión y la presencia de fases de solución sólida formadas durante la precipitación controlada y el proceso de añejamiento.

Zheng *et al.* [42] concluyen que el tratamiento térmico provoca que el tamaño de partícula de CeO<sub>2</sub> aumente y el área superficial disminuya con el incremento de la temperatura de calcinación. Con base en estos resultados, mencionan que la actividad de los catalizadores CuO/CeO<sub>2</sub> esta cercanamente relacionada con las partículas de CeO<sub>2</sub> y su área superficial; además, el grado de cristalinidad de CeO<sub>2</sub> probablemente afecta la actividad catalítica. Finalmente, hacen una comparación de catalizadores de CuO/CeO<sub>2</sub> preparados por otras técnicas, y concluyen que los catalizadores preparados vía síntesis alcotérmica combinada con el método de impregnación, muestran similar o incluso mejor actividad catalítica que los preparados por las otras técnicas. Más tarde, Zheng *et al.* [47] observaron que CeO<sub>2</sub> preparado por el método sol-gel tuvo tamaño de partícula más pequeño, mejor cristalinidad y área superficial más grande que el óxido comercial. Por TPR de H<sub>2</sub> observaron una reducción de dos pasos para los catalizadores de CuO-CeO<sub>2</sub>. Sus estudios de XPS indicaron la presencia de especies de cobre reducidas en los catalizadores. El catalizador de CuO-CeO<sub>2</sub> (sol-gel) presentó actividad más alta en la oxidación de CO que el catalizador de CuO-CeO<sub>2</sub> (comercial). La diferencia en el tamaño de partícula de CeO<sub>2</sub>, morfología y área superficial afectó a la dispersión del CuO en los catalizadores lo cual fue responsable de la diferencia en su actividad catalítica. Estos autores concluyen que el método sol-gel combinado con el de impregnación parece que es un método simple y efectivo para la preparación de catalizadores de CuO-CeO<sub>2</sub>.

Por otro lado, Tang *et al.* [37] demostraron que el comportamiento catalítico de los catalizadores de CuO/CeO<sub>2</sub> depende fuertemente del método de preparación y el contenido de metal, lo cual causa diferencias significativas en las propiedades redox y la dispersión de las especies de cobre. También observaron que la notable habilidad redox de CuO/CeO<sub>2</sub> juega un papel esencial en la oxidación de CO, y que los catalizadores preparados por co-precipitación muestran la actividad catalítica más alta en la oxidación de CO con

conversión total de CO a 85 °C, lo que atribuyeron a la dispersión uniforme e interacción fuerte entre las especies de cobre y ceria. Los cambios del grado de interacción afectan fuertemente a las propiedades redox de los catalizadores de cobre soportado, produciendo diferencias significativas en la actuación catalítica para la oxidación de CO. Concluyen que entre más fuerte es la interacción entre el cobre y la ceria, más fácil es el proceso redox.

Más tarde, Ramaswamy *et al.* [38] mencionaron que para las muestras de Cu-ZrO<sub>2</sub> preparadas por la técnica de co-precipitación o sol-gel y calcinadas a 500 °C, existen ambas fases de la circonia, cúbica y tetragonal. La cantidad relativa de la fase cúbica aumenta con el incremento del contenido de cobre a expensas de la fase tetragonal. También mencionan que existe un equilibrio entre las dos fases, que depende de la temperatura de calcinación, contenido de cobre y el tamaño de cristalito. Una concentración más alta de cobre y tamaño de cristalito más pequeño, (con base en la técnica de preparación) tiende a estabilizar a la circonia en la fase cúbica. A partir de sus estudios de EPR y simulaciones espectrales, encontraron cuatro especies de cobre paramagnéticas: iones de sustitución aislados, iones extra red/intersticiales, iones dispersos enlazados a la superficie y cúmulos de CuO, dependiendo de la concentración de Cu en la circonia. Los iones de cobre extra red son más fáciles de reducir que los iones sustituidos en la red. Los resultados estructurales (XRD) y espectrales (EPR y UV-Vis) están en buen acuerdo con la posible sustitución de algunos iones de Zr<sup>4+</sup> por Cu<sup>2+</sup> en la red. En ambos métodos de preparación, hasta 20 % mol, de cobre pudo ser dispersado en la superficie sin la formación de la fase tipo CuO. Finalmente, concluyen que las especies de Cu dispersas son responsables de la actividad catalítica de Cu-ZrO<sub>2</sub> en la oxidación de CO.

Un estudio de catalizadores de CuO/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> preparados por el método de co-precipitación combinado con el método de impregnación, fue presentado por Wang *et al* [39]. Estos autores encontraron que el soporte de Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> presentó la fase cúbica y que CuO se encontró altamente disperso en dicho soporte. Los autores concluyen que CuO bien disperso es responsable de la oxidación de CO a baja temperatura. También concluyen que la investigación de la actividad catalítica indicó que la temperatura de calcinación y el contenido de CuO tuvieron una mayor influencia que el tiempo de calcinación y el catalizador CuO (5 % en peso)/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> calcinado a 500 °C por dos horas, mostró la actividad más alta en su estudio.

Cai-Hua Tu *et al.* [39] estudiaron nano-partículas de Cu depositadas en un soporte mesoporoso de SBA-15 por dos rutas diferentes: el método de pos-injerto y el método de impregnación húmeda incipiente. Los resultados de XRD y TEM revelaron que el pos-injerto produce partículas de Cu muy pequeñas en tamaño y altamente dispersas en los canales de SBA-15, mientras que el método de impregnación forma principalmente partículas de Cu grandes en la superficie externa de SBA-15. Los experimentos de TPR mostraron que la especie CuO formada por el método de pos-injerto es más reducible que la formada por el método de impregnación. Las pruebas de actividad catalítica para la oxidación de CO manifestaron que la muestra preparada por el método de pos-injerto tuvo una actividad mucho más alta que la de la muestra preparada por el método de impregnación, con una disminución de 50 °C en  $T_{50}$ , mostrando una fuerte dependencia de la actividad catalítica sobre el tamaño y dispersión de las partículas de Cu. También mencionan que, además del procedimiento de preparación, otros factores tienen un efecto importante sobre la actividad catalítica, los cuales incluyen: la temperatura de calcinación, tratamiento de reducción, contenido de cobre y la composición de la alimentación. Las mejores características se obtuvieron cuando el catalizador se calcinó a 500 °C y se redujo a 550 °C. Estos autores concluyen que la calcinación y tratamiento de reducción a temperatura alta, son necesarios para la completa remoción de los residuos orgánicos y para generar las partículas de cobre metálico activas.

Por otro lado, Luo *et al.* [48] encontraron que el método surfactante se puede usar para preparar óxidos mixtos de CuO-CeO<sub>2</sub> con un tamaño de cristalito de alrededor de 5 nm. Los resultados de XRD indicaron que la ausencia de la fase de CuO con contenido de CuO < 12 % se debe a la incorporación parcial de dicha especie en la red de CeO<sub>2</sub> para formar una solución sólida de Cu<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>, mientras que un contenido de CuO más alto causa la formación de CuO másico. Estos autores encontraron que los catalizadores nanométricos de área superficial alta son muy activos para la reacción de oxidación de CO, la  $T_{90}$  más baja fue de 80 °C, alcanzada en un catalizador con contenido de CuO de 12 %. Además, el catalizador de CuO-CeO<sub>2</sub> también mostró actividad catalítica alta para la oxidación selectiva de CO en exceso de H<sub>2</sub> a temperatura relativamente baja. TPR de H<sub>2</sub> reveló tres picos de reducción para estos catalizadores, que fueron atribuidos a la reducción de CuO altamente disperso, el Cu<sup>2+</sup> en la red de CeO<sub>2</sub> y al CuO másico. La remoción del CuO

altamente disperso en el catalizador por tratamiento en ácido, provocó una disminución de la actividad catalítica en la oxidación de CO, indicando que las especies de CuO altamente dispersas son los sitios activos para la reacción.

Recientemente, Águila *et al.* [40] presentaron un método nuevo para preparar catalizadores de Cu-ZrO<sub>2</sub> de área superficial alta. Mencionan que su método considera la inclusión de Cu durante un tratamiento de reflujo de hidróxido de circonio comercial, lo cual permite obtener la fase de cobre altamente dispersa en el soporte. Estos autores encontraron que a bajo contenido de Cu (1% de Cu), el cobre está en cercana interacción con el soporte. De hecho, la fase de cobre en el catalizador 1% Cu/ZrO<sub>2</sub> fue más difícil de reducir que en el caso del catalizador 6% Cu/ZrO<sub>2</sub>, el cual fue fácilmente reducido a temperatura más baja. El 6% de Cu en el último catalizador estuvo altamente disperso y no se observaron las especies de CuO másicas. El catalizador de 6% Cu/ZrO<sub>2</sub> fue el más activo en la oxidación de CO. Se encontró que la relación de reflujo y el tiempo de reflujo más grandes, conducen a una actividad más baja en la oxidación de CO, a pesar del hecho de que el tiempo de reflujo más largo resulta en el área superficial más alta. Estos autores concluyen que la adición de Cu por un tratamiento de reflujo contribuye a la estabilización del área superficial más alta, pero reduce el carácter cristalino del soporte.

## 1.2. Oxidación de metano (CH<sub>4</sub>)

En años recientes el interés en el estudio de la combustión catalítica de CH<sub>4</sub>, el principal componente del gas natural, ha crecido pues se pretende minimizar la emisión de contaminantes en accesorios que usan este combustible. Para la oxidación a temperatura baja, el mejor catalizador es PdO soportado en ZrO<sub>2</sub>, debido a que este óxido presenta alta actividad junto con mayor estabilidad que cuando se emplea Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte [49-51].

Sichem *et al.* [51] estudiaron un catalizador de Pd soportado en ZrO<sub>2</sub> de área superficial alta (157 m<sup>2</sup>/g). Estos autores concluyen que cuando se obtiene la circonia a partir de hidróxido de Zr comercial y en presencia de NaOH, se obtiene un material con área superficial estable y alta, incluso a temperatura de calcinación de 700 °C, dando como resultado un catalizador de Pd soportado muy activo para la oxidación de CH<sub>4</sub>.

El elevado costo de Pd, debido a la baja abundancia, hace muy atractiva su sustitución por metales más baratos. En la combustión catalítica de la mayoría de los hidrocarburos, el

óxido de cobalto aparece como el material con la actividad más alta entre los metales no nobles aunque otros metales de transición (Cr, Mn, Fe, Cu y Ni) también son candidatos interesantes. Entre estos metales, Cu ha recibido relativamente poca atención, en contraste con la oxidación de CO y existen pocos artículos relacionados con la combustión de metano sobre catalizadores de cobre. En la mayoría de estos trabajos se usó alúmina como soporte para el óxido de cobre.

Hace varias décadas, Anderson *et al.* [52] estudiaron la combustión de metano sobre varios metales soportados en alúmina. Ellos reportaron que la actividad de los diferentes óxidos metálicos soportados en alúmina, disminuyó en el orden: Cr, Mn, Cu, Ce, Co, Fe, Ni y Ag. Para la mayoría de estos catalizadores, incluyendo CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los datos de actividad siguieron una cinética de primer orden con respecto a CH<sub>4</sub>.

Marion *et al.* [53] estudiaron la actividad en la combustión de metano sobre catalizadores de CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y encontraron que la actividad está directamente relacionada con el número de sitios de adsorción de CO encontrados por FTIR. Reportan que la actividad por unidad de masa del catalizador aumenta para contenidos de cobre entre 2.1 y 4.8 % y posteriormente disminuye con el incremento del contenido del metal a 9.2 %, lo cual sugiere que existe una concentración de cobre óptima, arriba de la cual, la actividad del catalizador de CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decae. Sin embargo, la actividad catalítica por unidad de masa de cobre disminuye sobre todo el intervalo y correlaciona bien con el número de sitios de adsorción de CO, también expresados por unidad de masa de cobre en el catalizador.

Park y Ledford reportaron resultados similares [29] en un estudio del efecto del contenido de cobre sobre la actividad de una serie de catalizadores de CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la combustión catalítica de metano. Ellos encontraron una disminución de la actividad catalítica expresada por unidad de masa de Cu, también como por mol de Cu en la superficie, con el incremento del contenido de Cu. Con base en sus resultados de caracterización y estudios de actividad de las fases de CuO en la alúmina, proponen que la fase activa para la oxidación de CH<sub>4</sub> con O<sub>2</sub> es la fase superficial formada por Cu altamente disperso o aislado, la cual es favorecida a contenidos de metal bajos.

Jiang *et al.* [31] estudiaron el efecto de la adición de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre catalizadores de CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sus resultados experimentales mostraron que la adición de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incrementó la actividad de CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la reacción de oxidación de CH<sub>4</sub>, debido a que la adición de

$\text{La}_2\text{O}_3$  promueve la dispersión de  $\text{CuO}$  en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en el estado de  $\text{CuO}$  no cristalino y mejora la desorción de oxígeno superficial y la habilidad de recuperación de los catalizadores de  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

También hay algunos estudios en los que usa como soporte circonia estabilizada o dopada con diferentes elementos, en lugar de alúmina.

Kundakovic y Flytzani-Stephanopoulos [54] estudiaron la actividad en la oxidación de  $\text{CH}_4$  sobre catalizadores preparados con óxido de cobre y óxido de circonia estabilizada con itrio. Los catalizadores fueron sintetizados por co-precipitación de los diferentes precursores óxidos, seguido por secado y calcinación a diferentes temperaturas. Encontraron que para contenidos de cobre bajos (5-15 %), el metal está altamente disperso como cúmulos pequeños o átomos aislados y, cuando se incrementa el contenido de  $\text{Cu}$  (40 %), se empieza a formar el óxido de cobre másico. De acuerdo a estos autores, los cúmulos pequeños de  $\text{Cu}$  son más activos que las especies de cobre altamente dispersas y el  $\text{CuO}$  másico tiene poca contribución a la actividad catalítica. De hecho, el catalizador con 15 % de  $\text{Cu}$  fue el más activo en la oxidación de  $\text{CH}_4$ .

Por otro lado, Dengare *et al.* [26] estudiaron la oxidación de  $\text{CH}_4$  sobre catalizadores de  $\text{Cu-ZrO}_2$  preparados por el método sol-gel a partir de soluciones de isopropóxido de circonio y nitrato de cobre. La caracterización de las muestras por XRD con un contenido de  $\text{Cu}$  de 2 a 20 % mol reveló la estabilización de la fase cúbica de la circonia, mientras que en las muestras con contenido de  $\text{Cu}$  mayor al 20 % mol reveló la presencia de  $\text{CuO}$  másico. Una disminución lineal de los parámetros de red con el incremento del contenido de  $\text{Cu}$  hasta 20 % mol, indica la posible incorporación de  $\text{Cu}^{2+}$  en las posiciones de red de los iones  $\text{Zr}^{4+}$  debido al método de preparación. El catalizador más activo corresponde a una relación molar del 20 %, el cual tiene la máxima cantidad de cobre en las posiciones de sustitución. Para comparación, estos autores prepararon muestras de circonia estabilizada con itrio con y sin  $\text{Cu}$ , empleando el mismo método de síntesis. La muestra de circonia estabilizada con itrio sin  $\text{Cu}$  fue casi inactiva en la oxidación completa de  $\text{CH}_4$ , mientras que las muestras con  $\text{Cu}$  fueron más activas. Estos autores concluyen que estos resultados confirman que la presencia de las especies de  $\text{Cu}$  en las posiciones de sustitución, junto con las vacancias de oxígeno en la circonia, sustancialmente son las responsables de la actividad catalítica en la oxidación de  $\text{CH}_4$ .

Wei *et al.* [24] reportaron la oxidación total de metano sobre catalizadores de metales de transición soportados en óxidos tipo fluorita tales como  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ . Estos autores utilizaron cobre y oro como la fase activa soportada en  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  y encontraron que el contacto de los dos tipos de materiales da lugar a un catalizador de actividad alta para la oxidación de metano, debido a que hay un efecto sinérgico como resultado de la interacción de las dos clases de materiales. También encontraron que la energía de activación de la reacción superficial fue de 79 kJ/mol y el calor de adsorción de  $\text{CH}_4$  en el catalizador Cu-Ce-O fue de 14 kJ/mol. Finalmente proponen el mecanismo Langmuir-Hinshelwood para la oxidación de  $\text{CH}_4$ , donde las especies de  $\text{Cu}^+$  de los cúmulos de cobre proporcionan los sitios de adsorción de  $\text{CH}_4$ , mientras que la ceria proporciona la fuente de oxígeno, y la reacción procede en la frontera de los dos materiales.

Por otro lado, Águila *et al.* [43] presentaron un trabajo sobre el efecto de las especies de cobre y la presencia de los productos de reacción en la oxidación de  $\text{CH}_4$  sobre catalizadores de CuO soportado. Estos autores encontraron que los catalizadores de CuO soportado en  $\text{ZrO}_2$  son más activos (por unidad de masa de Cu) para la oxidación de  $\text{CH}_4$  que cuando se utiliza alúmina o sílice como soportes. Mencionan que la actividad más alta de los catalizadores de CuO/ $\text{ZrO}_2$  está relacionada con la capacidad de la circonia para estabilizar las especies de cobre altamente dispersas. Estos autores concluyen que la formación de las especies de CuO másico está determinada por el área específica de la circonia y la alúmina y encontraron que la relación *contenido de Cu/área del soporte*, que permite una dispersión alta de Cu, es similar en ambos soportes. Sin embargo, mientras que para CuO soportado en alúmina el aumento del contenido de Cu conduce a la formación de CuO másico y a la disminución de las especies de Cu altamente dispersas, para CuO soportado en  $\text{ZrO}_2$  la concentración de las especies de Cu altamente dispersas permanece constante conforme aparecen las especies de CuO másicas. En el caso de sílice, parece que ésta clase de relación no existe, y las especies de CuO másico se forman a contenidos de metal bajos lo cual significa que, desde el punto de vista de la actividad del CuO, la sílice es el peor de los soportes que éstos autores estudiaron. Además, encontraron que  $\text{CO}_2$  no inhibe a la reacción de combustión del metano en los catalizadores de CuO/ $\text{ZrO}_2$ . Sin embargo, la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  en la fase gas afecta a la actividad catalítica, pero este efecto

es reversible, con un orden de reacción aparente igual a  $-0.2$ , para el intervalo de temperatura entre  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En un trabajo reciente, Tanasoi *et al.* [36] reportaron un estudio sobre nuevos óxidos mixtos a base de Cu obtenidos de precursores hidróxidos de doble capa, para la oxidación total de metano. Concluyen que el óxido mixto de Mg-Al libre de cobre fue el menos activo, mientras que ambos,  $\text{Cu}(10)\text{MgAlO}$  y  $\text{Cu}(20)\text{MgAlO}$  dieron la actividad más alta, permitiendo la conversión total de metano a temperatura menor de  $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para las muestras con cobre, la actividad aumentó con el contenido de cobre hasta un 10 %. Arriba de ese contenido, la influencia es despreciable ya que las muestras al 10 y 20 % de Cu, mostraron casi la misma actividad. Por lo tanto, el catalizador  $\text{Cu}(10)\text{MgAlO}$  mostró la mejor actividad específica por unidad de masa de cobre.

Como podemos observar, la información de la literatura sobre la oxidación de  $\text{CH}_4$  claramente muestra que la naturaleza del soporte y el contenido de Cu juegan un papel importante sobre el tipo de especies de Cu presentes en la superficie catalítica. Sin embargo, no se puede hacer una comparación directa entre la actividad de las especies de cobre presentes en la superficie de alúmina o circonia reportados en la literatura, debido a la presencia de dopantes y a los diferentes métodos de preparación usados en esos estudios. En el estudio de Kundakovic y Flytzani-Stephanopoulos [54] la circonia está estabilizada con Itrio, el cual afecta al número de vacancias de oxígeno; además, el catalizador se preparó por co-precipitación de los óxidos precursores. Por otro lado, en el trabajo de Dongare *et al.* [26] los catalizadores se prepararon por el método sol-gel en ausencia de dopantes. Los catalizadores de  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mencionados previamente, se sintetizaron por impregnación de la alúmina. Se sabe que el tipo de especies de cobre depende fuertemente del método de preparación usado. Se puede obtener una distribución más uniforme de las partículas de cobre por co-precipitación o por el método sol-gel, pero también puede ocurrir la incorporación del Cu en la red de la circonia. Durante el método de impregnación, las especies de cobre permanecen en la superficie y tiende a formar nano partículas.

es reversible, con un orden de reacción aparente igual a 0.5, para el intervalo de temperaturas entre 300 °C y 400 °C.

En un trabajo reciente, Tani et al. [36] reportaron un estudio sobre nuevos óxidos mixtos a base de Cu obtenidos de precursores hidróxidos de doble capa, para los cuales también se concluyó que el óxido mixto de Mg-Al libre de Cu es el mejor catalizador. Concluyen que ambos  $Cu(10MgAlO_4)$  y  $Cu(20MgAlO_4)$  dieron la actividad más alta permitiendo la conversión total de metano a metano a temperatura menor de 250 °C. Para las muestras con cobre, la actividad aumentó con el contenido de cobre hasta un 10% de Cu. De ese contenido, la influencia es despreciable ya que las muestras al 10 y 20% de Cu mostraron casi la misma actividad. Por lo tanto, el catalizador  $Cu(10MgAlO_4)$  mostró la mejor actividad específica por unidad de masa de cobre.

Como podemos observar, la información de la literatura sobre la oxidación de CH<sub>4</sub> está bastante inconsistente que la naturaleza del soporte y el contenido de Cu juegan un papel importante sobre el tipo de especies de Cu presentes en la superficie catalítica. Sin embargo, no se puede hacer una comparación directa entre la actividad de las especies de cobre presentes en la superficie de aluminosilicatos reportados en la literatura debido a la presencia de dopantes y a los diferentes métodos de preparación usados en esos estudios. En el estudio de Kundakovic y Pityan-Stjepanovic [34] la actividad está correlacionada con el número de vacancias de oxígeno, además, el catalizador se preparó por co-precipitación de los óxidos precursores. Por otro lado, en el trabajo de Dangre et al. [20] los catalizadores se prepararon por el método sol-gel en ausencia de dopantes. Los catalizadores de  $CuO/Al_2O_3$  mencionados previamente se sintetizaron por impregnación de la alumina. Se sabe que el tipo de especies de cobre depende fuertemente del método de preparación usado. Se puede obtener una distribución más uniforme de las partículas de cobre por co-precipitación o por el método sol-gel, pero también puede ocurrir la incorporación del Cu en la red de la alúmina. Durante el método de impregnación, las especies de cobre permanecen en la superficie y tienden a formar nano-partículas.

**CAPITULO 2**  
**PARTE EXPERIMENTAL**

PARTE EXPERIMENTAL  
CAPITULO 2

## CAPÍTULO 2 EXPERIMENTAL

### 2.1 SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS.

#### 2.1.1. Catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub>

Los sistemas de CuO/ZrO<sub>2</sub> se sintetizaron utilizando el método sol-gel (designados como ZCS de aquí en adelante) y el método combinado sol-gel-impregnación (designados como ZCI de aquí en adelante) a dos concentraciones distintas de CuO (1 y 3.6 % mol), de acuerdo al siguiente protocolo:

##### a) Método sol-gel.

Para la síntesis de las muestras por el método sol-gel, se empleó el sistema de reacción mostrado en la figura 2.1.

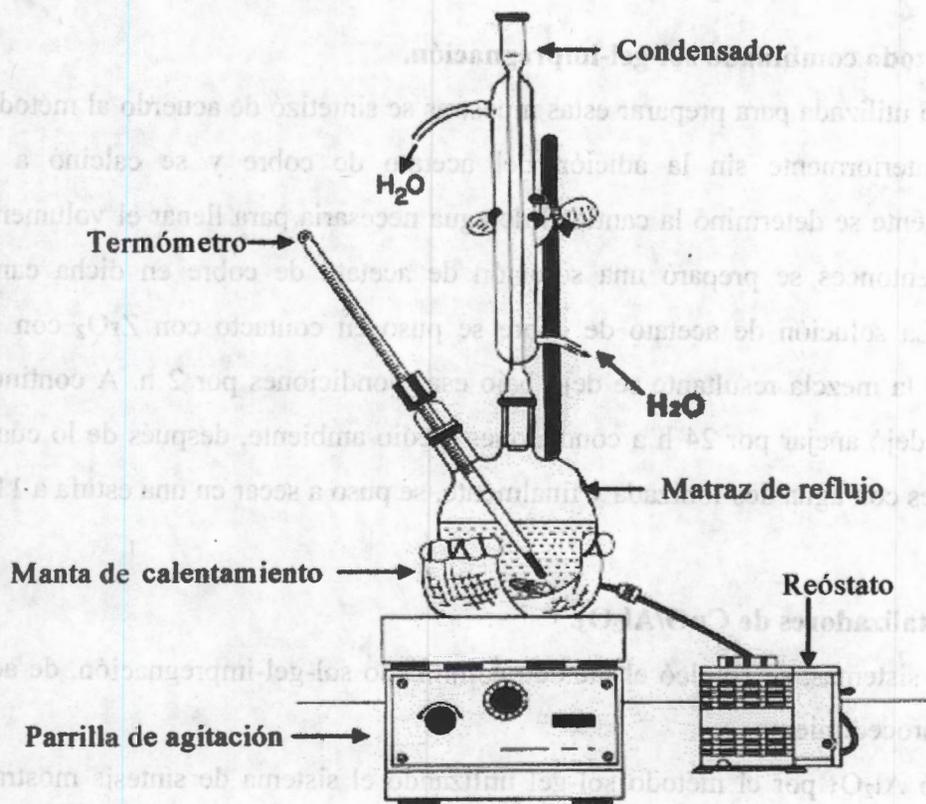


Figura 2.1. Sistema de reacción a reflujo para la síntesis sol-gel.

En un matraz de reflujo se depositó acetato de cobre monohidratado, etanol absoluto, hidróxido de amonio y n-butóxido de circonio, en ese orden, con agitación constante. Las cantidades de cada reactivo depositadas en el matraz son las requeridas para obtener la concentración de CuO y la cantidad de CuO/ZrO<sub>2</sub> deseadas, manteniendo una relación molar de 4:1 para el alcohol y el alcóxido, respectivamente. La mezcla así obtenida se calentó con agitación constante, hasta alcanzar la temperatura de reflujo (aprox. 85 °C) y se mantuvo a dichas condiciones por 10 min. Después de mantener la mezcla en reflujo, se adicionó agua des-ionizada manteniendo una relación molar de 1:4 de alcóxido y agua, respectivamente. La adición del agua debe ser gota a gota para evitar la gelación brusca del alcóxido. Una vez terminada la adición del agua, la mezcla resultante se dejó en reflujo con agitación continua por 50 min más y se añejó por 24 h en condiciones medio ambiente. La mezcla añejada se separó del sobrenadante y el hidrogel se lavó varias veces con agua des-ionizada y a continuación se secó en una estufa a 80 °C por 24 h. para obtener el respectivo xerogel.

#### **b) Método combinado sol-gel-impregnación.**

La circonia utilizada para preparar estas muestras se sintetizó de acuerdo al método sol-gel descrito anteriormente sin la adición del acetato de cobre y se calcinó a 400 °C. Posteriormente se determinó la cantidad de agua necesaria para llenar el volumen de poro de ZrO<sub>2</sub>, entonces se preparó una solución de acetato de cobre en dicha cantidad de solvente. La solución de acetato de cobre se puso en contacto con ZrO<sub>2</sub> con agitación continua y la mezcla resultante se dejó bajo esas condiciones por 2 h. A continuación la mezcla se dejó añejar por 24 h a condiciones medio ambiente, después de lo cual se lavó varias veces con agua des-ionizada y finalmente, se puso a secar en una estufa a 110 °C por 24 h.

#### **2.1.2. Catalizadores de CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Para estos sistemas, se empleó el método combinado sol-gel-impregnación, de acuerdo al siguiente procedimiento:

Se preparó Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método sol-gel utilizando el sistema de síntesis mostrado en la figura 2.1, como sigue: se adicionó al matraz de reflujo s-butóxido de aluminio y etanol absoluto (relación molar etanol/s-butóxido de aluminio= 2.33) con agitación constante. La mezcla obtenida se calentó hasta alcanzar la temperatura de reflujo (85 °C

aproximadamente) y se mantuvo a dichas condiciones por una hora. Posteriormente, se adicionó gota a gota el agua (relación molar  $H_2O/s$ -butóxido de aluminio = 5.5) necesaria para llevar a cabo el proceso de hidrólisis a las mismas condiciones de reflujo. Una vez terminada la adición de agua, el precipitado obtenido se lavó varias veces con  $H_2O$  des-ionizada y se añejó por 24 h a temperatura ambiente. Finalmente, el precipitado añejado se secó a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h.

De los resultados del análisis TGA/DTA, se decidió calcinar el precipitado seco a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h (a dicha temperatura, la pérdida de masa es muy ligera y no se observan cambios de energía, según el análisis TGA/DTA). La alúmina así preparada, se impregnó por mojado incipiente (designada como ACI de aquí en adelante) con una solución de la sal de cobre, a las mismas concentraciones que en el caso de las muestras de  $CuO/ZrO_2$ . Estas muestras se utilizaron como patrón de comparación en los estudios de oxidación de  $CO$  y oxidación completa de  $CH_4$ .

### 2.1.3. Reactivos utilizados.

$Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$ , n-butóxido de circonio (80 % en butanol) STREM CHEMICAL

$C_2H_5OH$ , etanol absoluto (99.8 %) MERCK.

$NH_4OH$ , hidróxido de amonio (28.64 % de  $NH_3$ ) BAKER.

$(CH_3CO_2)_2Cu.H_2O$ , acetato de cobre (II) monohidratado (99.99 %) ALDRICH.

$H_2O$ , agua des-ionizada.

$2[C_2H_5CH(CH_3)O]_3Al$ , s-butóxido de aluminio, (98 %) STREM CHEMICAL

### 2.1.4. Resumen de la nomenclatura utilizada en las muestras.

A continuación se resume la nomenclatura designada para identificar a los catalizadores y soportes preparados:

#### a) Catalizadores de $CuO$ soportado en $Al_2O_3$ preparados por sol-gel-impregnación.

AS-600: Soporte de  $Al_2O_3$  preparado por sol-gel y calcinado a  $600\text{ }^\circ\text{C}$

ACI-1-400: Catalizador de  $CuO/Al_2O_3$  al 1 % mol de  $CuO$  preparado por sol-gel-impregnación y calcinado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

ACI-3.6-400: Catalizador de  $CuO/Al_2O_3$  al 3.6 % mol de  $CuO$  preparado por sol-gel-impregnación y calcinado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

**ACI-1-700:** Catalizador de CuO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 1 % mol de CuO preparado por sol-gel-impregnación y calcinado a 700 °C.

**ACI-3.6-700:** Catalizador de CuO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 3.6 % mol de CuO preparado por sol-gel-impregnación y calcinado a 700 °C.

**b) Catalizadores de CuO soportado en ZrO<sub>2</sub> preparados por sol-gel**

**ZS-400:** Soporte de ZrO<sub>2</sub> preparado por el método sol-gel y calcinado a 400 °C

**ZS-700:** Soporte de ZrO<sub>2</sub> preparado por sol-gel y calcinado a 700 °C

**ZCS-1-400:** Catalizador de CuO/ ZrO<sub>2</sub> al 1 % mol de CuO preparado por el método sol-gel y calcinado a 400 °C

**ZCS-3.6-400:** Catalizador de CuO/ ZrO<sub>2</sub> al 3.6 % mol de CuO preparado por el método sol-gel y calcinado a 400 °C

**ZCS-1-700:** Catalizador de CuO/ ZrO<sub>2</sub> al 1 % mol de CuO preparado por el método sol-gel y calcinado a 700 °C

**ZCS-3.6-700:** Catalizador de CuO/ ZrO<sub>2</sub> al 3.6 % mol de CuO preparado por el método sol-gel y calcinado a 700 °C

**c) Catalizadores de CuO soportado en ZrO<sub>2</sub> preparados por sol-gel-impregnación**

**ZCI-1-400:** Catalizador de CuO/ ZrO<sub>2</sub> al 1 % mol de CuO preparado por sol-gel-impregnación y calcinado a 400 °C

**ZCI-3.6-400:** Catalizador de CuO/ ZrO<sub>2</sub> al 3.6 % mol de CuO preparado por sol-gel-impregnación y calcinado a 400 °C

**ZCI-1-700:** Catalizador de CuO/ ZrO<sub>2</sub> al 1 % mol de CuO preparado por sol-gel-impregnación y calcinado a 700 °C

**ZCI-3.6-700:** Catalizador de CuO/ ZrO<sub>2</sub> al 3.6 % mol de CuO preparado por sol-gel-impregnación y calcinado a 700 °C

**d) Mezcla mecánica de CuO+ZrO<sub>2</sub>**

**ZCM-3.6-400:** Mezcla mecánica de CuO+ZrO<sub>2</sub> al 3.6 % mol de CuO y calcinada a 400 °C

## 2.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS.

### 2.2.1 Análisis termo-gravimétrico y térmico diferencial simultáneo (TGA/DTA, por sus siglas en inglés).

Los estudios de termo-análisis fueron realizados en un analizador térmico DTA/TGA simultáneo modelo SDT-2960 marca TA-Instruments. Para estos análisis, se pesaron 20 mg de muestra previamente molida. Esta cantidad de muestra se colocó en un crisol de platino (como material de referencia se utilizó  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) procurando que el peso de la muestra y del material de referencia fuera similar. El programa de calentamiento se llevó a cabo de temperatura ambiente hasta 1000 °C en una atmósfera de aire con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

### 2.2.2. Áreas superficiales (BET).

El área superficial BET de las muestras, se determinó por la adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K en una unidad comercial ISRI modelo RIG 100, la cual consta de un suministro de gases y es controlada con un sistema computarizado equipado con un programa especializado que permite realizar estudios a temperatura programada y áreas superficiales BET *in situ*. En la figura 2.2, se muestra la unidad RIG-100, la cual está compuesta por las siguientes partes:

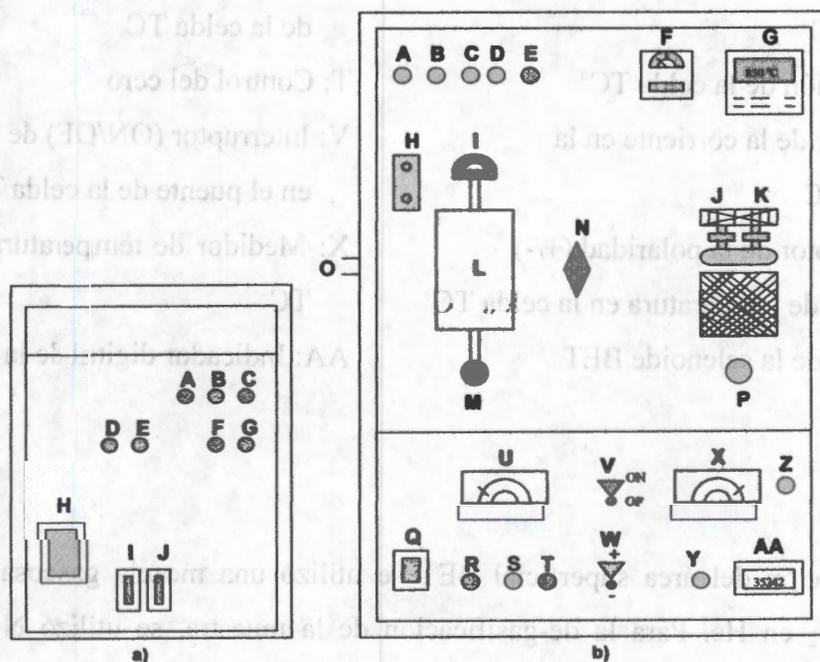


Figura 2.2. Esquema simplificado de la unidad ISRI modelo RIG-100: a) Panel posterior,

b) Panel frontal.

**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 |
| I: Conexión 2 de la computadora       | J: Conexión 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                        | I: Entrada del reactor  |
| H: Conexión del termopar   | K: Entrada del gas a la unidad BET                                  |
| J: Salida del gas de la unidad BET                               | M: Salida del reactor   |
| L: Horno   | O: Saturador  |
| N: Válvula de selección de salida (BET, AUX 1, AUX 2 o celda TC) | P: Salida auxiliar  |
| Q: Interruptor de encendido para la Celda TC                     | R: Control manual de la corriente de la celda TC                    |
| S: Atenuación de la celda TC                                     | T: 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 la polaridad (+/-)                             | X: Medidor de temperatura en la celda TC                            |
| Y: Control de temperatura en la celda TC                         | AA: Indicador digital de la señal TC                                |
| Z: Control de la selenoide BET                                   |   |

Para la evaluación del área superficial BET se utilizó una mezcla gaseosa al 30 % en volumen de N<sub>2</sub> en He. Para la de-gasificación de la muestra, se utilizó N<sub>2</sub> puro a una velocidad de flujo de 30 cm<sup>3</sup>/min, manteniendo la muestra a una temperatura de 120 °C por 2 h. La masa requerida de catalizador para los experimentos depende del área esperada:

para catalizadores cuya área se encuentra alrededor de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , 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.

### **2.2.3. Difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés).**

Los patrones de difracción de rayos X, se obtuvieron en un difractómetro Siemens D-5000, con un voltaje de 35 kV y utilizando una radiación monocromática de  $\text{CuK}\alpha$ , de longitud de onda  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . Los análisis se llevaron a cabo depositando 2 g de sólido en un porta-muestras de vidrio colocado en el difractómetro para el análisis. El campo de difracción fue de  $10^\circ$  a  $100^\circ 2\theta$ , con un tiempo de paso de 0.02 grados por segundo. Los difractogramas obtenidos se compararon con los patrones de difracción reportados en las tarjetas de la Joint Commite Powder Diffraction Standar (JCPDS).

### **2.2.4. Reducción a temperatura programada de $\text{H}_2$ (TPR- $\text{H}_2$ , por sus siglas en inglés).**

El comportamiento de reducción de las muestras catalíticas se siguió por medio de una reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR- $\text{H}_2$ ), en la misma unidad comercial ISRI modelo RIG 100 descrita anteriormente. Los experimentos TPR se realizaron de temperatura ambiente hasta  $900^\circ \text{C}$ , a una velocidad de calentamiento de  $5^\circ \text{C}/\text{min}$  utilizando un controlador de temperatura programable OMEGA serie CN-2010 acoplado a la unidad RIG 100. La mezcla gaseosa reductora utilizada fue  $\text{H}_2/\text{Ar}$  al 4.98 % molar de  $\text{H}_2$ , a una velocidad de flujo total de  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ . El consumo de  $\text{H}_2$  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.

### **2.2.5. UV-Vis Reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés)**

Los espectros de reflectancia difusa en la región UV-Vis (190-850), se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian Cary 100 equipado con una unidad estándar de reflectancia difusa, usando sulfato de bario como referencia. El equipo está acoplado a una computadora personal equipada con un programa que permite realizar estudios de UV-Vis.

## 2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA OXIDACIÓN DE CO.

### 2.3.1. Determinación del *light off*.

Los experimentos catalíticos se realizaron en el sistema a flujo mostrado en la figura 2.3 y que consta de las siguientes partes:

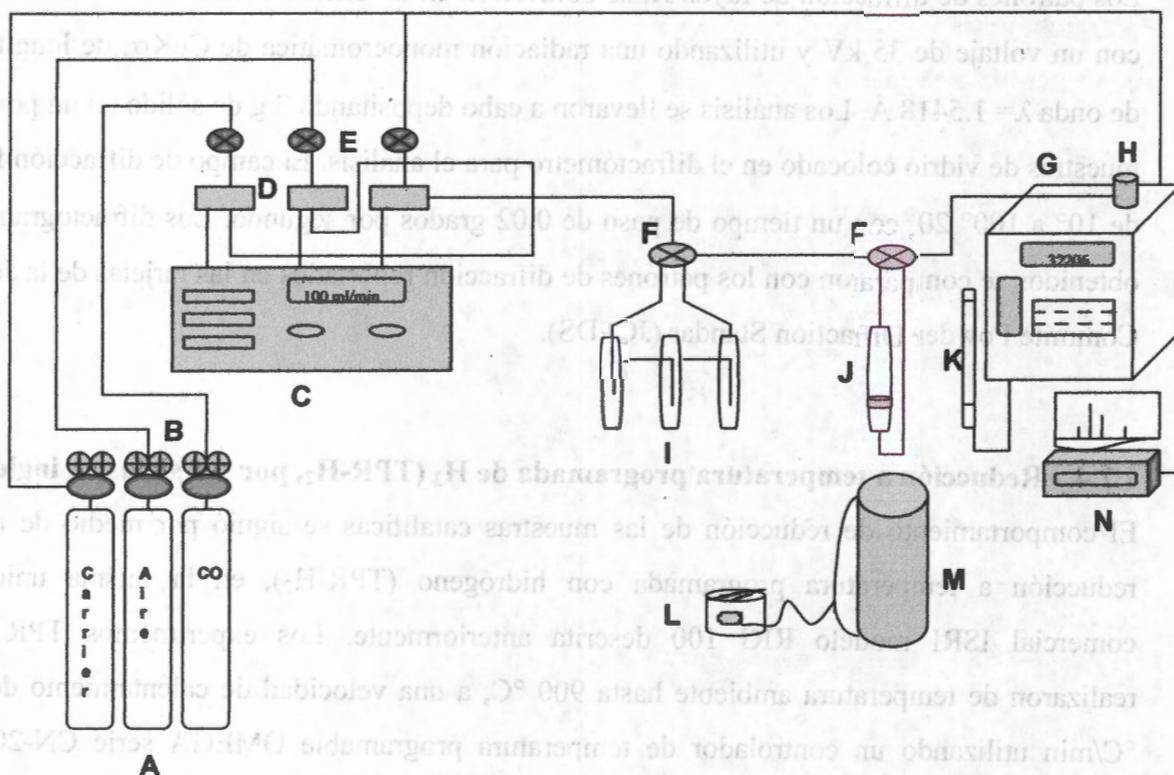


Figura 2.3. Diagrama simplificado del sistema de reacción.

A: Abastecimiento de gases

C: Caja de control

E: Válvulas de aguja

G: Válvulas de 4 vías

I: Válvula de muestreo

K: Reactor

M: Reostato

Ñ: Integrador/registrator

B: Manómetros

D: Controladores de flujo másico

F: Válvulas Check

H: Cromatógrafo de gases

J: Saturador

L: Burbujómetro

N: Horno

Para las pruebas catalíticas, se usó He ( $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) como gas acarreador de la mezcla CO/Aire. El catalizador (50 mg) se depositó en un reactor Pyrex y se reactivó a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  por una hora en flujo de He ( $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ). Después de la reactivación, se disminuyó la temperatura del reactor hasta la temperatura inicial de reacción ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A la temperatura inicial de reacción, el catalizador se expuso a la mezcla de reacción de CO/Aire ( $4.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de CO,  $21.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de aire y balance con He para tener un flujo total de  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) a presión atmosférica. Un volumen conocido de la mezcla de reactivos o productos se muestreó y analizó en un cromatógrafo de gases VARIAN 3400 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna megaboro CARBOPLOT de 30 m de longitud y 0.53 mm de diámetro interno. Las áreas de los picos de los cromatogramas se determinaron con un integrador VARIAN. Los catalizadores se probaron en el intervalo de temperatura de  $100$  a  $460 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Para corroborar la estabilidad de los catalizadores, se eligieron dos muestras calcinadas a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  y a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  con las que se llevó a cabo la reacción de oxidación de CO en forma ascendente y descendente de la temperatura, a las mismas condiciones de reacción que en el caso anterior.

### **2.3.2. Estabilidad de las muestras a temperatura constante.**

Para estas pruebas, se utilizó el mismo sistema de reacción que en el caso de las pruebas del *light off*; se colocaron 50 mg de catalizador en el reactor y se reactivaron a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  bajo un flujo de He de  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Estas condiciones se mantuvieron por espacio de una hora. Una vez efectuado el proceso de reactivación, se bajó la temperatura del reactor a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  y se llevó a cabo la reacción, haciendo pasar la mezcla de reacción de CO/Aire ( $4.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de CO,  $21.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de aire y balance con He para tener un flujo total de  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) a presión atmosférica. Después de 3 min de contacto de la mezcla de reacción con el catalizador, se inyectaron 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. La reacción se siguió por 5 horas bajo estas condiciones y los experimentos se repitieron de 3 a 4 veces para corroborar la reproducibilidad de los resultados. Para corroborar la estabilidad de los catalizadores, se eligieron las muestras más activas para seguir la reacción por 24 h, bajo las mismas condiciones que en el caso de la reacción por 5 h.

### **2.3.3. Estabilidad de las muestras a temperatura constante (ciclos redox).**

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

El primer paso del ciclo involucró el tratamiento del catalizador (50 mg) a 400 °C por una hora en flujo de He (60 cm<sup>3</sup>/min). A continuación se enfrió el reactor hasta 200 °C y se llevó a cabo la reacción haciendo pasar la mezcla de reacción por el lecho catalítico. Después de 3 min, se comenzó a inyectar muestras al cromatógrafo de gases para su análisis. La reacción se siguió por 5 horas y a continuación se procedió al siguiente tratamiento (segundo paso) sobre la misma muestra.

El segundo paso consistió en un tratamiento a 400 °C por una hora en flujo de aire (60 cm<sup>3</sup>/min) y a continuación se procedió a enfriar el reactor hasta la temperatura de reacción (200 °C). 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 procedió como en el paso anterior.

El tercer paso consistió en un tratamiento a 400 °C por una hora en flujo de H<sub>2</sub> (60 cm<sup>3</sup>/min), 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 en flujo de aire (60 cm<sup>3</sup>/min). En resumen, la actividad catalítica se midió después de cada tratamiento en la secuencia: He-Aire-Hidrógeno-Aire

### **2.3.4. Estabilidad de las muestras en presencia de vapor de agua.**

Estos estudios se realizaron en el mismo sistema de reacción que en los casos anteriores, de acuerdo al siguiente procedimiento:

Se colocaron 50 mg de catalizador en el reactor y se reactivaron a 400 °C bajo un flujo de He de 60 cm<sup>3</sup>/min. Estas condiciones se mantuvieron por espacio de una hora. Una vez efectuado el proceso de reactivación, se bajó la temperatura del reactor a 200 °C y se llevó a cabo la reacción, haciendo pasar la mezcla de reacción de CO/Aire (4.5 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de CO, 21.5 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de aire y balance con He para tener un flujo total de 100 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>) a través de un saturador con agua des-ionizada a una temperatura de 25 °C para dar una presión de vapor de agua de 23.76 mmHg en la alimentación de reacción. Después de 3 min de contacto de la mezcla de reacción con el catalizador, se comenzó 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. La reacción se siguió por 5 horas bajo estas condiciones y los experimentos se repitieron de 3 a 4 veces para corroborar la reproducibilidad de los resultados.

#### **2.4. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA OXIDACIÓN DE CH<sub>4</sub>.**

Para estos estudios, se colocaron 50 mg de catalizador en el reactor de cuarzo y se procedió a su reactivación, la cual se efectuó a 400 °C bajo un flujo de He de 60 cm<sup>3</sup>/min. Estas condiciones se mantuvieron por espacio de una hora. Una vez efectuado el proceso de reactivación, se bajó la temperatura del reactor a 300 °C y se llevó a cabo la reacción, haciendo pasar la mezcla de reacción de CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (27.2 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub>/He al 5 % en volumen de CH<sub>4</sub>, 40.8 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>/He al 5 % en volumen de O<sub>2</sub> y balance con He para tener un flujo total de 100 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>). Los catalizadores se probaron en el intervalo de temperatura de 300 a 650 °C.

atomización para su análisis. El integrador acoplado al sistema cromatográfico nos permitió obtener directamente el porcentaje de conversión en áreas para la reacción. La reacción se siguió por 2 horas bajo estas condiciones y los experimentos se repitieron de 3 a 4 veces para corroborar la reproducibilidad de los resultados.

#### 2.4. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA OXIDACIÓN DE $\text{C}_2\text{H}_6$

Para estos estudios se colocaron 50 mg de catalizador en el reactor de cuarzo y se procedió a su activación. La grana se calentó a 400 °C bajo un flujo de  $\text{H}_2$  de 60  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Estas condiciones se mantuvieron por espacio de una hora. Una vez alcanzado el proceso de activación se bajó la temperatura del reactor a 300 °C y se llevó a cabo la reacción, haciendo pasar la mezcla de reacción de  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$  (27.2  $\text{cm}^3/\text{min}$  de  $\text{C}_2\text{H}_6$  al 5.36 en volumen de  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 40.8  $\text{cm}^3/\text{min}$  de  $\text{O}_2$  al 5.36 en volumen de  $\text{O}_2$ ) balance con  $\text{He}$  para tener un flujo total de 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Los catalizadores se probaron en el intervalo de temperatura de 300 a 650 °C.

**CAPITULO 3**  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

CAPITULO 3  
RESULTADOS Y DISCUSION

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Catalizadores de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 3.1.1. Análisis TGA/DTA

En la figura 3.1, se representan los perfiles TGA/DTA obtenidos en la muestra AS (alúmina sol-gel) en donde podemos observar que la curva TG presenta varias zonas de pérdida de peso desde 60 °C hasta 540 °C. Esta pérdida de peso está acompañada por tres eventos endotérmicos. La pérdida de peso de 6.3 % entre 80 y 260 °C, se debe a la desorción de agua fisisorbida y moléculas orgánicas residuales de los precursores [55-56]. La desorción de agua y moléculas orgánicas residuales quimisorbidas ocurrió entre 260 y 340 °C, con una pérdida de peso de 7.19 % [56-57]. La pronunciada pérdida de peso de 11 % que se observa entre 340 y 600 °C, se produce por la des-hidroxilación de la muestra durante la transformación de la  $\gamma$ -bohemita a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [56-57]. Con base en estos resultados se decidió calcinar el xerogel de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 600 °C antes de ser utilizado como soporte en la síntesis por el método de impregnación húmeda de los catalizadores  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

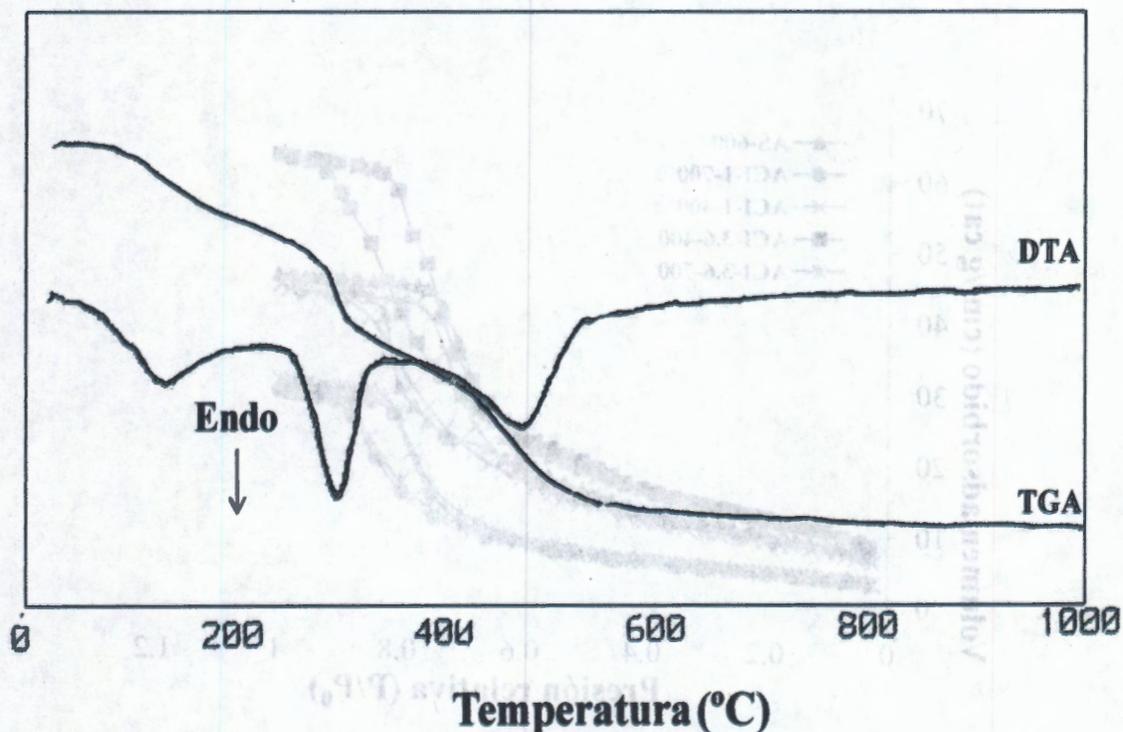


Figura 3.1. Perfiles TGA/DTA obtenidos en la muestra AS en su estado de xerogel

### 3.1.2. Área superficial BET

En la figura 3.2 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los sólidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . En dicha figura se observa que las isotermas obtenidas corresponden al tipo IV, según la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [57-58], indicando la presencia de un material meso-poroso y que el interior de las partículas se encuentra formado por poros en forma de cuello de botella [57-58]. A partir de dichas isotermas se obtuvo el área superficial de los catalizadores por el método BET ( $S_{\text{BET}}$ ), y los resultados se resumen en la tabla 3.1. Esta tabla muestra que el área superficial BET disminuye con el tratamiento térmico (disminución del área BET en aproximadamente 28 % en las muestras calcinadas a 700 °C, con respecto a la alúmina pura calcinada a 600 °C) y con el contenido de metal, aunque esto último no es muy claro para las muestras tratadas a 700 °C. Estas observaciones se pueden explicar con base en la estabilidad de la estructura cristalina de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para el caso de las muestras calcinadas a 400 °C, mientras que en las muestras calcinadas a 700 °C, esa temperatura está 100 °C por arriba de la temperatura de calcinación del soporte, lo cual conduce a la disminución observada en el área superficial.

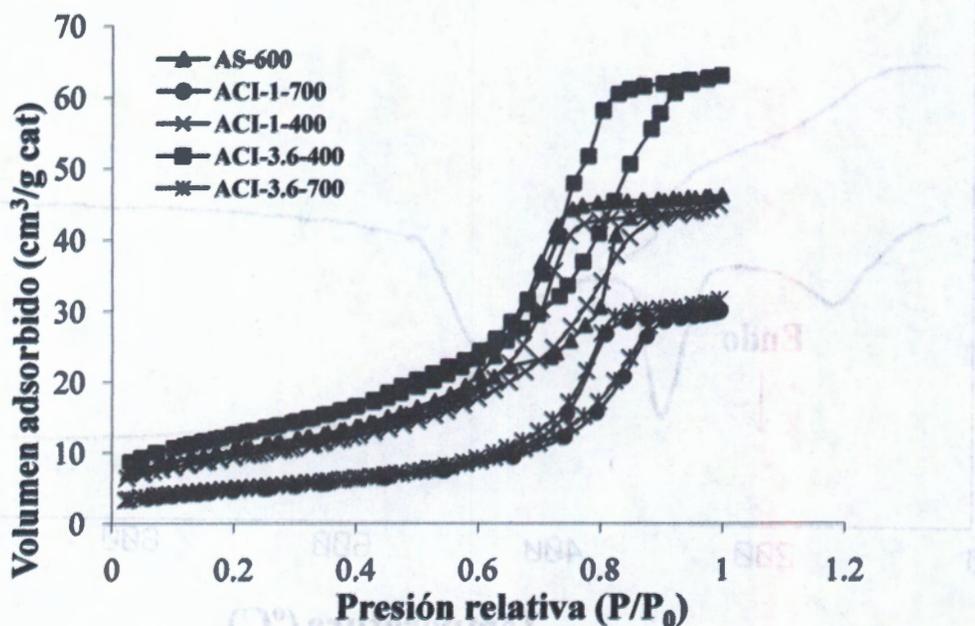


Figura 3.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas en las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro y  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

**Tabla 3.1.** Áreas superficiales BET obtenidas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para las muestras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro y CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

MUESTRA	CuO (% Mol)	Calcinación (°C)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
AS-600	-	600	229.1
ACI-1-400	1.0	400	223.3
ACI-3.6-400	3.6		203.3
ACI-1-700	1.0	700	166.5
ACI-3.6-700	3.6		162.8

### 3.1.3. Difracción de rayos-X

En las figuras 3.3 y 3.4 se muestran los patrones de difracción obtenidos para las muestras CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinadas a 400 °C y 700 °C, respectivamente. Para efectos de comparación, también se muestra el patrón de difracción de la alúmina pura calcinada a 600 °C. En dichas figuras se puede observar que los patrones de difracción son prácticamente iguales para todas las muestras independientemente de la temperatura de calcinación, la fase cristalina identificada corresponde a  $\gamma$ -alúmina (tarjeta 10-0425, JCPDS), la cual es muy estable en el intervalo de temperatura de 300 a 1000 °C [55,57,59]. No se observaron picos de difracción correspondientes a especies de cobre, lo cual puede ser atribuido a que éstas se encuentran altamente dispersas, formando cúmulos de CuO con tamaño de cristal pequeño o formando espinelas superficiales o sub-superficiales con la alúmina [31,33-34,60], aunque también puede ser que la concentración de CuO en los catalizadores esté fuera del límite de detección del equipo utilizado.

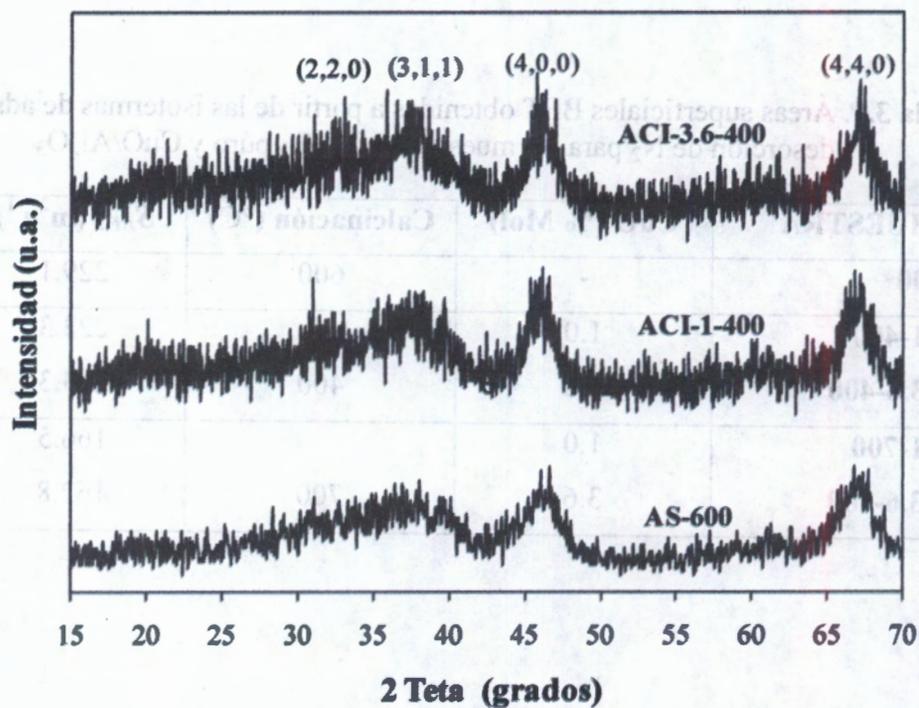


Figura 3.3. Patrones de difracción de rayos X obtenidos en las muestras  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Planos de difracción de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [ (2,2,0), (3,1,1), (4,0,0), (4,4,0) ]

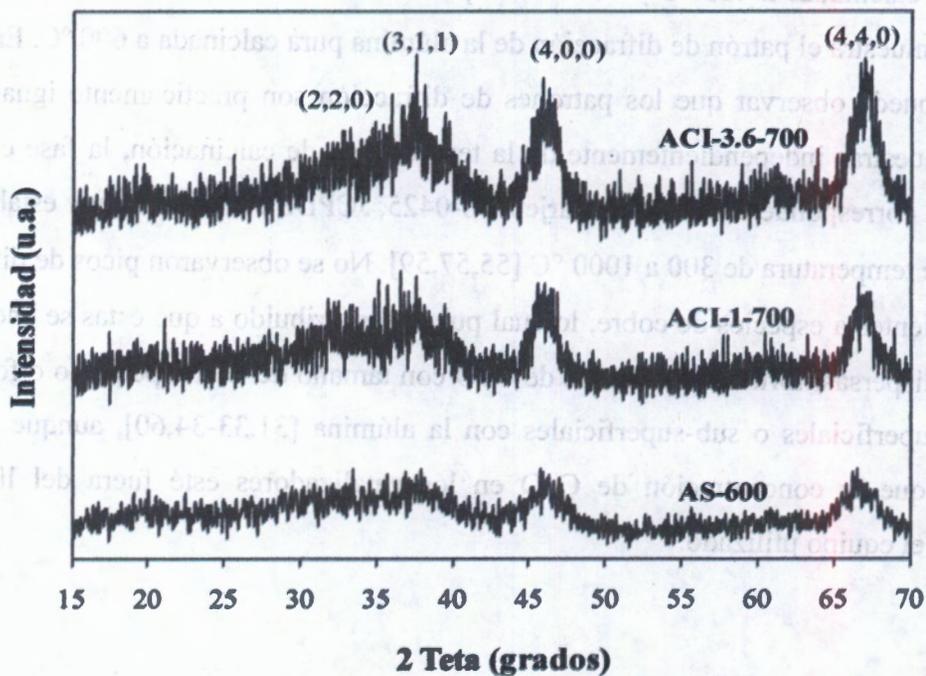


Figura 3.4. Patrones de difracción de rayos X obtenidos en las muestras de  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinadas a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Planos de difracción de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [ (2,2,0), (3,1,1), (4,0,0), (4,4,0) ]

### 3.1.4. Reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>)

Los perfiles TPR para los catalizadores de CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se muestran en la figura 3.5. La alúmina pura no sufre reducción bajo nuestras condiciones experimentales (resultados no mostrados) mientras que, en las muestras al 1% de cobre, aparece un pico de reducción muy amplio cuyo máximo se encuentra entre 370 y 380 °C; este máximo de temperatura se encuentra por arriba de la temperatura de reducción de CuO másico que se reporta en el intervalo de 250 a 350 °C [32,61-62]. Bajo nuestras condiciones experimentales, encontramos que el máximo de reducción para CuO másico fue de 300 °C, resultado mostrado más adelante. También se ha reportado en la literatura que cuando se adiciona cobre a la alúmina, puede interactuar con dicho soporte formando espinelas a nivel superficial o sub-superficial a temperaturas de calcinación de 400 a 700 °C, aunque también puede permanecer en un estado altamente disperso o formar cúmulos de CuO con tamaño de cristal pequeño, los cuales son invisibles a la técnica de rayos-X [9-10, 18,63-64].

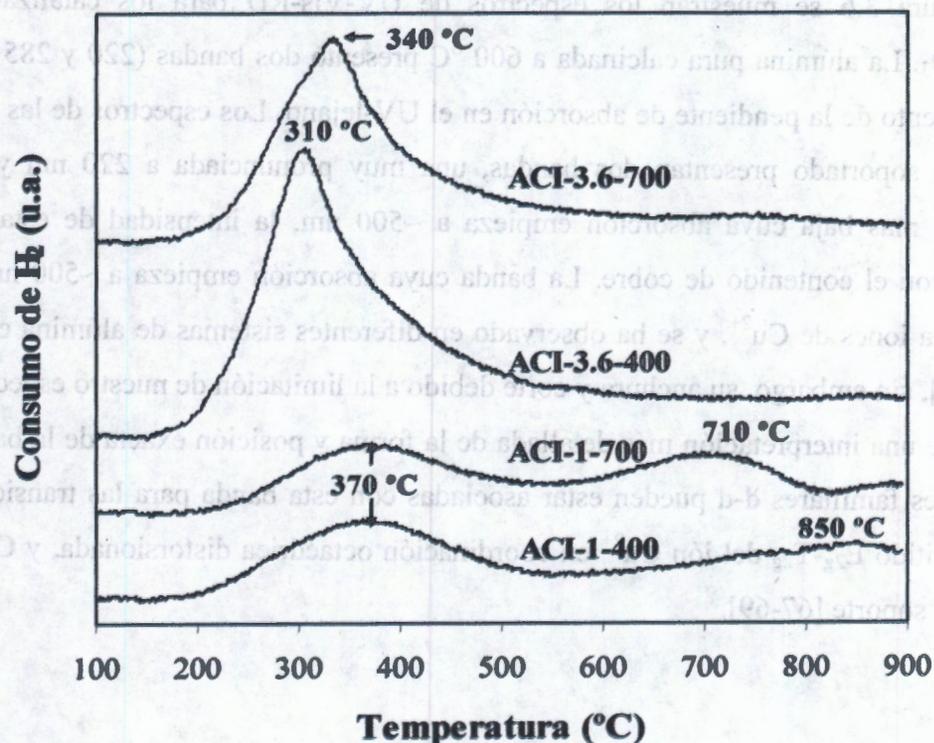


Figura 3.5. Perfiles TPR obtenidos en las muestras de CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Condiciones experimentales: V<sup>\*</sup>=30 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>, β=5 °C/min y m=200 mg para las muestras al 3.6 % mol de CuO y V<sup>\*</sup>=20 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>, β=5 °C/min y m=400 mg para las muestras al 1 % mol de CuO.

En los catalizadores con bajo contenido de cobre también se observa un pico de reducción con un máximo a 710 (muestra ACI-1-700) y a 850 °C (muestra ACI-1-400). De lo mencionado anteriormente, el pico de reducción a temperatura baja puede ser asignado a la reducción de cúmulos de CuO con tamaño de cristal pequeño, mientras que el pico a temperatura alta puede asignarse a la reducción de espinelas de cobre sub-superficiales [62,65]. Por otro lado, al incrementar el contenido de cobre se puede observar un aumento en la intensidad del pico de reducción a temperatura baja y el máximo de dicho pico se desplaza a temperatura más baja, 310 °C para el catalizador ACI-3.6-400 y 340 para el catalizador ACI-3.6-700. Este pico puede asignarse a la reducción de cúmulos de CuO con tamaño de cristal pequeño. El desplazamiento del máximo de los picos hacia temperatura menor puede deberse a que, a contenidos de cobre altos, la interacción de las partículas de óxido de cobre con el soporte se debilita.

### **3.1.5. Espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis-RD)**

En la figura 3.6 se muestran los espectros de UV-Vis-RD para los catalizadores de CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La alúmina pura calcinada a 600 °C presentó dos bandas (220 y 285 nm) con un incremento de la pendiente de absorción en el UV-lejano. Los espectros de las muestras con cobre soportado presentan dos bandas, una muy pronunciada a 220 nm y otra de intensidad más baja cuya absorción empieza a ~500 nm, la intensidad de estas bandas aumenta con el contenido de cobre. La banda cuya absorción empieza a ~500 nm, puede atribuirse a iones de Cu<sup>2+</sup>, y se ha observado en diferentes sistemas de alúmina con cobre [60,66-67], sin embargo, su anchura y corte debido a la limitación de nuestro espectrómetro no permite una interpretación más detallada de la forma y posición exacta de la banda. Las transiciones familiares d-d pueden estar asociadas con esta banda para las transiciones de spin permitido E<sub>2g</sub>-T<sub>2g</sub> del ión Cu<sup>2+</sup> en coordinación octaédrica distorsionada, y Cu<sup>2+</sup> en la matriz del soporte [67-69].

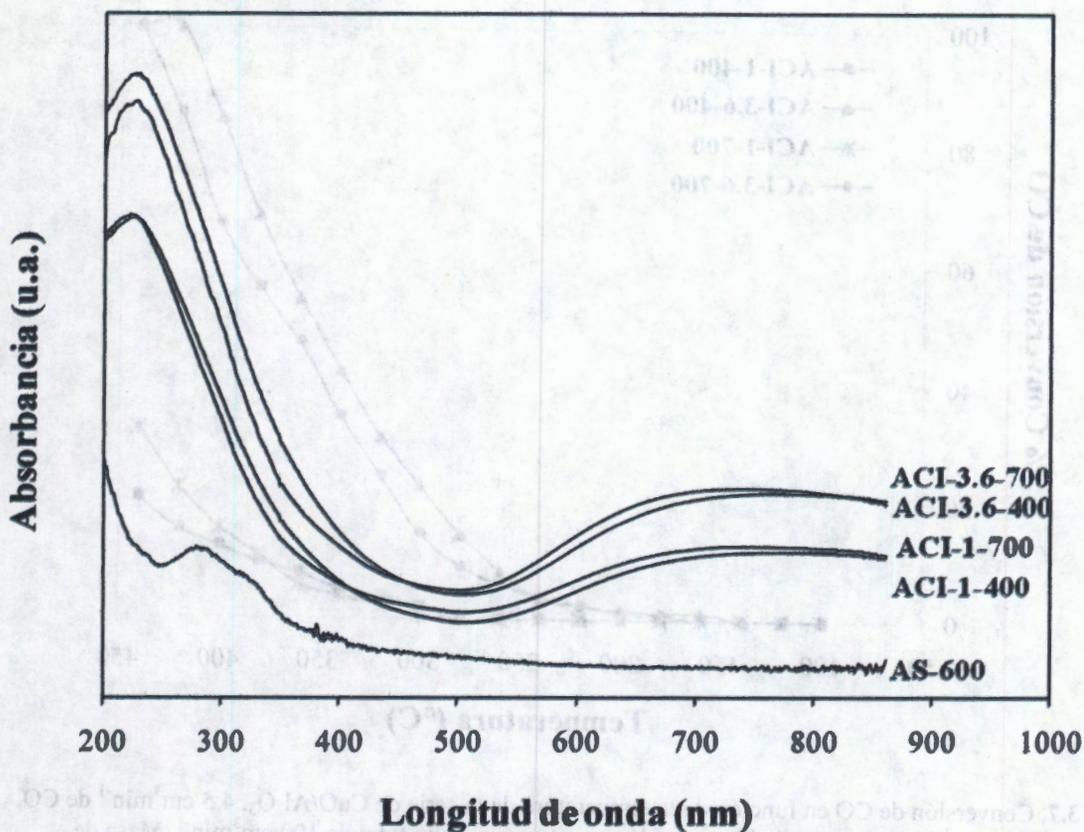


Figura 3.6. Espectros UV-Vis de la alúmina pura y de los catalizadores de CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Durante el tratamiento térmico y deshidratación, las moléculas de agua removidas se remplazan por enlaces de oxígeno del soporte; esto conduce a un cambio en la esfera de coordinación, lo cual se refleja en la forma y posición de la banda. Esta sustitución de ligantes puede ocurrir incluso a temperatura ambiente. La banda a 220 nm es típica de la transferencia de carga de complejos del tipo  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  [66-68].

### 3.1.6. Actividad catalítica en la Oxidación de CO

En la figura 3.7 se muestran los resultados obtenidos del *light off* (temperatura a la cual se alcanza el 50 % de conversión,  $T_{50\%}$ ) en los catalizadores de CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; cabe mencionar aquí que la alúmina pura fue inactiva en todo el intervalo de temperatura estudiado.

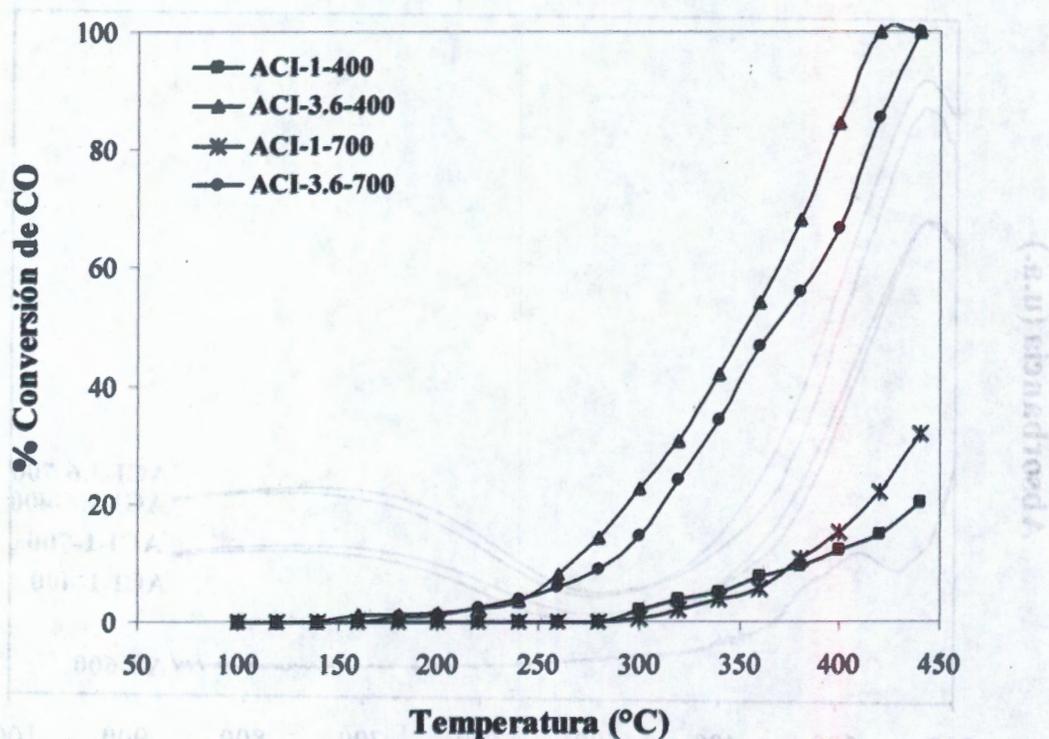


Figura 3.7. Conversión de CO en función de la temperatura de la serie de  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $4.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de CO,  $21.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de aire y balance con He para tener un flujo total de  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Masa de catalizador: 50 mg.

Puede observarse que el incremento en el contenido de cobre aumenta la actividad de los catalizadores, la temperatura del *light off* fue de 360 y 380 °C para las muestras ACI-3.6-400 y ACI-3.6-700, respectivamente. Las muestras con 1 % mol de cobre no alcanzan el 50 % de conversión en el intervalo de temperatura estudiado (ACI-1-400 y ACI-1-700 respectivamente).

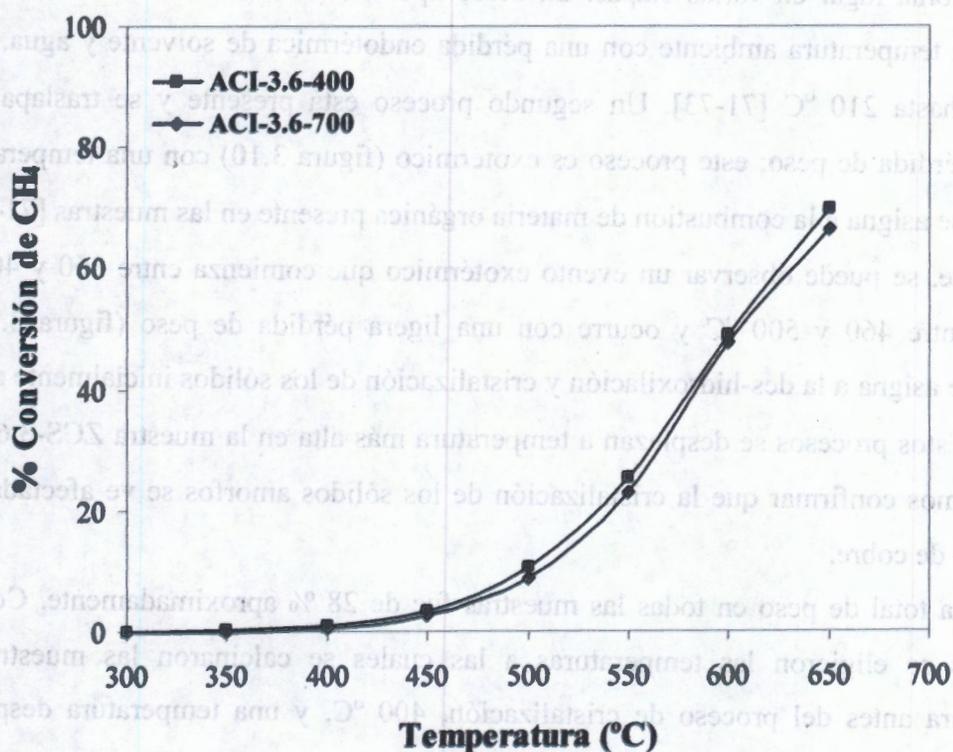
A partir de nuestros resultados de XRD, TPR y UV-Vis, se pudo observar que bajo nuestras condiciones de síntesis, las muestras de  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con bajo contenido de cobre forman cúmulos de CuO con tamaño de cristal pequeño, los cuales son activos en la oxidación de CO, y espinelas superficiales del tipo  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  las cuales muestran poca actividad en dicha reacción [11-12,68,70].

Por otro lado, el incremento en el contenido de cobre conduce a un aumento de los cúmulos de CuO con tamaño de cristal pequeño en la superficie del soporte y esto se ve reflejado en un aumento de la actividad catalítica en la oxidación de CO.

### 3.1.7. Actividad en la oxidación de $\text{CH}_4$

Para estos estudios sólo se probaron las muestras con 3.6 % de  $\text{CuO}$  calcinadas a 400 y 700 °C debido a que son las que mostraron mayor actividad en la oxidación de  $\text{CO}$ . En la figura 3.8 se muestran los resultados obtenidos para éstas muestras, donde se puede observar que el perfil de las curvas en la oxidación de  $\text{CH}_4$  sigue prácticamente el mismo camino independientemente del tratamiento térmico del catalizador. La temperatura del *light off* es de 600 °C en ambas muestras.

En un estudio realizado por X.-y Jiang *et. al* [31] sobre la oxidación de  $\text{CH}_4$  con un catalizador de  $\text{CuO}/\gamma$ -alúmina al 12 % en peso de  $\text{CuO}$ , preparado por impregnación y calcinado a 500 °C, encontraron que la temperatura del *light off* fue de 500 °C. Su mezcla de reacción fue: 3 % de  $\text{CH}_4$ , 8 % de  $\text{O}_2$  y 89 % de  $\text{N}_2$ .



**Figura 3.8.** Conversión de  $\text{CH}_4$  en función de la temperatura de los catalizadores de  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  al 3.6 % mol. Mezcla de reacción:  $27.2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de  $\text{CH}_4/\text{He}$  al 5 % en volumen de  $\text{CH}_4$ ,  $40.8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de  $\text{O}_2/\text{He}$  al 5 % en volumen de  $\text{O}_2$  y balance con  $\text{He}$  para tener un flujo total de  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ). Masa de catalizador: 50 mg

Para nuestras muestras, los catalizadores de CuO soportados en alúmina presentan alta estabilidad en su estructura cristalina con el tratamiento térmico, la actividad de estas muestras en la oxidación de CH<sub>4</sub> es prácticamente la misma, indicando que los cúmulos de CuO con tamaño de cristal pequeño son las especies activas para esta reacción de acuerdo con Park y Ledford [29], mientras que las espinelas superficiales contribuyen poco a la actividad; dichas especies fueron invisibles a la técnica de rayos-X, pero se pusieron en evidencia a partir de los estudios de TPR.

### **3.2. Catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> preparados por el método sol-gel.**

#### **3.2.1. Análisis TGA/DTA**

Las figuras 3.9 y 3.10 ilustran los perfiles típicos TG y DTA obtenidos en las muestras ZS, ZCS-1 y ZCS-3.6, respectivamente (el número al final de la nomenclatura indica el % mol de CuO en las muestras). En estas figuras se puede observar que la transición de xerogeles a óxidos toma lugar en varias etapas. La descomposición térmica de todos los xerogeles empieza a temperatura ambiente con una pérdida endotérmica de solvente y agua, la cual continúa hasta 210 °C [71-73]. Un segundo proceso está presente y se traslapa con la primera pérdida de peso; este proceso es exotérmico (figura 3.10) con una temperatura de 270 °C y se asigna a la combustión de materia orgánica presente en las muestras [71-73].

Finalmente, se puede observar un evento exotérmico que comienza entre 360 y 400 °C y finaliza entre 460 y 500 °C y ocurre con una ligera pérdida de peso (figura 3.9); este proceso se asigna a la des-hidroxilación y cristalización de los sólidos inicialmente amorfos [71-74]. Estos procesos se desplazan a temperatura más alta en la muestra ZCS-3.6, por lo que podemos confirmar que la cristalización de los sólidos amorfos se ve afectada por el contenido de cobre.

La pérdida total de peso en todas las muestras fue de 28 % aproximadamente. Con estos resultados se eligieron las temperaturas a las cuales se calcinaron las muestras (una temperatura antes del proceso de cristalización, 400 °C, y una temperatura después del proceso de cristalización, 700 °C).

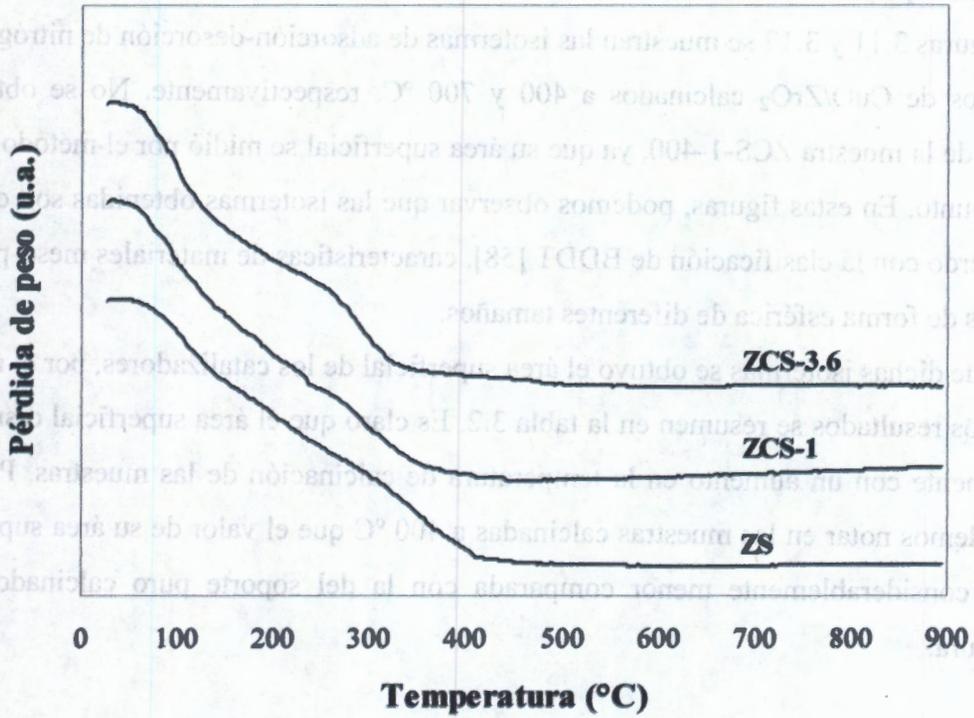


Figura 3.9. Perfiles TG obtenidos para las muestras ZS, ZCS-1 y ZCS-3.6.

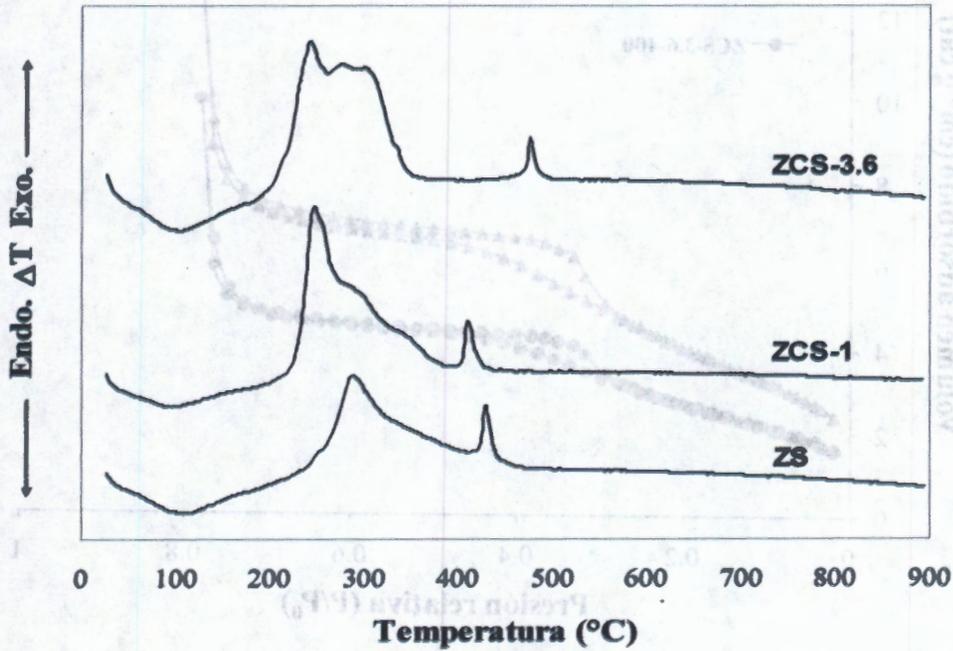


Figura 3.10. Perfiles DTA obtenidos en las muestras ZS, ZCS-1 y ZCS-3.6.

### 3.2.2. Área superficial BET.

En las figuras 3.11 y 3.12 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los sólidos de  $\text{CuO/ZrO}_2$  calcinados a 400 y 700 °C, respectivamente. No se obtuvo la isoterma de la muestra ZCS-1-400, ya que su área superficial se midió por el método BET a un sólo punto. En estas figuras, podemos observar que las isotermas obtenidas son del tipo 4 de acuerdo con la clasificación de BDDT [58], características de materiales meso-porosos con poros de forma esférica de diferentes tamaños.

A partir de dichas isotermas se obtuvo el área superficial de los catalizadores, por el método BET, y los resultados se resumen en la tabla 3.2. Es claro que el área superficial disminuye drásticamente con un aumento en la temperatura de calcinación de las muestras. Por otro lado, podemos notar en las muestras calcinadas a 400 °C que el valor de su área superficial BET es considerablemente menor comparada con la del soporte puro calcinado a esa temperatura.

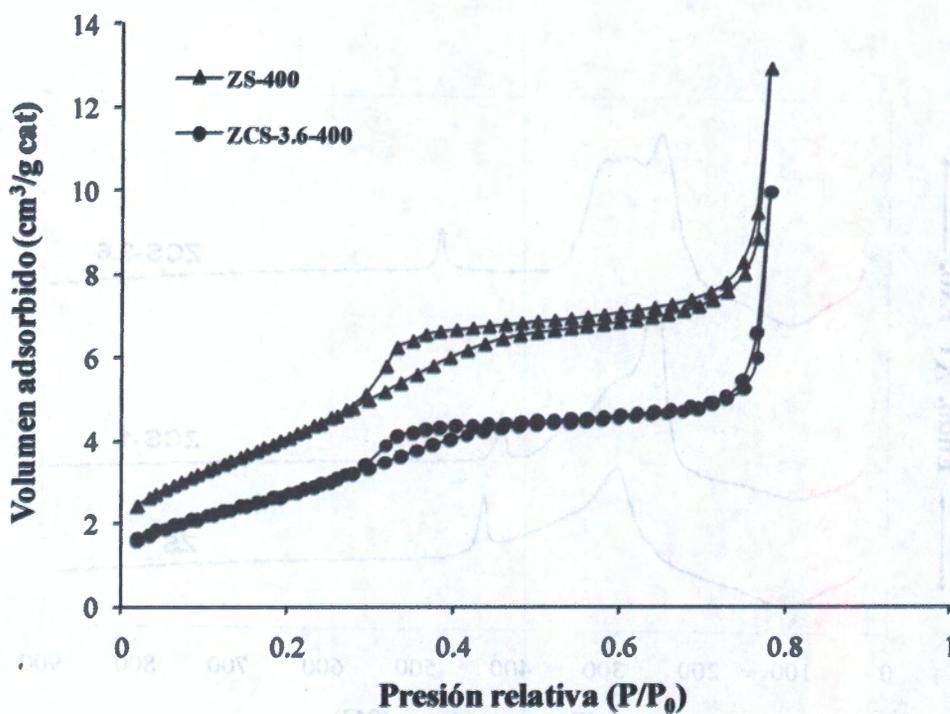


Figura 3.11. Isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  en las muestras calcinadas a 400 °C.

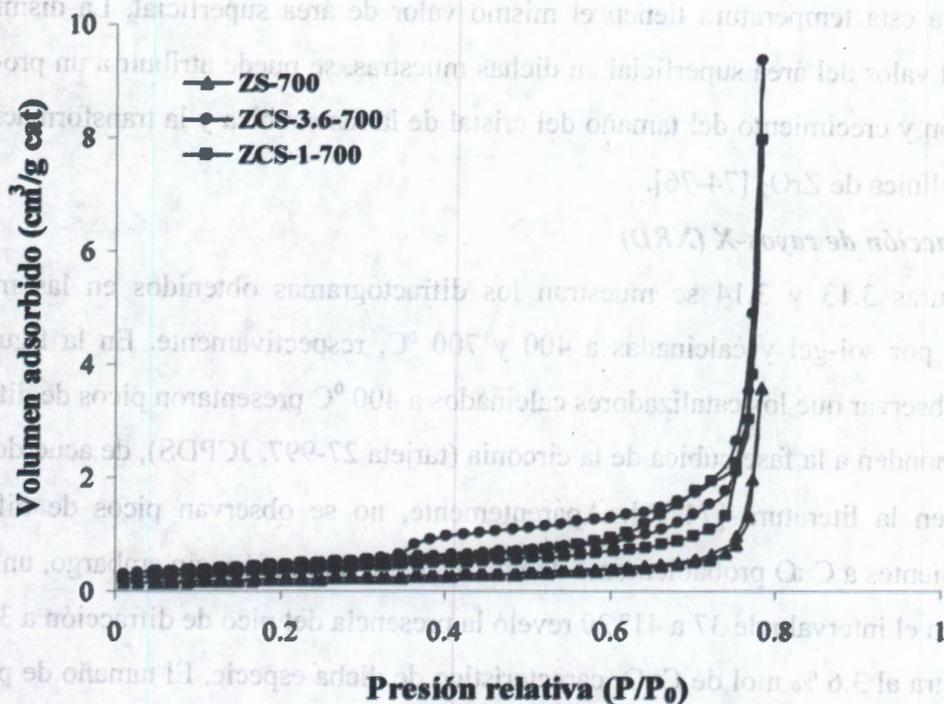


Figura 3.12. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en las muestras calcinadas a 700 °C.

Tabla 3.2. Área superficial BET a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para las muestras soportadas en circonia preparadas por sol-gel.

MUESTRA	CuO (% Mol)	Calcinación (°C)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
ZS-400	0.0	400	175.2
ZCS-1-400	1.0		114.9
ZCS-3.6-400	3.6		146.7
ZS-700	0.0	700	7.5
ZCS-1-700	1.0		8.0
ZCS-3.6-700	3.6		11.1

Esto se puede asociar con la dispersión del cobre y la estabilización de la fase cúbica de la circonia, como veremos más adelante a partir de los resultados de rayos-X y TPR-H<sub>2</sub>. En las muestras calcinadas a 700 °C el área superficial es pequeña y su valor es cercano al límite del experimento, por lo que podemos comentar que prácticamente todas las muestras

calcinadas a esta temperatura tienen el mismo valor de área superficial. La disminución drástica del valor del área superficial en dichas muestras, se puede atribuir a un proceso de sinterización y crecimiento del tamaño del cristal de la fase cubica y la transformación a la fase monoclinica de  $ZrO_2$  [74-76].

### 3.2.3. Difracción de rayos-X (XRD)

En las figuras 3.13 y 3.14 se muestran los difractogramas obtenidos en las muestras preparadas por sol-gel y calcinadas a 400 y 700 °C, respectivamente. En la figura 3.13 podemos observar que los catalizadores calcinados a 400 °C presentaron picos de difracción que corresponden a la fase cúbica de la circonia (tarjeta 27-997, JCPDS), de acuerdo con lo reportado en la literatura [74-76]. Aparentemente, no se observan picos de difracción correspondientes a  $CuO$  probablemente debido a su alta dispersión, sin embargo, un estudio realizado en el intervalo de  $37$  a  $41^\circ 2\theta$  reveló la presencia del pico de difracción a  $38.8^\circ 2\theta$  en la muestra al 3.6 % mol de  $CuO$ , característico de dicha especie. El tamaño de partícula promedio obtenido partir de la ecuación de Scherrer fue de 6.8 nm. La ausencia de picos de difracción correspondientes a  $CuO$  en la muestra al 1% mol de  $CuO$ , puede atribuirse a que la muestra presenta especies de iones  $Cu^{2+}$  o pequeños cristalitas de  $CuO$  altamente dispersos o incorporados a la red de la circonia [73-76]. Por otro lado, en las muestras calcinadas a 700 °C (figura 3.14) además de la fase cúbica, se observa la fase monoclinica [72,74-76], predominando esta última en la muestra al 3.6 % mol de  $CuO$ , lo cual se deduce de la mayor intensidad observada en los picos de difracción a  $28^\circ$  y  $33^\circ 2\theta$  (fase monoclinica), en comparación con el pico de difracción a  $30^\circ 2\theta$  (fase cúbica). Claramente se observa el pico de difracción correspondiente a  $CuO$  a  $38.8^\circ 2\theta$  en la muestra al 3.6 % mol de  $CuO$ . El tamaño de partícula promedio obtenido a partir de la ecuación de Scherrer fue de 21.9 nm. Este resultado se debe a la sinterización del  $CuO$  conduciendo a la formación de  $CuO$  másico con el tratamiento térmico a 700 °C. Por otro lado, aparentemente en la muestra al 1 % mol de  $CuO$ , no se observa el pico de difracción característico de dicha especie, lo cual se puede atribuir a que el catalizador presenta iones de  $Cu^{2+}$  o pequeños cristalitas de  $CuO$  altamente dispersos o incorporados a la red de la circonia [73-76]. La incorporación del cobre a  $ZrO_2$  influye en la transformación de la fase cúbica a monoclinica; esta transición de fase se retarda más cuando el cobre se incorpora a bajo contenido, a la matriz de  $ZrO_2$  durante el proceso de hidrólisis.

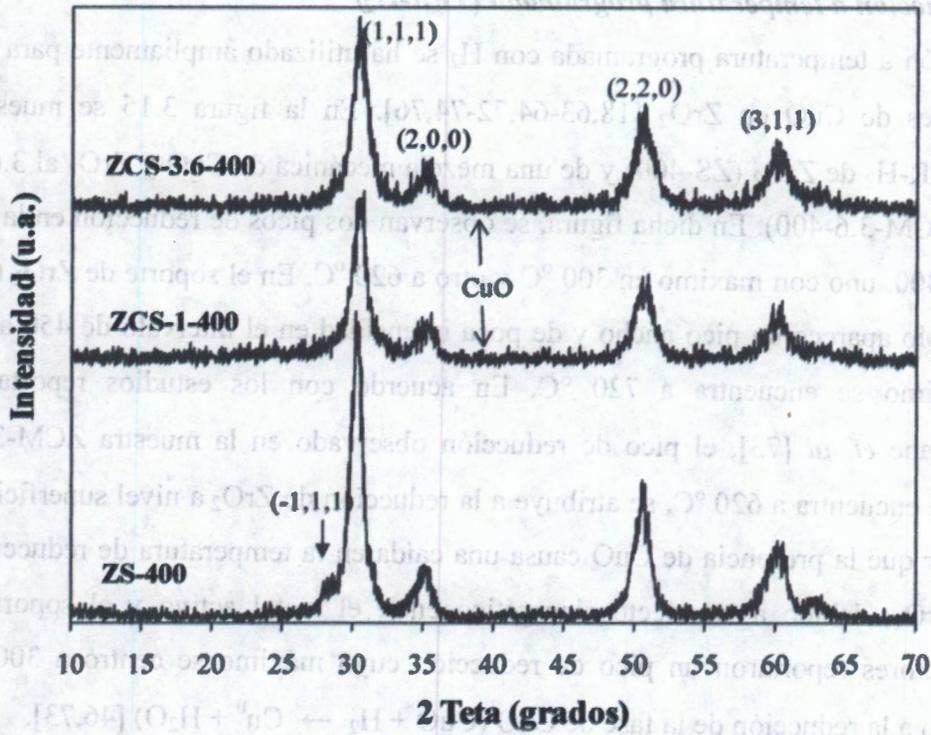


Figura 3.13. Patrones de difracción de rayos X obtenidos en las muestras de CuO/ZrO<sub>2</sub> Sol-Gel calcinadas a 400°C. Cúbica [(1,1,1), (2,0,0), (2,2,0), (3,1,1)], Monoclínica [(-1,1,1)]

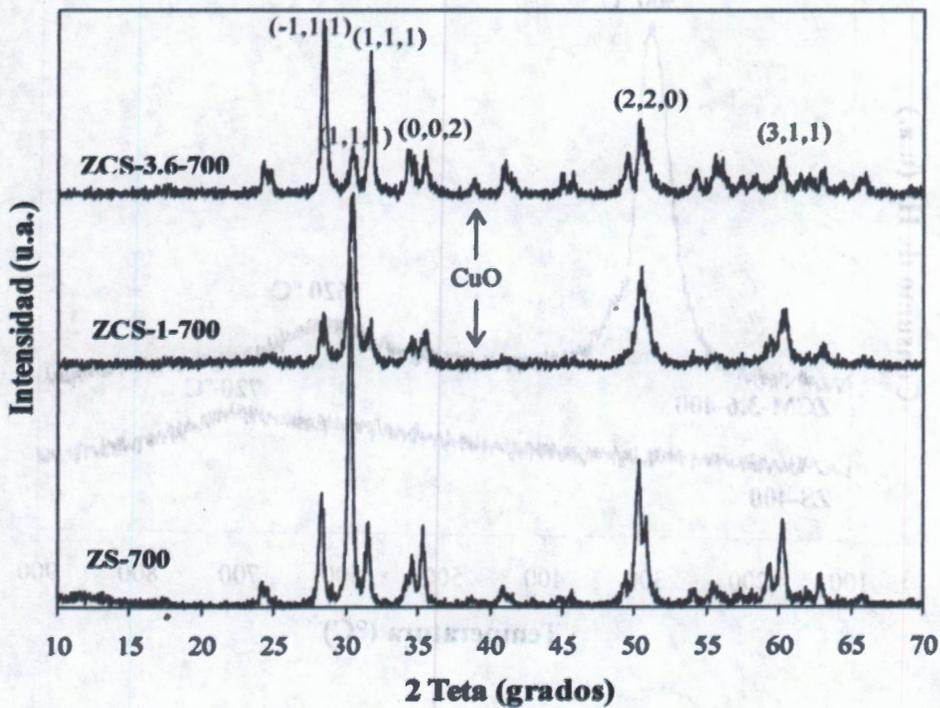


Figura 3.14. Patrones de difracción de rayos X obtenidos en las muestras de CuO/ZrO<sub>2</sub> Sol-Gel calcinadas a 700°C. Monoclínica [(-1,1,1), (1,1,1), (0,0,2)], Cúbica [(1,1,1), (2,2,0), (3,1,1)]

### 3.2.4. Reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>)

La reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> se ha utilizado ampliamente para estudiar catalizadores de CuO en ZrO<sub>2</sub> [18,63-64,72-74,76]. En la figura 3.15 se muestran los perfiles TPR-H<sub>2</sub> de ZrO<sub>2</sub> (ZS-400) y de una mezcla mecánica de CuO y ZrO<sub>2</sub> al 3.6 % mol de CuO (ZCM-3.6-400). En dicha figura, se observan dos picos de reducción en la muestra ZCM-3.6-400, uno con máximo en 300 °C y otro a 620 °C. En el soporte de ZrO<sub>2</sub> (muestra ZS-400) sólo aparece un pico ancho y de poca intensidad en el intervalo de 450 a 800 °C, cuyo máximo se encuentra a 720 °C. En acuerdo con los estudios reportados por Shimokawabe *et. al* [73], el pico de reducción observado en la muestra ZCM-3.6 cuyo máximo se encuentra a 620 °C, se atribuye a la reducción de ZrO<sub>2</sub> a nivel superficial. Cabe hacer notar que la presencia de CuO causa una caída en la temperatura de reducción de la fase de ZrO<sub>2</sub>, debido a un efecto sinérgico entre el metal activo y el soporte. Estos mismos autores reportaron un pico de reducción cuyo máximo se centró a 300 °C que atribuyeron a la reducción de la fase de CuO ( $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$ ) [46,73].

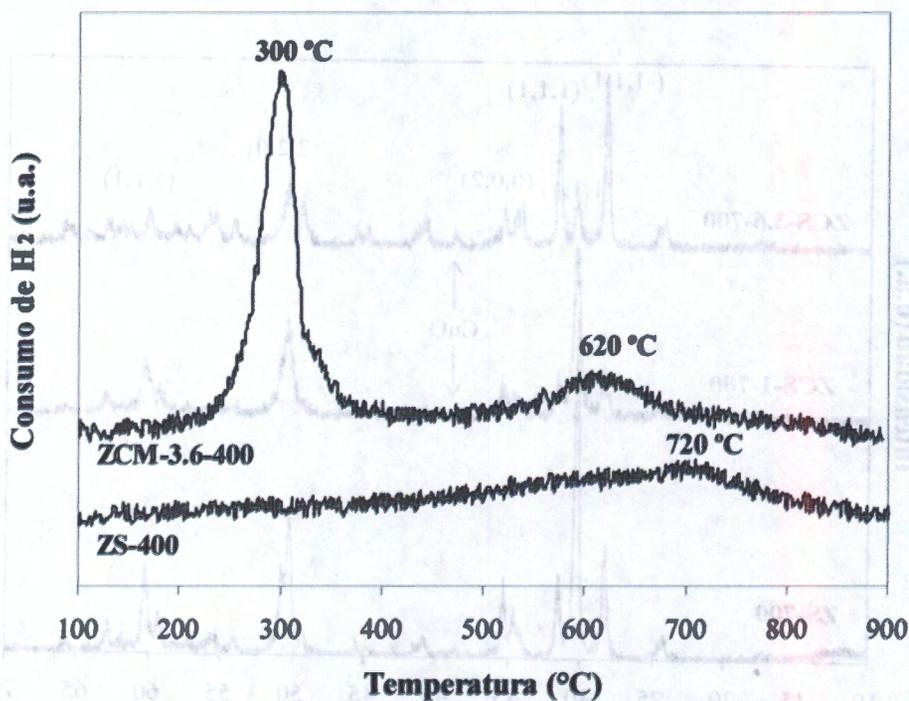
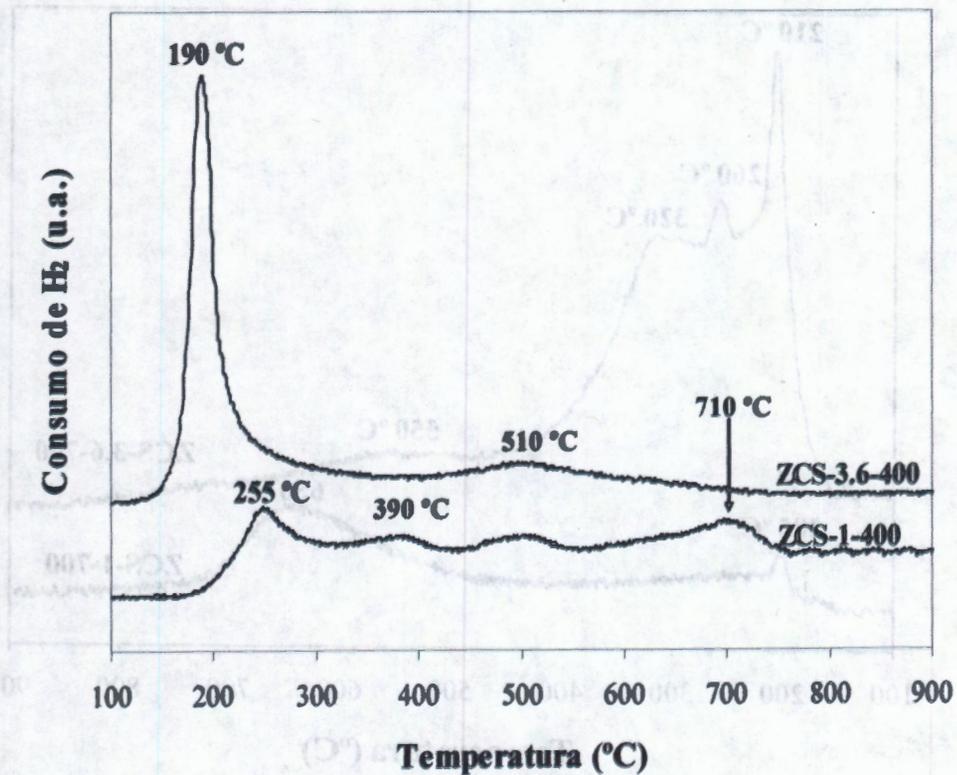


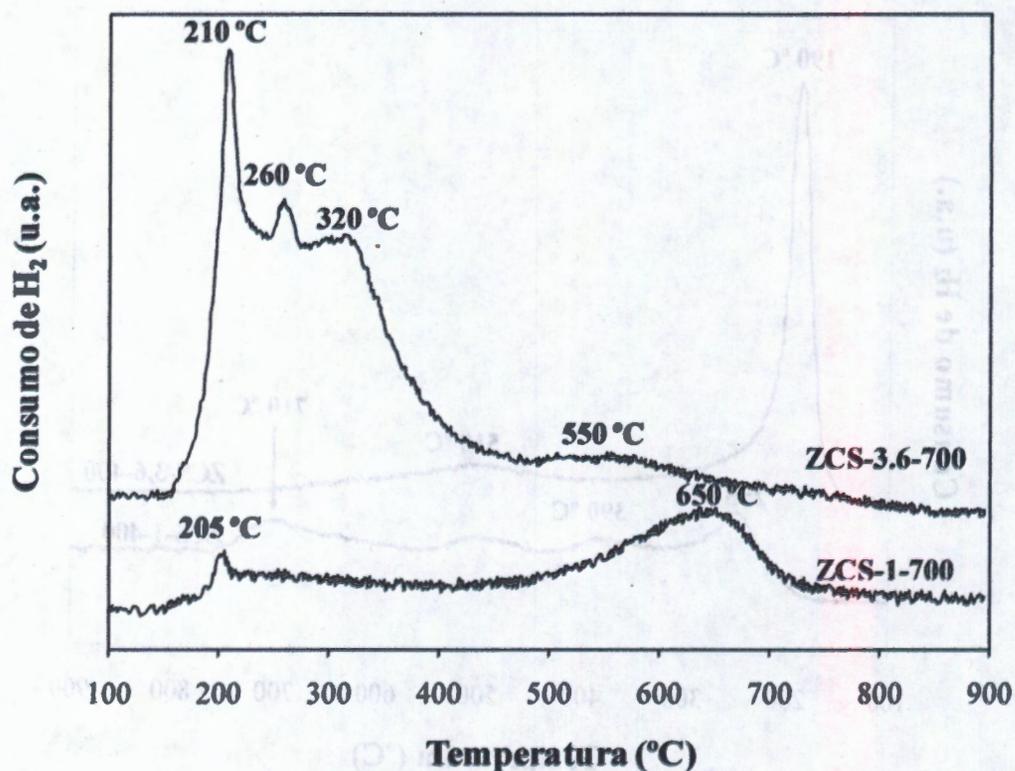
Figura 3.15. Perfiles TPR obtenidos en las muestras ZCM-3.6 y ZS-400. Condiciones experimentales:  $V^*=30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ,  $\beta=5 \text{ }^\circ\text{C/min}$  y  $m=200 \text{ mg}$ .

Por otro lado, algunos autores han reportado que cuando se adiciona cobre a la circonia, aquel puede quedar en un estado altamente disperso o incorporado a la red de  $ZrO_2$ , dependiendo de la concentración de  $CuO$ , el método de preparación y los pre-tratamientos [54,72-73,76]. El óxido de cobre en un estado altamente disperso se reducirá más fácilmente que el cobre incorporado a la red, por lo tanto dará lugar a un pico de reducción a baja temperatura. También se ha reportado que el óxido de cobre puede formar aglomerados de  $CuO$  parecidos al másico, pero con tamaño de cristal más pequeño, por lo tanto requerirán menor temperatura para su reducción que el  $CuO$  másico [54,73]. Finalmente, cuando el cobre se incorpora a la red del soporte es menos accesible a la acción del agente reductor y es más difícil de reducir, lo cual sólo se logra a temperatura por arriba de la requerida para la reducción de  $CuO$  másico [54,72-73,76]. En las muestras de  $CuO/ZrO_2$  calcinadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  aparecen diferentes picos de reducción, como se puede observar en la figura 3.16.



**Figura 3.16.** Perfiles TPR obtenidos en las muestras calcinadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Condiciones experimentales:  $V^*=30\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ ,  $\beta=5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y  $m=200\text{ mg}$  para la muestra al 3.6 % mol de  $CuO$  y  $V^*=20\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ ,  $\beta=5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y  $m=400\text{ mg}$  para la muestra al 1 % mol de  $CuO$ .

El catalizador ZCS-3.6-400 muestra un pico intenso a 190 °C debido a la reducción de CuO disperso, y un pico a 510 °C debido a la reducción del soporte. El perfil TPR de la muestra ZCS-1-400 presenta dos señales débiles y anchas a 255 y 390 °C. Estas señales se asignan a la reducción de cristales de CuO parecidos al máscico y a iones de cobre incorporados a la red del soporte, respectivamente [38]. Esta asignación es consistente con los resultados obtenidos por XRD, en donde aparentemente no se observaron picos de difracción correspondientes a especies de cobre. El pico de reducción a 710 °C en la muestra ZCS-1-400 es característico de la reducción del soporte a nivel superficial [73]. Los perfiles TPR para las muestras calcinadas a 700 °C se representan en la figura 3.17. En la figura podemos observar que el incremento en el contenido de cobre conduce a un perfil TPR con tres picos de reducción de especies de cobre; este perfil TPR es típico de CuO con diferentes tamaños de cristal [73].



**Figura 3.17.** Perfiles TPR obtenidos en las muestras de CuO/ZrO<sub>2</sub> Sol-Gel calcinadas a 700 °C. Condiciones experimentales:  $V^*=30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ,  $\beta=5 \text{ °C/min}$  y  $m=200 \text{ mg}$  para la muestra al 3.6 % mol de CuO y  $V^*=20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ,  $\beta=5 \text{ °C/min}$  y  $m=400 \text{ mg}$  para la muestra al 1 % mol de CuO.

De lo mencionado anteriormente, el pico a 210 °C en la muestra ZCS-3.6-700 es debido a la reducción de CuO altamente disperso, el pico a 260 °C se asigna a la reducción de CuO másico con tamaño de cristal pequeño, mientras que el pico a 320 °C resulta de la reducción de iones de cobre incorporados en la red del soporte.

Comparando con la misma muestra calcinada a 400 °C, se puede observar que el tratamiento térmico a 700 °C tiene un efecto muy importante sobre el ambiente de las especies de cobre, provocando que el óxido de cobre altamente disperso se transforme en CuO másico pero con tamaño de cristal pequeño, de acuerdo con los resultados en la difracción de rayos-X (XRD).

Por otro lado, el catalizador ZCS-1-700 presentó una señal muy ancha, la cual alcanza su máximo de reducción a 205 °C y continua hasta traslaparse con la señal debida a la reducción del soporte cuyo máximo de reducción se encuentra a 620 °C. Esta señal ancha indica que en este catalizador están presentes ambas especies de cobre: altamente dispersas e iones de cobre incorporados en la red de ZrO<sub>2</sub> [38,73].

Comparando los resultados obtenidos en las muestras tratadas a 400 °C con los de las muestras tratadas a 700 °C, se puede observar en estas últimas la presencia de partículas más grandes de CuO, lo cual es una consecuencia de la disminución del área superficial del soporte [54,72-73,76]; se obtuvo más evidencia de la existencia de dichas partículas en éstas muestras a partir de los espectros de UV-Vis-RD mostrados a continuación.

### **3.2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis-RD)**

El efecto del tratamiento térmico y contenido de cobre en los catalizadores soportados, se estudió por UV-Vis-RD. En la figura 3.18 se reportan los espectros obtenidos para los catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> calcinados a 400 °C. Para la circonia pura (ZS-400), el espectro presenta una banda a ~ 220 nm debido a la transferencia de carga de Zr<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>. Los espectros de los catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> presentan un hombro muy pronunciado a aproximadamente 260 nm y una banda muy ancha de menor intensidad de 600 a 850 nm (el corte a 850 nm se debe al intervalo limitado del espectrofotómetro utilizado), la intensidad de éstas bandas aumenta con el contenido de cobre.

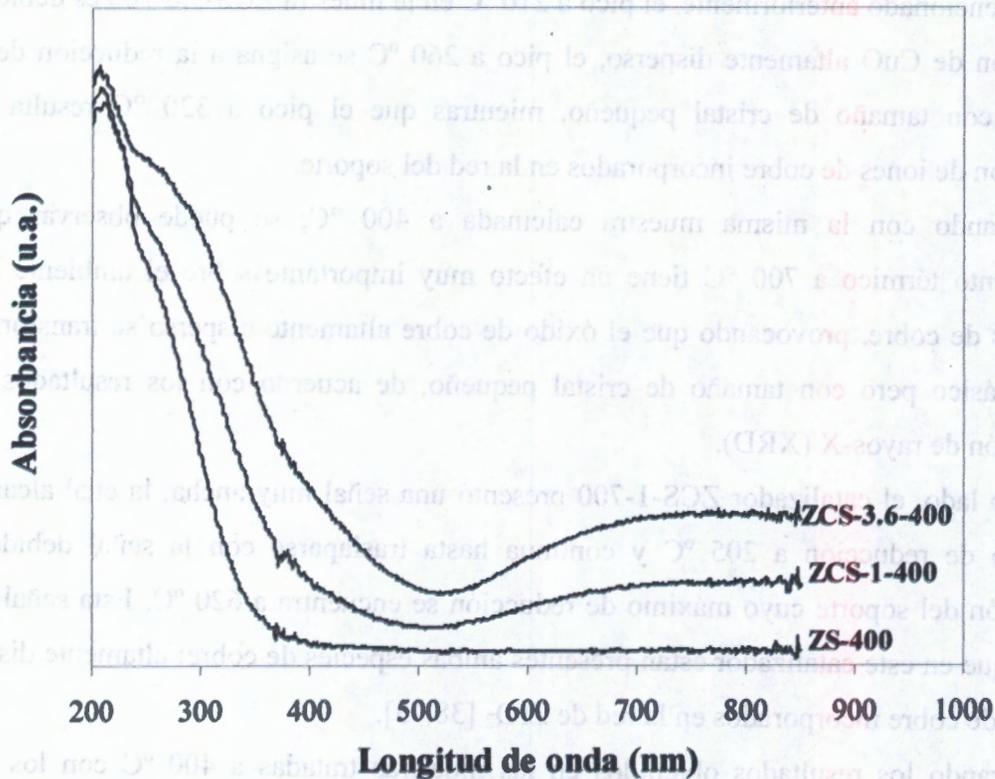


Figura 3.18. Espectros UV-Vis de los catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> calcinados a 400 °C

El hombro a 260 nm se atribuye a la transferencia de carga de Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> [73,76-77] y la banda ancha de 600 a 850 nm a transiciones d-d de iones de Cu<sup>2+</sup> localizados en un ambiente octaédrico [73,76-77]. Delahay *et al.* [77] reportaron una banda en el intervalo de 600 a 900 nm para los catalizadores de cobre soportado en circonia sulfatada y la atribuyeron a transiciones d-d de iones de Cu<sup>2+</sup> altamente dispersos situados en un ambiente octaédrico.

En detalle, se pueden observar otras características del espectro. Comparando el espectro de ZCS-1-400 con el del catalizador ZCS-3.6-400, este último muestra que la banda debida a la transferencia de carga de Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> es más ancha, mientras que la banda de absorción de 600 a 850 nm aumenta en intensidad, lo cual indica la formación de cúmulos de cobre distinguibles de CuO másico. Morterra *et al.* [76] encontraron una banda asimétrica y ancha centrada a ~ 650 nm en muestras de Cu-ZrO<sub>2</sub>, que asignaron a la formación de partículas pequeñas de CuO (parecidas al CuO másico) altamente dispersas. Otros autores [54]

mencionan que la banda a 610-650 nm debida a iones de  $\text{Cu}^{2+}$  en simetría piramidal cuadrada (un caso especial de la simetría octaédrica distorsionada por efecto Jahn-Teller) formando partículas de CuO parecidas al másico, se traslapa con la banda centrada a 750-850 nm debida a transiciones d-d de los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  en un ambiente octaédrico. De lo mencionado anteriormente, y a partir de los resultados obtenidos en los estudios de TPR y UV-Vis-RD, podemos concluir que la banda ancha en el intervalo de 600 a 850 nm, se debe a transiciones d-d de iones  $\text{Cu}^{2+}$ , altamente dispersos en un ambiente octaédrico, probablemente esta banda se traslapa con una banda a ~620 nm debida a iones de  $\text{Cu}^{2+}$  en simetría octaédrica distorsionada por efecto Jahn Teller, formando partículas de CuO parecidas al másico, de acuerdo con Morterra *et al.* [76]. Estas especies se pusieron en evidencia a partir de la difracción de rayos-X en la muestra ZCS-3.6-400 y presentan una temperatura de reducción menor a la requerida para la reducción de CuO másico. Por otro lado, el tratamiento térmico a 700 °C (figura 3.19) conduce a modificaciones significativas en la intensidad y forma de las bandas de absorción observadas en los catalizadores calcinados a 400 °C (figura 3.18).

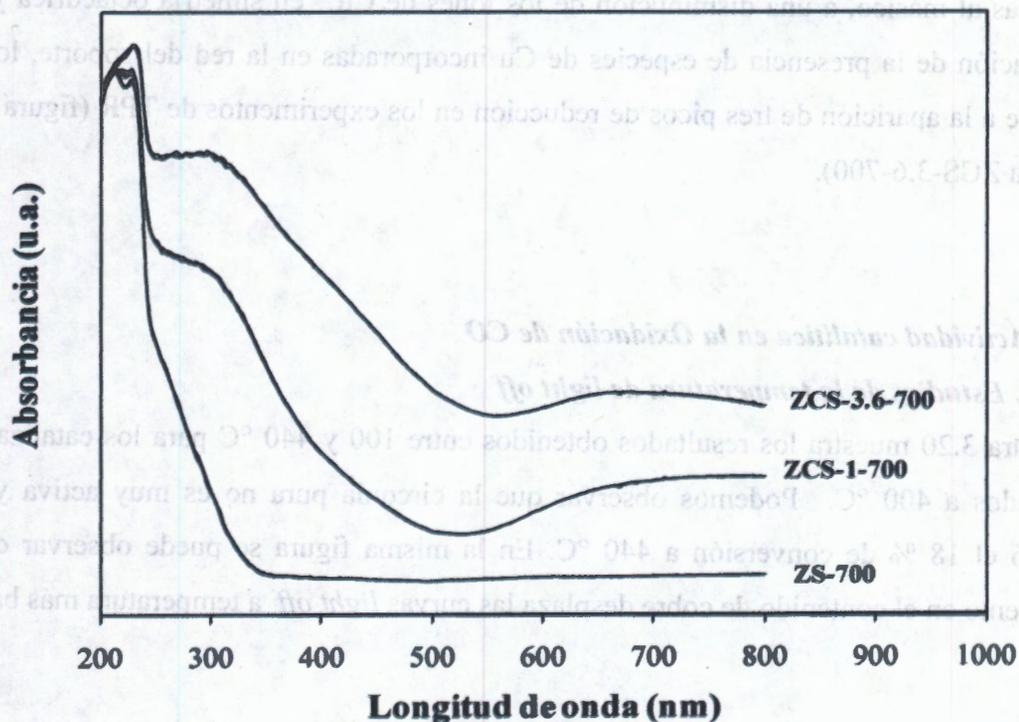


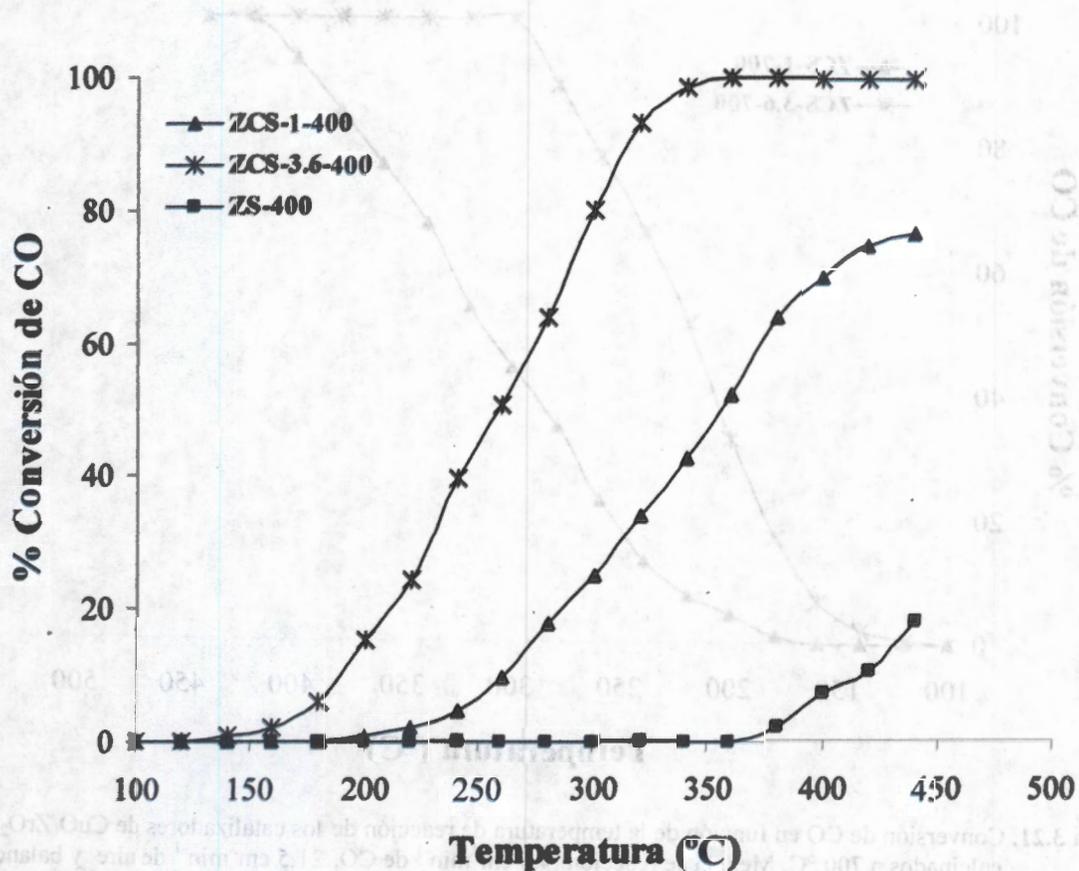
Figura 3.19. Espectros UV-Vis de los catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> calcinados a 700 °C

En la figura 3.19, se observa un aumento en la intensidad de las bandas con el incremento del contenido de cobre. La banda que aparece a 290 nm, puede atribuirse a la transferencia de carga de  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ . En estas muestras aparece un hombro a  $\sim 420$  nm, y en el caso de la muestra al 3.6% mol de CuO, aparece una banda bien definida a 640 nm con una pendiente que se prolonga hasta los 800 nm. De acuerdo con la literatura [67,76], la banda a 640 nm puede asignarse a especies de  $\text{Cu}^{2+}$  con simetría octaédrica distorsionada formando partículas de CuO parecidas al másico altamente dispersas, producto del efecto de tipo Jahn Teller, las cuales se pusieron en evidencia a partir de los resultados de rayos-X en la muestra ZCS-3.6-700. Por otro lado, al igual que en las muestras calcinadas a 400 °C, probablemente esta banda se traslapa con la banda debida especies de  $\text{Cu}^{2+}$  en un ambiente octaédrico que debería aparecer a 800-850 nm, sin embargo, debido a las limitaciones del equipo utilizado, no podemos dar la posición y forma exacta de esta banda. El hombro que aparece a  $\sim 420$  nm, puede deberse a especies de Cu incorporadas en la red del soporte. El hecho de que aparezca un hombro a 420 nm y se defina la banda a 640 nm, nos indica que el tratamiento térmico a temperatura elevada conduce a un incremento de las especies de Cu en un ambiente octaédrico distorsionado formando partículas pequeñas de CuO parecidas al másico, a una disminución de los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  en simetría octaédrica y a la observación de la presencia de especies de Cu incorporadas en la red del soporte, lo cual conduce a la aparición de tres picos de reducción en los experimentos de TPR (figura 3.17, muestra ZCS-3.6-700).

### 3.2.6. Actividad catalítica en la Oxidación de CO

#### 3.2.6.1. Estudios de la temperatura de light off

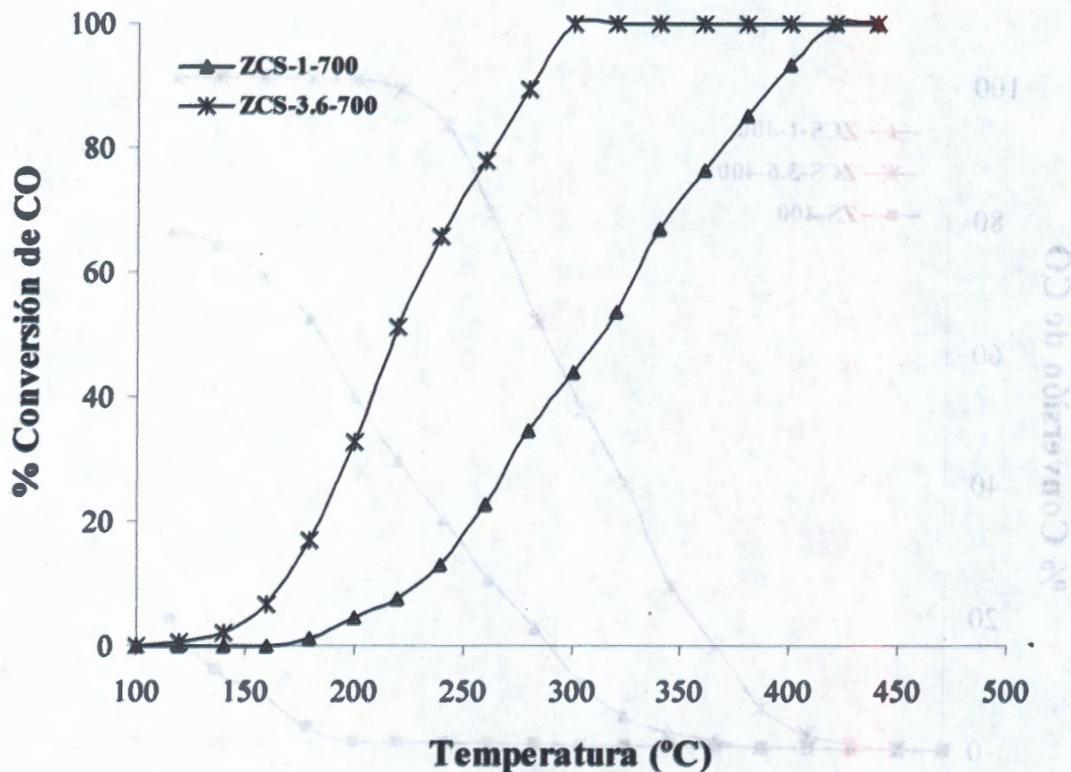
La figura 3.20 muestra los resultados obtenidos entre 100 y 440 °C para los catalizadores calcinados a 400 °C. Podemos observar que la circonia pura no es muy activa y sólo alcanzó el 18 % de conversión a 440 °C. En la misma figura se puede observar que el incremento en el contenido de cobre desplaza las curvas *light off* a temperatura más baja.



**Figura 3.20.** Conversión de CO en función de la temperatura de reacción de los catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> calcinados a 400 °C. Mezcla de reacción: 4.5 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de CO, 21.5 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de aire y balance con He para tener un flujo total de 100 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>. Masa de catalizador: 50 mg.

El intervalo de temperatura entre una conversión de CO apreciable (9 a 15 %) y la conversión completa (98 a 100 %) para la muestra ZCS-3.6-400 es de 140 °C, mientras que la muestra ZCS-1-400 sólo alcanza el 77 % de conversión a los 440 °C de reacción.

En la figura 3.21 se representa la actividad catalítica para las muestras de CuO/ZrO<sub>2</sub> calcinadas a 700 °C. El tratamiento térmico elevado provoca un desplazamiento de las curvas *light off* a temperatura más baja (disminución de la temperatura de *light off* de 40 °C) en relación a las muestras calcinadas a 400 °C.



**Figura 3.21.** Conversión de CO en función de la temperatura de reacción de los catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> calcinados a 700 °C. Mezcla de reacción: 4.5 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de CO, 21.5 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de aire y balance con He para tener un flujo total de 100 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>. Masa de catalizador: 50 mg.

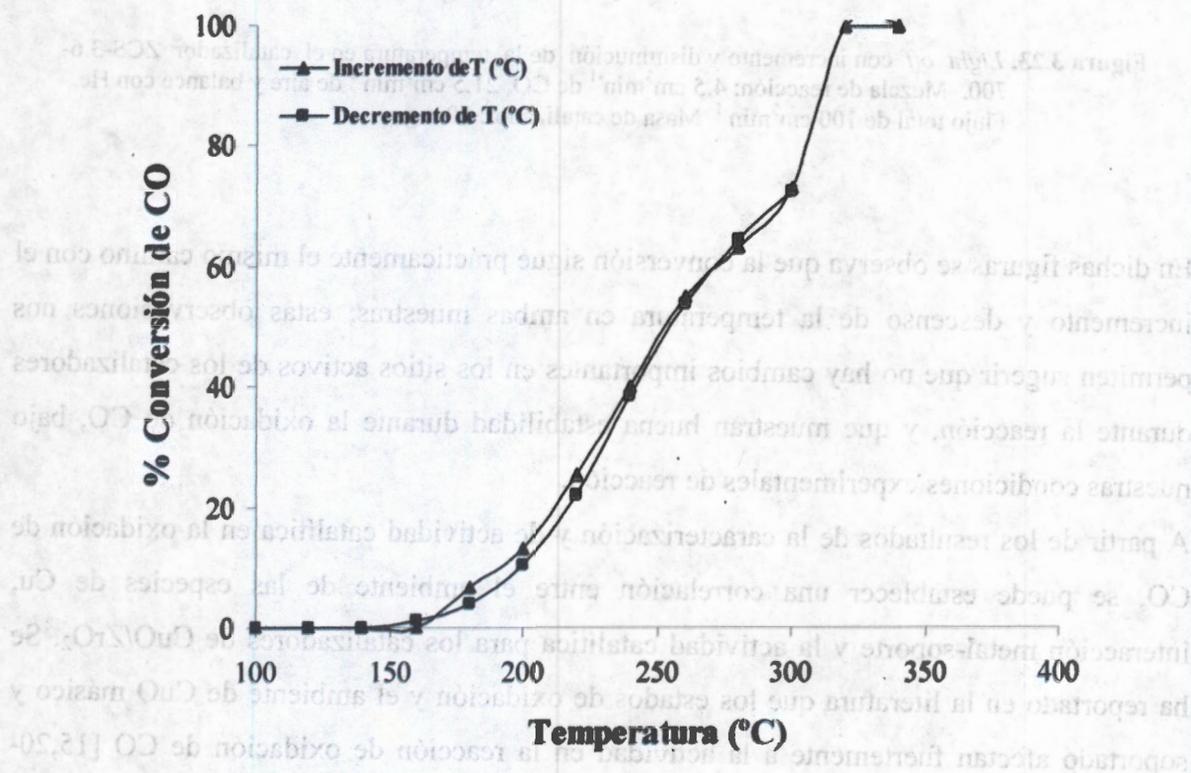
En general, el tratamiento térmico a temperatura elevada provoca un incremento en la actividad catalítica de las muestras estudiadas. De acuerdo con Zhou *et al.* [30], ésta observación está más relacionada con las especies de óxido de cobre altamente dispersas y a los agregados de CuO con tamaño de partícula pequeño que con el área superficial, ya que las muestras calcinadas a 700 °C presentaron áreas pequeñas y buena actividad, incluso mayor que las calcinadas a 400 °C (tabla 3.2).

Comparando con las muestras de CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, podemos observar que la temperatura del *light off* para la muestra ZCS-3.6-400 es 90 °C menor que en la muestra ACI-3.6-400, mientras que en la muestra ZCS-3.6-700 es 150 °C menor que en la muestra ACI-3.6-700. De estas observaciones, podemos mencionar que por el método sol-gel se obtiene un catalizador con mejor actividad catalítica en la oxidación de CO, que el sistema de CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 3.2:** Temperaturas del *light off* ( $T_{50\%}$ ) obtenidas de la actividad de los catalizadores en la oxidación de CO.

MUESTRA	$T_{50}$ (°C)	MUESTRA	$T_{50}$ (°C)
ZS-400	>>450	ZCS-1-700	315
ZCS-1-400	355	ZCS-3.6-700	215
ZCS-3.6-400	260		

Para verificar la estabilidad de los catalizadores se realizaron pruebas con incremento y decremento de la temperatura sobre la muestra con 3.6 % mol de cobre calcinada a 400 y 700 °C, respectivamente. En las figuras 3.22 y 3.23 se representan los resultados obtenidos.



**Figura 3.22.** *Light off* con incremento y disminución de la temperatura en el catalizador ZCS-3.6-400. Mezcla de reacción:  $4.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de CO,  $21.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de aire y balance con He. Flujo total de  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Masa de catalizador: 50 mg.

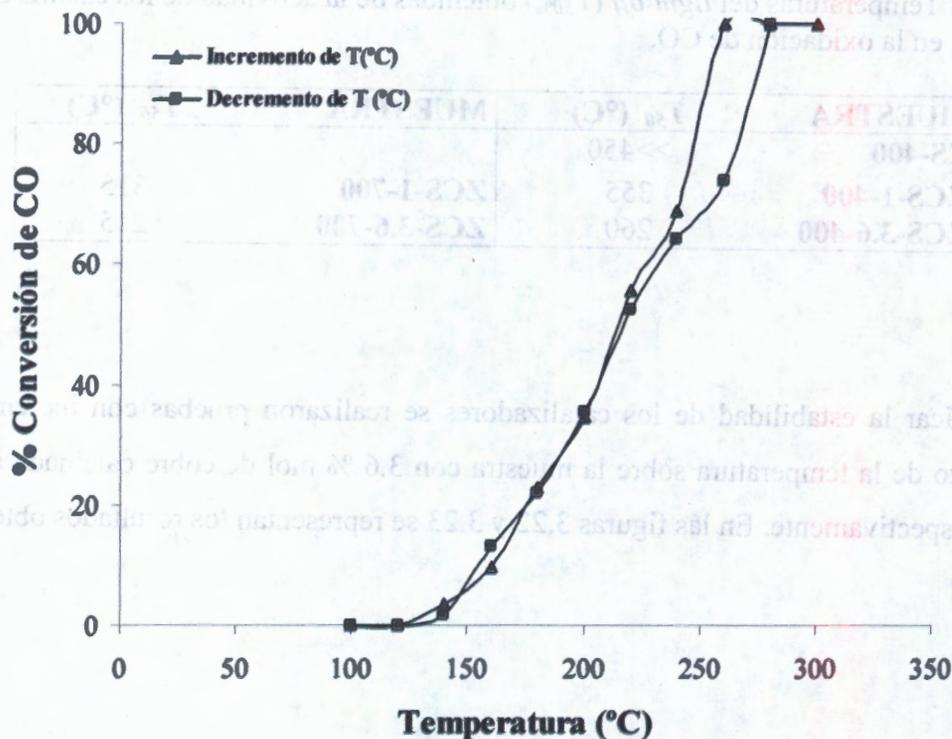


Figura 3.23. *Light off* con incremento y disminución de la temperatura en el catalizador ZCS-3.6-700. Mezcla de reacción:  $4,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de CO,  $21,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de aire y balance con He. Flujo total de  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Masa de catalizador: 50 mg.

En dichas figuras se observa que la conversión sigue prácticamente el mismo camino con el incremento y descenso de la temperatura en ambas muestras; estas observaciones nos permiten sugerir que no hay cambios importantes en los sitios activos de los catalizadores durante la reacción, y que muestran buena estabilidad durante la oxidación de CO, bajo nuestras condiciones experimentales de reacción.

A partir de los resultados de la caracterización y de actividad catalítica en la oxidación de CO, se puede establecer una correlación entre el ambiente de las especies de Cu, interacción metal-soporte y la actividad catalítica para los catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub>. Se ha reportado en la literatura que los estados de oxidación y el ambiente de CuO másico y soportado afectan fuertemente a la actividad en la reacción de oxidación de CO [15,20-21,34,46-47]. La interacción electrónica entre cobre y ZrO<sub>2</sub> mejora las características redox del catalizador, conduciendo a un aumento en la actividad catalítica. En nuestras muestras, los resultados de TPR y UV-Vis-RD mostraron que la calcinación a temperatura elevada y

el incremento en el contenido de cobre, conducen a cambios en el ambiente de las especies de Cu. El aumento de las especies de  $\text{Cu}^{2+}$  en un ambiente octaédrico distorsionado está asociado con partículas pequeñas de CuO, que se reducen a temperaturas menores a la temperatura de reducción de CuO másico. Las muestras calcinadas a 700 °C fueron las más activas en la oxidación de CO, por lo que podemos concluir que las especies de cobre en forma de pequeñas partículas de óxido presentan los sitios activos más adecuados para la oxidación de CO. Por otro lado, se ha reportado en la literatura que la adición de Cu y otros metales divalentes y trivalentes a la circonia genera vacancias de oxígeno debido a que el metal ocupa las posiciones de  $\text{Zr}^{4+}$  de la red del soporte [18,26,54,74,78], y estas vacancias aumentan en concentración con el tratamiento térmico elevado. Estos sitios se han correlacionado con un incremento en la actividad catalítica en reacciones de oxidación. Entonces, la mayor actividad observada en las muestras calcinadas a 700 °C también debe estar relacionada con la existencia de vacancias de oxígeno en nuestros catalizadores, aunque no tenemos ninguna evidencia experimental en nuestras muestras de dichas vacancias.

### **3.2.6.2. Ciclos redox: en las muestras de CuO/ZrO<sub>2</sub> sol-gel.**

Para obtener información del posible estado de oxidación del Cu responsable de la actividad, los catalizadores se activaron en atmósfera inerte (He), oxidante (aire) y reductora (H<sub>2</sub>) antes de la reacción. En las figuras 3.24 y 3.25 se muestran los resultados obtenidos en los ciclos redox para la muestra al 3.6 % de CuO calcinada a 400 y 700 °C, respectivamente. Las muestras al 1% mol de CuO no se estudiaron en estos experimentos. En general, las muestras son más activas después de un tratamiento de reducción, o después de un segundo tratamiento de oxidación. Cuando las muestras son tratadas en atmósfera reductora, se observa un periodo de inducción en los primeros minutos de reacción, dicho periodo de inducción es más notorio en la muestra calcinada a 700 °C. Huang *et al.* [9-10] encontraron que el tratamiento en atmósfera oxidante a temperatura alta (800 °C) de catalizadores de CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduce a una superficie de cobre re-dispersada, pero la actividad en la oxidación de CO disminuye dramáticamente, mientras que el tratamiento en atmósfera reductora a 800 °C, produce una superficie de cobre sinterizada pero induce una interacción fuerte metal-soporte, la cual causa un aumento grande en la actividad. Con esto demuestran que la oxidación de CO es una reacción sensible a la estructura de catalizadores

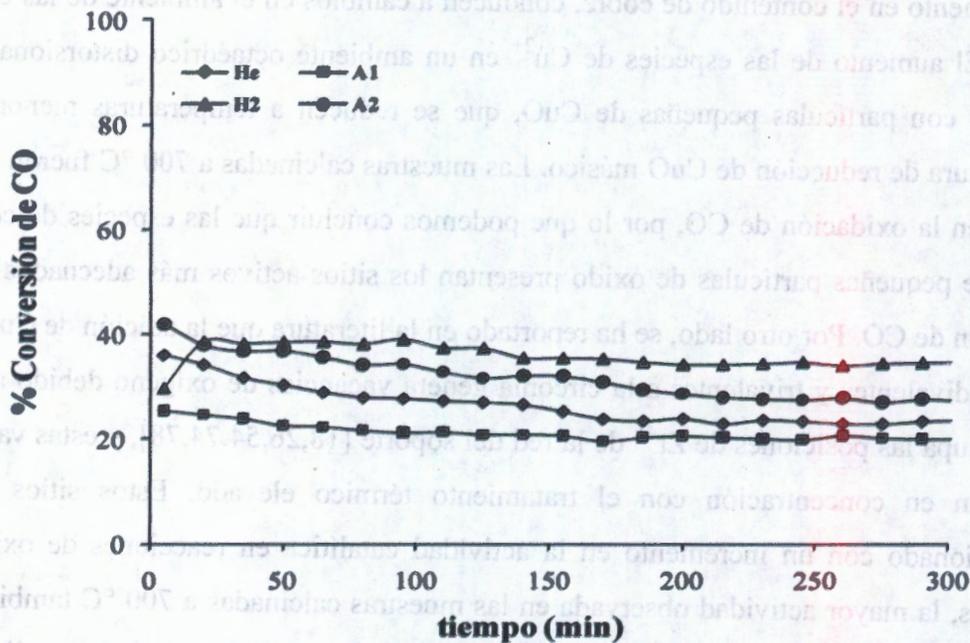


Figura 3.24. Ciclo redox en la muestra ZCS-3.6-400. Masa de catalizador 50 mg, temperatura de reacción 200 °C, He: tratamiento en helio, A<sub>1</sub>: tratamiento en aire por primera vez, H<sub>2</sub>: tratamiento en hidrógeno, A<sub>2</sub>: tratamiento en aire por segunda vez.

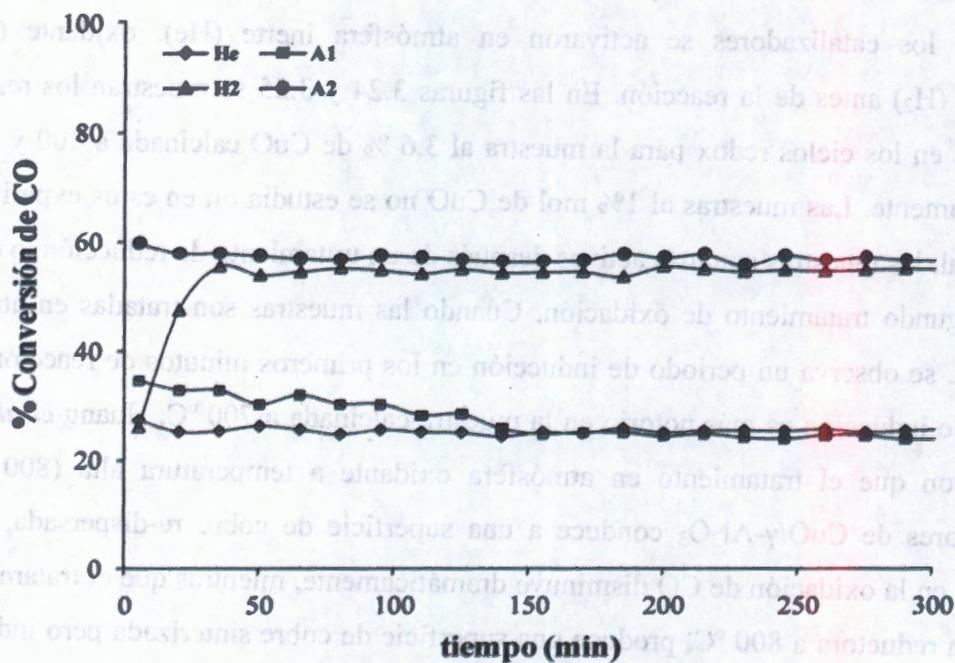


Figura 3.25. Ciclo redox en la muestra ZCS-3.6-700. Masa de catalizador 50 mg, temperatura de reacción 200 °C, He: tratamiento en helio, A<sub>1</sub>: tratamiento en aire por primera vez, H<sub>2</sub>: tratamiento en hidrógeno, A<sub>2</sub>: tratamiento en aire por segunda vez.

de Cu. En otro trabajo, Hierl *et al.* [80] encontraron que la reducción con H<sub>2</sub> de catalizadores de CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 680 °C conduce a partículas metálicas soportadas de alta dispersión.

De lo mencionado en la literatura, podemos mencionar que el tratamiento de reducción en nuestras muestras, conduce a partículas de Cu re-dispersadas, lo cual se ve reflejado en un aumento en la actividad catalítica en la oxidación de CO. Por otro lado, con el tratamiento reductivo partimos de una superficie de Cu totalmente reducida (Cu<sup>0</sup>), sin embargo, el periodo inductivo observado puede estar relacionado con un cambio de estado de oxidación, indicando que Cu<sup>0</sup> no es el único estado de oxidación del Cu activo y que un sistema redox *Cu reducido/Cu oxidado* es el responsable de la actividad en nuestras muestras, aunque el periodo de inducción observado, también puede estar relacionado sólo con la formación de más especies activas (re-dispersión) de acuerdo con Laine *et al.* [12].

En la tabla 3.3 se resumen los resultados de la conversión máxima de CO (C<sub>i</sub>) y la conversión final (C<sub>f</sub>) para las muestras estudiadas en estos experimentos. De la tabla se puede observar el siguiente orden de actividad en el ciclo redox: He  $\cong$  A<sub>1</sub> < H<sub>2</sub>  $\cong$  A<sub>2</sub>, lo cual, como se mencionó anteriormente, puede estar relacionado con la formación de más sitios activos para la oxidación de CO, después del tratamiento reductivo.

**Tabla 3.3.** % de conversión de CO máximo (C<sub>i</sub>) y a los 305 min de reacción (C<sub>f</sub>) en los ciclos redox.

Tratamiento Catalizador	He		A <sub>1</sub>		H <sub>2</sub>		A <sub>2</sub>	
	C <sub>i</sub>	C <sub>f</sub>						
ZCS-3.6-400	36	23	25	20	38	36	42	28
ZCS-3.6-700	25	25	34	24	55	54	59	56

Con los datos de la tabla 3.3 y a partir de la siguiente relación, se obtuvieron los porcentajes de desactivación (% D) reportados en la tabla 3.4.

$$\%D = 100 - \left( \frac{C_f}{C_i} \times 100 \right)$$

**Tabla 3.4.** Porcentajes de desactivación para las muestras estudiadas en los ciclos redox.

Tratamiento Catalizador	He %D	A <sub>1</sub> %D	H <sub>2</sub> %D	A <sub>2</sub> %D
ZCS-3.6-400	36	20	5	33
ZCS-3.6-700	0	29	2	5

Podemos observar que el tratamiento reductor conduce a una mayor estabilidad de las muestras, el % *D* fue de 5 y 2 % en ZCS-3.6-400 y ZCS-3.6-700, respectivamente. De aquí podemos concluir que las partículas de Cu son más estables bajo nuestras condiciones de reacción, después del tratamiento en atmósfera reductora.

### 3.2.6.3. Estabilidad de las muestras en la oxidación de CO a T cte.

Las figuras 3.26 y 3.27 muestran la actividad de los catalizadores en función del tiempo de reacción a temperatura constante. Observamos que las muestras con 3.6 % mol de CuO sufren un decaimiento en su actividad en los primeros minutos de reacción, este decaimiento es muy pequeño en la muestra calcinada a 700 °C (Fig. 3.27), lo cual es indicativo de que el catalizador calcinado a 400 °C tarda más tiempo en alcanzar una actividad estable que el calcinado a 700 °C, sin embargo, en las últimas horas de reacción ambas muestras (con 3.6 % de CuO) presentan prácticamente la misma actividad. Se ha mencionado en la literatura [9-10,18,63-64] que el tratamiento térmico a temperatura alta (>500 °C) de catalizadores de Cu soportado en sólidos semiconductores conduce a una interacción fuerte metal-soporte, lo cual es benéfico para la actividad en la oxidación de CO. Por lo que podemos mencionar que los sitios activos en nuestras muestras calcinadas a 700 °C, son más estables debido al efecto de interacción fuerte metal-soporte inducido por el tratamiento térmico a temperatura alta.

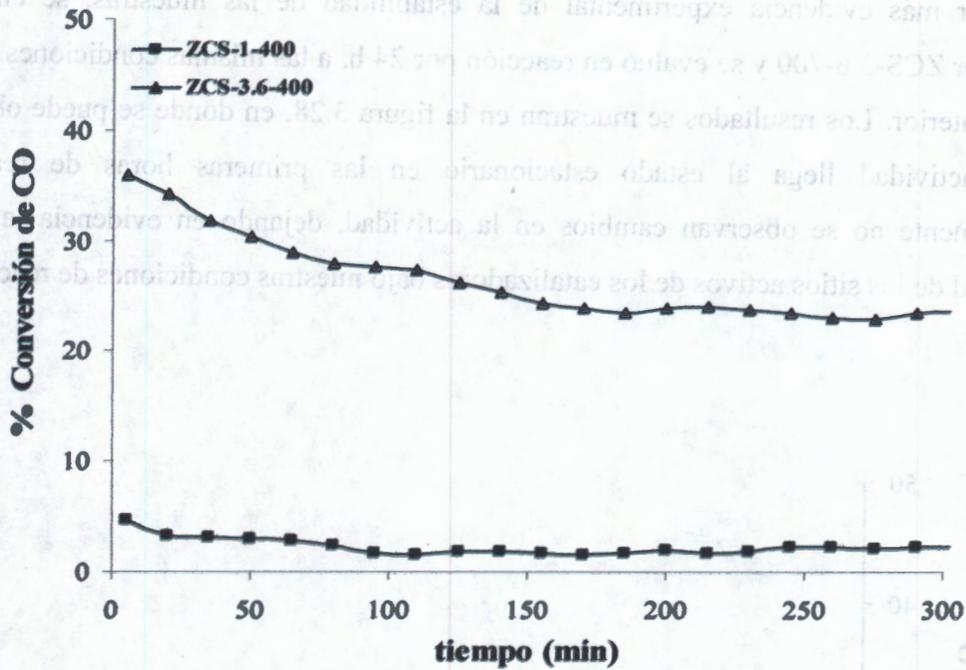


Figura 3.26. Catalizadores calcinados a 400 °C. Masa de catalizador 50 mg, temperatura de reacción 200 °C, reactivación en flujo de He a 400 °C por una hora.

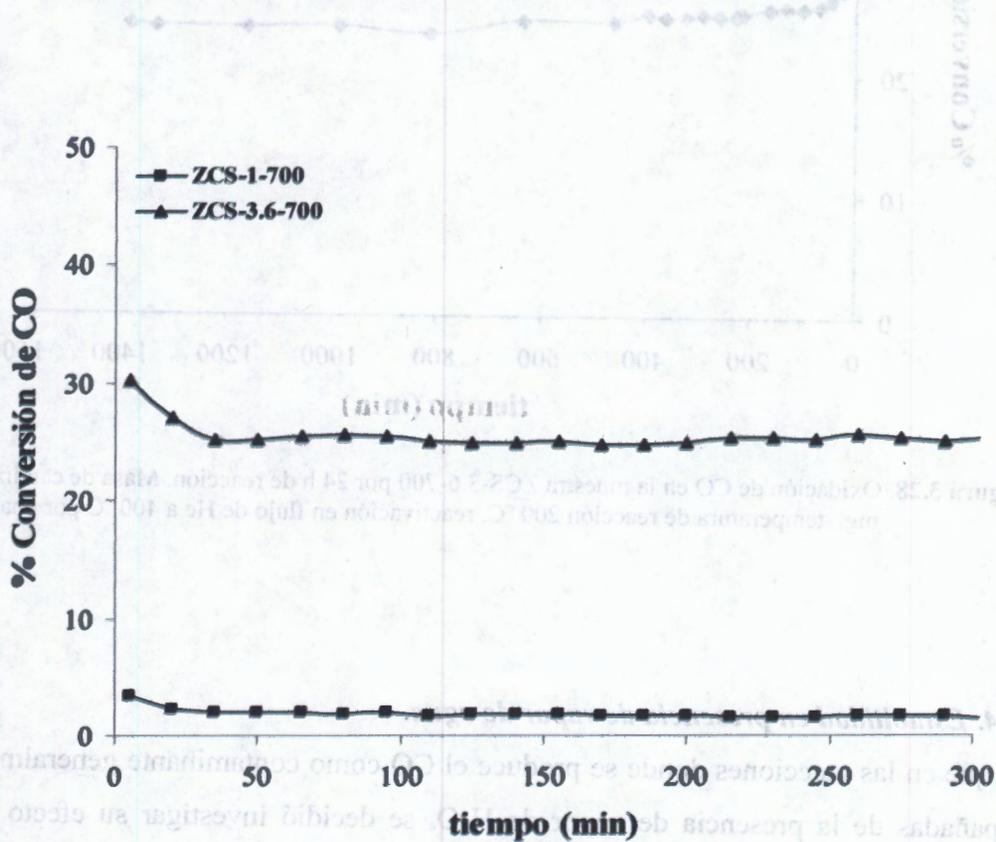


Figura 3.27. Catalizadores calcinados a 700 °C. Masa de catalizador 50 mg, temperatura de reacción 200 °C, reactivación en flujo de He a 400 °C por una hora.

Para tener más evidencia experimental de la estabilidad de las muestras, se eligió el catalizador ZCS-3.6-700 y se evaluó en reacción por 24 h, a las mismas condiciones que en el caso anterior. Los resultados se muestran en la figura 3.28, en donde se puede observar que la actividad llega al estado estacionario en las primeras horas de reacción; posteriormente no se observan cambios en la actividad, dejando en evidencia la buena estabilidad de los sitios activos de los catalizadores bajo nuestras condiciones de reacción.

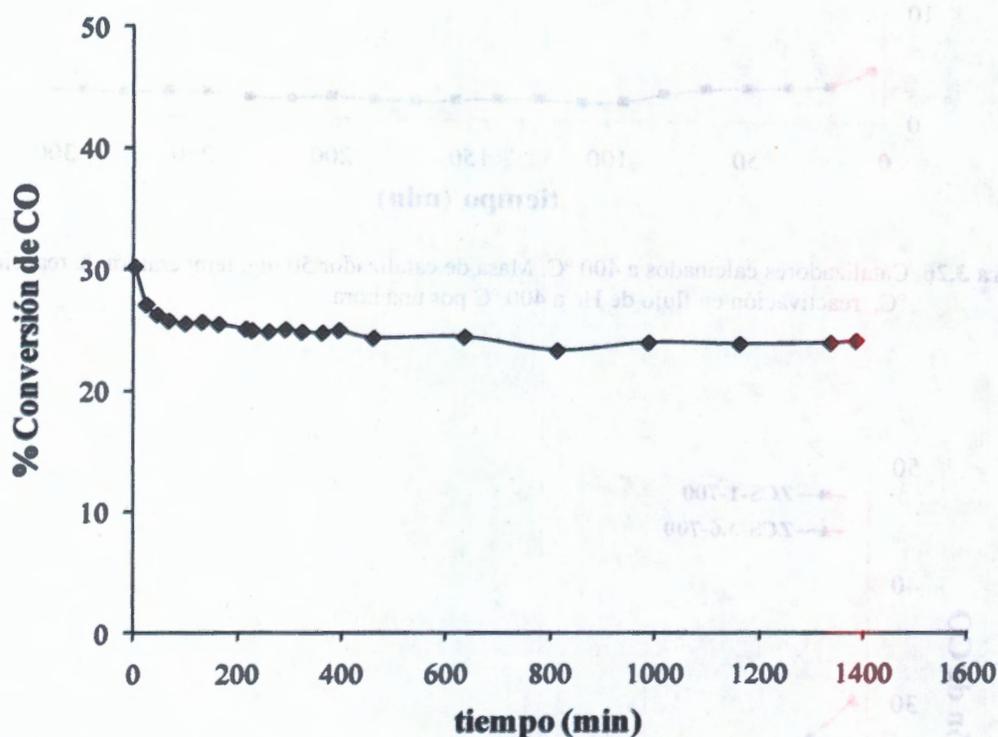


Figura 3.28. Oxidación de CO en la muestra ZCS-3.6-700 por 24 h de reacción. Masa de catalizador 50 mg, temperatura de reacción 200 °C, reactivación en flujo de He a 400 °C por una hora.

#### 3.2.6.4. Estabilidad en presencia de vapor de agua.

Dado que en las reacciones donde se produce el CO como contaminante generalmente van acompañadas de la presencia de vapor de H<sub>2</sub>O, se decidió investigar su efecto sobre la actividad de las muestras calcinadas a 700 °C, debido a que éstas mostraron buena

estabilidad en los experimentos anteriores. En la figura 3.29 se muestran los resultados obtenidos, en donde podemos observar que la actividad se ve fuertemente afectada conduciendo a una disminución de la misma hasta en un 60 % en relación a la actividad en ausencia de H<sub>2</sub>O, sin embargo, después de 40 minutos de reacción, las muestras alcanzan el estado estacionario, mostrando buena estabilidad en las siguientes horas de reacción. La disminución drástica de la actividad en estas muestras, puede estar relacionada con el cubrimiento de la mayoría de los sitios activos de CuO por H<sub>2</sub>O, por lo que la adsorción de CO y O<sub>2</sub> para la reacción se ve impedida, además, la cantidad de H<sub>2</sub>O en nuestra alimentación de reacción está muy por arriba de la usualmente presente en la alimentación gaseosa (alrededor de 3-10 ppm) [79].

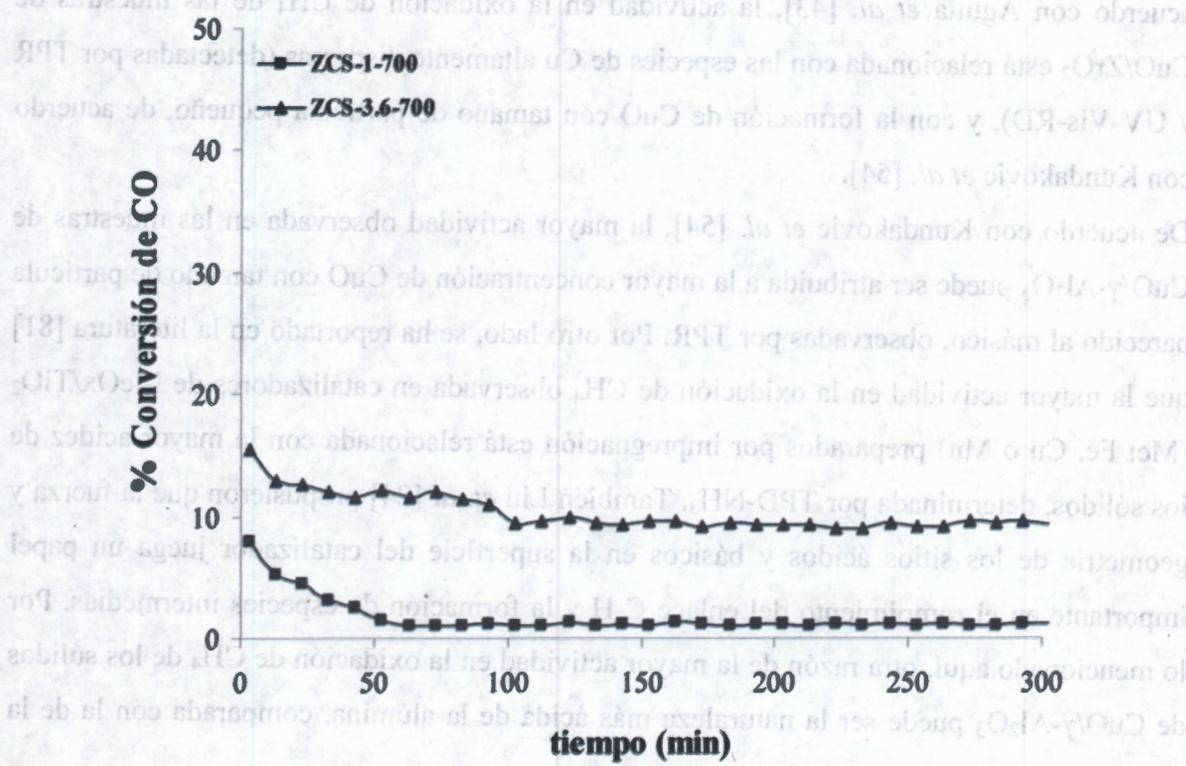
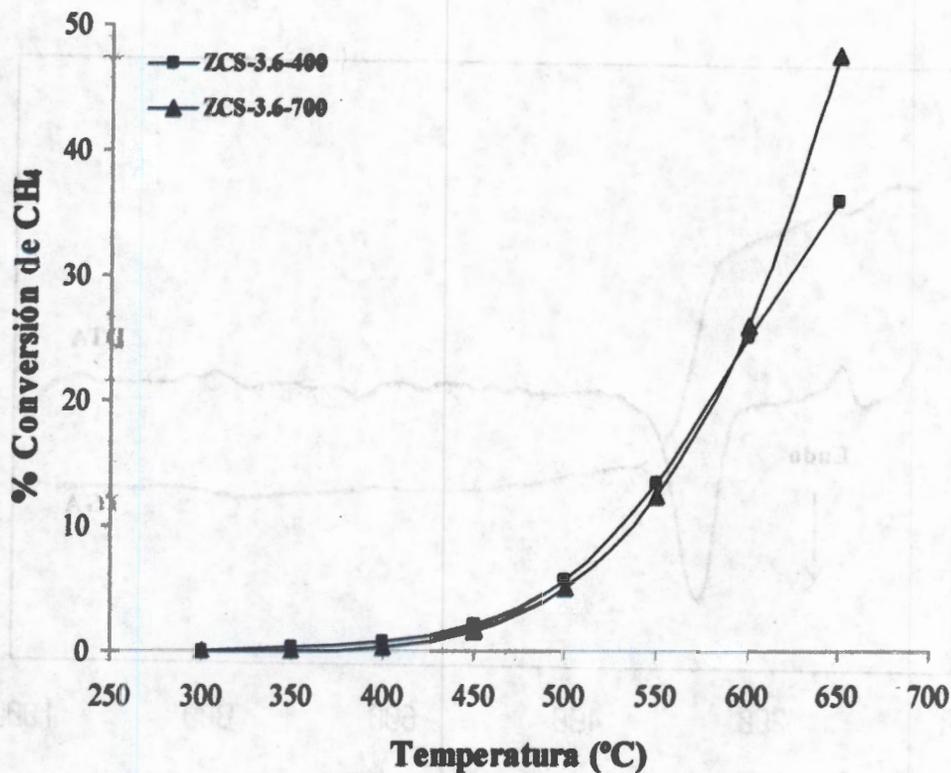


Figura 3.29. Catalizadores sol-gel calcinados 700 °C. Masa de catalizador 50 mg, temperatura de reacción 200 °C, reactivación en flujo de He a 400 °C por una hora. Presión de vapor de H<sub>2</sub>O: 23.76 Torr.

### 3.2.6.5. Actividad en la oxidación de metano.

La figura 3.30, muestra los resultados del *light off* obtenidos en la oxidación de CH<sub>4</sub> en las muestras al 3.6 % mol de CuO y calcinadas a 400 y 700 °C. En dicha figura, se puede observar que en el intervalo de temperatura de 300 a 600 °C, las muestras presentan la misma actividad, probablemente debido a que la muestra calcinada a 400 °C sufre cambios en los centros activos o de fase cristalina con el incremento de la temperatura de reacción, la cual llega a ser mayor que la temperatura de calcinación de la muestra. La oxidación de CH<sub>4</sub> no depende del área superficial del catalizador, ya que la muestra calcinada a 700 °C mostró un área mucho más pequeña que la muestra calcinada a 400 °C, sin embargo, llega a ser más activa a temperaturas altas de reacción. Por otro lado, comparando los resultados obtenidos aquí con los de las muestras de CuO soportado en alúmina (figura 3.8), podemos observar que los catalizadores CuO/ZrO<sub>2</sub> preparados por el método sol-gel son menos activos en la oxidación de CH<sub>4</sub>, su temperatura del *light off* es mayor de 650 °C, mientras que los catalizadores de CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan una temperatura de *light off* de 600 °C. De acuerdo con Águila *et al.* [43], la actividad en la oxidación de CH<sub>4</sub> de las muestras de CuO/ZrO<sub>2</sub> está relacionada con las especies de Cu altamente dispersas (detectadas por TPR y UV-Vis-RD), y con la formación de CuO con tamaño de partícula pequeño, de acuerdo con Kundakovic *et al.* [54].

De acuerdo con Kundakovic *et al.* [54], la mayor actividad observada en las muestras de CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede ser atribuida a la mayor concentración de CuO con tamaño de partícula parecido al másico, observadas por TPR. Por otro lado, se ha reportado en la literatura [81] que la mayor actividad en la oxidación de CH<sub>4</sub> observada en catalizadores de MeOx/TiO<sub>2</sub> (Me: Fe, Cu o Mn) preparados por impregnación está relacionada con la mayor acidez de los sólidos, determinada por TPD-NH<sub>3</sub>. También Liu *et al.* [24] propusieron que la fuerza y geometría de los sitios ácidos y básicos en la superficie del catalizador juega un papel importante en el rompimiento del enlace C-H y la formación de especies intermedias. Por lo mencionado aquí, otra razón de la mayor actividad en la oxidación de CH<sub>4</sub> de los sólidos de CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede ser la naturaleza más ácida de la alúmina, comparada con la de la circonia.



**Figura 3.30.** Conversión de CH<sub>4</sub> en función de la temperatura de los catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> al 3.6 % mol. Mezcla de reacción: 27.2 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub>/He al 5 % en volumen de CH<sub>4</sub>, 40.8 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>/He al 5 % en volumen de O<sub>2</sub> y balance con He para tener un flujo total de 100 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>). Masa de catalizador: 50 mg

### 3.3. Catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> preparados por sol-gel-impregnación.

#### 3.3.1. Análisis TGA/DTA

En la figura 3.31 se muestran los perfiles TG/DTA obtenidos del catalizador al 1 % de CuO preparado por sol-gel-impregnación. En dicha figura podemos observar que en el intervalo de temperatura ambiente a 350 °C, se presentan dos eventos endotérmicos acompañados de una pérdida de masa total de 2.2 %. El primer evento endotérmico puede ser asignado a la remoción de H<sub>2</sub>O fisisorbida [72,73], ya que estas muestras se prepararon por el método de impregnación húmeda. El segundo evento endotérmico, acompañado de una pérdida de masa mayor (1.4 %) puede ser atribuido a la remoción de compuestos orgánicos residuales del precursor de CuO [72,73]. Después de 350 °C no se observan cambios de masa ni eventos endotérmicos o exotérmicos en la muestra, probablemente debido a que se partió de un soporte de ZrO<sub>2</sub> estabilizado a 400 °C antes de la impregnación con la sal de cobre.

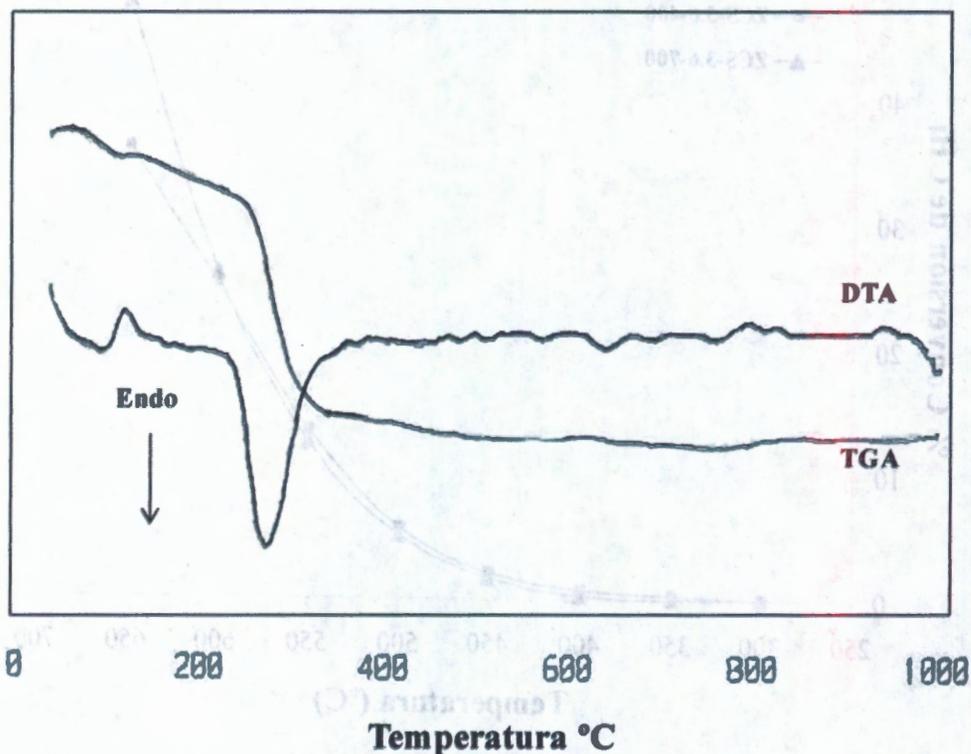


Figura 3.31. Perfiles TG/DTA obtenidos en la muestra ZCI-1.

### 3.3.2. Áreas superficiales BET

Las áreas superficiales de las muestras impregnadas, se obtuvieron por el método BET a un sólo punto y los resultados se resumen en la tabla 3.5. En dicha tabla observamos que en estas muestras la adición de CuO a ZrO<sub>2</sub> estabilizado a 400 °C, conduce a un ligero incremento del área superficial BET en comparación con el soporte puro y este incremento es mayor con el aumento de la concentración de CuO. Por otro lado, el tratamiento térmico a 700 °C conduce a una disminución drástica del área superficial BET debido a la sinterización y crecimiento del cristal de la fase cúbica y la transformación a la fase monoclinica de la ZrO<sub>2</sub> [26,38,54], lo cual se puso en evidencia a partir de los resultados de rayos-X mostrados más adelante.

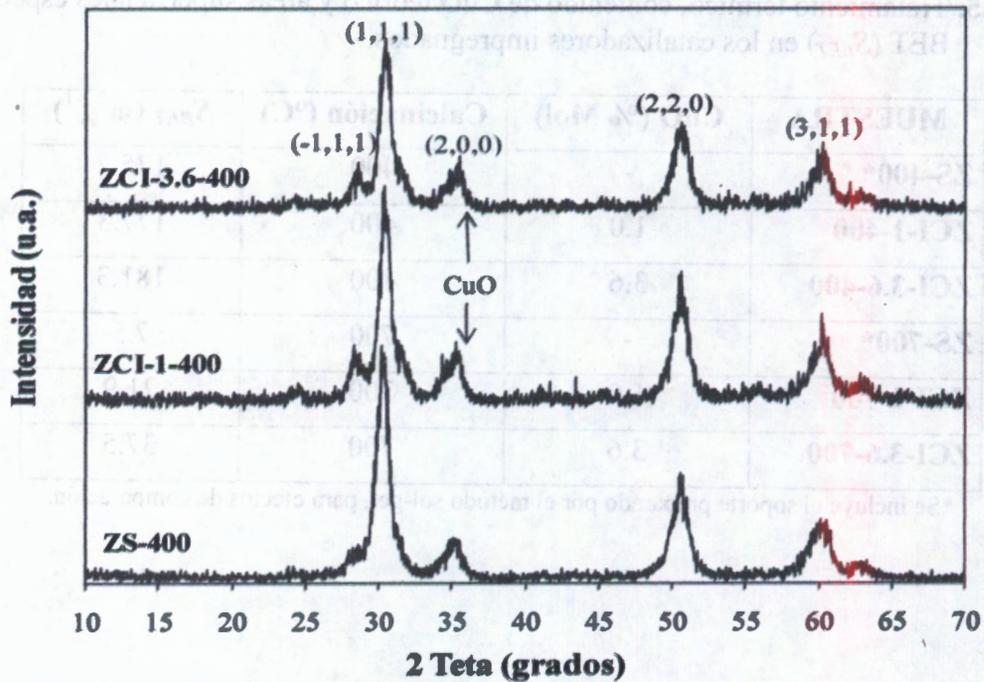
**Tabla 3.5.** Tratamiento térmico, contenido de CuO teórico y áreas superficiales específicas BET ( $S_{BET}$ ) en los catalizadores impregnados.

MUESTRA	CuO (% Mol)	Calcinación (°C)	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )
ZS-400*	-	400	175.2
ZCI-1-400	1.0	400	177.3
ZCI-3.6-400	3.6	400	181.3
ZS-700*	-	700	7.5
ZCI-1-700	1.0	700	21.9
ZCI-3.6-700	3.6	700	37.5

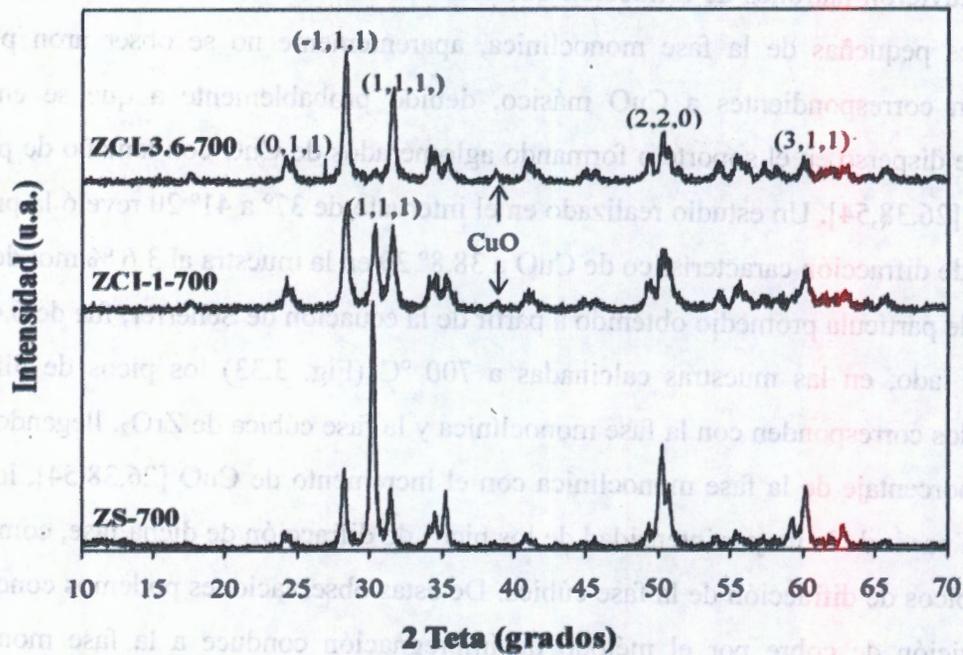
\*Se incluye el soporte preparado por el método sol-gel, para efectos de comparación.

### 3.3.3. Difracción de rayos-X (XRD)

En las figuras 3.32 y 3.33 se muestran los resultados de rayos-X obtenidos para estas muestras calcinadas a 400 °C y 700 °C, respectivamente. En las muestras calcinadas a 400 °C se obtuvieron patrones de difracción que corresponden con la fase cúbica de la  $ZrO_2$  y cantidades pequeñas de la fase monoclinica, aparentemente no se observaron picos de difracción correspondientes a CuO másico, debido probablemente a que se encuentra altamente disperso en el soporte o formando aglomerados de CuO con tamaño de partícula pequeño [26,38,54]. Un estudio realizado en el intervalo de  $37^\circ$  a  $41^\circ 2\theta$  reveló la presencia del pico de difracción característico de CuO a  $38.8^\circ 2\theta$  en la muestra al 3.6 % mol de Cu. El tamaño de partícula promedio obtenido a partir de la ecuación de Scherrer, fue de 6.4 nm. Por otro lado, en las muestras calcinadas a 700 °C (Fig. 3.33) los picos de difracción observados corresponden con la fase monoclinica y la fase cúbica de  $ZrO_2$ , llegando a tener un alto porcentaje de la fase monoclinica con el incremento de CuO [26,38,54], lo que se deduce a partir de la mayor intensidad de los picos de difracción de dicha fase, comparado con los picos de difracción de la fase cúbica. De estas observaciones podemos concluir que la deposición de cobre por el método de impregnación conduce a la fase monoclinica estable de la  $ZrO_2$  y la estabilidad de dicha fase es mayor a contenido de cobre más alto.



**Figura 3.32.** Patrones de difracción de rayos X obtenidos en las muestras de  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$  calcinadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Cúbica [(1,1,1), (2,0,0), (2,2,0), (3,1,1)], Monoclínica [(-1,1,1)]. Se incluye el soporte para efectos de comparación.

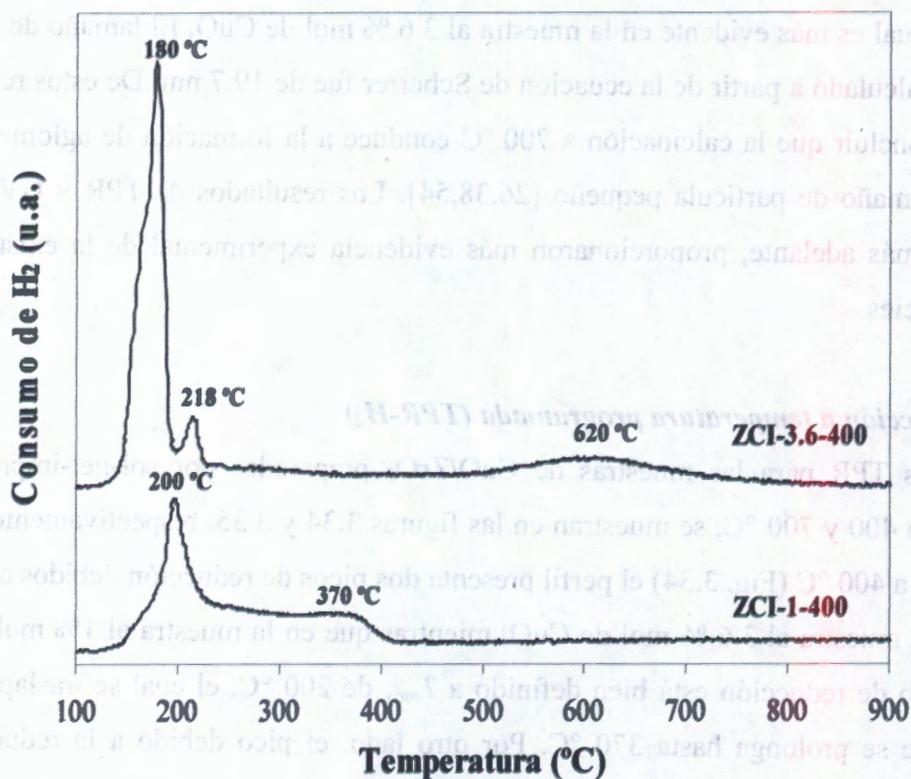


**Figura 3.33.** Patrones de difracción de rayos X obtenidos en las muestras de  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$  calcinadas a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Monoclínica [(0,1,1), (-1,1,1), (1,1,1)], Cúbica [(1,1,1), (2,2,0), (3,1,1)]. Se incluye el soporte para efectos de comparación.

Por otro lado, en estas muestras se observa el pico de difracción correspondiente a CuO másico, el cual es más evidente en la muestra al 3.6 % mol de CuO. El tamaño de partícula promedio calculado a partir de la ecuación de Scherrer fue de 19.7 nm. De estos resultados, podemos concluir que la calcinación a 700 °C conduce a la formación de aglomerados de CuO con tamaño de partícula pequeño [26,38,54]. Los resultados de TPR y UV-Vis-RD mostrados más adelante, proporcionaron más evidencia experimental de la existencia de dichas especies.

### **3.3.4. Reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>)**

Los perfiles TPR para las muestras de CuO/ZrO<sub>2</sub> preparadas por sol-gel-impregnación calcinadas a 400 y 700 °C, se muestran en las figuras 3.34 y 3.35, respectivamente. Para la calcinación a 400 °C (Fig. 3.34) el perfil presenta dos picos de reducción debidos a especies de Cu en la muestra al 3.6 % mol de CuO, mientras que en la muestra al 1% mol de CuO sólo un pico de reducción está bien definido a  $T_{max}$  de 200 °C, el cual se traslapa con un hombro que se prolonga hasta 370 °C. Por otro lado, el pico debido a la reducción del soporte sólo es evidente en la muestra al 3.6 % de CuO (pico a 620 °C), lo cual indica que la interacción metal-soporte para estas muestras se ve afectada por el incremento del contenido de cobre. Las especies de CuO que se reducen a  $T_{max}$  menor o igual a 200 °C son las especies de Cu altamente dispersas, mientras que las que se reducen a  $T_{max}$  de 218 °C, corresponden a los aglomerados de CuO con tamaño de partícula pequeño, estos últimos se pudieron observar por rayos-X en un estudio realizado en el intervalo de 37° a 41° 2 $\theta$ . El pico a 370 °C en la muestra al 1 % de CuO puede asignarse a la reducción de iones de Cu con interacción fuerte con el soporte, requiriendo por esta razón temperatura más alta para su reducción que la del CuO másico. Por otro lado, el pico a baja temperatura (180 y 200 °C) en estos catalizadores muestra un hombro a temperatura más baja (aprox. 165 °C), lo cual nos indica la presencia de partículas de CuO de diferentes tamaños en la superficie de la circonia [43,63,72-73].

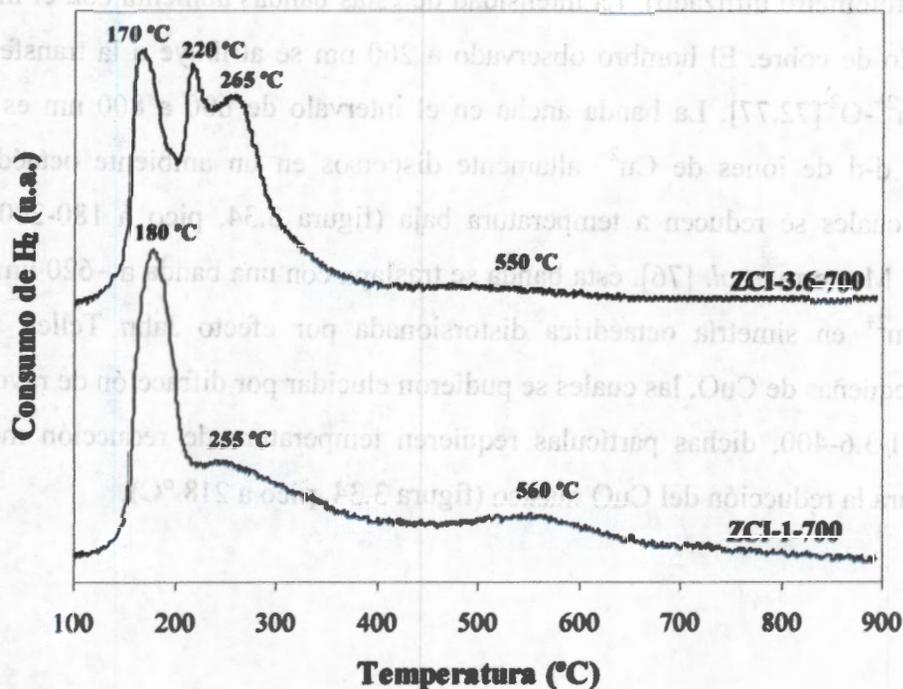


**Figura 3.34.** Perfiles TPR obtenidos en las muestras de CuO/ZrO<sub>2</sub> impregnadas calcinadas a 400 °C.

Condiciones experimentales:  $V^*=30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ,  $\beta=5 \text{ °C/min}$  y  $m=200 \text{ mg}$  para la muestra al 3.6 % mol de CuO y  $V^*=20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ,  $\beta=5 \text{ °C/min}$  y  $m=400 \text{ mg}$  para la muestra al 1 % mol de CuO.

En la figura 3.35 se representan los perfiles TPR obtenidos en las muestras calcinadas a 700 °C. El perfil TPR para el catalizador ZCI-3.6-700 consiste de tres picos de reducción traslapados. El pico a 170 °C se asigna a la reducción de Cu altamente disperso, el pico a 220 °C corresponde a la reducción de CuO formando aglomerados con tamaño de cristal pequeño, mientras que el pico a 265 °C es debido a la reducción de CuO másico [43,47,63,77]. Esto último está en buen acuerdo con los resultados de rayos-X, donde se observó el pico de difracción característico de CuO cristalino en la muestra ZCI-3.6-700.

Por otro lado, el catalizador ZCI-1-700 muestra picos a 180 y 255 °C, aunque cabe hacer notar que el último pico aparece como un hombro, el cual se prolonga hasta traslaparse con el pico de reducción del soporte (560 °C), este perfil nos indica que en este catalizador, además de las especies de Cu altamente dispersas, existen especies de CuO con tamaño de cristal pequeño e iones de Cu interactuando fuertemente con el soporte [18,38,63-64,73].



**Figura 3.35.** Perfiles TPR obtenidos en las muestras de CuO/ZrO<sub>2</sub> impregnadas calcinadas a 700 °C. Condiciones experimentales: V\*=30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, β=5 °C/min y m=200 mg para la muestra al 3.6 % mol de CuO y V\*=20 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, β=5 °C/min y m=400 mg para la muestra al 1 % mol de CuO.

Para estas muestras la reducción del soporte es evidente (pico a 550-560 °C), sin embargo, es de baja intensidad indicando que la reducción es a nivel superficial; por otro lado, esta temperatura de reducción es menor a la del soporte puro (710 °C), probablemente debido a un efecto sinérgico entre el Cu y la ZrO<sub>2</sub> [73]. Comparando los resultados obtenidos en los catalizadores calcinados a 400 °C, con los tratados a 700 °C, podemos mencionar que estos últimos muestran la presencia de partículas más grandes de Cu (observadas por rayos-X), lo cual puede ser debido a la disminución del área superficial, conduciendo a partículas de CuO sinterizado y a una disminución de la cantidad de especies de CuO altamente dispersas.

### 3.3.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis-RD

En la figura 3.36 se reportan los espectros obtenidos para los catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> calcinados a 400 °C. Los espectros presentan un hombro intenso a 260 nm y una banda ancha de menor intensidad de 600 a 800 nm (el corte a 800 nm se debe al intervalo limitado

del espectrofotómetro utilizado). La intensidad de estas bandas aumenta con el incremento del contenido de cobre. El hombro observado a 260 nm se atribuye a la transferencia de carga de  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$  [72,77]. La banda ancha en el intervalo de 600 a 800 nm es debida a transiciones d-d de iones de  $\text{Cu}^{2+}$  altamente dispersos en un ambiente octaédrico [73-74,76], los cuales se reducen a temperatura baja (figura 3.34, pico a 180-200 °C). De acuerdo con Morterra *et al.* [76], ésta banda se traslapa con una banda a ~620 nm debida a iones de  $\text{Cu}^{2+}$  en simetría octaédrica distorsionada por efecto Jahn Teller, formando partículas pequeñas de CuO, las cuales se pudieron elucidar por difracción de rayos-X en la muestra ZCI-3.6-400, dichas partículas requieren temperatura de reducción menor a la requerida para la reducción del CuO másico (figura 3.34, pico a 218 °C).

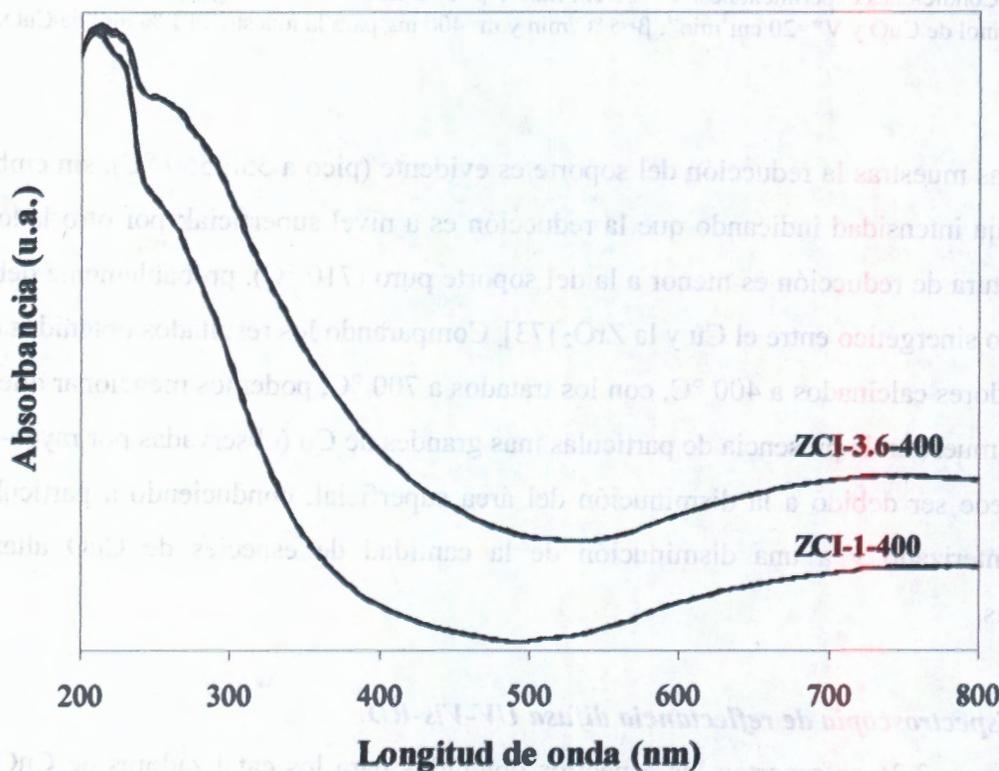


Figura 3.36. Espectros UV-Vis de los catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> calcinados a 400 °C

Por otro lado, el tratamiento térmico a 700 °C (figura 3.37) conduce a modificaciones significativas en la intensidad y forma de las bandas de absorción observadas en los catalizadores calcinados a 400 °C (figura 3.36). En la figura 3.37 se observa un aumento en la intensidad de las bandas con el incremento del contenido de Cobre.

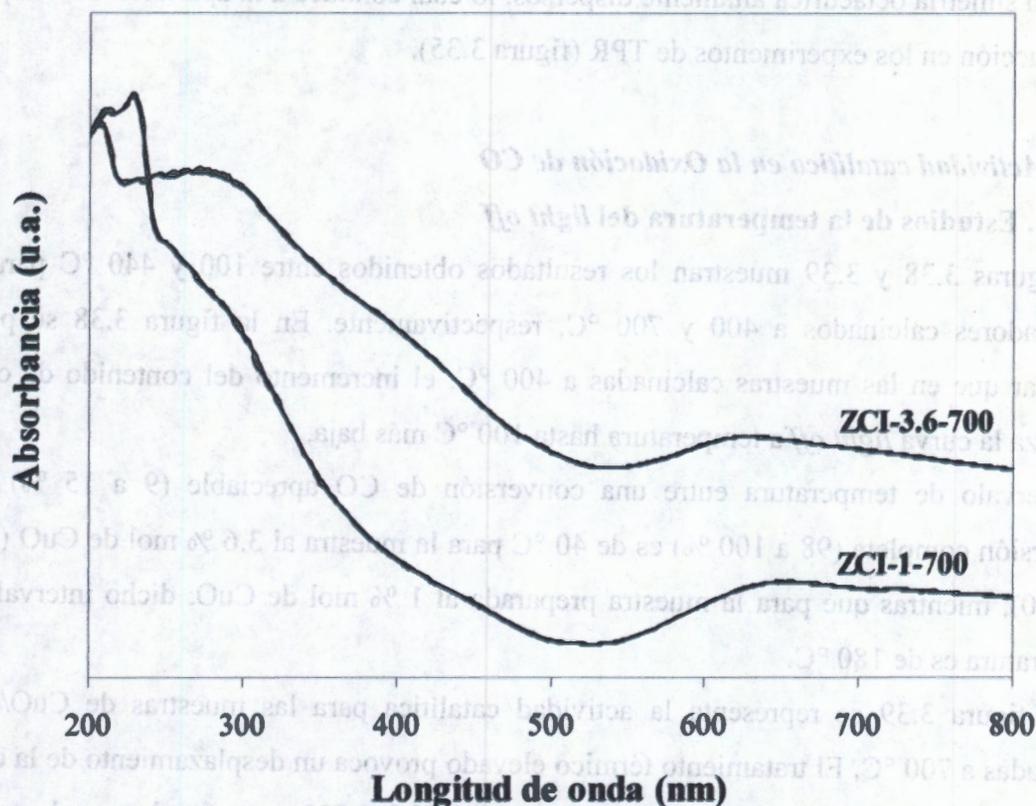


Figura 3.37. Espectros UV-Vis de los catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> calcinados a 700 °C

El hombro que aparece a 290 nm, puede asignarse a la transferencia de carga de Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> [72-73,77]. En estas muestras, aparece otro hombro a ~420 nm, y una banda bien definida a 640 nm con una pendiente que se prolonga hasta los 800 nm. La banda a 640 nm puede asignarse a especies de Cu<sup>2+</sup> con simetría octaédrica distorsionada formando partículas de CuO pequeñas [73]. Al igual que en las muestras calcinadas a 400 °C, esta banda se traslapa con la banda debida especies de Cu<sup>2+</sup> en un ambiente octaédrico altamente

dispersas que debería aparecer a 800-850 nm, sin embargo, debido a las limitaciones del equipo utilizado, no podemos dar la posición y forma exacta de esta banda.

El hecho de que aparezca un hombro a 420 nm y se defina la banda a 640 nm, nos indica que el tratamiento térmico a temperatura elevada conduce a la formación de CuO cristalino (observado por rayos-X), a un incremento de las especies de Cu en un ambiente octaédrico distorsionado formando partículas de CuO pequeñas y a una disminución de los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  en simetría octaédrica altamente dispersos, lo cual conduce a la aparición de tres picos de reducción en los experimentos de TPR (figura 3.35).

### 3.3.6. Actividad catalítica en la Oxidación de CO

#### 3.3.6.1. Estudios de la temperatura del *light off*

Las figuras 3.38 y 3.39 muestran los resultados obtenidos entre 100 y 440 °C para los catalizadores calcinados a 400 y 700 °C, respectivamente. En la figura 3.38 se puede observar que en las muestras calcinadas a 400 °C, el incremento del contenido de cobre desplaza la curva *light off* a temperatura hasta 100 °C más baja.

El intervalo de temperatura entre una conversión de CO apreciable (9 a 15 %) y la conversión completa (98 a 100 %) es de 40 °C para la muestra al 3.6 % mol de CuO (ZCI-3.6-400), mientras que para la muestra preparada al 1 % mol de CuO, dicho intervalo de temperatura es de 180 °C.

En la figura 3.39 se representa la actividad catalítica para las muestras de CuO/ZrO<sub>2</sub> calcinadas a 700 °C. El tratamiento térmico elevado provoca un desplazamiento de la curva *light off* a temperatura más alta en la muestra ZCI-3.6-700, comparada con la misma muestra calcinada a 400 °C; este aumento en la temperatura de *light off* fue de 40 °C.

En general, el tratamiento térmico a temperatura elevada provoca cambios importantes en la actividad catalítica de las muestras estudiadas, lo cual está más relacionado con las especies de Cu altamente dispersas [30], el CuO con tamaño de partícula pequeño [29,34] y, probablemente, con la presencia de vacancias de oxígeno [18,26,63-64], antes que con el área superficial, ya que las muestras calcinadas a 700 °C presentan áreas pequeñas, sin embargo, su actividad llega a ser muy cercana o incluso mayor que la de las muestras calcinadas a 400 °C (tabla 3.6), las cuales presentan áreas superficiales más grandes.

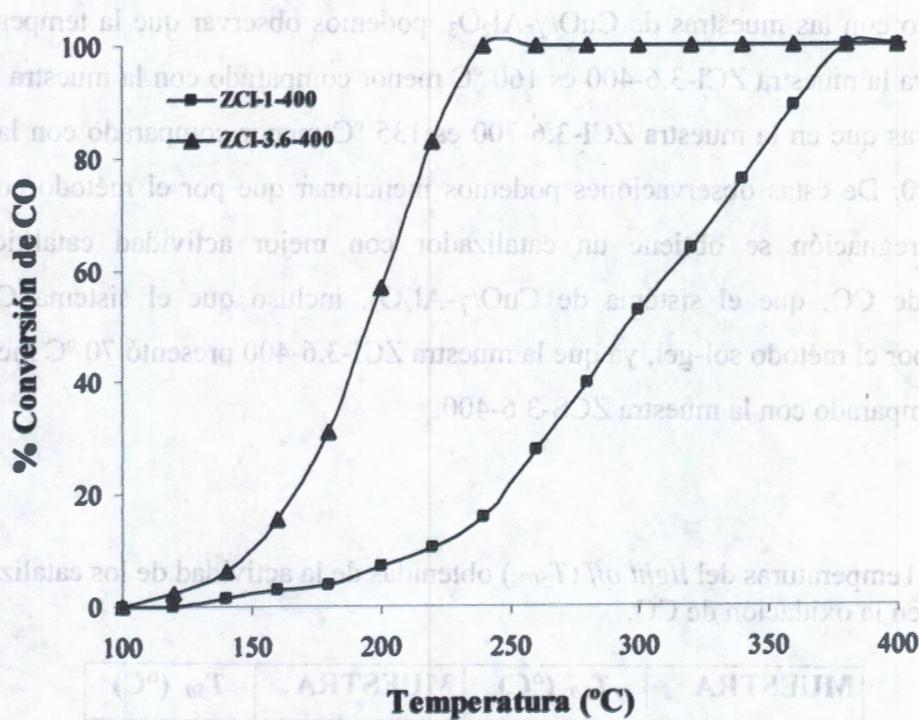


Figura 3.38. Conversión de CO en función de la temperatura de reacción de los catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> calcinados a 400 °C.

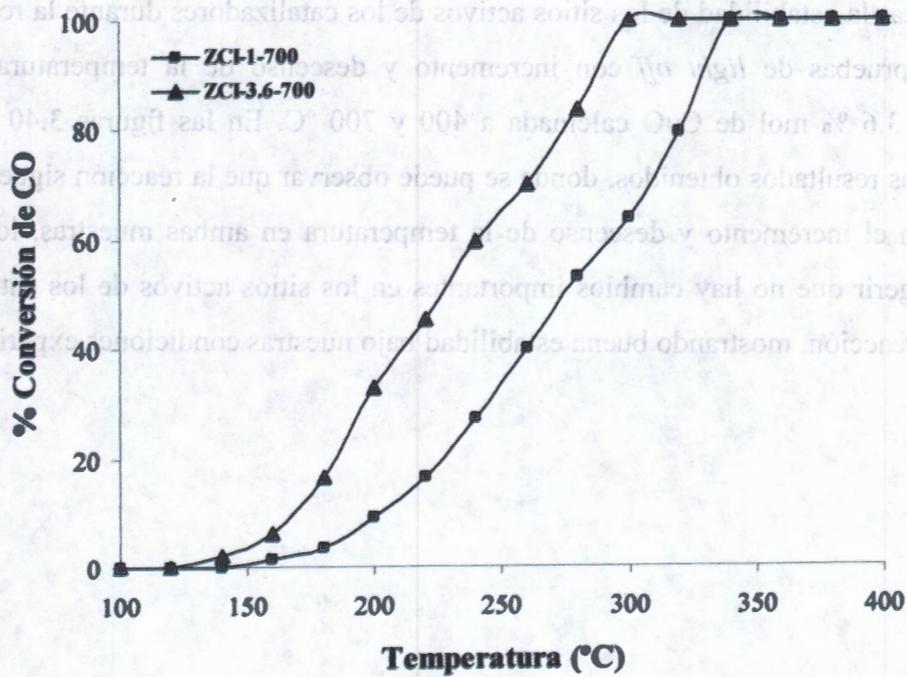


Figura 3.39. Conversión de CO en función de la temperatura de reacción de los catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> calcinados a 700 °C

Comparando con las muestras de  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , podemos observar que la temperatura del *light off* para la muestra ZCI-3.6-400 es 160 °C menor comparado con la muestra ACI-3.6-400, mientras que en la muestra ZCI-3.6-700 es 135 °C menor comparado con la muestra ACI-3.6-700. De estas observaciones podemos mencionar que por el método combinado sol-gel-impregnación se obtiene un catalizador con mejor actividad catalítica en la oxidación de CO, que el sistema de  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , incluso que el sistema  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$  preparado por el método sol-gel, ya que la muestra ZCI-3.6-400 presentó 70 °C menos en el *light off* comparado con la muestra ZCS-3.6-400.

**Tabla 3.6:** Temperaturas del *light off* ( $T_{50\%}$ ) obtenidas de la actividad de los catalizadores en la oxidación de CO.

MUESTRA	$T_{50}$ (°C)	MUESTRA	$T_{50}$ (°C)
ZCI-1-400	290	ZCI-1-700	270
ZCI-3.6-400	190	ZCI-3.6-700	230

Para verificar la estabilidad de los sitios activos de los catalizadores durante la reacción, se realizaron pruebas de *light off* con incremento y descenso de la temperatura sobre la muestra al 3.6 % mol de CuO calcinada a 400 y 700 °C. En las figuras 3.40 y 3.41 se muestran los resultados obtenidos, donde se puede observar que la reacción sigue el mismo camino con el incremento y descenso de la temperatura en ambas muestras, lo cual nos permite sugerir que no hay cambios importantes en los sitios activos de los catalizadores durante la reacción, mostrando buena estabilidad bajo nuestras condiciones experimentales.

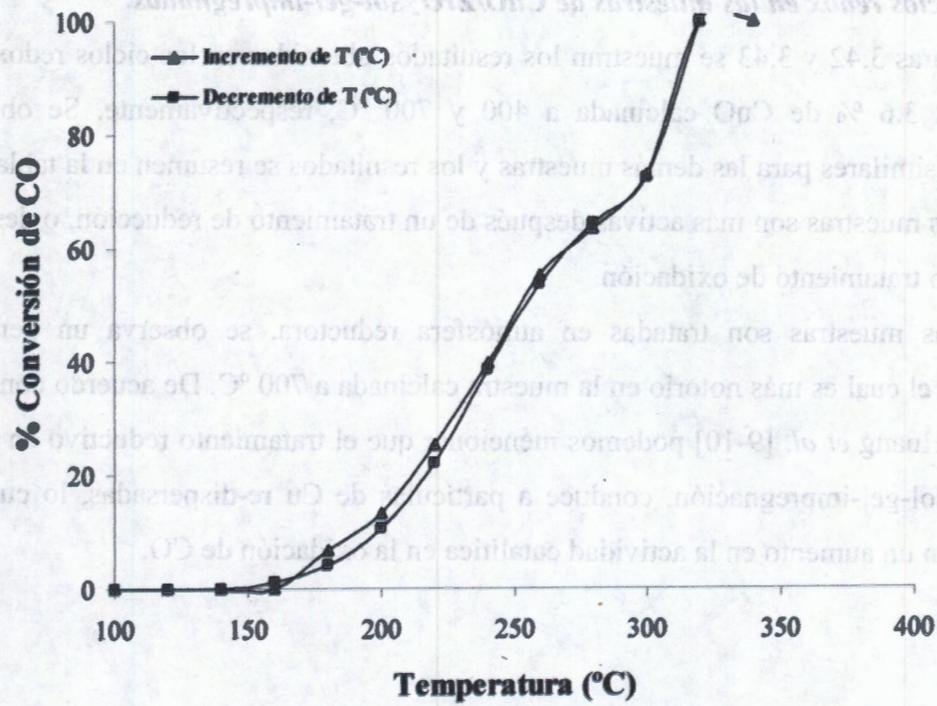


Figura 3.40. Light off con incremento y disminución de la temperatura en el catalizador ZCI-3.6-400.

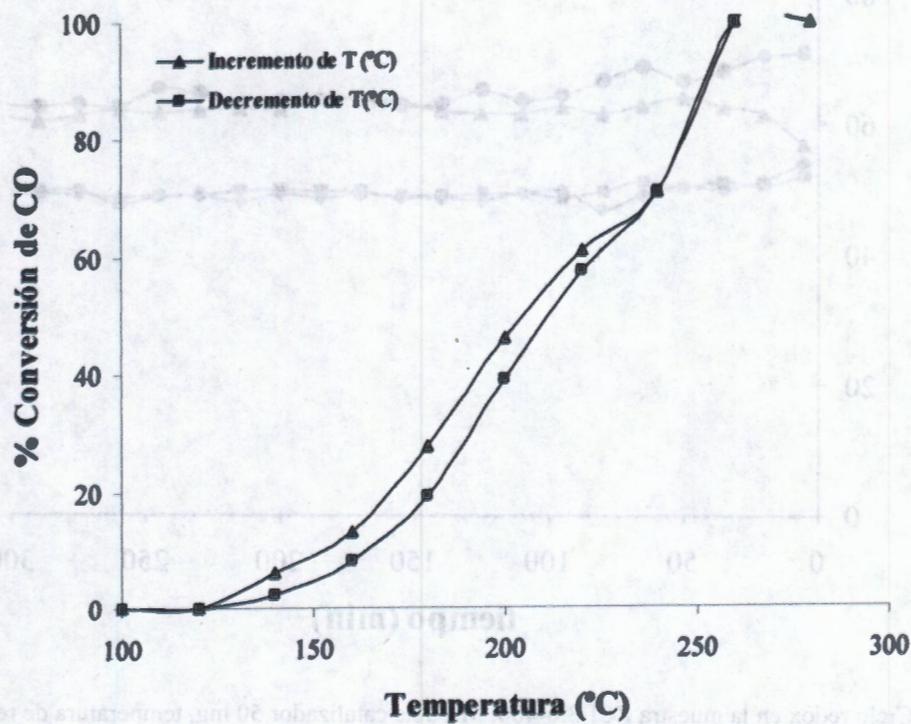


Figura 3.41. Light off con incremento y disminución de la temperatura en el catalizador ZCI-3.6-700.

### 3.3.6.2. Ciclos redox en las muestras de CuO/ZrO<sub>2</sub> sol-gel-impregnadas.

En las figuras 3.42 y 3.43 se muestran los resultados obtenidos en los ciclos redox para la muestra al 3.6 % de CuO calcinada a 400 y 700 °C, respectivamente. Se obtuvieron resultados similares para las demás muestras y los resultados se resumen en la tabla 3.7. En general, las muestras son más activas después de un tratamiento de reducción, o después de un segundo tratamiento de oxidación.

Cuando las muestras son tratadas en atmósfera reductora, se observa un periodo de inducción, el cual es más notorio en la muestra calcinada a 700 °C. De acuerdo con Hierl *et al.* [80] y Huang *et al.* [9-10] podemos mencionar que el tratamiento reductivo en nuestras muestras sol-gel-impregnación, conduce a partículas de Cu re-dispersadas, lo cual se ve reflejado en un aumento en la actividad catalítica en la oxidación de CO.

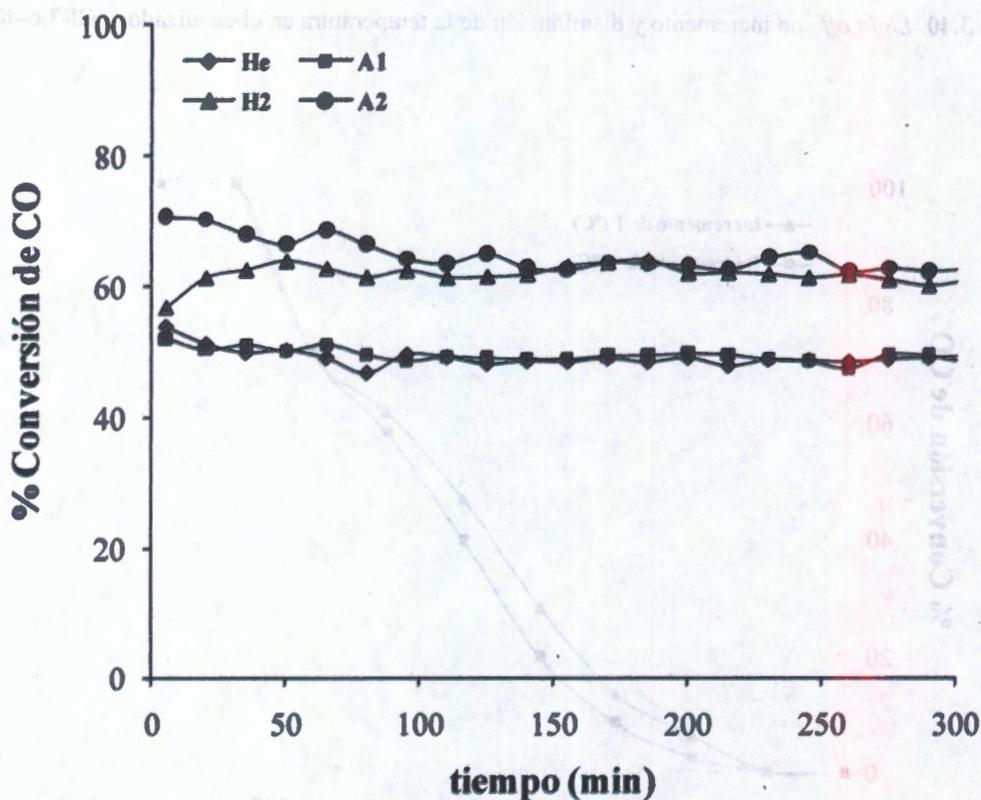
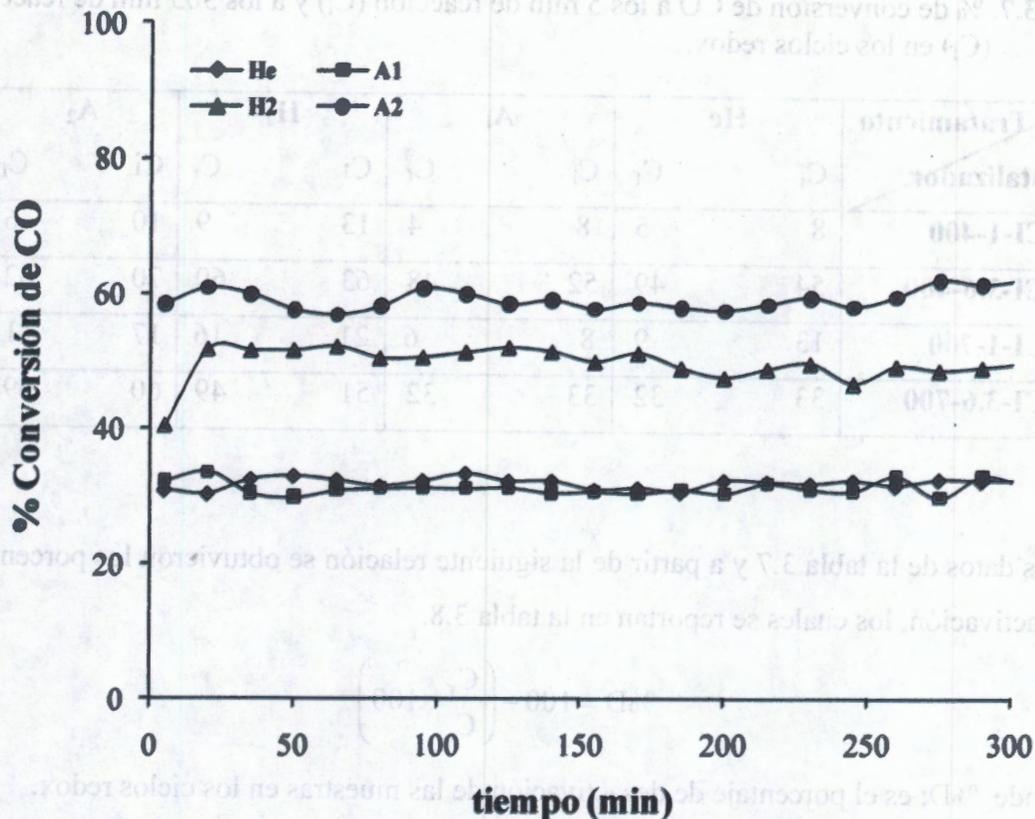


Figura 3.42. Ciclo redox en la muestra ZCI-3.6-400. Masa de catalizador 50 mg, temperatura de reacción 200 °C, He: tratamiento en helio, A<sub>1</sub>: tratamiento en aire por primera vez, H<sub>2</sub>: tratamiento en hidrógeno, A<sub>2</sub>: tratamiento en aire por segunda vez.



**Figura 3.43.** Ciclo redox en la muestra ZCI-3.6-700. Masa de catalizador 50 mg, temperatura de reacción 200 °C, He: tratamiento en helio, A<sub>1</sub>: tratamiento en aire por primera vez, H<sub>2</sub>: tratamiento en hidrógeno, A<sub>2</sub>: tratamiento en aire por segunda vez.

Como en las muestras sol-gel, con el tratamiento reductor partimos de una superficie de Cu totalmente reducida ( $\text{Cu}^0$ ), sin embargo, el periodo inductivo observado puede estar relacionado con un cambio de estado de oxidación, indicando que  $\text{Cu}^0$  no es el único estado de oxidación del Cu activo y que un sistema redox *Cu reducido/Cu oxidado* es el responsable de la actividad en nuestras muestras.

En la tabla 3.7 se resumen los resultados de la conversión máxima de CO ( $C_i$ ) y la conversión final ( $C_f$ ) para las muestras estudiadas en estos experimentos. De la tabla se puede observar el siguiente orden de actividad en el ciclo redox:  $\text{He} \cong \text{A}_1 < \text{H}_2 \cong \text{A}_2$ , como se mencionó anteriormente, este orden de actividad puede estar relacionado con la formación de más sitios activos para la oxidación de CO, o con la formación del sistema redox *Cu reducido/Cu oxidado*, después del tratamiento reductor.

**Tabla 3.7.** % de conversión de CO a los 5 min de reacción ( $C_i$ ) y a los 305 min de reacción ( $C_f$ ) en los ciclos redox.

Tratamiento Catalizador	He		A <sub>1</sub>		H <sub>2</sub>		A <sub>2</sub>	
	$C_i$	$C_f$	$C_i$	$C_f$	$C_i$	$C_f$	$C_i$	$C_f$
ZCI-1-400	8	5	8	4	13	9	10	6
ZCI-3.6-400	54	49	52	48	63	60	70	62
ZCI-1-700	13	9	8	6	21	16	17	11
ZCI-3.6-700	33	32	33	32	51	49	60	59

Con los datos de la tabla 3.7 y a partir de la siguiente relación se obtuvieron los porcentajes de desactivación, los cuales se reportan en la tabla 3.8.

$$\%D = 100 - \left( \frac{C_f}{C_i} \times 100 \right)$$

donde %D: es el porcentaje de desactivación de las muestras en los ciclos redox.

En la tabla 3.8 se puede observar que las muestras más estables, bajo los diferentes tratamientos, son las que tienen un alto contenido de cobre (3.6 %) calcinadas a 400 °C y a 700 °C, siendo más estable esta última. De estos resultados, podemos mencionar que la actividad de las muestras es sensible a la atmósfera de tratamiento del catalizador antes de reacción, el tratamiento reductor conduce a la formación de más sitios activos para la oxidación de CO, bajo nuestras condiciones experimentales.

**Tabla 3.8.** Porcentajes de desactivación para las muestras estudiadas en los ciclos redox.

Tratamiento Catalizador	He %D	A <sub>1</sub> %D	H <sub>2</sub> %D	A <sub>2</sub> %D
ZCI-1-400	38	51	29	41
ZCI-3.6-400	10	7	5	11
ZCI-1-700	29	21	26	35
ZCI-3.6-700	3	3	4	2

### 3.3.6.3. Estabilidad de las muestras en la oxidación de CO a T cte.

En las figuras 3.44 y 3.45 se muestra la actividad de los catalizadores en función del tiempo de reacción a temperatura constante. En estas figuras podemos observar que las muestras calcinadas a 400 °C sufren un decaimiento de su actividad en los primeros 40 minutos de reacción, a continuación el decaimiento es más lento, alcanzando el estado estacionario después de 2 h de reacción, este decaimiento no se observa en las muestras calcinadas a 700 °C (Fig. 3.45) mostrando que el tratamiento térmico a temperatura alta conduce a sitios activos más estables, lo cual puede estar relacionado con el efecto de interacción fuerte metal-soporte [9-10,63-64], de acuerdo con los resultados de TPR.

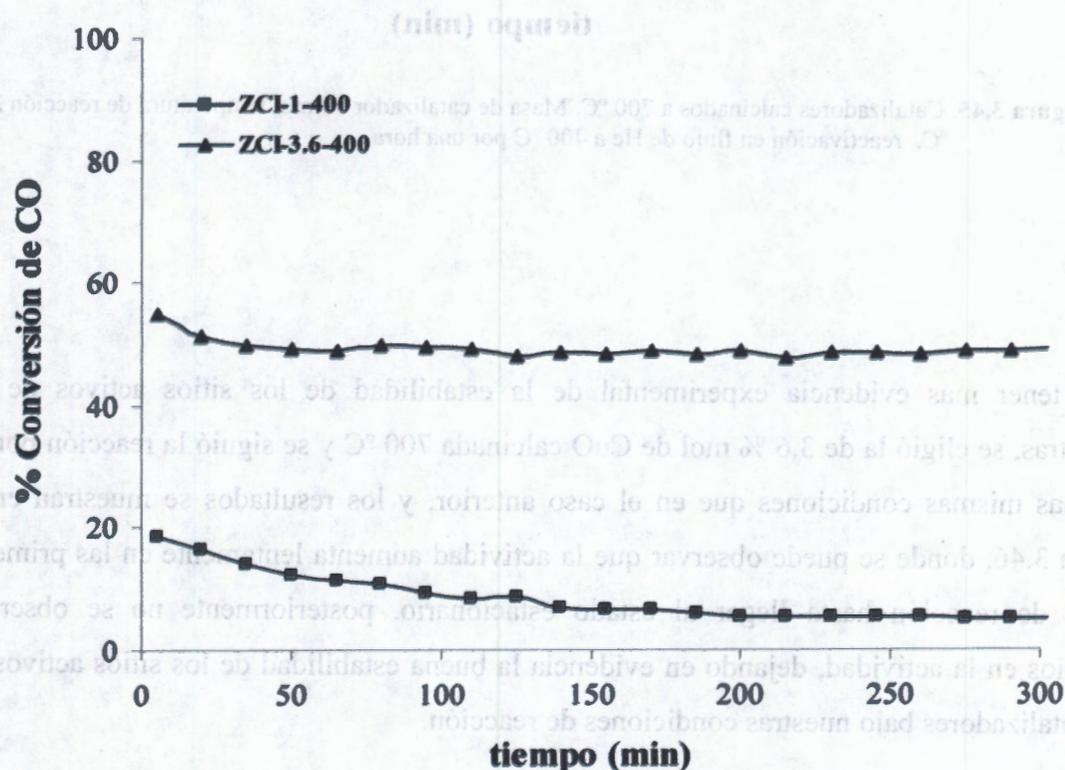


Figura 3.44. Catalizadores calcinados a 400 °C. Masa de catalizador 50 mg, temperatura de reacción 200 °C, reactivación en flujo de He a 400 °C por una hora.

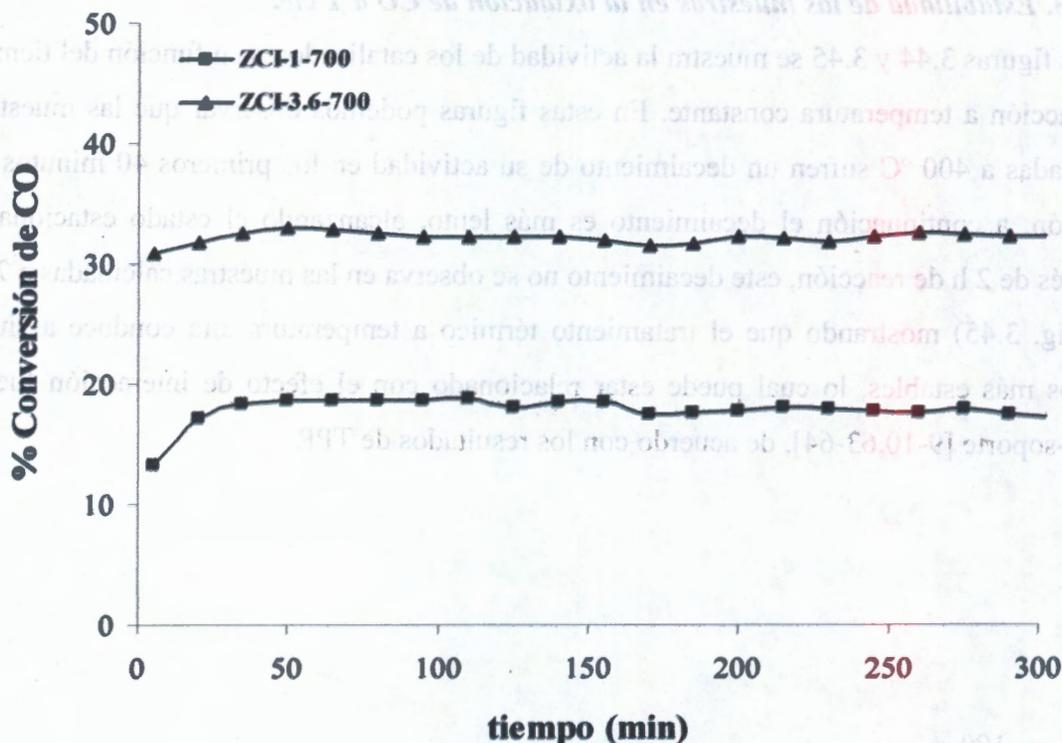


Figura 3.45. Catalizadores calcinados a 700 °C. Masa de catalizador 50 mg, temperatura de reacción 200 °C, reactivación en flujo de He a 400 °C por una hora.

Para tener más evidencia experimental de la estabilidad de los sitios activos de las muestras, se eligió la de 3.6 % mol de CuO calcinada 700 °C y se siguió la reacción por 24 h, a las mismas condiciones que en el caso anterior, y los resultados se muestran en la figura 3.46, donde se puede observar que la actividad aumenta lentamente en las primeras horas de reacción hasta llegar al estado estacionario, posteriormente no se observan cambios en la actividad, dejando en evidencia la buena estabilidad de los sitios activos de los catalizadores bajo nuestras condiciones de reacción.

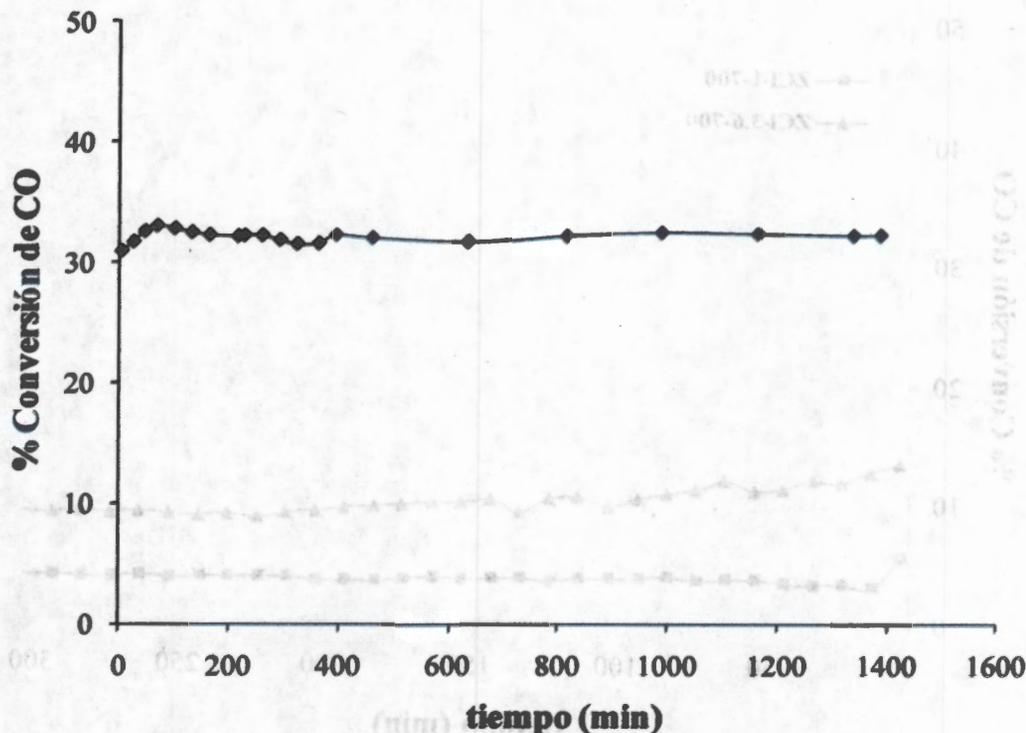


Figura 3.46. Oxidación de CO con la muestra ZCI-3.6-700 por 24 h de reacción. Masa de catalizador 50 mg, temperatura de reacción 200 °C, reactivación en flujo de He a 400 °C por una hora.

#### 3.3.6.4. Estabilidad en presencia de vapor de agua.

Se estudió el efecto del vapor de agua sobre la actividad de las muestras calcinadas a 700 °C, a las mismas condiciones que en las muestras preparadas por el método sol-gel. En la figura 3.47 se muestran los resultados obtenidos, donde podemos observar que la actividad se ve fuertemente afectada conduciendo a una disminución de la misma hasta en un 70 % en relación a la actividad en ausencia de H<sub>2</sub>O, esta disminución drástica de la actividad puede ser atribuida a que el H<sub>2</sub>O se adsorbe en la mayoría de los sitios activos del catalizador, impidiendo de esa manera la adsorción del CO y el O<sub>2</sub> para su reacción, debido a que, como se mencionó anteriormente, en nuestros experimentos se utilizó una cantidad mucho más grande de H<sub>2</sub>O que la normalmente presente en la alimentación de reacción (3-10 ppm) [79]. De la misma figura se puede observar que la muestra al 1% de CuO fue la más estable, alcanzando el estado estacionario después de 10 minutos de reacción mostrando buena estabilidad en las siguientes horas de reacción, mientras que la muestra al 3.6 % alcanzó el estado estacionario después de 3 h de reacción.

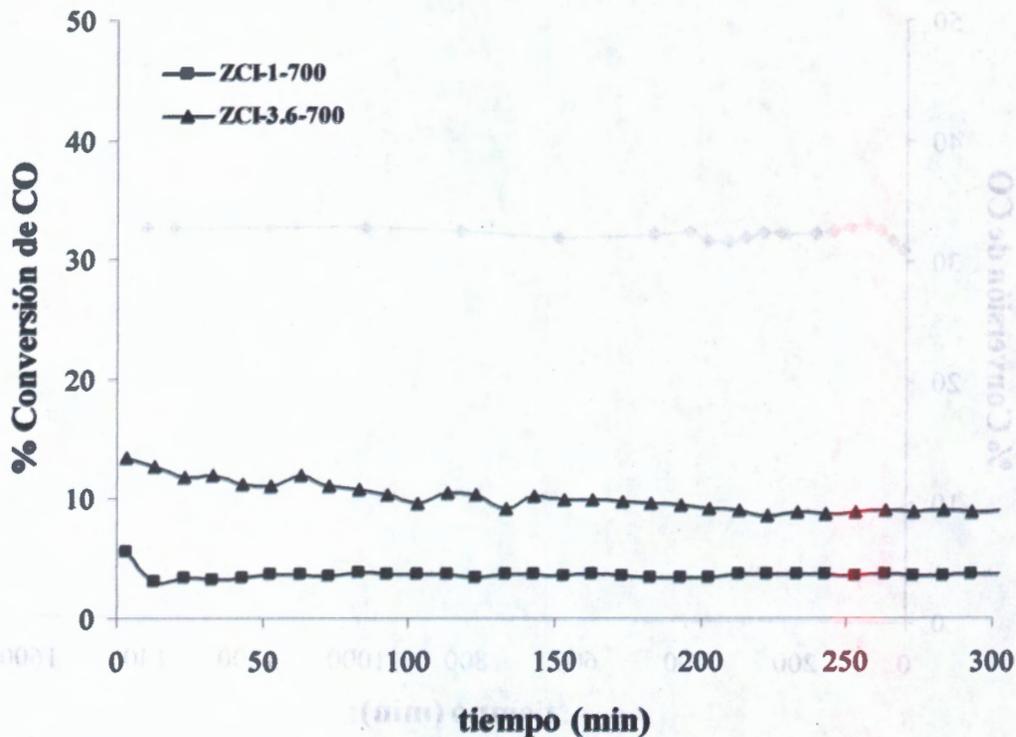


Figura 3.47. Catalizadores impregnados calcinados 700 °C. Masa de catalizador 50 mg, temperatura de reacción 200 °C, reactivación en flujo de He a 400 °C por una hora. Presión de vapor de H<sub>2</sub>O 23.76 mmHg.

### 3.3.6.5. Actividad en la oxidación de metano.

La figura 3.48 muestra los resultados del *light off* obtenidos en la oxidación de CH<sub>4</sub> en las muestras al 3.6 % mol de CuO y calcinadas a 400 y 700 °C. Observamos que en el intervalo de temperatura de 300 a 600 °C, la muestra calcinada a 400 °C es la más activa alcanzando el 50 % de conversión a 600 °C, mientras que la muestra calcinada a 700 °C, sólo alcanza el 25 % de conversión a esa misma temperatura. Águila *et al.* [43], reportaron que la actividad de las especies de Cu altamente dispersas es más alta que la del CuO másico en catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> para la reacción de oxidación completa de CH<sub>4</sub>. Por otro lado, Kundakovic *et al.* [54] estudiaron la actividad de catalizadores de CuO/YSZ en la oxidación de CO y CH<sub>4</sub> y encontraron que a bajo contenido de Cu (5-15 %), el metal se encuentra altamente disperso formando cúmulos pequeños ó átomos aislados, y con el incremento del contenido de Cu (40 %), se empieza a formar el CuO másico. De acuerdo

con estos autores, los cúmulos pequeños de Cu son más activos que las especies de Cu altamente dispersas, y el CuO másico tiene poca contribución a la actividad catalítica. De nuestros estudios de TPR, se pudo observar que la concentración de las especies de CuO parecidas al másico es mayor en la muestra ZCI-3.6-700 (Fig. 3.41), lo cual se ve reflejado en una actividad más baja en la oxidación de CH<sub>4</sub>, comparado con la muestra ZCI-3.6-400, donde las especies de Cu que predominan son las altamente dispersas, seguido por los cúmulos de Cu con tamaño pequeño (Fig. 3.40), lo cual está en buen acuerdo con lo reportado en la literatura [43,54].

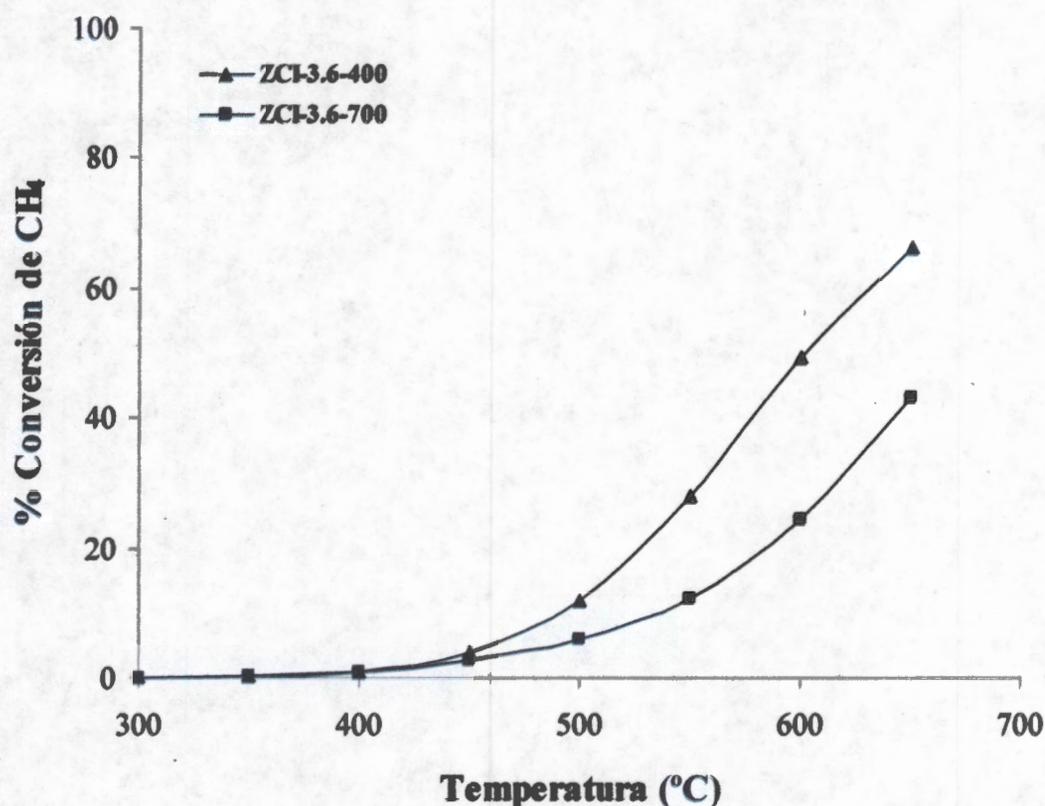


Figura 3.48. Conversión de CH<sub>4</sub> en función de la temperatura de los catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> al 3.6 % mol. Mezcla de reacción: 27.2 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub>/He al 5 % en volumen de CH<sub>4</sub>, 40.8 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>/He al 5 % en volumen de O<sub>2</sub> y balance con He para tener un flujo total de 100 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>). Masa de catalizador: 50 mg

con estos autores, los cromatos pequeños de Cu son más activos que los especies de Cu altamente dispersas, y el CuO muestra la poca contribución a la actividad catalítica. De nuestros estudios de TPR, se pudo observar que la concentración de las especies de CuO parecidas al metal es mayor en la muestra XCI-3.6-700 (Fig. 3.40) a lo cual se ve el efecto en una actividad más baja en la oxidación de CII, comparado con la muestra XCI-3.6-400, donde las especies de Cu que predominan son las altamente dispersas, según por los cálculos de Cu en tamaño pequeño (Fig. 3.40), lo cual está en buen acuerdo con lo reportado en la literatura [43,54].

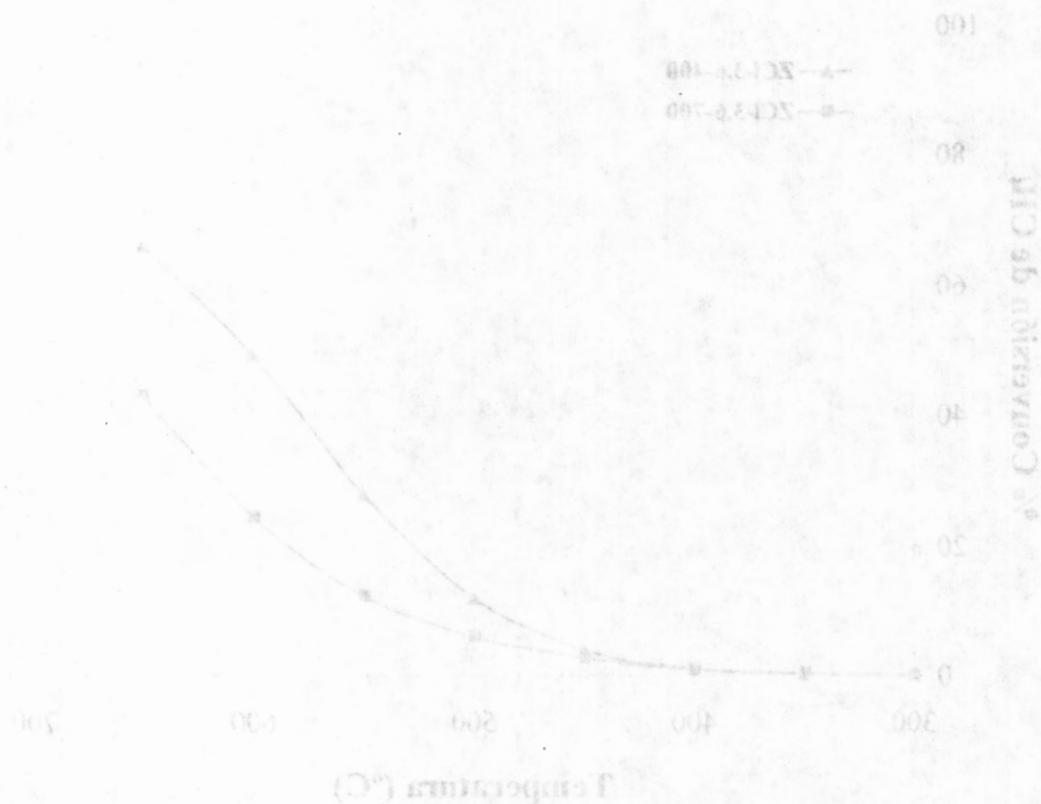


Figura 3.48. Conversión de CII, en función de la temperatura de los catalizadores de CuO, 750 y 400 mg. Modelo de reacción:  $2\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$  en volumen de CII, 40 y 20 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. O<sub>2</sub> en 2 volúmenes de O<sub>2</sub> y balanceo con He para tener un flujo total de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Masa de catalizador: 50 mg.

## **CONCLUSIONES**

CONCLUSIONS

## CONCLUSIONES

En este trabajo se estudiaron catalizadores de CuO soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> al 1 y 3.6 % mol de CuO, preparados por los métodos sol-gel y sol-gel-impregnación. Los resultados de la caracterización fisicoquímica y actividad catalítica en la oxidación de CO, mostraron la influencia del método de preparación, tratamiento térmico y soporte utilizado, sobre las propiedades de los catalizadores.

Se encontró que la mayor área superficial BET ( $S_{BET}$ ) es de poca importancia en la actividad de los catalizadores, ya que las muestras calcinadas a 700 °C, presentaron áreas pequeñas, sin embargo fueron activas en la oxidación de CO y CH<sub>4</sub>, incluso igual o mayor que las muestras calcinadas a 400 °C.

Los catalizadores de CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron los menos activos para la oxidación de CO debido a la presencia de espinelas superficiales de CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y a la formación de CuO másico, tales especies fueron invisibles a la técnica de XRD, pero se pusieron en evidencia a partir de los estudios de TPR y UV-Vis-RD, sin embargo, dichas muestras fueron activas en la oxidación de CH<sub>4</sub>.

Los catalizadores de CuO/ZrO<sub>2</sub> preparados por el método sol-gel-impregnación fueron más activos que los preparados por el método sol-gel. Las muestras fueron muy estables durante la reacción, incluso después de 24 h de reacción (Se logró evitar la sinterización del catalizador bajo nuestras condiciones de reacción).

Se pudo observar que los varios tratamientos sobre las muestras antes de reacción conducen a un incremento de la actividad, probablemente debido a una re-dispersión de las especies de Cu activas para la oxidación de CO. En general, la mayor actividad se alcanzó después de un tratamiento de reducción o después de un segundo tratamiento de oxidación.

Los resultados de TPR y UV-Vis-RD mostraron que el tratamiento térmico a temperatura elevada, conduce a cambios importantes en el ambiente de las especies de Cu<sup>2+</sup>. Las especies de Cu<sup>2+</sup> en un ambiente octaédrico distorsionado y formando partículas de CuO pequeñas altamente dispersas junto con las vacancias de oxígeno, son las especies más activas en la oxidación de CO y CH<sub>4</sub>.

En este trabajo se estudiaron catalizadores de  $\text{CuO}$  soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  en la oxidación de  $\text{CO}$ . Los resultados de los preparatos por los métodos sol-gel y sol-gel-impregnación. La caracterización física-química y actividad catalítica en la oxidación de  $\text{CO}$  mostraron la influencia del método de preparación, tratamiento térmico y soporte utilizado sobre las propiedades de los catalizadores.

Se encontró que la mayor área superficial BET ( $200\text{ m}^2/\text{g}$ ) se da por impregnación en la actividad de los catalizadores, ya que las muestras calcinadas a  $400^\circ\text{C}$  presentaron áreas preparadas, sin embargo fueron activas en la oxidación de  $\text{CO}$  y  $\text{CH}_4$  incluso igual o mayor que las muestras calcinadas a  $400^\circ\text{C}$ .

Los catalizadores de  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fueron los menos activos para la oxidación de  $\text{CO}$  debido a la presencia de especies superficiales de  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  y a la formación de  $\text{CuO}$  nanos. Tales especies fueron invisibles a la técnica de XRD, pero se pusieron en evidencia a partir de los estudios de TPR y UV-Vis-RD, sin embargo dichas muestras fueron activas en la oxidación de  $\text{CH}_4$ .

Los catalizadores de  $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  preparados por el método sol-gel-impregnación fueron más activos que los preparados por el método sol-gel. Las muestras fueron muy estables durante la reacción, incluso después de 24 h de reacción. Se logró evitar la sinterización del catalizador bajo nuestras condiciones de reacción.

Se pudo observar que los varios tratamientos sobre las muestras antes de reacción conducen a un incremento de la actividad, probablemente debido a una redistribución de las especies de  $\text{Cu}$  activas para la oxidación de  $\text{CO}$ . En general, la mayor actividad se dio después de un tratamiento de reducción o después de un segundo tratamiento de oxidación.

Los resultados de TPR y UV-Vis-RD muestran que el tratamiento térmico a temperatura elevada, conduce a cambios importantes en el ambiente de las especies de  $\text{Cu}^{2+}$ . Las especies de  $\text{Cu}^{2+}$  en un ambiente octaédrico distorsionado y formación de partículas de  $\text{CuO}$  pequeñas altamente dispersas junto con las vacancias de oxígeno son las especies más activas en la oxidación de  $\text{CO}$  y  $\text{CH}_4$ .

# **PERSPECTIVAS**

PERSPECTIVAS

## **PERSPECTIVAS**

Por el método sol-gel-impregnación, se obtuvieron catalizadores con buena actividad y estabilidad que los convierte en buenos candidatos para la oxidación de CO y CH<sub>4</sub>, sin embargo, quedan pendientes algunos aspectos para entender mejor su actuación en dichas reacciones, por lo que se propone como investigación futura:

Realizar estudios de estabilidad de los catalizadores en la reacción de oxidación de CH<sub>4</sub>

Llevar a cabo la reacción de oxidación de CO a una concentración cercana a la real en fuentes fijas y móviles (10,000 ppm de CO)

Obtención de perfiles TPR después de los estudios redox (Poner en evidencia la redistribución de las especies de Cu activas en los catalizadores)

Llevar a cabo la oxidación de CO a una concentración de vapor de agua cercana a la presente en las mezclas de reacción (3-10 ppm)

## PERSPECTIVAS

Por el método sol-sol-impregnación se obtuvieron catalizadores con buena actividad y estabilidad que los convierte en buenos candidatos para la oxidación de CO y CH<sub>4</sub> sin embargo, dichas tendencias algunos aspectos para entender mejor su actuación en dichas reacciones, por lo que se propone como investigación futura:

Realizar estudios de estabilidad de los catalizadores en la reacción de oxidación de CH<sub>4</sub>.

Llevar a cabo la reacción de oxidación de CO a una concentración cercana a la real en flujos más altos (10.000 ppm de CO).

Obtención de perfiles TPR después de los estudios de estabilidad para determinar la distribución de las especies de Cu activas en los catalizadores.

Llevar a cabo la oxidación de CO a una concentración de vapor de agua cercana a la presente en las mezclas de reacción (3-10 ppm).

## **BIBLIOGRAFÍA**

BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFÍA

1. J. H. B. J. Hoebink, J. P. Huinink, and G. B. Marin, *Appl. Catal. A: General*, 160,139 (1997)
2. Markus Kolodziejczyk, Roderik E. R. Colen, Martin Berdau, Bernard Delmon, and Jochen H. Block, *Surface Science*, 375,235(1997)
2. a) Michael P. Harold, and Martha E. Garske, *J. Catal.*, 127,524(1991), b) Michael P. Harold, and Martha E. Garske, *J. Catal.*, 127,553(1991)
4. P. Praserthdam, and T. Majitnapakul, *Appl. Catal. A: General*, 108,21(1994)
5. Bernard N. Racine, Mark J. Sally, Bruce Wade, and Richard K. Herz, *J. Catal.*, 127, 307 (1991)
6. a) Kyung I. Choi, and M. Albert Vannice, *J. Catal.*, 131,1(1991), b) Kyung I. Choi, and M. Albert Vannice, *J. Catal.*, 131,22(1991), c) Kyung I. Choi, and M. Albert Vannice, *J. Catal.*, 131, 36 (1991), d) Kyung I. Choi, and M. Albert Vannice, *J. Catal.*, 127, 465 (1991), e) Kyung I. Choi, and M. Albert Vannice, *J. Catal.*, 127, 489 (1991)
7. a) Ki Don Kim, In-Sik Nam, Jong Shik Chung, Jae Sung Lee, Sam Gon Ryu, and Yong Sik Yang, *Appl. Catal. B: Environmental*, 5, 103 (1994), b) Jae Sung Lee, Sun Hee Choi, Ki Dong Kim, and Masaharu Nomura, *Appl. Catal. B: Environmental*, 7, 199 (1996)
8. Andersson, A., Hansen, S, and Sanati, M., in "Structure-Activity and Selectivity Relationship in Heterogeneous Catalysis" (R. K. Grasselli and A. W. Sleight, Eds.), Elsevier, Amsterdam (1991)
9. Ta-Jen Huang, Tai-Chiang Yu, and Shu-Hsiang Chang, *Appl. Catal.*, 52,157(1989)
10. Ta-Jen Huang, and Tai-Chiang Yu, *Appl. Catal.*, 71,275(1991)
11. Francisco Severino, Joaquín Brito, Oswaldo Carías, and Jorge Laine, *J. Catal.*, 102, 172 (1986)
12. J. Laine, F. Severino, A. López-Agudo and J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, 129, 297 (1991)
13. Arturo Martínez-Arias, Renato Cataluña, José C. Conesa, and Javier Soria, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 809.
14. Haigin Wan, Dan Li, Yue Dai, Yuhai Hu, Yanhua Zhang, Lianjun Liu, Bin Zhao, Bin Liu, Kegin Sun, Lin Dong and Yi Chen, *Appl. Catal. A: General*, 360 (2009) 26.

15. Philip G. Harrison, Ian K. Ball, Wan Azelee, Wayne Daniell, and Daniella Goldfarb, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 3715.
16. Xiaolan Tang, Baocai Zhang, Yong Li, Yide Xu, Qin Xin, Wenjie Shen, *Appl. Catal., A: General*, 288 (2005) 116.
17. W. J. Zhang, S. PalDey and S. Deevi, *Appl. Catal. A: General*, 295 (2005) 201.
18. Wei-Ping Dow, and Ta-Jen Huang, *J. Catal.*, 147,322(1994)
19. Edésia M. B. De Sousa, Ana P. G. De Sousa, Nelcy D. S. Mohallem and Rochel M. Lago, *J. Sol-gel Sci. Techn.*, 26 (2003) 873.
20. G.G. Jernigan and G.A. Somorjai, *J. Catal.*, 147,567(1994)
21. K. Nagase, Y. Zheng, Y. Kodama, and J. Kakuta, *J. Catal.*, 187 (1999) 123.
22. A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, O. Gálvez, J. M. Coronado, J. A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria and G. Munuera, *J. Catal.*, 195 (2000) 207.
23. Jenshi B. Wang, De-Hao Tsai and Ta-Jen Huang, *J. Catal.*, 208 (2002) 370
24. a) Wei Liu, and Maria Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, 153,304(1995), b) Wei Liu, and Maria Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, 153,317(1995)
25. D. Sengupta, W. F. Schneider, K. C. Hass and J. B. Adams, *Catal. Letters*, 61 (1999) 179.
26. M. K. Dongare, Veda Ramaswamy, C. S. Gopinath, A. V. Ramaswamy, S. Scheurell, M. Brueckner, and E. Kemnitz, *J. Catal.*, 199 (2001) 209.
26. 27. V. A. Sadykov, S. F. Tikhov, N. N. Bulgakov and A. P. Gerasev, *Catal. Today*, 144 (2009) 324.
28. Ta-Jen Huang, Kuen-Cheung Lee, Hsiao-Wen Yang, Wei-Ping Dow, *Appl. Catal. A: General*, 174 (1998) 199.
29. Paul Worn Park, Jeffrey S. Ledford, *Appl. Catal. B: Environmental*, 15 (1998) 221.
30. R. Zhou, X. Jiang, J. Mao and X. Zheng, *Appl. Catal. A* 162 (1997) 213.
31. Xiao-yuan Jiang, Ren-xian Zhou, Ping Pan, Bo Zhu, Xian-xin Yuan, Xiao-ming Zheng, *Appl. Catal. A: General*, 150 (1997) 131.
32. M. Ferrandon, B. Ferrand, E. Bjornbom, F. Klingstedt, A. Kalantar Neyestanaki, H. Karhu and I. J. Vayrynen, *J. Catal.*, 202 (2001) 354.
33. G. A. El-Shobaky, G. A. Fagal, M. Mokhtar, *Appl. Catal. A: General*, 155 (1997) 167.

34. Paul Worn Park and Jeffrey S. Ledford, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 887
35. Rui Lin, Meng-Fei Luo, Yi-Jun Zhong, Zong-Lan Yan, Guang-Yu Liu and Wei-Ping Liu, *Appl. Catal. A: General*, 255, (2003) 331.
36. Serghei Tanasoi, Nathalie Tanchoux, Adriana Urda, Didier Tichit, Ioan Sandulescu, Francois Fajula and Ioan-Cezar Marcu, *Appl. Catal. A: General*, 363 (2009) 135.
37. Xiaolan Tang, Baocai Zhang, Yong Li, Yide Xu, Qin Xin, Wenjie Shen, *Catal. Today*, 93 (2004) 191.
38. Veda Ramaswamy, Mahesh Bhagwat, Darbha Srinivas, Arumugamangalam V. Ramaswamy, *Catal. Today*, 97 (2004) 63
39. Cai-Hua Tu, Ai-Qin Wang, Ming-Yuan Zheng, Xiao-Dong Wang and Tao Zhang, *Appl. Catal. A: General*, 297 (2006) 40.
40. Gonzalo Águila, Javier Jiménez, Sichem Guerrero, Francisco Gracia, Boris Chornik, Sergio Quinteros and Paulo Araya, *Appl. Catal. A: General*, 360 (2009) 98.
41. Eun Duck Park and Jae Sung Lee, *J. Catal.*, 180 (1998) 123.
42. Xiucheng Zheng, Shuping Wang, Shurong Wang, Shoumin Zhang, Weiping Huang and Shihua Wu, *Catal. Commun.*, 5, (2004) 729.
43. Gonzalo Águila, Francisco Gracia, Joaquín Cortés and Paulo Araya, *Appl. Catal., B: Environmental*, 77 (2008) 325.
44. Meng-Fei Luo, Yi-Jun Zhong, Xian-Xin Yuan, Xiao-Ming Zheng, *Appl. Catal. A: General*, 162 (1997) 121.
45. Hermant K. Joshi and Sabyasachi Sarkar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 5543
46. Stuart H. Taylor, Graham J. Hutchings, Ali A. Mirzaei, *Catal. Today*, 84 (2003) 113.
47. Xiu-Cheng Zheng, Shi-Hua Wu, Shu-Ping Wang, Shu-Rong Wang, Shou-Min Zhang, Wei-Ping Huang, *Appl. Catal. A: General*, 283 (2005) 217.
48. Meng-Fei Luo, Jing-Meng Ma, Ji-Qing Lu, Yu-Peng Song and Yue-Juan Wang, *J. Catal.*, 246 (2007) 52.
49. Ken-ichiro Fujimoto, Fabio H. Ribeiro, Miguel Avalos-Borja and Enrique Iglesia, *J. Catal.*, 179 (1998) 431.
50. William S. Epling and Gar B. Hoflund, *J. Catal.*, 182 (1999) 5.
51. Sichem Guerrero, Paulo Araya and Eduardo E. Wolf, *Appl. Catal. A: General*, 298 (2006) 243.

52. R. Anderson, K. Stein, J. Feenan and L. Hofer, *Ind. Eng. Chem.*, **53** (1961) 809.
53. M. Marion, E. Garbowski and M. Primet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86** (1990) 3027.
54. Lj. Kundakovic and M. Flytzani-Stephanopoulos., *Appl. Catal. A: General.*, **171** (1998) 13.
55. Xiaoyin Chen, Yong Liu, Guoxing Niu, Zhuxian Yang, Maiying Bian and Adi He, *Appl. Catal., A: General* **205**,159 (2001).
56. L. Ji, J. Lin, K. L. Tan and H. C. Zeng, *Chem. Mater.*, **12**, 931 (2000)
57. M. L. Guzmán-Castillo, X. Bokhimi, A. Toledo-Antonio, J. Salmones-Blásquez and F. Hernández-Beltrán, *J. Phys. Chem. B*, **105**,2099 (2001)
58. Satterfield. N. C., *Heterogeneous Catalysis in practice*, Eds., McGraw-Hill, New York, 1980.
59. A. Vázquez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales, and O. Novaro., *J. Solid State Chem.*, **128**,161 (1997).
60. M. Lo Jacono, A. Cimino and M. Inversi, *J. Catal.*, **76**, 320 (1982)
61. Yuhai Hu, Lin Dong, Mingmin Shen, Dong Liu, Jun Wang, Weiping Ding and Yi Chen, *Appl. Catal. B: Environmental*, **31**,61 (2001).
62. Tae-Won Kim, Min-Woo Song, Hyoung-Lim Koh and Kyung-Lim Kim, *Appl. Catal., A: General*, **210**,35 (2001).
63. Wei-Ping Dow, and Ta-Jen Huang, *J. Catal.*,**160**,171 (1996)
64. Wei-Ping Dow, Yu-Piao Wang, and Ta-Jen Huang, *J. Catal.*, **160**,155 (1996)
65. W.R.A.M. Robinson and J. C. Mol, *Appl. Catal.*, **44**,165 (1988).
66. Reinhard Hierl, Helmut Knozinger and Hans-Peter Urbach, *J. Catal.*, **69**, 475 (1981)
67. Byeong-Soo Bae, Michael C. Weinberg, *J. Non-Cryst. Solids*, **168**,223 (1994).
68. Robert Mark Friedman and John J. Freeman, *J. Catal.*, **55**,10 (1978).
69. B. Strohmeier, D. Leyden, R. Field, D. Hercules, *J. Catal.*, **94**, 514 (1985)
70. F. Severino, and J. Laine, *Ind. Eng. Chem. Prod, Res. Dev.*, **22**,396(1983)
71. M. Shimokawabe, N. Takezawa and H. Kobayashi, *Appl. Catal.*, **2**,379 (1982).
72. R. A. Koepfel, A. Baiker and A. Wokaun, *Appl. Catal. A: General* **84**,77 (1992).
73. M. Shimokawabe, H. Asakawa and N. Takezawa, *Appl. Catal.*, **59**,45 (1990)

74. Madona Labaki, Stéphane Siffert, Jean-Francois Lamonier, Elena A. Zhilinskaya, Antoine Aboukais, *Appl. Catal. B: Environmental*, 43,261 (2003).
75. Weiming Hua, and Zi Gao, *Catal. Lett.*, 42,209 (1996)
76. C. Morterra, E. Giamello, G. Cerrato, G. Centi and S. Perathoner., *J. Catal.*, 179,111 (1998).
77. G. Delahay, E. Ensuque, B. Coq, and F. Figuéras, *J. Catal.*, 175,7 (1998).
78. Chin-Cheng Chien, Jing-Zhen Shi and Ta-Jen Huang., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 1544.
79. Xiaowei Xie, Yong Li, Zhi-Quan Liu, Masatake Haruta and Wenjie Shen, *Nature*, 458 (2009) 746.
80. R. Hierl, H. Knosinger and H.-P. Urbach, *J. Catal.*, 69 (1981) 475.
81. . Cerda Cristian; Romero Leonardo; Jimenez Romel; Fuentes Gustavo; Centeno Miguel Angel; Alarcon Nelson., *Journal of the Chilean Chemical Society* 51(4) (2006) 1015.
82. Robert J. Farrauto and Calvin H. Bartholomew, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. Ed. Blackie academic and professional, First Edition 1997.
83. J. M. Thomas, and W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Ed. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo:VCH, 1997.
84. Martín Hernández L., José L. Herce V.; *Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos*; 1983; UNAM; p. 65.
85. Robert B. Anderson; *Experimental Methods in catalytic Research*; 1968; Edit Academic Press.
86. Boris y Melik; *Catalysis Characterization, Physical Techniques for Solids Materials*; New York 1994; Edit. Plenum Press, p 522-557.
87. C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer, *Sol-Gel Science "The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing"*, Academic Press, Inc., 1990.
88. Carl A. Keyser; *Ciencia de los Materiales para Ingeniería*; 1990; México, 1ª edición; p. 410-415.
89. Kyung Moon Choi y K. J. Shea; *J. Phys. Chem.*; 1994; 98; p. 3207-3214
90. Nicholas W. Hurst, Stephen J. Gentry and Alan Jones, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 24 (2),233 (1982).
91. Chin-Cheng Chien, Wen-Po Chuang, and Ta-Jen Wang, *Appl. Catal. A: General*,



## **APÉNDICES**

APÉNDICES

## **APENDICE A CINÉTICA Y CATÁLISIS**

### **A.1. Variables básicas para el control de reacciones químicas.**

Desde sus inicios, el hombre ha estado interesado en el control de las reacciones químicas. Actualmente hay cuatro variables básicas disponibles para controlar reacciones químicas: temperatura, presión, concentración y tiempo de contacto [82].

Históricamente, la mayoría de las reacciones industriales se corrieron a temperatura y presión altas para alcanzar velocidades de producción razonables. Desafortunadamente, estas condiciones severas son intensas en energía, corrosivas o ambos, dañando al equipo y materiales, y no selectivas, eso es, dan como resultado reacciones y productos laterales indeseables. Sin embargo, desde los 1950s, dos desarrollos tecnológicos nos han permitido correr las reacciones químicas bajo condiciones menos severas:

- a) Primero, el uso de catalizadores, sustancias que aumentan la velocidad de reacción, nos han permitido operar a temperaturas y presiones más bajas.
- b) Segundo, métodos mejorados de contacto, tales como lechos catalíticos fluidizados o empacados, han permitido la operación bajo condiciones de flujo a eficiencias mucho más altas.

### **A.1.1. Importancia de la catálisis y tecnología de los catalizadores.**

#### **A.1.1.1. Impacto en la sociedad y formas de vida.**

Nuestra economía mundial está basada en la producción catalítica de químicos y combustibles [82]. Mucho del alimento que consumimos es procesado catalíticamente y la ropa que usamos está hecha de fibras producidas en procesos catalíticos. Generalmente, casi todos los químicos, combustibles, polímeros y fibras, son manufacturados en nuestros días por procesos catalíticos.

Por otro lado, la catálisis es fundamental para la vida, de hecho, ninguna forma de vida podría existir sin la catálisis. Las reacciones que mantienen la vida en nuestro cuerpo son catalizadas por enzimas, catalizadores naturales. Las enzimas permiten que procesos de la vida, tales como la respiración, ocurran rápidamente a temperatura y presión ambiente, condiciones bajo las cuales, los materiales se encuentran en nuestro cuerpo. La mayoría de las reacciones relacionadas con la vida, son enzimáticas por naturaleza. Las enzimas son catalizadores complejos, maravillosamente eficientes, los cuales pueden fabricar alrededor de  $10^2$ - $10^3$  nuevas moléculas por segundo.

### **A.1.2. Importancia económica de la tecnología de los catalizadores.**

La tecnología de los catalizadores ha jugado un papel clave en el desarrollo de la economía de los países del mundo durante el siglo 20 [82]. La tecnología de los catalizadores Fischer-Tropsch permitió a los alemanes sostener su segunda guerra mundial al sintetizar gasolina combustible para sus máquinas de guerra a partir de carbón alemán en tiempos cuando el abastecimiento de petróleo les había sido suspendido. Por otro lado, la tecnología catalítica superior, fue lo que condujo a la victoria crucial en 1940 de la fuerza aérea británica sobre los alemanes en la batalla de Gran Bretaña. Mientras que los alemanes perdieron 1733 aviones, los británicos sólo perdieron 915, debido a su movilidad superior, con combustión de aceleración 50% más rápida debido a su combustible superior a los 100 octanos, comparado con la gasolina de 88 octanos de los alemanes; el nuevo combustible de alto octano fue producido por cracking catalítico, un proceso desarrollado en 1938.

La tecnología de los catalizadores es la columna vertebral de la industria química, y una de las industrias más grandes por si misma. De hecho, de 63 nuevos productos, y 34 innovaciones de procesos en la industria química de 1930 a 1980, 60% de estos productos, y 90% de estos procesos, se basaron en la tecnología de los catalizadores. La catálisis también es crítica en la industria del refinamiento del petróleo, excepto por la destilación, la mayoría de los procesos de refinamiento son catalíticos.

#### **A.1.2.1. La tecnología de los catalizadores en el presente.**

La mayoría de la tecnología de los catalizadores puede ser clasificada en tres áreas de actividad importante en la economía mundial: refinamiento del petróleo, producción de químicos y control ambiental [82]. En realidad, en 1989 los procesos catalíticos comprendieron una industria de 2 billones de dólares en USA y una industria de 5 billones de dólares en todo el mundo. Para 1993, el mercado de los catalizadores en todo el mundo había crecido a 8 billones de dólares y se pronosticó un crecimiento anual de 6.3% hasta 10.7 billones de dólares para 1998; por lo tanto, el valor de los procesos catalíticos en USA se proyectó con un crecimiento del 63% de 1992 al año 2000. En la catálisis ambiental se esperó un crecimiento más rápido que el de las otras áreas del mercado. Efectivamente, en los valores de ventas de los catalizadores para vehículos motorizados se proyectó un incremento del 92% para el año 2000, y en el control de emisiones industriales, probablemente incrementaría 330% para el año 2000.

## **A.2. Catálisis**

El que una reacción química pueda o no realizarse hasta alcanzar su estado de equilibrio a cierta presión y temperatura, es una consecuencia directa de las leyes de la termodinámica, sin embargo, la catálisis involucra a las velocidades de estas reacciones químicas, las cuales se encuentran bajo la influencia de una sustancia que permanece en la reacción y que se recupera al final de esta, llamado catalizador [82-83]. De esta manera, el catalizador permite el desarrollo de una reacción a una velocidad mayor siguiendo un mecanismo que requiere una menor energía de activación que la que necesita una reacción no catalizada. Los fenómenos catalíticos explican cuáles son los mecanismos microscópicos responsables de los cambios en la estructura electrónica de las moléculas reactantes que, en presencia del catalizador, se convierten en moléculas diferentes que constituyen los productos de reacción.

### **A.2.1. Mecanismo general de la acción catalítica.**

La catálisis involucra una serie de interacciones químicas intermedias entre los reactivos y el catalizador; de esta manera, se proporciona un camino nuevo a la reacción, compuesto por una serie de reacciones elementales [82-83]. Esta nueva trayectoria de reacción es a menudo más compleja, sin embargo, la suma de energías de activación de los procesos elementales de la reacción catalítica es inferior a la energía de activación que se requiere para efectuar la reacción no catalizada.

### **A.2.2. Mecanismos de las reacciones catalizadas por sólidos.**

- a) Difusión de los reactivos, desde la fase fluida hacia la superficie y poros del catalizador.
- b) Adsorción de los reactivos en el interior y exterior de los poros (centros activos).
- c) Reacción de los reactivos adsorbidos en las superficies para formar los productos.
- d) Desorción de los productos hacia la fase fluida cercana a las superficies.
- e) Difusión de los productos desde los poros y las superficies exteriores hacia el seno de la fase fluida.

### **A.2.3. Cinética química**

Es al área de la química que estudia la rapidez o velocidad con que ocurre una reacción, esta indica un movimiento o cambio en la concentración de un reactivo o de un producto con respecto al tiempo [82]. Hay muchas razones para estudiar la velocidad de una

reacción, una de ellas es conocer por qué las reacciones ocurren a diferentes velocidades, el conocimiento de la velocidad de reacción es muy útil en el diseño de fármacos, en el procesamiento de alimentos, en el control de la contaminación, etc. La velocidad varía en función de la concentración, de la temperatura, presión y variables asociadas con un catalizador.

#### **A.2.4. Clasificación de la catálisis**

El término catálisis es el conjunto de procedimientos y conocimientos que permite que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente. Bajo tal condición la catálisis es una rama de la cinética química, la cual se encarga del estudio de las reacciones químicas considerando sus mecanismos de reacción.

La catálisis se clasifica por lo común en dos clases: catálisis homogénea y catálisis heterogénea, en el primer caso, el catalizador es un cuerpo disuelto en la fase de reacción; mientras que en el segundo, tiene una fase distinta, generalmente sólida, y la reacción se lleva a cabo en la superficie de contacto. Son relativamente más fáciles de definir los productos intermediarios en los mecanismos homogéneos que los complejos superficiales que intervienen en la catálisis heterogénea. La acción catalítica es siempre explicable por medio de un mecanismo de reacción complejo: el catalizador interviene al menos en dos etapas, en donde se combina y regenera sucesivamente. La etapa intermedia más lenta impone su rapidez al proceso global.

#### **A.2.5. Propiedades fundamentales de los catalizadores.**

a) *Actividad*: También llamada velocidad de reacción específica, se traduce en: la alta producción, volumen reducido del reactor, pequeñas cantidades de catalizador y funcionamiento utilizando condiciones de operación poco severas, obteniéndose estabilidad y selectividad eficientes en una región termodinámica eventualmente más favorable [84-85].

b) *Selectividad*: permite alcanzar rendimientos importantes del producto deseado, limitando la intervención de reacciones laterales en serie o paralelas.

c) *Estabilidad*: se refiere a las modificaciones del catalizador con el tiempo bajo condiciones de operación y regeneración a las que se somete. Sólo teóricamente el catalizador permanece inalterado a través de la reacción, sin embargo en la práctica se

tienen pérdidas de actividad, selectividad o dureza, ocasionados por diversos factores como el depósito de carbón, el cambio de estructura del soporte, adsorción de venenos, etc.

d) *Morfología*: entre las características morfológicas se encuentran: las externas del catalizador (forma y granulometría) las cuales deben adaptarse al proceso catalítico correspondiente, las internas (superficie específica, densidad del sólido, etc.) y las características físico-mecánicas.

#### **A.2.6. Propiedades texturales de los catalizadores**

*Volumen y Tamaño de Poro*: El tamaño del poro está expresado en términos del diámetro (o radio), asumiendo si se presentan como cilindros o en formas amorfas. Los poros con diámetros menores de 2 nm ó 20 Å se refieren a microporos, los poros con diámetros mayores a estos valores son relacionados con los macroporos, sin embargo existe una tercera clasificación la cual corresponde a los mesoporos en un rango de 2nm a 50 nm (500Å) [82-83]. A los espacios vacíos en el interior de las partículas se les llama *microporos*, mientras que a las regiones vacías entre las partículas se les denomina *macroporos*.

*Adsorción Física (fisisorción)*: consiste en medir la cantidad de gas que se requiere para formar una capa monoatómica de gas adsorbido.

*Adsorción química (quimisorción)*: se lleva a cabo midiendo la adsorción de un gas que se adsorbe químicamente sobre la superficie metálica.

*Área Superficial*: se refiere a la superficie que está en contacto para llevar a cabo una reacción.

El área superficial de las partículas así como su tamaño son factores muy importantes para las reacciones heterogéneas, tal es el caso de los aerosoles atmosféricos.

## APENDICE B CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS ÓXIDOS

### B.1. Óxidos

En los catalizadores óxidos se incluye la manipulación de las estructuras del estado sólido, el control de la composición del cristal, las modificaciones en la superficie y la dispersión de sitios óxidos y fases en un soporte inerte [83-84].

Existe una gran variedad de estructuras de cristales de óxidos metálicos, la superficie de estos materiales presenta diferentes geometrías. Las cuatro estructuras básicas para óxidos son wurtzita, sal rock, fluorita y rutilo.

#### B.1.1. Propiedades de los óxidos

Los catalizadores preparados a base de óxidos metálicos se pueden dividir en dos grandes grupos. El primero lo componen los óxidos estequiométricos y el segundo lo forman los óxidos que por la acción del calor, ganan o pierden oxígeno en su superficie [83-84].

Estos últimos compuestos presentan una cierta conductividad eléctrica, integran este grupo los óxidos de elementos de las tres series de transición, que por la facilidad que tienen de intercambiar oxígeno superficial, presentan excelentes propiedades catalíticas en procesos de oxidación parcial o total.

Aunque la catálisis en sólidos es un fenómeno de superficie, las propiedades de los óxidos requieren considerable atención. Algunas de las propiedades de los óxidos se mencionan a continuación.

- a) *Carga Parcial ( $q_o$ )*. En una molécula diatómica simple en fase gas, el grado iónico de la unión, refleja el grado de separación de cargas. En una molécula M-NM formada por un átomo metálico M y un átomo no metálico NM, el carácter iónico puede ser cuantificado por la carga parcial  $q_o$  en cualquiera de los dos átomos.
- b) *Electronegatividad (X)*. Este término describe la fuerza ejercida por la carga nuclear sobre los electrones de la periferia de un átomo. Existen muchas escalas que se utilizan para cuantificar la electronegatividad, pero la que se usa generalmente, es la diferencia de electronegatividades ( $\Delta X$ ), que es igual a la diferencia de la electronegatividad del metal  $X_M$  y la electronegatividad del oxígeno  $X_O$ , es decir que  $\Delta X = X_O - X_M$ . Esta diferencia puede ser calculada usando el calor de formación Q para óxidos.

c) *Fuerza del enlace Metal-oxígeno*.  $E_{(M-O)}$ . El cálculo de la  $E_{(M-O)}$  inicia con la determinación del calor de formación de un ión, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{M-O(\text{iónico})} = -\Delta H_{f(M_xO_y)} + \Delta H_{\text{sub}(M)} + (1/2)\Delta H_{\text{dis}(O_2)} - \sum EA_{(O)} + \sum IE_{(M)} \quad (1)$$

Donde  $\Delta H_{f(M_xO_y)}$  denota el calor de formación del óxido,  $\Delta H_{\text{sub}(M)}$  es el calor de sublimación del metal,  $\Delta H_{\text{dis}(O_2)}$  es la energía de disociación del oxígeno diatómico,  $\sum EA_{(O)}$  es la sumatoria de la afinidad electrónica del primer y segundo electrón para el átomo de oxígeno y  $\sum IE_{(M)}$  es la sumatoria de la energía de ionización del metal.

d) *Potencial de Madelung*,  $V_{\text{Mad}}$ . Este término cuantifica la interacción electrostática de la red cristalina con el tipo de átomos. Para óxidos, el potencial de Madelung puede ser definido para ambos átomos: el metal ( $V_{\text{Mad}(M)}$ ) y el oxígeno ( $V_{\text{Mad}(O)}$ ).

e) *Polarizabilidad Electrónica del Oxígeno*. La polarizabilidad electrónica ( $\alpha_{ox}$ ), de un óxido, describe la tendencia de la unión de los electrones para permanecer cerca de sus iones en presencia de un campo eléctrico. Científicos han encontrado varias e interesantes relaciones entre  $\alpha_{ox}$  y propiedades del volumen de materiales óxidos binarios y ternarios. El valor de  $\alpha_{ox}$  puede ser calculado utilizando la ecuación 2.

$$\alpha_{ox} = (3Vm / 4\pi Na)(k - 1)/(k + 2) = (3Vm / 4\pi Na)(n^2 - 1)/(n^2 + 2) \quad (2)$$

### B.1.2. Métodos comunes para la preparación de óxidos

Los óxidos pueden ser preparados en forma de monocristales, policristales y polvos amorfos. En los estudios donde se requiere del conocimiento del arreglo atómico, se utilizan muestras monocristalinas con un perfecto arreglo cristalográfico [83-84].

Existen diferentes métodos de preparación de monocristales, el método más común es la disociación. En éste método se requiere altas temperaturas, teniendo cuidado con la presión parcial del oxígeno (o la fugacidad del oxígeno) para asegurar que el cristal presente la estequiometría y el monocristal deseado. Cuando el punto de disociación de los óxidos e:

alto, provoca la descomposición de los mismos. Por otro lado, existen métodos que se pueden emplear a bajas temperaturas, tal es el caso del transporte de vapor.

Para óxidos en donde es esencial una gran área superficial, se recomienda la utilización de bajas temperaturas. Sin embargo, se pueden utilizar métodos en donde están involucradas altas temperaturas, como lo es, la preparación de aerogeles (se obtienen cuando se realiza el proceso de secado a condiciones críticas de presión y temperatura). Dependiendo de los detalles del procedimiento de preparación, se pueden obtener fases metaestables y/o mezclas amorfas. Desafortunadamente hay pocos estudios sobre la formación de una fase en particular y cada caso tendrá que ser tratado individualmente.

Un tratamiento a temperaturas bajas puede conducir también a la formación de óxidos con grupos hidróxilo los cuales pueden ser removidos por tratamientos a altas temperaturas. Los óxidos policristalinos amorfos, frecuentemente se preparan a partir de una solución que contiene los precursores apropiados. Hay muchos métodos para transformar las soluciones de los precursores metálicos a un óxido deseado. Ya sea por precipitación, gelación o complejación. Sin embargo, las diferentes técnicas para formar un óxido pueden conducir a sólidos de muy variadas propiedades superficiales.

Dependiendo del procedimiento de preparación de los óxidos, pueden variar la forma cristalográfica, la morfología, la composición y la estructura superficial. Cualquiera de estos aspectos puede tener un efecto significativo sobre las propiedades superficiales del óxido.

Se ha determinado que la sedimentación, la floculación de las partículas coloidales del óxido, el procedimiento de secado de los aglomerados del precipitado, el proceso de maduración y la naturaleza de cualquier aditivo, están entre los factores que afectan el tamaño del poro del óxido, por lo tanto, son importantes los detalles de la preparación de los óxidos.

La Figura B.1, ilustra los métodos comunes empleados para la preparación de óxidos. Ya sea por precipitación, gelación o complejación, un sólido que contiene el ion metálico del óxido deseado, es primeramente separado de la solución. Posteriormente este precipitado es lavado, secado y finalmente calcinado y reducido al óxido deseado. El procedimiento de preparación puede determinar el volumen y tamaño de poro así como la estructura de las partículas del óxido.

Dadas las propiedades catalíticas, superficiales y semiconductoras que presentan los óxidos metálicos, es importante conocer y estudiar los métodos de obtención de estos materiales y así poder diseñar dispositivos con características apropiadas a su uso.

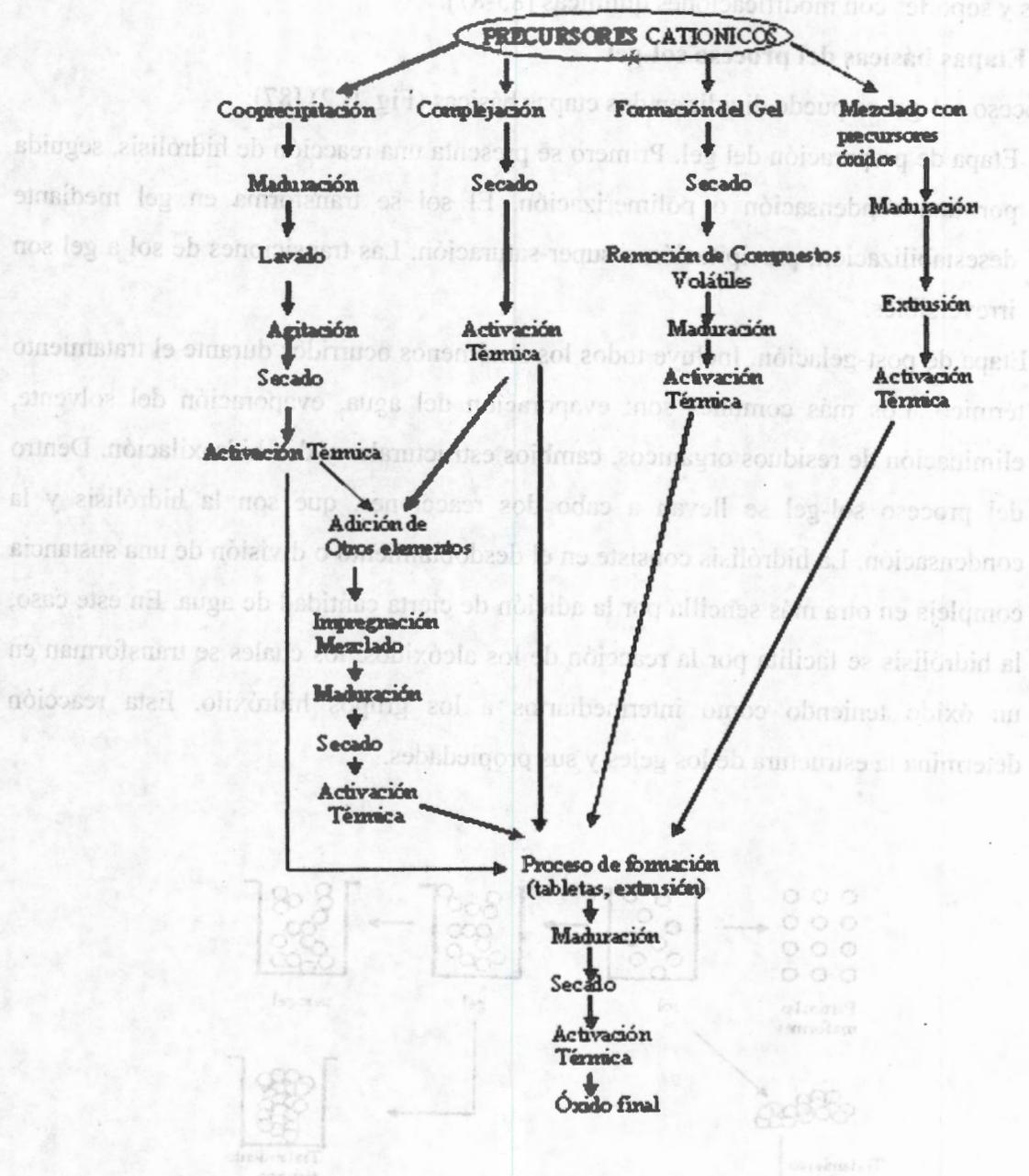


Figura B.1. Métodos comunes para la preparación de óxidos.

## B.2. Proceso sol-gel

El método sol-gel se ha reconocido como un interesante procedimiento para preparar catalizadores. La versatilidad de la técnica sol-gel permite el control de la textura, la composición, homogeneidad y estructura de los sólidos, su bajo costo y propiedades hacen posible la producción de materiales sencillos tales como metales dispersos, catalizadores óxidos y soportes con modificaciones químicas [85-87].

### B.2.1 Etapas básicas del proceso sol-gel

El proceso sol-gel se puede dividir en dos etapas básicas (Fig. B.2) [87]:

- Etapa de preparación del gel. Primero se presenta una reacción de hidrólisis, seguida por una condensación o polimerización. El sol se transforma en gel mediante desestabilización, precipitación o super-saturación. Las transiciones de sol a gel son irreversibles.
- Etapa de post-gelación. Incluye todos los fenómenos ocurridos durante el tratamiento térmico. Los más comunes son: evaporación del agua, evaporación del solvente, eliminación de residuos orgánicos, cambios estructurales y des-hidroxiación. Dentro del proceso sol-gel se llevan a cabo dos reacciones, que son la hidrólisis y la condensación. La hidrólisis consiste en el desdoblamiento o división de una sustancia compleja en otra más sencilla por la adición de cierta cantidad de agua. En este caso, la hidrólisis se facilita por la reacción de los alcóxidos, los cuales se transforman en un óxido teniendo como intermediarios a los grupos hidróxilo. Esta reacción determina la estructura de los geles y sus propiedades.

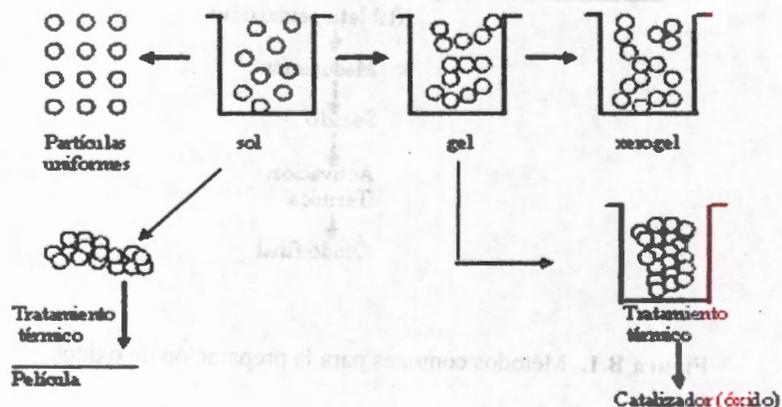


Figura B.2. Proceso sol-gel

El sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, puede ser usado para generar polímeros inorgánicos de los cuales se pueden obtener materiales cerámicos. En la técnica sol-gel se parte de un precursor o compuesto inicial para formar la solución coloidal (sol), posteriormente las condiciones de la solución se alteran de tal forma que las partículas tienden a polimerizarse entre sí hasta formar un gel [87]. Existe una clasificación de geles, de acuerdo a su tipo de secado; a) xerogeles, los cuales son secados por simple evaporación bajo condiciones normales de presión, b) aerogeles, estos se obtienen cuando se realiza el proceso de secado a condiciones críticas de presión y temperatura y c) sonogeles, cuando el gel es secado utilizando ondas sonoras. La mayoría de los geles son amorfos (no cristalinos), aunque estén secos, pero la mayoría cristalizan al ser calcinados. Cuando un material amorfo es sometido a un proceso de isomerización, el transporte de masa se lleva a cabo por flujo viscoso, mientras que en materiales cristalinos la sinterización involucra difusión de las especies.

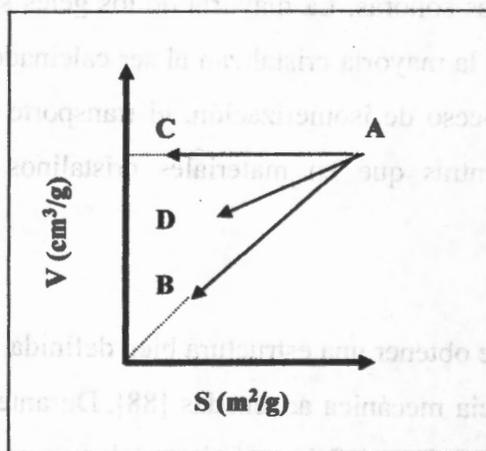
### **B.2.2. Tratamiento térmico**

El tratamiento térmico se realiza con la finalidad de obtener una estructura bien definida, en términos de área superficial, porosidad y resistencia mecánica adecuadas [88]. Durante la calcinación se realizan transformaciones químicas, físicas y fisicoquímicas, tales como su textura, modificación de la estructura por sinterización, reacciones químicas de descomposición térmica, entre otras. Las modificaciones texturales y estructurales están limitadas por los fenómenos de transferencia de masa, los cuales empiezan a ser importantes en las cercanías a la temperatura de Tauman (0.7 veces la temperatura de fusión) [84].

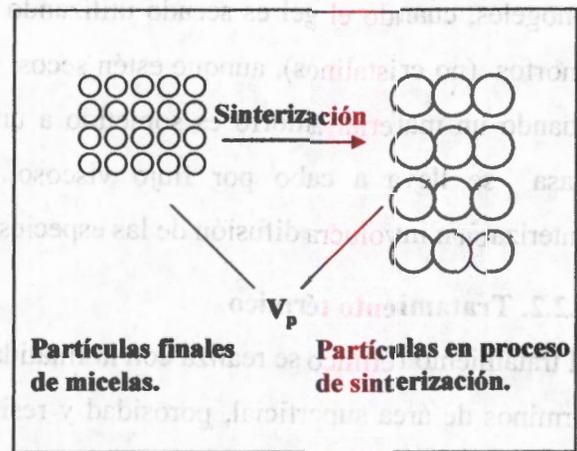
#### **a) Calcinación de un xerogel.**

Un xerogel que tiene textura definida, durante la calcinación la puede perder por sinterización. En la figura B.3 se representan varios procesos de sinterizado de un xerogel. En la trayectoria AB se lleva a cabo la sinterización a radio de poros constante, el volumen del poro y área superficial disminuyen provocando un aumento en la resistencia mecánica. En el caso de la trayectoria AC, la sinterización es a volumen de poro constante, donde las propiedades mecánicas se ven afectadas conforme las partículas crecen y el número de enlaces disminuyen (Figura B.4).

Por otro lado pueden existir procesos de sinterización que pueden considerarse casos intermedios (AD), los cuales corresponden al caso de la calcinación de los xerogeles con enlaces covalentes en presencia de vapor de agua. Este proceso, que tiende a hacer pasar la evolución AB hacia AC por superposición de un fenómeno hidrotérmico, no es sino una sinterización orientada.



**Figura B.3.** Representación de los diferentes procesos de sinterización: A) xerogel inicial, B) Sinterización a radio de poro constante, AC) sinterización a volumen de poro constante, AD) caso intermedio.



**Figura B.4.** Sinterización a volumen constante

### b) Calcinación de cristales.

Esta operación se realiza en dos etapas: descomposición del sólido precursor y sinterización, la primera genera la porosidad y la textura, sin embargo produce modificaciones en las propiedades mecánicas, esto sucede especialmente en catalizadores mecánicos, la segunda es análoga a la de un xerogel. Con ayuda de diferentes métodos se puede modificar la evolución de los compuestos cristalinos durante su calcinación.

### B.2.3 Conformación

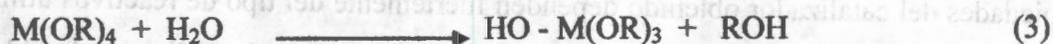
Los procesos por los que se da forma y tamaño a los catalizadores son de gran importancia, de ellos depende la caída de presión, la resistencia interna y externa a la transferencia de calor y masa [84]. Su posición en la secuencia de operaciones con respecto a la calcinación depende de si ésta última provoca cambios de textura importantes, si no hay modificaciones importantes en la textura es posible calcinar después de la conformación.

### B.2.4. Precursores

Los precursores pueden ser de tipo inorgánico (que no contienen carbón) como una sal, u orgánicos (grupos que contienen carbón) como un alcóxido. Los alcóxidos son los precursores más ampliamente usados en el campo de la técnica sol-gel [87].

Un alcóxido está compuesto de un ion metálico unido por medio de un enlace de oxígeno con uno o más ligandos del tipo "alcoxi". Un grupo alcoxi se forma al remover un protón del grupo hidroxilo presente en un alcohol. El alcóxido más estudiado en el proceso sol-gel es el tetraetóxido de silicio o TEOS  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

Los alcóxidos metálicos son precursores populares debido a que reaccionan rápidamente con el agua, es decir se hidrolizan fácilmente. En una reacción de hidrólisis, un ión hidroxilo se une al átomo metálico del precursor, como en la siguiente reacción [76]:



Donde R representa un protón u otro ligando, OR es el grupo alcoxi, ROH es un alcohol y M representa a un metal. Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente, la hidrólisis puede ser completa; es decir que todos los grupos OR son reemplazados por grupos OH:



Así mismo la reacción puede detenerse cuando el metal está parcialmente hidrolizado  $\text{M}(\text{OR})_3(\text{OH})$ . Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse entre sí en una reacción de condensación:



o como:



### B.2.5. Características de los materiales preparados por el método sol-gel.

Este método se ha desarrollado en las últimas décadas para la preparación de óxidos metálicos y consiste básicamente en la formación de redes sólidas tridimensionales compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen mediante reacciones químicas. Los catalizadores preparados mediante este método se aplican ampliamente a los procesos que requieren área específica grande, alta dispersión, alta pureza, alta porosidad y alta homogeneidad química [87].

Las propiedades principales de los catalizadores preparados por el método sol-gel, dependen críticamente del paso de gelificación, en donde todo el metal se incorpora directamente a la red del soporte. En este caso, el alcóxido que se hidroliza ampliamente, se pone en contacto con el precursor metálico. La preparación de los catalizadores mediante este método puede ser catalizada por ácidos (HCl, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) o por bases (NaOH, NH<sub>4</sub>OH) los cuales pueden modificar algunas propiedades del catalizador. Las propiedades del catalizador obtenido dependen fuertemente del tipo de reactivos utilizados, su concentración y su adición. El pH de reacción, definido por el catalizador de hidrólisis, la temperatura, la presencia de un medio oxidante o inerte y la eficiencia de la homogeneización, también influyen sobre las características del gel obtenido.

Muchos catalizadores sol-gel muestran algo único en sus propiedades catalíticas. El objetivo de los procesos catalíticos, es obtener grandes velocidades de reacción. Puesto que la conversión de reactivos a productos toma lugar sobre sitios definidos (sitios activos) en la superficie del sólido, existen características de interés de la muestra tal como el incremento del número de sitios y el control de su naturaleza durante la preparación del catalizador con los cuales se puede obtener una mayor actividad [87].

Para los procesos catalíticos, los cuales pueden tomar lugar a lo largo de varias reacciones paralelas o consecutivas, conviene obtener grandes producciones de productos definidos, en este caso, el objetivo sería obtener un catalizador con una buena selectividad, esta propiedad también debería ser descrita en la naturaleza de sitios activos, el conocimiento de reacciones cinéticas y el control de las condiciones de operación. Existen clasificaciones de los materiales preparados por este método en función de sus habilidades catalíticas, en donde se distinguen los metales, semiconductores óxidos, aislantes y sólidos ácidos. Las propiedades de los sitios activos y la cinética de reacción dependen de varios factores, los cuales pueden ser controlados en el proceso sol-gel, siendo una de sus peculiares ventajas con respecto a otros métodos de síntesis de sólidos. Estos factores incluyen:

- a) **Altas áreas superficiales.**
- b) **Control de la distribución del tamaño de poro.**
- c) **Estabilidad de la textura bajo condiciones de preparación y de reacción para catalizadores soportados.**
- d) **La fase activa debe estar en la superficie y no distribuida homogéneamente dentro del sólido.**
- e) **Las propiedades estructurales, deben ser controladas en orden para conseguir una estructura amorfa preferente.**
- f) **La pureza y componentes del catalizador deben ser tan altos como sea posible.**
- g) **Fácil control de la composición.**
- h) **Las propiedades mecánicas deben ajustarse a los requerimientos de las condiciones de operación.**
- i) **El catalizador debe ser activado, sin pérdida de la actividad debido a obstrucciones químicas o físicas de los sitios activos.**

Para que este método tenga una aplicación comercial exitosa, es necesario que signifique una mejoría notable sobre un proceso o producto, o la creación de un nuevo producto cuyo valor compense las desventajas que llegue a presentar la técnica sol-gel.

## APENDICE C

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### C.1. Generalidades

El éxito o fracaso de la preparación o modificación de catalizadores, depende de la disponibilidad de técnicas de caracterización convenientes para determinar la condición de los catalizadores [82-83,86]. Hay muchas técnicas disponibles para éste propósito incluyendo la difracción de rayos-X de polvos (XRD), microscopía electrónica, espectroscopia fotoelectrónica y espectroscopia infrarroja. Sin embargo, ninguna de estas técnicas ha demostrado ser completamente confiable o aplicable a la caracterización de catalizadores bajo las condiciones de trabajo.

La caracterización de un catalizador heterogéneo se refiere a la medición de sus características, por ejemplo, sus propiedades físicas y químicas, asumiendo que es el responsable en el desarrollo de una reacción dada. Las características de un catalizador, más específicamente incluyen:

- La naturaleza de su estructura básica, es decir, composición química de la masa y la superficie del sólido.
- El arreglo básico o estructura del sólido, tamaño y distribución del cristal, morfología, porosidad (micro, meso y macro) y área superficial.
- Propiedades químicas superficiales, tales como el estado de valencia, acidez, reactividad con diferentes moléculas, energía y estados electrónicos superficiales.
- Modificación de las propiedades tales como el tamaño de partícula, propiedades magnéticas, densidad (masa, partícula y esqueleto), fuerza mecánica y resistencia al desgaste.
- Propiedades catalíticas, por ejemplo, actividad, selectividad y estabilidad de la actividad.

Existen diversas razones que son importantes para la medición de las características de los catalizadores sólidos, entre las que podemos mencionar:

1.- Comprender la relación entre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas, es decir, relacionar la estructura del catalizador y su funcionamiento catalítico.

2.- Comprender las causas de desactivación de los catalizadores, lo cual nos puede permitir diseñar procedimientos para la regeneración de los mismos, así como elegir las variables de reacción para minimizar la desactivación.

3.- Determinar las propiedades físicas tales como el tamaño del poro, área superficial, tamaño de partícula, fuerza y morfología del soporte y la localización de los sitios activos en el soporte, lo cual debe estar bien definido para propósitos de diseño de reactores y optimización de procesos.

4.- Monitorear cambios en las propiedades fisicoquímicas del catalizador durante las etapas de síntesis, activación y reacción, para propósitos de control de calidad [87].

## **C.2 Determinación de las propiedades físicas de los catalizadores.**

### **C.2.1. Área superficial, tamaño y volumen de poro.**

El área superficial, tamaño y volumen de poro, se consideran entre las propiedades más importantes en los catalizadores, debido a que ellas determinan la dispersión de los sitios activos presentes en la superficie interna del catalizador, la accesibilidad de los sitios activos a los reactivos y la habilidad para facilitar el transporte de los productos al volumen del fluido [88]. Los poros, usualmente se forman por el secado o calcinación de precipitados de óxidos hidroxos; sin embargo, algunos materiales, tales como carbón, zeolitas naturales y kieselguhr, presentan porosidad natural. Finalmente, durante la catálisis un material puede llegar a ser más poroso por la volatilización o recristalización de ciertos componentes como, por ejemplo, el arrugamiento superficial de la aleación de Pt-Pd por la volatilización de óxido de platino durante la oxidación de amonía a ácido nítrico.

El tamaño y número de poros determinan el área superficial interna. Usualmente, es una ventaja tener área superficial alta (densidad alta de tamaños de poros pequeños) para maximizar la dispersión de los componentes catalíticos; sin embargo, las moléculas tales como las presentes en el petróleo pesado, pueden ser tan grandes, que son excluidas de los poros pequeños. Así, la estructura del poro y área superficial deben ser optimizadas para proporcionar la utilización máxima de los sitios catalíticos activos para una alimentación dada.

### **C.2.2 Obtención de las propiedades texturales utilizando el método BET.**

El procedimiento más común para determinar el área superficial interna de un material mesoporoso, con área superficial mayor a  $1$  o  $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y hasta  $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , se basa en la adsorción y condensación de  $\text{N}_2$  a la temperatura del  $\text{N}_2$  líquido, usando el procedimiento del vacío estático.

Las propiedades del catalizador juegan un papel importante en la catálisis. La estructura porosa afecta al acceso a la superficie, así como, la estabilidad y resistencia al envenenamiento.

La adsorción física es usada para determinar el área superficial y estructura porosa [88]. El área superficial, volumen de poro y distribución de diámetro de poro del catalizador, deben ser optimizados para disminuir las limitaciones difusionales internas, que en las reacciones en serie, son causa de una disminución considerable en la selectividad [82-83].

El estudio de los sistemas de adsorción tomando como base los modelos superficiales propuestos por la cristalografía, especulan la influencia de los defectos en las redes cristalinas sobre el mecanismo de la catálisis heterogénea [88].

La importancia del área superficial en un sólido poroso, tiene un efecto muy pronunciado sobre la cantidad de gas adsorbido, dispersión de la fase activa y por ende en la actividad catalítica.

El cálculo del área superficial puede realizarse utilizando el método propuesto por Bronauer, Emmett y Teller (BET) en 1938 [88], el cual describe la adsorción física de un gas sobre la superficie de un sólido.

Generalmente las isotermas de adsorción comprenden una de las seis formas mostradas en la figura C.1, de las cuales, el tipo de las primeras cinco fue asignado por Brunauer, la sexta es una reciente adición.

Las isotermas de tipo 1 se presentan en materiales con poros extremadamente pequeños. Las isotermas tipo 2 y 4 indican la presencia de poros relativamente grandes (mesoporos), las isotermas del tipo 3 y 5 surgen bajo condiciones donde las moléculas adsorbidas tienen gran afinidad una hacia otra. Finalmente la isoterma tipo 6 indica la presencia de sólidos nanoporosos con una superficie compleja uniforme.

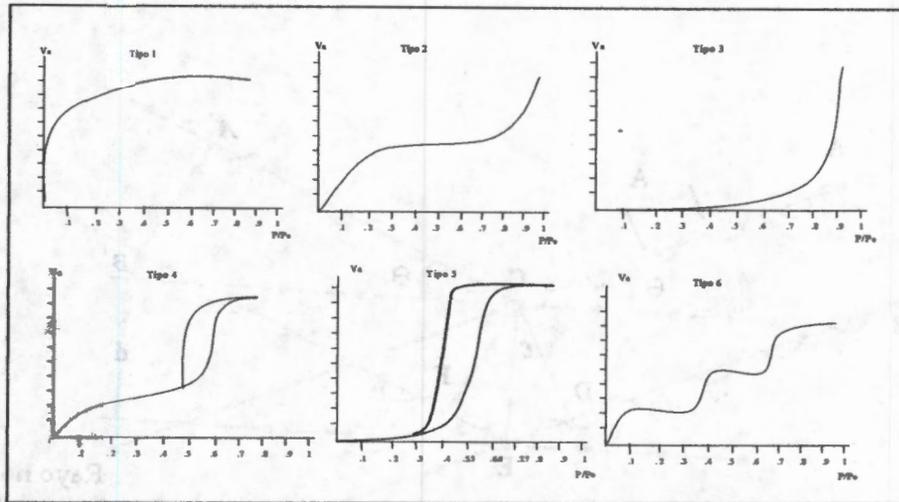


Figura C.1. Tipos de isothermas de adsorción.

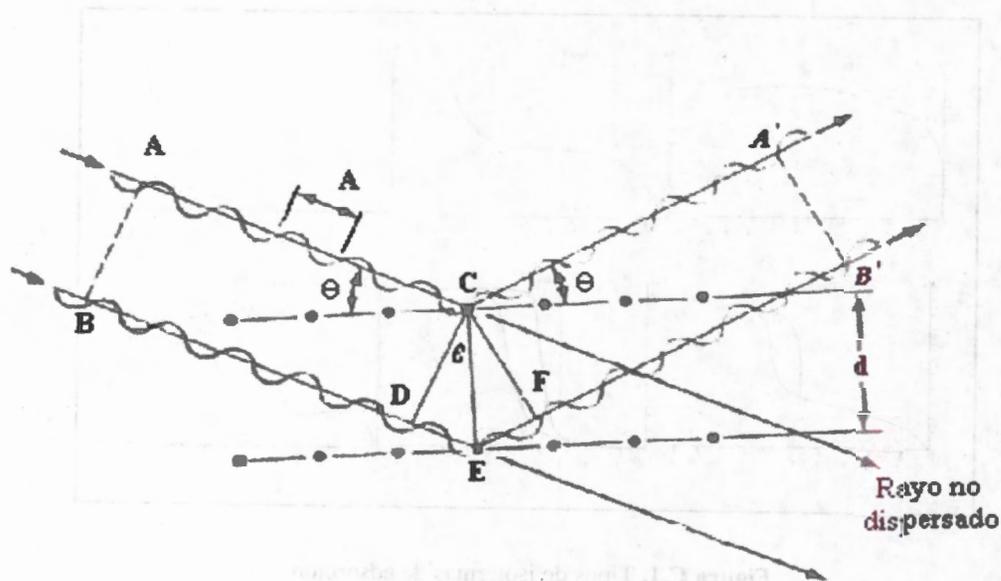
### C.2.3. Difracción de Rayos-X

La difracción de Rayos-X, es una de las técnicas físicas más aplicadas en la caracterización de materiales, permite determinar la cristalinidad, composición de las fases cristalinas, el estado de agregación y el tamaño del cristal [82-83].

Esta técnica consiste en pasar un haz de Rayos-X sobre un sólido, donde los electrones de los átomos ordenados de los cristales, los desvían (Fig. C.2.), originando una dispersión de haz incidente. La onda ACA' se dispersa por un átomo en la primera etapa del sólido, la onda BEB' es reflejada por un átomo en la segunda capa. La distancia extra, DEF, es  $2\lambda$  del cual surge la ecuación de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Los Rayos-X se pueden producir fácilmente permitiendo que electrones de alta energía choquen contra un ánodo metálico que constituye el blanco, originando un espectro de fondo continuo y algunas líneas espectrales intensas casi monocromáticas cuya frecuencia es característica del material del blanco. Estas líneas se producen debido al paso de electrones, en las capas internas del átomo, a estados de mayor energía de los cuales se apartan para volver al estado basal original con la consecuente emisión de Rayos-X.



**Figura C.2.** Difracción de Rayos-X por los átomos en planos paralelos. Los rayos que inciden con longitud de onda  $\lambda$  son difractados por los átomos. Los átomos están acomodados en planos separados por una distancia "d", los rayos que inciden forman un ángulo  $\theta$  con los planos.

A la frecuencia de luz visible, en donde la longitud de onda incidente, es mucho mayor que las distancias interatómicas, la superposición de las ondas irradiadas o dispersas en los átomos individuales del cristal, produce los efectos conocidos por refracción y la reflexión óptica. Sin embargo, a la frecuencia de los Rayos-X, la longitud de onda incidente es comparable al esparcimiento interatómico y se puede observar la difracción de la radiación de los átomos del cristal.

El movimiento de un electrón libre, dentro de un potencial perfectamente periódico se realiza sin que lo impida la red. Las desviaciones de la periodicidad pueden ser causadas por la presencia de impureza así como por vacíos de red, átomos intersticiales, dislocaciones y otros defectos estructurales en la red cristalina. Estos efectos dan como resultado los fenómenos de la dispersión de red, dispersión de impurezas y dispersión de defectos.

Materiales sólidos usados en catálisis heterogénea, son generalmente compuestos de una mezcla de diversas fases, los cuales no pueden ser separables sin perder las propiedades catalíticas del material. Estas fases están frecuentemente en un estado de fina división, es

decir, una fracción grande se encuentra sobre la superficie, y por lo tanto, no tiene la misma coordinación como las capas más internas del material.

Además, la estructura de esta fase con frecuencia no exhibe numerosos defectos cristalinos de sustitución o desplazamiento con respecto a una red perfecta por la fase activa, conteniendo diversos elementos de transición sin perder su estequiometría definida.

La difracción de Rayos-X es básica para determinar la estructura atómica de la fase sólida de un catalizador, así como la identificación de la fase presente en el mismo. El área de mayor importancia de estudio son los pequeños agregados metálicos, los cuales modifican la estructura y morfología del catalizador.

#### **C.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM: por sus siglas en inglés)**

Las partículas metálicas en un catalizador se pueden observar y medir directamente por medio de un microscopio electrónico. La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy), es un método que consiste en la interacción de un haz de electrones que barre literalmente la superficie de la muestra y que al chocar con la superficie produce, entre otros fenómenos, los siguientes [82-83,86]:

*Electrones retrodispersados.* Son el resultado de la interacción de una fracción del haz que es desviado hacia atrás, debido a efectos de dispersión elástica, por lo que el proceso sucede cercano a la superficie de incidencia del material. El número de electrones dispersados en un ángulo dado, depende del ángulo de incidencia del haz respecto de la superficie del material.

Si el haz es desviado sobre diversas zonas de la muestra, se obtendrán variaciones en la intensidad de electrones *retrodispersados* a un ángulo dado, y el resultado será una imagen de la topografía superficial de la muestra.

*Electrones secundarios.* Son originados en el sólido y emitidos como resultado de una excitación atómica por un haz primario y se caracteriza por tener un espectro de energías comparativamente bajas en relación con el haz inicial.

Los electrones secundarios tienen la propiedad de escapar de la muestra y pueden ser detectados solo si son creados cerca de la superficie. No todos los electrones secundarios son emitidos por el sólido, sino que también hay electrones de baja energía originados por

colisiones inelásticas. La emisión de los electrones secundarios depende tanto de la intensidad del haz incidente, como de la topografía del material.

*Electrones absorbidos.* Son los electrones que al interactuar con el material pierden gran cantidad de su energía, de tal manera que ya no es posible que emerjan del material, haciendo que la intensidad del haz disminuya.

*Rayos-x característico y electrones Auger.* Son el resultado de la transición de los electrones excitados por el haz primario, al regresar a su estado basal o de mínima energía, cada uno de los elementos emite rayos-x o electrones Auger muy característicos, gracias a este proceso es posible realizar un análisis químico elemental de los materiales.

Debido a que en la mayoría de los casos, el SEM es usado para estudiar la morfología de la superficie, normalmente se requieren muestras gruesas, por lo que su preparación es relativamente simple.

### **C.3. Técnicas espectroscópicas**

#### **C.3.1 Generalidades**

Inicialmente la espectroscopia se refería a una rama de la ciencia en la que la luz (radiación visible) se descomponía en sus longitudes de onda, originándose espectros, los cuales podían ser utilizados para estudios teóricos de la estructura de la materia o para análisis cualitativos y cuantitativos [82-83,86].

Posteriormente, la espectroscopia incluyó la utilización de otros tipos de radiación electromagnética. Actualmente, la espectroscopia incluye estudios de otros tipos de radiación, como radiación con iones (espectroscopia de masas) radiación con electrones (espectroscopia de electrones) y radiación con ondas de sonido (espectroscopia acústica):

Los métodos espectroscópicos se consideran como una de las mejores y más utilizadas técnicas instrumentales a disposición del científico, para la adquisición de información tanto cuantitativa como cualitativa.

La espectroscopia es el estudio de las interacciones entre la energía radiante y la materia. Para el químico orgánico es de particular interés el hecho que las longitudes de onda, a las cuales un compuesto orgánico absorbe energía radiante, dependen de la estructura del compuesto. Es por esto que, las técnicas espectroscópicas pueden emplearse para

determinar las estructuras de compuestos desconocidos y para estudiar las características de los enlaces en compuestos conocidos.

La radiación electromagnética es energía transmitida a través del espacio en forma de onda. Cada tipo de radiación electromagnética (ondas de radio, ultravioleta, visible, infrarrojo, etc.) se caracteriza por su longitud de onda ( $\lambda$ ), que es la distancia entre la cresta de una onda y la cresta de la onda más próxima. Además de la longitud de onda, la radiación también puede caracterizarse por su frecuencia ( $\nu$ ), que se define como el número de ciclos completos por segundo, también llamados Hertz (Hz). Por sus definiciones, longitud de onda y frecuencia son inversamente proporcionales, según la ecuación 2.

$$\nu = \left( \frac{CV}{\lambda} \right) \quad (2)$$

Donde:  $\nu$  = frecuencia en Hz.

$CV = 3 \times 10^{10}$  cm/s. (velocidad de la luz).

$\lambda$  = longitud de onda (cm).

En espectroscopia infrarroja, la frecuencia se expresa mediante el número de onda, es decir, el número de ciclos completos por centímetro.

### C.3.2. Caracterización por espectroscopía UV-Vis-RD

Este método permite el estudio de la absorción de radiación ultravioleta visible (200 – 800 nm) en sólidos finamente pulverizados. En catalizadores metálicos soportados, se puede estudiar la coordinación del metal de transición con el soporte, por medio de la posición e intensidad de bandas.

El espectro de absorción es la técnica más directa y quizás, el método más simple para evaluar la estructura de bandas de los semiconductores. En el proceso de absorción, un fotón de energía conocida excita a un electrón y lo traslada desde un estado de baja energía hasta un estado de alta energía.

La absorción se expresa en términos del coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$ , el cual está definido como la disminución relativa de la intensidad de la luz,  $I(h\nu)$ , a lo largo de la trayectoria de propagación (espesor de la muestra)  $dx$  como se muestra en la figura C.3:

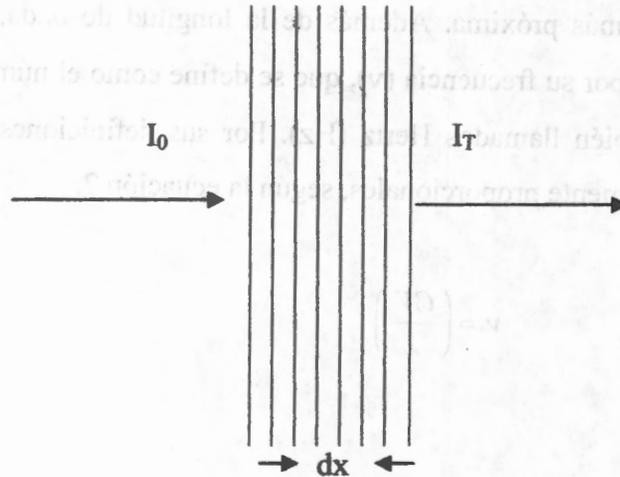


Figura C.3. Absorción de luz.

El coeficiente de absorción está dado por la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{I(h\nu)} \frac{d[I(h\nu)]}{dx} \quad (3)$$

Generalmente y de una forma más sencilla, el coeficiente de absorción se expresa mediante la Ley de Bugar – Lambert que es la siguiente ecuación:

$$I_T = I_0 \exp(-\alpha\chi) \quad (4)$$

Donde:  $I_0$  = Intensidad de la luz incidente,

$I_T$  = Intensidad de la luz transmitida y

$\chi$  = Grosor de la muestra.

La absorción de la radiación, por parte de los compuestos semiconductores, puede estar vinculada con la violación del estado energético de los electrones libres o enlazados con átomos. Debido a esto, pueden ocurrir varios tipos de transiciones en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético. La absorción UV puede proporcionar información con respecto a la estructura cristalina de los sólidos amorfos [89].

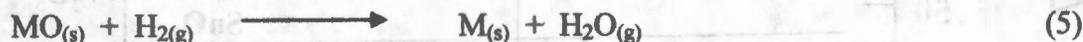
#### C.4. Caracterización química

##### C.4.1. Reducción a temperatura programada (TPR por sus siglas en inglés)

La reducción a temperatura programada (TPR), es una técnica relativamente nueva, la cual es altamente sensible y no depende de ninguna otra propiedad específica del catalizador, más que las especies bajo estudio estén en una condición reducible [90]. En los últimos años el TPR se ha aplicado para estudiar muchos sistemas catalíticos soportados y no soportados. Aunque el TPR en ninguna forma está restringido a estudios de la reducción de óxidos, mucho del trabajo a la fecha se ha dedicado a estos sistemas.

##### a) Termodinámica en el TPR.

La reacción entre el óxido metálico (MO) y el hidrógeno (H<sub>2</sub>) para formar un metal (M) y vapor de agua puede ser representada por la ecuación general:



El cambio de energía libre estándar para la reducción  $\Delta G^\circ$  es negativo para algunos óxidos, y así para esos óxidos, la reducción es termodinámicamente factible.

Sin embargo, puesto que:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log \left( \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)$$

Entonces, aún puede ser posible que la reducción proceda incluso cuando  $\Delta G^\circ$  es positivo. El método experimental TPR es tal que, el vapor de agua es constantemente removido de la zona de reacción conforme ésta se forma. Así, si  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  es suficientemente bajada a temperaturas elevadas, es posible que el término  $RT \log (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})$  podría se

suficientemente negativo para nulificar un  $\Delta G^\circ$  positivo. Así, ha sido posible obtener perfiles TPR para óxidos de vanadio, cinc y cromo, los cuales, a las temperaturas de reducción, tienen valores positivos aproximados de  $\Delta G^\circ$  de 45, 50 y 100 (kJ/mol), respectivamente (Fig. C.4).

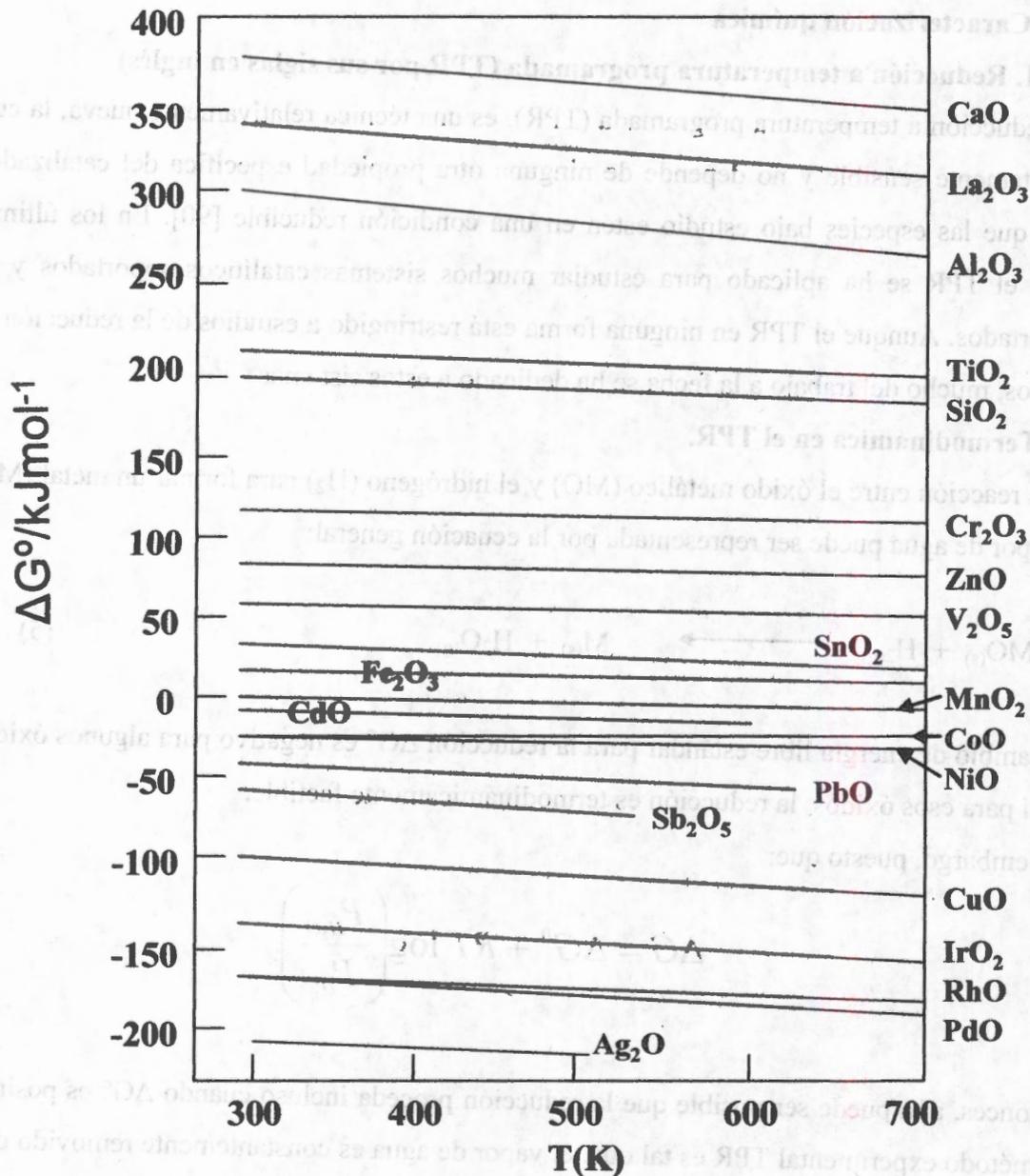
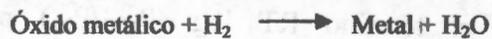


Figura C.4. Cambio de la energía libre estándar ( $\Delta G^\circ$ ) en función de la temperatura para el proceso:



## b) Cinética y mecanismos de reducción.

### 1. Óxidos básicos

Aquí Consideramos el proceso por el cual una esfera de óxidos metálico se reduce, directamente al metal en un flujo de hidrógeno. Es común observar el grado de reducción,  $\alpha$ , en función del tiempo,  $t$ , para varias temperaturas y presiones de hidrógeno. Estos datos constituyen la cinética de la reducción, los cuales son interpretados en términos del mecanismo por el cual ocurre la reducción. Los datos se han interpretado en términos del modelo de nucleación o por el modelo de la esfera contractante.

#### C.4.1.1. Nucleación

Cuando el óxido y el hidrógeno entran en contacto, la reacción empieza y después de algún tiempo,  $t_1$ , se forma el primer núcleo del sólido. Los iones oxígeno son removidos de la red por reducción, y cuando la concentración de vacancias alcanza un cierto valor crítico, son aniquilados por re-arreglo de la red con la eventual formación del núcleo metálico. La reacción inter-facial, la cual se puede visualizar como la inter-fase entre el núcleo del metal y el óxido metálico, empieza a aumentar más y más rápidamente por dos procesos: el crecimiento del núcleo ya formado y la aparición de nuevos núcleos. Los iones oxígeno pueden ser removidos por difusión interna de hidrógeno a la inter-fase metal/óxido metálico o difusión externa de iones oxígeno del óxido metálico a la inter-fase metal/gas. En una cierta etapa de la reducción el núcleo metálico ha crecido en la superficie de los granos de óxido a tal extensión que empiezan a contactar unos con otros. Desde este momento empieza una disminución de la reacción inter-facial debido al traslape del núcleo metálico y el consumo estacionario de los granos de óxido. Este proceso continua hasta que el óxido es completamente reducido a metal. La etapa final en la cual la inter-fase de reacción es reducida conforme la capa metálica crece, es equivalente al modelo de la esfera contractante, el cual, con el mismo sistema puede operar desde el comienzo de la reducción. En algunos casos, por ejemplo, óxido de níquel, se cree que los núcleos metálicos formados se disocian y activan el hidrógeno, así que la reducción es auto-catalítica. La figura C.5., ilustra este mecanismo de nucleación, el cual, muestra en el gráfico la forma  $\alpha$  de  $\alpha$  contra  $t$ , y el máximo en el gráfico  $d\alpha/dt$  contra  $\alpha$ .  $T_1$  es el periodo de inducción (tiempo) antes de que la reacción empiece. También debería notarse que se obtiene una curva similar  $\alpha$  contra  $t$  para la reducción auto-catalítica.

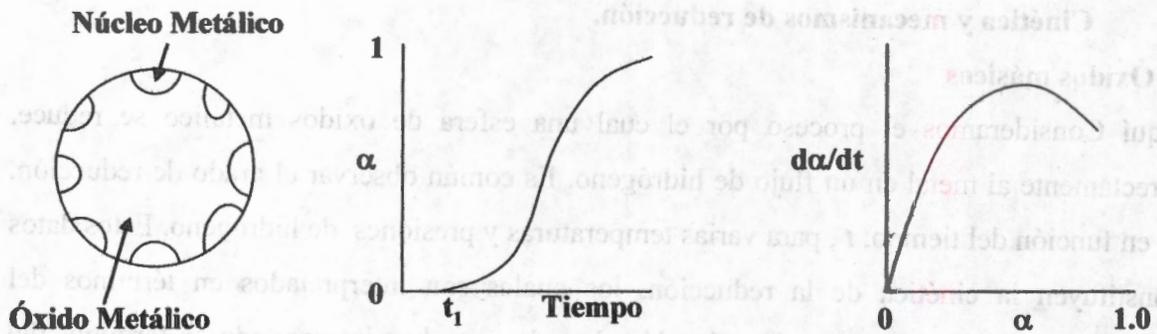


Figura C.5. Reducción de óxido metálico por un mecanismo de nucleación.  $\alpha$  es el grado de reducción.

#### C.4.1.2. Tratamiento matemático para describir el modelo de nucleación.

Escribimos:

$$V\alpha(t-t_1)^p$$

Donde:

$V$  = El volumen de un núcleo

$p$  = La dimensión de los núcleos

$t$  = Tiempo

$t_1$  = El tiempo de inducción

También:

$$\frac{dG}{dt} \alpha(t-t_1)^q$$

Donde:

$G$  = El número de núcleo

$q$  = Un número,  $-1$  = Nucleación instantánea

$0$  = Nucleación a velocidad constante

$n$  = Nucleación a ley de potencias

$n$  = Un número entero

El volumen total del producto en el tiempo  $t$  ( $V(t)$ ) está dado por:

$$V(t) = \int_{t_1}^t \left( \frac{dG}{dt} \right) V dt = Const(t-t_1)^{q+p+1}$$

La const =  $(C_1 C_2)/(q + p + 1)$ , donde  $C_1$  y  $C_2$  son las constantes de proporcionalidad. El grado de reducción,  $\alpha$ , puede ser escrito en términos del volumen del producto y del volumen final.

$$\alpha = \frac{V(t)}{V_{final}}$$

Por lo tanto:

$$\alpha = \left( \frac{1}{V_{fin}} \right) \left( \frac{C_1 C_2}{q + p + 1} \right) (t - t_1)^{q+p+1}$$

Esta ecuación da el grado de reducción,  $\alpha$ , en función del tiempo,  $t$ , para un proceso de nucleación con núcleo de dimensión  $p$  y una velocidad de nucleación proporcional a  $(\text{tiempo})^q$ . Esta representa la parte de incremento mostrado en la curva  $\alpha$  v.s tiempo para el mecanismo de nucleación.

#### C.4.1.3. El modelo de la esfera contractante

En muchos casos la inter-fase de reacción disminuye continuamente desde el comienzo de la reacción cuando tiene su valor máximo. Esto es usualmente interpretado en términos de una nucleación muy rápida la cual resulta en el cubrimiento total del grano del óxido con una capa delgada del producto en el primer instante de la reacción. La inter-fase de reacción entonces disminuye conforme el grano del sustrato es consumido en el curso de la reacción. La distinción entre el modelo de nucleación y el modelo de la esfera contractante es un poco artificial en que el modelo de la esfera contractante empieza con una nucleación muy rápida, mientras el mecanismo de nucleación termina esencialmente por un modelo de esfera contractante. Sin embargo, esta entre una interfase de reacción (y por lo tanto velocidad) la cual está aumentando en las etapas iniciales del proceso de reducción y una reacción inter-facial (y por lo tanto velocidad) la cual es contractante a través de la reducción.

La figura C.6., muestra el modelo de la esfera contractante con su continua disminución de la inter-fase metal/óxido metálico, lo cual resulta en la curva mostrada en el gráfico  $\alpha$  v.s  $t$  y la continua disminución de la velocidad a través de la reacción ( $da/dt$  v.s  $t$ ).

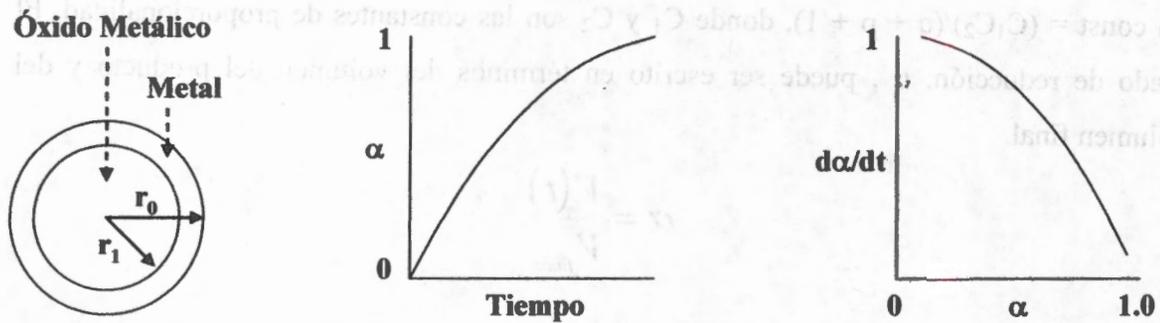


Figura C.6. Reducción del óxido metálico por un mecanismo de esfera contractante.  $\alpha$  es el grado de reducción.

#### C.4.1.4. Tratamiento matemático para el modelo de la esfera contractante

La figura C.6, representa una partícula de óxido parcialmente reducida, comprende de una esfera de radio  $r_1$  del óxido metálico, rodeada por metal a un radio  $r_0$ . La concentración de hidrógeno es  $C_0$  a  $r_0$  y  $C_1$  a  $r_1$ .  $C_{eq}$  es la concentración de hidrógeno al equilibrio. La fracción del espesor de la capa del producto,  $f$ , está definido por:

$$f = \frac{r_0 - r_1}{r_0} \quad \text{o} \quad r_1 = r_0(1 - f)$$

Si  $W$  = el peso de la capa del producto y  $W_0$  = el peso de la esfera no reducida, el grado de reducción es:

$$\alpha = \frac{W}{W_0} = (1 - (1 - f)^3) \quad \text{o} \quad f = \left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right) \quad \text{o} \quad \frac{S}{S_0} = (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$$

donde  $S$  = el área inter-facial metal/óxido metálico, y  $S_0$  = el área de la esfera del óxido sin reaccionar.

El modelo supone que una reacción se lleva a cabo en la inter-fase metal/óxido metálico. La velocidad de esta reacción puede ser controlada por un fenómeno químico o de transporte. Es posible dividir estos procesos limitantes de la velocidad en varios pasos, por ejemplo, el control químico puede ser por difusión desde la fase gas a la partícula o difusión a través de la capa metálica, la cual, puede o no ser porosa. Estos diferentes pasos posibles limitantes de la velocidad han sido ampliamente discutidos [88].

Consideraremos aquí un modelo muy simple donde la velocidad de reacción puede ser controlada por la difusión de  $H_2$  a la inter-fase metal/óxido metálico o por la velocidad de la reacción química en esa inter-fase. Esto servirá para ilustrar el tipo de análisis posible y la consideración crítica que debe ser dada al argumento matemático de los diferentes procesos de velocidad si la comparación con los datos experimentales tendrá algún significado.

La velocidad química en la inter-fase puede ser escrita como:

$$Velocidad = V_p = 4\pi r_1^2 k_p (C_1 - C_{eq}) \quad (6)$$

Donde  $k_p$  es una constante de velocidad, es decir, la velocidad es proporcional al área superficial de la inter-fase metal/óxido metálico, y de primer orden con respecto a la concentración de  $H_2$ .

La velocidad de difusión de  $H_2$  a través de la capa metálica se puede escribir como:

$$Velocidad = V_d = \frac{4\pi k_d (C_0 - C_1) r_1 r_2}{(r_0 - r_1)} \quad (7)$$

Donde  $k_d$  es un coeficiente de difusión

Ahora usamos la aproximación al estado estacionario, así que:

$$V_d = V_p$$

Entonces:

$$V_p = \frac{4\pi r_1^2 k_p (C_0 - C_{eq})}{1 + \frac{r_1 k_p}{r_0 k_d} (r_0 - r_1)} \quad (8)$$

Entonces:

$$W = \frac{4}{3} \pi d_0 r_0^3 (1 - (1 - f)^3)$$

velocidad  $\frac{dW}{dt} = 4\pi d_0 r_0^3 (1-f)^2 \left( \frac{df}{dt} \right)$  (9)

De las ecuaciones 8 y 9, integrando, y usando las sustituciones,  $r_1 = r_0(1-f)$  y

$f = (1 - (1 - \alpha)^{1/3})$  obtenemos:

$$\frac{k_p}{r_0 d_0} (C_0 - C_{eq}) t = \left( 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right) + \frac{r_0 k_p}{k_d} \left( \frac{1}{2} - \frac{\alpha}{3} - (1 - \alpha)^{2/3} \right)$$

Esta es la ecuación integrada de velocidad, la cual da el grado de reducción,  $\alpha$ , en función del tiempo,  $t$ .

Si  $k_p \ll k_d$  o  $k_p/k_d \cong 0$ , entonces:

$$\frac{k_p}{r_0 d_0} (C_0 - C_{eq}) t = \left( 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right)$$

Un proceso de reducción, en el cual, un gráfico de  $\left( 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right)$  contra  $t$  da una línea recta, a menudo se interpreta como una indicación del control químico en la inter-fase metal/óxido metálico. Sin embargo, esta conclusión debería ser tratada con precaución, puesto que cualquier proceso que resulta de una esfera contractante puede dar tal relación, sin ninguna referencia al tipo de control, sino una únicamente como una consecuencia de la geometría.

Si  $k_p \gg k_d$  o  $k_d/k_p \cong 0$ , entonces:

$$\frac{k_d}{r_0 d_0} (C_0 - C_{eq}) t = r_0 \left[ \frac{1}{2} - \frac{\alpha}{3} - \frac{(1 - \alpha)^{2/3}}{2} \right]$$

Esta es la ecuación para el control de la velocidad de toda la reacción por difusión de hidrógeno a través de la capa del producto.

Es práctica común analizar datos en términos de control químico ó difusión, y si se encuentra que los resultados no corresponden exactamente a uno u otro caso, se infiere que la reacción está bajo control mixto. Sin embargo, se debe considerar cuidadosamente las

limitaciones del modelo usado para que tal conclusión sea válida, por ejemplo, el modelo usado no considera la difusión de iones de óxido, también la velocidad química no puede depender del área superficial, por ejemplo, donde son activos sitio específicos y la reacción puede tener un orden fraccionario, cero ó negativo con respecto a la concentración de hidrógeno. Para el modelo de difusión, se debe considerar el efecto de la contracorriente de vapor de agua sobre la difusión de hidrógeno y el papel de la porosidad de la capa metálica puede ser importante. El problema de incrementar la complejidad del modelo, es que muchas variables pueden ser introducidas, las cuales, inevitablemente dejarán de concordar con el modelo y los datos experimentales de  $\alpha$  contra  $t$ , sin embargo, no hay ningún significado real.

### C.5. Óxidos soportados

Los óxidos metálicos soportados en materiales inertes tales como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  pueden mostrar diferentes comportamientos de reducción comparados con los óxidos no soportados. La reducción puede ser impedida o promovida, dependiendo de la naturaleza de la interacción óxido/soporte. Esta interacción puede dar como resultado en la formación de un silicato o aluminato metálico identificables [90]. Otros autores [9-10,12,91] han expresado la interacción entre el óxido metálico y la alúmina como el resultado de una fracción sustancial del óxido metálico soportado en un estado de oxidación del metal por arriba de su valor normal.

Los óxidos metálicos soportados pueden estar homogéneamente dispersos en la superficie del soporte, o, existir como islas de óxido separadas por soporte no cubierto. Se puede esperar que las islas de óxidos metálicos se reduzcan en una manera similar a los óxidos no soportados, en tal caso, el soporte puede actuar únicamente como un agente dispersante y promover la reducción. Bajo estas condiciones la cinética de reducción observada para los óxidos soportados es de la misma forma general que la encontrada para los óxidos máxicos.

### C.6. Teoría de reducciones no isotérmicas y efecto de la variación de los parámetros experimentales.

#### a) Teoría

Consideremos una reacción:



La velocidad de reacción a temperatura constante puede ser expresada como:

$$\text{Velocidad} = \frac{-d[G]}{dt} \left( \text{o} \frac{-d[S]}{dt} \right) = k[G]^p [S]^q \quad (11)$$

Donde la constante de velocidad  $k$  está dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E/RT} \quad (12)$$

En la reducción a temperatura programada, la temperatura también es una función del tiempo. Así:

$$\beta = dT/dt \quad (13)$$

Donde  $\beta$  es la velocidad de calentamiento lineal, así que:

$$\frac{-d[G]}{dt} = \frac{-\beta d[G]}{dT} \quad (14) \quad \text{o} \quad \frac{-d[S]}{dt} = \frac{-\beta d[S]}{dT} \quad (14^a)$$

Banerjee *et. al.* [92-93] usaron el método de Coats y Redfern [94] originalmente desarrollado para datos termo-gravimétricos para derivar parámetros cinéticos de un estudio de los cambios en la fase sólida en exceso de gas reductor.

Bajo estas condiciones la reacción es independiente de la concentración del gas, y la ecuación (11) se reescribe como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^q \quad (15)$$

Donde  $\alpha$  es la fracción reducida en el tiempo  $t$ . Combinando las ecuaciones (12), (13) y (15), re-arreglando e integrando obtenemos:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^q} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad (16)$$

Usando una aproximación la integral de la derecha da:

$$\frac{1-(1-\alpha)^{1-q}}{1-q} = \frac{ART^2}{\beta E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] e^{-E/RT} \quad (17)$$

Tomando logaritmos nos da:

$$\log \left[ \frac{1-(1-\alpha)^{1-q}}{T^2(1-q)} \right] = \log \frac{AR}{\beta E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2.3RT} \quad (18)$$

Para todos los valores de  $q$  excepto  $q=1$ . Cuando  $q=1$ , después de tomar logaritmos la ecuación (6) se transforma en:

$$\log \left[ -\log \frac{(1-\alpha)}{T^2} \right] = \log \frac{AR}{\beta E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2.3RT} \quad (19)$$

Se puede demostrar que para la mayoría de los valores de  $E$  en el intervalo de temperatura de estos experimentos, la expresión  $\log(AR/\beta E)[1-(2RT/E)]$  es esencialmente constante. Así, graficando el lado izquierdo de la ecuación (11) o (12) contra  $1/T$  para el valor correcto de  $q$  conduce a una línea recta de pendiente  $-E/2.3R$ . Sin embargo, éste método no es muy útil como técnica de caracterización. La mayoría de los sistemas de TPR experimentales, monitorean la velocidad del cambio de algún parámetro (generalmente, la concentración del gas) en función de la temperatura, produciendo perfiles de reducción con picos que corresponden al máximo para la velocidad del proceso.

Esto se puede lograr derivando el dato de velocidad de sistemas esencialmente a volumen constante o empleando técnicas a flujo continuo [90] como sigue. La reacción toma lugar en un reactor tubular. Al inicio, el flujo de gas a través del reactor (velocidad de flujo,  $F$ ) sobre una cantidad fija de sólido a una temperatura suficientemente baja para evitar reacción. Entonces la temperatura del reactor se incrementa en una manera determinada y se monitorea el cambio de la concentración del gas,  $D[G] = [G]_{\text{entrada}} - [G]_{\text{salida}}$ .

Si el flujo se puede describir como "flujo tapón" (es decir, no hay mezclado radial y longitudinal) [90], entonces la velocidad de consumo de gas en un elemento del reactor  $dz$  se puede expresar como:

$$r = f \frac{dx}{dz} \quad (20)$$

Donde  $f$  es la velocidad de alimentación de gas y  $dx$  la conversión fraccional en el elemento  $dz$ . A conversiones bajas se puede suponer que el consumo de la fase gas permanece constante a través del reactor. Así, la integración conduce a:

$$\text{Velocidad} = fx \quad \text{donde} \quad f = F[G] \quad \text{y} \quad x = \frac{\Delta[G]}{[G]}$$

Y así la velocidad se puede medir como:

$$\text{Velocidad} = F\Delta[G] \quad (21)$$

Diferenciando la ecuación (11) con respecto a la temperatura da:

$$\frac{d(\text{velocidad})}{dT} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left[ [G]^p [S]^q \frac{E}{RT^2} + q[G]^p [S]^{q-1} \frac{d[S]}{dT} + p[G]^{p-1} [S]^q \frac{d[G]}{dT} \right] \quad (22)$$

A la velocidad máxima:

$$\frac{d(\text{velocidad})}{dT} = 0 \quad (23)$$

Y de la ecuación (11):

$$\frac{d[G]}{dT} = 0 \quad (24)$$

Denotando los parámetros relacionados con la velocidad máxima por el subíndice *m* y simplificando, la ecuación (22) queda:

$$0 = \frac{E}{RT_m^2} + \frac{qd[S]_m}{[S]_m dT} \quad (25)$$

Combinando las ecuaciones (11), (12), (14<sup>a</sup>) y (25) se obtiene:

$$\frac{E}{RT_m^2} = \left[ \frac{A[G]_m^p q[S]_m^{q-1}}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right]$$

Tomando logaritmos y re-arreglando nos da:

$$2 \ln T_m - \ln \beta + p \ln [G]_m + (q-1) \ln [S]_m = \left( \frac{E}{RT_m} \right) + \text{constante} \quad (26)$$

Así, si los valores de *p* y *q* son conocidos, un gráfico del lado izquierdo de la ecuación (26) contra  $1/T_m$  conduce a una línea recta de pendiente  $E/R$ .

Similares expresiones se han utilizado para calcular energías de activación para la oxidación [90].

El orden de reacción con respecto al gas reductor y el sólido puede, en teoría, ser derivado por sustitución de valores de *p* y *q* en la ecuación (26). Sin embargo, ordenes de reacción con respecto a la fase sólida, frecuentemente son fraccionarios y expresiones tales como la ecuación (26) pueden ser insensibles al valor de *q*. En consecuencia, no es posible una derivación exacta del valor de *q*. Si se supone que  $q=1$ , entonces:

$$2 \ln T_m - \ln \beta + p \ln [G]_m = \frac{E}{RT} + \text{constante} \quad (27)$$

El valor de *E* derivado de ésta expresión es dependiente del valor elegido de *p*. Así, para la reducción de CuO [90] se encontró que para  $p=0$  *E* es una función de la concentración de hidrógeno, mientras que para  $p=1$  se obtuvo un valor único de *E* para todas las concentraciones usadas.

## **b) Variación de los parámetros experimentales.**

Se ha investigado la influencia de la velocidad del flujo de gas y la masa de la muestra para el sistema Cu-zeolita [90].

Un aumento en la velocidad de flujo al 4% de  $H_2$  de 10 a 20 mL/min a presión total constante bajó el valor de  $T_m$  entre 15 y 30 K.

La teoría del reactor a flujo muestra que un aumento en la velocidad de flujo para el consumo de un reactivo por un proceso de primer orden, resulta en la disminución del grado de conversión y, por lo tanto, a un incremento de la concentración del reactivo en el reactor. Resultados experimentales mostraron que con el incremento en la velocidad de flujo,  $[H_2]_m$  aumentó aproximadamente 1%. La ecuación (27) predice que el cambio en  $[H_2]_m$  producirá una disminución en  $T_m$  de aproximadamente 15 K, lo cual está en buen acuerdo con el resultado observado.

Aunque la teoría predice que  $T_m$  debería ser independiente de la masa del catalizador, experimentalmente se pueden observar efectos marcados. Se han obtenido perfiles TPR a  $\beta=9.1$  K/min usando 4% de  $H_2 + N_2$  para masas entre 50 y 400 mg de (Cu,Na)-X-50.

El efecto principal de cambiar la masa, es que la resolución de dos procesos de reducción separados obtenidos con una muestra de 50 mg, se pierde completamente cuando la masa de la zeolita se incrementa a 400 mg. Además, el valor de  $T_m$  para el pico de reducción del composite es más alto que el de los dos picos de reducción separados. Para determinar si estos efectos son artificios del sistema experimental o debido a modificaciones químicas durante el pre-tratamiento de masas grandes de zeolita (llamado calcinación de lecho profundo), se realizaron una serie de experimentos sobre varias masas de (Cu,Na)-Y-68. Se eligió ésta zeolita, debido a que se ha demostrado que presenta comportamiento redox reversible. Se observó una pérdida similar de resolución conforme se incrementó la masa de 50 a 400 mg. Después de la reducción de una muestra de 1 g, se removió un lote de 50 mg, se re-oxidó a 773 K, y se re-redujo. El resultante perfil TPR fue idéntico con el de la reducción de 50 mg de una muestra fresca. Así, la pérdida de resolución no puede ser atribuida a una modificación de la muestra de zeolita.

Los resultados surgen debido a que, en el aparato usado:

- 1) Una diferencia de temperatura entre el sensor de temperatura y el material sólido puede surgir cuando la masa del sólido es grande.

- 2) Con masas grandes de sólido, pueden ocurrir significativos gradientes de concentración de hidrógeno en el lecho sólido, resultando en una reducción no homogénea.

Estos efectos experimentales, significan que se debe tener cuidado cuando se comparan los resultados obtenidos en diferentes laboratorios. Por ejemplo, Jacobs *et al.* [95] observaron dos procesos de velocidad para la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  en zeolita Y a condiciones isotérmicas, pero fueron incapaces de distinguir dos procesos por TPR bajo sus condiciones (0.8-1 g de zeolita, 80 kPa de hidrógeno). Sin embargo, Gentry *et al.* [96], claramente resolvieron los dos procesos usando 4%  $\text{H}_2$  en  $\text{N}_2$  y una masa de muestra de 200 mg.

### **C.7. Instrumentación y experimental**

Al inicio de un experimento TPR, el gas fluye sobre una cantidad fija de sólido a una temperatura suficientemente baja para evitar reacción. A continuación, la temperatura del sólido se incrementa a una velocidad lineal,  $\beta$  K/min, y se monitorea la velocidad de la reacción. Esto se puede lograr, midiendo los cambios en la concentración o presión en la fase gas (reactivos o productos) o cambios de peso del sólido.

En todos los experimentos TPR reportados en la literatura, se ha usado hidrógeno o mezclas de hidrógeno como el gas reductor. En principio, se puede usar cualquier gas reductor. Además, la técnica se puede extender a reacciones a temperatura programada en general, por ejemplo, oxidación a temperatura programada o carbonización a temperatura programada [90]. Es conveniente dividir los diferentes métodos experimentales usados en términos del método de monitoreo de la reducción.

#### **a) Detectores de conductividad térmica.**

Debido a que se ha usado hidrógeno para la reducción, es conveniente medir la captura de hidrógeno por la diferencia en la conductividad térmica del gas antes y después de la reducción. Esto se logra usando concentraciones bajas de hidrógeno en nitrógeno. La figura C.7, muestra un sistema TPR típico, el cuál consta de las siguientes partes:

- A: Celda de conductividad térmica
- B: Válvulas de reducción
- C: Catalizador de des-oxygenación
- D: Trampa fría
- E: Tamiz molecular
- F: Switch de flujo de gas
- G: Brake capilar
- H: Horno
- I: Reactor
- J: Programador de temperatura.
- K: Registrador
- L: Termopar

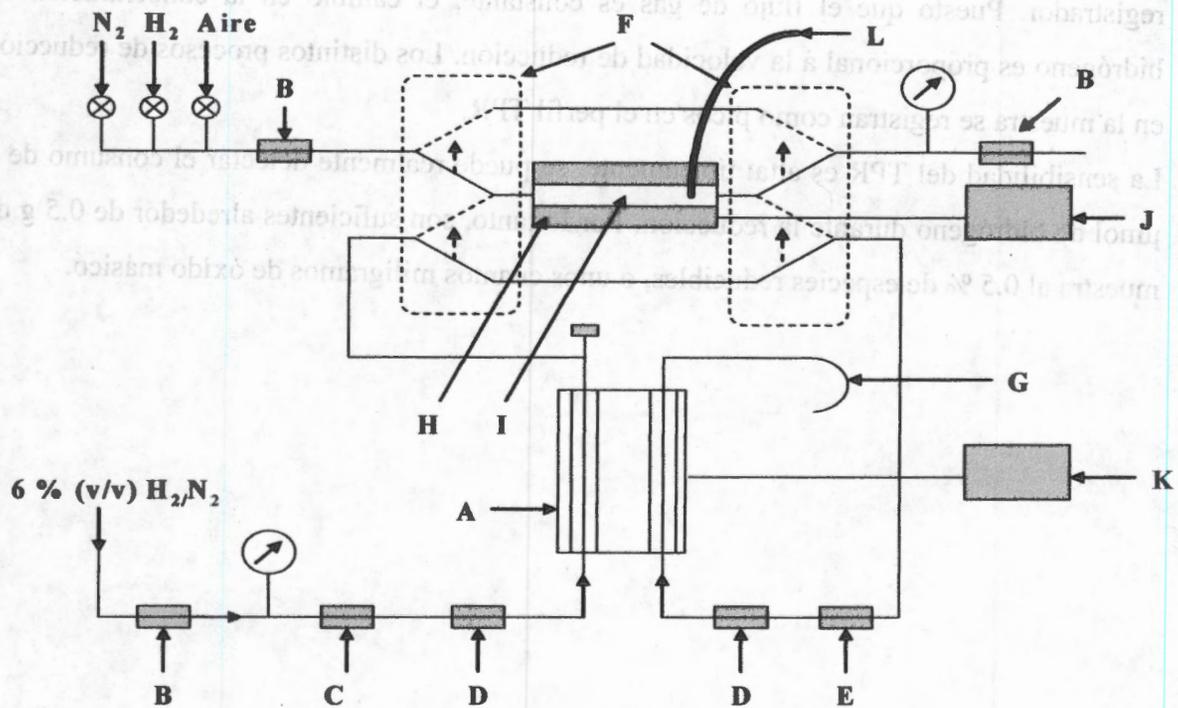
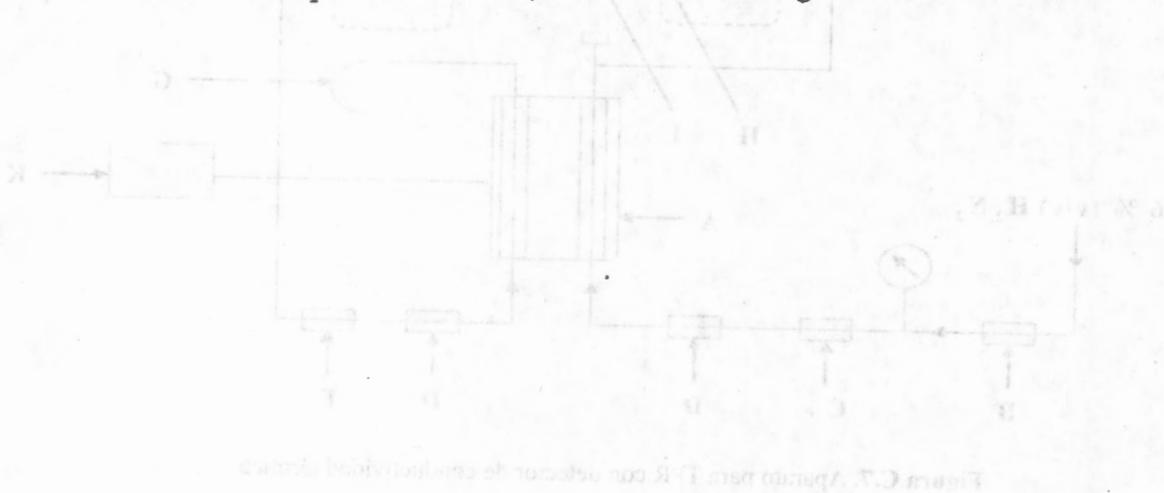


Figura C.7. Aparato para TPR con detector de conductividad térmica

Se pesa una cantidad de la muestra y se coloca en el reactor, el cual se conecta al aparato. Antes de las medidas TPR, la muestra se puede someter a una variedad de pre-tratamientos usando el sistema de manipulación de gases y el horno. Durante el TPR, el gas consiste de una mezcla de concentración baja de hidrógeno en nitrógeno, por ejemplo, 5 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Dicha mezcla gaseosa pasa a través del sistema a una velocidad de flujo de 600-1200 mL/h y a una sobre-presión de 0-0.5 atm, aunque se puede usar un amplio intervalo de velocidades de flujo, y en principio, el experimento TPR se podría llevar a cabo bajo presión alta en un sistema diseñado convenientemente. El gas reductor pasa a través de un catalizador de des-oxidación, una trampa fría, un brazo de la celda de conductividad térmica y enseguida por el reactor, el cual se calienta a una velocidad lineal programada (1-20 K/min), de ahí pasa a través de una trampa fría y posteriormente a un tamiz molecular (para remover productos de reducción) y finalmente, a través del otro brazo de la celda de conductividad térmica donde se monitorea cualquier cambio en la concentración de hidrógeno. El cambio en la concentración de hidrógeno con el tiempo, se detecta en un registrador. Puesto que el flujo de gas es constante, el cambio en la concentración de hidrógeno es proporcional a la velocidad de reducción. Los distintos procesos de reducción en la muestra se registran como picos en el perfil TPR.

La sensibilidad del TPR es alta: típicamente, se puede realmente detectar el consumo de 1  $\mu\text{mol}$  de hidrógeno durante la reducción. Por lo tanto, son suficientes alrededor de 0.5 g de muestra al 0.5 % de especies reducibles, o unos cuantos miligramos de óxido másico.



Se pesa una cantidad de la muestra y se coloca en el reactor, el cual se conecta al aparato. Antes de las mediciones TPR, la muestra se puede someter a una unidad de un calentador usando el sistema de manipulación de gases y el horno. Durante el TPR, el gas consiste de una mezcla de concentración baja de hidrógeno en nitrógeno por ejemplo 5% H<sub>2</sub>.

## APÉNDICE D

### MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

#### D.1. Generalidades

Las partículas metálicas en un catalizador se pueden observar y medir directamente por medio de un microscopio electrónico. La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy), es un método que consiste en la interacción de un haz de electrones que barre literalmente la superficie de la muestra y que al chocar con la superficie produce, entre otros fenómenos, los siguientes [80-81,84]:

*Electrones retrodispersados.* Son el resultado de la interacción de una fracción del haz que es desviado hacia atrás, debido a efectos de dispersión elástica, por lo que el proceso sucede cercano a la superficie de incidencia del material. El número de electrones dispersados en un ángulo dado, depende del ángulo de incidencia del haz respecto de la superficie del material.

Si el haz es desviado sobre diversas zonas de la muestra, se obtendrán variaciones en la intensidad de electrones retrodispersados a un ángulo dado, y el resultado será una imagen de la topografía superficial de la muestra.

*Electrones secundarios.* Son originados en el sólido y emitidos como resultado de una excitación atómica por un haz primario y se caracteriza por tener un espectro de energías comparativamente bajas en relación con el haz inicial.

Los electrones secundarios tienen la propiedad de escapar de la muestra y pueden ser detectados solo si son creados cerca de la superficie. No todos los electrones secundarios son emitidos por el sólido, sino que también hay electrones de baja energía originados por colisiones inelásticas. La emisión de los electrones secundarios depende tanto de la intensidad del haz incidente, como de la topografía del material.

*Electrones absorbidos.* Son los electrones que al interaccionar con el material pierden gran cantidad de su energía, de tal manera que ya no es posible que emerjan del material, haciendo que la intensidad del haz disminuya.

*Rayos-X característico y electrones Auger.* Son el resultado de la transición de los electrones excitados por el haz primario, al regresar a su estado basal o de mínima energía, cada uno de los elementos emite rayos-X o electrones Auger muy característicos, gracias a este proceso es posible realizar un análisis químico elemental de los materiales.

Debido a que en la mayoría de los casos, el SEM se usa para estudiar la morfología de la superficie, normalmente se requieren muestras gruesas, por lo que su preparación es relativamente simple.

## **D. 2. Experimental.**

Esta técnica nos permite obtener información directa sobre la topología y morfología de los catalizadores, cuando el haz de electrones barre la superficie de la muestra. El equipo utilizado para la caracterización morfológica de los sólidos fue un Microscopio Electrónico de Barrido de bajo vacío Jeol modelo JSM-5900LV, el cual puede trabajar en el modo de alto o bajo vacío; dichas opciones permiten verificar la presión de la cámara de muestreo dependiendo de la naturaleza de las muestras: si las muestras son eléctricamente conductoras se utiliza el alto vacío y si no lo son, o poseen cierto grado de humedad, se utiliza el bajo vacío. Para obtener una imagen adecuada en el SEM, es necesario que la superficie de la muestra sea eléctricamente conductora. Este equipo está acoplado a una sonda para análisis químico mediante la técnica de Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés). EDS es una técnica local que permite hacer una correlación entre la composición química y la microestructura ó morfología de la muestra. El análisis es puntual ya que se realiza en una zona muy pequeña de la muestra. Se utiliza un detector en estado sólido colocado cerca de la muestra, la cual al momento de su interacción con los rayos X, produce un pulso eléctrico que es proporcional a la energía del rayo X característico. Conociendo el número de pulsos y su intensidad, puede medirse la energía de los rayos X y la composición de la muestra. El portamuestras es una pequeña barra de aluminio sobre la cual se coloca una cinta de carbón de forma rectangular (4 mm x 10 mm), en la que se deposita una capa de catalizador tal como se obtuvo al término de su preparación con el fin de no modificar su morfología. Como las muestras bajo estudio en este trabajo de tesis no son eléctricamente conductoras, se recubrieron con una película de oro mediante una cámara de vacío por espacio de 90 segundos, de esta forma se evita la carga estática en los catalizadores durante la observación por SEM, posteriormente, estas se colocan en el microscopio para su análisis.

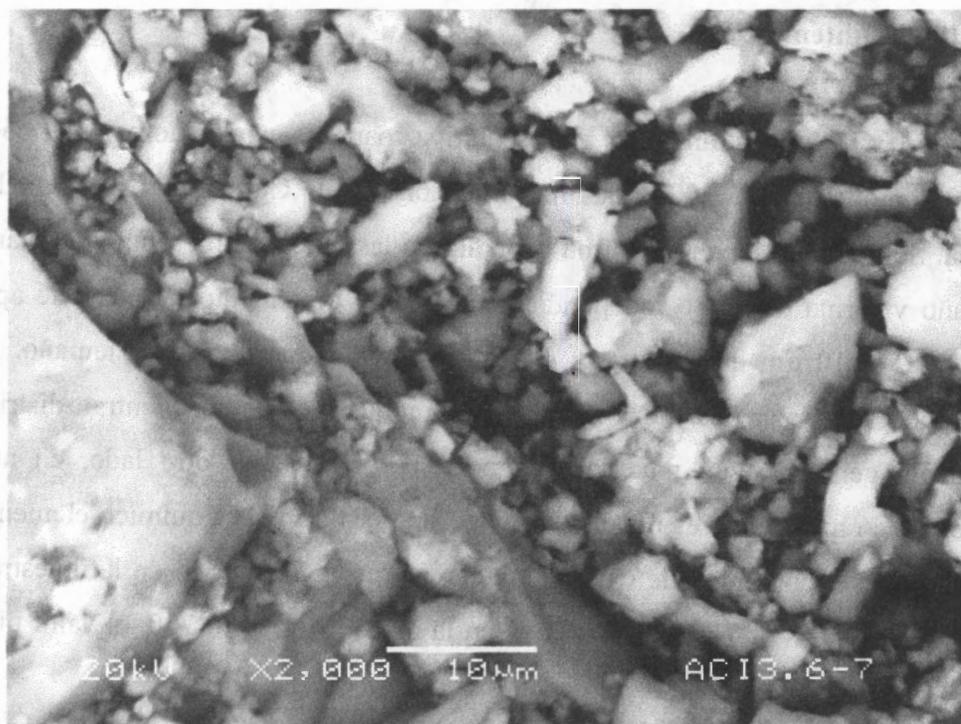
### D. 3. Resultados obtenidos.

#### a) Muestras de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Las figuras D.1 y D.2 muestran zonas representativas para los catalizadores ACI-3.6-400 y ACI-3.6-700 amplificadas a 2000x, las muestras con 1% de Cu no fueron estudiadas por esta técnica. Se puede observar de forma general que las muestras presentan una variación en el tamaño y forma de grano independientemente del tratamiento térmico. Se aprecian agregados de 5 a 10  $\mu\text{m}$  que a su vez constituyen agregados de mayor tamaño. De las figuras se puede observar una morfología de aglomerados que se encuentran distribuidos uniformemente generando un material con poca porosidad. Por otro lado, en nuestras muestras el 3.6 % mol de Cu es igual a 2.33 % en peso. El análisis químico elemental por EDS muestra que el contenido de Cu es muy cercano al valor teórico en la muestra ACI-3.6-400 (2.7 % en peso de Cu), mientras que en la muestra ACI-3.6-700, el valor obtenido (3.6 % en peso) es muy lejano al valor de Cu teórico.



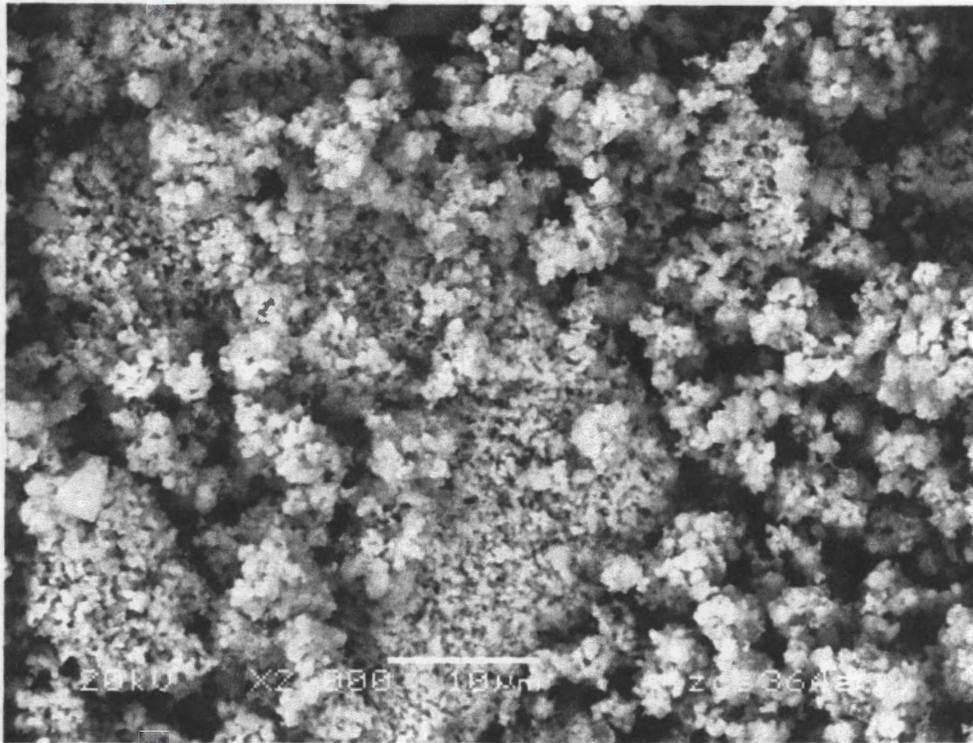
Figura D.1. Micrografía típica obtenida en la muestra ACI-3.6-400 amplificada a 2000x.



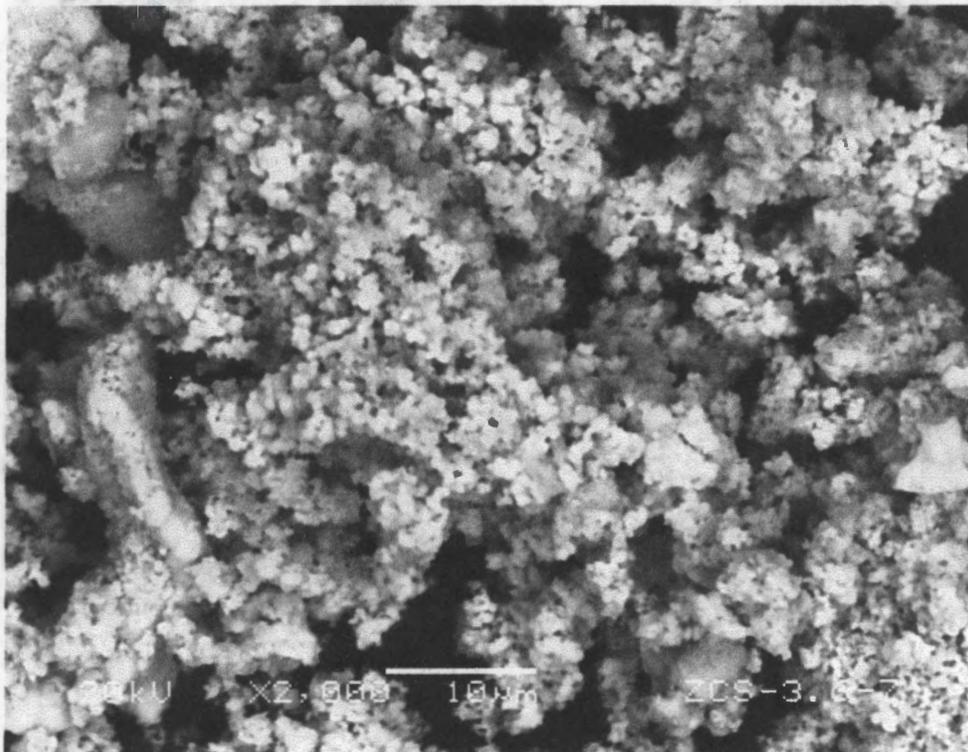
**Figura D. 2.** Micrografía típica obtenida en la muestra ACI-3.6-700 amplificada a 2000x.

#### **b) Muestras de CuO/ZrO<sub>2</sub> sol-gel**

Las figuras D.3. y D. 4 muestran zonas representativas de las muestras ZCS-3.6-400 y ZCS-3.6-700. Se puede observar de forma general que las muestras presentan una alta homogeneidad en el tamaño de grano con aparente porosidad. Se obtuvieron resultados similares en las muestras al 1 % de CuO (resultados no mostrados). El tamaño de grano fue de 3 a 5  $\mu\text{m}$  en ambos catalizadores independientemente de la temperatura de calcinación. A partir de los resultados del EDS, se encontró que el contenido de CuO teórico es muy cercano al valor experimental, 2.5 y 2.7 % en peso en ZCS-3.6-400 y ZCS-3.6-700, respectivamente. Como se había mencionado anteriormente, el 3.6 % mol de CuO en nuestras muestras, es equivalente a 2.35 % en peso de CuO.



**Figura D. 3.** Micrografía SEM obtenida en la muestra ZCS-3.6-400 amplificada a 2000x.



**Figura D. 4.** Micrografía SEM obtenida en la muestra ZCS-3.6-700 amplificada a 2000x.

### c) Muestras de CuO/ZrO<sub>2</sub> sol-gel-impregnación

En las figuras 3.36 y 3.37, se muestran micrografías obtenidas de las muestras ZCI-3.6-400 y ZCI-3.6-700 amplificadas a 2000x. Se puede observar que las muestras presentan aglomerados homogéneos en cuanto al tamaño de partícula (1-10  $\mu\text{m}$ ) dando lugar a materiales con aparente porosidad. Es importante mencionar que a partir de estos resultados no fue posible distinguir el Cu en el soporte, independientemente de la temperatura de calcinación indicando que el cobre está disperso en la matriz. El contenido de Cu determinado por EDS fue muy cercano al teórico, 2.4 % en peso en la muestra ZCI-3.6-400 y 2.9 % en peso en la muestra ZCI-3.6-700. Como se mencionó anteriormente, el 3.6 % mol de Cu en nuestras muestras es igual al 2.35 % en peso de Cu.

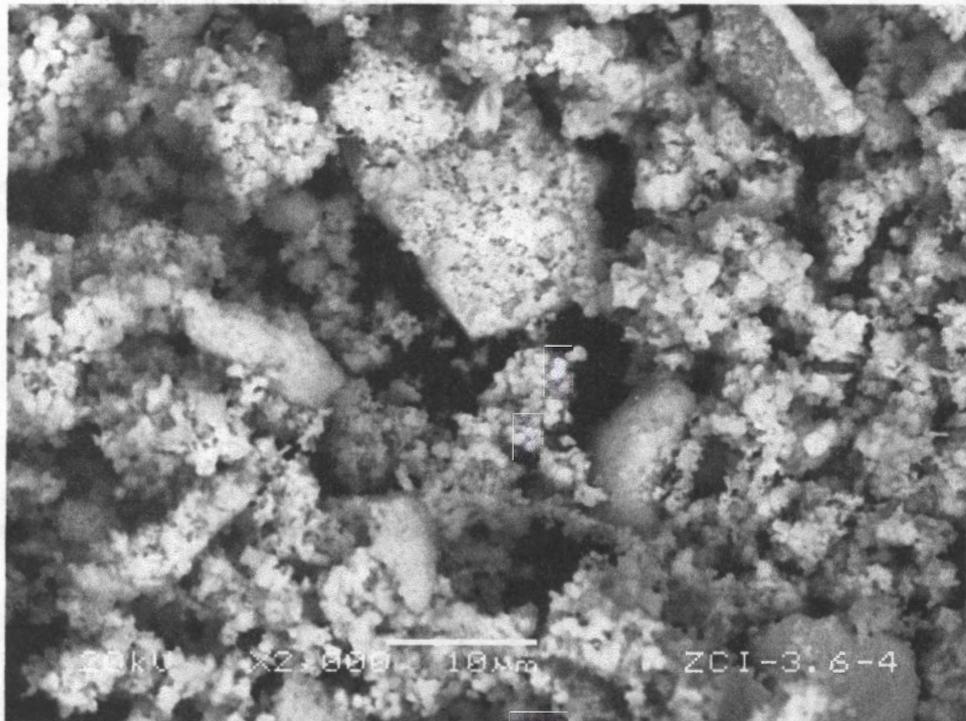
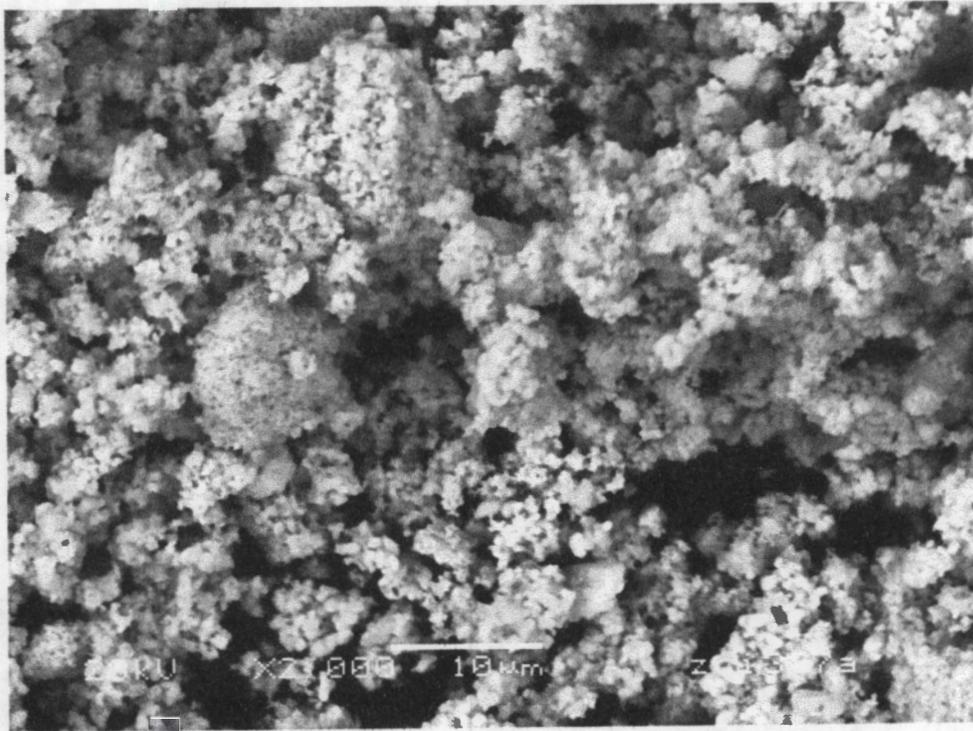


Figura 3.36. Micrografía de SEM obtenida en la muestra ZCI-3.6-400 amplificada a 2000x.



**Figura 3.37.** Micrografía de SEM obtenida en la muestra ZCI-3.6-700 amplificada a 2000x.



Figura 3.37. Micrografía de SEM obtenida en la muestra NC1. 500x. (Invertida)