



**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA**

**Unidad Iztapalapa**

---

---

División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Departamento de Química

***REDUCCION DE OXIDO NITRICO VIA  
MONOXIDO DE CARBONO EN  
CATALIZADORES SOL-GEL.***

**TESIS QUE PRESENTA PARA LA OBTENCION DEL  
GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS**

**SALVADOR CASTILLO CERVANTES**

México, D.F. de 1998

**DEDICATORIA:**

**A DIOS Y MI MADRE**

**A MI FAMILIA**

**A MIS AMIGOS**

**AGRADECIMIENTOS:**

**AGRADEZCO AL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO POR TODO  
EL APOYO QUE ME BRINDO PARA LA REALIZACION DE ESTA TESIS**

**A LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

**A MI ASESOR Y AMIGO:**

**DR. RICARDO GOMEZ ROMERO**

**UN ESPECIAL RECONOCIMIENTO A LOS DOCTORES:**

**DRA. GABRIELA DIAZ G.  
DR. GABRIEL AGUILAR R.  
DRA. GLORIA DEL ANGEL M.  
DR. FRANCISCO GUZMAN LOPEZ-FIGUEROA**

**AL PROYECTO FIES-95-140-III  
“CATALIZADORES PARA LA REDUCCION DE NO<sub>x</sub>”**

**A TODOS MIS COMPAÑEROS DEL IMP**

**ESPECIAL DEDICATORIA A MI ETERNA COMPAÑERA Y AMIGA:**

**FLORENCIA MARINA MORAN PINEDA**

**POR TODO SU APOYO EN EL DESARROLLO Y ÉXITO DE ESTE PROYECTO**

---

## INDICE

|   | Pag.      |
|---|-----------|
| <b>OBJETIVOS</b>  | <b>1</b>  |
| <b>CAPITULO 1 INTRODUCCION</b>  | <b>4</b>  |
| 1.1 Control de NOx vía catalítica   | 7         |
| 1.2 Reducción de NOx vía CO   | 11        |
| 1.3 Método Sol-Gel  | 14        |
| 1.4 Bibliografía  | 16        |
| <b>CAPITULO 2 PREPARACION Y CARACTERIZACION<br/>CATALIZADORES SOL-GEL</b>                         | <b>20</b> |
| 2.1 Introducción  | 20        |
| 2.2 Síntesis de catalizadores Sol-Gel   | 34        |
| 2.2.1 Catalizadores Sol-Gel Pt/SiO <sub>2</sub> y Rh/SiO <sub>2</sub>                             | 34        |
| 2.2.2 Catalizadores Sol-gel Pt/TiO <sub>2</sub> y Rh/TiO <sub>2</sub>                             | 35        |
| 2.2.3 Catalizadores Sol-Gel Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 36        |
| 2.2.4 Catalizadores de referencia.  | 38        |
| 2.3 Caracterización de catalizadores Sol-Gel  | 39        |
| 2.3.1 Fisisorción de nitrógeno  | 39        |
| 2.3.2 Evaluación de tamaño y tipo de poros  | 45        |
| 2.3.3 Dispersión y tamaño de partícula metálica   | 47        |

---

|   |           |
|---|-----------|
| 2.4 Resultados  | 49        |
| 2.4.1 Isotermas y distribución de tamaño de poro<br>de catalizadores de platino Sol-Gel y referencia.             | 49        |
| 2.4.2 Isotermas y distribución de tamaño de poro<br>catalizadores de rodio Sol-Gel y referencia.                  | 57        |
| 2.4.3 Area superficial, dispersión y tamaño de partícula<br>metálica de catalizadores de platino y referencia.    | 66        |
| 2.4.4 Area superficial, dispersión y tamaño de partícula<br>metálica de catalizadores de rodio y referencia.      | 68        |
| 2.5 Bibliografía  | 70        |
| <b>CAPITULO 3 REDUCCION DE NO VIA CO EN<br/>CATALIZADORES SOL-GEL DE Rh Y Pt<br/>EN ALUMINA, TITANIA Y SILICE</b> | <b>73</b> |
| 3.1 Introducción  | 73        |
| 3.2 Desarrollo experimental   | 76        |
| 3.3 Efecto de la relación CO/NO sobre la actividad  | 80        |
| 3.3.1 Resultados  | 81        |
| 3.4 Efecto del contenido metálico sobre la actividad  | 84        |
| 3.4.1 Resultados  | 85        |
| 3.5 Efecto de la temperatura sobre la actividad   | 88        |
| 3.5.1 Resultados  | 89        |
| 3.4 Bibliografía  | 92        |
| <b>CAPITULO 4 EFECTO DEL OXIGENO EN LA<br/>REDUCCION DE NO VIA CO</b>   | <b>95</b> |
| 4.1 Introducción  | 95        |

---

|                   |  |            |
|-------------------|--|------------|
| 4.2               | Actividad de los catalizadores de platino y rodio<br>Sol-Gel y referencia con y sin oxígeno. | 107        |
| 4.2.1             | Evaluación de actividad catalítica con y sin oxígeno   | 107        |
| 4.3               | Resultados   | 109        |
| 4.4               | Bibliografía   | 121        |
| <b>CAPITULO 5</b> | <b>RESISTENCIA A LA SINTERIZACION DE LOS<br/>CATALIZADORES SOL-GEL</b>                       | <b>125</b> |
| 5.1               | Introducción   | 125        |
| 5.2               | Desarrollo experimental  | 129        |
| 5.2.1             | Efecto del tratamiento térmico sobre tamaño de<br>partícula metálica.                        | 130        |
| 5.2.2             | Efecto del tratamiento térmico sobre la actividad<br>catalítica.                             | 130        |
| 5.3               | Resultados   | 131        |
| 5.4               | Bibliografía   | 158        |
| <b>CAPITULO 6</b> | <b>CONCLUSIONES GENERALES</b>  | <b>161</b> |

---

## Lista de Tablas

| <b>Capítulo II</b>      |  | <b>Pag.</b> |
|-------------------------|--|-------------|
| <b>Tabla 1</b>          | <b>Grado de oligomerización en función de tamaño y ramificación de grupo alquilo.</b>                            | <b>24</b>   |
| <b>Tabla 2</b>          | <b>Características de algunos metales para la formación de vidrios y geles.</b>                                  | <b>30</b>   |
| <b>Tabla 3</b>          | <b>Condiciones de síntesis de los catalizadores Sol-Gel</b>  | <b>34</b>   |
| <b>Tabla 4</b>          | <b>Características de los catalizadores de referencia.</b>   | <b>38</b>   |
| <b>Tabla 5</b>          | <b>Nomenclatura de los catalizadores Sol-Gel y referencia</b>  | <b>39</b>   |
| <b>Tabla 6</b>          | <b>Clasificación de tamaño y tipo de poros.</b>  | <b>45</b>   |
| <b>Tabla 7</b>          | <b>Area superficial y diámetro promedio de poro de catalizadores de platino (1% peso) Sol-Gel y referencia</b>   | <b>50</b>   |
| <b>Tabla 8</b>          | <b>Area superficial y diámetro promedio de poro de catalizadores de rodio (1% peso) Sol-Gel y referencia.</b>    | <b>58</b>   |
| <b>Tabla 9</b>          | <b>Dispersión y tamaño de partícula metálica de los catalizadores de platino (1% peso) Sol-Gel y referencia.</b> | <b>67</b>   |
| <b>Tabla 10</b>         | <b>Dispersión y tamaño de partícula metálica de los catalizadores de Rodio (1% peso) Sol-Gel y referencia.</b>   | <b>69</b>   |
| <br><b>Capítulo III</b> |  |             |
| <b>Tabla 11</b>         | <b>Composición de corrientes de reacción para la reducción de NO vía CO.</b>                                     | <b>77</b>   |
| <b>Tabla 12</b>         | <b>Patrón de análisis de corrientes de reacción.</b>   | <b>78</b>   |



---

## Capítulo IV

|                 |   |            |
|-----------------|---|------------|
| <b>Tabla 13</b> | <b>Actividad de catalizadores Sol-gel de platino y referencia en la reacción de NO vía CO, con y sin oxígeno.</b>       | <b>110</b> |
| <b>Tabla 14</b> | <b>Consumo de CO en la reducción de NO con y sin oxígeno en catalizadores Sol-Gel de platino y referencia.</b>          | <b>110</b> |
| <b>Tabla 15</b> | <b>Efecto del método Sol-Gel sobre la selectividad en la reacción de NO-CO-O<sub>2</sub>, catalizadores de platino.</b> | <b>112</b> |
| <b>Tabla 16</b> | <b>Actividad de catalizadores Sol-Gel de rodio y referencia en la reducción de NO vía CO, con y sin oxígeno.</b>        | <b>112</b> |
| <b>Tabla 17</b> | <b>Consumo de CO en la reducción de NO con y sin oxígeno en catalizadores Sol-Gel de rodio y referencia.</b>            | <b>117</b> |
| <b>Tabla 18</b> | <b>Efecto del método Sol-Gel sobre la selectividad en la reacción de NO-CO-O<sub>2</sub>, catalizadores de rodio.</b>   | <b>117</b> |

## Capítulo V

|                 |  |            |
|-----------------|--|------------|
| <b>Tabla 19</b> | <b>Caracterización de catalizadores de platino Sol-Gel y referencia tratados a alta temperatura.</b>             | <b>133</b> |
| <b>Tabla 20</b> | <b>Caracterización de catalizadores de rodio Sol-Gel y referencia tratados a alta temperatura.</b>               | <b>133</b> |
| <b>Tabla 21</b> | <b>Actividad catalítica de los catalizadores de platino Sol-Gel y de referencia tratados a alta temperatura.</b> | <b>140</b> |
| <b>Tabla 22</b> | <b>Actividad catalítica de los catalizadores de rodio Sol-Gel y de referencia tratados a alta temperatura.</b>   | <b>140</b> |

---

## Lista de Figuras

| <b>Capítulo I</b>  | <b>Pag.</b> |
|--|-------------|
| <b>Figura 1 Estrategias para el control de óxidos de nitrógeno.</b>  | <b>6</b>    |
| <b>Capítulo II</b>   |             |
| <b>Figura 2 Esquema del proceso Sol-gel.</b>   | <b>21</b>   |
| <b>Figura 3 Diagrama de síntesis de catalizadores Sol-Gel (A) ácidos y (B) básicos..</b>   | <b>37</b>   |
| <b>Figura 4 Tipos de isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de acuerdo a la clasificación BET.</b>   | <b>44</b>   |
| <b>Figura 5 Tipos de lazos de histéresis.</b>  | <b>44</b>   |
| <b>Figura 6 Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> Sol-Gel y referencia.</b>                         | <b>51</b>   |
| <b>Figura 7 Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub> Sol-Gel y referencia.</b>                         | <b>52</b>   |
| <b>Figura 8 Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sol-Gel y referencia.</b>             | <b>53</b>   |
| <b>Figura 9 Distribución de tamaño de poro de catalizadores Sol-Gel Pt/TiO<sub>2</sub>, ácidos (SA), básicos (SB) y referencia (R).</b>              | <b>54</b>   |
| <b>Figura 10 Distribución de tamaño de poro de catalizadores Sol-Gel Pt/SiO<sub>2</sub>, ácidos (SA), básicos (SB) y referencia (R).</b>             | <b>55</b>   |
| <b>Figura 11 Distribución de tamaño de poro de catalizadores Sol-Gel Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ácidos (SA), básicos (SB) y referencia (R).</b> | <b>56</b>   |
| <b>Figura 12 Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de catalizadores Rh/TiO<sub>2</sub> Sol-Gel y referencia.</b>                        | <b>60</b>   |
| <b>Figura 13 Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de catalizadores Rh/SiO<sub>2</sub> Sol-Gel y referencia.</b>                        | <b>61</b>   |

---

|                  |  |           |
|------------------|--|-----------|
| <b>Figura 14</b> | <b>Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de catalizadores Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sol-Gel y referencia.</b>             | <b>62</b> |
| <b>Figura 15</b> | <b>Distribución de tamaño de poro de catalizadores Sol-Gel Rh/TiO<sub>2</sub>, ácidos (SA), básicos (SB) y referencia (R).</b>             | <b>63</b> |
| <b>Figura 16</b> | <b>Distribución de tamaño de poro de catalizadores Sol-Gel Rh/SiO<sub>2</sub>, ácidos (SA), básicos (SB) y referencia (R).</b>             | <b>64</b> |
| <b>Figura 17</b> | <b>Distribución de tamaño de poro de catalizadores Sol-Gel Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ácidos (SA), básicos (SB) y referencia (R).</b> | <b>65</b> |

### Capítulo III

|                   |   |            |
|-------------------|---|------------|
| <b>Figura 18</b>  | <b>Diagrama del sistema experimental para la evaluación de actividad catalítica de los catalizadores Sol-Gel y referencia en la reducción de NO vía CO.</b> | <b>77</b>  |
| <b>Figura 19</b>  | <b>Espectro FT-IR de los productos de la reacción de NO vía CO.</b>   | <b>79</b>  |
| <b>Figura 20</b>  | <b>Cromatograma de análisis de la reacción de reducción de NO vía CO.</b>   | <b>79</b>  |
| <b>Figura 21</b>  | <b>Efecto de la relación CO/NO en la reducción de NO vía CO en catalizadores Sol-Gel de platino y referencia.</b>   | <b>82</b>  |
| <b>Figura 22</b>  | <b>Efecto de la relación CO/NO en la reducción de NO vía CO en catalizadores Sol-Gel de rodio y referencia.</b>   | <b>83</b>  |
| <b>Figura 23a</b> | <b>Efecto de la carga metálica en la reducción de NO vía CO en catalizadores Sol-Gel de platino y referencia.</b>   | <b>87</b>  |
| <b>Figura 23b</b> | <b>Efecto de la carga metálica en la reducción de NO vía CO En catalizadores Sol-Gel de rodio y referencia.</b>   | <b>87a</b> |
| <b>Figura 24</b>  | <b>Efecto de la temperatura en la reducción de NO vía CO en catalizadores Sol-Gel de platino y referencia.</b>  | <b>90</b>  |
| <b>Figura 25</b>  | <b>Efecto de la temperatura en la reducción de NO vía CO en catalizadores Sol-Gel de rodio y referencia.</b>  | <b>91</b>  |

---

## Capítulo IV

|                  |  |            |
|------------------|--|------------|
| <b>Figura 26</b> | <b>Mecanismo propuesto para el almacenamiento y liberación de O<sub>2</sub> en catalizadores Sol-Gel.</b>                              | <b>114</b> |
| <b>Figura 27</b> | <b>Mecanismo propuesto en la reducción de NO sobre catalizadores Sol-Gel de TiO<sub>2</sub> con NO<sub>2</sub> como intermediario.</b> | <b>115</b> |

## Capitulo V

|                  |  |            |
|------------------|--|------------|
| <b>Figura 28</b> | <b>Distribución de tamaño de partícula metálica por TEM en catalizadores Sol-Gel de platino y rodio en titania.</b>  | <b>136</b> |
| <b>Figura 29</b> | <b>Distribución de tamaño de partícula metálica por TEM en catalizadores Sol-Gel de platino y rodio en silica.</b>   | <b>137</b> |
| <b>Figura 30</b> | <b>Distribución de tamaño de partícula metálica por TEM en catalizadores Sol-Gel de platino y rodio en alúmina.</b>  | <b>138</b> |
| <b>Figura 31</b> | <b>Micrografías – TEM de catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>-SB “reducidos” y “sinterizados/reducidos”.</b>             | <b>141</b> |
| <b>Figura 32</b> | <b>Micrografías – TEM de catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>-R “reducidos” y “sinterizados/reducidos”.</b>              | <b>142</b> |
| <b>Figura 33</b> | <b>Micrografías – TEM de catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub>-SB “reducidos” y “sinterizados/reducidos”.</b>             | <b>143</b> |
| <b>Figura 34</b> | <b>Micrografías – TEM de catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub>-R “reducidos” y “sinterizados/reducidos”.</b>              | <b>144</b> |
| <b>Figura 35</b> | <b>Micrografías – TEM de catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SB “reducidos” y “sinterizados/reducidos”.</b> | <b>145</b> |
| <b>Figura 36</b> | <b>Micrografías – TEM de catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R “reducidos” y “sinterizados/reducidos”.</b>  | <b>146</b> |
| <b>Figura 37</b> | <b>Micrografías – TEM de catalizadores Rh/TiO<sub>2</sub>-SB “reducidos” y “sinterizados/reducidos”.</b>             | <b>148</b> |

---

|                  |  |            |
|------------------|--|------------|
| <b>Figura 38</b> | <b>Micrografías – TEM de catalizadores Rh/TiO<sub>2</sub>-R<br/>“reducidos” y “sinterizados/reducidos”.</b>              | <b>149</b> |
| <b>Figura 39</b> | <b>Micrografías – TEM de catalizadores Rh/SiO<sub>2</sub>-SB<br/>“reducidos” y “sinterizados/reducidos”.</b>             | <b>150</b> |
| <b>Figura 40</b> | <b>Micrografías – TEM de catalizadores Rh/SiO<sub>2</sub>-R<br/>“reducidos” y “sinterizados/reducidos”.</b>              | <b>151</b> |
| <b>Figura 41</b> | <b>Micrografías – TEM de catalizadores Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SB<br/>“reducidos” y “sinterizados/reducidos”.</b> | <b>152</b> |
| <b>Figura 42</b> | <b>Micrografías – TEM de catalizadores Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R<br/>“reducidos” y “sinterizados/reducidos”.</b>  | <b>153</b> |
| <b>Figura 43</b> | <b>Micrografías – TEM de catalizadores Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SA<br/>“reducidos” y “sinterizados/reducidos”.</b> | <b>156</b> |
| <b>Figura 44</b> | <b>Micrografías – TEM de catalizadores Rh/SiO<sub>2</sub>-SA<br/>“reducidos” y “sinterizados/reducidos”.</b>             | <b>157</b> |

## OBJETIVOS

### Estado del arte.

En la actualidad el problema de la **calidad del aire** por emisiones vehiculares esta representado por el binomio **Auto/Combustible**. A pesar de que se ha registrado un desarrollo tecnológico acelerado de la industria automotriz y en el campo de la refinación del petróleo para combatir la contaminación atmosférica, es evidente la necesidad de mejorar los dispositivos de control de emisiones contaminantes. La estricta normatividad en el índice de emisiones vehiculares, exige un máximo esfuerzo en el desarrollo de las tecnologías antes citadas con el fin de reducir al mínimo las emisiones nocivas.

El dispositivo de control de emisiones más empleado por los vehículos es el **Convertidor Catalítico**, dispositivo en el cual se aplica con gran relevancia los conocimientos de la **Catálisis**. La eficiencia del convertidor se determina de acuerdo a los contaminantes a disminuir y depende del; **tipo de combustible usado y de la tecnología del vehículo**. En torno a los sistemas catalíticos se debe tomar en cuenta los tipos de **matrices, de soportes y de metales activos** que lo componen. Los convertidores catalíticos con tecnología de punta, como es el caso del tipo de **Tres-Vías**, utilizan un monolito cerámico como matriz, del tipo panal de abeja (**Honey-comb**), el cual se recubre con un soporte, que puede ser un óxido metálico simple o binario, (p. ej.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ), y combinaciones de metales preciosos; por ejemplo, **Pt-Rh, Pt-Rh-Pd, Pt-Pd, etc.** Los principales contaminantes a controlar mediante un convertidor son: **el monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos (HC) y los óxidos de nitrógeno (NOx)**. No obstante, actualmente uno de los contaminantes que se toma como referencia para determinar un índice de contaminación ambiental es el **Ozono**, lo anterior debido a que éste no proviene directamente del escape de los vehículos, sino que es un producto de las reacciones entre los hidrocarburos, principalmente olefinas de bajo peso molecular y los óxidos de nitrógeno presentes en el aire, a este proceso se le denomina **Química del Aire**. Como se puede apreciar el control de los NOx resulta trascendental en la calidad del aire y es precisamente su descomposición uno de los principales objetivos de los convertidores catalíticos, ya que

su formación se presenta en los motores con tecnología de punta, cuya característica principal es operar a un régimen de alta temperatura y ambiente rico en oxígeno, condiciones que favorecen la formación de los NO<sub>x</sub>.

En el campo de la catálisis heterogénea, los **catalizadores soportados** presentan grandes retos y expectativas en catalizadores ambientales. Del método de preparación dependen los efectos que se puedan dar entre los metales y el soporte. El método de preparación también determina las propiedades **crystalográficas y texturales**.

En este trabajo se utilizó el método **Sol-Gel** para la preparación de catalizadores que se evaluaron en este estudio. La elección de este método de preparación es debido a la gran potencialidad que presenta en el desarrollo de materiales catalíticos de alta pureza. Además, permite al investigador un gran número de alternativas usando las variables que intervienen en la síntesis de los mismos. En el caso especial de este estudio, se sintetizaron catalizadores sol-gel de platino y rodio soportados en alúmina, titania y sílice, con el objetivo de definir el efecto del método de preparación sobre sus propiedades catalíticas en la reducción de **NO vía CO**.

**Objetivos a alcanzar es este estudio**

- Definir de acuerdo a las condiciones seleccionadas en la síntesis de los catalizadores Sol-Gel, como son; tipo y características de los alcóxidos, solvente, precursores metálicos y medios de reacción (pH), que propiedades texturales presenta cada uno de ellos.
- Definir el efecto del método Sol-Gel en la preparación de catalizadores con respecto a la actividad catalítica en la reducción de NO vía CO, tomando como referencia sus propiedades texturales.
- Determinar la influencia de sobre la actividad catalítica de los catalizadores Sol-Gel, en la reducción de óxido nítrico vía monóxido de carbono, con respecto al tipo de catalizador (metal/soporte), carga de metal activo, temperatura y concentración del CO como agente reductor.
- Determinar la actividad catalítica de los catalizadores Sol-Gel, en la reducción de óxido nítrico vía monóxido de carbono, con y sin la presencia de oxígeno, así como su selectividad a la formación de nitrógeno, óxido nitroso y dióxido de nitrógeno, en ambos ambientes de reacción.
- Definir la resistencia a la sinterización de los catalizadores Sol-Gel, principalmente en lo relacionado con la estabilización del tamaño de partícula metálica (dispersión), con respecto a la actividad catalítica mostrada en la reducción de óxido nítrico vía monóxido de carbono.
- Sugerir el recubrimiento de monolitos cerámicos con catalizadores Sol-Gel, para su utilización en dispositivos de control de NOx en fuentes móviles, como una alternativa o en sustitución de los actuales catalizadores comerciales bi y trimetálicos, soportados en óxidos metálicos binarios.

Tanto en la caracterización como en las pruebas de evaluación de actividad catalítica se utilizaron catalizadores de referencia, preparados por un método convencional, con la finalidad de determinar criterios de comparación.



## CAPITULO 1

### INTRODUCCION

Los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) son compuestos altamente contaminantes de la atmósfera terrestre, constituidos principalmente por óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). Su control a nivel mundial es estratégico en el mejoramiento de la calidad del aire. Los óxidos de nitrógeno y azufre son los que principalmente originan la formación de la "lluvia ácida", la cual es responsable de la pérdida de grandes masas forestales y de la muerte biológica de lagos y ríos, además los óxidos de nitrógeno en combinación con trazas de hidrocarburos sometidos a las radiaciones solares provocan la formación del denominado "smog-fotoquímico". Asimismo, actualmente a los NO<sub>x</sub> se les considera como los promotores de la formación del ozono, contaminante que representa uno de los principales problemas de contaminación ambiental en las grandes concentraciones urbanas, como es el caso de la Zona Metropolitana del Valle de México <sup>(1-3)</sup>.

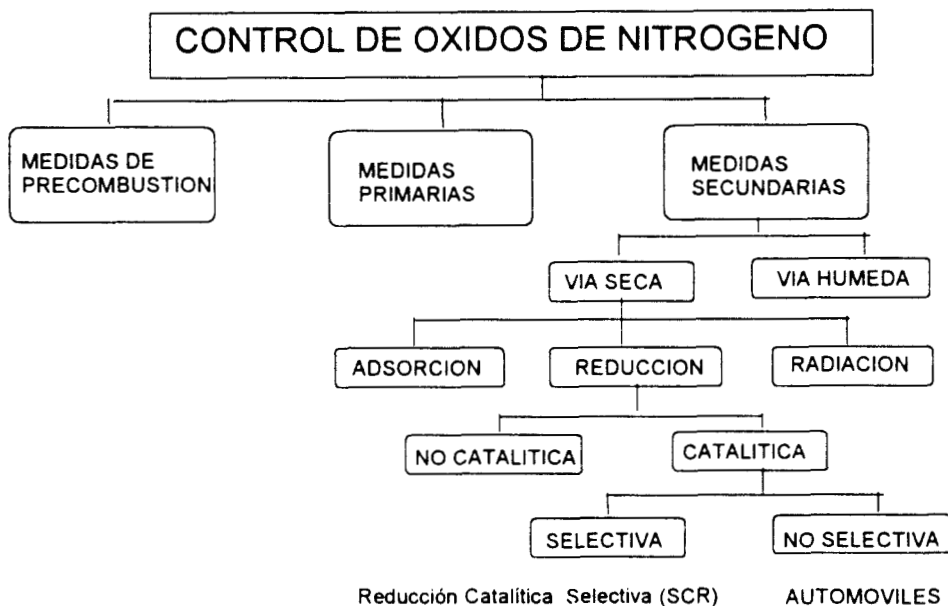
Su formación se origina en la mayoría de los procesos de combustión, tanto en fuentes fijas como móviles, pero actualmente se atribuye a las fuentes móviles la mayor proporción de emisiones de NO<sub>x</sub>, (>60%), concretamente en las emisiones vehiculares, sin embargo, una mejor manera de clasificarlos, es de acuerdo a su origen de formación, es decir, tomando como referencia la relación "sistema de combustión/tipo de combustible".

El control de emisiones de óxidos de nitrógeno es en la actualidad uno de los requerimientos primordiales para la protección del medio ambiente, sin embargo su control debe de plantearse mediante objetivos y estrategias bien definidas; primero hay que identificar los parámetros claves que inciden en su formación, como lo son sistemas de combustión, tipos de combustible (medidas primarias). En segundo término, establecer

métodos de descomposición de los NO<sub>x</sub>, identificando los dispositivos a usarse para cada caso en particular (medidas secundarias) (Fig. 1).

Actualmente el control de las emisiones contaminantes de gases provenientes de automotores se basa fundamentalmente en el binomio Auto/Combustible <sup>(4,5)</sup>, es decir, en una reducción de los contaminantes mediante el uso de tecnología automotriz de punta, donde se incluyen los convertidores catalíticos, y los demás dispositivos de control, como el sensor de oxígeno y la computadora a bordo. Por el lado de la reformulación de combustibles los esfuerzos se han dirigido a la disminución de especies que contribuyen en mayor proporción a la formación de contaminantes, como son las olefinas, aromáticos, etc., ó bien a eliminar los venenos tales como; azufre, plomo, etc., que de una manera directa desactivan o dañan los dispositivos de control de emisiones contaminantes. Con este objetivo se conjuntan las principales Compañías Automotrices y Petroleras con el fin de establecer programas conjuntos en la reducción de los principales contaminantes atmosféricos (CO, HC, VOC, NO<sub>x</sub> y Ozono), sin embargo, en el análisis de estas estrategias el objetivo principal, es el de determinar el costo/beneficio óptimo en la reducción de cada determinado contaminante, estableciendo las bases tecnológicas, económicas y sociales lo mejor fundamentadas posible, sobre todo en los renglones de carácter económico y social, para que el usuario, que es el que adquiere el servicio tanto de las compañías automotrices y petroleras, sea el mayor beneficiado. De acuerdo a lo anterior un nuevo concepto en los programas de calidad del aire ha sido introducido, el denominado "Administración Ambiental", donde también el campo de la catálisis ambiental se encuentra involucrado.

Fig. 1 Estrategias para el control de óxidos de nitrógeno



Es importante señalar que la estrategia para el control de contaminantes atmosféricos dependerá de las condiciones tecnológicas, económicas y sociales de cada país. Los países desarrollados, poseen una tecnología automotriz de punta (incluyendo el convertidor catalítico) que les permite por sólo este concepto reducir hasta un 90 % las emisiones de hidrocarburos y monóxido de carbono. Además, con sus programas de reformulación de combustibles logran obtener lo más bajos índices de emisión de contaminantes (6,7). En países subdesarrollados la situación es diferente, por ejemplo, en México se mejora la calidad del aire vía reformulación de combustibles representa un gran costo, ya que esto implica no únicamente modificaciones en sus plantas de refinación actuales, sino también la adquisición de nuevas plantas (Isomerizadoras, Alquiladoras, Reformación, Desintegración catalítica en lecho fluidizado (FCC), etc.). Tomando en cuenta que cada vez es más alto el costo de procesamiento de crudos debido que se trabaja con crudos denominados “fondo de

barril”, se da como resultado un alto costo/beneficio en la reducción de contaminantes por este medio<sup>(8)</sup>. Por lo tanto, en la mayoría de estos países los programas de control de contaminantes atmosféricos tanto de fuentes fijas como móviles, se basan generalmente en dispositivos catalíticos y sistemas de combustión de alto rendimiento y en menor proporción en la reformulación de combustibles <sup>(9)</sup>.

### 1.1 Control de NOx vía catalítica

En la metodología de control de óxidos de nitrógeno es muy importante la identificación de los parámetros claves en su formación. Una manera de lograrlo es mediante el análisis de los mecanismos de reacción que se llevan a cabo en los procesos de combustión. Una manera de clasificar la formación de NOx es, tomando en cuenta los factores de su formación como: tipo de combustible, sistema de combustión y tipo de fuente. A continuación se describe el origen de formación de los NOx <sup>(10,11)</sup>:

**NOx-combustible.** El exceso de suministro de aire a la combustión nos facilita el quemado total del combustible, sin embargo, lo anterior desempeña un papel primordial en la formación de NOx. La concentración de O<sub>2</sub> regularmente se determina en forma estequiométrica, donde ésta depende de la composición del combustible. La formación de NOx dependerá de las reacciones de oxidación de compuestos nitrogenados. Una de las opciones de control en el proceso de combustión, es disminuir el exceso de O<sub>2</sub>, sin embargo, esta medida puede resultar contraproducente, ya que se incrementa la formación de otras especies contaminantes como el CO.

**NOx-térmico.** La relación e intensidad del mezclado de aire/combustible tiene una influencia directa sobre la temperatura de flama y ésta a su vez incide en la formación de NOx de origen térmico. Este tipo de NOx es posible de controlar directamente en el sistema de combustión, mediante modificaciones en el diseño del quemador, esto es, en el sentido de inhibir el contacto entre el aire y el combustible.

**NOx-tiempo de residencia.** El tiempo de residencia necesario para una combustión total depende generalmente del tipo de combustible y la aerodinámica del sistema de combustión. Por lo que respecta a la aerodinámica, se puede optimizar la residencia de las partículas del combustible en zonas propicias para evitar la formación de NOx. Por el lado del combustible lo más importante son sus características en cuanto al tipo de sus componentes; es decir, si esta constituido por una mayor proporción de moléculas grandes, ya que estas requieren de mayor tiempo de residencia para su quemado total, por lo que si se reduce éste puede ocasionar la emisión de partículas e hidrocarburos no quemadas.

Tomando como referencia lo anterior es posible entender las causas de formación de los NOx y de este modo que dispositivo es el idóneo para su control, que en su mayoría son catalíticos.

En la actualidad para el control de NOx a nivel mundial tanto para fuentes móviles como fijas se aplican tres métodos: la reducción selectiva no catalítica (SNCR), la reducción catalítica selectiva (SCR) y la reducción catalítica no selectiva (NSCR) <sup>(12)</sup>. En lo que se refiere a los procesos catalíticos, el proceso SCR es el más utilizado en fuentes fijas, generalmente los sistemas catalíticos que emplea son a base de metales no preciosos, tales como  $TiO_2/V_2O_5$ , así como una gran variedad de zeolitas <sup>(13)</sup>. Este método se aplica vía dos agentes reductores selectivos, el primero es el SCR vía amoníaco ( $NH_3$ ) (vía seca), siendo el más utilizado en fuentes fijas y el de mayor eficiencia, el segundo es el SCR vía

urea ( $\text{H}_2\text{N-CO-N}_2\text{H}$ ) (vía húmeda), método propuesto como una alternativa en el uso del  $\text{NH}_3$ , pero que se encuentra en etapa de desarrollo. Además, debido a su toxicidad y a que su manejo requiere de medidas estrictas de seguridad, no se considera aún apto para su aplicación a nivel industrial.

La reducción catalítica no selectiva (NSCR) es actualmente el proceso sobre el cual más estudios se han realizado, sobre todo en el área de fuentes móviles, concretamente en el desarrollo de convertidores catalíticos del tipo denominado tres vías <sup>(14-15)</sup>. La reducción catalítica no selectiva se puede llevar a cabo vía  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , e incluso con algunos hidrocarburos de bajo peso molecular (saturados e insaturados). Los compuestos anteriores se consideran agentes reductores no selectivos, dado que se encuentran presentes en las corrientes de emisiones de escape. La eficiencia de cada uno de ellos, depende de las condiciones de la reacción, pero principalmente del sistema catalítico que se use, lo que ha conducido a que se realicen estudios de actividad catalítica con diferentes catalizadores en la reducción de  $\text{NO}_x$  con cada uno de los agentes reductores tanto juntos como por separado<sup>(16)</sup>. Dentro de los factores que influyen en la eficiencia de determinado agente reductor, en combinación con un determinado catalizador, es la presencia de oxígeno en exceso y el vapor de agua de combustión (Water-Gas Shift Reaction [WGSR]), dado que bajo cada una de estas condiciones el comportamiento y eficiencia en la reducción de los  $\text{NO}_x$ , es diferente <sup>(17,18)</sup>.

Los sistemas catalíticos utilizados en el proceso NSCR en fuentes móviles están constituidos de metales preciosos, tales como el platino, rodio, paladio, rutenio, etc. generalmente soportados en gamma alúmina. De los metales antes citados, el rodio es el más activo en la reducción de  $\text{NO}_x$  vía  $\text{CO}$ , además el más selectivo a  $\text{N}_2$ , mientras que el platino y el paladio lo son en la reducción vía  $\text{H}_2$ , sin embargo, no tan selectivos a  $\text{N}_2$  como el rodio, ya que cuando se utiliza  $\text{H}_2$  como agente reductor, se producen  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  como subproductos <sup>(19)</sup>.

En el proceso NSCR los convertidores catalíticos son los que disponen de la tecnología de punta en el control de NO<sub>x</sub>, donde los aspectos más relevantes de esta tecnología son; el tipo de matriz que utilizan como cuerpo del soporte, esto es, monolitos cerámicos del tipo “panal de abeja” (honey-comb, elaborados principalmente con cordierita), cuya característica principal es la disposición de una gran área superficial proporcionada por una gran cantidad de celdas (de diferente geometría) por unidad de superficie (400 celdas/pug<sup>2</sup>) a lo largo del cuerpo del monolito. Otro aspecto relevante es la metodología de recubrimiento de los monolitos (wash-coat) con óxidos metálicos, que es propiamente el que se utiliza como soporte del sistema activo, estos óxidos pueden ser simples, como por ejemplo alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), titania (TiO<sub>2</sub>), sílice (SiO<sub>2</sub>), etc., o bien binarios como el caso del alúmina/óxido de cerio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>), que es el sistema que utiliza el convertidor del tipo tres vías. Finalmente, a estos soportes es posible impregnarlos con sistemas mono, bi y tri metálicos a diferentes relaciones y concentraciones, bajo este concepto se maneja el término PGM (Platinum Group Metals) (20,21).

Uno de los retos actuales en la reducción catalítica no selectiva de NO<sub>x</sub>, se basa en el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos llamados la nueva generación de catalizadores ambientales, de los cuales se requiere que mejoren y optimicen estos procesos, pero sobre todo, que posean la capacidad de mantener su eficiencia en condiciones netamente oxidantes (oxígeno en exceso) y a temperaturas elevadas (>700 °C).

Las alternativas en el uso de combinaciones de soportes y metales activos en la preparación de catalizadores, resulta importante de señalar la interacción que se presenta entre un determinado tipo de metal y soporte, en la mayoría de los casos es diferente, sobre todo en el sentido de la eficiencia y selectividad de los mismos. De esta interacción metal soporte, resultan modificaciones especiales en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, como una mejor dispersión y una notable estabilización de la fase metálica [22-23]. Este tipo de interacción es común entre los metales del grupo VIII y soportes con

características de semiconductor y ha sido objeto de innumerables estudios partiendo del trabajo original de Tauster <sup>(24)</sup>, quien fue el que introdujo las siglas SMSI (Strong Metal-Support Interaction), en sus estudios sobre el catalizador Pt/TiO<sub>2</sub>. No obstante no hay que confundir el SMSI con la expresión genérica interacción metal soporte que se presenta con otro tipo de óxidos metálicos, Foger<sup>(25)</sup> propone la siguiente definición para la interacción metal-soporte; “una influencia directa del soporte sobre las propiedades de quimisorción y catalíticas del metal activo vía una inusual estabilización por cambios en sus propiedades electrónicas debido a un proceso de transferencia de electrones entre las partículas metálicas y el soporte ó bien mediante la formación de complejos químicos entre el soporte y el metal”. De acuerdo lo anterior, actualmente varios grupos de investigación dedicados a la síntesis de nuevos materiales catalíticos han encontrado que variando el método de preparación es posible observar efectos especiales en su estructura, textura, actividad y vida útil que probablemente tengan alguna relación con el efecto antes citado <sup>(26-28)</sup>.

## **1.2 Reducción de NO vía CO**

La reducción de NO<sub>x</sub> vía CO ha sido objeto de extensos estudios en los años recientes, ya que es de suma importancia en el control de emisiones contaminantes vehiculares <sup>(19,29,30)</sup>. Los catalizadores más empleados en esta reacción han sido principalmente a base de metales preciosos (Pt, Rh, Pd, Ru, etc.), en formulaciones mono, bi o tri metálica. Asimismo, los soportes más empleados son: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> etc., de igual manera como óxidos metálicos simples o binarios <sup>(31)</sup>. En los catalizadores comerciales actuales, el rodio es el metal que más se utiliza como promotor en la reducción

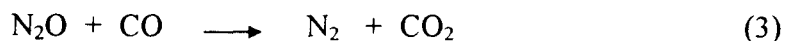
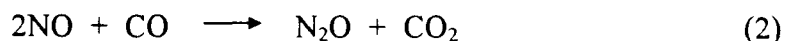
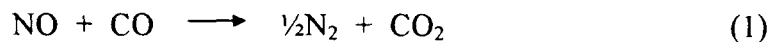


de NO<sub>x</sub>, donde su eficiencia depende en mucho del tipo de soporte. En el mecanismo de esta reacción existe la controversia de si el N<sub>2</sub>O o el isocianato o ambos se forman como intermediario, sin embargo, el óxido nitroso se obtiene frecuentemente como producto principal cuando se utilizan catalizadores soportados y el N<sub>2</sub>, cuando se emplean catalizadores máxicos (32). En la reducción de NO vía CO sobre catalizadores de rodio, se han realizado análisis de IR y TPD. En estos estudios se ha encontrado que tres son las formas en las que se absorben tanto el NO como el CO, sobre la superficie del catalizador (33):

|                     | NO                    | BANDA<br>IR           |                     | CO                  | BANDA<br>IR           |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| Especies catiónicas | Rh - NO <sup>δ+</sup> | 1910 cm <sup>-1</sup> | Especies lineales   | Rh - CO             | 2060 cm <sup>-1</sup> |
| Especies neutras    | Rh - NO               | 1830 cm <sup>-1</sup> | Especies puente     | Rh <sub>2</sub> CO  | 1930 cm <sup>-1</sup> |
| Especies aniónicas  | Rh - NO <sup>δ-</sup> | 1690 cm <sup>-1</sup> | Especie dicarbonilo | Rh(CO) <sub>2</sub> | 2035 cm <sup>-1</sup> |

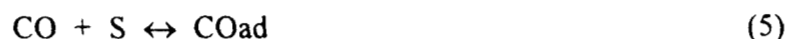
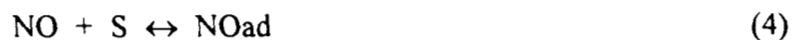
Cuando el NO y el CO se coadsorben, la especie dominante es el NO, ya que éste es más fuertemente absorbido que el CO. La reacción sobre rodio soportado muestra que el NO se descompone a temperatura elevada y produce N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O, sin embargo, el oxígeno liberado en esta descomposición queda fuertemente absorbido.

Cho *et al.* (34) reportaron que la reacción total NO + CO involucra las siguientes reacciones:

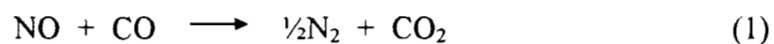


La reacción 3 desempeña un papel muy importante en los catalizadores de Rh soportados, ya que la velocidad de reacción del intermediario N<sub>2</sub>O + CO, puede ser tan

rápida como la reacción  $\text{NO} + \text{CO}$ , aún y cuando la reacción aislada de  $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ , es lenta. Una manera de entender el papel que desempeña este intermediario, es mostrando la secuencia de los pasos de adsorción que ocurren en superficie <sup>(35)</sup>:



Por otra parte, un aspecto importante de mencionar en el análisis de la reducción de NO vía CO, es cuando esta se lleva a cabo bajo condiciones oxidantes, ya que en este caso el CO sufre una partición en la reacción, tal y como lo propusieron Tauster et al. <sup>(42)</sup>, de la forma siguiente:



La reacción  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}$  ha sido estudiada ampliamente y ha sido incluida para explicar fenómenos interesantes que ocurren en sistemas en ambiente oxidante, tales como: oscilaciones durante la oxidación del CO <sup>(43,44)</sup>. Finalmente, la temperatura de operación tiene de igual manera un efecto sobre la estabilidad y eficiencia de los catalizadores utilizados en la reducción de NO vía CO y sobre el tema se han realizado varios estudios <sup>(44)</sup>:

Como antecedente a lo anterior, los catalizadores utilizados en los convertidores catalíticos, cuando son sometidos a tratamientos a alta temperatura ( $\cong 800\text{ }^\circ\text{C}$ ), y generalmente en ambiente oxidante (en presencia de aire), presentan desactivación por efecto de sinterización, con la consecuente pérdida de su actividad. Este efecto se presenta en los catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y es aún más notorio en los catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub>. En el caso del soporte TiO<sub>2</sub>, éste es más resistente al tratamiento a alta temperatura, pero más sensible a los tratamientos reductores (32).

### 1.3 Método Sol-Gel

En la presente década, uno de los procesos de preparación de materiales novedosos para ser utilizados en el campo de la catálisis, es el denominado "Sol-Gel"<sup>(45)</sup>, utilizado para obtener materiales de alta pureza. Este método representa en la actualidad un reto para los investigadores de las áreas de la química del estado sólido, de los procesos químicos y la catálisis (46,47). En lo particular en el campo de la catálisis, el método sol-gel ofrece las ventajas y alternativas de una mejor comprensión y manejo de las propiedades físicas y químicas de los materiales preparados por este método (48).

La preparación de materiales ó catalizadores por el método sol-gel involucra la formación de un "sol" seguido de la formación de un "gel", utilizando coloides ó precursores inorgánicos como materia prima (49). Sin embargo, la vía mas usual de obtención de estos materiales, es por medio de alcóxidos [M(OR)<sub>n</sub>]<sup>(50)</sup>. El proceso implica dos etapas de reacción; hidrólisis y condensación, mediante las cuales es posible dar al material determinadas características, además que presentan la ventaja de que éstas se llevan a cabo a baja temperatura (51,52).

Utilizando el proceso sol-gel se han realizado varios trabajos de investigación relativos al desarrollo de soportes y catalizadores con propiedades catalíticas especiales, donde dentro de las características especiales que presentaron los catalizadores preparados mediante este proceso fueron; catalizadores altamente homogéneos, con fases soportadas ultradispersas y una especial interacción metal-soporte, todo lo anterior reflejado en una mayor actividad catalítica para determinadas reacciones (53-55).

En el caso concreto de la reacción de reducción del NO vía CO mediante catalizadores sol-gel, el antecedente que se encontró fue la reducción de NO vía H<sub>2</sub> en catalizadores CuO-SiO<sub>2</sub> CuO-TiO<sub>2</sub> (56). Por otra parte, en la reducción de NO vía CO, solo se disponía de información de catalizadores preparados por métodos convencionales, destacando entre ellos los de platino y rodio soportados en alúmina, silica y titania, respectivamente, donde las características que al parecer debieran tener los catalizadores para esta reacción son; alta dispersión, relacionada con partículas metálicas pequeñas, con su respectiva especial interacción metal-soporte con cada uno de los soportes empleados, lo que en conjunto determina una actividad y selectividad específica para cada catalizador utilizado en esta reacción (57). En relación a catalizadores sol-gel, en cuanto a su aplicación, se tiene información sobre la oxidación de CO, donde por cierto la actividad mostrada por estos catalizadores, fue superior a los catalizadores preparados por métodos convencionales (52).

#### 1.4 Bibliografía

- 1.- NOx and VOC Reduction Technologies for application by the Ozone Transport Assessment Group, QTAG Control Technologies and Potions Workshop, Mobile Source Committee (1994).
- 2.- Skowron, J.F. and Scaparo, J.A., "*Demonstration of a Catalyst Retrofit System to Reduce Vehicle Emissions Within Mexico City*", SAE Paper No. **902117** (1990).
- 3.- Beaton, S.P., Bishop, G.A. and Stedman, D.H., "*Emissions Characteristics of Mexico City Vehicles*", University of Denver (1991).
- 4.- Kozinski, A.A. and Lawrence, D.K., "*Recent Advances from the USA AUTO/OIL Air Quality Improvement Research Program*", (1994).
- 5.- Burns, V.R. and Doherty, H.M., "*Auto/Oil Quality Improvement Research Program*", SAE Paper No. **912320** (1991).
- 6.- Schuetzle, D., Siegl, W.O., Jensen, T.E., Dearth, M.A. and Kulik, E., "*The Relationship between Gasoline Composition and Vehicle Hydrocarbon Emissions*", Environmental Health Perspectives (1994).
- 7.- Jobson, E., Laurrell, M., Hogberg, E. and Smedler, G., "*Deteoration of Three-Way Automotive Catalysts*", SAE Paper No. **930937** (1993).
- 8.- Study of the Environmental Impact Within the Mexico City Metropolitan Area of the PEMEX Ecological Pachege Gasoline Projects, México (1992).
- 9.- Castillo, S., Moran-Pineda, M., Flores, G., Sánchez-Rubio, M. and González,L., "Convertidor Catalítico Dual-IMP a Base de Metales No Nobles", *Rev. Int. Contam. Ambient.* **11** (1) 39-46 (1995).
- 10.- "Nitrogen Oxide Control for Stationary Combustion Sources", EPA/625/5-86/020. (1986).

- 11.- Romo C.A. and Huerta E.M., B-IIIE, vol. 18, No.2, (1994).
- 12.- Held W., Xonig A., Richter T. and Puppe L., SAE-900496, march, (1990).
- 13.- Niu F. and Hofmann H., *Appl. Catal. A: General*, **128**, 107 (1995).
- 14.- Taylor K.C., *CHEMTECH*, **20**, 551, (1990).
- 15.- Taylor K.C., *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, **35**, (4), 457 (1993).
- 16.- Hedeus L. L., Gumbleton J.J., *CHEMTECH*, **10**, 630, (1980).
- 17.- Schmieg, S.J. and Belton, D.N., *Appl. Catal. B: Environmental* **6**  
127 (1995).
- 18.- Farrauto, R.J. and Bannister, R.R., "*Automotive Catalytic Converters: Present and Future Technical Challenges*", Engelhard Corporation and Union Carbide Seminar, West Virginia University, (1996).
- 19.- Taylor K.C., *Catalysis*, **6**, 119, (1984).
- 20.- Gulati S.T., Society of Automotive Eng., Corning Glass Works, **881685**, (1988).
- 21.- Nunan J.G., Robota H.J. and Bradley S.A., *J. Catal.* **16**, 309 (1992).
- 22.- Shyu, J.Z. and Otto, K., *J. Catal.* **115**, 16 (1989).
- 23.- Murrel, L.L., Tauster, S.J. and Anderson, D.R., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **71**, 275 (1991).
- 24.- Tauster S.J., Fung S.C. and Garden R.L., *Amer. Chem. Soc.*, **100**, 170, (1978).
- 25.- Foger, K., Science and Technology, vol. 6 (J.R. Anderson and M. Boudart eds.) Springer-Verlag, Berlin, p.227 (1984).
- 26.- Gottardi V., *J. Non-Crystalline Solids*, **48**, 143 (1982).
- 27.- Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R., eds. Better ceramics through chemistry, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73**, (MRS, Pittsburgh) (1986).
- 28.- Schmidt H., *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 51 (1988).

- 29.- Summers and W. B. Williamson, in: Environmental Catalysis, ACS Symp. Series 552, Ed. J.N. Armor (1994).
- 30.- Hirano H, Yamada T. and Nieuwenhuys B.E., in: *New Frontiers in Catalysis, Proc. 10<sup>th</sup> Int. Congr. on Catalysis*, Budapest, Elsevier, p.345 (1993).
- 31.- Lange M., Mergler Y. and Nieuwenhuys B., *Catal. Lett.*, **35**, 383 (1995).
- 32.- Kudo A., Fox M.A., Webber S.E. and White J.M., *J. Catal.* **125**, 565 (1990).
- 33.- Hecker W.C. and Bell A.T., *J. Catal.* **84**, 200 (1983).
- 34.- Cho B.K., Shank B.H. and Bailey J.E., *J. Catal.* **115**, 486 (1989)
- 35.- Oh S.H., Fisher G.B. and Goodman D.W., *J. Catal.* **100**, 360 (1986).
- 36.- Cho B.K. and Stock C.J., in: "1986 Annual Meeting of American Institute of Chemical Engineers", Miami Beach, FL. (1986).
- 37.- Pande N.K. and Bell A.T., *J. Catal.* **98**, 7 (1986).
- 38.- Lizuka T., Ikeda H., Terao T. and Tanabe K., *Aust. J. Chem.* **35**, 927 (1982).
- 39.- Rives-Arnau and Munuera V.G., *Appl. Surf. Sci.* **6**, 122 (1980)
- 40.- Nakamura R., Yamagami K., Nishiyama S. and Echigoya E., *Chem. Lett.* **275** (1981).
- 41.- Nakamura R., Nakai S., Sigiyama K. and Echigoya E., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 196 (1981).
- 42.- Tauster S. J. and Murrell L.L., *J. Catal.* **41**, 192 (1976).
- 43.- Razon L.F. and Schmitz R.A., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **28**, 89 (1986).
- 44.- Wong C. and McCabe R.W., *J. Catal.* **119**, 47 (1989).
- 45.- Brinker C. J. and Scherer G. W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of the Sol-Gel Processing*, Acad. Press, New York (1990).
- 46.- Mehrota, R.C., *J. Non-Crystalline Solids* **145**, 1 (1992).
- 47.- Rabinovich E. M., *J. Mat. Sci.*, **20**, 4259, (1985).

- 48.- Sánchez C., Livage J. and Babonneau F., *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 65 (1988).
- 49.- Klein L.C. , *Annu. Rev. Mater. Sci.* **15**, 227, (1985).
- 50.- López T., Mendez-Vivar J., Juárez R., *J. Non-Crystalline Solids*, **147** y **148**, 778 (1992).
- 51.- López T., Romero A., Gómez R., *J. Non-Crystalline Solids*, **127**, 105 (1991).
- 52.- Castillo S., Tesis de Maestría, UAM-I, (1991).
- 53.- Carturan, G., Cocco, G., Shifinni, L. and Strukul, G., *J. Catal.* **65**, 359 (1980).
- 54.- López, T., Romero, A. and Gómez, R., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **41**, 217 (1991).
- 55.- Oh, S.H. and Eickel, C.C., *J. Catal.* **128**, 526 (1991).
- 56.- Pérez R., Benaissa M., Gómez-Cortéz A., Córdoba G., Viniestra M and Díaz G., *XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, V **3**, 1451 (1996).
- 57.- Mergler, M.L. and Nieuwenhuys, B. *Catal. Lett.*, **35**, 383 (1995).



## CAPITULO 2

### PREPARACION Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES SOL- GEL

#### 2.1 Introducción

La Tecnología Sol-Gel en sus inicios se utilizó en la síntesis de vidrios, en la actualidad su evolución ha sido tal, que su aplicación se ha extendido para la preparación de todo tipo de materiales, introduciéndose como la Ciencia Sol-Gel del estado sólido. El método sol-gel consiste básicamente en la formación de redes inorgánicas que se obtienen por medio de reacciones químicas, las cuales se inician a partir de una solución homogénea denominada Sol, para luego transformarse en un Gel [1-3].

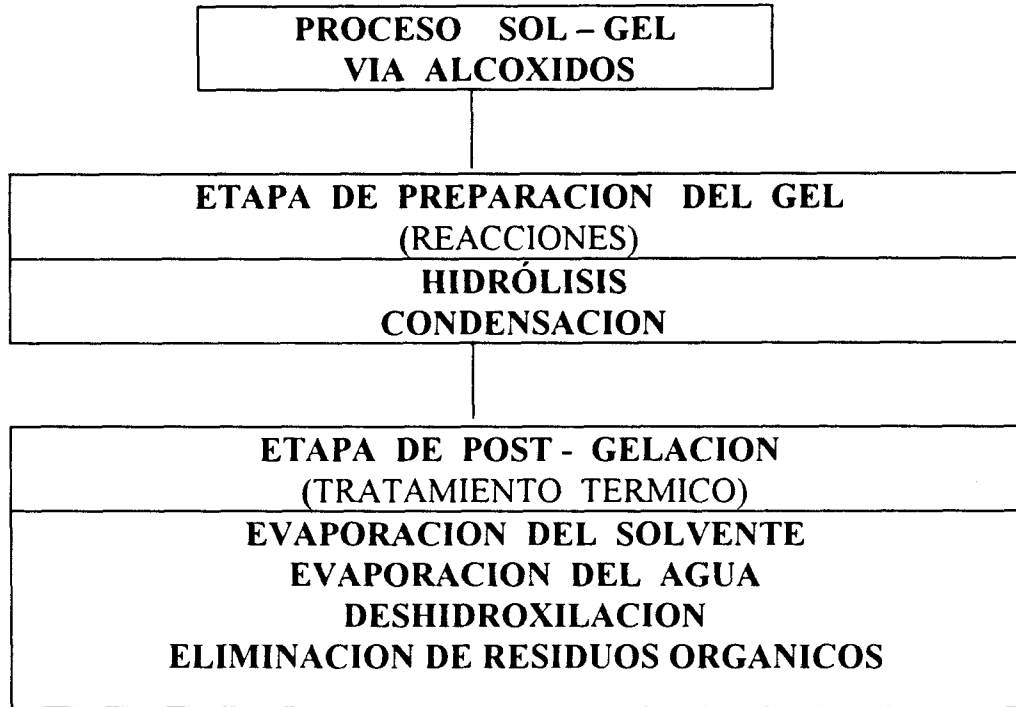
El Sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas de un diámetro aproximado de 50 a 100 Å, dispersas en una fase líquida. El Gel es un sistema polimérico producto de una policondensación química [4,5]. Existen dos métodos para la formación de un Gel; el coloidal que consiste en la desestabilización de un Sol y el que se realiza mediante alcóxidos, que comprende la hidrólisis y polimerización de compuestos organometálicos, los cuales se disuelven en alcoholes en presencia de una cantidad limitada de agua.

Para el caso particular de este trabajo, el método sol-gel que se utilizará para la preparación de los catalizadores, es el que se lleva a cabo vía alcóxidos, el cual para su estudio se divide principalmente en dos etapas (Fig.2)[6].

#### ETAPA DE GELIFICACION.

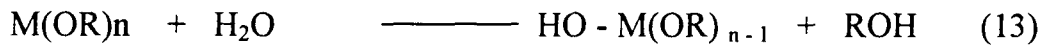
En esta etapa el alcóxido en presencia de agua y solvente se hidroliza y los productos se condensan para formar un Gel. En la polimerización reaccionan los grupos

Figura 2 Esquema del Proceso Sol-Gel



alcóxidos (M-OR) con los grupos hidroxilo (M-OH), para formar los metaloxanos (M-O-M). En esta etapa se determina la estructura y propiedades primarias de los geles. Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren casi en forma simultánea:

-HIDROLISIS.



-CONDENSACION.



En las reacciones de hidrólisis y condensación de acuerdo al objetivo que se tenga, se pueden modificar las siguientes variables:

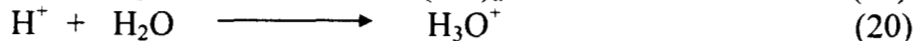
- Naturaleza del solvente.
- Concentración de agua.
- Tiempo y temperatura de reacción.
- pH del medio de reacción (ácido, neutro y básico).
- Tipo de alcóxido.

La gelificación es considerada como el paso a una rápida solidificación, esto es a medida que crecen las partículas coloidales en el Sol se presenta la condensación formando las macropartículas. Las reacciones que se llevan a cabo en esta etapa pueden ser en medio ácido, neutro y básico, de esta opción dependerán las características especiales del Gel, tales como: área superficial, distribución de tamaño de poro, etc. [7]. Un factor importante en la reacción de hidrólisis, es la cantidad de agua, ya que de ello depende el tiempo de gelación y a su vez del tamaño de las partículas en el Sol [8].

#### HIDROLISIS BASICA



#### HIDROLISIS ACIDA



## ALCOXIDOS

En el proceso sol-gel las características de los alcóxidos empleados en la preparación de materiales tienen una gran influencia en sus propiedades finales. Los alcóxidos son compuestos constituidos por un grupo alquilo oxigenado, el cual a su vez está enlazado a un metal, sus propiedades químicas y físicas dependen del tipo de radical orgánico y del metal unido al oxígeno [5-9].

### a) Propiedades físicas:

#### - Grado de Oligomerización o Polimerización.

La oligomerización de los alcóxidos metálicos se basa en su tendencia de maximizar su número de coordinación, lo cual se lleva a cabo empleando los orbitales metálicos vacíos que aceptan el par electrónico del oxígeno proveniente del grupo alcoxi. En algunos casos se ha demostrado que también el grado de oligomerización de los alcóxidos en solución depende de la naturaleza del solvente y la concentración del soluto. El grado de asociación depende de la naturaleza del átomo metálico y del tipo del grupo alquilo, es decir, que dependiendo de la complejidad de la molécula, ramificación o voluminosidad, se presentarán efectos de carácter estérico y en conjunto con el tamaño del átomo metálico, condicionarán el alcanzar un determinado número de coordinación. La influencia del tamaño del átomo central y tipo de radical alquilo con relación al grado de oligomerización o polimerización, se muestra en la Tabla 1 [5]:

#### - Volatilidad.

La volatilidad está relacionada con el tamaño y estructura del grupo alquilo y la naturaleza del átomo metálico central el cual afecta la polaridad del enlace M-O-R. Desde el punto de vista de fuerzas intermoleculares, el tamaño y estructura del grupo alcoxi es el

**Tabla 1 Grado de oligomerización en función de tamaño y ramificación de grupo butilo**

| ALCOXIDO            | Et <sup>n</sup> | Bu <sup>n</sup> | Bu <sup>1</sup> | Bu <sup>1</sup> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C |
|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|--|---|
| Ti(OR) <sub>4</sub> | 2.4             | 3.0             | -               | 1.0             | 1.4   | 1.0  | 1.0   |
| Zr(OR) <sub>4</sub> | 3.6             | 3.4             | -               | 1.0             | -   | 2.0  | 1.0   |
| Al(OR) <sub>3</sub> | 4.1             | 3.9             | 2.4             | 1.95            | 4.0   | 2.08   | 1.97  |

que determina el grado de volatilidad. Se considera que para los alcóxidos con mayor grado de polimerización menor será su volatilidad.

- Viscosidad.

La viscosidad depende de la estructura del grupo alcoxi, ya que de su grado de asociación se presenta mayor o menor viscosidad. En el proceso Sol-Gel los alcóxidos se disuelven en solventes tipo alcoholes y la viscosidad de las soluciones será función de la concentración, de la solubilidad del alcóxido en el solvente y de la posible interacción de las moléculas disueltas.

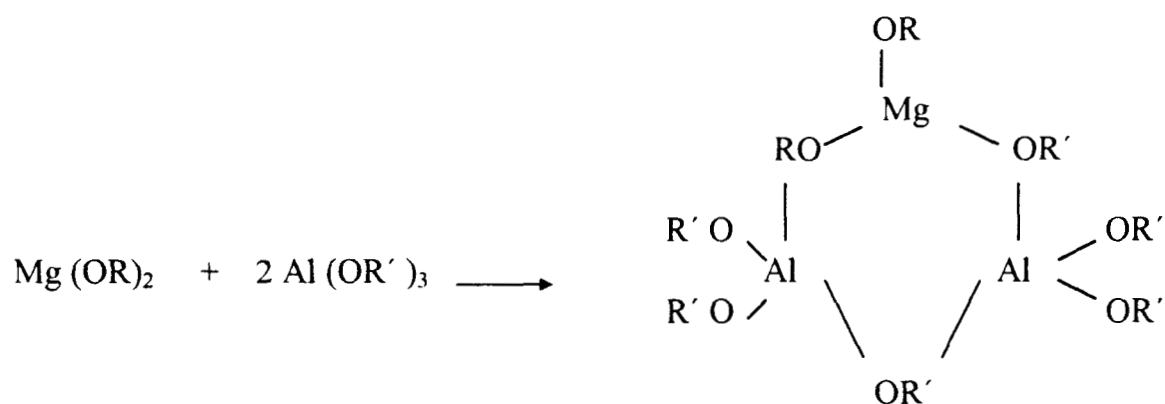
b) Propiedades químicas.

- Asociación Molecular:

La asociación molecular es considerada como la primer etapa en la síntesis de óxidos metálicos vía Sol-Gel [11,12]. Dislich *et al.* [11], proponen especies polinucleares de alcóxidos que pueden formarse en solución, donde la reacción entre alcóxidos con diferentes electronegatividades es posible cuando estos son capaces de ampliar su número de coordinación formando complejos coordinados.



Uno de los trabajos que ejemplifica lo anterior, es precisamente el realizado por Dislich *et al.* [11] en la preparación de espinelas de aluminio y magnesia  $Mg(AlO_2)_2$  mediante la hidrólisis de los alcóxidos de aluminio y magnesia:



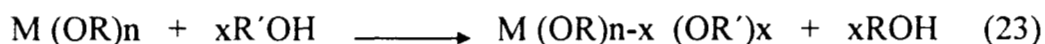
- Reacción con los alcoholes:

Cuando el alcóxido es disuelto en un alcohol, éste puede cambiar sus propiedades, las características de este efecto dependen de dos tipos de interacción, las cuales se describen a continuación [10,11]:

- i).- Alcóxidos disueltos en su alcohol correspondiente (grupos alquilo iguales).
- ii).- Alcóxidos disueltos en alcoholes con grupos alquilo diferentes.

En ambos casos los alcoholes interaccionan con los alcóxidos cambiando sus propiedades originales, en el primero, cuando el alcohol y el alcóxido tienen el mismo radical alquilo éste se obtiene como subproducto de las reacciones de hidrólisis y polimerización y

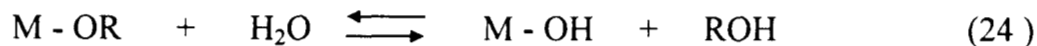
forma parte del equilibrio. El caso más complejo se presenta cuando el alcohol tiene un grupo alquilo diferente al alcóxido, ya que puede ocurrir un intercambio del grupo alquilo a lo que se le denomina “reacción de alcóhólisis” [14]. El proceso puede representarse con la siguiente reacción general:



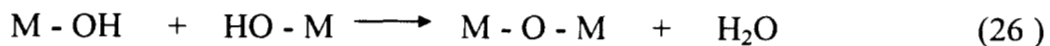
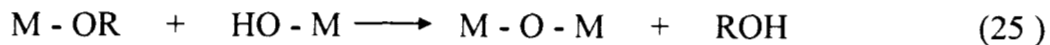
En el proceso sol-gel mediante la reacción de alcóhólisis es posible lograr una mayor homogeneidad en la solución inicial así como controlar la velocidad de hidrólisis y la reactividad de los precursores [9].

## HIDROLISIS

La hidrólisis es la reacción química mediante la cual un alcóxido es transformado en un óxido teniendo como intermediarios grupos hidróxilos [14,15]. La reacción general puede esquematizarse de la siguiente forma:



Una vez que la reacción de hidrólisis es llevada a cabo, viene la condensación como se ilustra.



Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren simultáneamente, donde el factor más importante es el control de la concentración del agua. Cuando la reacción se lleva a cabo en cantidades estequiométricas de agua se obtienen productos poliméricos que

constituyen las especies intermediarias entre los alcóxidos monoméricos u oligoméricos y los macromoleculares.



### **ETAPA DE POSGELACION.**

Esta se presenta después de la gelificación y se lleva a cabo mediante los tratamientos térmicos de secado y calcinación, en los cuales se presenta la evaporación del agua, del solvente, la desaparición de residuos orgánicos y la deshidroxilación. Es en esta etapa donde propiamente se define la estructura del sólido [1,2]. En el secado se presenta una concentración considerable de la red hasta formar un Gel de mayor resistencia y finalmente con la calcinación se transforma en un sólido poroso con características morfológicas y texturales definidas.

### **-UTILIDAD DEL PROCESO SOL-GEL.**

Dentro del campo de la ciencia de nuevos materiales, el proceso sol-gel representa un futuro promisorio y estratégico en este campo, dadas las características especiales que presentan los materiales sintetizados por el mismo y por su aplicación específica en diferentes áreas, hecho que ha originado que en la actualidad cada vez sean más los grupos de investigación en este campo y por lo tanto mayor el número de estudios y publicaciones sobre el tema [3, 16].

El objetivo primordial de la ciencia de los materiales, consiste en el desarrollo de materiales que ofrezcan mejoras sobre los existentes ó bien una alternativa de aplicación de



los mismos, pero principalmente ampliar su campo de aplicación, como es el caso del método sol-gel, donde se desea ampliar su campo de aplicación en la ciencia de la catálisis.

Las ventajas que ofrecen los materiales sintetizados vía sol-gel pueden resumirse en los siguientes puntos:

- Permitir el control químico de la reacción, para obtener de una manera fácil precursores puros y de una distribución homogénea.
- La introducción de nuevos elementos en la red.
- Permite obtener sólidos inorgánicos a baja temperatura.
- Permite la síntesis de polvos cerámicos activos (soportes catalíticos).
- Permite la preparación de materiales con la viscosidad apropiada para recubrimientos ("washcoat" de monolitos cerámicos).
- Permite la preparación de catalizadores con características morfológicas, texturales y de actividad, especiales.

Todas las ventajas antes expuestas aumentan potencialmente las aplicaciones del método sol-gel, sin embargo, éste aun presenta una serie de desventajas y restricciones con respecto a su aplicación, destacando entre ellas las siguientes:

- Alto costo de las materias primas.
- Problemas químicos con respecto a la reproducibilidad del procesamiento en algunos materiales, principalmente en los catalíticos.

No obstante estas dificultades, dadas las perspectivas de este proceso, ha originado investigaciones más profundas sobre los mecanismos de reacción de las etapas de hidrólisis y de condensación, ahora mejor fundamentadas con la disposición de mejores equipos analíticos de caracterización (p.e. SAXS, SEM, FT-IR, Raman, NMR, etc.)<sup>[17,18]</sup>.

**- CRITERIO DE SELECCION DE CONDICIONES DE SINTESIS Y DEL TIPO DE SISTEMAS CATALITICOS A UTILIZARSE EN ESTE ESTUDIO**

El número de posibles precursores, solventes y de condiciones de reacción, dentro de las diferentes etapas en la síntesis de materiales por el proceso sol-gel, nos conduce a un gran número de variables a manejar para definir un sistema catalítico específico a obtener.

Desde el punto de vista de la composición, la elección del alcóxido, el medio de reacción (ácido, neutro y básico), el tipo de alcohol utilizado como solvente, así como la concentración del agua, son decisivos en las características finales de los catalizadores sintetizados. Cada una de las consideraciones anteriores presentan una consecuencia especial en las propiedades del sólido, por ejemplo, la elección de un alcóxido con un punto de ebullición bajo conjuntamente con un medio específico pueden ocasionar su evaporación durante la síntesis [11] ó bien no reaccionar completamente y evaporarse durante el secado, bajando el rendimiento en la obtención del sólido deseado. De igual manera, la elección de una baja concentración de agua con una alta dilución con alcohol puede ocasionar un alto contenido de oligómeros y por lo tanto un decremento en el rendimiento global de la síntesis [3,17,18]

La preparación de vidrios por el proceso Sol-Gel a partir de  $\text{SiO}_2$ , es de los primeros trabajos realizados en este campo, sin embargo, no siempre los compuestos que son útiles para preparar vidrios lo son para la elaboración de geles. El caso concreto del  $\text{SiO}_2$  es especial, ya que resulta excelente tanto en la formación de vidrios como de geles. No obstante, no todos los óxidos metálicos presentan el mismo comportamiento. En la Tabla 2 se muestran las características de determinado tipo de metales en la formación de vidrios y geles [2].

Tabla 2 Características de algunos metales para la formación de vidrios y geles

| TIPO DE METAL | FORMACION DE VIDRIOS | FORMACION DE GELES |
|---------------|----------------------|--------------------|
| Si            | Excelente            | Excelente          |
| Ti            | Deficiente           | Excelente          |
| B             | Bueno                | Deficiente         |
| Zr            | Deficiente           | Excelente          |
| Al            | Regular              | Bueno              |
| Ge            | Bueno                | Bueno              |

## ANALISIS DE LOS ALCOXIDOS UTILIZADOS

A continuación, se presenta un análisis del criterio para la selección de materiales para la síntesis de los catalizadores sol-gel, a evaluar en este trabajo.

### 1) TEOS (tetraetoxisilano).

Los alcoxisilanos  $[\text{Si}(\text{OR})_4]$  se han estado utilizando para preparar materiales catalíticos, como fundamentos importantes para su gran uso, se pueden citar los resultados interesantes obtenidos en su interacción con los diferentes grupos alquilo de los alcóxidos con los que reacciona ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}$ ), esto en lo relativo a las propiedades que le confiere al gel. Chen *et al.* [21], describen los efectos de estos grupos alcóxi en las etapas de hidrólisis, polimerización y posteriormente en los tiempos de gelación sobre las propiedades finales de los geles.

En el caso del criterio para la selección de los catalizadores sol-gel en  $\text{SiO}_2$ , objeto de este estudio, se tomó como antecedente los resultados obtenidos en el trabajo realizado con el catalizador sol-gel Pt/ $\text{SiO}_2$ [22,24]. Tomando como referencia lo anterior, se decidió

preparar el catalizador sol-gel Rh/SiO<sub>2</sub> bajo las mismas condiciones de síntesis del Pt/SiO<sub>2</sub>, para la aplicación de ambos en la reacción de reducción de NO vía CO.

## 2) Tetraetóxido de titanio.

La hidrólisis de los alcóxidos de titanio conducen a un polímero lineal en una relación de 0 a 1.0 de H<sub>2</sub>O/ Ti(OR)<sub>4</sub> [25]. Bradley *et al.* [26], reportaron que el tetraetóxido de titanio reacciona rápidamente con agua y alcohol etílico formando los óxidos y etóxidos de titanio, en donde la hexa coordinación del alcóxido original permanece sin cambi. De igual manera, proponen algunas posibles estructuras donde el trímero del alcóxido y el polímero del grupo etóxi alcanzan su máximo número de coordinación por enlace intermolecular del tipo:



Asimismo se han estudiado las alternativas de reacción de distintos tipos de alcóxido de titanio con diferentes clases de alcoholes. Por ejemplo, se sabe que el tetraetóxido de titanio en butanol reacciona rápidamente con el agua, lo que ocasiona que la velocidad de condensación sea lenta [27], por otra parte, el n-propóxido de titanio reacciona únicamente con alcoholes muy diluidos, en contraste con el isopropóxido, que reacciona con alcoholes concentrados [28]. De igual manera que en los catalizadores sol-gel SiO<sub>2</sub>, la selección del tipo alcóxido, alcohol y relación H<sub>2</sub>O/alcohol, para la síntesis de los catalizadores de sol-gel Pt/TiO<sub>2</sub>, se fundamentó en los resultados obtenidos en trabajos anteriores en catalizadores sol-gel Pt/TiO<sub>2</sub>, en relación con sus propiedades texturales y de actividad en la

reacción de oxidación de CO [29-31]. Asimismo, se decidió preparar el catalizador sol-gel de Rh en titania bajo las mismas condiciones de síntesis, para su aplicación en la reducción de NOx vía CO.

### 3) Tri-sec-butóxido de aluminio (TBA).

La alúmina es uno de los óxidos metálicos de mayor aplicación en el campo de la catálisis ambiental en la actualidad. Sin embargo, el problema es su método de obtención, ya que la alúmina preparada a partir de sulfatos, nitratos y sodio-aluminatos, frecuentemente se obtiene contaminada con iones residuales y estas impurezas tienen efectos indeseables sobre la actividad de los catalizadores soportados con este tipo de aluminas [32]. Por ejemplo, la alúmina con menor contenido de sodio, presentan aumento de su actividad catalítica en determinadas reacciones [33]. Por otra parte, Peri [34,35], propuso que cuando la alúmina se deshidrata se forman pares de sitios ácidos y básicos con los iones de aluminio y oxígeno y que probablemente mediante esta deshidratación pueden crearse sitios superficiales con actividad para reacciones específicas.

Por lo tanto, resulta de gran utilidad el disponer de métodos de preparación de alúmina pura y aún más importante, tener control sobre sus propiedades catalíticas finales.

Precisamente, mediante el método sol-gel es posible controlar las propiedades catalíticas de las aluminas sintetizadas, un ejemplo es la alúmina sintetizada vía sol-gel, la cual contiene grupos OH que le confieren carácter más ácido.

La hidrólisis de alcóxidos de aluminio ha sido estudiada por Yoldas *et al.* [36], a diferentes condiciones de temperatura y relación H<sub>2</sub>O/alcohol. Con respecto a la temperatura, observó que de ésta dependía la estabilidad de los hidróxidos iniciales formados AlO(OH) y Al(OH), lo que afectaba la etapa de condensación, y que este efecto era más notable cuando se utilizaba el butóxido de aluminio. Asimismo, se sabe que la alúmina sintetizada a partir del alcóxido isopropóxido de aluminio, es de una gran pureza en comparación cuando se utiliza otro tipo de alcóxido [37-39], sin embargo, sus propiedades

catalíticas no son tan buenas y esta vía de síntesis se ha utilizado preferentemente para la preparación de cerámicos, utilizados en la electrónica.

En lo que respecta al efecto del solvente en la preparación de alúmina, en el trabajo realizado por López *et al.* [40], se reporta el efecto del tipo de solvente (próticos y apróticos), conjuntamente con la variación del pH de reacción sobre el área superficial, utilizando como alcóxido el tri-sec-butóxido de aluminio (TBA). De acuerdo a los resultados obtenidos, la condición de mayor peso sobre el área superficial es el pH de reacción, y en menor proporción el solvente, ya que las áreas superficiales de mayor magnitud se obtuvieron a un pH de reacción neutro y la de menor magnitud a pH de reacción básico, sin efecto considerable por utilizar solventes apróticos (CCl<sub>4</sub>, Cloroformo, etc.), ó próticos ( etanol), sin embargo, en nuestro caso los catalizadores en medio neutro, no presentaron gran diferencia con los ácidos, y sí menor actividad con respecto a estos mismos, por lo que se decidió sintetizar sólo ácidos y básicos.

En el criterio de selección de los materiales de síntesis de los catalizadores sol-gel de alúmina, se tomó como antecedente los resultados antes citados y para los catalizadores sol-gel de este estudio se utilizó el tri-sec-butóxido de aluminio (TBA) y etanol como solvente, llevando a cabo la reacción en ambos medios; ácido y básico, con el fin de obtener un catalizador con una buena área superficial, y con estabilidad térmica, para su aplicación en la reducción de NO vía CO.

## 2.2 Síntesis de catalizadores Sol-Gel.

Para la síntesis de estos catalizadores Sol-Gel se seleccionaron las concentraciones de 0.5%, 1% y 2.0% en peso de platino y rodio con los siguientes materiales:

**Tabla 3 Materiales utilizados en la síntesis de los catalizadores Sol-Gel.**

| <i>SOPORTE</i> | <i>TIPO DE ALCOXIDO</i>      | <i>PRECURSORES METALICO</i>              | <i>SOLVENTE</i> | <i>MEDIO</i> |                           |
|----------------|------------------------------|--|-----------------|--------------|---------------------------|
| SILICA         | TETRAETOXISILANO (TEOS)      |  |                 |              |                           |
| TITANIA        | TETRAETOXIDO DE TITANIO      | ACIDO CLOROPLATINICO<br>CLORURO DE RODIO | ETANOL          | ACIDO HCl    | BASICO NH <sub>4</sub> OH |
| ALUMINA        | TRI-SEC-BUTOXIDO DE ALUMINIO |  |                 |              |                           |

### 2.2.1 Catalizadores Sol-Gel Pt/SiO<sub>2</sub> y Rh/SiO<sub>2</sub>.

**Catalizadores Sol-Gel ácidos Rh/SiO<sub>2</sub>-SA y Pt/SiO<sub>2</sub>-SA** .- Se coloca en un reactor de vidrio de tres bocas 48 ml de etanol y 24 ml de agua, llevándose a reflujo con agitación uniforme. Posteriormente se agregan las cantidades de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> - 6H<sub>2</sub>O ó RhCl<sub>3</sub> - 3 H<sub>2</sub>O, necesarias para obtener las concentraciones de 0.5%, 1% y 2.0% en peso de platino ó rodio deseada. Posteriormente, se agrega a la mezcla HCl hasta obtener un pH de 3, una vez logrado el medio deseado, se inicia el goteo del TEOS [Si (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], en forma constante manteniendo el reflujo y la agitación hasta la formación de gel. En la etapa de posgelación el producto obtenido se seca a 70 °C durante 12 h y se calcina a 450 °C durante 4 ½ h (Figura 3).

**Catalizadores Sol-Gel básicos Rh/SiO<sub>2</sub>-SB y Pt/SiO<sub>2</sub>-SB.-** Se coloca en un reactor de vidrio de tres bocas 48 ml de etanol y 24 ml de agua, llevándose a reflujo con agitación uniforme. Posteriormente se agregan las cantidades de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> - 6H<sub>2</sub>O ó RhCl<sub>3</sub> • 3 H<sub>2</sub>O, necesarias para obtener las concentraciones de 0.5%, 1% y 2.0% en peso de platino ó rodio deseada. En seguida se agrega a la mezcla NH<sub>4</sub>OH hasta obtener un pH de 9, una vez logrado el medio deseado, se inicia el goteo de TEOS [Si (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], en forma constante manteniendo el reflujo y la agitación hasta la formación del gel. En la etapa de posgelación el producto obtenido se seca a 70 °C durante 12 h y se calcina a 450 °C, en flujo durante 4 ½ h (Figura 3).

### 2.2.2 Catalizadores Sol-Gel Pt/TiO<sub>2</sub> y Rh/TiO<sub>2</sub>.

**Catalizadores Sol-Gel ácidos Rh/TiO<sub>2</sub>-SA y Pt/TiO<sub>2</sub>-SA .-** Se coloca en un reactor de vidrio de tres bocas 50 ml de etanol y 10 ml de agua, llevándose a reflujo a 70 °C con agitación uniforme. Posteriormente se agregan las cantidades de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> - 6H<sub>2</sub>O ó RhCl<sub>3</sub> - 3 H<sub>2</sub>O, necesarias para obtener las concentraciones de 0.5%, 1% y 2.0% en peso de platino ó rodio deseada. En seguida se agrega a la mezcla HCl hasta obtener un pH de 3, una vez logrado el medio deseado, se inicia el goteo del tetraetóxido de titanio [Ti (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], (28.58 ml) en forma constante manteniendo el reflujo y la agitación hasta la formación de gel. En la etapa de posgelación el producto obtenido se seca a 70 °C durante 12 h y se calcina a 450 °C, en flujo durante 4 ½ h (Figura 3).

**Catalizadores Sol-Gel básicos Rh/TiO<sub>2</sub>-SB y Pt/TiO<sub>2</sub>-SB.-** Se coloca en un reactor de vidrio de tres bocas 50 ml de etanol y 10 ml de agua, llevándose a reflujo a 70 °C con agitación uniforme. Posteriormente se agregan las cantidades de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> - 6H<sub>2</sub>O ó RhCl<sub>3</sub> - 3H<sub>2</sub>O, necesarias para obtener las concentraciones de 0.5%, 1% y 2.0% en peso de platino ó rodio deseada. En seguida se agrega a la mezcla NH<sub>4</sub>OH hasta obtener un pH de 9, una vez logrado el medio deseado, se inicia el goteo de tetraetóxido de titanio [Ti (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], en forma constante manteniendo el reflujo y la agitación hasta la formación del gel. En la



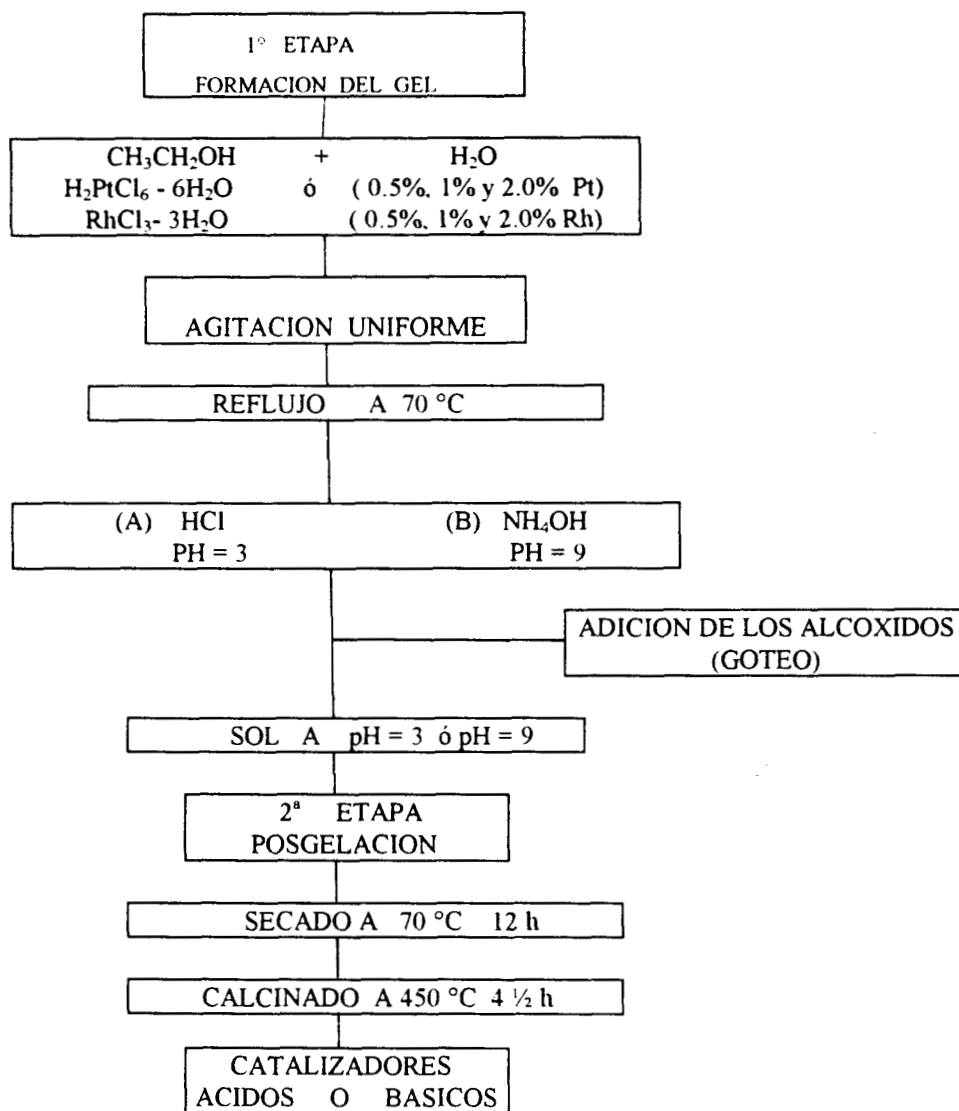
etapa de posgelación el producto obtenido se seca a 70 °C durante 12 h y se calcina a 450 °C, en flujo durante 4 ½ h (Figura 3).

### 2.2.3 Catalizadores Sol-Gel Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Catalizadores Sol-Gel ácidos Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SA y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SA .-** Se coloca en un reactor de vidrio de tres bocas 100 ml de etanol, 5 ml de H<sub>2</sub>O y 49.9 ml de tri-sec-butóxido de aluminio [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)O)<sub>3</sub> Al], llevándose a reflujo a 70 °C con agitación uniforme durante 1 h. Posteriormente se agregan las cantidades de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> - 6H<sub>2</sub>O ó RhCl<sub>3</sub> - 3 H<sub>2</sub>O, necesarias para obtener las concentraciones de 0.5%, 1% y 2.0% en peso de platino ó rodio deseada. En seguida se agrega a la mezcla HCl hasta obtener un pH de 3, una vez logrado el medio deseado, se mantiene constante el reflujo y la agitación hasta la formación de gel. En la etapa de posgelación el producto obtenido se seca a 70 °C durante 12 h y se calcina a 450 °C, en flujo durante 4 ½ h (Figura 3).

**Catalizadores Sol-Gel básicos Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SB y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SB.-** Se coloca en un reactor de vidrio de tres bocas 100 ml de etanol, 5 ml de agua y 49.9 ml de tri-sec butóxido de aluminio [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)O)<sub>3</sub> Al], llevandose a reflujo a 70 °C con agitación uniforme durante 1 h. Posteriormente se agregan las cantidades de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> - 6H<sub>2</sub>O ó RhCl<sub>3</sub> - 3H<sub>2</sub>O, necesarias para obtener las concentraciones de 0.5%, 1% y 2.0% en peso de platino ó rodio deseada. En seguida se agrega a la mezcla NH<sub>4</sub>OH hasta obtener un pH de 9, una vez logrado el medio deseado, se mantiene constante el reflujo y la agitación hasta la formación del gel. En la etapa de posgelación el producto obtenido se seca a 70 °C durante 12 h y se calcina a 450 °C, en flujo durante 4 ½ h (Figura 3).

**Figura 3 Diagrama de síntesis de los catalizadores Sol-Gel de platino y rodio ácidos (SA) y básicos (SB).**



### 2.2.4 Catalizadores de referencia

Para la preparación de los catalizadores testigo se seleccionaron las concentraciones de 0.5%, 1% y 2.0% en peso de platino y rodio con las siguientes características de los soportes:

**Tabla 4 Características de los catalizadores de referencia.**

| TIPO DE SOPORTE | PROCEDENCIA    | PRECURSORES METALICOS |
|-----------------|----------------|-----------------------|
| SILICA          | Cab-O-Sil HS-5 | ACIDO CLOROPLATINICO  |
| TITANIA         | Degussa P-25   | CLORURO DE RODIO      |
| ALUMINA         | Alcoa          |                       |

**Catalizadores testigo soportados en SiO<sub>2</sub>.**- El catalizador de referencia se preparó vía impregnación de la sílice comercial Cab-O-Sil HS-5 ( BET 250 m<sup>2</sup> / g), con soluciones de ácido cloroplátinico [H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> - 6 H<sub>2</sub>O] y tri-cloruro de rodio [RhCl<sub>3</sub> - 3 H<sub>2</sub>O].

**Catalizadores testigo soportados en TiO<sub>2</sub>.**- El catalizador de referencia se preparó vía impregnación de la titania comercial Degussa P-25 ( BET 40 m<sup>2</sup> / g), con soluciones de ácido cloroplátinico [H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> - 6 H<sub>2</sub>O] y tri-cloruro de rodio [RhCl<sub>3</sub> - 3 H<sub>2</sub>O].

**Catalizadores testigo soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**- El catalizador de referencia se preparó vía impregnación de la alúmina comercial Alcoa ( BET 200 m<sup>2</sup> / g), con soluciones de ácido cloroplátinico [H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> - 6 H<sub>2</sub>O] y tri-cloruro de rodio [RhCl<sub>3</sub> - 3 H<sub>2</sub>O].

Todos los catalizadores de referencia fueron secados y calcinados bajo las mismas condiciones que las utilizadas en los catalizadores sol-gel.

### 2.3 Caracterización de catalizadores Sol-Gel.

La adsorción de gases para la determinación del área superficial y distribución y tamaño de poro en materiales catalíticos es actualmente muy útil para el análisis del comportamiento de las superficies sólidas. La adsorción física de gases en materiales porosos se lleva a cabo sobre toda la superficie disponible de los mismos, estableciéndose un equilibrio entre moléculas absorbidas y no absorbidas. Dada la gran variedad de tipos de porosidad y complejidad de superficies de algunos sólidos, siempre se debe tener mucho cuidado en el análisis de los datos obtenidos (41,42).

El propósito de realizar el análisis textural de los catalizadores sol-gel objeto de este estudio, es con la finalidad de observar las propiedades texturales que éstos presentan y su posible relación con respecto a su actividad catalítica mostrada en la reducción no selectiva del óxido de nítrico vía monóxido de carbono a distintas condiciones de operación.

**Tabla 5 Nomenclatura de los catalizadores Sol-Gel y de referencia.**

| GRUPO I<br>SILICA         |                           | GRUPO II<br>TITANIA       |                           | GRUPO III<br>ALUMINA                    |   |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---|---|
| SOL-GEL<br>ACIDOS         | SOL-GEL<br>BASICOS        | SOL-GEL<br>ACIDOS         | SOL-GEL<br>BASICOS        | SOL-GEL<br>ACIDOS                       | SOL-GEL<br>BASICOS                      |
| Rh / SiO <sub>2</sub> -SA | Rh / SiO <sub>2</sub> -SB | Rh / TiO <sub>2</sub> -SA | Rh / TiO <sub>2</sub> -SB | Rh / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SA | Rh / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SB |
| Pt / SiO <sub>2</sub> -SA | Pt / SiO <sub>2</sub> -SB | Pt / TiO <sub>2</sub> -SA | Pt / TiO <sub>2</sub> -SB | Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SA | Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SB |
| CATALIZADOR-REFERENCIA    |                           | CATALIZADOR-REFERENCIA    |                           | CATALIZADOR-REFERENCIA                  |   |
| Rh / SiO <sub>2</sub> -R  |                           | Rh / TiO <sub>2</sub> -R  |                           | Rh / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R  |   |
| Pt / SiO <sub>2</sub> -R  |                           | Pt / TiO <sub>2</sub> -R  |                           | Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R  |   |

#### 2.3.1 Fisisorción de nitrógeno.

La determinación del área específica y distribución de tamaño de poro, se realizó mediante la fisisorción de nitrógeno, en un aparato Micromeritics ASAP-2000. El área específica fue determinada por el método BET mediante las isothermas de adsorción de

nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . distribución de tamaño de poro, se calculó a partir de las isothermas BET, aplicando el método BJH (Barret, Joyner & Halenda).

En la determinación del área superficial, es posible utilizar los modelos tanto de BET como de Dubinin-Radushkevich (DR) (43,44), el método BET se basa en un modelo de adsorbato de capa a capa, y es aplicable a materiales no microporosos, mientras que el modelo DR, se basa en el "llenado de volumen" de los sitios de adsorción más energéticamente favorecidos en una superficie heterogénea, y su aplicación resulta más adecuada para materiales microporosos, no obstante, en algunos casos, para una mejor descripción del material analizado, pueden ser utilizados los modelos BET y DR en forma conjunta. En este sentido, dada la experiencia que se tenía en catalizadores sol-gel en trabajos anteriores, en relación al tipo de porosidad que estos presentan, generalmente del tipo de mesoporos, se utilizó la ecuación BET en la determinación del área superficial. La ecuación BET (28), utiliza el intervalo de  $0.5 \leq P/P_0 \leq 0.33$  de una isoterma para derivar el volumen de una monocapa de adsorbato, a partir de la cual obtiene un área superficial equivalente.

### BET

$$\frac{P/P_s}{V_a(1 - P/P_s)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_s} \quad (28)$$

### BJH

$$\begin{aligned} \text{Diámetro de poros} &= \text{diámetro Kelvin} + \text{grosor de capas preadsorbidas} \\ &= 8.3 / \log(P/P_0) + t \quad (\text{para } N_2 \text{ a } 77\text{ }^{\circ}\text{K}) \end{aligned} \quad (29)$$

### Dubinin-Atakov (DA)

$$V = V_0 \exp [-(\epsilon / E)^n] \quad (30)$$

**Dubinin-Radushkevich (DR)**

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 (P / P_0) \quad (31)$$

**■ EVALUACION DE LOS DATOS DE ADSORCION.****ISOTERMAS**

Los distintos tipos de isothermas depende del tipo de gas y de sólido que se utilice, sin embargo, la mayoría de las isothermas de adsorción física pueden agruparse en seis tipos, como las que se esquematizan en la Figura 6. El objetivo del análisis del tipo de isoterma es fundamentalmente con el fin de identificar la naturaleza del proceso de adsorción ya sea en monocapa-multicapa, condensación capilar o llenado de microporos (45,46). En la mayor parte de los casos las isothermas a un recubrimiento suficientemente bajo, se reduce a una forma lineal, la cual se denomina frecuentemente como la región de la Ley de Henry. En superficies heterogéneas, esta región lineal puede caer por debajo de la presión más baja que experimentalmente puede medirse.

En general, los datos de adsorción del gas se obtienen del volumen adsorbido o desorbido en el equilibrio, en función de la presión relativa  $P / P_0$ , donde  $P$  es la presión del adsorbato y  $P_0$  la presión saturada ambas en el equilibrio. La forma de las isothermas varía dependiendo del tipo de poro y del tipo de agregación de las muestras, y en general su clasificación es la que e muestra en la Figura 6, y cuya descripción es la siguiente.

**Isoterma del Tipo I.** Este tipo de isoterma se presenta en sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas (p. ej. carbones activados, tamices moleculares de zeolitas y ciertos óxidos metálicos porosos) y la adsorción límite esta determinada por el volumen accesible de microporos, más que por el área superficial interna.

**Isoterma del Tipo II.** Este tipo de isoterma se presentan en sólidos no porosos o macroporosos y representa una adsorción en monocapa-multicapa sin restricciones). El

punto B, al principio de la parte central, casi lineal, de la isoterma, señala el momento en que el recubrimiento de la monocapa esta completo y está a punto de iniciar la adsorción en multicapa.

**Isoterma del Tipo III.** Este tipo de isoterma no es común y solo pocos sistemas la presentan (p.e., nitrógeno sobre polietileno). En este caso, existe una fuerte interacción entre la capa adsorbida y el adsorbato.

**Isoterma del Tipo IV.** La principal característica de este tipo de isoterma es su lazo de histéresis, que se asocia con la condensación capilar en mesoporos y el límite de la cantidad adsorbida en un intervalo de presión relativa alta. La parte inicial de la isoterma se atribuye a una adsorción monocapa-multicapa, ya que presenta la misma trayectoria que la isoterma del tipo II (con punto B). Este tipo de isoterma es característica en adsorbentes mesoporosos industriales.

**Isoterma del Tipo V.** De igual manera que la isoterma tipo III, no es común, sólo que en este caso el tipo de interacción entre la capa de adsorbente y el adsorbato es débil.

**Isoterma del Tipo VI.** En esta isoterma la definición de los escalones, depende del sistema y la temperatura y representan la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. La altura del escalón representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más simple, permanece casi constante en dos o tres capas. Este tipo de isoterma lo presentan sistemas como: argón o criptón sobre carbón activado grafitado a la temperatura del nitrógeno líquido.

### LAZOS DE HISTERISIS DE ADSORCION

Las histéresis que aparecen en la zona de multicapa de las isotermas de adsorción física de nitrógeno, se asocian generalmente con la condensación capilar en adsorbentes mesoporosos, cuya característica particular es que la desorción se lleve a cabo desde un

menisco esférico y no desde una pared plana. Los tipos de lazos de histéresis son los que se esquematizan en la Figura 7<sup>(46)</sup>.

**LAZO DE HISTERISIS H1** En el lazo de histéresis H1 (anteriormente denominado "A"), los dos ramales son casi verticales y aproximadamente paralelos en un intervalo apreciable de cantidades adsorbidas. Este tipo de lazo de histéresis se asocia con materiales porosos de los que se sabe por otros métodos, que consisten de *aglomerados* o empaquetamiento compacto de esferas aproximadamente uniformes, dispuestas de manera bastante regular y que, por lo tanto, tiene distribuciones estrechas de tamaño de poro.

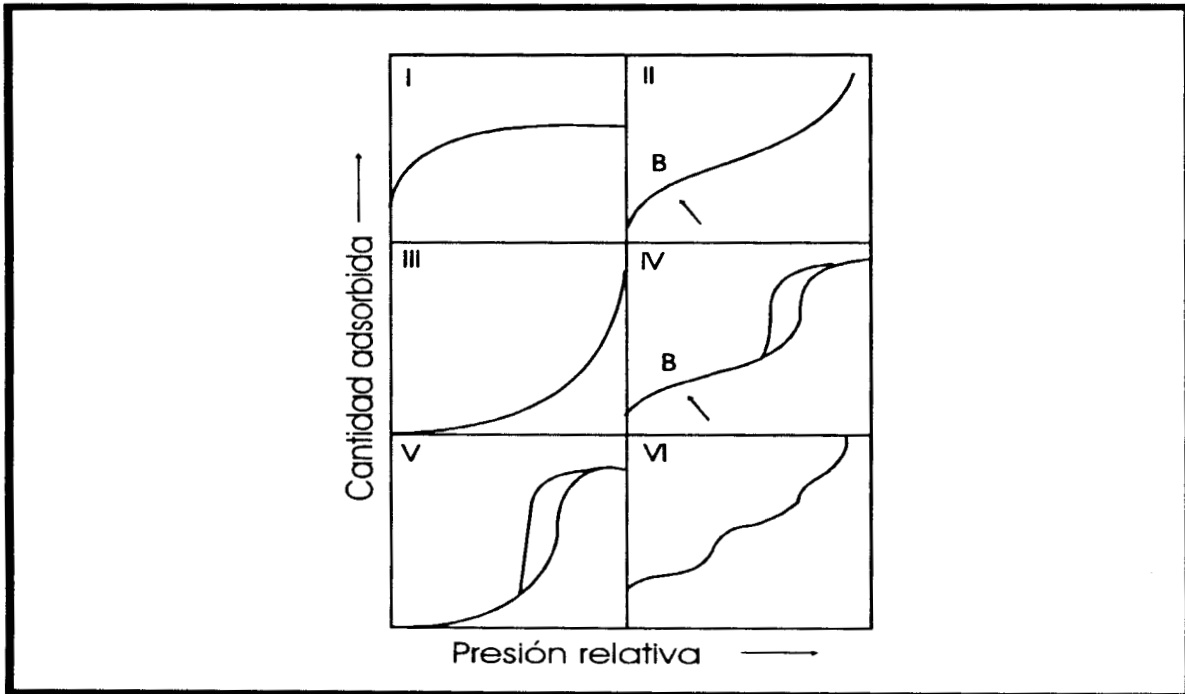
**LAZO DE HISTERISIS H2** El lazo histéresis H2 (anteriormente denominado del tipo "E"), se considera un caso intermedio de los extremos H1 y H4. Este lazo se presenta en materiales porosos (p.e., geles de óxidos inorgánicos y vidrios porosos), pero en estos sistemas la distribución de tamaños y formas de poros no están bien definidos. Anteriormente a este tipo de lazos se le relacionaba con los procesos de condensación y evaporación que tienen lugar en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (poros del tipo "cuello de botella"), sin embargo, en la actualidad se le relaciona con los efectos de interconexión en la red de poros<sup>(46)</sup>.

**LAZO DE HISTERISIS H3** El lazo de histéresis H3 (antes denominado del tipo "B"), de igual manera que el ciclo H2, es considerado como un intermedio entre los ciclos H1 y H4. Este ciclo no muestra una adsorción límite a  $p/p_o$  alta y se presenta en *agregados* de partículas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendijas.

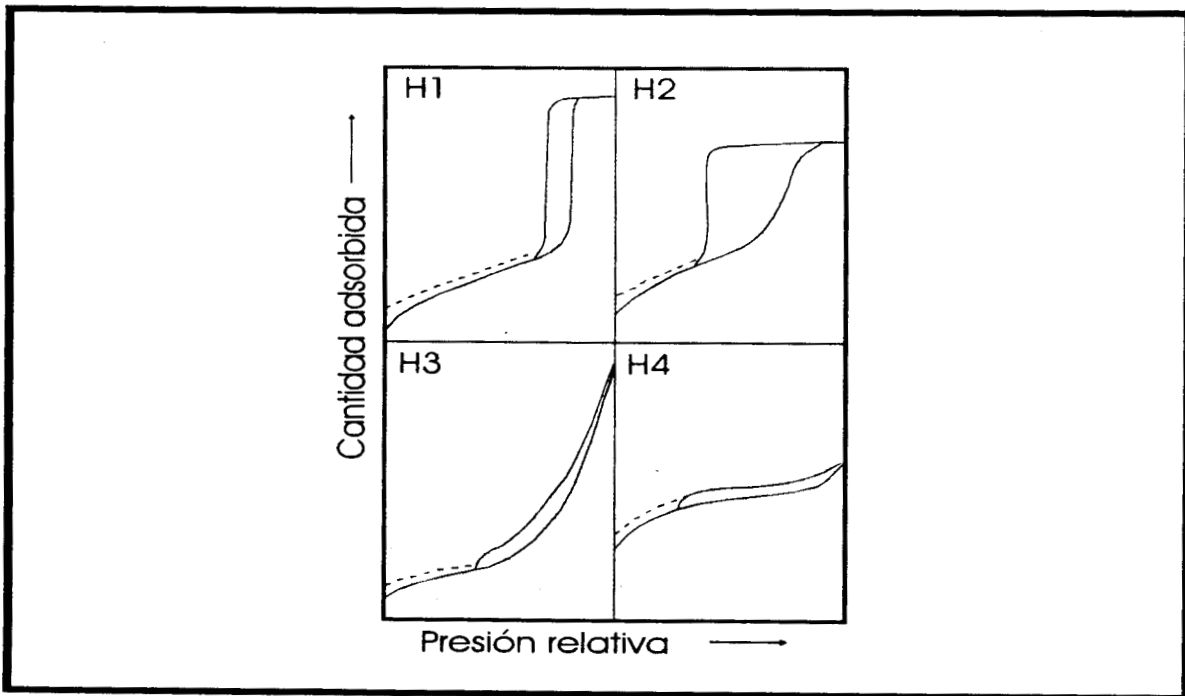
**LAZO DE HISTERISIS H4** En este lazo los ramales son aproximadamente horizontales y paralelos en un amplio intervalo de  $p/p_o$ . Este lazo relacionado con poros estrechos en forma de rendija, pero en este caso, el carácter de la isoterma del Tipo I indica la existencia de macroporosidad.



**Figura 4** Tipos de isotermas de adsorción de acuerdo a la clasificación BET.



**Figura 5** Tipos de lazos de histéresis.



### 2.3.2 Evaluación de tamaño y tipo de poros

El identificar la presencia de que tipo de porosidad prevalece un sólido, resulta muy importante, sobre todo definir si estos son del tipo de microporos o mesoporos, por las características que le confiere uno u otro a estos materiales. Por ejemplo, en los materiales donde sus propiedades catalíticas dependen del área superficial la presencia de microporos puede causar efectos sobre sus propiedades. Por lo tanto, generalmente si el sólido presenta microporosidad, los cálculos de distribución de tamaño de poro no deben fundamentarse a partir de una sola isoterma y de preferencia aplicar otro modelo adicional al BET, que puede ser el DR <sup>(43,46)</sup>.

En general, los materiales sólidos de alta área superficial son porosos con diferente geometría del espaciado y dimensiones (volumen) de estos huecos o poros, que finalmente definen una determinada textura de estos materiales, en este sentido es importante no confundir cuando un sólido presente rugosidad o asperezas con un tipo de porosidad. Para su estudio y análisis los poros se clasifican de acuerdo a su tamaño y tipo <sup>(47)</sup>:

**Tabla 6 Clasificación de tamaño y tipo de poros**

| CLASIFICACION | TAMAÑO (Å) | TIPOS DE PORO          |
|---------------|------------|------------------------|
| MICROPOROS    | 0 - 25     | Poros cerrados         |
| MESOPOROS     | 25 - 500   | Poros abiertos         |
| MACROPOROS    | MAS DE 500 | Poros cilíndricos      |
|               |            | Poros continuos        |
|               |            | Poros discontinuos     |
|               |            | Poros forma de embudo  |
|               |            | Poros forma de rendija |

De la clasificación anterior, los microporos y mesoporos son los que son objeto de mayor análisis, de este modo, si se trata de sólidos mesoporosos, de acuerdo al modelo BET, la adsorción y desorción física de nitrógeno, se deduce que se lleva a cabo mediante un mecanismo de capa por capa, sin embargo, también surge efecto el tamaño capilar, esto en el sentido que la desorción ocurra desde un menisco esférico, en lugar de desde una pared plana, lo que puede inducir a la formación de un lazo de histéresis en la isoterma <sup>(48)</sup>. Por lo que respecta a los microporos, su mismo tamaño tan cercano a algunas moléculas de gas, hace que su interacción con los mismos, sea diferente, por ejemplo, la difusión es más lenta y en algunos casos hasta despreciable, presentando un comportamiento como si fuera un tamiz molecular, otro aspecto importante es que el llenado de los microporos debido a su alto potencial de adsorción, se llenan en la primera adsorción, antes que los mesoporos y se vacían en la última desorción, por lo que estos no se ajustan al mecanismo de capa por capa que establece el modelo BET <sup>(44)</sup>.

De igual manera, en la determinación del volumen de poro, se debe de tomar en cuenta si se trata de un sólido microporoso o mesoporoso. Cuando se trata de microporos, el modelo Dubinin, resulta el más apropiado para el cálculo, en el caso de mesoporos, se utiliza el volumen total de poros (isotermas BET) o bien el volumen acumulativo de poros, mediante el método BJH. En el método BJH, el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante dos mecanismos, por formación de multicapas, a  $P / P_0 < (P / P_0)_{\text{histéresis}}$ , y por condensación capilar, de igual forma, a  $P / P_0 < (P / P_0)_{\text{histéresis}}$ , estos modelos expresan volúmenes diferenciales de poros en función de tamaño de poros.

### 2.3.3 Dispersión y tamaño de partícula metálica

La dispersión y tamaño de partícula metálica se determinó mediante adsorción química de gases. La diferencia entre la adsorción física y la química, es que ésta última ocurre solo en los sitios activos y a través de monocapas y es de carácter irreversible. Para el estudio de quimisorción de H<sub>2</sub> en los catalizadores sol-gel y de referencia, fue utilizada la técnica convencional de adsorción de gases de alta pureza, en un equipo volumétrico (45,549).

Para la determinación de la dispersión y tamaño de partícula metálica, tanto en los catalizadores sol-gel como los de referencia se utilizó la misma metodología. Todos los catalizadores fueron pretratados en atmósfera de hidrógeno (UHP-99%), a 450 °C, durante 2 horas, la desgasificación de las muestras se llevó a cabo a 450 °C, durante 18 horas, bajo un vacío de  $1 \times 10^{-6}$  torr, para luego proceder a realizar la quimisorción de H<sub>2</sub> a temperatura ambiente. Las determinaciones de dispersión, área metálica y tamaño de partícula, se realizaron empleando las siguientes ecuaciones (50,51):

$$\text{- Dispersión} \quad \%D = \frac{n \cdot o}{t/M} \cdot 100 \quad (32)$$

$$\text{- Area Metálica} \quad A_m = \frac{n \cdot o \cdot N}{\delta t} \quad (33)$$

$$\text{- Tamaño de Partícula} \quad \Phi = \frac{6 \times 10^{10}}{\rho \text{ Am}} \quad (34)$$

Donde:  $o = \mu\text{mol} / \text{g cat quimisorbidos de H}_2$ .

$n = \text{factor estequiométrico para H}_2 \text{ o O}_2$ .

$M = \text{peso molecular del metal [=} \text{g} / \text{g mol}$ .

$t = \text{contenido de metal en el catalizador [=} \text{g met.} / \text{g cat}$ .

$N = \text{número de Avogadro [=} \text{mol}^{-1}$ .

$\delta = \text{densidad de sitios de cada metal}_{(45)} \text{ [=} \text{atom} / \text{m}^2$ .

$\rho = \text{densidad del metal}_{(4)} \text{ [=} \text{Kg} / \text{m}^3$ .

$6 = \text{constante considerando partículas esféricas}$ .

$10^{10} = \text{conversión a Angstrom}$ .

## 2.4 Resultados

### 2.4.1 Isotermas y distribución de tamaño de poro de catalizadores de platino Sol-Gel y de referencia.

Las isotermas que se muestran pertenecen a los catalizadores sol-gel y de referencia, los cuales fueron preparados a diferente concentración metálica de 0.5%, 1.0% y 2.0% en peso (Fig. 6-14). El objetivo de incluir las muestras de 0.5% y 2.0%, fue con la finalidad de observar como influía la carga metálica sobre las propiedades texturales de los catalizadores sol-gel.

**Pt/TiO<sub>2</sub>-SA y SB.-** El efecto por carga metálica y medio de reacción, es notable en estos catalizadores, dado que las isotermas que presentan cada una de las muestras son distintas (Fig. 6,8). De manera general, las isotermas mostradas por estos catalizadores sol-gel, son del tipo IV y V, correspondientes a sólidos con mesoporos, lo cual corresponde al diámetro promedio de poro que presentan la muestras preparadas en medio ácido y básico de 1.0%, de 63 y 75 Å (Tabla 7), respectivamente. Asimismo, en la muestra de 2.0% en medio ácido, se nota una disminución del diámetro promedio de poro (20 Å) (Fig. 9). Además estos catalizadores presentan los lazos de histéresis del tipo H1 y H3, correspondientes de igual manera a sólidos porosos, con distribuciones estrechas de tamaño de poro y poros en forma de rendija, respectivamente. Por lo que respecta al catalizador de referencia (**Pt/TiO<sub>2</sub>-R**), muestra una isoterma del tipo V, en la cual las interacciones adsorbato – sorbato es débil. Además, presenta un diámetro promedio de poro cercano al límite de los mesoporos (310 Å) (Tabla 7) (Fig. 9).

**Pt/SiO<sub>2</sub>-SA y SB.-** En estos catalizadores sol-gel, el principal efecto se presenta por el medio de reacción (pH), ya que tanto los catalizadores en medio ácido como básico, no reflejan cambio notable por carga metálica (Fig. 7). Las isotermas que presentan los de medio ácido, son del tipo I, correspondiente a sólidos microporosos (33 Å), mientras que los de medio básico presentan isotermas del tipo III, con la característica de mostrar un bajo volumen de adsorción a presiones bajas, con un incremento notable de adsorción de

volumen a presión alta. El lazo de histéresis que presentan estas isothermas se relaciona con la presencia de mesoporos del tipo cuello de botella (55 Å) (Fig. 7).

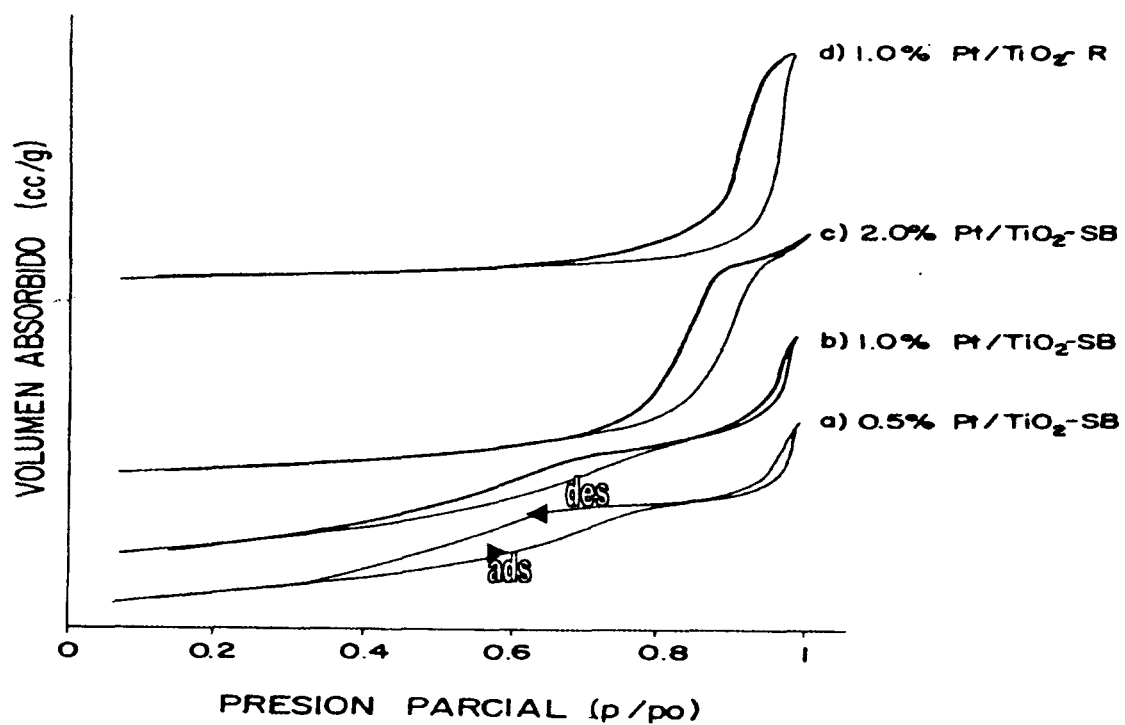
En este caso el catalizador de referencia (**Pt/SiO<sub>2</sub>-R**), presenta una isoterma del tipo I, similar al de la muestra ácida sol-gel, sin embargo, el diámetro promedio de poro que presenta, esta muy cercano al limite inferior de los macroporos (465 Å) (Tabla 7) (Fig. 10).

**Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SA y SB.**- En estos catalizadores el efecto por carga metálica y medio de reacción no es notable, dado que las isothermas que presentan, son del tipo IV y V (Fig. 8), con una característica en particular, que en comparación con los soportados en titania y silica, tanto los de medio ácido como básico, presentan un diámetro promedio de poro mayor que los primeros, del orden de 170 Å en las muestra en medio ácido y de 145 Å en el básico (Tabla 7)(Fig. 11).

El catalizador de referencia (**Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R**), Presenta una isoterma del tipo III, con un lazo de hitéresis del tipo H3, característico de poros tipo rendija, con un diámetro promedio de poro menor (65 Å) a los catalizadores sol-gel tanto en medio ácido como básico (Tabla 7) (Fig. 11).

**Tabla 7 Area superficial y diámetro promedio de poro de catalizadores de platino (1% peso) Sol-Gel y de referencia.**

| Catalizador                           | Area específica<br>(m <sup>2</sup> / g) | Diámetro<br>Promedio de poro<br>(Å) |
|---------------------------------------|---|-------------------------------------|
| Pt/TiO <sub>2</sub> -SA               | 60                                      | 63                                  |
| Pt/TiO <sub>2</sub> -SB               | 86                                      | 75                                  |
| Pt/TiO <sub>2</sub> -R                | 40                                      | 310                                 |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -SA               | 490                                     | 33                                  |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -SB               | 490                                     | 55                                  |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -R                | 400                                     | 46                                  |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SA | 390                                     | 170                                 |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SB | 209                                     | 145                                 |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R  | 190                                     | 65                                  |



Catalizadores Sol-Gel ácidos (SA), básicos (SB) y referencia (R).

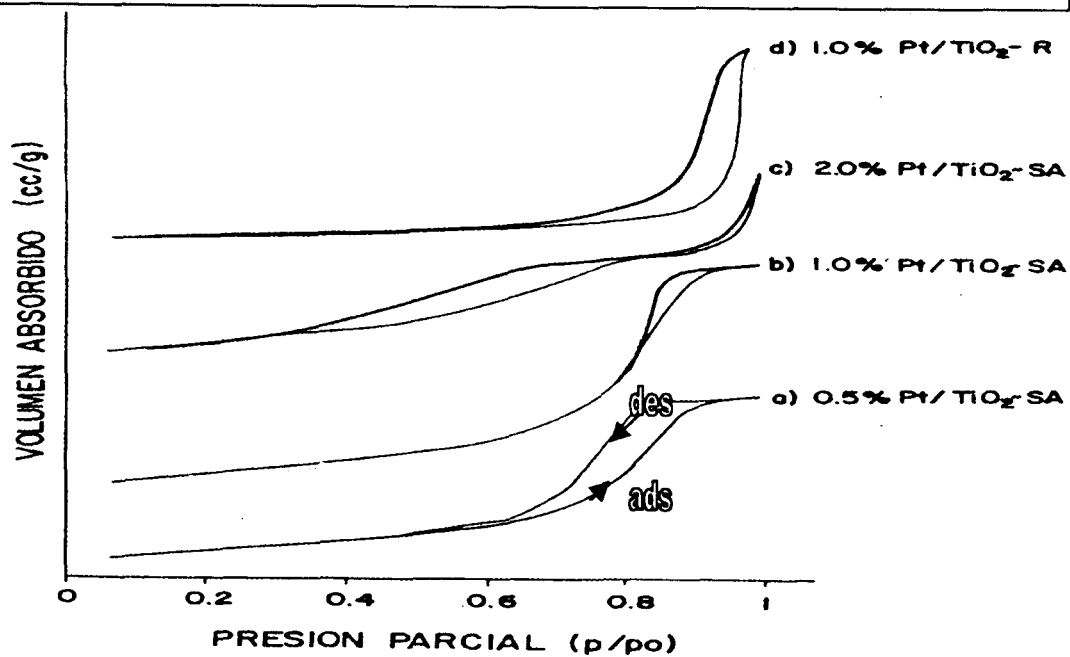
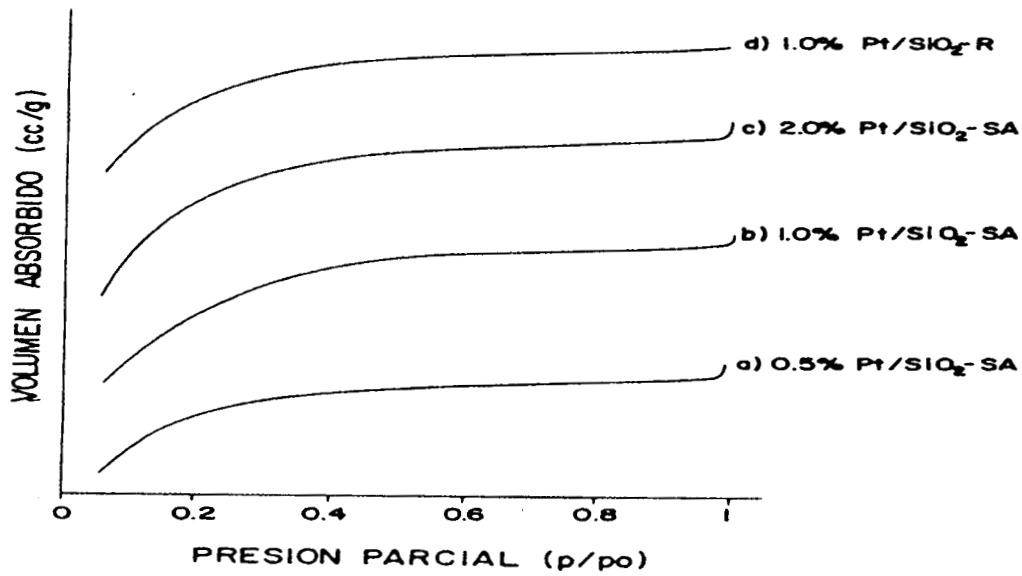


Fig. 6 Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub>, catalizadores Sol-Gel Pt/TiO<sub>2</sub>





Catalizadores Sol-Gel ácido (SA), básico (SB) y referencia

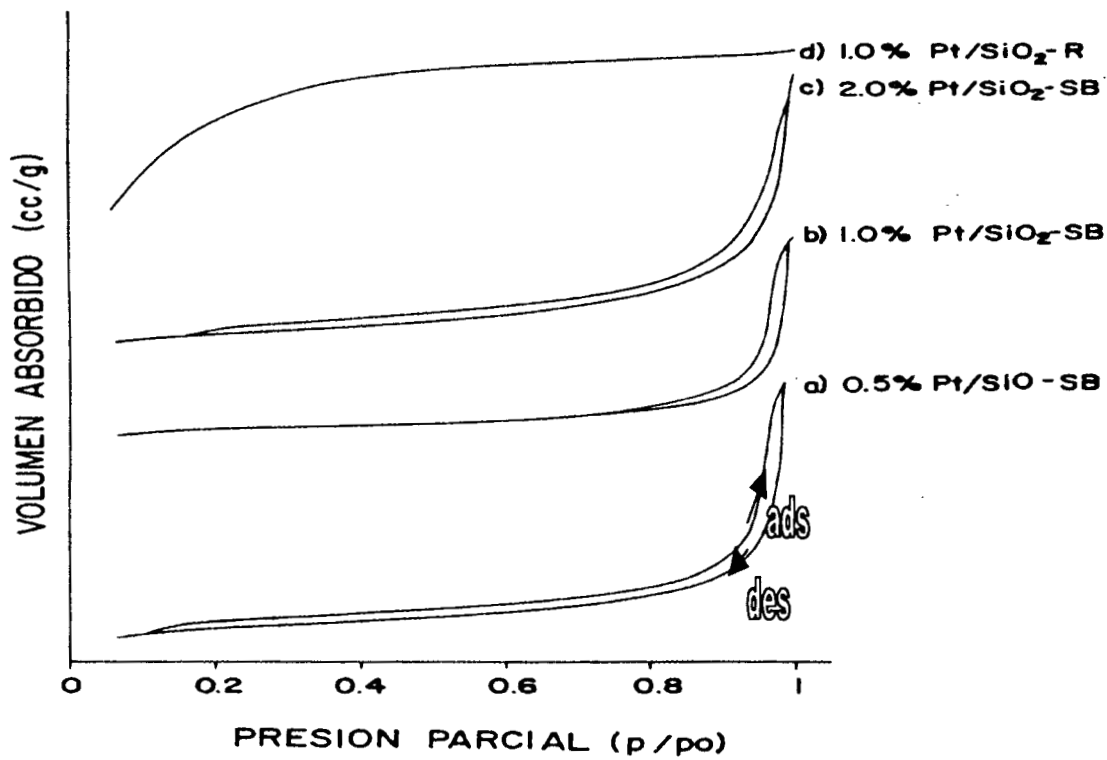
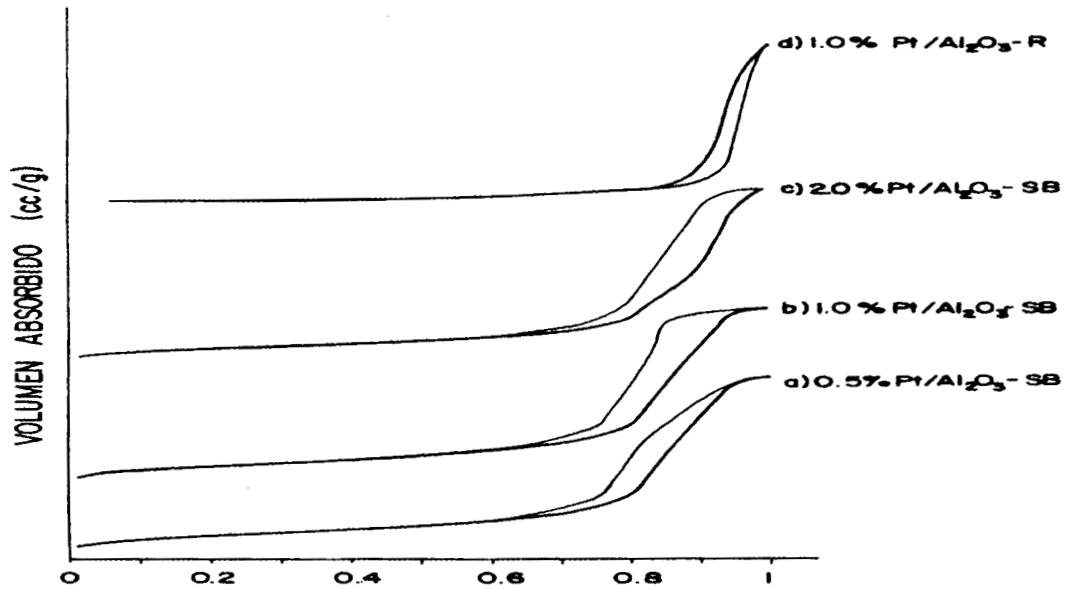


Fig. 7 Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub>, catalizadores Sol-gel Pt/SiO<sub>2</sub>



Catalizadores Sol-Gel ácidos (SA), básicos (SB) y referencia (R)

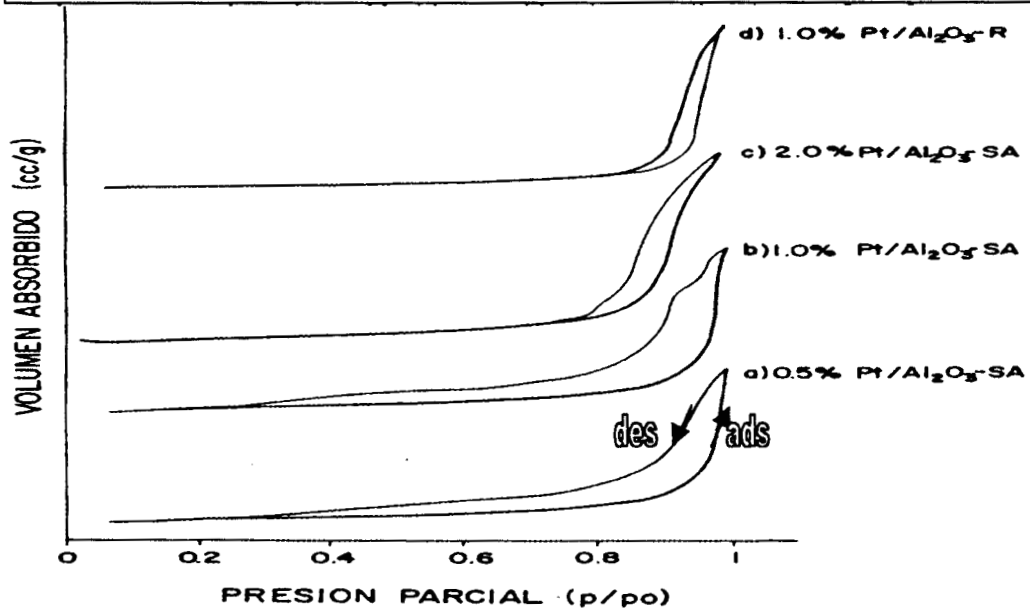


Fig. 8 isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$ , catalizadores Sol-Gel Pt/ $Al_2O_3$

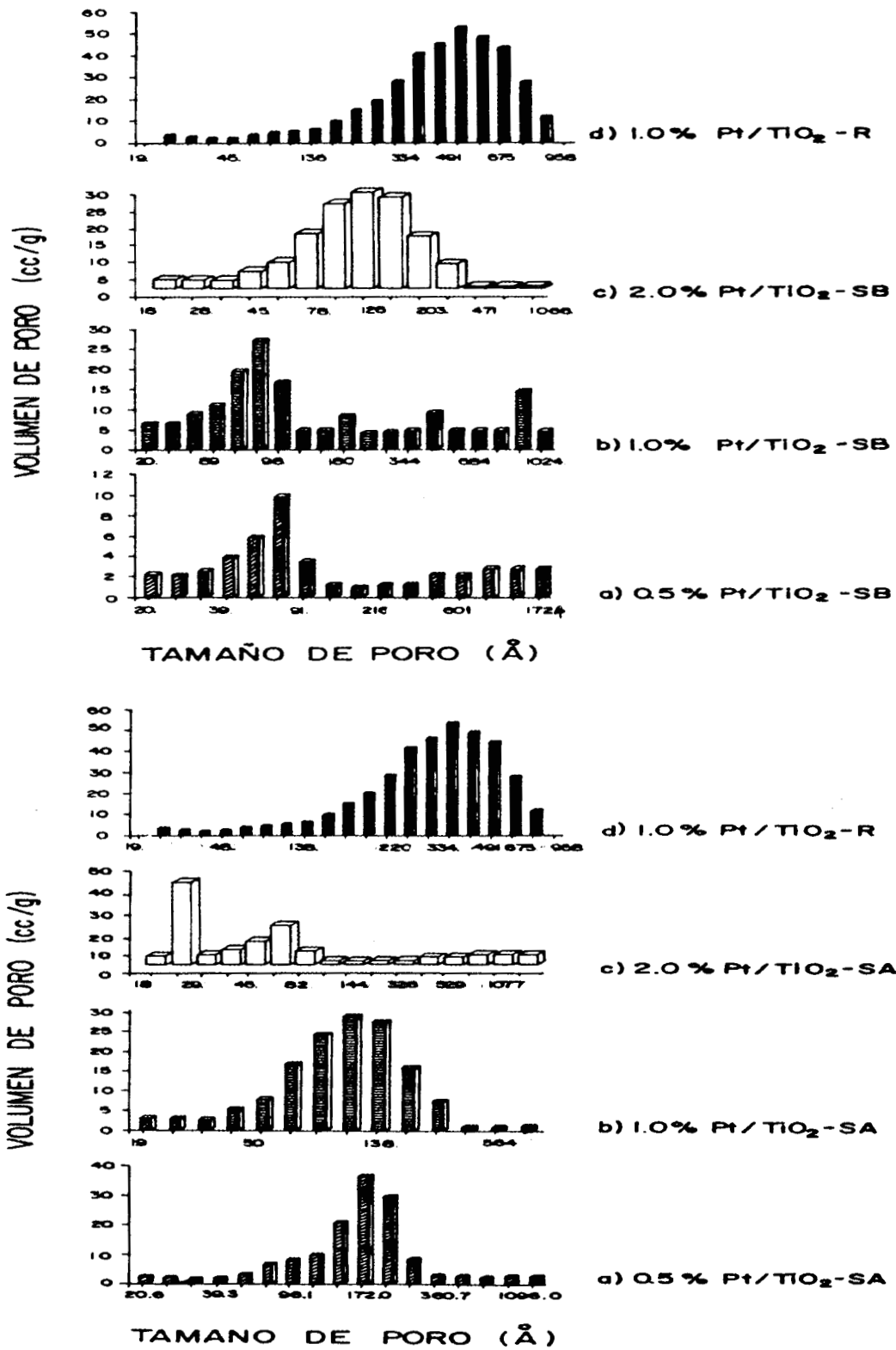


Fig. 9 Distribución de tamaño de poro de catalizadores Sol-Gel Pt/TiO<sub>2</sub> ácidos (SA), básicos (SB) y referencia (R).

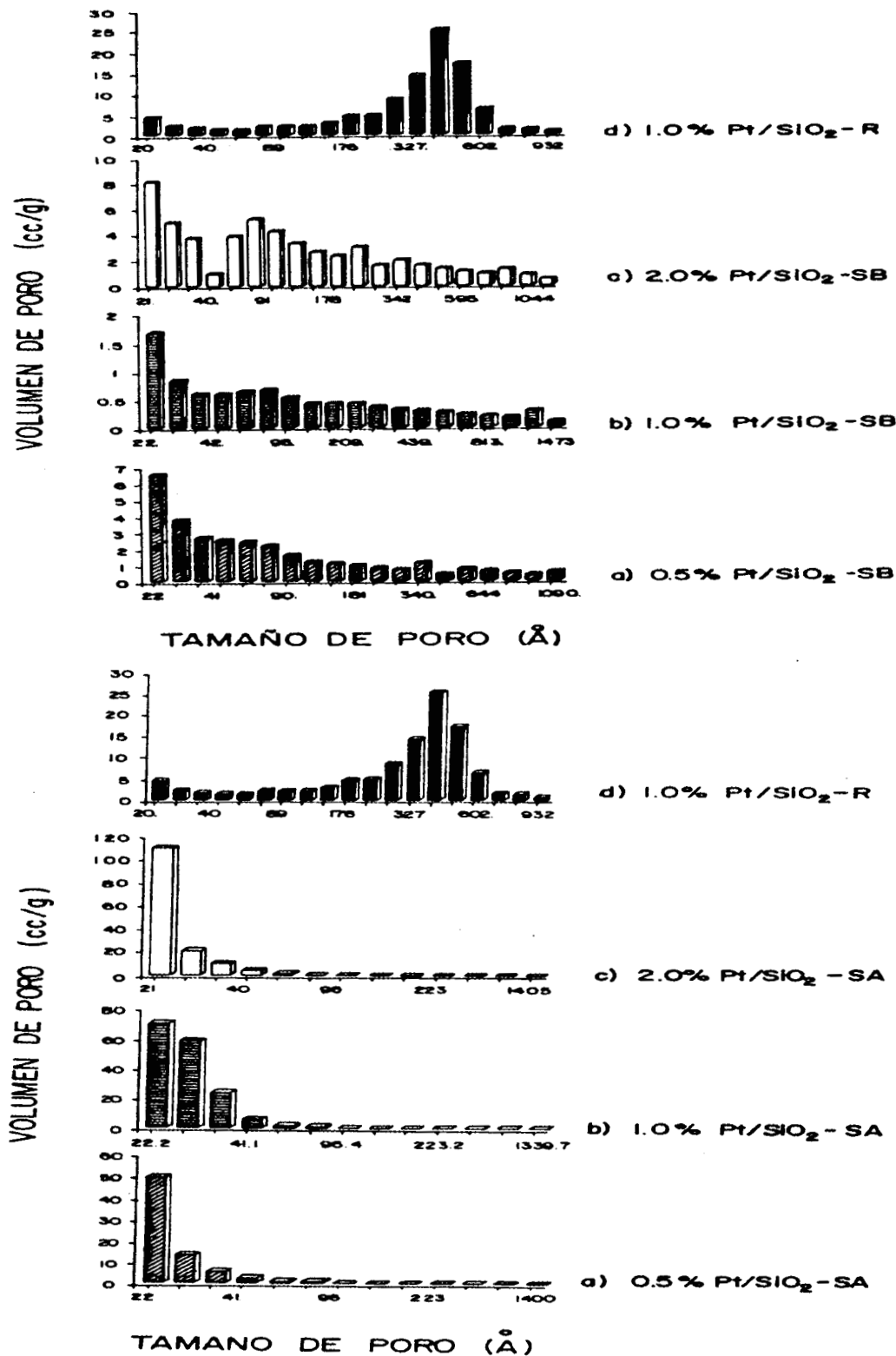


Fig. 10 Distribución de tamaño de poro de catalizadores Sol-Gel Pt/SiO<sub>2</sub> Ácidos (SA), básicos (SB) y referencia (R).

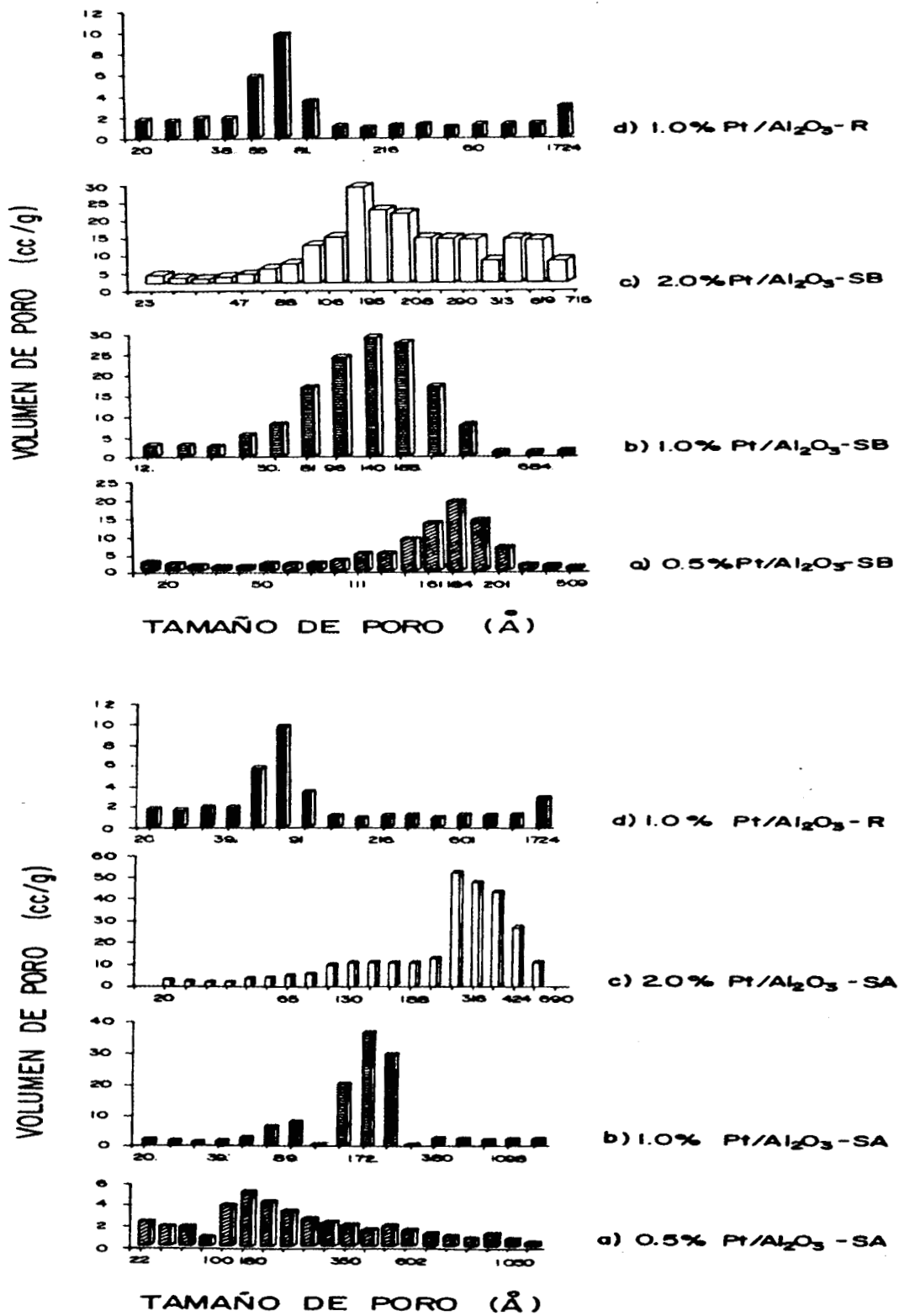


Fig. 11 Distribución de tamaño de poro de catalizadores Sol-Gel Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ácidos (SA), básicos (SB) y referencia (R).

### 2.4.2 Isotermas y distribución de tamaño de poro de catalizadores de Rodio sol-gel y de referencia.

**Rh/ TiO<sub>2</sub>-SA y SB.**- Estos catalizadores presentan isotermas del tipo IV y V, así como lazos de histéresis del tipo H1 y H3. En todos los catalizadores se observa efecto por contenido metálico y medio de reacción (pH) (Fig. 12), comportamiento parecido al que presentaron los catalizadores de platino correspondientes. Solo se observa leve efecto por tipo de metal, especialmente en el diámetro promedio de poro, ocasionado por el medio de reacción, como se observa en los valores de 143 Å y 53 Å, obtenidos en los catalizadores en medio ácido y básico, respectivamente (Tabla 8) (Fig. 15).

El catalizador de referencia (**Rh/ TiO<sub>2</sub>-R**), presenta una isoterma del tipo III y un lazo de histéresis del tipo H3, similar a la muestra básica. Sin embargo, el efecto más notorio por método de preparación, es sobre el diámetro promedio de poro, ya que en este catalizador, es de 334 Å, muy por encima, por ejemplo del catalizador en medio básico (53 Å) (Tabla 8) (Fig. 15).

**Rh/ SiO<sub>2</sub>-SA y SB.**- En estos catalizadores, el efecto por medio de reacción (pH) y carga metálica, es notable, pero lo más importante de señalar es el efecto por tipo de metal, dada la gran diferencia del tipo de isotermas que se obtienen cuando se utiliza platino y en este caso con el rodio, principalmente las de medio ácido. Las isotermas que presentan los catalizadores sol-gel de rodio son del tipo IV y V, con lazos de histéresis del tipo H1 y H3, las isotermas son características de sólidos mesoporosos y los lazos corresponden a geles con distribuciones definidas y agregados con partículas del tipo placas (Fig. 16). El diámetro promedio de poro que presentan estos catalizadores, son mayores comparados con los obtenidos con platino, tanto en medio ácido como básico (90 y 80 Å) (Tabla 8). El efecto por contenido metálico en relación con la porosidad se nota con más claridad en las muestras de 2.0%, presentando un diámetro promedio de poro del orden de 200 Å, más del doble que las muestras de 1.0% (Fig. 16).

El catalizador de referencia **Rh/SiO<sub>2</sub>-R**, presenta un fuerte efecto por tipo de metal, ya que presenta una isoterma del tipo III, muy diferente a la que muestra el catalizador con

platino (Tipo I). Este tipo de isothermas implica fuertes interacciones entre la capa adsorbida y el adsorbato (46). El promedio de tamaño de poro que presenta es de 209 Å, muy diferente a la del de referencia de platino (465 Å), y parecido al de las muestras sol-gel de 2.0% de carga metálica (Fig. 16).

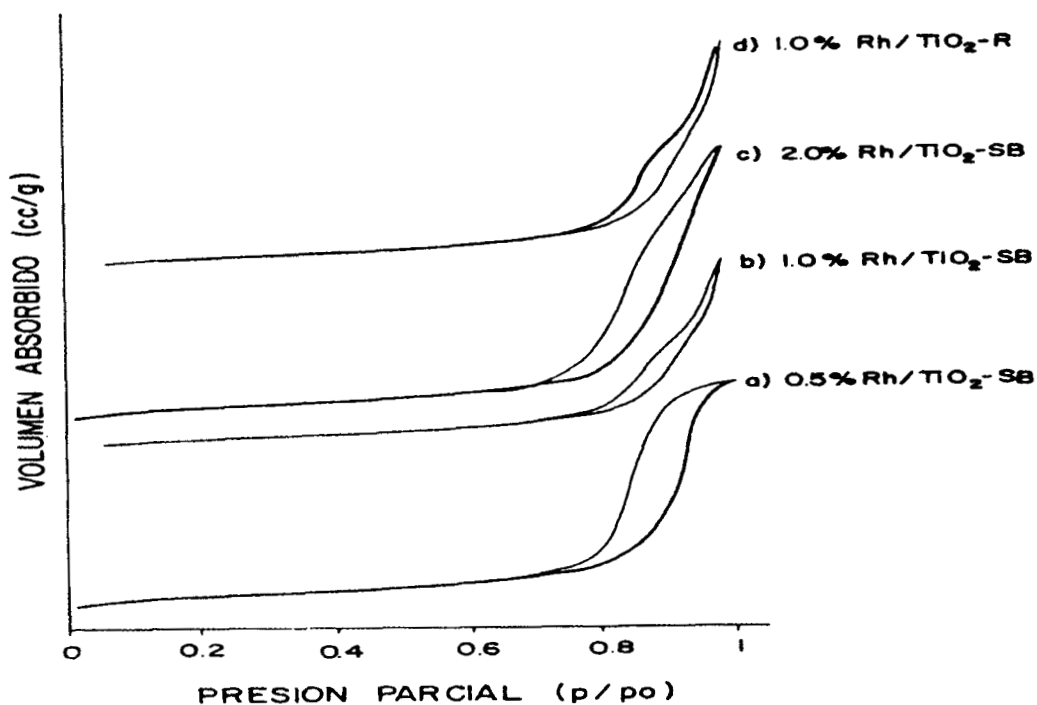
**Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SA y SB.-** Estas muestras a diferencia de las de platino, muestran un efecto considerable por contenido metálico y medio de reacción (pH) ((Fig. 14). Estos catalizadores son los que mayor variedad de isothermas presentan, del tipo II, IV y V, de igual manera que variedad de lazos de histéresis, del tipo H1, H2 y H3. En general las isothermas que presenta son características de sólidos mesoporosos, pero con variedad de tipos de poro acuerdo a los lazos de histéresis que muestra, tales como cuneiformes, rendija y de cuello de botella (Fig.17). Los catalizadores sol-gel de rodio presentan un diámetro promedio de poro menor que los de platino, en el caso del de medio ácido de más del doble (Tabla 7), por lo que respecta al efecto por contenido metálico, el comportamiento de los catalizadores de rodio es similar a los de platino, las muestras de mayor carga metálica (2.0%), muestran un mayor diámetro promedio de poro (Tabla 8).

**Tabla 8 Area superficial y diámetro promedio de poro de catalizadores de rodio (1% peso) Sol-Gel y de referencia.**

| Catalizador                           | Area específica<br>(m <sup>2</sup> / g) | Diámetro<br>Promedio de poro<br>(Å) |
|---------------------------------------|---|-------------------------------------|
| Rh/TiO <sub>2</sub> -SA               | 120                                     | 140                                 |
| Rh/TiO <sub>2</sub> -SB               | 110                                     | 53                                  |
| Rht/TiO <sub>2</sub> -R               | 50                                      | 334                                 |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -SA               | 350                                     | 90                                  |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -SB               | 318                                     | 80                                  |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -R                | 265                                     | 209                                 |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SA | 241                                     | 75                                  |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SB | 280                                     | 86                                  |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R  | 195                                     | 76                                  |

El catalizador de referencia de rodio (**Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R**), presenta una isoterma del tipo IV, con un lazo de histéresis del tipo H1, en ambos aspectos distinto a lo que muestra el platino (Fig. 14). El diámetro promedio de poro que presenta este catalizador, se encuentra en el límite de mesoporoso a microporoso ( $\approx 70 \text{ \AA}$ ), en este aspecto, parecido al catalizador de platino muestra, es la que menos efecto por método de preparación presenta, ya que sus características son muy similares a la de las muestras sol-gel, tanto ácidas como básicas (Fig. 14).





Catalizadores Sol-Gel ácidos (SA), básicos (SB) y referencia (R).

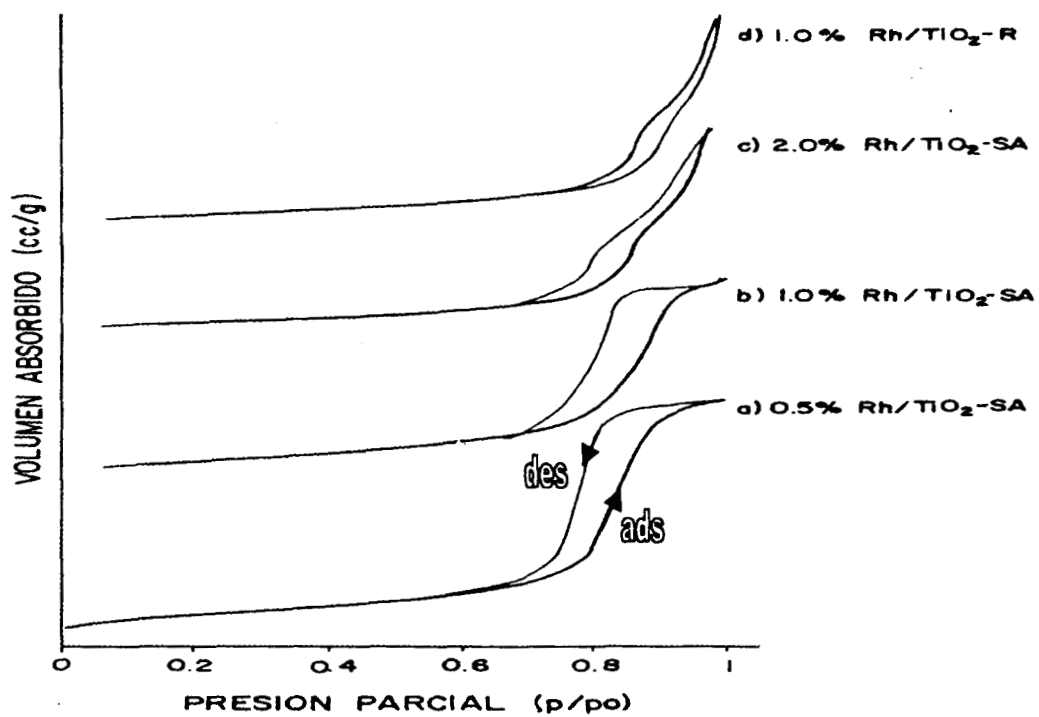
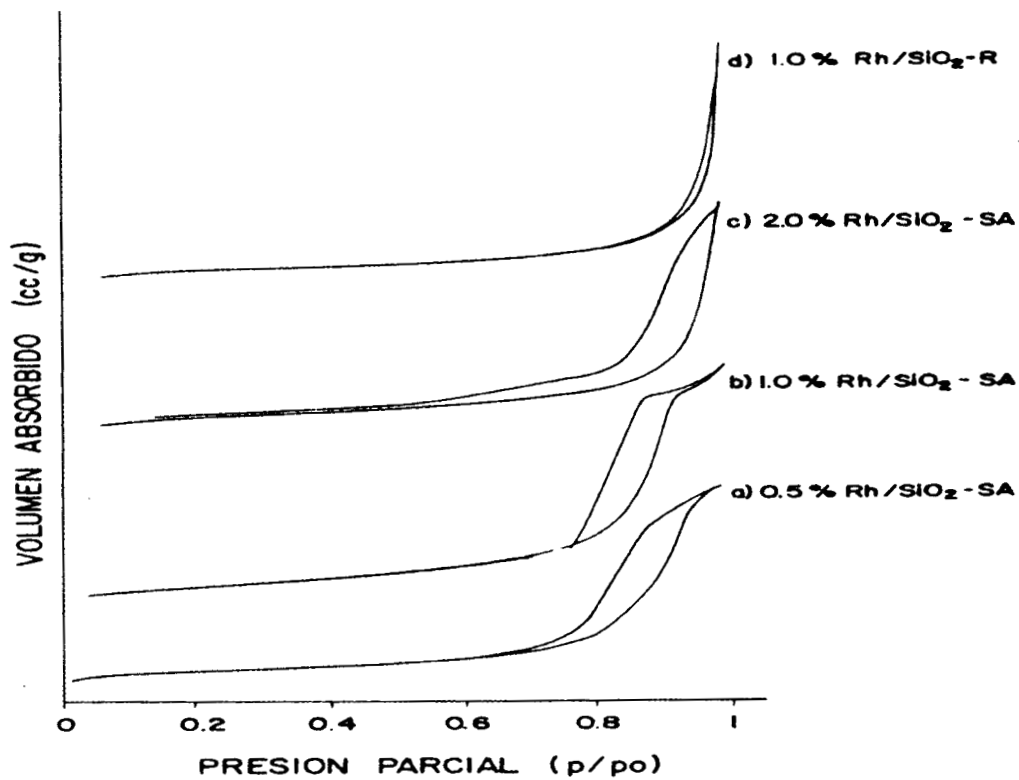


Fig. 12 Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub>, catalizadores Sol-Gel Rh/TiO<sub>2</sub>



Catalizadores Sol-Gel ácidos (SA), básicos (SB) y de referencia (R).

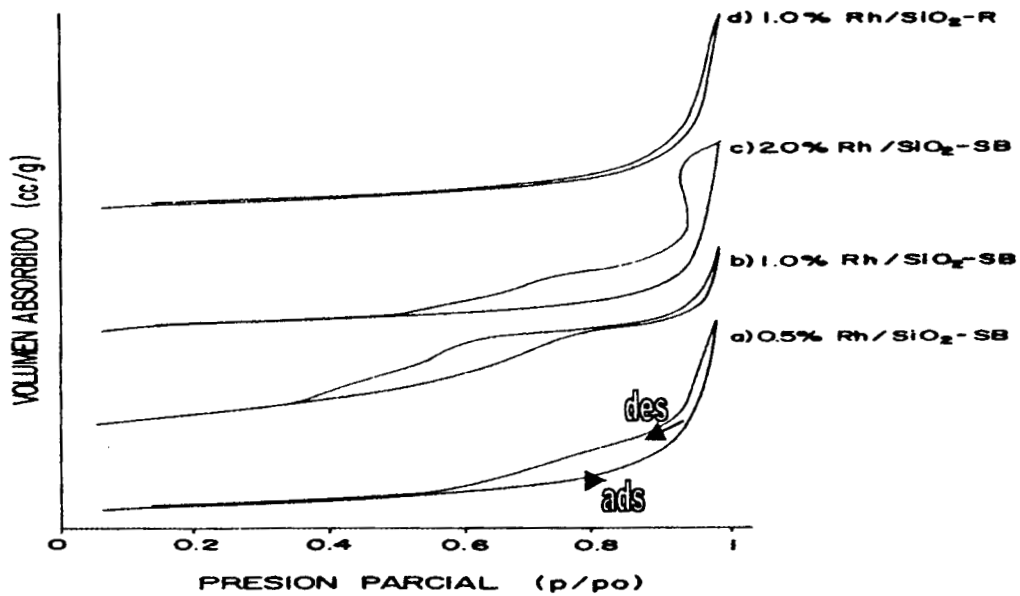
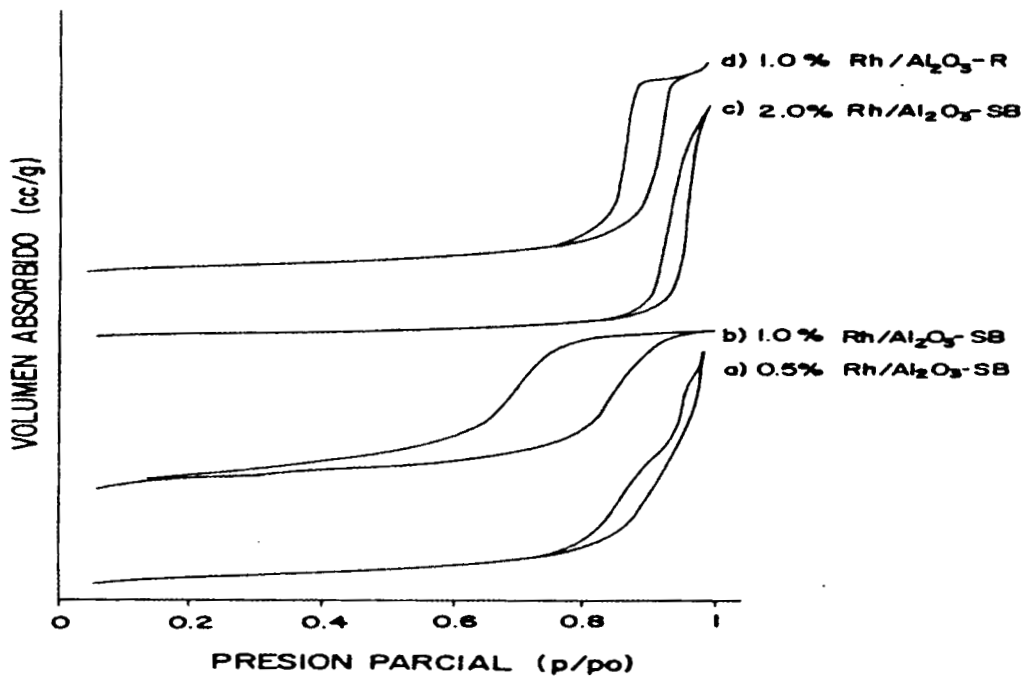


Fig. 13 Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub>, catalizadores Sol-Gel Rh/SiO<sub>2</sub>



Catalizadores Sol-Gel ácidos (SA), básicos (SB) y referencia (R)

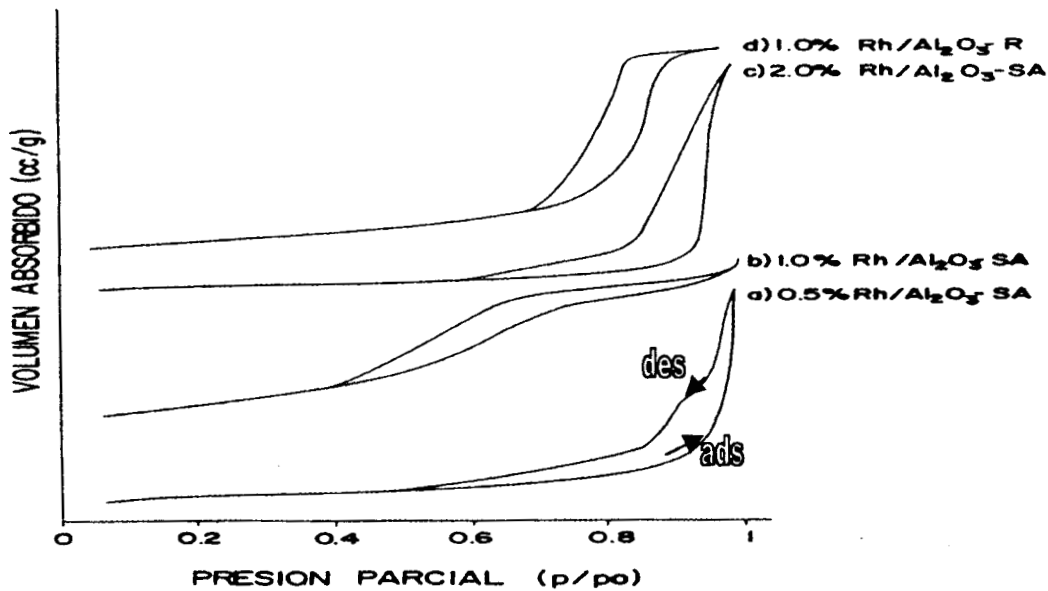


Fig. 14 Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub>, catalizadores Sol-Gel

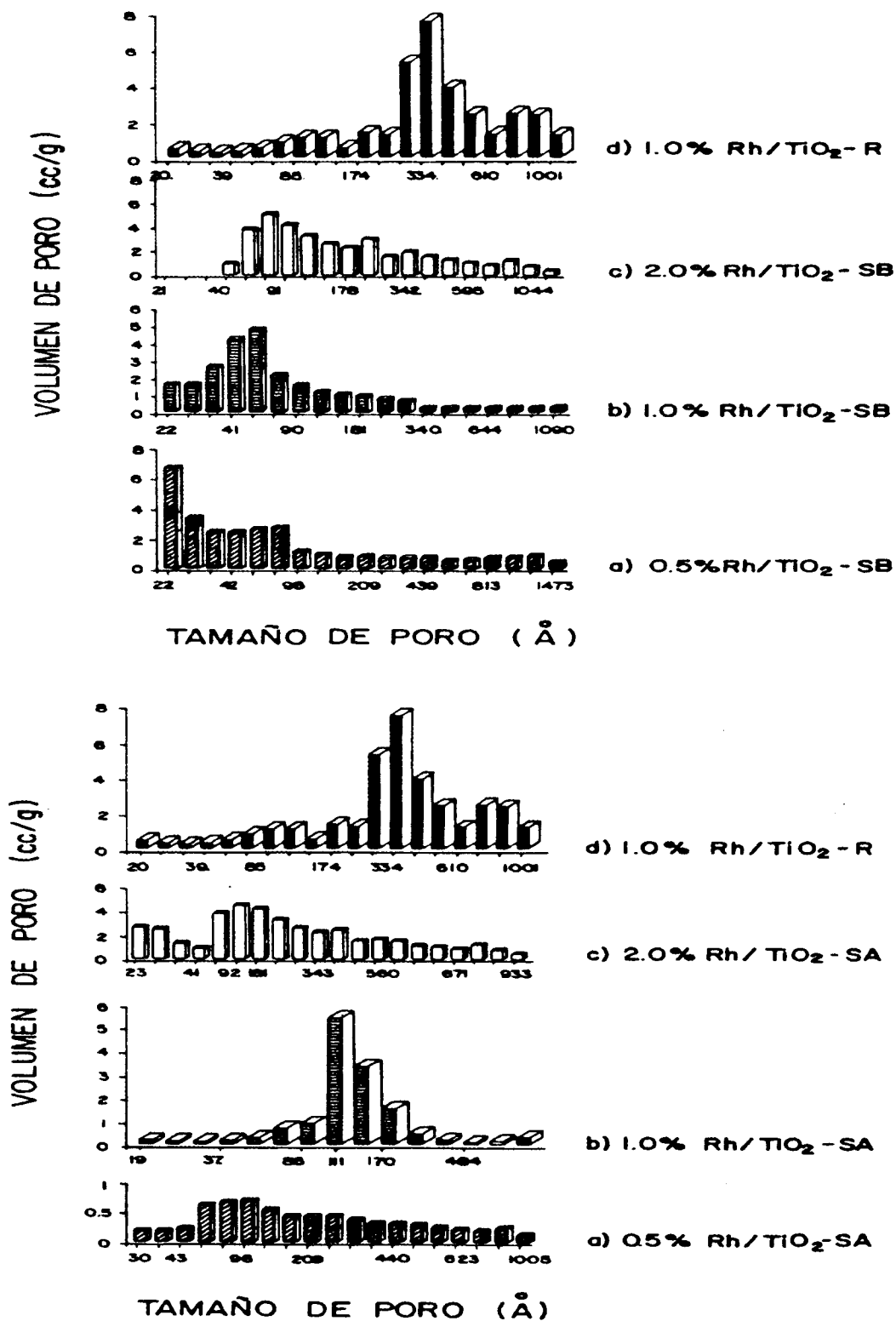


Fig. 15 Distribución de tamaño de poro de catalizadores Sol-Gel Rh/TiO<sub>2</sub> Ácidos (SA), básicos (SB) y referencia (R).

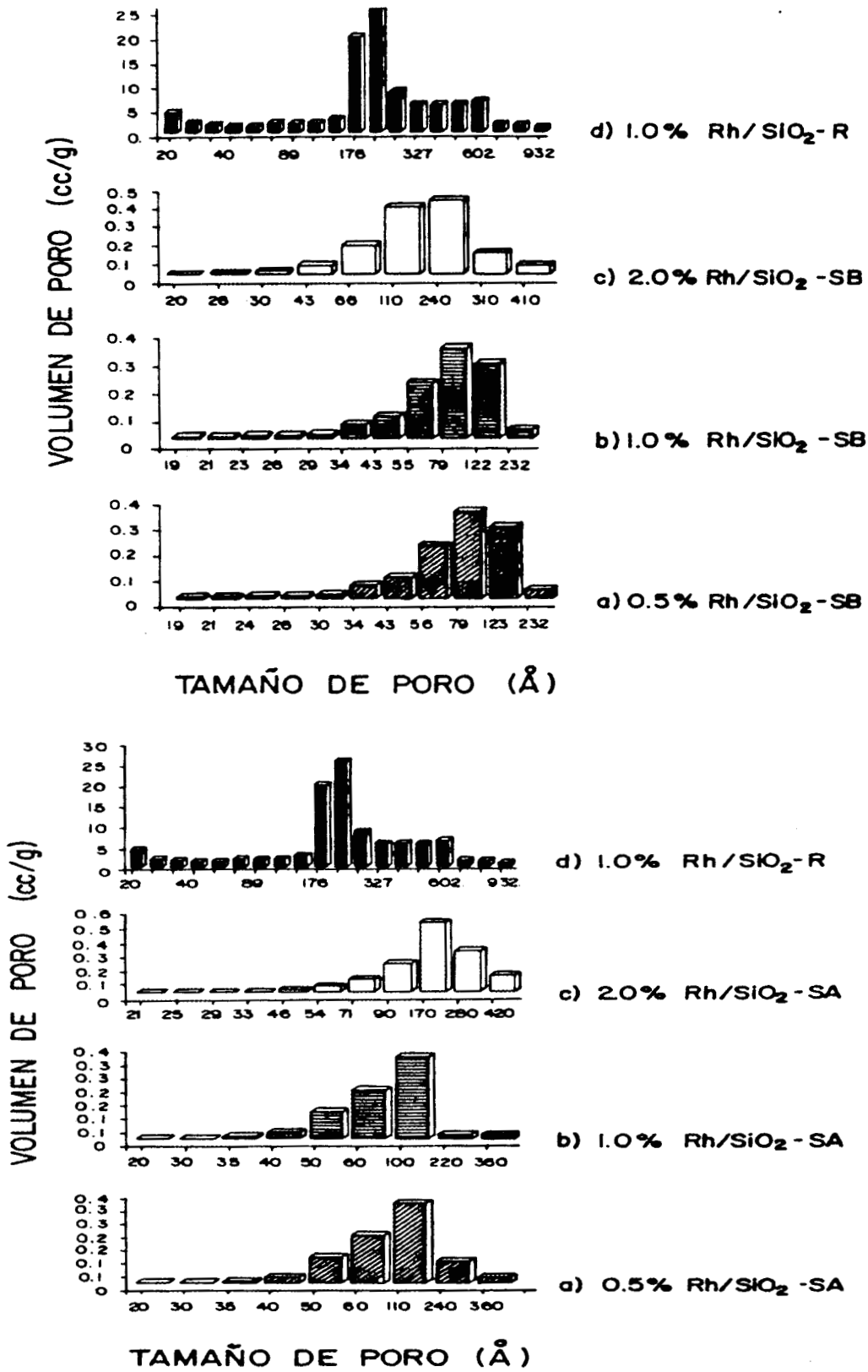


Fig. 16 Distribución de tamaño de poro de catalizadores Sol-Gel Rh/SiO<sub>2</sub> Ácidos (SA), básicos (SB) y referencia (R).

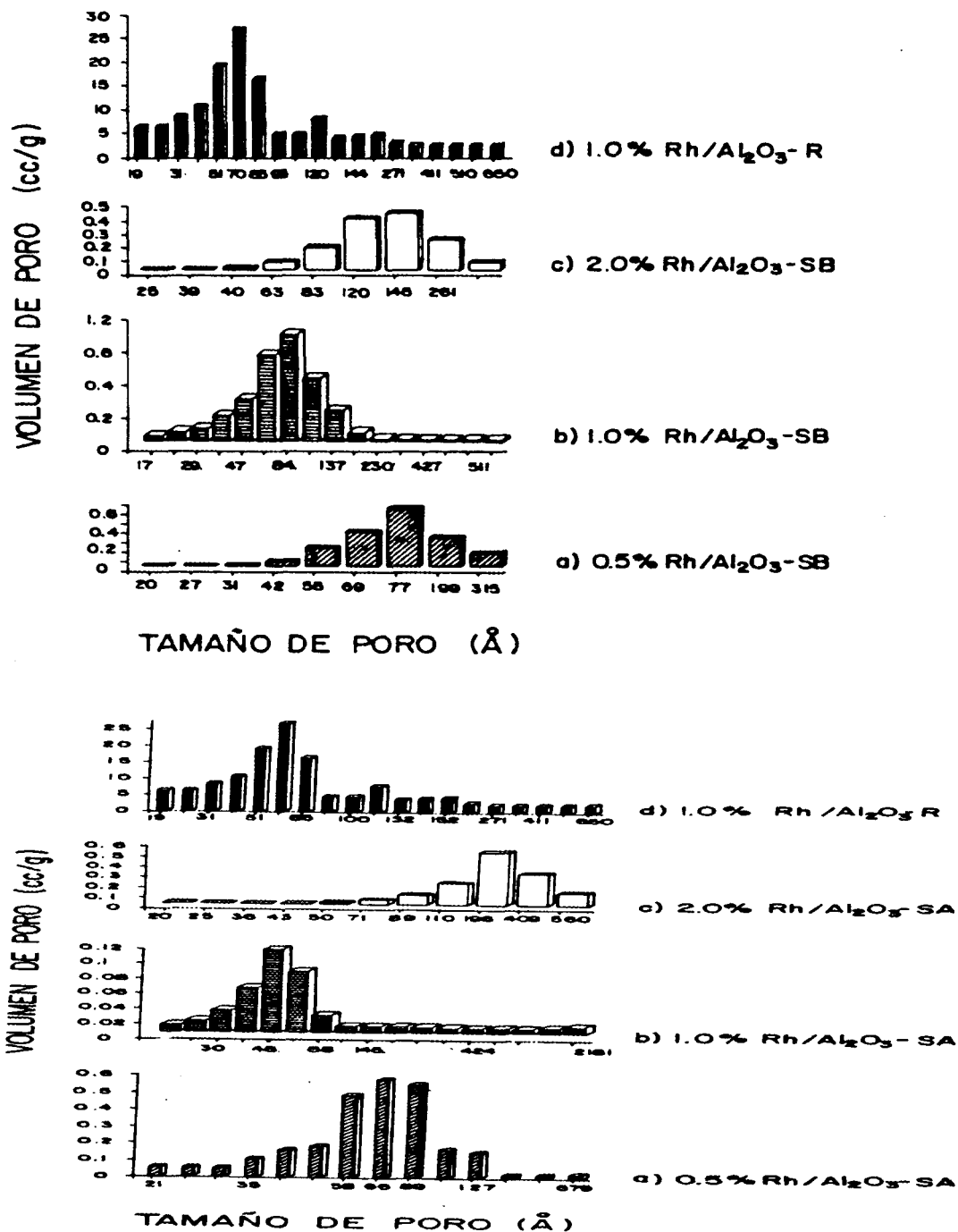


Fig. 17 Distribución de tamaño de poro de catalizadores Sol-Gel Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ácidos (SA), básicos (SB) y referencia (R).

### 2.4.3 Area superficial, dispersión y tamaño de partícula metálica de catalizadores de platino sol-gel y de referencia.

**Pt/TiO<sub>2</sub>-SA y SB.-** El efecto por método de preparación sobre el área superficial es notable, dado que estos catalizadores presentan una mayor área, principalmente el de medio básico (Tabla 7), del doble en comparación con el catalizador de referencia (**Pt/TiO<sub>2</sub>-R**). Sin embargo, los catalizadores sol-gel no son tan dispersos como correspondería al área que presentan, ya que hasta el catalizador de referencia es más disperso que éstos, lo cual también se refleja en el tamaño de partícula metálica, dado que los sol-gel muestran partículas metálicas de mayor tamaño (Tabla 9). El fenómeno anterior, puede ser atribuido a que probablemente parte de la superficie metálica expuesta a quimisorción de H<sub>2</sub>, que fue el método que se utilizó para determinar dispersión y tamaño de partícula metálica, esté semi cubierta por el soporte.

**Pt/SiO<sub>2</sub>-SA y SB.-** Estos catalizadores presentan una mayor área superficial y resultaron más dispersos que los de titania, lo que muestra un fuerte efecto por soporte (Tablas 7,9). En estos catalizadores el efecto por medio de reacción es muy notable, pero poco congruente, esto dado que la muestra ácida presenta una gran área superficial, pero una muy baja dispersión, por lo que respecta a la muestra en medio básica su comportamiento fue al contrario, una baja área y alta dispersión, en el caso del catalizador en medio ácido, la disparidad entre su área y dispersión puede ser atribuible a una especial interacción entre el metal y el soporte, originado por el método de preparación y el medio de reacción (Tablas 7,9). En el catalizador de referencia (**Pt/SiO<sub>2</sub>-R**) hay congruencia entre el área superficial y la distribución que presentan (Tablas 7) <sup>(51)</sup>.

**Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SA y SB.-** De igual manera que con la titania y la silica, los catalizadores sol-gel en alúmina muestran mayor área superficial que el catalizador de referencia (Tabla 7), en este caso los valores de área y dispersión que presentan los catalizadores sol-gel en alúmina en ambos medios de reacción, vuelven a ser poco congruentes, dado que la muestra en medio ácido con mayor área, es menos dispersa que la muestra en medio básico, con menor área (Tabla 9), por cierto que al igual que en los catalizadores de titania y silica, la

muestra en medio básico, vuelve a ser la más dispersa. El área superficial y distribución del catalizador de referencia es parecido al que presenta la muestra sol-gel en medio básico, pero con partículas metálicas de menor tamaño (Tabla 9). El área superficial promedio en los catalizadores de alúmina con platino, preparados por métodos distintos a éste, es alrededor de los  $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ , sin embargo, este valor puede cambiar notablemente dependiendo del tratamiento térmico al que se someta el catalizador, que puede ser desde  $2 \text{ m}^2 / \text{g}$  hasta  $500 \text{ m}^2 / \text{g}$  <sup>(54)</sup>, otro factor que influye en este aspecto, es la adición de dopantes a la alúmina, lo cual le confiere una resistencia especial al impacto térmico <sup>(53)</sup>, en este caso la alúmina utilizada es sin dopantes.

**Tabla 9** Dispersión y tamaño de partícula metálica de los catalizadores de platino (1% peso) Sol-Gel y referencia.

| Catalizador<br>(*)                    | Dispersión (%) | Area metálica<br>( $\text{m}^2 / \text{g cat}$ ) | $\Phi$<br>(Å) |
|---------------------------------------|----------------|--|---------------|
| Pt/TiO <sub>2</sub> -SA               | 14.23          | 35.18  | 80            |
| Pt/TiO <sub>2</sub> -SB               | 17.87          | 44.13  | 63            |
| Pt/TiO <sub>2</sub> -R                | 23.63          | 58.39  | 47            |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -SA               | 10.25          | 25.34  | 100           |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -SB               | 59.28          | 146.47   | 19            |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -R                | 55.57          | 137.32   | 20            |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SA | 35.55          | 87.79  | 32            |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SB | 44.18          | 109.18   | 25            |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R  | 40.71          | 100.60   | 28            |

\* Catalizadores reducidos a 450 °C.  $\Phi$  = Quimisorción



#### 2.4.4 Area superficial, dispersión y tamaño de partícula metálica de catalizadores de rodio sol-gel y de referencia.

**Rh/TiO<sub>2</sub>-SA y SB.**- Los catalizadores sol-gel de rodio en titanía presentan mayor área superficial que los correspondientes con platino, pero siguen el mismo comportamiento en el sentido de mostrar un a mínima dispersión, aún más notable probablemente atribuible el mismo fenómeno de inhibición de quimisorción, esto es que parte de la superficie metálica este semi cubierta por el soporte, en este caso, con el rodio más notable (Tablas 8,10). En la muestra en medio ácido vuelve hacerse más notorio el efecto anterior, mayor área y mínima dispersión. En el catalizador de referencia (**Rh/TiO<sub>2</sub>-R**), su valor de dispersión es correspondiente al área que presentan, mostrando menos efecto que los catalizadores sol-gel en este sentido. Con respecto al comportamiento de los catalizadores sol-gel, ya se tenían antecedentes, López *et al.* (54), reportaron el efecto del método sol-gel sobre la área BET en catalizadores de rodio soportados en TiO<sub>2</sub> y MgO, sin embargo, no se tenía antecedentes de su comportamiento en dispersión y tamaño de partícula metálica.

**Rh/SiO<sub>2</sub>-SA y SB.**- Estos catalizadores sol-gel, son los que mayor área superficial mostraron, en comparación con los de titanía y alúmina, sin embargo, menor que la de los catalizadores sol-gel de platino (Tablas 7,8) y sobre todo menos dispersos que estos últimos, lo que denota un efecto por tipo de metal. Nuevamente el catalizador en medio básico, presenta la mayor dispersión. El catalizador de referencia (**Rh/SiO<sub>2</sub>-R**), presenta una menor área y dispersión que el de platino, mostrando también efecto por tipo de metal (Tablas 9,10).

**Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SA y SA.**- Los catalizadores sol-gel de rodio en alúmina en ambos medios de reacción, son menos dispersos que los catalizadores correspondientes de platino (Tabla 10), pero mejor que el de referencia, como es el caso de todos los catalizadores sol-gel. La diferencia de dispersión entre los de medio ácido y básico es casi nula e incluso con el de referencia, este es el caso aislado, donde la muestra en medio básico no presenta mejores propiedades de área y dispersión que la muestra ácida (Tabla 10). Como referencia al comportamiento mostrado anteriormente por los catalizadores sol-gel de alúmina, Ishiguro *et al.* (32), reportaron el efecto del medio de reacción y del tipo de

precursor metálico sobre el área superficial y tamaño de poro, donde los valores reportados son similares a los obtenidos con los catalizadores sol-gel de rodio de este trabajo. El catalizador de referencia de rodio muestra una menor dispersión que el correspondiente de platino (Tabla 10).

**Tabla 10** Dispersión y tamaño de partícula metálica de los catalizadores de rodio (1% peso) Sol-Gel y referencia.

| Catalizador                           | Dispersión (%) | Area metálica<br>(m <sup>2</sup> /g cat) | Φ<br>(Å) |
|---------------------------------------|----------------|--|----------|
| Rh/TiO <sub>2</sub> -SA               | 4.72           | 21.38                                    | 226      |
| Rh/TiO <sub>2</sub> -SB               | 9.79           | 44.34                                    | 108      |
| Rh/TiO <sub>2</sub> -R                | 10.61          | 46.68                                    | 103      |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -SA               | 32.31          | 142.19                                   | 34       |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -SB               | 36.70          | 161.94                                   | 30       |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -R                | 33.09          | 149.85                                   | 32       |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SA | 21.17          | 93.19                                    | 52       |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SB | 20.18          | 88.85                                    | 54       |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R  | 21.96          | 96.68                                    | 50       |

\*Catalizadores reducidos a 450 °C. Φ = Quimisorción

## 2.5 Bibliografía

- 1.- Brinker A. J., *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 31, (1988).
- 2.- Schmidt H., *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 51, (1988).
- 3.- González R.D., López T. and Gómez R., *Catalysis Today* **35**, 293 (1997).
- 4.- Larry L. and Hench K. W., *Chem. Rev.* , **90**, 33 (1990).
- 5.- Guglielmi M., Carturan G., *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 16 (1988).
- 6.- Klein L. C., *Ann. Rev. Mater. Sci.* , **15**, 227 (1985).
- 7.- Pope E. J. and Mackenzie J.D., *J. Non-Crystalline Solids*, **82**, 185 (1986).
- 8.- Colby M.W., Osaka A. and Mackenzie J. D., *J. Non-Crystalline Solids*, **82**, 37 (1986).
- 9.- López G.T., Tesis Doctorado, UAM-I, México, (1987).
- 10.- Woignier T., Phalippou J. and Zarzycki J., *J. Non-Crystalline Solids* **63**, 117 (1984).
- 11.- Bradley D.C., Mehrota R.C. and Gaur D.P., "*Metal Alkoxides*", A.P., New York, (1978).
- 12.- Dislich H., *Angew. Chem.* , **83**, 428, (1971).
- 13.- Mukherjee S.P., *J. Non-Crystalline Solids*, **42**, 477 (1980).
- 14.- Dislich H., *Chem. Int. De. Engl.* , **10**, (6), 363 (1971).
- 15.- Sánchez C., Livage J., Henry M. and Babonneau F., *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 65 (1988).
- 16.- Bradley D.C., *Chem. Rev.* , **2**, 299, (1967).
- 17.- Pouxviel J.C. and Boilot J.P., Proc. Int. Congress Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, eds. J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, San Diego, CA, USA (1987).
- 18.- Zarzycki J., *J. of Sol-Gel Sci. Tech.*, **8**, 17 (1997).
- 19.- Wenzel J., "*Glass current issues*", eds. A.F., Wright, J. Dupuy, p. 224 (1985).
- 20.- Schmidt H., Kaiser A., Patzelt H. and Scholze J., *Physique*, **43**, 275 (1982).
- 21.- Chen K.C., Tsuchiya T. and Mackenzie J.D., *J. Non-Crystalline Solids* **81**, 227 (1986).
- 22.- López T., Bosch P., Morán M. and Gómez R., *J. Phys. Chem.* **97**, 8, 1671 (1993).

- 23.- López T., Bosch P., Asomoza M. and Gómez R., *J Catal.* **133**, 247 (1992).
- 24.- Molina R. and Ramírez A., Tesis E.S.I.Q.I.E. / IPN (1995).
- 25.- Boyd T., *J. Polym. Sci.* **7**, 591 (1951).
- 26.- Bradley D.C., Gaze R. and Wardlaw W., *J. Chem. Soc.* **72**, 5705 (1955).
- 27.- Minami S. and Ishino T., *Technol. Rept. Osaka Univ.* **3**, 357 (1953).
- 28.- Bradley D.C., Gaze R. and Wardlaw W., *J. Chem. Soc.* **469** (1957).
- 29.- Sankar G., Vasureman S. and Rao C.N.R., *J. Phys. Chem.* **94**, 1879 (1988).
- 30.- Castillo, S., Gómez, R., López T. and González R.D., *J. of Sol-Gel Sci. Tech.*, **1** : 205 (1994).
- 31.- Haller G.L. and Resasco D.E., *Adv. Catal.* **36**, 173 (1989).
- 32.- Ishiguro K., Ishikawa T., Kakuta N., Ueno A., Mitarai Y and Kamo T., *J. Catal.* **125**, 523 (1990).
- 33.- Feachem G. and Swallow H.T.S., *J. Chem. Soc.* **267** (1948).
- 34.- Peri J.B., *J. Phys. Chem.* **69**, 211 (1965).
- 35.- Peri J.B., *J. Phys. Chem.* **70**, 3168 (1966).
- 36.- Yoldas B.E., *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **23**, 803 (1973).
- 37.- Yoldas B.E. and Partlow D.P., *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **59**, 640 (1980).
- 38.- Wolfrum S.M., *J. Mater. Sci. Lett.* **6**, 706 (1987).
- 39.- Maki T. and Sakka S., *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 303 (1988).
- 40.- López T., Méndez J., Romero R., Gómez R., Basaldella E., Kikot A. and Pereira E., *12<sup>th</sup> Iberoamerican Symp. On Catalysis*, IBP, Rio de Janeiro, Brasil, 52 (1990).
- 41.- Whipfen D.H., *Pure Applied Chem.* **31**, 579 (1972).
- 42.- Everett D.H., Porfitt G.D., Sing K.S.W. and Wilson R., *J. Appl. Chem. Biotech.* **24**, 199 (1974).
- 43.- Stoeckli H.F., *Carbon* **28**, 1 (1990).
- 44.- Mc.Enaney B. and Mays T.J., in *Introduction to Carbon Science*, Ed. H. Marsh, Butterwoths, London, p. 153 (1989).
- 45.- Anderson J.R. "Structure of Metallic Catalysts", A.P. London (1975).
- 46.- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Mascol L., Pierotti R.A., Rouquerol J. and Siemieniewska T., *Pure Appl.*, **57**, 603 (1985).

- 47.- Sing K.S.W., Everett D.H, Haul R.A.W., Moscou L, Pierroti R.A., Roquerol J., and Siemieniewska T., *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- 48.- Gregg S.J. and Sing K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, A. P., London, (1975).
- 49.- Benson J.E. and Boudart M., *J. Catal.* **4**, 705 (1965).
- 50.- Herrman J.M., *J. Catal.* **188**, 43 (1989).
- 51.- Corro G. and Gómez R., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **9**, 325 (1978).
- 52.- Ravidra S. and Wolf E.E., *J. Catal.* **110**, 249 (1988).
- 53.- Wefers K. and Misra Ch., "Oxides and Hidroxides of Alumina," Alcoa Technical Paper No. **19** (1987).
- 54.- López T., Mendez-vivar J. and Juárez R., *J. Non-Crystalline Solids* **147 & 148**, 778 (1987).

## CAPITULO 3

### REDUCCION DE NO VIA CO EN CATALIZADORES SOL-GEL DE Rh Y Pt SOPORTADOS EN ALUMINA, TITANIA Y SILICE

#### 3.1 Introducción

La reducción catalítica de NOx es una de las principales reacciones en el control de emisiones contaminantes vehiculares. Las actuales composiciones catalíticas utilizan el rodio como reductor de NOx a N<sub>2</sub>, sin embargo, cada vez el metal se vuelve más escaso y costoso, casi en una proporción de 5 y 10 veces más que el platino y el paladio, respectivamente. Otro factor en consideración en la reducción de óxidos de nitrógeno son las condiciones a las cuales operan los sistemas de combustión de alto rendimiento (motores turbo cargados), cuya característica principal es el ambiente altamente oxidante (rico en O<sub>2</sub>), además de una alta concentración de N<sub>2</sub> (aire), con lo cual disminuye la eficiencia de los sistemas catalíticos comerciales en el control de NOx (1,2). Finalmente cabe señalar que para estos catalizadores la presencia de venenos como el SOx también resulta un problema, dado el efecto de desactivación que tienen sobre los metales preciosos (Pt, Rh, Pd, etc.) (3,4).

Dentro de los retos actuales está el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos, que no dependan tanto del rodio como promotor principal de la reducción de NOx y principalmente que presenten mayor capacidad de manejo del oxígeno y una mayor resistencia a venenos presentes en combustibles (5).

En las emisiones de escape, la reducción de NOx, se lleva a cabo mediante varios agentes reductores presentes en estas, los principales son: CO, H<sub>2</sub> e hidrocarburos de bajo peso molecular, de los cuales el CO es el que mayor participación tiene como agente reductor, sobre todo debido a la gran concentración del mismo en los gases de escape, como producto de la combustión, es por ello que la mayoría de los estudios reportados en la actualidad para la reducción de NOx, se basan en el CO y el H<sub>2</sub> (6). No obstante, también se presentan algunos trabajos, donde se toma en cuenta el H<sub>2</sub>O presente en las emisiones de escape, a la cual se le atribuye la generación de hidrógeno, mediante la reacción de gas de

agua (Water Gas Shift), y que posteriormente contribuya a la formación de  $\text{NH}_3$ , el cual como se sabe, es un agente reductor adicional de los  $\text{NO}_x$  (7-9). Este efecto de la presencia del agua en las corrientes gaseosas de escape, al parecer tiene mucha influencia sobre el comportamiento y eficiencia de los agentes reductores de los  $\text{NO}_x$  (10,12).

Como se menciona al principio, los metales que son más utilizados en las catalizadores para el control de los  $\text{NO}_x$ , son el platino y el rodio, sin embargo, dadas las condiciones de operación de los motores con ingeniería de punta, su eficiencia se ha visto disminuida, lo que ha originado que las mejoras se orienten a mejorar los soportes, con el objetivo de incrementar la actividad y selectividad de estos metales en la reducción de  $\text{NO}_x$  (13,14).

En la mayoría de los estudios realizados con catalizadores comerciales ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$ ), la actividad mostrada en la reducción de  $\text{NO}_x$  vía  $\text{H}_2$ , es mayor que en la vía  $\text{CO}$  (15-17). En el análisis del efecto del soporte en la reducción de  $\text{NO}_x$ , los estudios se centran principalmente en la alúmina, titania y silica y en las combinaciones de los mismos, como óxidos binarios ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ , etc.).

Para el caso concreto de la reducción de  $\text{NO}_x$  vía  $\text{CO}$ , el  $\text{TiO}_2$  se considera como una buena alternativa como soporte del platino o rodio, dadas sus características de actividad que presenta. Al respecto, Nakamura *et al.* (18,19), reportaron que los catalizadores de platino soportados en titania o en el binario  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ , presentan una mejor actividad en la reducción de  $\text{NO}$  vía  $\text{CO}$ . Sin embargo, uno de los estudios más completos sobre el comportamiento de la titania como soporte del platino y el rodio, es el realizado por Haller y Resasco (21), donde reportaron la actividad mostrada por los catalizadores  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  y  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ , donde además analizan el efecto SMSI (strong metal support interactions), que se presenta cuando se utiliza la titania como soporte, además de las consecuencias sobre las propiedades catalíticas de estos catalizadores, como el inhibir la quimisorción de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  cuando son reducidos a alta temperatura. No obstante, la interacción del platino y el rodio con la titania no es igual, por ejemplo, en estudios realizados por microscopía electrónica relativos a la morfología de los catalizadores de titania, se ha podido observar que su interacción con el Pt y el Rh es muy diferente, principalmente en lo relativo a las

formas y distribución de las partículas metálicas<sup>(22-23)</sup>, siendo más notables estos efectos cuando se utiliza el platino en comparación que con el rodio <sup>(24,25)</sup>.

Con respecto al efecto SMSI que se presenta en los catalizadores con titania, sobre su posible supresión de la quimisorción de H<sub>2</sub> o CO, no hay aun un criterio uniforme cuando se utiliza platino o rodio, por ejemplo, en estudios de TPD realizados, se reporta que no se observó que la velocidad de quimisorción de CO y H<sub>2</sub> en el catalizador Rh/TiO<sub>2</sub> se viera afectada, aun y cuando fueron reducidos a alta temperatura <sup>(26,27)</sup>. No obstante, lo anterior en la mayoría de los estudios con titania se reporta que la cantidad absorbida por HTR sí disminuye, probablemente la discrepancia entre los resultados reportados, puede fundamentarse por efecto de método de preparación o bien por las características de los materiales empleados en la preparación de los catalizadores, lo que finalmente presente variantes en el SMSI que presenten los catalizadores con titania. Por lo que respecta a la interacción metal-soporte que se presenta en los catalizadores que no utilizan titania, esta se relaciona más con el tipo de enlace químico entre los átomos metálicos sobre la superficie con un determinado tipo de óxido metálico, para posteriormente actuar catalíticamente como un conjunto y conferir propiedades especiales a un determinado catalizador.

Por otra parte, en los trabajos donde se utiliza la SiO<sub>2</sub> como soporte, presenta más uniformidad en su actividad catalítica en la reducción de NO<sub>x</sub>, sin mostrar mucha diferencia cuando se utiliza platino o rodio, sin embargo, si muestra efecto por el tipo de agente reductor utilizado, ya que es mucho más activo cuando utiliza H<sub>2</sub> como agente reductor, tanto con platino como rodio. Al respecto, Bell *et al.* <sup>(20)</sup>, reportaron la rápida disociación del NO a 250 °C, con la presencia del H<sub>2</sub>, sobre catalizadores Rh/SiO<sub>2</sub>, pero esta actividad cambia cuando se realiza vía CO. Por su parte Pande et al. <sup>(28)</sup>, reportaron la actividad de catalizadores de SiO<sub>2</sub> con rodio y la compararon con catalizadores con diferente tipo de soporte, todos preparados por el método de impregnación, resultando más activos en la reducción de NO vía CO, los catalizadores soportados en titania y silica.

Por último, en los estudios realizados en catalizadores para en el control de NO<sub>x</sub>, cuando se utiliza la alúmina como soporte, ya sea con platino o rodio, lo más importante de analizar es su actividad mostrada cuando se le adiciona pequeñas cantidades de CeO<sub>2</sub>, dado



que en los actuales sistemas catalíticos utilizados en la reducción de gases de escape se usa como  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ . La incorporación del cerio a la alúmina se originó por la necesidad de incrementar o bien compensar la pérdida de actividad en la reducción de  $\text{NO}_x$  mostrada por los catalizadores de alúmina, en ambiente oxidante (29-30). Por lo que respecta a la actividad mostrada por la alúmina de acuerdo al tipo de metal activo utilizado y agente reductor, la mayor actividad la presenta con el rodio y con el CO como agente reductor, sin embargo, el catalizador comercial que mayor aplicación y eficiencia tiene en la actualidad es el bimetálico soportado en un óxido binario  $\text{Pt-Rh/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  (31). Cabe aclarar que la alúmina con la adición del cerio es el soporte que más se utiliza actualmente en los catalizadores de los convertidores catalíticos del tipo Tres-Vías.

Tomando en consideración el análisis realizado a la titania, silica y alúmina en su comportamiento como soportes del platino y el rodio en la reducción catalítica de  $\text{NO}_x$ , con diferentes agentes reductores y condiciones de operación, se fundamentó el objetivo de sintetizar por el método sol-gel la serie de catalizadores que resultaran de las combinaciones metal, soporte, medio y carga metálica, con la finalidad de observar el efecto por método de preparación que se obtendría sobre las propiedades catalíticas en la reducción de  $\text{NO}_x$ , en los catalizadores sol-gel.

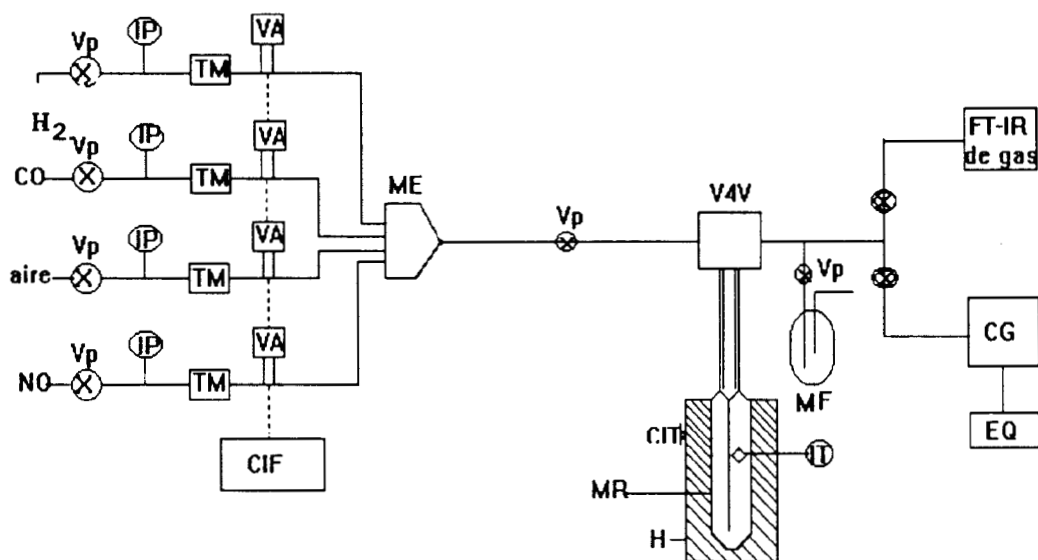
### 3.2 Desarrollo experimental

En la evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores sol-gel y referencia, se utilizó un sistema de micro reacción, que se describe en la Figura 19. El sistema de micro reacción dispone de control automatizado de alimentación de gases y de temperatura, cuyas características principales se describen en el mismo diagrama. El microrreactor es de cuarzo del tipo de cama fija. El análisis de productos se realizó por espectroscopia infrarroja (FT-IR) en un equipo analizador de gases Nicolet 8220 y por cromatografía de gases (TCD), utilizando una columna 10 ft x 1/8", empacada con Carbosphere 80/100, en un cromatógrafo HP-5890, con estación química (EQ).

Las condiciones de evaluación de actividad catalítica de los catalizadores sol-gel y de referencia en el sistema experimental fueron las siguientes:

|                         |                                      |
|-------------------------|--------------------------------------|
| Presión de operación    | Atmosférica                          |
| Carga de catalizador    | 50 mg                                |
| Flujo total             | 30 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> |
| Temperatura de reacción | 200 °C                               |

Fig. 18 Diagrama del sistema experimental para la evaluación de actividad catalítica de los catalizadores Sol-Gel y referencia en la reducción de NO vía CO.



CIT=Controlador . Indicador de Temperatura  
 CIF=Controlador Indicador de Flujo  
 V4V= Válvula de cuatro Vías  
 VP=Válvula de Paso  
 IT =Indicador de Temperatura  
 CG=Cromatógrafo de gases  
 TM=Trampa

VA = Válvula Automática  
 H=Horno Eléctrico  
 ME=Mezclador  
 MF=Medidor de Flujo  
 MR=Micro reactor  
 IP =Indicador de Presión  
 EQ=Estación Química

Tabla 11 Composición de corrientes de reacción para la reducción de NO vía CO.

| Reactivos | Composición de alimentación |
|-----------|-----------------------------|
| CO / NO   | 0.5% CO, 0.5% NO            |
|           | 1.0% CO, 0.5% NO            |
|           | 1,5% CO, 0.5% NO            |

Las bandas características IR y los tiempos de retención por cromatografía de gases, para la identificación de los reactivos y productos presentes en la reacción de reducción de NO vía CO, son los que se describen en la Tabla 12 y en las Figuras 19 y 20. Para los cálculos de grado de conversión a productos de reacción a partir de datos de cromatografía, se efectuó la calibración del detector (32).

$$A_i = K_i \cdot N_i \quad (35)$$

Donde:  $A_i$  = Área del pico cromatográfico del componente  $i$

$K_i$  = Constante cromatográfica del componente  $i$

$N_i$  = Número de moles del componente  $i$

**Tabla 12 Patrón de análisis de corrientes de reacción.**

| Compuesto        | Técnica analítica | Bandas                | T. Retención |
|------------------|-------------------|-----------------------|--------------|
| O <sub>2</sub>   | CG                |                       | 4 min        |
| N <sub>2</sub>   | CG                |                       | 5 min        |
| NO               | FT-IR             | 1904 cm <sup>-1</sup> |              |
| N <sub>2</sub> O | FT-IR             | 2235 cm <sup>-1</sup> |              |
| NO <sub>2</sub>  | FT-IR             | 1615 cm <sup>-1</sup> |              |
| CO               | FT-IR / CG        | 2175 cm <sup>-1</sup> | 7 min        |
| CO <sub>2</sub>  | FT-IR / CG        | 2361 cm <sup>-1</sup> | 13 min       |

**FT-IR = Nicolet 8220    CG = HP-5890-(EQ)**

Todos los catalizadores fueron reducidos a 450 °C en H<sub>2</sub> (UHP-99%), durante 4 h. La conversión se determinó en la región estable de reacción, mediante la expresión siguiente:

$$\text{NO conv.} = \frac{[\text{NO}]_A - [\text{NO}]_S}{[\text{NO}]_A} \times 100 \quad (36)$$

Donde:

$A$  = alimentado       $S$  = salida del reactor

Fig. 19 Espectro FT-IR de productos de la reducción de NO vía CO.

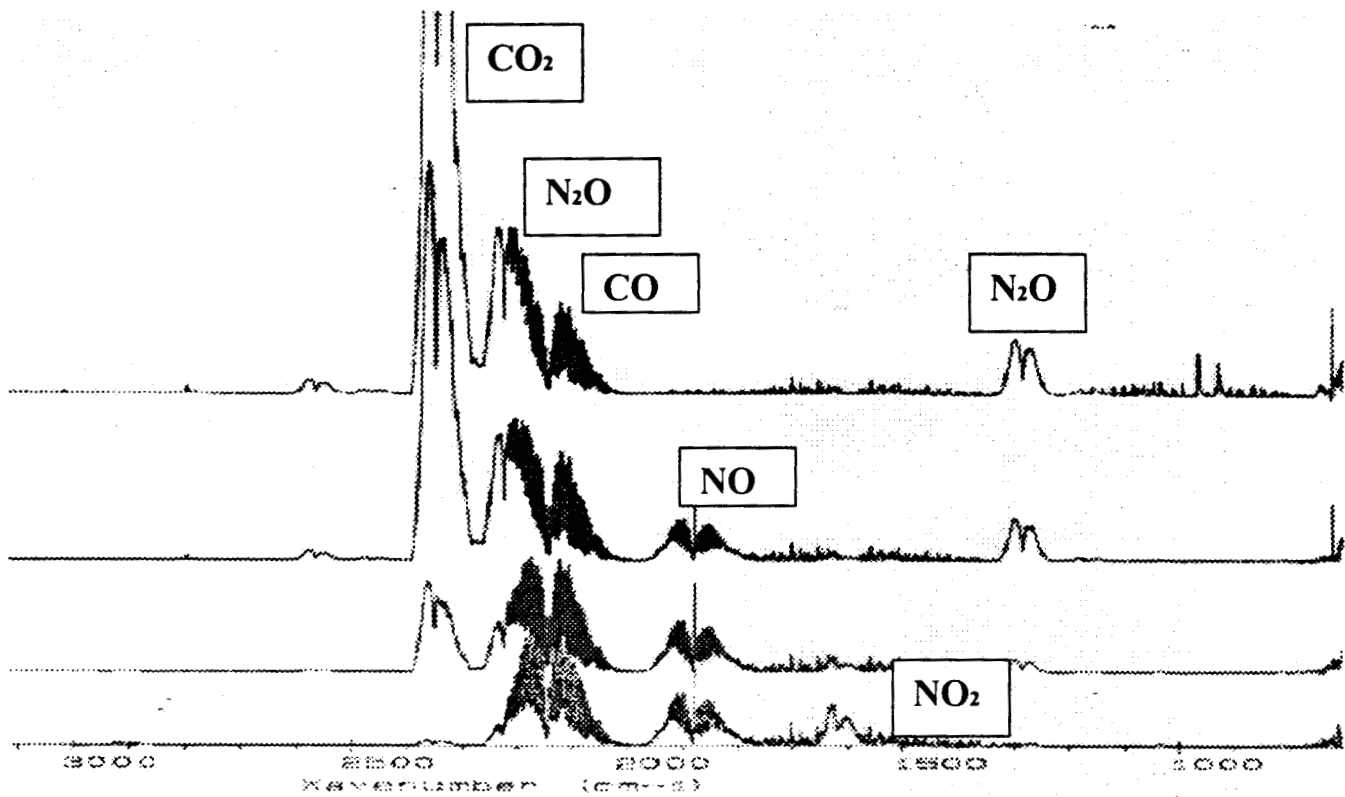
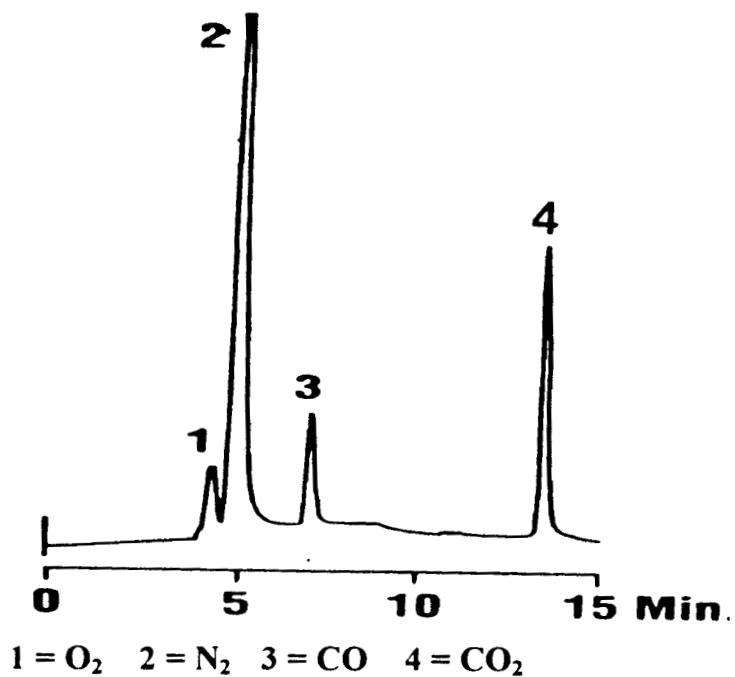


Fig. 20 Cromatograma de los productos de la reacción de reducción de NO vía CO.



### 3.3 Efecto de la relación CO/NO sobre la actividad.

La relación CO/NO tiene un efecto importante sobre la reacción de reducción de NO vía CO, principalmente cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de oxígeno, esto en virtud de que como se sabe el CO como agente reductor sufre una bipartición entre su oxidación con el oxígeno y su efecto reductor con el NO (33-35). En el caso cuando la reducción se realiza sin la presencia del oxígeno y únicamente el CO actúa como agente reductor del NO, también existe una dependencia de la concentración de ambos con respecto a la actividad y selectividad, en la reducción de NO a N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O (36,37). De acuerdo a lo reportado, cuando se disminuye la concentración de CO (relación CO/NO 1:1) en la reacción, la conversión decrece, sin embargo, cuando la concentración del CO aumenta (relación CO/NO 3:1), la conversión aumenta (36,37). Por lo que respecta al efecto de la temperatura y el cambio de la relación CO/NO, en el intervalo de 200 a 250 °C, los cambios en la selectividad a la formación de N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O, con respecto a la concentración de NO, son notables, por ejemplo, baja concentración de NO y a 250 °C, aumenta la selectividad a N<sub>2</sub> (36,37). De igual manera, el efecto de la relación CO/NO en la reducción de NO es diferente para determinados catalizadores, tanto en relación con el metal empleado (Pt, Rh, Pd, etc.), como por el tipo de soporte (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, etc.), por ejemplo, los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> y Pt/SiO<sub>2</sub>, en el intervalo de 190 °C a 250 °C, y aún con una relación 3:1, no presentan incremento notable de actividad, sin embargo, con los catalizadores de platino soportados en óxidos binarios TiO<sub>2</sub>- SiO<sub>2</sub>, muestran actividad desde 200 °C, incluso con una relación de CO/NO 1:1 (38).

Tomando en cuenta el efecto que tiene la relación CO/NO sobre la actividad de la mayoría de los catalizadores en la reducción de NO vía CO, y que ésta también depende del tipo de metal y de soporte, en este estudio se analiza el efecto por relación CO/NO sobre la actividad, que presentan los catalizadores sol-gel, para lo cual se evaluaron utilizando tres relaciones CO/NO (1:1, 2:1 y 3:1), que en teoría representan el límites inferior y superior de la concentración de CO, que usualmente puede presentarse en una emisión de escape.

### 3.3.1 Resultados

El efecto de la relación CO/NO sobre la actividad de los catalizadores sol-gel en la reducción NO vía CO, en general la actividad es mayor cuando se mantiene la relación 3:1 de CO/NO, sin embargo, en el intervalo de relación 3:1 a 2:1, no se presenta un cambio considerable en la actividad, lo que representa que aún disminuyendo la concentración de CO, la actividad no decrece considerablemente. No obstante, a menor concentración de CO (relación 1:1), sí se observa una clara disminución de la actividad de los catalizadores sol-gel, pero más notable en los de referencia (Fig.21,22), ya que en éstos últimos, la actividad mostrada fue casi nula (Fig. 21,22).

Por lo que respecta al efecto por tipo de metal, los de rodio son los más activos, en comparación con los de platino en el intervalo de relación CO/NO 2:1 a 3:1. Si se toma en cuenta que la evaluación de la actividad se llevó a cabo a 200 °C, y que de acuerdo a literatura (36,38), los catalizadores de platino presentan actividad a mayor temperatura (>250 °C), aún a una relación 3:1, quizá a esto se deba esta menor actividad mostrada por los catalizadores sol-gel de platino. Lo anterior representa que los catalizadores sol-gel de rodio muestran mejor actividad a menor concentración de CO y a menor temperatura, principalmente los preparados en medio básico.

Otro aspecto importante de señalar en esta evaluación, es la actividad mostrada por los catalizadores sol-gel con respecto al soporte utilizado (titania, silica y alúmina), en el sentido de que no es mucha la diferencia de actividad mostrada entre los tres soportes (Fig. 21,22), lo que implica que en determinado momento se tuviera la opción de utilizar cualquiera de ellos en combinación con el rodio y no sólo depender de la alúmina, que es la que utiliza como soporte en la mayoría de los catalizadores comerciales.

Fig. 21 Efecto de la relación CO/NO en la reducción de NO vía CO en catalizadores Sol-Gel y referencia de platino (1% peso), a 200 °C.

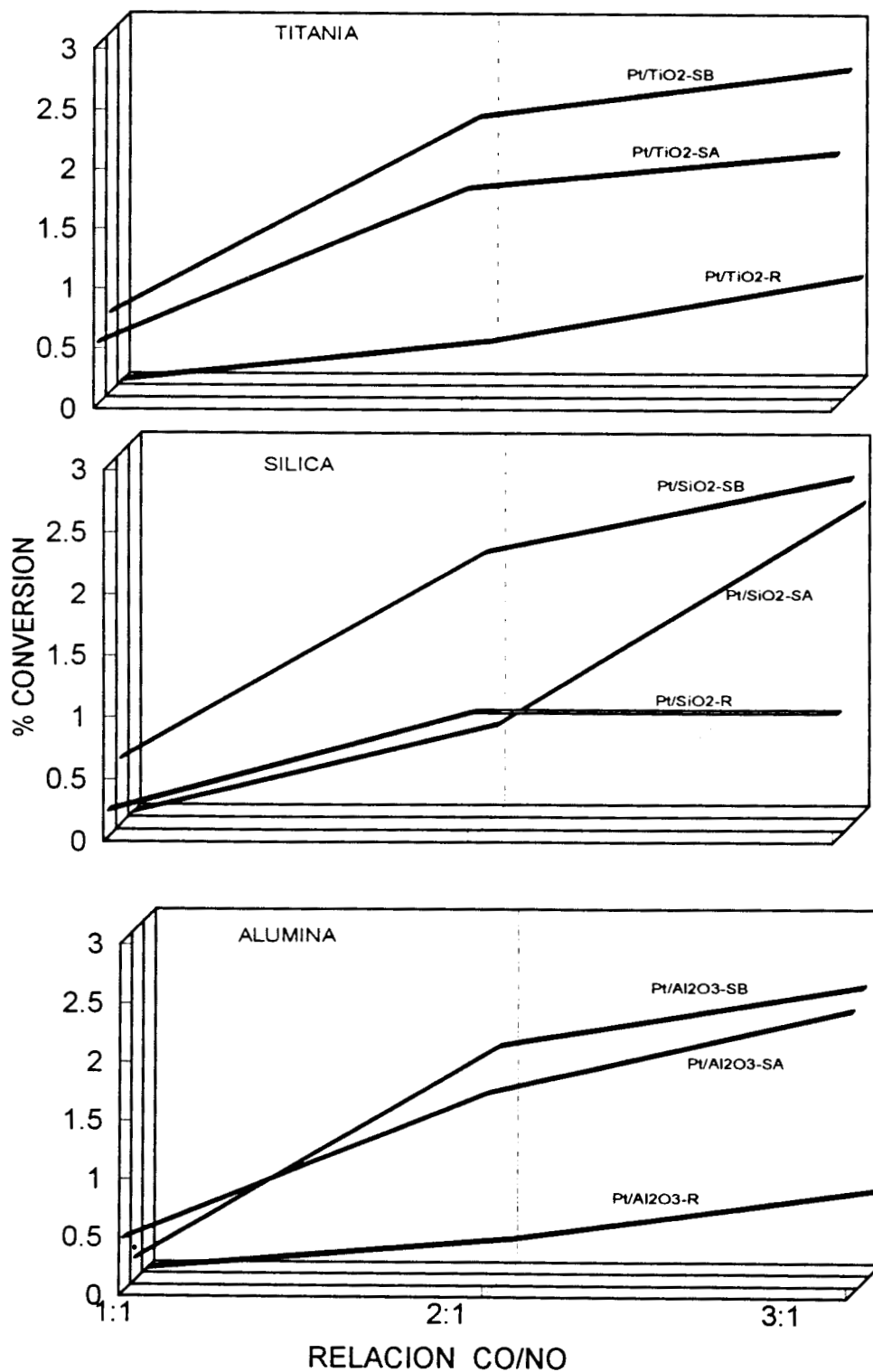
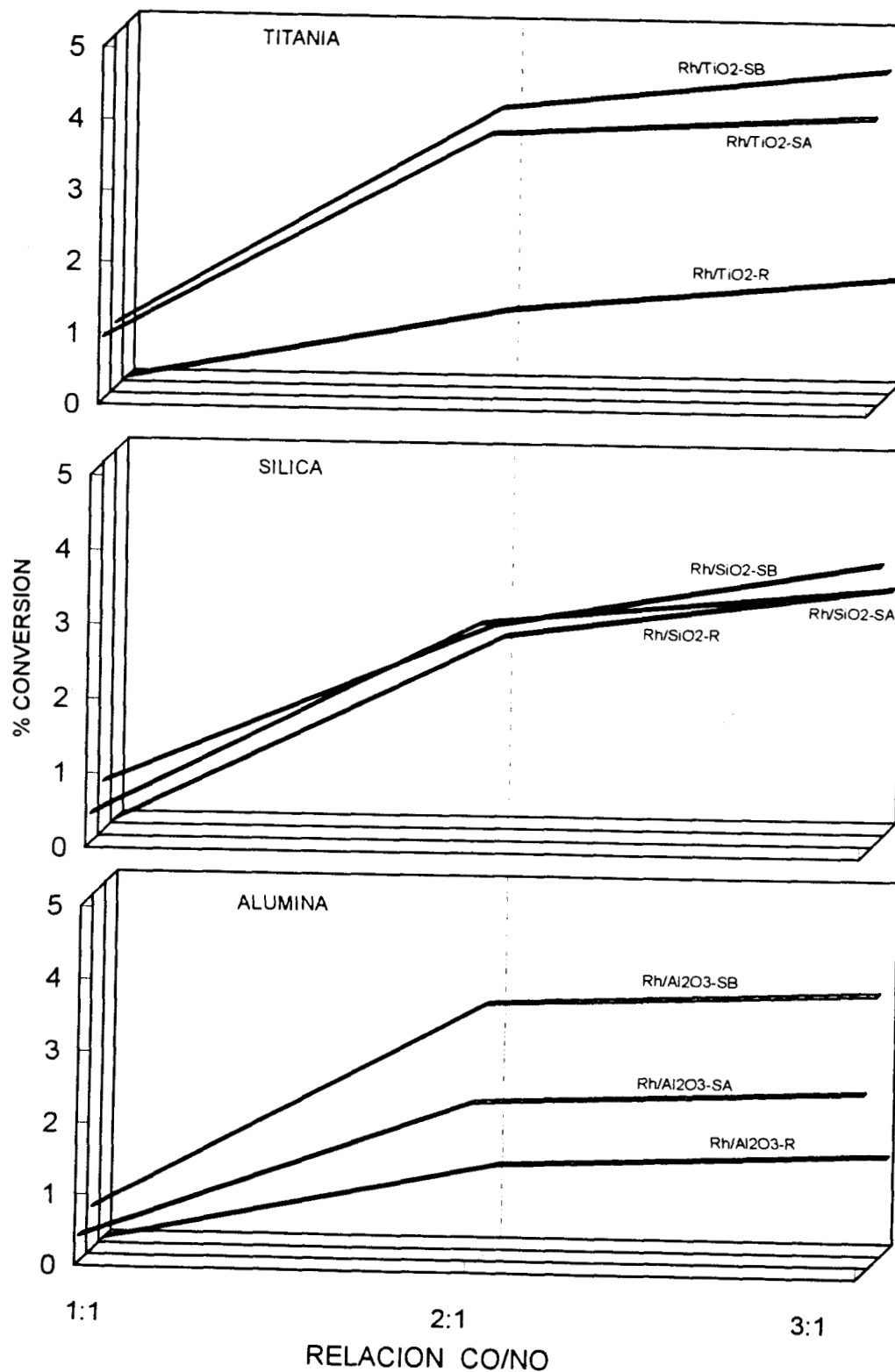


Fig. 22 Efecto de la relación CO/NO en la reacción de NO vía CO en catalizadores Sol-Gel y referencia de rodio (1% peso), a 200 °C.





### 3.4 Efecto del contenido metálico sobre la actividad.

Como se menciona al inicio de este trabajo, dentro de los retos en el desarrollo de nuevos catalizadores para el control de óxidos de nitrógeno, se encuentran el tipo y contenido metálico de metales preciosos (Platinum Group Metals "PGM") que se utilice en la preparación de los mismos. Las razones de la búsqueda de alternativas con respecto al tipo y concentración de metales preciosos son varias, pero entre las principales es la escasez y control de los mismos, lo que los hace cada vez más costosos. Otro aspecto que se considera en la alternativa de sustitución o proporción de metales activos, es lo sensible que son a la desactivación la mayoría de los metales preciosos, ocasionada ésta por varios conceptos, entre los principales se encuentra los venenos (plomo, azufre, etc.), seguido por la temperatura (sinterización) <sup>(39-41)</sup>. Por ejemplo, la relación y concentración de metales preciosos que se utiliza en los convertidores catalíticos del tipo Tres-Vías es la 5 / 0 / 1, consistente en platino, paladio y rodio, respectivamente <sup>(42)</sup>. Para el caso concreto del control de los NOx en convertidor catalítico, de la tripleta metálica anterior, en el metal que más variaciones en concentración se han realizado es el rodio, seguido por el platino. En el caso del paladio se ha utilizado como alternativa de uno u otro en el papel de reductor de los NOx <sup>(43)</sup>. Dentro de los estudios realizados en la variación de carga del rodio, una consiste en incrementar su concentración con la finalidad de observar en que proporción influye un aumento de rodio directamente en la reducción de NOx, las evaluaciones se han llevado a cabo tomando en cuenta además, diferentes condiciones de reacción, como son; ambiente rico en oxígeno o altas temperaturas. Se sabe que el contenido metálico e los catalizadores para la reducción de NOx vía CO, es importante, ya que en esta reacción la dispersión y las características de los sitios activos desempeñan un papel muy importante y precisamente el contenido metálico influye en estos dos aspectos. De igual manera el tipo de soporte en combinación con un tipo de precursor metálico, tienen su efecto sobre la dispersión y tipo de sitio metálico, lo cual está relacionado a las características texturales de cada soporte <sup>(17)</sup>. Finalmente, también dependiendo del método de preparación conjuntamente con la activación del catalizador, se tiene un efecto especial con respecto a un determinado contenido de metal activo, dado que dependiendo de tipo de impregnación

utilizado y la posterior activación del catalizador, dependerá el obtener una dispersión metálica determinada <sup>(44)</sup>.

Por lo que en este estudio, aún resulta más interesante el analizar el efecto del contenido metálico en los catalizadores sol-gel, ya que en especial en este método la proporción de metal activo tiene una gran influencia sobre las propiedades catalíticas finales de los mismos, sobre todo sobre su actividad. El efecto especial que tiene el contenido metálico en los catalizadores sol-gel, se fundamenta en que en este método una proporción del metal se encuentra en red formando parte del soporte, y la parte restante en superficie, lo que en teoría hace suponer que se deba de utilizar una mayor cantidad de metal, tratando de complementar del que queda en red y que se supone no participa en la reacción catalítica <sup>(45-47)</sup>. No obstante, también es cierto que esta manera de especial interacción del metal y soporte en el método sol-gel, pueda conferir propiedades especiales a los catalizadores obtenidos, sobre todo para determinadas reacciones, bajo también determinadas condiciones de operación <sup>(48,49)</sup>.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, los catalizadores sol-gel evaluados en este trabajo, fueron preparados a diferente concentración metálica (0.5, 1.0 y 2.0 % peso), con la finalidad de observar los efectos sobre su actividad en la reacción de reducción de NO.

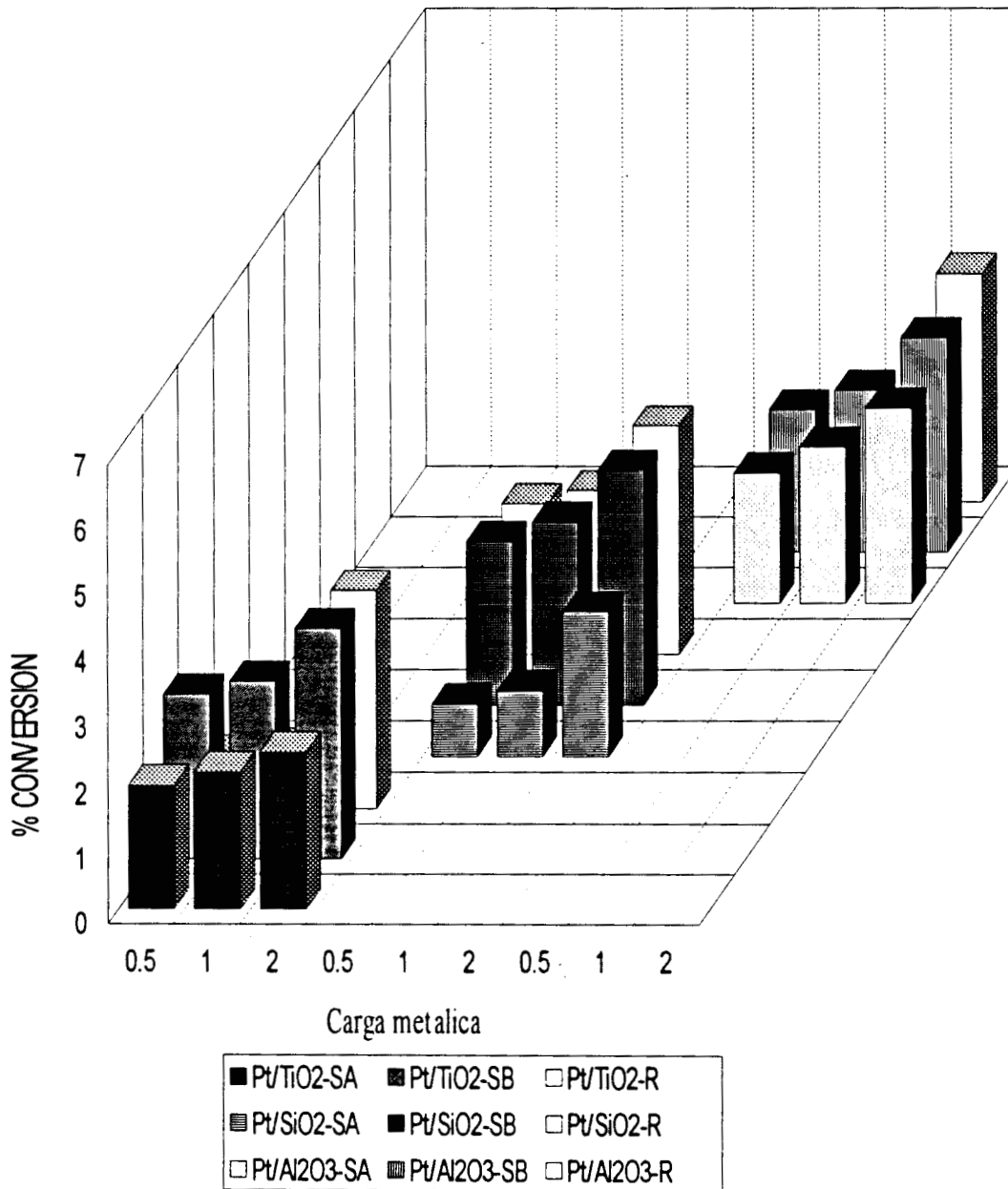
### **3.4.1 Resultados**

Del análisis de resultados del contenido metálico sobre la actividad en los catalizadores sol-gel, surgen buenas expectativas para su aplicación a futuro en sistemas de control de NOx. Como se mencionó anteriormente, en los primeros trabajos donde se utilizaba el método sol-gel en la preparación de catalizadores, se argumentaba que era necesario utilizar una mayor carga de metal activo, dadas las características de la síntesis, donde se argumentaba que parte del metal quedaba encapsulado en el soporte, lo que hacía necesario una mayor carga metálica. Considerando los argumentos anteriores, se prepararon catalizadores sol-gel a 0.5%, 1.0% y 2.0% en peso de platino y rodio, para analizar su efecto sobre su actividad catalítica.

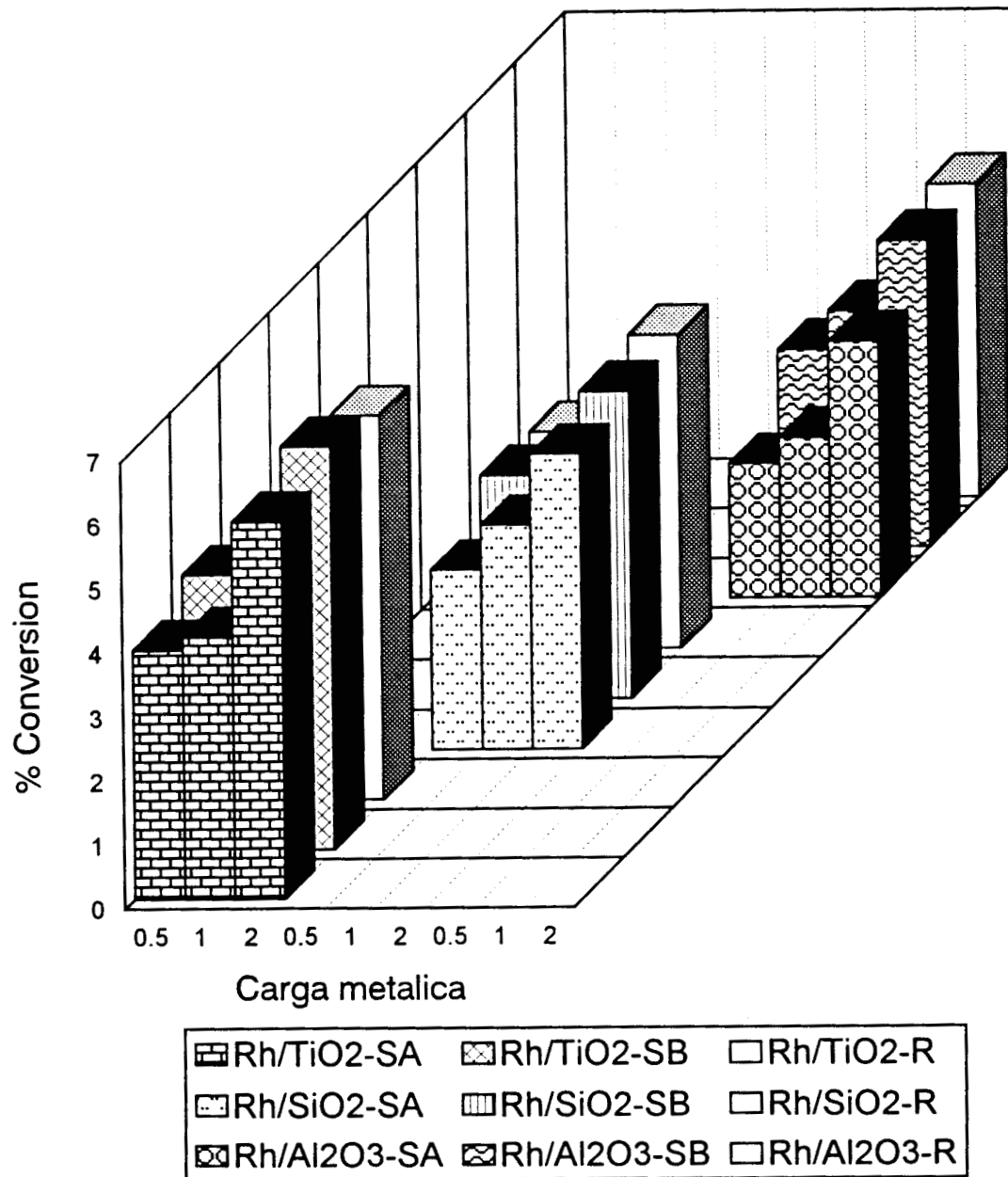
De acuerdo a los resultados obtenidos, el efecto de carga metálica sobre la actividad fue diferente en los catalizadores sol-gel con respecto a al tipo de metal activo, soporte y medio de reacción (pH). Lo más notable en los resultados obtenidos, fue la actividad mostrada por los catalizadores sol-gel, en el intervalo de concentración de 0.5% y 1.0% en peso, ya que fue muy similar en todos ellos, lo que indica que probablemente no siempre se requiera de una mayor cantidad de metal activo en este método de preparación, claro que puede depender del tipo de reacción para la cual se utilice, en el caso de la reducción de NO vía CO, la diferencia de actividad entre los catalizadores de 0.5% y 1.0%, no fue notable (Fig.23a y b). Nuevamente los catalizadores sol-gel de rodio y en especial los de medio básico mostraron la mayor actividad, aún a baja concentración metálica. El incremento de actividad que se observa en los catalizadores sol-gel de 2.0%, es mínimo, lo que también indica que a medida que se incremente la carga metálica, una gran parte queda encapsulada y se pierde como fase activa. En cambio, en los catalizadores de referencia sí es notable el incremento de actividad, de 1.0 % a 2.0% en peso de carga metálica, no así en los de 0.5%, donde la actividad a esta concentración es similar a los de 1% en peso.

Por lo que corresponde al efecto de la concentración metálica en combinación con el de medio de reacción (pH) y soporte, los catalizadores básicos de rodio en titania, fueron los que mejor actividad presentaron, donde la actividad más interesante fue la mostrada en el intervalo de 0.5% a 1.0% (Fig.23b).

Fig. 23a Efecto de la carga metálica en la reducción de NO vía CO en catalizadores Sol-Gel y referencia de platino.



**Fig. 23b Efecto de la carga metálica en la reducción de NO vía CO en catalizadores Sol-Gel y referencia de rodio**



### 3.5 Efecto de temperatura sobre la actividad.

El efecto de la temperatura sobre la actividad de determinado catalizador siempre es interesante de analizar, dado que éste regularmente esta ligado a diferentes factores como son: tipo de soporte, metal activo y activación. La temperatura de encendido o de arranque de un catalizador, es un dato muy útil en el comportamiento de un catalizador, dado que ésta nos indica la temperatura a la cual el catalizador rebasa la barrera del 50 % de conversión. Por ejemplo, en los convertidores catalíticos la temperatura de arranque o de encendido, es un factor importante <sup>(50,51)</sup>, ya que a menor temperatura de encendido, mayor será el intervalo de eficiencia de reducción de contaminantes en frío, para el caso concreto de los NO<sub>x</sub>, la ventana de conversión de la mayoría de los catalizadores, es aún más reducida y en un intervalo de temperatura mayor en comparación con los HC y el CO, por lo que se ha tratado de encontrar un catalizador más activo a menor temperatura, con una temperatura de arranque también a la menor temperatura posible, con el objeto de mantener el control de los NO<sub>x</sub> en un mayor intervalo de temperatura:

En los estudios realizados en NO<sub>x</sub> vía H<sub>2</sub>, se ha comprobado que la temperatura de arranque se alcanza a menor temperatura (150 °C) <sup>(14)</sup>, que cuando se realiza vía CO (arriba de 300 °C) <sup>(52,53)</sup>, en ambos casos con la presencia de oxígeno en la reacción la temperatura de arranque se incrementa, en mayor proporción con el CO como agente reductor. Con respecto a la temperatura de arranque en relación a la actividad de los metales preciosos, el más activo a menor temperatura es el rodio con la mayoría de los soportes.

Con el fin de analizar el efecto de método de preparación con respecto a la temperatura de arranque, a los catalizadores sol-gel se les midió su actividad catalítica en la reducción de NO vía CO, en un intervalo de temperatura de 200 a 350 °C, para definir de igual manera el efecto por tipo de metal y soporte, la actividad de los catalizadores sol-gel con respecto a la temperatura.

### 3.5.1 Resultados

En general el efecto más notable de los catalizadores sol-gel sobre su actividad en la reducción de NO vía CO, con respecto a la temperatura, fue que presentan un arranque de reacción, a menor temperatura que los de referencia (Fig. 24,25). Sin embargo, los mismos catalizadores sol-gel, también muestran diferencia por efecto de metal, soporte y medio de reacción (pH), por ejemplo, los de rodio arrancan a una temperatura promedio de 250 °C, y sobre todo los básicos, como es el caso de los catalizadores Rh/TiO<sub>2</sub>-SB y Rh/SiO<sub>2</sub>-SB, donde ambos arrancan aproximadamente a 235 °C (Fig. 25). Por el contrario, los catalizadores sol-gel de platino, muestran una temperatura de encendido diferente, en el caso de los catalizadores ácidos en sílica y alúmina, su temperatura de encendido es alrededor de 300 °C y 340 °C, respectivamente. Un detalle importante de señalar, es el la actividad con respecto a la temperatura mostrada por los catalizadores de referencia con rodio, fue muy parecida a la mostrada por los sol-gel, sobre todo alrededor de 350 °C, lo anterior con los tres soportes utilizados (Fig:25). Al contrario de lo mostrado por los catalizadores de referencia con platino, donde si existe diferencia con los sol-gel, principalmente con el de titania, también alrededor de los 350 °C (Fig.24).

Dada la actividad mostrada por los catalizadores sol-gel con cada uno de los soportes utilizados; titania, sílica y alúmina, con respecto a la temperatura, se vuelve a presentar la alternativa de utilizar cualquiera de ellos en la reducción de NO vía CO, sobre todo los preparados en medio básico, siendo la mejor alternativa los de rodio básicos en titania (Fig. 25).

Fig. 24 Efecto de la temperatura en la reducción de NO vía CO en catalizadores Sol-Gel y referencia de platino (1% peso).

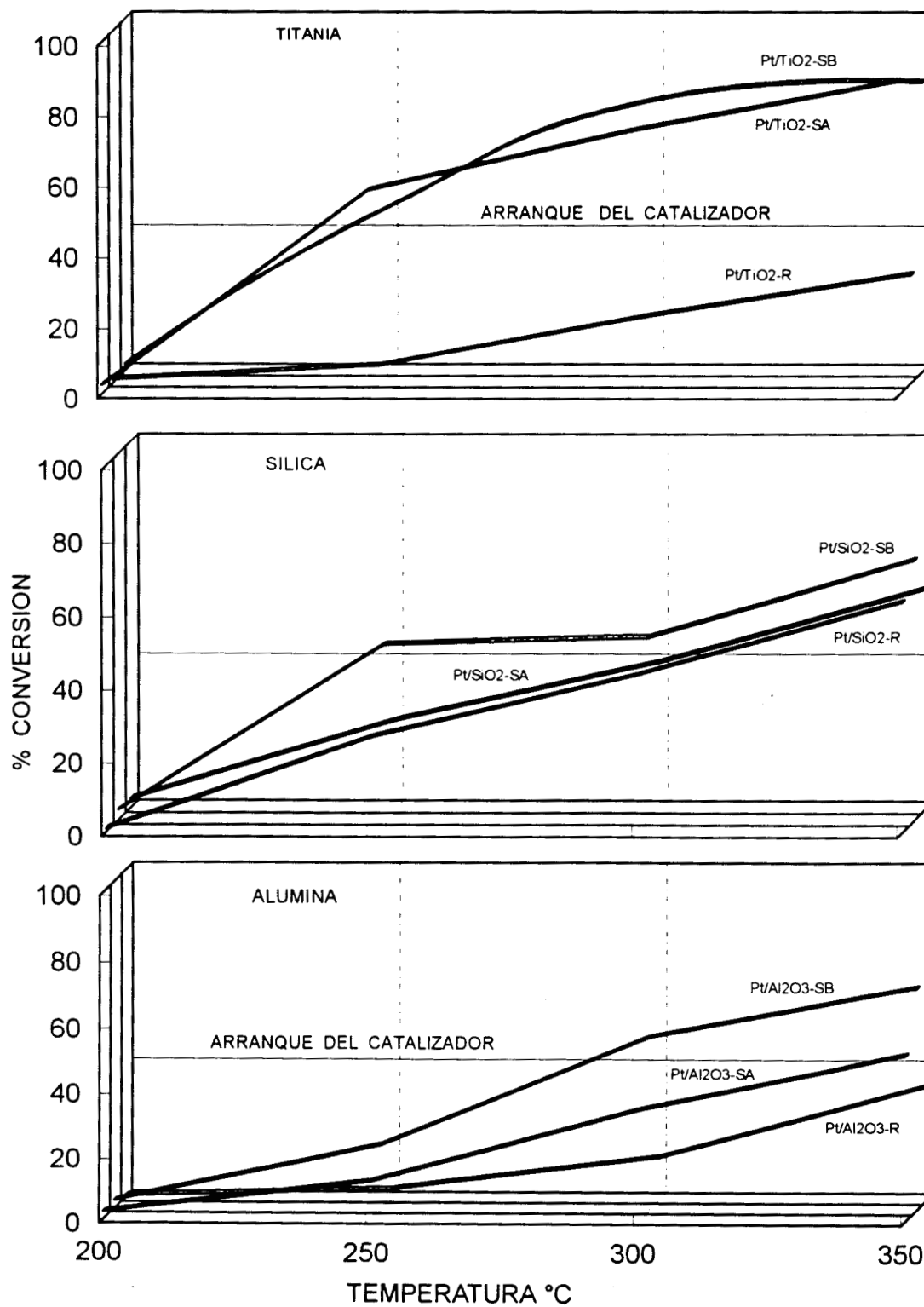
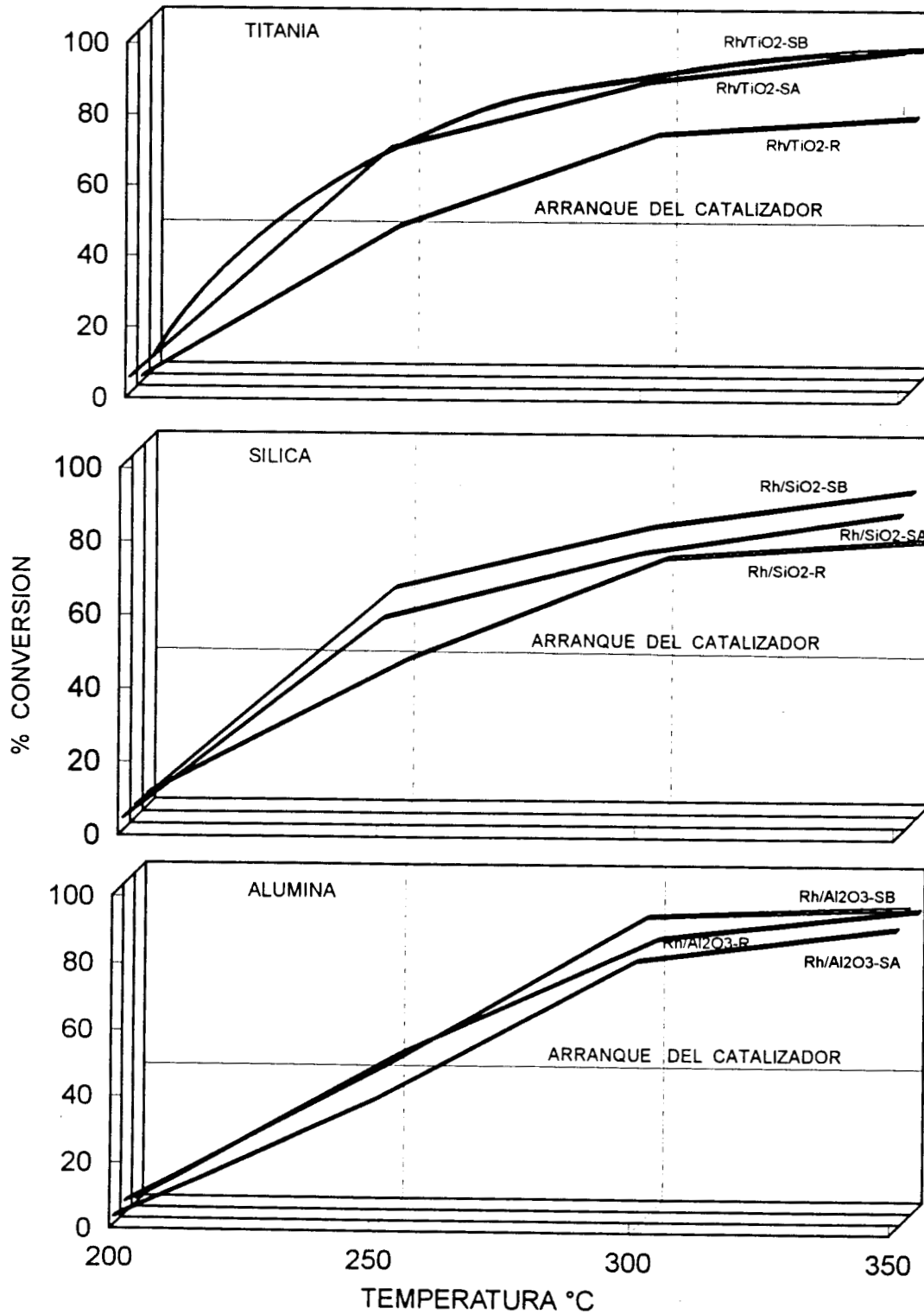




Fig. 25 Efecto de la temperatura en la reducción de NO vía CO en catalizadores Sol-Gel y referencia de rodio (1% peso).



### 3.4 Bibliografía

- 1.- Iwamoto M., *Catal. Today*, **29**, 29 (1996).
- 2.- Farrauto R.J. and Banister R.R., “*Automotive Catalytic Converters: Present and Future Technical Challenges*”, Engelhard Co. And Union Carbide, West Virginia Uni. (1996).
- 3.- Taylor K.C., *Catalysis*, **6**, 119 (1984).
- 4.- Beck P., Bennett P. and Goodfellow P., “*The effect of Three-Way catalyst formulation on sulphur tolerance on emissions from gasoline fuelled vehicles*”, SAE Paper No. **940310**, (1994).
- 5.- Nakajima F. and Hamada I., *Catal. Today*, **29**, 109 (1996).
- 6.- Kummer J.T., *J. Phys. Chem.*, **90**, 4747 (1986).
- 7.- Kim G., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.*, **21**, 267 (1982).
- 8.- Löf P., Kasemo B., Björnkvist L., Anderson S. and Frestad A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **71**, 181 (1991).
- 9.- Whittington B.J., Jiang C.J. and Trimm D.L., *Catal. Today*, **26**, 47 (1995).
- 10.- Diwell A.F., Rajaram R.R., Shaw H.A. and Truex T., *Stud. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 2185 (1995).
- 11.- Harrison B., Diwell A.F. and Hallet C., *Platinum Metals Rev.*, **32**, 73 (1988).
- 12.- Schlatter J.C. and Mitchell P.J., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 288 (1980).
- 13.- Tauster S. J., *Accounts of Chem. Research*, **20** (11), 369 (1987).
- 14.- Pande N. And Bell A.J., *J. Catal.* **94**, 422 (1985).
- 15.- Taylor K.C. and Schalatter J.C., *J. Catal.*, **63**, 53 (1980).
- 16.- Savatsky B.J. and Bell A.T., *Amer. Chem. Soc.*, **5** 106 (1982).
- 17.- Hecker W.C. and Bell A.T., *J. Catal.*, **92**, 247 (1985).
- 18.- Nakamura R., Nakai S., Sugiyama K. and Echigoya E., *Bull. Chem. Lett.*, **275** (1981).

- 19.- Nakamura R., Nakai S. and Echigoya E., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 1950 (1981).
- 20.- Hecker W.C. and Bell A.T., *J. Catal.*, **84**, 200 (1984).
- 21.- Haller G. L. and Resasco D.E., *Adv. Catal.*, **36**, 173 (1989).
- 22.- Baker R.T., Prestidge E.B. and Garten R.L., *J. Catal.* **56**, 390 (1979).
- 23.- Baker R.T., Prestidge E.B. and Garten R.L., *J. Catal.*, **59**, 293 (1979).
- 24.- Sing A.K., Pande N.K. and Bell A.T., *J. Catal.*, **94**, 422 (1985).
- 25.- Meriaudeau P., Creaner A.C. and Baird T., *Appl. Catal.*, **9**, 85 (1984).
- 26.- Ko C.S. and Gorte R.J., *Surf. Sci.*, **155**, 296 (1985).
- 27.- Belton D.N., Sun Y.-M. and White J.M., *J. Phys. Chem.*, **88**, 5172 (1984).
- 28.- Pande N.K. and Bell A.T., *J. Catal.*, **98**, 7 (1986).
- 29.- Murrell L.L., Tauster S.J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **71**, 547 (1991).
- 30.- Bernal S.J., Calvino J., Caugui M.A., Cifredo G.A., Jobacho A., and Rodriguez S.J., *Appl. Catal. A: General*, **99**, 1 (1993).
- 31.- Marecot P., Fakche L., Pitault L., Geron c., Mabilon G., Priyent M., and Barbier J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **5**, 43 (1994).
- 32.- Aguilar R.G., "*Fundamentos de Catálisis Heterógena*", Series Cientificas IMP (1988).
- 33.- Oh S.H., Fisher G.B., Carpenter J.F. and Goodman D.W., *J. Catal.*, **100**, 360 (1986).
- 34.- Oh S.H. and Eickel C.C., *J. Catal.*, **112**, 543 (1988).
- 35.- Hecker W. C. and Breneman R.B., "*Studies in Surface Science and Catalysis*", Vol. **35**, p.257, Elsevier, Amsterdam (1987).
- 36.- Hecker W.C. and Bell A. T., *J. Catal.* **84**, 200 (1983).
- 37.- Krause K.R. and Schmidt L.D., *J. Catal.*, **140**, 424 (1993).
- 38.- Lange M., Mergler Y. and Nieuwenhuys B., *Catal. Lett.*, **35**, 38 (1995).
- 39.- Thoss J.E., Riech J.S. and Bennett C.J., SAE Paper No.970737 (1997).
- 40.- Bjardal S.D., Goodfellow C.L., Beckwith P. and Bennett P., SAE Paper No. 961902 (1996).

- 41.- Bartley G.J., Shady P.J., D'Aniello M.J., Chandler G.R., Brisley R.J., and Wedster D.E., SAE Paper No. **930076** (1993).
- 42.- Punke A., Dahle J., Tauster S.J., Rabinowitz H.N. and Yamade T., SAE Paper No. **959255** (1995).
- 43.- Hecker W.C. and Breneman R.B., "*Catalysis and Automotive Pollution Control*", Elsevier, Amsterdam (1987).
- 44.- Anderson J.R., "*Structure Metallic Catalysts*", A.P., New York, (1975).
- 45.- López T., Morán M., Navarrete J., Herrera L. and Gómez R., *J. Non-Crystalline Solids*, **147 & 148**, 753 (1992).
- 46.- López T., López-Gaona A. and Gómez R., *Langmuir*, **6**, 1343 (1990).
- 47.- González R.D., López T. and Gómez R., *Catal. Today*, **35**, 293 (1997).
- 48.- López T., Bosch P., Morán M. and Gómez R., *React. Kinet. Catal. Lett.* **52**, 65 (1994).
- 49.- Ward D.A. and Ko E.I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **V34**, N2, 421 (1995).
- 50.- Araya P., Ferrada C. and Cortés J., *Catal. Lett.*, **35**, 175 (1995).
- 51.- Luoma M., Sohlo J., SAE Paper No. **971026** (1997).
- 52.- Pande N.K. and Bell A.T., *J. Catal.*, **98**, 7 (1986).
- 53.- McCabe R.W. and Wong C., *J. Catal.*, **121**, 422 (1990).

## CAPITULO 4

### EFFECTO DEL OXIGENO EN LA REDUCCION DE OXIDOS DE NITROGENO

#### 4.1 Introducción

En la actualidad, en las investigaciones realizadas para el control de óxidos de nitrógeno tanto en fuentes fijas como móviles, mediante cualquiera de los tres principales métodos; reducción selectiva no catalítica [SNCR(selective non catalytic reduction)], reducción catalítica selectiva [SCR(selective catalytic reduction)], y reducción catalítica no selectiva [NSCR(non selective catalytic reduction)], la presencia y proporción de oxígeno presente en la reacción representa un factor fundamental sobre la eficiencia de cada uno de los métodos anteriores (1).

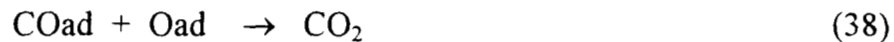
En los catalizadores ambientales, las condiciones a las cuales trabajan son muy distintas con respecto a los demás procesos catalíticos, esto en base en las variadas condiciones de operación, como: un amplio intervalo de temperatura y espacio velocidad, entre otros. También hay que tomar en cuenta drásticas condiciones como son, variación de concentración de reactantes durante la reacción catalítica y presencia de venenos. Tomando en cuenta que sus objetivos son tener una gran actividad, selectividad y durabilidad, resultan todo un reto el desarrollo de nuevos catalizadores para su aplicación en este campo específico (2).

En la actualidad, en la mayoría de los estudios realizados sobre la reducción de NO<sub>x</sub> en ambiente netamente oxidante, se analiza el papel que desempeña el oxígeno en esta reacción (3,4). Principalmente cuando el agente reductor es el CO, dada la competitividad de reacción que se origina con la presencia del oxígeno, esto es, que el CO actúe como agente reductor de los NO<sub>x</sub> ó bien se oxide. Sin embargo, de igual manera en la reducción de NO<sub>x</sub> utilizando hidrocarburos como agentes reductores (SCR-HC), la presencia y proporción de oxígeno resulta también trascendente en la eficiencia de la reacción (5-10). En general no importa cual agente ó agentes reductores se seleccione (CO,

H<sub>2</sub> , HC , etc.) o que tipo de catalizador se utilice, la presencia del oxígeno presenta siempre algún efecto sobre la reacción, por lo que resulta interesante el análisis individual de este efecto, con cada uno de los métodos y agentes reductores utilizados en esta reacción.

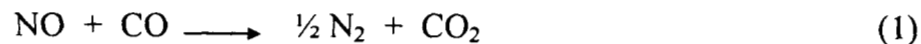
### PRESENCIA DEL O<sub>2</sub> EN LA REDUCCION NO SELECTIVA DEL NO VIA CO.

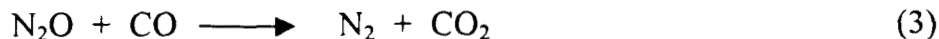
En la reducción de NO<sub>x</sub> vía CO, resulta necesario primeramente hablar de la reacción de oxidación de CO, dado el efecto que sobre esta reacción presenta. De acuerdo a recientes estudios realizados, la oxidación catalítica del CO sobre metales nobles ocurre a través del sistema de monocapas entre los átomos oxígeno y moléculas de CO adsorbidas, las cuales se encuentra móviles sobre la superficie <sup>(11,13)</sup>.



Las formas de adsorción del oxígeno pueden ser; molecular, disociativa y en forma de óxido, estas formas dependerán de las condiciones de temperatura y presión <sup>(12,13)</sup>. Cuando en la reducción de NO<sub>x</sub> están presentes el O<sub>2</sub> y el CO, la relación a la cual se encuentren todos ellos, es un factor muy importante; por ejemplo a una relación estequiométrica CO - O<sub>2</sub> (1 : 0.5), CO - NO (1 : 1), la conversión de los "oxidantes" (O<sub>2</sub>), es similar a la de los "reductores" (CO), no así cuando la relación CO/NO no es estequiométrica, en este caso aparecen especies intermedias como el N<sub>2</sub>O<sub>(14)</sub>.

Como ya se mencionó anteriormente en la reacción global de la reducción de NO vía CO reportada por Cho *et al.* <sup>(15)</sup> involucra los siguientes pasos:





Con la presencia del oxígeno en la reacción de reducción de NO vía CO, se presenta un efecto especial en la partición del CO, por su reacción con ambos. Partiendo del efecto que presenta el oxígeno en esta reacción, se ha analizado por separado para cada tipo de catalizador. Por ejemplo, Shelef *et al.* <sup>(16)</sup> fueron de los primeros grupos de investigación en trabajar sobre el tema, y reportaron que los metales del grupo del platino (PGM), soportados en distintos tipos de óxidos metálicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc.), favorecían en mayor proporción la reacción  $\text{CO} - \text{O}_2$ , disminuyendo la reducción de NO. Por lo que respecta a la actividad de metales no preciosos, este fue similar, ya que Baker *et al.* <sup>(17)</sup> reportaron para catalizadores con cobre, cromo y cobalto similar comportamiento. Sin embargo, por otra parte, Bauerle *et al.* <sup>(18)</sup> encontraron que para el rodio soportado en alúmina, la reacción favorecida era  $\text{NO} - \text{CO}$ , aún con exceso de más del 100% de oxidantes ( $\text{NO} + \text{O}_2$ ), alcanzando reducciones de NO del orden del 70%.

Como se señala en los estudios antes citados, la presencia del oxígeno presenta diferentes efectos dependiendo del tipo de catalizador, no obstante, si se quiere realizar un análisis más completo, hay que tomar en cuenta los aspectos que reportan como de mayor influencia en la reacción de reducción de  $\text{NO}_x$ , en ambiente oxidante, entre los que destacan:

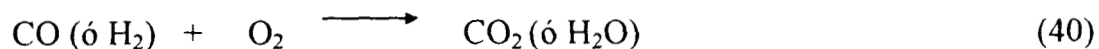
- TIPO DE SISTEMA CATALITICO
- VARIACION EN LA CARGA METALICA
- TAMAÑO DE PARTICULA METALICA
- ADITIVOS

#### TIPO DE SISTEMA CATALITICO.

Los sistemas catalíticos utilizados en la reacción de reducción de  $\text{NO}_x$  vía CO regularmente están relacionados con los Convertidores Catalíticos <sup>(19)</sup> para la reducción de emisiones contaminantes en vehículos automotores, en los cuales las reacciones tipo son las de oxidación de monóxido de carbono e hidrocarburos y la reducción de  $\text{NO}_x$ , a bióxido de carbono, nitrógeno y agua. De la presencia y proporción de oxígeno en la reacción y del tipo de catalizador depende la oxidación de CO y de hidrocarburos sin alterar la actividad de

reducción de NO<sub>x</sub>. La manera de control de las reacciones de oxidación y reducción en un convertidor catalítico, es manejando mediante la adición estequiométrica de oxígeno.

Los metales preciosos que comúnmente se utilizan en los convertidores, pierden actividad en la reducción de NO<sub>x</sub> cuando operan en ambiente oxidante, aún cuando la concentración de los agentes reductores (CO, H<sub>2</sub> y hidrocarburos) excedan la concentración de NO, lo anterior ocurre principalmente cuando se emplean catalizadores de platino soportados en alúmina. En este tipo de reacciones cuando el oxígeno se encuentra en exceso compite con el NO, en su reacción con el CO, principalmente. Esta competitividad ha sido planteada por Tauster *et al.* (20) como la partición de los agentes reductores (CO; H<sub>2</sub>, etc.), entre el NO y el O<sub>2</sub>, la cual la describe de la siguiente forma:



La actividad y selectividad catalítica en la reacción de reducción del NO en presencia de O<sub>2</sub> con hidrógeno es mayor que cuando se utiliza CO, principalmente en catalizadores de platino ó paladio, sin embargo, los catalizadores utilizados en la reacción de reducción catalítica vía H<sub>2</sub> se envenenan fácilmente por la presencia de plomo o azufre y sólo mantiene su selectividad a N<sub>2</sub>, a baja temperatura, ya que a alta temperatura ocurre la oxidación simultánea del CO y del H<sub>2</sub>, proveniente del vapor de agua (water-gas shift) (21).

Un trabajo interesante de analizar relativo al comportamiento de algunos catalizadores en la reducción de NO en presencia de oxígeno, es el realizado por Taylor *et al.* (22), donde reportaron la selectividad de metales preciosos en la conversión de NO y O<sub>2</sub>, con respecto a la partición de los agentes reductores para reaccionar con estos dos agentes oxidantes, en este estudio utilizaron catalizadores de Ir, Rh, Pt, Pd soportados en gamma alúmina con igual carga metálica y una alimentación de NO, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O a una relación 1:2:1:10, a una temperatura de reacción de 550°C, variando únicamente la concentración del CO. En este trabajo se encontró que la selectividad de los catalizadores para la reacción reducción de NO con respecto a la del O<sub>2</sub> bajo las condiciones antes citadas fue: Ir >> Rh > Pt > Pd. Donde el catalizador de Ir alcanza el 100% de conversión de NO antes de la



concentración estequiométrica de CO en presencia de exceso de oxígeno. En este mismo estudio, al variar la concentración de O<sub>2</sub>, en la misma proporción que la del CO, en una relación equimolar de 1:1, es posible observar que no presenta una influencia significativa en la conversión de NO (Tabla 13). Así mismo, en este mismo estudio demostró que el CO inhibe la reducción de NO a baja temperatura (350 °C) y en una relación estequiométrica de reactantes. Finalmente, también reportaron que la actividad del catalizador de Rh en presencia de exceso de O<sub>2</sub> es mucho menor que la presentada por el de Ir, el Rh muestra su mayor actividad en la reducción del NO en el punto estequiométrico del CO, ya que a menor concentración de CO la conversión de NO es insignificante. En el caso del Pt y Pd su selectividad a N<sub>2</sub> en la reducción de NO es mucho menor aún en el punto estequiométrico de CO. En este estudio, es posible observar el gran efecto que ejerce la concentración de CO sobre la eficiencia de los catalizadores utilizados en la reducción del NO, en ambiente oxidante.

Utilizando diferente tipo de catalizadores Nakamura *et al.* (23), reportaron conversiones de NO del orden de 49% y 67% para Pt/TiO<sub>2</sub> y Pd/TiO<sub>2</sub>, respectivamente, con diferente carga de alimentación: NO-CO-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> y NO-CO-H<sub>2</sub>O, donde se puede observar el efecto por tipo de alimentación, menos activos con la presencia de oxígeno y más activos con la presencia de agua. Por lo que respecta a la selectividad, los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub> muestran una mayor selectividad a N<sub>2</sub> a baja temperatura (300 °C), y en el caso de la reacción sin oxígeno alcanza el 100% de conversión de NO y también una selectividad del 100% a N<sub>2</sub> aún con la presencia de H<sub>2</sub>O, es decir, no se forma el NH<sub>3</sub>, como en el caso cuando se utiliza Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte.

#### VARIACION EN LA CARGA METALICA

El efecto de la variación de carga metálica en catalizadores utilizados en la reducción de NOx en ambiente oxidante y sobre todo su papel en la competitividad de los agentes oxidantes con respecto al CO, ha sido objeto de varios estudios. Por ejemplo, en el estudio realizado por Taylor (22), es posible observar como el comportamiento de la actividad

y selectividad catalítica para cada uno de los metales nobles utilizados en esta reacción, es diferente, de igual manera con cada de soporte, como en el caso cuando se incrementa la carga en el catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, éste no presenta cambio en la partición de los agentes oxidantes (NO, O<sub>2</sub>), manteniendo sin cambio su actividad, aún y cuando la concentración del Pd se incremente al doble, lo que demuestra que en este caso la conversión del NO, no depende de la carga metálica, pero si del tipo de agente reductor (CO o H<sub>2</sub>), o tipo de alimentación (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc.) (24).

Por lo que se refiere a los catalizadores de Pt, Ir y Rh soportados en gamma alúmina, todos ellos muestran cambios cuando se incrementa la carga metálica, por ejemplo, en el catalizador de platino, a menor concentración es más selectivo a la reducción de NO aún con la presencia de oxígeno, un comportamiento similar, muestran los catalizadores de Ir y Rh. Un detalle importante reportado para el Ir, es el hecho que después de varias horas de reacción a 550 °C, el contenido de Ir en el catalizador disminuye probablemente se volatilice un poco y por lo tanto pierda algo de actividad, este efecto puede relacionarse con un estudio donde se menciona que el Ir reacciona rápidamente con el oxígeno a alta temperatura formando óxidos como: IrO<sub>2</sub> y IrO<sub>3</sub> (25). Además el Ir también presenta problemas de sinterización cuando se trabaja a alta temperatura, una manera de evitar la pérdida del Ir es dopando al catalizador con BaO, el cual evita la volatilidad o sinterización del mismo (26), parecido a lo que ocurre cuando se dopa la alúmina con el CeO<sub>2</sub>, para evitar la sinterización del rodio o platino.

En otro estudio realizado por Hecker *et al.* (27), reportaron el efecto por carga metálica en catalizadores Rh/SiO<sub>2</sub> en la reducción de NO vía CO en ambiente oxidante, en el se menciona el intervalo de cargas de Rh que usualmente se utiliza en convertidores catalíticos, el cual oscila entre 0.01 a 0.06 % peso (28), mediante lo cual es muy probable que se encuentre 100% disperso en la SiO<sub>2</sub>, sin embargo, en este estudio la concentración es mucho mayor, del orden de 1.0 a 10 % peso, aún tomando en cuenta que a alta concentración no son tan dispersos. Sin embargo, en la actividad reportada para estos catalizadores, se encontró que a mayor carga de Rh, los catalizadores presentan mayor actividad.

### TAMAÑO DE PARTICULA METALICA

Por lo regular en los estudios de la actividad catalítica relacionados con la variación de la carga metálica, en estos se trata de determinar una dependencia de esta actividad con la dispersión y/o tamaño de partícula metálica, es decir, determinar el efecto que puede tener en la partición del CO con los agentes oxidantes, la presencia de partículas grandes ó pequeñas. Para los casos de catalizadores de Pt y de Ir soportados en alúmina, a menor concentración metálica se obtiene catalizadores más dispersos, con partículas metálicas pequeñas, en este caso se atribuye que esta condición haga al catalizador más selectivo a la reacción NO - CO, en presencia de oxígeno. Con respecto a este tema, Oh *et al.* <sup>(29)</sup>, reportaron la influencia del tamaño de partícula metálica de catalizadores de rodio soportados en alúmina y sílice con baja área superficial, sobre la actividad en las reacciones de CO - O<sub>2</sub> y CO - NO, donde es posible apreciar la poca dependencia en la reacción CO - NO con del tamaño de partícula y por el contrario la influencia sobre la reacción CO - O<sub>2</sub>.

### ADITIVOS

La idea de incrementar o mejorar la actividad catalítica de los metales nobles en la reducción de NOx en ambiente oxidante, mediante el mejoramiento de los soportes en sus características de almacenamiento- transporte de oxígeno, es hoy en día objeto de muchos estudios <sup>(30,31)</sup>. Esta alternativa se ha manejado partiendo de la alúmina como soporte de la mayoría de los catalizadores que se utilizan en el control de emisiones de escape, donde el cerio (CeO<sub>2</sub>), es uno de los óxidos metálicos que más se utiliza para dopar la alúmina, sobre todo por su uso en los Convertidores Catalíticos <sup>(32,33)</sup>. Asimismo, el metal noble que más se utiliza en combinación con estos soportes mejorados, es el Rh, ya que esta

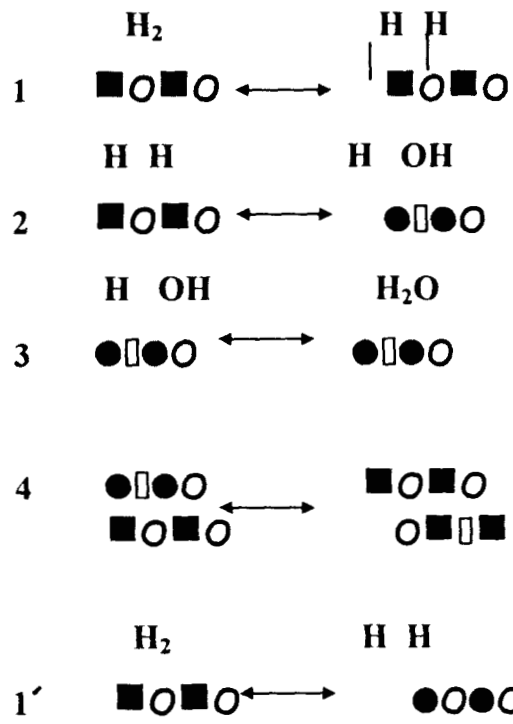
comprobado que es el más activo tanto en la reducción de NO<sub>x</sub> como en la oxidación de CO, mejor que Pt y el Pd. Pero también se sabe que la gran demanda de este metal pone en peligro su disponibilidad en el futuro, por lo que resulta importante la búsqueda de nuevos sistemas catalíticos que presenten similar actividad sin la presencia del Rh ó bien con una mínima proporción posible del mismo<sup>(34)</sup>.

Una manera de alcanzar este objetivo es mediante la utilización de aditivos que generalmente están constituidos de tierras raras como, cerio, lantano, neodimio etc. Todos los óxidos anteriores se han utilizado como dopantes de la gamma alúmina, tratando de prevenir el deterioro que usualmente sufre la alúmina, por la acumulación de oxígeno en superficie derivado del exceso del mismo <sup>(35)</sup>.

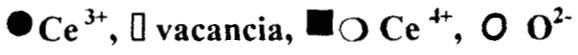
Precisamente el óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>), es el que adicionado a la alúmina más se ha utilizado como aditivo promotor en la reducción de NO<sub>x</sub> en condiciones oxidantes <sup>(36,37)</sup>. Las razones por las cuales se ha utilizado el CeO<sub>2</sub> son varias, pero destacan las siguientes; promueve la reacción de vapor de agua (water gas-shift) <sup>(38)</sup>, estabiliza la dispersión de los metales nobles soportados en alúmina <sup>(34)</sup> y probablemente la más importante, tiene la capacidad de almacenar y liberar oxígeno bajo condiciones oxidantes <sup>(38,39)</sup>.

El papel del M-CeO<sub>2</sub> en la promoción de la reacción NO-CO tiene una especial importancia e influencia sobre la actividad catalítica de cualquiera de los metales activos que se utilicen (Rh, Pt, Pd, etc.), donde M puede ser Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, etc. Actualmente la mayoría de los estudios realizados son a base del óxido binario alúmina-cerio, donde la proporción de cada uno de ellos (%M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%CeO<sub>2</sub>) es determinante en el comportamiento catalítico de la reacción CO-NO bajo condiciones típicas de emisiones de escape (ricas en O<sub>2</sub>). Las vacancias del oxígeno originadas por el estado reducido del cerio y la proximidad de estas a una partícula metálica activa se sugieren como sitios activos propicios para la conversión tanto del CO como del NO <sup>(40,41)</sup>.

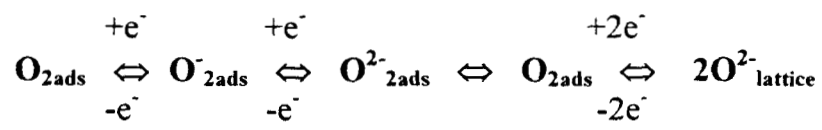
Cuando el  $CeO_2$  se reduce en  $H_2$  a  $\approx 425\text{ }^\circ C$  Fallah *et al.* (47), proponen el siguiente modelo cinético:



Donde:



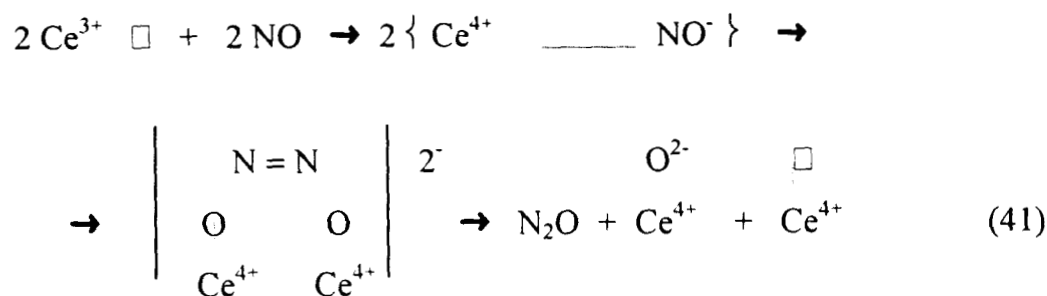
Por otra parte la identificación y caracterización de especies de  $O_2$  formadas en la superficie del  $CeO_2$  resulta de gran importancia, dado que estas desempeñan un papel trascendente en las reacciones de oxidación, los estudios al respecto se han realizado en  $CeO_2$ ,  $CeO_2/SiO_2$ ,  $CeO_2/Al_2O_3$ ,  $Rh/CeO_2$  y  $Pd/CeO_2/Al_2O_3$  (47,48). Al respecto se han observado tres diferentes especies de  $O_2$  con tres arreglos diferentes de coordinación sobre la superficie de la  $CeO_2$ :



Del análisis de la adsorción de especies de oxígeno en la superficie del cerio, dos de ellas tienen mayor efecto; la especie peróxido  $O^{2-}$  y superóxido  $O^-$ , dado que ambas son intermediarias en el proceso general de la disociación del  $O_{2(49)}$ , estas especies se

identificaron por IR <sup>(50)</sup>. El alcance de estas especies depende la habilidad de donación de electrones de superficie, esto es, a mayor reducción del CeO<sub>2</sub>, mayor es su habilidad de donador de electrones, asimismo, la formación de especies peróxido es a costa de los superóxido sobre la superficie del CeO<sub>2</sub> reducido.

En la adsorción del NO sobre CeO<sub>2</sub> a - 196 °C, Martínez-Arias *et al.* <sup>(51)</sup>, propusieron el siguiente mecanismo:



De acuerdo al mecanismo anterior el NO reacciona con el CeO<sub>2</sub>, formando nitritos y NO<sup>-</sup>, donde estos últimos sufren una dimerización, convirtiéndose en hiponitritos, que posteriormente se descomponen a N<sub>2</sub>O. Cuando se realizó la adsorción de NO a condiciones similares a la antes citada, pero en este caso utilizando CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de igual manera se detectaron nitritos y hiponitritos, sin embargo, la formación de N<sub>2</sub>O es menor, probablemente debido a la disminución de vacantes, comparada con el cerio puro <sup>(52)</sup>. Cuando se realizó la adsorción de NO sobre M CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y M CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, el producto principal fue N<sub>2</sub> y pequeñas cantidades de N<sub>2</sub>O.

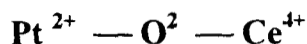
Cuando se utiliza el cerio como soporte de metales preciosos, como es el caso del catalizador Rh/CeO<sub>2</sub>, cuando se hace la reoxidación de la muestra reducida con NO, el producto principal fue N<sub>2</sub>, lo que puede ser indicativo que la presencia del CeO<sub>2</sub> tiene un fuerte efecto sobre la energía de disociación del NO y/o la energía de desorción del N<sub>2</sub>.

En los que respecta a la evaluación del CeO<sub>2</sub> ya en condiciones de simulación de corrientes gaseosas de emisiones de escape, de acuerdo a los resultados obtenidos en los estudios realizados a nivel laboratorio con catalizadores de alúmina con cerio como aditivo,

y utilizando mezclas gaseosas sintéticas “limpias”, en las evaluaciones de actividad catalítica, se plantean los siguientes puntos (42,54):

- Las interacciones M-CeO<sub>2</sub> tienen influencia en las propiedades catalíticas, en lo relativo a los sitios de interfaces entre el metal y el soporte
- Un pre-tratamiento de O<sub>2</sub> a alta temperatura o un ambiente altamente oxidante, es perjudicial para la oxidación del CO, y hace menos activas las especies M - O formadas sobre la superficie.
- Al parecer una preferencial deposición del metal activo sobre áreas ricas en CeO<sub>2</sub>, contribuyen al establecimiento de las interacciones M - CeO<sub>2</sub>.

Una característica adicional del CeO<sub>2</sub> en su funcionamiento en los catalizadores del tipo de Tres-vías, es el relativo a su capacidad para estabilizar la dispersión de los metales nobles en soportes tales como la alúmina cuando se someten a tratamientos a alta temperatura, del orden de 1000 a 1200 °C (54,55). Esta propiedad del cerio se le atribuye al resultado de las interacciones del metal noble (Pt, Pd, etc.) y el cerio, lo cual impide la sinterización (54,55). El mecanismo superficial se define como:



Un bajo contenido de cerio es más efectivo en la estabilización de la alúmina, mientras que un alto contenido del mismo, es menos efectivo. Otro aspecto muy importante, es el relacionado con la proporción de carga del cerio con respecto a los efectos denominados “sinérgicos” que se presentan tanto en la alúmina como en el cerio (56), los cuales se clasifican como: (i) la presencia de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induce sobre el CeO<sub>2</sub>, un aumento de acidez por sitios Ce<sup>4+</sup> en superficie, estos detectados por experimentos de adsorción de CO. (ii) la presencia del cerio induce a cambios texturales en la alúmina.

El rodio se ha utilizado con el óxido binario alúmina-cerio, principalmente en la reacción de reducción del NO vía CO. Pero también se han iniciado nuevos estudios donde se pretende utilizar el CeO<sub>2</sub> como soporte del rodio, prescindiendo de la alúmina. La idea es utilizar el cerio solo y dopado, es decir, nuevamente como óxido binario, pero esta vez, el cerio actuando como “anfitrión” y no como “huésped” como actuaba con la

alúmina, lo anterior es con la finalidad de observar como se comportan su capacidad de almacenar y liberar oxígeno bajo las circunstancias anteriores <sup>(56)</sup>.

El  $\text{CeO}_2$  puede ser dopado con óxidos trivalentes ( $\text{M}_2\text{O}_3$ ), que de hecho lo convierten en mejor conductor de oxígeno, esto debido a la creación intrínseca y extrínseca de nuevas vacantes de oxígeno <sup>(57)</sup>, por lo que el comportamiento de almacenamiento de oxígeno del  $\text{CeO}_2$  dopado, podría plantearse de la siguiente manera:



Donde  $\delta$  representa la capacidad de almacenamiento de oxígeno debido al proceso redox, mientras que  $\delta'$  representa la capacidad adicional de almacenamiento de oxígeno debido a las vacancias extrínsecas de oxígeno <sup>(27)</sup>. Finalmente otra característica importante del cerio cuando se utiliza como aditivo en los sistemas catalíticos del tipo tres vías, es su capacidad de promover el almacenaje de azufre <sup>(58-60)</sup>. Los compuestos de azufre ( $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ ), presentes en las emisiones de escape ( $\approx 40$  ppm), pueden ser atrapados por el cerio en forma de sulfatos.



La forma de liberar el azufre almacenado es mediante el cambio de condiciones de la relación A/C, es decir, de relación pobre a una relación rica, vía reducción hasta formar  $\text{H}_2\text{S}$ . Esta capacidad de manejo de bajas concentraciones de azufre del cerio le permite evitar el envenenamiento de metales activos en superficie y no pierda eficiencia el sistema.



## 4.2 Actividad en catalizadores Sol-Gel y referencia de platino y rodio con y sin oxígeno.

### 4.2.1 Evaluación de actividad catalítica con y sin oxígeno.

Las evaluaciones de actividad con y sin oxígeno de los catalizadores sol-gel y de referencia de platino en la reducción de NO vía CO, se llevó a cabo en el sistema experimental de reacción que se describe en el Capítulo 3.

Todos los catalizadores evaluados fueron reducidos a 450 °C en H<sub>2</sub> (UHP-99%), durante 4 h. La conversión de NO (%) (Ec.35), la rapidez de reacción (V), calculada tomando como modelo un reactor diferencial ideal de flujo tubular (flujo tapón), operando a presión atmosférica y temperatura constante, de a partir de la ecuación de rapidez en función del flujo total medido a la salida del reactor y de las presiones parciales de los gases, con respecto a la masa del catalizador <sup>(61,63)</sup> (Ec.42). Tanto la rapidez de reacción, como la actividad por sitio (TOF) Ec.43, se calcularon en la región de estado estable de reacción (Tabla 13,16). Se calculó el consumo de CO, para determinar su partición entre el NO y O<sub>2</sub> como agente reductor, así mismo se determinaron sus velocidades y actividades por sitio (Tabla 14,17). La selectividad de productos en la reducción de NO vía CO con y sin oxígeno se calculó mediante la expresión (44).

$$V = F / 22400 \times 273 / T_{amb} \times P_p / 760 \times 1000 / m \times \%C / 100 \quad (42)$$

donde:

- V = moles transformados por segundo y por gramo de catalizador.
- F = Flujo total de alimentación [=] mol/seg
- T<sub>amb</sub> = Temperatura ambiente [=] °C
- P<sub>p</sub> = Presión parcial
- m = Masa de catalizador [=] mg
- %C = Conversión

$$\text{TOF} = \frac{V \cdot N_A}{N_{\#}} \quad (43)$$

Donde:

V = Rapidez de reacción [=] mol /s g cat

$N_A$  = Número de Avogadro [=] mol<sup>-1</sup>

$N_{\#}$  = Número de sitios metálicos activos [=] Sitio

$$S = \frac{[N_x]}{[NO]_A - [NO]_s} \cdot 100 \quad (44)$$

Donde:

$N_x$  = N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y NO<sub>2</sub>

La selectividad a N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y NO<sub>2</sub>, se determinó considerando la relación de moles de producto producidos, entre el número de moles de reactivo límite transformados (Tablas 15,18).

La actividad catalítica mostrada en la reducción de NO vía CO por los catalizadores sol-gel y de referencia sin oxígeno (Capítulo 3), es comparada con la obtenida en la evaluación realizada con la presencia de oxígeno, con el fin de analizar su comportamiento catalítico con presencia de éste en la reducción de NO vía CO (Tablas 13,16).

### 4.3 Resultados

De acuerdo a la actividad mostrada por los catalizadores sol-gel en la reducción de NO vía CO, en presencia de oxígeno, es notable el efecto que el método presenta en la eficiencia de éstos, en esta reacción. Lo más notable de señalar es la conservación de su actividad en ambiente oxidante, donde cabe la posibilidad de relacionar este efecto con la capacidad de manejo del oxígeno de los catalizadores sol-gel (Tablas 13-15). No obstante que los catalizadores sol-gel sí muestran una leve disminución en su actividad con la presencia del oxígeno, principalmente en los de platino, ésta no es comparable con la disminución de actividad mostrada por los catalizadores de referencia. Con el fin de llevar a cabo un mejor análisis del efecto del método de preparación de los catalizadores sol-gel, con respecto a su eficiencia en la reducción de NO vía CO en ambiente oxidante, éste se realizará tomando en cuenta cada uno de los factores que intervienen en la preparación de los catalizadores como: el tipo de metal promotor (Pt, Rh), soporte (titania, silica o alúmina) y medio (pH).

#### •- Catalizadores Sol-Gel de platino y rodio en titania

En general los catalizadores sol-gel de rodio resultaron más activos que los de platino en la reducción de NO vía CO en presencia de oxígeno (Tablas 13,15), en este aspecto también en los catalizadores de referencia de rodio, resultan más activos que los de platino, todos ellos, en similares condiciones de reacción <sup>(18)</sup>. Por lo que respecta al efecto por tipo de soporte, la titania con ambos metales fue la que mejor actividad mostró, principalmente la sintetizada en medio básico (Rh/TiO<sub>2</sub>-SB). Esta mayor actividad mostrada por la titania como soporte puede ser atribuible a varios factores; por ejemplo, en la TiO<sub>2</sub> existen cationes con una coordinación insaturada, lo que origina una capacidad para disociar moléculas agua y la creación de grupos hidróxilo superficiales, que a su vez saturan a los cationes Ti<sup>4+</sup> superficiales insaturados, lo que hace que la titania presente propiedades superficiales interesantes <sup>(64-65)</sup>, además, cuando es dopada con otro átomo, cambian sus propiedades creando vacancias de oxígeno y en algunos casos dependiendo del tipo de átomo que se introduzca cambian sus propiedades electrónicas <sup>(66,67)</sup>.

**Tabla 13 Actividad de catalizadores Sol-Gel de platino y referencia (1% peso) en la reducción de NO vía CO, con y sin oxígeno a 200 °C.**

| Catalizador <sup>a</sup>              | NO (%) |      | V (10 <sup>5</sup> ) (mol / s g cat) |      | TOF (mol / Sitio s) |      |
|---------------------------------------|--------|------|--------------------------------------|------|---------------------|------|
|                                       | A      | B    | A                                    | B    | A                   | B    |
| Pt/TiO <sub>2</sub> -SA               | 2.1    | 1.9  | 0.65                                 | 0.59 | 1.79                | 1.62 |
| Pt/TiO <sub>2</sub> -SB               | 2.7    | 2.5  | 0.84                                 | 0.77 | 1.83                | 1.70 |
| Pt/TiO <sub>2</sub> -R                | 0.86   | 0.41 | 0.26                                 | 0.12 | 0.44                | 0.21 |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -SA               | 1.0    | 0.97 | 0.32                                 | 0.30 | 1.24                | 1.15 |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -SB               | 2.8    | 2.3  | 0.89                                 | 0.71 | 0.53                | 0.43 |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -R                | 2.5    | 1.0  | 0.77                                 | 0.34 | 0.54                | 0.23 |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SA | 2.4    | 2.0  | 0.74                                 | 0.62 | 0.82                | 0.68 |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SB | 2.5    | 2.0  | 0.79                                 | 0.62 | 0.70                | 0.55 |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R  | 0.67   | 0.19 | 0.20                                 | 0.05 | 0.20                | 0.05 |

<sup>a</sup> Todos los catalizadores reducidos a 450 ° A = Sin oxígeno  
B = Con oxígeno

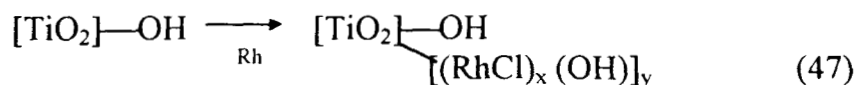
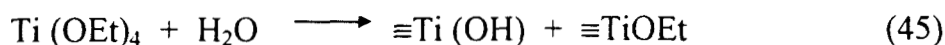
**Tabla 14 Consumo de CO en la reducción de NO con y sin oxígeno (1% peso) en catalizadores Sol-Gel de platino y referencia a 200 °C.**

| Catalizador                           | CO (%) |    | V (10 <sup>5</sup> ) (mol / s g cat) |      | TOF (mol / Sitio s) |      |
|---------------------------------------|--------|----|--------------------------------------|------|---------------------|------|
|                                       | A      | B  | A                                    | B    | A                   | B    |
| Pt/TiO <sub>2</sub> -SA               | 3.0    | 63 | 0.93                                 | 19.6 | 2.50                | 54.0 |
| Pt/TiO <sub>2</sub> -SB               | 3.5    | 69 | 1.09                                 | 21.5 | 2.32                | 47.1 |
| Pt/TiO <sub>2</sub> -R                | 2.9    | 58 | 0.90                                 | 18.0 | 1.44                | 29.9 |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -SA               | 3.0    | 71 | 0.93                                 | 22.1 | 3.51                | 84.4 |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -SB               | 3.0    | 73 | 0.93                                 | 22.7 | 0.56                | 13.7 |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -R                | 1.4    | 62 | 0.43                                 | 19.3 | 0.30                | 13.5 |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SA | 2.3    | 86 | 0.71                                 | 26.8 | 0.78                | 29.4 |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SB | 2.6    | 86 | 0.81                                 | 26.8 | 0.71                | 23.6 |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R  | 1.9    | 83 | 0.59                                 | 25.8 | 0.56                | 24.8 |

A = Sin oxígeno B = Con oxígeno

Otra manera de cambiar las propiedades catalíticas de la titania, es a través de método de preparación y tratamientos térmicos (68). Precisamente mediante el método sol-gel es posible obtener nanopartículas de  $TiO_2$ , y la vía que se utiliza es mediante alcóxidos de titanio (69,70), el producto que se obtiene de la hidrólisis, es de la forma  $Ti_n O_{2n-(x-y)/2} (OH)_x (OR)_y$ , donde n es el número de átomos de titanio polimerizados, y x, y el número de OH terminales y de grupos OR, respectivamente, esto en el sólido fresco.

Tomando en cuenta que en el método sol-gel parte del metal forma parte en red como soporte junto con la titania, la presencia del metal pudiera considerarse como un dopante de la titania, que cambiara sus propiedades o bien que se establezca una especial interacción entre este metal en red y el soporte, que finalmente confiriera mejores propiedades a estos catalizadores sol-gel en el manejo del oxígeno, de lo que probablemente se derive su mayor actividad en la reducción de NO vía CO en presencia de oxígeno (Tabla 15).



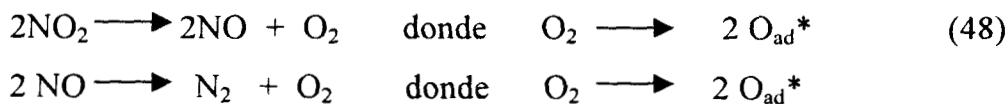
Como se esperaba el consumo de CO en la reducción de NO es mucho mayor en la reacción con  $O_2$ , que sin oxígeno. En los catalizadores sol-gel con titania, en ambos medios el consumo de CO fue mayor (Tabla 14,17), comportamiento similar al presentado por los catalizadores de referencia correspondientes. Lo importante en este punto es que no decrece la conversión de NO en los catalizadores sol-gel, como ocurre en los de referencia, lo que sugiere que en estos últimos, la mayor parte del CO se oxida en presencia del  $O_2$ , afectando de este modo su participación como agente reductor del NO.

En lo que a la selectividad se refiere, la presencia del oxígeno si se refleja en la eficiencia de los catalizadores sol-gel, sobre todo en lo que se refiere a la formación del  $N_2$  como producto principal (Tabla 15,18). En la reducción del NO vía CO en catalizadores sol-gel de titania, la aparición del  $N_2O$  como especie intermediaria para la formación del  $N_2$ , refleja un efecto interesante con la presencia de oxígeno, ya que al final de la reacción baja la selectividad a  $N_2$ , aumentando notablemente la formación de  $N_2O$  (Tabla 15,18).



En la formación de las especies intermediarias ( $N_2O$ ,  $NO_2$ ,  $N_2$ ), en la reducción de  $NO$  vía  $CO$ , el oxígeno desempeña un papel muy importante, donde dependiendo del tipo de catalizador (metal, soporte, medio de preparación, etc.), estos presenta una determinada capacidad de manejo de  $O_2$ , con lo cual se favorece la formación de cada una de las especies anteriores. Por lo que respecta a la capacidad que presentan los catalizadores sol-gel en el manejo del oxígeno, ésta puede ser relacionada a la combinación metal-soporte, ya que en los catalizadores sol-gel, el soporte se puede considerar dopado con el metal, modificando sus propiedades, en este caso, mejorando su manejo del oxígeno, permitiendo primeramente al  $CO$  actuar como agente reductor y posteriormente su oxidación frente el mismo. Esta capacidad de almacenar el oxígeno de los catalizadores sol-gel, se describe en el mecanismo propuesto en la Figura 26. En este mecanismo se propone que el exceso de oxígeno se puede adsorber tanto en los sitios metálicos como en el soporte, donde el oxígeno en sitio metálico puede emigrar al soporte, permitiendo la adsorción de  $CO$  y  $NO$  en estos sitios metálicos vacantes, para posteriormente permitirle a ambos interacciones con el oxígeno, donde prácticamente se define la selectividad de formación de productos, en este caso se propone el mecanismo de formación del  $N_2O$  y  $N_2$ .

En los catalizadores sol-gel, la descomposición del  $NO_2$  se relaciona tanto con el exceso de oxígeno en superficie, como por los grupos hidróxilo. En la Figura 27, se propone el mecanismo mediante el cual se descompone el  $NO_2$ , donde la presencia de los grupos hidróxilo presentes en superficie con el oxígeno almacenado en el soporte puede formar  $H_2O$ . A su vez el sitio desocupado por el oxígeno que reaccionó con el hidróxilo, puede ser ocupado por el oxígeno ( $O_{ad}^*$ ) proveniente de la descomposición del  $NO_2$ , como se ilustra en la Figura 27, además es probable que el agua formada, pueda generar hidrógeno por la reacción de gas de agua (Water Gas Shift), que también puede actuar como agente reductor. Para el caso de los catalizadores sol-gel de titania, se propone lo siguiente:



donde  $O_{ad}^*$ , es el oxígeno que regresa al soporte, ocupando el sitio del  $O$  que reaccionó con el hidróxilo, como se ilustra en la Figura 27.

**Fig. 26 Mecanismo propuesto para el manejo de oxígeno en la reacción de reducción de NO vía CO con el N<sub>2</sub>O como intermediario en catalizadores Sol-Gel.**

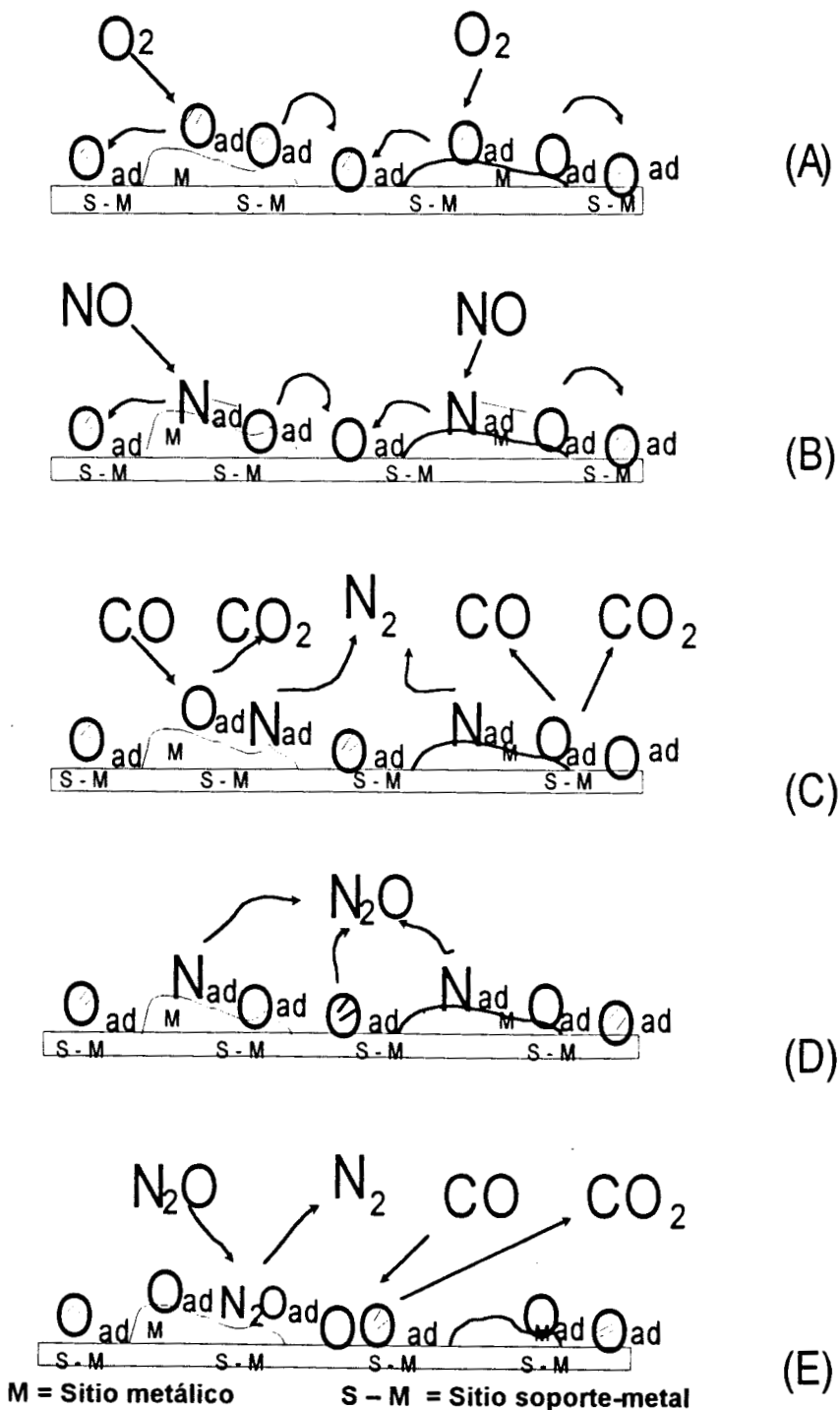
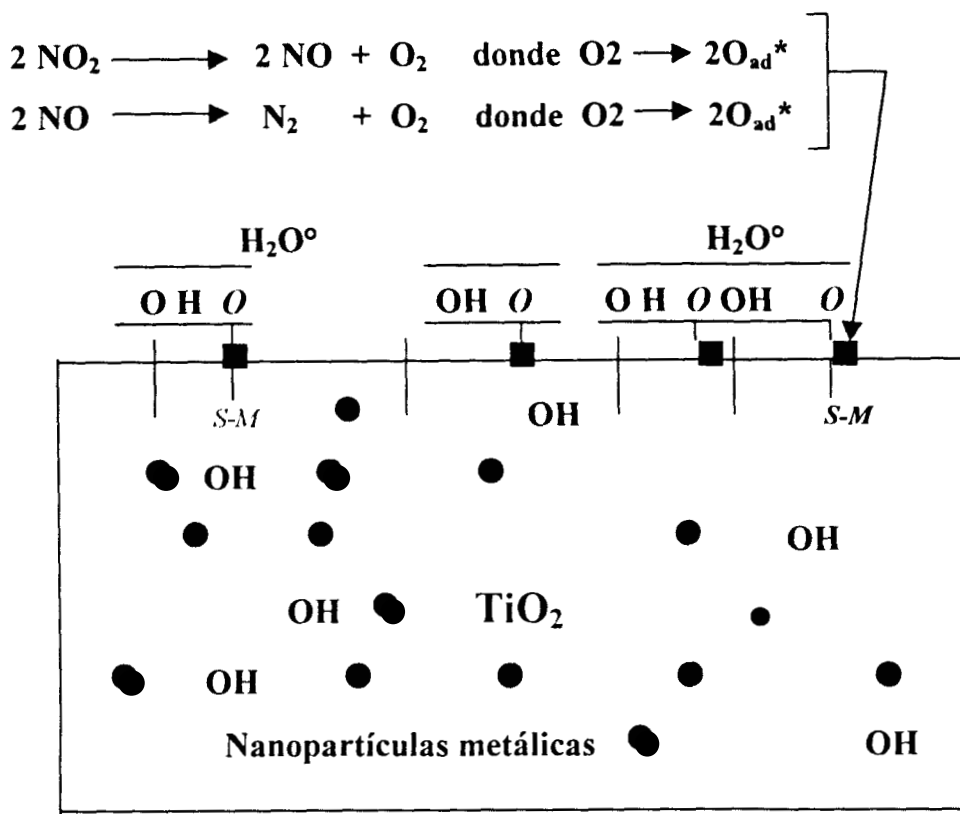




Fig. 27 Mecanismo propuesto en la descomposición de  $\text{NO}_2$  sobre catalizadores Sol-Gel de  $\text{TiO}_2$ , en la reducción de  $\text{NO}$  vía  $\text{CO}$  con oxígeno.



$\text{H}_2\text{O}^\circ$  = Probable generador de hidrógeno proveniente de WGS (water gas shift) que también puede actuar como agente reductor

El mecanismo propuesto en la Figura 27, se sugiere en especial para los catalizadores sol-gel de titania preparados en medio básico, dado que los ácidos ( $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-SA}$  y  $\text{Rh}/\text{TiO}_2\text{-SA}$ ), presentan mayor selectividad a la formación de  $\text{NO}_2$  (Tablas 15,18). Otra causa probable de la aparición del  $\text{NO}_2$ , se relaciona a la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción ( $200^\circ\text{C}$ ), recordando que la formación de esta especie se favorece a baja temperatura (71).

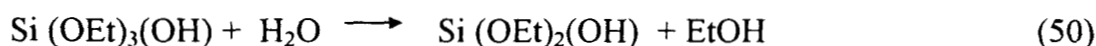
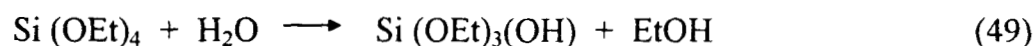
Esta especie aparece en mayor proporción en los catalizadores sol-gel de platino que en los de rodio, mostrando además un efecto por medio, ya que en ambos casos los preparados en medio ácidos ( $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-SA}$  y  $\text{Rh}/\text{TiO}_2\text{-SA}$ ), presentan mayor selectividad a la formación de  $\text{NO}_2$  (Tablas 15,18).

En cuanto al efecto del medio (pH), en los catalizadores sol-gel en la reducción de NO vía CO en ambiente oxidante, es importante señalar que indistintamente del soporte (titania, alúmina ó silica) o metal activo (Pt, Rh), los catalizadores básicos (pH 9), resultaron más activos y selectivos a N<sub>2</sub> (Tablas 13-18). En el análisis comparativo que se realiza con catalizadores de titania impregnados, éstos son menos activos y en la reacción con oxígeno pierden notablemente su eficiencia, además de no ser tan selectivos a la formación de N<sub>2</sub>, como los sol-gel.

#### •- Catalizadores Sol-Gel de platino y rodio en silica

La actividad mostrada por los catalizadores sol-gel en silica, tanto en platino como en rodio es menor en presencia de oxígeno, en comparación con los de titania (Tablas 13,16). En estos catalizadores nuevamente se presenta el efecto por metal y medio (pH), sobre la actividad y manejo de oxígeno, ya que los catalizadores básicos (pH 9) y los de rodio resultaron ser los más activos, con respecto a los ácidos (pH 3) y con platino, semejante a lo ocurrido en los catalizadores de titania. La actividad mostrada por los catalizadores sol-gel en silica en la reducción de NO con oxígeno, fue diferente debido principalmente a que la silica no posee las propiedades fisicoquímicas de la titania, sin embargo, la diferencia de actividad no es mucha y continúan siendo más activos y presentando un mejor manejo de oxígeno, en comparación al de referencia. Las características anteriores de los catalizadores sol-gel de silica, son un claro efecto del método de preparación.

##### - hidrólisis



##### - condensación



**Tabla 17 Consumo de CO en la reducción de NO con y sin oxígeno en catalizadores Sol-Gel de rodio y referencia (1% peso) a 200 °C.**

| Catalizador                           | CO (%) |    | V (10 <sup>5</sup> ) (mol / s g cat) |      | TOF (mol / Sitio s) |       |
|---------------------------------------|--------|----|--------------------------------------|------|---------------------|-------|
|                                       | A      | B  | A                                    | B    | A                   | B     |
| Rh/TiO <sub>2</sub> -SA               | 3.9    | 66 | 1.21                                 | 20.5 | 2.50                | 43.6  |
| Rh/TiO <sub>2</sub> -SB               | 4.2    | 73 | 1.31                                 | 22.7 | 1.33                | 23.21 |
| Rh/TiO <sub>2</sub> -R                | 3.3    | 76 | 1.00                                 | 23.7 | 0.52                | 12.0  |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -SA               | 4.0    | 80 | 1.24                                 | 24.9 | 0.39                | 7.9   |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -SB               | 4.0    | 80 | 1.24                                 | 24.9 | 0.34                | 6.9   |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -R                | 1.6    | 76 | 0.49                                 | 23.7 | 0.15                | 7.1   |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SA | 1.5    | 87 | 0.46                                 | 27.1 | 0.21                | 13.2  |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SB | 1.6    | 85 | 0.49                                 | 26.5 | 0.48                | 13.5  |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R  | 1.5    | 91 | 0.46                                 | 28.3 | 0.21                | 13.3  |

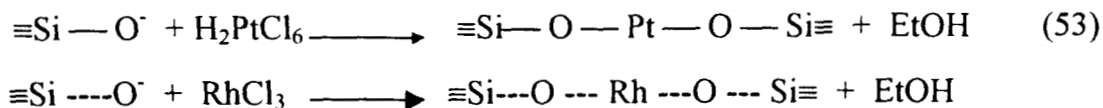
A = Sin oxígeno      B = Con oxígeno

**Tabla 18 Efecto del método Sol-Gel sobre la selectividad en la reacción de NO-CO-O<sub>2</sub>, catalizadores de rodio (1% peso) a 200 °C.**

| Catalizador                           | S N <sub>2</sub> O <sup>a</sup> | S NO <sub>2</sub> <sup>a</sup> | S N <sub>2</sub> <sup>a</sup> | S N <sub>2</sub> O <sup>b</sup> | S NO <sub>2</sub> <sup>b</sup> | S N <sub>2</sub> <sup>b</sup> |
|---------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Rh/TiO <sub>2</sub> -SA               | 42                              | 12                             | 46                            | 40                              | 32                             | 28                            |
| Rh/TiO <sub>2</sub> -SB               | 39                              | 5                              | 56                            | 36                              | 13                             | 51                            |
| Rh/TiO <sub>2</sub> -R                | 57                              | 10                             | 33                            | 49                              | 27                             | 24                            |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -SA               | 40                              | 8                              | 52                            | 36                              | 26                             | 38                            |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -SB               | 40                              | 6                              | 54                            | 37                              | 21                             | 42                            |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -R                | 43                              | 12                             | 45                            | 40                              | 25                             | 35                            |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SA | 37                              | 11                             | 52                            | 44                              | 17                             | 39                            |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SB | 32                              | 8                              | 60                            | 38                              | 15                             | 47                            |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R  | 66                              | 9                              | 25                            | 52                              | 29                             | 19                            |

<sup>a</sup> Sin oxígeno      <sup>b</sup> Con oxígeno

- calcinación



De acuerdo a las reacciones de síntesis de los catalizadores de silica, parte del metal forma parte en red con el soporte después de la calcinación<sup>(72)</sup>, lo que de alguna manera le puede conferir características especiales en el manejo de oxígeno durante la reducción del NO vía CO. De igual manera que en los catalizadores de titania, en los de silica se nota el efecto del método de preparación sobre la selectividad hacia la formación de productos en medio oxidante, dado que son más selectivos a la formación de N<sub>2</sub>, incluso mayor que los de titania (Tablas 15,18), además en estos catalizadores aumenta la formación de N<sub>2</sub>O en la reacción con oxígeno y disminuye la de NO<sub>2</sub>, lo que sugiere una manera distinta del manejo del oxígeno en comparación a los de titania.

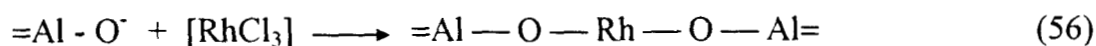
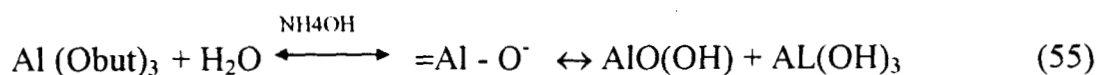
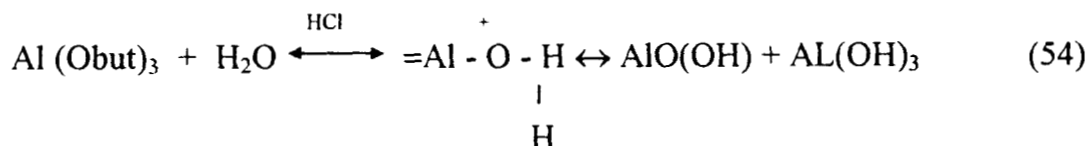
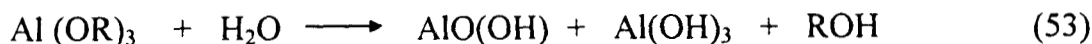
En su comparación con los catalizadores de referencia, la diferencia más notable fue por efecto de tipo de metal, ya que los catalizadores sol-gel de rodio presentaron una selectividad a la formación de N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y NO<sub>2</sub>, similar a la de los de referencia, sin embargo, en los catalizadores sol-gel de platino, la selectividad presentada si fue diferente, sobre todo en la formación de N<sub>2</sub>O (Tabla 15).

#### •- Catalizadores Sol-Gel de platino y rodio en alúmina

Los catalizadores sol-gel de alúmina, presentan una actividad en la reducción de NO vía CO en ambiente oxidante, superior a los de referencia. Por otra parte, su actividad fue parecida a la mostrada por los catalizadores sol-gel de silica (Tablas 13,16). Los catalizadores sol-gel en alúmina poseen de igual manera grupos OH, que en este caso le confieren a la alúmina un carácter ácido, donde además la creación de irregularidades en superficie por efecto de deshidroxilación puede ser propicia para determinado tipo de reacciones<sup>(73)</sup>.

Los alcóxidos de aluminio utilizados en la síntesis de catalizadores sol-gel se hidrolizan fácilmente, obteniéndose las especies monohidroxido de aluminio AlO(OH), tipo

boehmita y trihidroxidos de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , tipo bayerita o gibbsita, ésta última en menor proporción. En el caso de la hidrólisis del tri-sec-butóxido de aluminio, el medio de reacción influye en el tipo de hidroxilación:



Dadas las características del efecto por el medio de reacción sobre las estructuras de la alúmina, es posible deducir el porque del comportamiento tan similar en la actividad mostrada por los catalizadores sol-gel ácido y básicos, ya que como se observa la forma en que el rodio queda en red con la alúmina, puede actuar tanto en superficie como realizar interacciones con el soporte, lo cual le puede confiere propiedades especiales en el proceso de reducir el NO vía CO, sobre todo en la manera de manejar el oxígeno presente en la reacción. La actividad catalítica mostrada por los catalizadores sol-gel en alúmina, solo es comparable con la de los sistemas catalíticos bimetalicos (Pt-Rh), con alúmina dopada con cerio ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ), donde el cerio es el que desempeña las funciones de almacenar y liberar oxígeno (43,74-78). Al respecto, los catalizadores de referencia de rodio y platino pierden notablemente su actividad en la reacción de NO vía CO en presencia de oxígeno, de este comportamiento también se tiene referencias, ya que los catalizadores comerciales a base de platino o rodio soportados en alúmina, pierden notablemente su actividad en la reducción de NO vía CO en presencia de oxígeno en exceso (14,15).

Realizando en análisis global del comportamiento de actividad de los catalizadores sol-gel en la reducción de NO vía CO con y sin oxígeno, lo más importante de señalar es su mayor eficiencia, principalmente en el caso de la reducción de NO con oxígeno, ya que la

actividad mostrada supera ampliamente a los catalizadores de referencia, lo que hace suponer, que los catalizadores sol-gel poseen una característica especial en el manejo del oxígeno

Sin embargo, son varias las razones por las cuales los catalizadores sol-gel resultan una mejor alternativa con respecto a los actuales sistemas catalíticos, primero; solo es necesario un catalizador monometálico; además con la opción del metal, Pt o de Rh, ya que no obstante que éste último es más activo, la diferencia no es mucha y se tendría la oportunidad de prescindir del rodio, metal que en el cual recae el peso para la reducción de NOx, en el control de emisiones vehiculares y que debido a su gran demanda actualmente esta monopolizado y por lo tanto tiene un gran costo. Una opción más que presentan los catalizadores sol-gel, es la alternativa de empleo de soporte, dado que los tres muestran una eficiencia muy parecida, destacando en este caso la actividad mostrada por los catalizadores en titania. Lo anterior representa el tener un mayor número de alternativas en la elección de soportes, y no depender solo de la alúmina. Finalmente, aprovechar la misma metodología de preparación sol-gel, ya con el metal integrado, para el proceso de recubrimiento de monolitos cerámicos.

#### 4.5 Bibliografía

- 1.- Hightower, J.W. and Van Leirsburg, D.A., "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides", R.L. Klimisch, De. Plenum Press, N.Y. (1975).
- 2.- Iwamoto M., *Catal. Today*, **29**, 29 (1996).
- 3.- Armor J.N., *Appl. Catal. B.1*, 221 (1992).
- 4.- Cusmano J.A., *CHEMTECH*, **22**, 482 (1992).
- 5.- Iwamoto M., *Surf. Sci. Catal.* **84**, 1395 (1994).
- 6.- Iwamoto M., *Catal. Today*, **22**, 5 (1994).
- 7.- Hamada H., *Catal. Today*, **22**, 21 (1994).
- 8.- Invi T., Iwamoto M., Kojo S., Shimizu S. and Hirabayashit T., *Catal. Today*, **22**, 97 (1994).
- 9.- Arai H. and Machida M., *Catal. Today*, **97** (1994).
- 10.- Matumoto S., Yocoba K., Doi H., Kimira M., Sekizawa K and Kasahara S., *Catal. Today*, **22**, 127 (1994).
- 11.- Engel T. and Ertl G., "Advances in Catalysis", vol. **28**, p.1 A.P. New York (1979).
- 12.- Fisher G.B. and Schmiegl S.J., *J. Vac. Sci. Technol. A1*, 1064 (1983).
- 13.- Matsushima T, *J. Catal.* **85**, 98 (1984).
- 14.- McCabe R. and Wong CH., *J. Catal.* **121**, 422 (1990)
- 15.- Oh, S.H., Fisher, G.B., Carpenter, J.E. and Goodman, D.W., *J. Catal.*, **100**, 360 (1986).
- 16.- Shelef, M., Otto, K. and Gandhi, J., *J. Catal.* **12**, 361 (1968).
- 17.- Baker, R.A. and Doerr, R.C., *J. Air Pollut. Contr. Ass.*, **14**, 409 (1964).
- 18.- Bauerle, G.L., Service, G.R. and Nobe, K., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **11**, 54 (1972).
- 19.- Taylor, K.C., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35**, 4, 457 (1993).
- 20.- Tauster, S.J. and Murrell, L.L., *J. Catal.* **41**, 192 (1976).
- 21.- Jones, J.H., Kummer, J.T., Otto, K., Shelef, M. and Weaver, E.E., *Environ. Sci. Technol.* **5**, 790 (1971).

- 22.- Taylor, K.C. and Schlatter, J.C., *J. Catal.* **63**, 53 (1980).
- 23.- Nakamura, R., Nakai, S. and Sugiyama, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1950 (1981).
- 24.- Hegedus, L.L., Herz, R.K., Oh, S.H. and Aris, R., *J. Catal.* **57**, 513 (1979).
- 25.- Jehn, H., Volker, R. and Ismail, M.I., *Platinum Metals Rev.* **22**, 92 (1978).
- 26.- McVicker, G.B., Garten, R.L. and Baker, R.T., *J. Catal.* **54**, 129 (1978).
- 27.- Hecker W.C. and Breneman R.B., "*Catalysis and Automotive Pollution Control*", Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1987).
- 28.- Taylor K.C., "*Automobile Catalytic Converters*", A.P. Berlin (1984).
- 29.- Oh S. and Eickel C.C., *J. Catal.* **128**, 526 (1991).
- 30.- Liu W. and Flytzani-Stephanopoulos M., *J. Catal.*, **153**, 304 (1995).
- 31.- Cho B.K. and Stock C.J., Annual Meeting of American Institute of Chemical Engineers, Miami Beach FL. (1986).
- 32.- Cho B.K., *J. Catal.*, **138**, 7 (1992).
- 33.- Trovarelli A., "*Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials*", by Marcel Dekker, Inc. (1996).
- 34.- Taylor K.C. in "*Catalysis Science and Technology*", J.R. Anderson and M. Boudart, eds., vol.5 Berlin (1984).
- 35.- Cho B.K., *J. Catal.*, **131**, 74 (1991).
- 36.- Cho B.K., *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**, 30 (1988).
- 37.- Zafiris G.S. and Gorte R.J., *J. Catal.*, **139**, 561 (1993).
- 38.- Su E.C. and Rothchild W.G., *J. Catal.*, **99**, 506 (1986).
- 39.- Yao H.C. and Yu Yao Y.F., *J. catal.*, **86**, 254 (1984).
- 40.- Kalakkad D. and Datye K., *Appl. Catal. B: Environ.*, **1**, 191 (1992).
- 41.- Oh S.H., *J. Catal.*, **124**, 477 (1990).
- 42.- Numam J.G., Cohn M.J and Donner J.T., *Catal. Today*, **14**, 277 (1992)
- 43.- Serre C., Garin F., Belot G. and Maire G., *J. catal.*, **141**, 9 (1993).
- 44.- Lööf P., Kasemo B., Bjövnkuist L., Anderson S. and Frestad A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **71**, 253 (1991).
- 45.- Hicks R.F., Rigano C. and Pang B., *Cat. Lett.*, **6**, 271 (1990).



- 46.- Frast J.C., Rajaram R.R., Morris S.R., Truex T.J. and Walker A.P.,  
Proc. 14<sup>th</sup> North Am. Meeting Catal. Soc., Snowbird, UT (1995).
- 47.- Soria J., Martinez-Arias A. and Conesa J.C., *Vacuum*, **43**, 437 (1992).
- 48.- Fierro J.L.G., Soria J., Sanz J. and Rojo M., *Solid State Chem.*, **66**,  
154 (1987).
- 49.- Soria J., Martinez-Arias A. and Conesa S., *J. Chem. Soc. Faraday  
Trans.*, **91**, 1669 (1995).
- 50.- Li S., Dumen K., Maruya K. and Onishi T., *J. Chem. Soc.*, **111**, 7683 (1989).
- 51.- Martinez-Arias A., Soria J., Conesa J.C., Seoane X.L., Arcoya A.,  
and Cataluña R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 1679 (1995).
- 52.- Cataluña R., Arcoya A., Seoane X.L., Martinez-Arias A., Coronado J.M.,  
Conesa C., Soria J. and Petrov L.A., Proc. III Int. Symp. CAPoc3 (1994).
- 53.- Padeste C., Cant N.W. and Trimm D.L., *Catal. Lett.*, **28**, 301 (1994).
- 54.-Golunski, S.E., Hatcher, H.A., Rajaram, R.R. and Truex, T.J., *Appl.  
Catal. B: Environ.*, **5**, 367 (1995).
- 55.- Ozawa M. and Kimura M., *J. Matter Sci. Catal.*, **9**, 291 (1990).
- 56.-Cho, B.K., *J. Catal.* **131**, 74 (1991).
- 57.-Wang, D.Y., Park, D.S., Griffith, J. and Nowick, A.S., *Solid State  
Ionic*, **2**, 95 (1981).
- 58.- Harrison B., Diwell A.F. and Hallet C., *Platinum Metals Rev.*, **32**, 73 (1988).
- 59.- Diwell A.F., Golunski S.E., Taylor J.R. and Truex T.J.,  
*Stud. Surf. Sci. Catal.*, **71**, 417 (1991).
- 60.- Engler B., Koberstein E., Lindner D. and Lox E., *Stud. Surf. Sci.  
Catal.*, **71**, 641 (1991).
- 61.- Howard F.R., "Chemical Reactor Design for Process Plants", Ed. John  
Wiley & Sons, N.Y. (1977).
- 62.- Smith J.M., "Ingeniería de la Cinética Química", Ed. CECSA (1995).
- 63.- Levenspiel O., "Ingeniería de la Reacciones Químicas", Ed. REPLA (1989).
- 64.- Sánchez E., López T., Gómez R., Bokhimi A., Morales A. and Novaro O.  
*J. Solid State Chem.*, **122**, 309 (1996).

- 65.- Kudo A., Steinberg M., Bard A.J., Campion A., Fox M.A., Fox T.E., Weber S.E. and White J.M., *J. Catal.*, **125**, 565 (1990).
- 66.- Aono M. and Hasiguiti R.R., *Phys. Rev. B* **48**, 12406 (1993).
- 67.- Clarck R.J., *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elsevier, Publisher Co. N.Y. (1968).
- 68.- Selverag J., Prasadorao A. J. Komarneni S. and Roy R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1167 (1992).
- 69.- Yoldas B.E., *J. Mater. Sci.*, **21**, 1087 (1986).
- 70.- Yoldas B.E., *J. Sol-Gel and Technology*, **1**, 65 (1993).
- 71.- Blanco J.A. and Avila G.P., *Ing. Quim., C.S.I.C.*, **103**, España (1991).
- 72.- González R.D., López T. and Gómez R., Sol-Gel Preparations of Supported Metal Catalysts, *Catal. Today* **35**, 293 (1997).
- 73.- López T., "Obtención de Soportes y Catalizadores por el Método Sol-Gel", Tesis Doctorado, AUM-I (1987).
- 74.- Schwieg S.J. and Belton D.N., *Appl. Catal. B*:**6**, 127 (1995).
- 75.- Masuda K., Sano T., Mizukami F. and Miyazaki M., *Catal. Lett.*, **32**, 139 (1995).
- 76.- Bunluessin T., Cordatos H., and Gorte R.J., *J. Catal.*, **157**, 222 (1993).
- 77.- Murrel L.L., Proc. 14<sup>th</sup> North Am. Meeting Catal. Soc. T **69**, Snowbird UT (1995).
- 78.- Golunski S.E., Hatcher H.A., Rajaram R.R. and Truex T.J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **5**, 367 (1995).

## CAPITULO 5

### RESISTENCIA A LA SINTERIZACION EN CATALIZADORES SOL-GEL

#### 5.1 Introducción

La desactivación de catalizadores es uno de los principales problemas en la mayoría de los procesos catalíticos, el medio desactivante es variante, ya sea por venenos (azufre, fósforo, etc.), o bien por efectos térmicos dentro de lo que esta comprendido el fenómeno de sinterización. Este problema se presenta generalmente con los metales preciosos (Pt, Rh, Pd, etc.) (1-3). El efecto de sinterización en los catalizadores, es uno de los problemas de más actualidad, sobre todo en los sistemas de control de emisiones gaseosas contaminantes, esto en virtud de las condiciones a alta temperatura a las cuales operan los sistemas de combustión de alto rendimiento (4). El efecto de la sinterización sobre el catalizador puede darse en sus propiedades texturales (área superficial, porosidad, etc.), o en la fase estructural del soporte utilizado; en ambos casos, los sitios metálicos activos son alterados, en el primero ocultando o disminuyendo el área metálica expuesta y en el segundo por la pérdida total del sitio o área metálica (5).

Este efecto de sinterización en los catalizadores utilizados en la reacción de reducción de NO<sub>x</sub>, resulta aún más importante dado que tiene un fuerte impacto sobre su eficiencia. El impacto de este fenómeno es concretamente sobre los metales utilizados, como en el caso del platino y rodio, por ejemplo, en los trabajos iniciales de Taylor *et al.* (6), reportaron una importante desactivación del rodio por tratamientos a alta temperatura en ambiente oxidante. Se menciona al rodio, porque es el metal que más se emplea en la reducción de NO<sub>x</sub>, dada su gran actividad mostrada en esta reacción, generalmente soportado en gamma alúmina. En los trabajos realizados con rodio soportado en alúmina, se reportan los mayores problemas de sinterización, perdiéndose gran parte del área metálica por oclusión, esto cuando se trabaja a una temperatura arriba de 600 °C (7,8). Como se mencionó al inicio los problemas de sinterización en los catalizadores de rodio, se incrementan cuando operan en ambiente oxidante, lo anterior

ocurre debido a la formación de óxidos de rodio difíciles de reducir, originando la segregación de las partículas metálicas en superficie, perdiéndose consecuentemente la dispersión. Los efectos anteriores se presentan con mayor frecuencia en el catalizador bimetalico Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que son uno de los tipos de catalizadores utilizados en convertidores catalíticos (9,10).

El método más utilizado para analizar el fenómeno de la sinterización sobre la actividad de los catalizadores, es mediante la determinación de la accesibilidad de la superficie metálica a la quimisorción de H<sub>2</sub>, realizada a temperatura ambiente; en el caso de los metales del grupo del platino [PGM(platinum group metals)], se confirma con la subsecuente titulación con O<sub>2</sub> (11,12).

El tratamiento de activación es fundamental para la accesibilidad de la superficie metálica, pero depende en mucho de la combinación metal soporte. Por ejemplo, la reducción a alta temperatura en catalizadores soportados ocasiona el fenómeno denominado fuerte interacción metal soporte (SMSI), principalmente con los metales del grupo VIII y semiconductores (TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, etc.), cuya característica principal es la modificación de sus propiedades de quimisorción (13,15).

En el caso concreto de los catalizadores utilizados en el control de emisiones de escape, Convertidores Catalíticos del tipo Tres-vías, este tipo de efectos es frecuente, dadas las condiciones a las cuales operan los nuevos sistemas de motores de alto rendimiento, como son alta temperatura y rico en O<sub>2</sub>. El principal problema se basa, en que en el convertidor Tres-Vías la cantidad de metales preciosos es baja y cualquier problema de pérdida de superficie metálica resulta en un decremento de su actividad. Una manera de solventar este problema es con la adición de CeO<sub>2</sub>, a la alúmina, con la finalidad de estabilizar su área superficial y mantener la dispersión metálica, además este óxido metálico contribuye a un mejor manejo del oxígeno (16,17).

A esta serie de alteraciones o efectos ocurridos entre el soporte y el metal por efectos térmicos se les ha denominado interacción metal soporte. El efecto SMSI fue introducido por Tauster *et al* (18,19), y se refiere a la fuerte interacción metal soporte que se observa en determinados catalizadores soportados, como es el caso donde se emplea la TiO<sub>2</sub> como soporte, o bien de acuerdo a la opinión de otros autores, los soportes que presentan la estructura del tipo de la fluorita (CaF<sub>2</sub>) (20). Sin embargo, es importante

señalar que no siempre que se presente una interacción metal soporte tendrá que ser relacionada con el efecto SMSI, ya que este es muy concreto para el trabajo original sobre la titania, citado anteriormente.

Con la finalidad de dejar bien claro y de evitar confundir el efecto SMSI del trabajo original (19,21), con las demás clases de interacciones que se dan con otro tipo de soportes, las características principales del SMSI son: i) la obtención de una alta dispersión metálica después de una reducción a baja temperatura (LTR), dando como resultado una alta sorción y actividad catalítica, sustentada por la presencia de pequeñas partículas metálicas, ii) después una reducción a alta temperatura (HTR) ( $\approx 450$  °C), el sistema exhibe disminución en sus propiedades de sorción y en su actividad catalítica, iii) finalmente la posibilidad de recuperar las propiedades obtenidas en la LTR, mediante una oxidación a alta temperatura (HTO), con  $H_2O$  o  $O_2$  y posteriormente la LTR.

El hecho de abordar este tema, se basa principalmente en tomar en cuenta la posibilidad de analizar los cambios significativos que sufren los catalizadores cuando son sometidos a un tratamiento a alta temperatura, sustentado en una serie de modelos propuestos que van desde el especial enlace que se presenta entre los metales y los cationes reducidos del soporte (22), o bien que las especies parcialmente reducidas del soporte son capaces de emigrar y bloquear sitios activos (23-25), entre otros. No obstante no hay aun uniformidad de criterios al respecto, por lo que aún es un campo fértil de estudio.

La idea de preparar catalizadores por el método sol-gel y someterlos a tratamiento a alta temperatura es con el objetivo de observar si tendrían la capacidad de estabilizar la fase metálica activa. Como se menciona al inicio de este estudio, en los catalizadores preparados por el método sol-gel, parte del metal forma parte en red con el soporte y la otra parte en superficie, por lo tanto la parte del metal que permanece en red con el soporte podría ocasionar una interacción especial entre ambos(26,27), sobre todo en el sentido de modificar sus propiedades catalíticas y estabilizar la fase metálica. Como se sabe entre las ventajas que ofrece el método sol-gel en la preparación de catalizadores soportados, destacan la posibilidad de obtener materiales de alta pureza con el control de sus propiedades texturales (área, porosidad, etc.), donde la manera de control dependiendo del tipo de soporte o metal puede ser; el medio (pH), temperatura de gelación, carga metálica, solvente y cantidad de agua. Precisamente en las etapas de hidrólisis y polimerización,

es posible el control del tamaño de las partículas metálicas, variable que presenta una gran influencia sobre la actividad catalítica (28). Asimismo, entre los nuevos argumentos que se manejan en la explicación de las interacciones metal soporte, están los modelos en los que se proponen óxidos que exhiben vacancias de  $O^{2-}$  (14). Las maneras de originar estas vacancias en algunos soportes, pueden ser las siguientes: i) cuando las superficies hidroxiladas son deshidratadas, ii) algunos cationes del óxido son reducidos por medios químicos o disociación térmica, iii) algunos de los cationes de óxidos no reducibles son remplazados isomórficamente por cationes de menor valencia, iv) por la combinación de las tres primeras (14).

Considerando que los catalizadores sol-gel en este trabajo se sintetizaron en diferente medio (ácido y básico), y que el grado de hidroxilación depende del medio (pH) y cantidad de agua; y que en la condensación/hidrólisis el mecanismo de enlace del átomo central para formar el gel depende de su número de coordinación (tipo de alcóxido), se previó que el tipo de interacción metal soporte en estos catalizadores sería diferente.

Al respecto, se tiene el antecedente del comportamiento de catalizadores sol-gel Pt/TiO<sub>2</sub> reducidos a 450 °C, y posteriormente sometidos a tratamiento a alta temperatura (800 °C), utilizados en la reacción de oxidación de CO (29). Las características principales que presentó este catalizador del tratamiento térmico a alta temperatura, destacan; la estabilización de la fase cristalina anatasa, estabilización del tamaño de partícula metálica, y conservación de su actividad catalítica, de lo que se deduce finalmente como un modelo diferente de interacción metal soporte al original SMSI reportado para la TiO<sub>2</sub> (30).

El tipo de interacción metal soporte es diferente de acuerdo al tipo de soporte y metal utilizado independientemente del método de preparación del catalizador (31-33). La estabilidad térmica de la silica es diferente a la de la titania y alúmina y viceversa, con un menor efecto por el tipo de metal, esto en catalizadores preparados por métodos convencionales, por ejemplo la fase cristalina de la alúmina apropiada para su uso como soporte, es la gamma, y esta se pierde cambiando a alfa, cuando se trata a una temperatura mayor a 700 °C. Para el caso de la silica, esta es la más sensible al impacto térmico ya que se sinteriza a partir de los 600 °C, ocluyendo casi en su totalidad al metal activo, con la consecuente pérdida de su actividad (34,35). Finalmente las fases polimórficas de la

titania, son la anatasa, broquita y rutilo; la anatasa y el rutilo son tetragonales y la broquita ortorrómbica; el rutilo es la más estable termodinámicamente y la anatasa y broquita son metaestables, esto es, se transforman irreversiblemente en rutilo en el intervalo de 500 °C a 900 °C, dependiendo del método de preparación y del tipo y concentración de impurezas (36).

La titania en estado amorfo cristaliza a anatasa y posteriormente a rutilo, seguido por un rápido crecimiento de tamaño de cristal y pérdida de área superficial. La temperatura de transformación de la fase anatasa a rutilo (400 °C – 1000 °C), depende de la atmósfera en la cual se realice la reacción y el tipo de impureza (cationes alcalinos, metales de transición, Cl, etc.), donde algunos inhiben y otros aceleran la transformación (37,38).

Se citan estos tres tipos de soportes por presentar todos ellos problemas de sinterización, y dadas sus perspectivas de utilizarlos en catalizadores ambientales, concretamente en el control catalítico de los NOx (39,41), que finalmente fue la causa por la que se eligieron para su preparación por el método sol-gel y posteriormente someterlos a tratamiento térmico a alta temperatura con el fin de conocer su comportamiento al impacto térmico, principalmente con respecto a su actividad catalítica.

## 5.2 Desarrollo experimental

A los catalizadores sol-gel de platino y rodio en titania, silica y alúmina activados como se describe en el Capítulo 2, se les sometió a un tratamiento a alta temperatura, cuyo procedimiento fue el siguiente: i) los catalizadores reducidos a 450 °C en H<sub>2</sub> durante 4 h, fueron calcinados en aire (UHP-99%) a 800 °C durante 12 h, ii) posteriormente los catalizadores sinterizados fueron reducidos nuevamente a 450 °C, antes de la evaluación de actividad.

La caracterización se llevó a cabo después de la reducción, es decir, en los catalizadores “sinterizados/reducidos”, tanto los sol-gel como los de referencia. Por lo que respecta a los catalizadores únicamente “reducidos”, los datos de caracterización tomados como referencia, son los reportados en el Capítulo 2 (Tablas 7,10 y Fig. 6-17).

### 5.2.1 Efecto del tratamiento térmico sobre el tamaño de partícula.

Con la finalidad de analizar el efecto del tamaño de partícula metálica sobre la actividad catalítica en la reducción de NO vía CO, de los catalizadores sol-gel y de referencia “sinterizados/reducidos”, la determinación de tamaño de partícula metálica se realizó mediante dos técnicas, la primera por quimisorción de H<sub>2</sub>, y la segunda por Microcopia Electrónica de Transmisión (TEM), utilizando un equipo JEOL 100 CX STEM, los valores obtenidos por ambas técnicas son los que se muestran en las Tablas 19 - 20 y Fig. 31-43.

En la determinación del tamaño promedio de partícula metálica por TEM, se utilizó la fórmula que se describe a continuación (44):

$$D = \frac{\sum_i n_i D_i^3}{\sum_i n_i D_i^2} \quad (57)$$

donde  $n_i$  es el número de cristales metálicos con un diámetro entre  $D_i$  y  $D_i + \Delta D_i$ , mientras que  $D_i = D_i + (\Delta D_i/2)$ . La metodología se basa en contar en forma visual un intervalo de tamaño de partículas metálicas determinadas, presentes en una micrografía de TEM, se sugiere que no menos de 700 partículas para cada intervalo.

### 5.2.2 Efecto del tratamiento térmico sobre la actividad catalítica.

Las evaluaciones de actividad catalítica en la reducción de NO vía CO de los catalizadores sol-gel y de referencia “reducidos” y “sinterizados/reducidos”, se determinaron en el sistema experimental descrito en el Capítulo 3.

Con la finalidad de identificar catalizadores evaluados, a éstos se les etiquetó con la nomenclatura de “reducidos”, en el caso de los reducidos a 450 °C en H<sub>2</sub>, y los



“sinterizados/reducidos”, para los catalizadores tratados a 800 °C y posteriormente reducidos a 450 °C en H<sub>2</sub>, lo anterior aplica tanto para los catalizadores sol-gel, como para los de referencia.

En las pruebas de actividad de los catalizadores sol-gel “sinterizados/reducidos”, se observó un ligero incremento en la actividad en función del tiempo, sin embargo el estado estacionario se alcanzó entre 2 y 3 horas en la mayoría de ellos. En esta región se calcularon las velocidades y actividades por sitio. Los datos de actividad catalítica de los catalizadores sol-gel y de referencia “reducidos” con los que se realiza la comparación con los “sinterizados/reducidos”, son los determinados en el Capítulo 3.

Los tratamientos térmicos de todos los catalizadores se realizaron *in situ*, para inmediatamente proceder a realizar las evaluaciones de actividad catalítica, tratando de este modo de evitar la contaminación de los catalizadores

### 5.3 Resultados

En general el comportamiento de los catalizadores sol-gel con respecto a la resistencia a la sinterización es muy diferente al presentado por los catalizadores de referencia, tanto en el aspecto de estabilización de las partículas metálicas como en la conservación de su actividad en la reacción de reducción del NO vía CO. Los catalizadores sol-gel “sinterizados/reducidos”, no solo conservan su actividad catalítica, sino que en algunos casos resultaron más activos que antes del tratamiento térmico, mientras que la mayoría de los de referencia pierden casi en su totalidad su actividad. Sin embargo, también entre los mismos catalizadores sol-gel se presentaron diferencias con respecto a la estabilidad de la partícula metálica y la actividad, estas diferencias relacionadas con el tipo de metal, soporte y medio de reacción (pH). Con base en lo anterior, el análisis y discusión de resultados para cada uno de ellos se llevó a cabo tomando como referencia cada uno de los aspectos antes citados, para poder definir cual de ellos tiene mayor influencia en su resistencia a la sinterización.

- **Catalizadores Sol-Gel de platino**

**Propiedades texturales.-** Los catalizadores sol-gel “sinterizados/reducidos”, soportados en titania, tanto los de medio ácido como básico (Pt/TiO<sub>2</sub>-SA y SB), fueron los que presentaron menor disminución del área superficial, además de conservar su tamaño de partícula metálica. El decremento más notable de área superficial, se presentó en los catalizadores sol-gel soportados en alúmina, sobre todo en la muestra preparada en medio ácido, sin embargo, el decremento de el área superficial en este catalizador no se refleja en el tamaño de la partícula metálica, dado que ésta no se incrementa en la magnitud que el área decae (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SA) (Tabla 19). Por otra parte, los catalizadores de referencia “sinterizados/reducidos”, en titania y alúmina, sí presentan un decremento notable en el área superficial y un aumento en el tamaño de partícula metálica, con respecto a los “reducidos”, por lo que se puede deducir que en ambos se presenta un efecto de sinterización por tratamiento a alta temperatura.

**Tabla 19 Caracterización de catalizadores de platino (1% peso) Sol-Gel y referencia tratados a alta temperatura.**

| Catalizador                           | Area específica<br>(m <sup>2</sup> / g) |     | Dispersión <sup>a</sup><br>(%) |    | Φ <sup>a</sup><br>(Å) |     |
|---------------------------------------|---|-----|--------------------------------|----|-----------------------|-----|
|                                       | A                                       | B   | A                              | B  | A                     | B   |
| Pt/TiO <sub>2</sub> -SA               | 60                                      | 43  | 14                             | 19 | 79                    | 61  |
| Pt/TiO <sub>2</sub> -SB               | 86                                      | 55  | 17                             | 26 | 63                    | 43  |
| Pt/TiO <sub>2</sub> -R                | 40                                      | 21  | 23                             | 15 | 47                    | 72  |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -SA               | 490                                     | 236 | 11                             | 21 | 110                   | 101 |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -SB               | 49                                      | 45  | 59                             | 66 | 20                    | 18  |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -R                | 400                                     | 99  | 55                             | 12 | 21                    | 169 |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SA | 390                                     | 137 | 35                             | 42 | 32                    | 31  |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SB | 209                                     | 155 | 44                             | 57 | 25                    | 19  |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R  | 190                                     | 23  | 40                             | 8  | 28                    | 134 |

**A = Catalizadores “reducidos” B = Catalizadores “sinterizados/reducidos”**  
<sup>a</sup> = Quimisorción

**Tabla 20 Caracterización de catalizadores de rodio (1% peso) Sol-Gel y referencia tratados a alta temperatura.**

| Catalizador                           | Area específica<br>(m <sup>2</sup> / g) |     | Dispersión <sup>a</sup><br>(%) |    | Φ <sup>a</sup><br>(Å) |     |
|---------------------------------------|---|-----|--------------------------------|----|-----------------------|-----|
|                                       | A                                       | B   | A                              | B  | A                     | B   |
| Rh/TiO <sub>2</sub> -SA               | 120                                     | 59  | 5                              | 15 | 226                   | 182 |
| Rh/TiO <sub>2</sub> -SB               | 110                                     | 73  | 10                             | 17 | 108                   | 62  |
| Rh/TiO <sub>2</sub> -R                | 50                                      | 29  | 11                             | 12 | 103                   | 97  |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -SA               | 350                                     | 293 | 32                             | 38 | 34                    | 31  |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -SB               | 318                                     | 286 | 36                             | 47 | 30                    | 19  |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -R                | 265                                     | 122 | 34                             | 14 | 32                    | 155 |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SA | 241                                     | 177 | 21                             | 28 | 52                    | 49  |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SB | 280                                     | 169 | 20                             | 28 | 54                    | 38  |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R  | 195                                     | 21  | 22                             | 7  | 50                    | 149 |

**A = Catalizadores “reducidos” B = Catalizadores “sinterizados/reducidos”**  
<sup>a</sup> = Quimisorción

Los catalizadores sol-gel en silica "sinterizados/reducidos" (Pt/SiO<sub>2</sub>-SA y SB), no presentan un cambio notable en el área superficial y en el tamaño de partícula metálica, con respecto a los catalizadores "reducidos". Sin embargo, si se observa un efecto sobre estas dos propiedades, debido al medio de reacción (pH), ya que la diferencia de área y tamaño de partícula metálica entre la muestra ácida y la básica es considerable, por ejemplo, el área de la muestra ácida es mayor casi en un 400 %, con respecto a la básica. Al respecto, el catalizador de referencia (Pt/SiO<sub>2</sub>-R), muestra una reducción drástica de su área y aumento notable del tamaño de partículas, de hecho las más grandes de todos los catalizadores de referencia de platino (169 Å) (Tabla 19) <sup>(42,43)</sup>. Por lo que respecta al catalizador sol-gel que menor tamaño de partícula metálica presentó, fue el catalizador sol-gel de platino preparado en medio ácido (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SA (19 Å) (Tabla 19).

Con la finalidad de observar el efecto del tratamiento térmico sobre el tamaño de partícula metálica en los catalizadores sol-gel y de referencia "sinterizados/reducidos", se utilizó la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Del análisis realizado a las micrografías obtenidas de los catalizadores sol-gel de platino "sinterizados/reducidos", el efecto más importante que denotan éstos, es la estabilización de la fase metálica, dado que en su mayoría no solo se conserva el tamaño de la partícula metálica, sino que en algunos casos disminuye el tamaño de éstas, observándose un incremento en la dispersión metálica. En el caso de los catalizadores que muestran una redispersión, ésta se relaciona con la posibilidad de que parte del metal encapsulado que formaba parte en red con el soporte emerja o bien al contraerse el soporte descubra más superficie metálica, que origine más sitios metálicos, además de conservar el tamaño de las partículas metálicas ya existentes (Fig. 31-36).

La forma de redispersión o conservación de la dispersión para cada catalizador sol-gel "sinterizado/reducido" de platino es diferente por tipo de soporte y medio y medio de reacción (pH), como se puede observar en las micrografías obtenidas de cada catalizador. En el caso del catalizador "sinterizado/reducido" preparado en medio básico soportado en titania (Pt/TiO<sub>2</sub>-SB), mantiene la dispersión, con el incremento moderado y aislado de algunas partículas metálicas, parecido a lo que ocurre en el catalizador básico soportado en silica (Pt/SiO<sub>2</sub>-SB) (Fig. 31,33). Sin embargo, el hecho de que en los catalizadores sol-gel en titania y la silica conserven su área superficial y se logre la

estabilización del tamaño de las partículas metálicas, significa un efecto importante por método de preparación, ya que en catalizadores preparados por métodos convencionales, en ambos su transformación de fases se inicia a partir de los 400 °C y 600 °C, respectivamente.

La titania en sus dos fases cristalinas; anatasa y rutilo tiene áreas superficiales bajas, y en particular la anatasa es fácil su transformación a rutilo, disminuyendo más su área. Una manera de conservar la fase anatasa es mediante el dopado, con lo cual no solo se logra estabilizar esta fase, sino que dependiendo del tipo de dopante o impureza que se introduzca, también es posible modificar sus propiedades catalíticas como soporte <sup>(37)</sup>. Si se tomamos en cuenta que en los catalizadores preparados por el método sol-gel, parte del metal (Pt, Rh, etc.) queda encapsulado en red con el soporte, la presencia de este metal se pudiera considerar como una incorporación de una impureza ó como un dopante, que bien pudiera intervenir en la estabilización de la fase cristalina de la titania y más aún en mejorar sus propiedades catalíticas. Este mismo efecto se puede presentar con los demás tanto con la silica como con la alúmina, modificando de igual manera sus propiedades catalíticas como soportes.

Fig. 28 Tamaño de partícula metálica por microscopía electrónica de transmisión TEM de catalizadores Sol-Gel y referencia de platino y rodio en titanio.

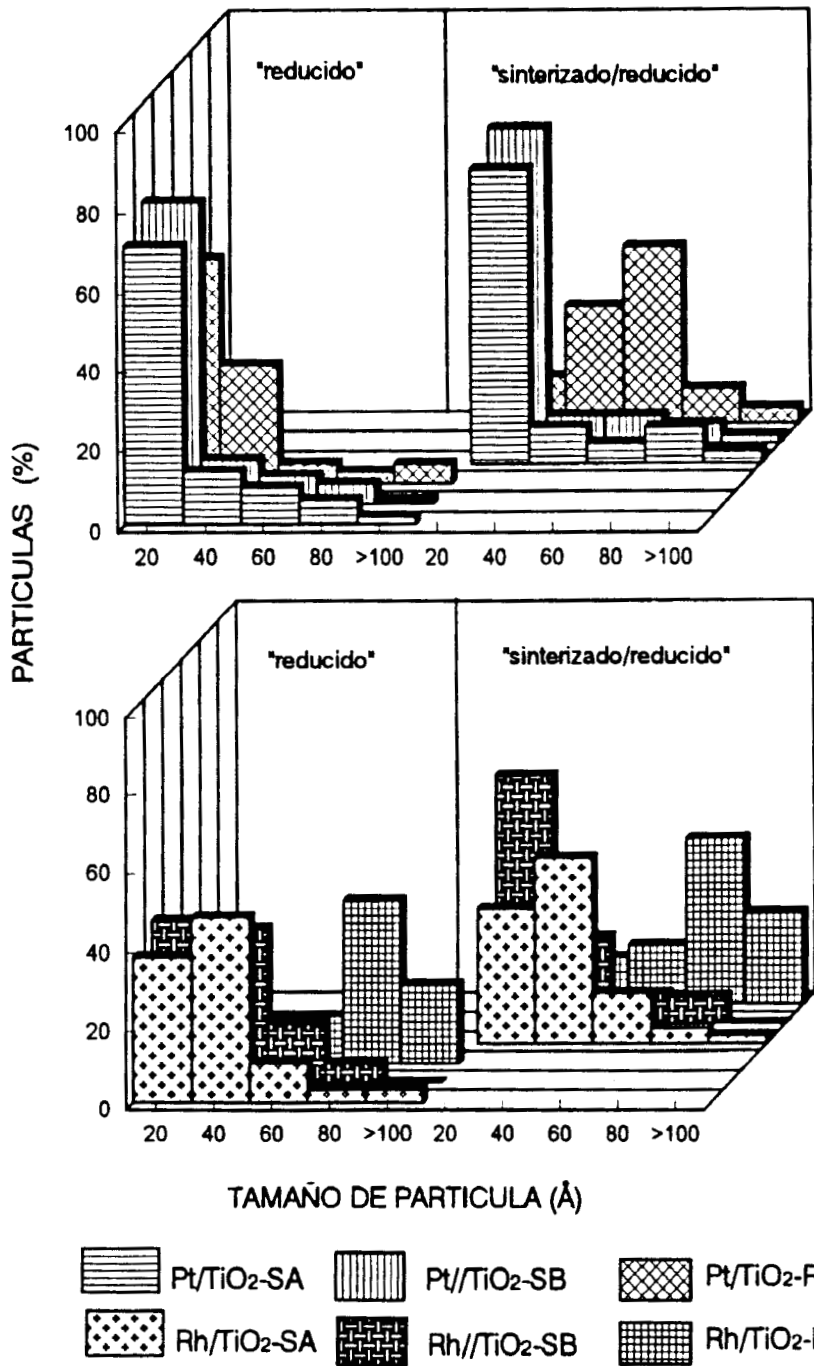


Fig. 29 Tamaño de partícula metálica por microscopía electrónica de transmisión TEM de catalizadores Sol-Gel y referencia de platino y rodio en silica

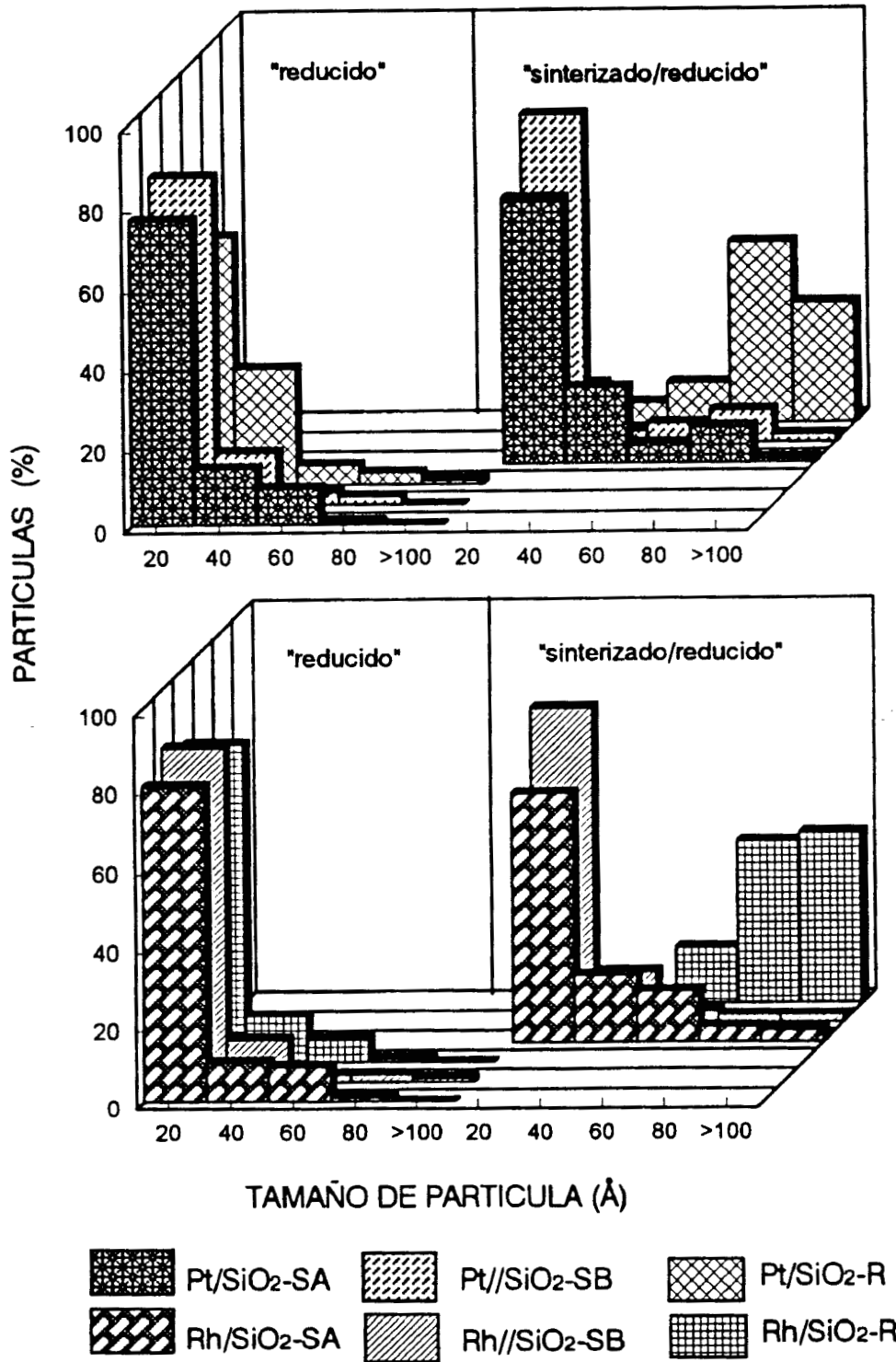
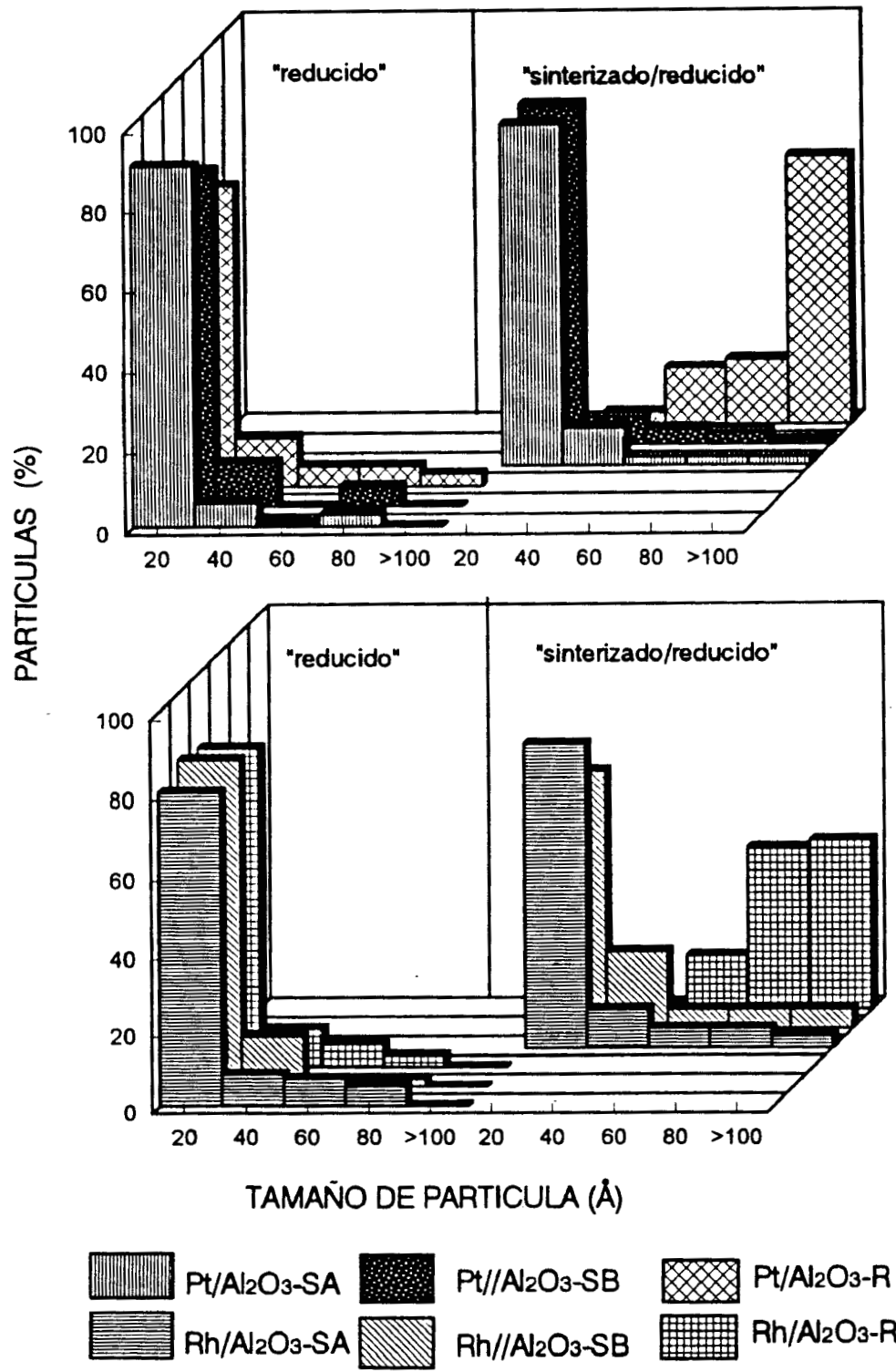


Fig. 30 Tamaño de partícula metálica por microscopía electrónica de transmisión TEM de catalizadores Sol-Gel y referencia de platino y rodio en alúmina.





En los catalizadores de referencia “sinterizados/reducidos” de platino, el efecto por tratamiento a alta temperatura fue similar, ya que todos presentaron problemas de aumento de tamaño de partícula con la consecuente pérdida de la dispersión. Los catalizadores de referencia que presentaron un mayor aumento en su tamaño de partícula metálica, fueron los soportados en silica y alúmina (Pt/SiO<sub>2</sub>-R y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R) (Fig.32,34), lo que corresponde a lo reportado en otros trabajos<sup>(44)</sup>, con tratamiento térmico similar al efectuado en este estudio.

**Actividad catalítica.-** La mayoría de los catalizadores sol-gel “sinterizados/reducidos” de platino, muestran un aumento en su dispersión y en general todos muestran mayor actividad, sin embargo, los catalizadores sol-gel que mostraron una mayor redispersos, como es el caso de los catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub>-SB y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SB, no fueron precisamente los más activos (Tabla 21,23), y de acuerdo a lo reportado en literatura, la reducción de NO vía CO, se ve favorecida en catalizadores con mayor dispersión, y en los catalizadores sol-gel no se presenta el mismo comportamiento<sup>(45,46)</sup>. En relación a lo anterior, el catalizador básico de titania (Pt/TiO<sub>2</sub>-SB), aún siendo menos disperso que los dos citados anteriormente, su actividad fue mayor con respecto al catalizador ácido y de referencia ambos (Tabla 21,23).

La mayor actividad mostrada por los catalizadores sol-gel “sinterizados/reducidos”, con respecto a los de referencia, probablemente se fundamente en una especial interacción del metal con el soporte. Al respecto, Fogger <sup>(47)</sup>, reportó que la interacción metal soporte, en general se define como una influencia directa del soporte sobre las propiedades de quimisorción y catalíticas de la fase metálica mediante una inusual estabilización de la estructura de la partícula metálica, cambiando sus propiedades electrónicas por un proceso de transferencia de electrones entre el soporte y la partícula metálica o cambiando el tipo de enlace químico entre ambos <sup>(47)</sup>.

**Tabla 21 Actividad catalítica de los catalizadores de platino (1% peso) Sol-Gel y de referencia tratados a alta temperatura.**

| Catalizador                           | NO <sup>a</sup><br>(%) |      | V 10 <sup>6</sup><br>(mol / s g cat) |      | TOF<br>(mol / Sitio s) |      |
|---------------------------------------|------------------------|------|--------------------------------------|------|------------------------|------|
|                                       | A                      | B    | A                                    | B    | A                      | B    |
| Pt/TiO <sub>2</sub> -SA               | 2.1                    | 2.9  | 0.65                                 | 0.90 | 1.79                   | 2.19 |
| Pt/TiO <sub>2</sub> -SB               | 2.7                    | 3.2  | 0.84                                 | 1.0  | 1.83                   | 1.48 |
| Pt/TiO <sub>2</sub> -R                | 0.86                   | 0.63 | 0.26                                 | 0.19 | 0.44                   | 0.52 |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -SA               | 1.0                    | 1.3  | 0.32                                 | 0.39 | 1.24                   | 1.22 |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -SB               | 2.9                    | 3.3  | 0.89                                 | 1.0  | 0.53                   | 0.54 |
| Pt/SiO <sub>2</sub> -R                | 2.5                    | 0.06 | 0.77                                 | 0.01 | 0.54                   | 0.35 |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SA | 2.4                    | 2.3  | 0.74                                 | 0.70 | 0.82                   | 0.65 |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SB | 2.6                    | 2.7  | 0.79                                 | 0.85 | 0.70                   | 0.58 |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R  | 0.7                    | 0.1  | 0.20                                 | 0.04 | 0.20                   | 0.18 |

<sup>a</sup> = a 200 °C

A = "reducidos"

B = "sinterizados /reducidos"

**Tabla 22 Actividad catalítica de los catalizadores de rodio (1% peso) Sol-Gel y referencia tratados a alta temperatura.**

| Catalizador                           | NO <sup>a</sup><br>(%) |      | V 10 <sup>6</sup><br>(mol / s g cat) |      | TOF<br>(mol / Sitio s) |      |
|---------------------------------------|------------------------|------|--------------------------------------|------|------------------------|------|
|                                       | A                      | B    | A                                    | B    | A                      | B    |
| Rh/TiO <sub>2</sub> -SA               | 4.1                    | 4.8  | 1.28                                 | 1.48 | 2.71                   | 2.48 |
| Rh/TiO <sub>2</sub> -SB               | 4.6                    | 6.0  | 1.44                                 | 1.85 | 1.47                   | 1.09 |
| Rh/TiO <sub>2</sub> -R                | 1.5                    | 0.66 | 0.48                                 | 0.20 | 0.46                   | 0.18 |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -SA               | 3.6                    | 3.6  | 1.11                                 | 1.29 | 0.35                   | 0.36 |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -SB               | 3.7                    | 3.8  | 1.16                                 | 1.18 | 0.32                   | 0.32 |
| Rh/SiO <sub>2</sub> -R                | 3.7                    | 0.1  | 1.14                                 | 0.03 | 0.34                   | 0.09 |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SA | 2.5                    | 3.0  | 0.79                                 | 0.95 | 0.38                   | 0.37 |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SB | 3.8                    | 4.1  | 1.17                                 | 1.29 | 0.59                   | 0.47 |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R  | 1.3                    | 0.1  | 0.40                                 | 0.03 | 0.18                   | 0.04 |

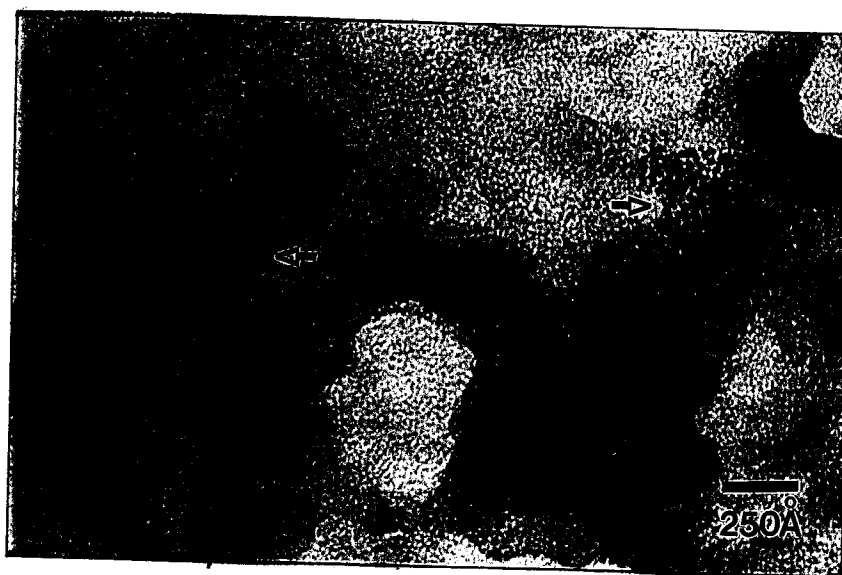
<sup>a</sup> = a 200 °C

A = "reducidos"

B = "sinterizados /reducidos"



(a) muestra “reducida”

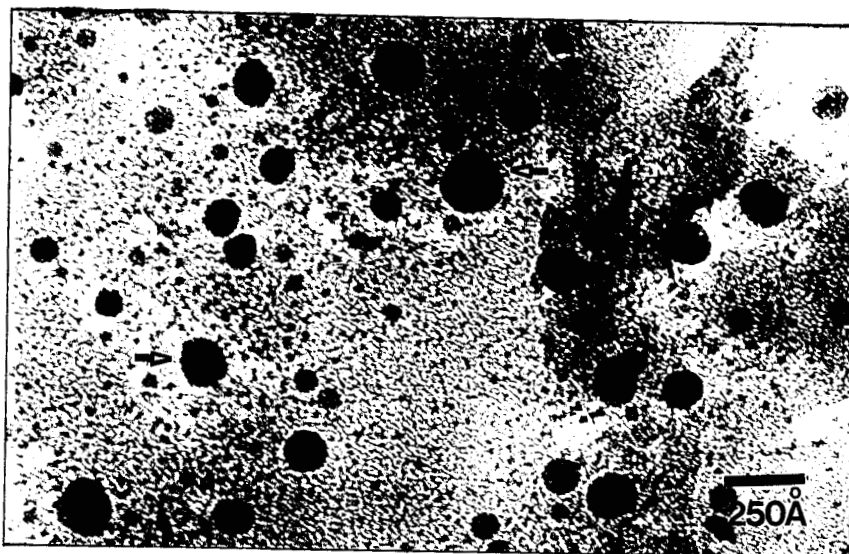


(b) muestra “sinterizada/reducida”

**Fig. 31** Micrografías – TEM de los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>-SB  
amplificación: 400,000 X.



(a) muestra “reducida”



(b) muestra “sinterizada/reducida”

**Fig. 32** Micrografías – TEM de los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>-R  
ampliación 400,000 X



(a) muestra “reducida”

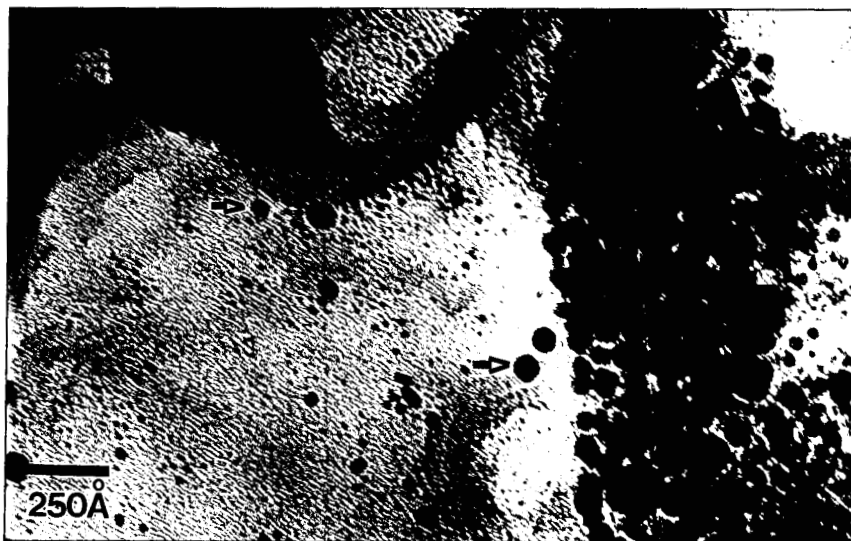


(b) muestra “sinterizada/reducida”

**Fig. 33** Micrografías – TEM de los catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub>-SB  
ampliación 400,000 X



(a) muestra “reducida”



(b) muestra “sinterizada/reducida”

**Fig. 34** Micrografías – TEM de los catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub>-R  
ampliación 400,000 X



(a) muestra "reducida"

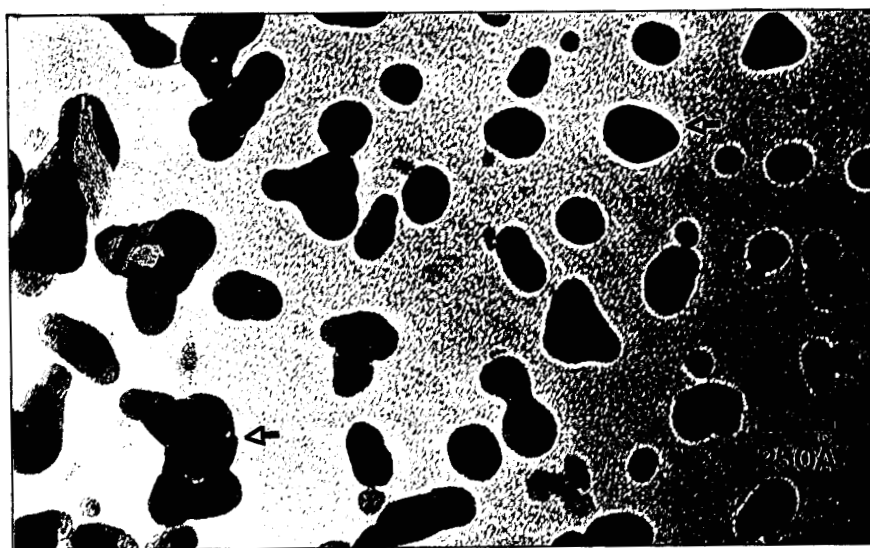


(b) muestra "sinterizada/reducida"

**Fig. 35** Micrografías – TEM de los catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SB  
ampliación 400,000 X



(a) muestra "reducida"



(b) muestra "sinterizada/reducida"

**Fig. 36** Micrografías – TEM de los catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R  
ampliacion 400,000 X



De manera más específica los catalizadores sol-gel “sinterizados/reducidos”, preparados en medio básicos de platino, presentaron mayor actividad que los ácidos y en particular los soportados en titania. Sin embargo, también la actividad mostrada por los catalizadores “sinterizados/reducidos”, de silica y alúmina fue importante, ya que su actividad fue muy superior a la mostrada por los de referencia, ya que estos últimos pierden casi totalmente su actividad. Esta notable resistencia al impacto térmico, convierte a los catalizadores sol-gel, en una buena opción en la reacción de NO vía CO, en condiciones drásticas de temperatura, principalmente en el caso de los catalizadores soportados en alúmina, donde para poder ser utilizados en el control de NO a alta temperatura, es necesario el dopar a la alúmina con un óxido binario, que generalmente es el  $\text{CeO}_2$  (48,49).

#### ● Catalizadores Sol-Gel de rodio

**Propiedades texturales.-** En los catalizadores sol-gel “sinterizados/reducidos” de rodio, el efecto sobre sus propiedades texturales en cada uno de los tres soportes utilizados fue distinto al presentado por los catalizadores sol-gel de platino, siempre mejores en comparación a éste último. Por ejemplo, el área superficial presentada por los catalizadores sol-gel “sinterizados/reducidos” de rodio ( $\text{Rh/TiO}_2\text{-SB}$  y  $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3\text{-SB}$ ), es mayor que la de los correspondientes de platino (Tabla 21,22). Asimismo, los catalizadores sol-gel “sinterizados/reducidos” de rodio, presentan una buena estabilización del tamaño de las partículas metálicas, en este caso el que menor tamaño de partícula metálica presento fue el de silica preparado en medio básico (19 Å) ( $\text{Rh/SiO}_2\text{-SB}$ ) (Tabla 22), y el de mayor tamaño el de titania en medio ácido (182 Å) ( $\text{Rh/TiO}_2\text{-SA}$ ).

Con base en lo anterior, se puede argumentar, que la relación metal soporte desempeña un papel importante sobre la estabilización de la fase metálica, y que además a través de este binomio, también se modifican las propiedades catalíticas de ambos. Ya que como se puede observar, en los catalizadores sol-gel “sinterizados/reducidos” de rodio el control sobre el tamaño de la partícula metálica y la actividad catalítica mostrada, es diferente a los respectivos de platino (50).

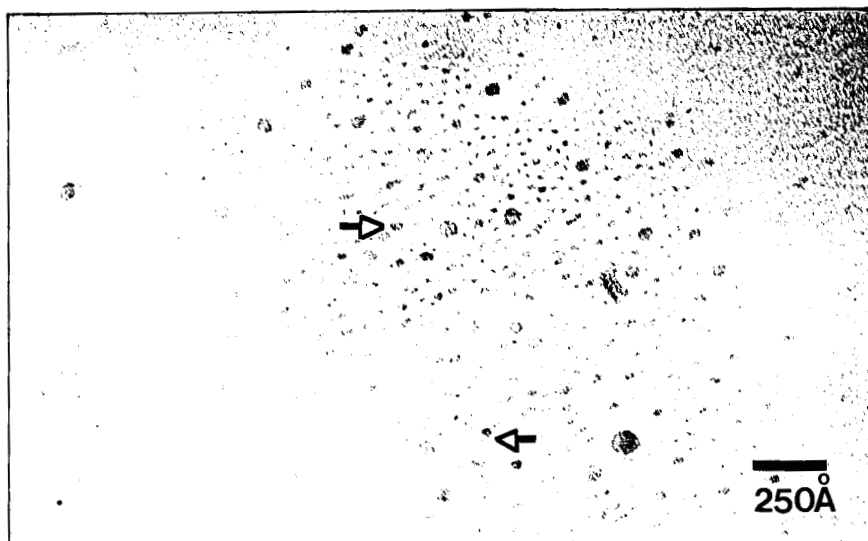


(a) muestra "reducida"

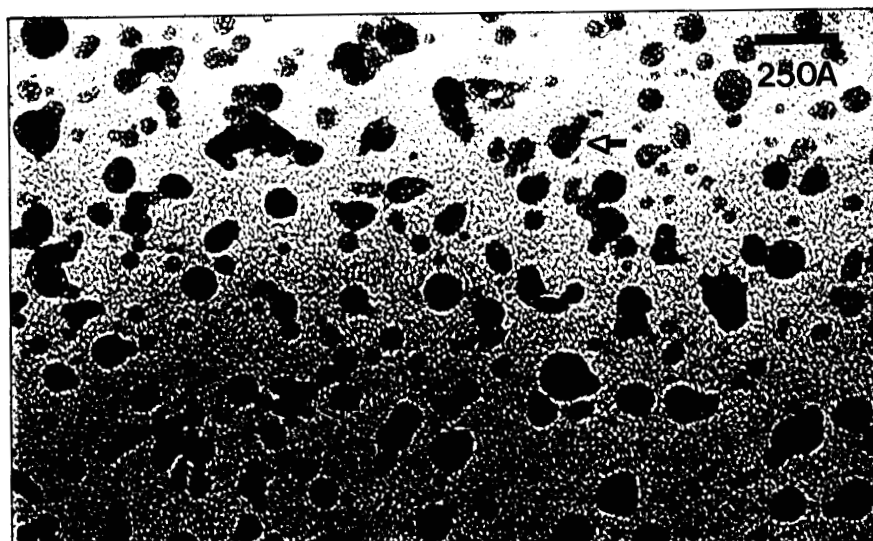


(b) muestra "sinterizada/reducida"

**Fig. 37** Micrografías – TEM de los catalizadores Rh/TiO<sub>2</sub>-SB  
ampliación 400,000 X



(a) muestra "reducida"

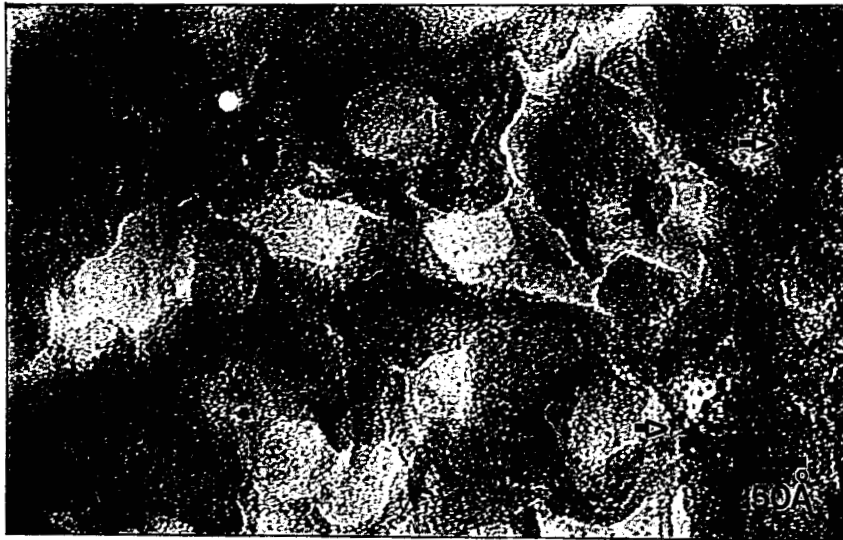


(b) muestra "sinterizada/reducida"

**Fig. 38** Micrografías – TEM de los catalizadores Rh/TiO<sub>2</sub>-R  
ampliación 400,000 X

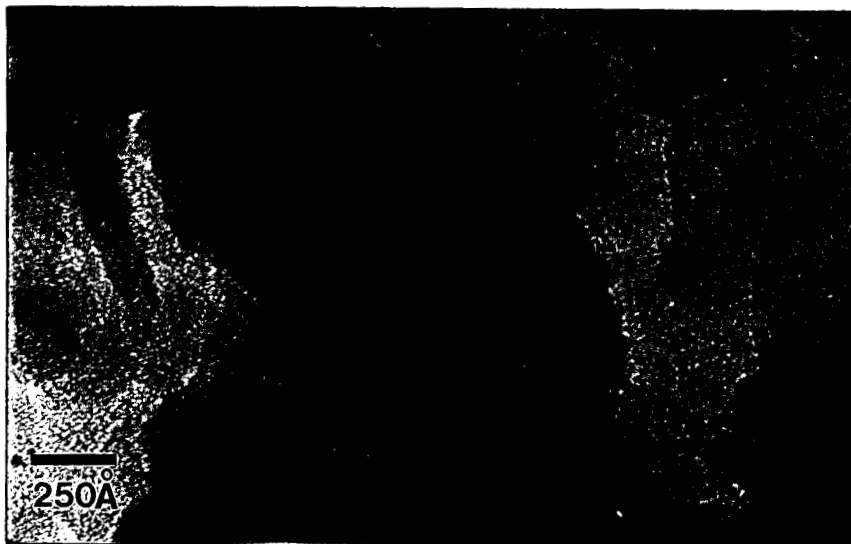


(a) muestra “reducida”

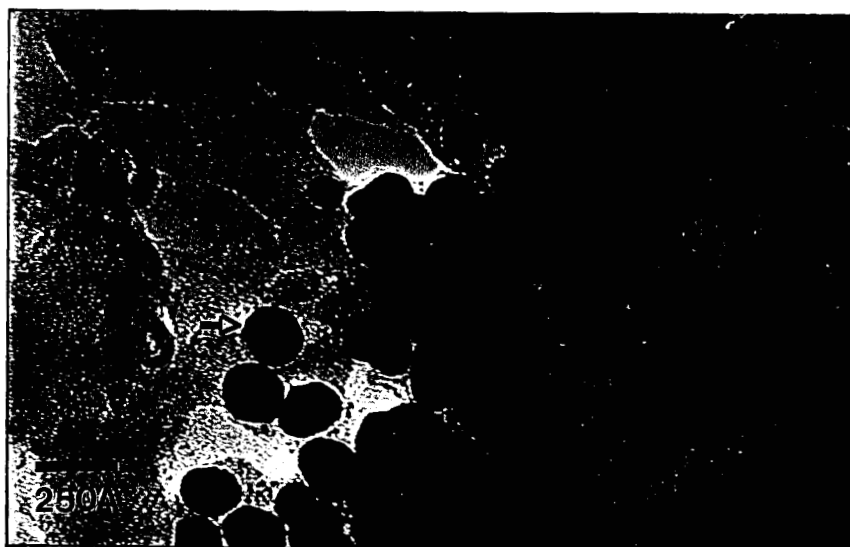


(b) muestra “sinterizada/reducida”

**Fig. 39 Micrografías – TEM de los catalizadores Rh/SiO<sub>2</sub>-SB  
ampliación 400,000 X**



(b) muestra “reducida”



(a) muestra “sinterizada/reducida”

**Fig. 40** Micrografías – TEM de los catalizadores Rh/SiO<sub>2</sub>-R  
ampliación 400,000 X



(a) muestra “reducida”

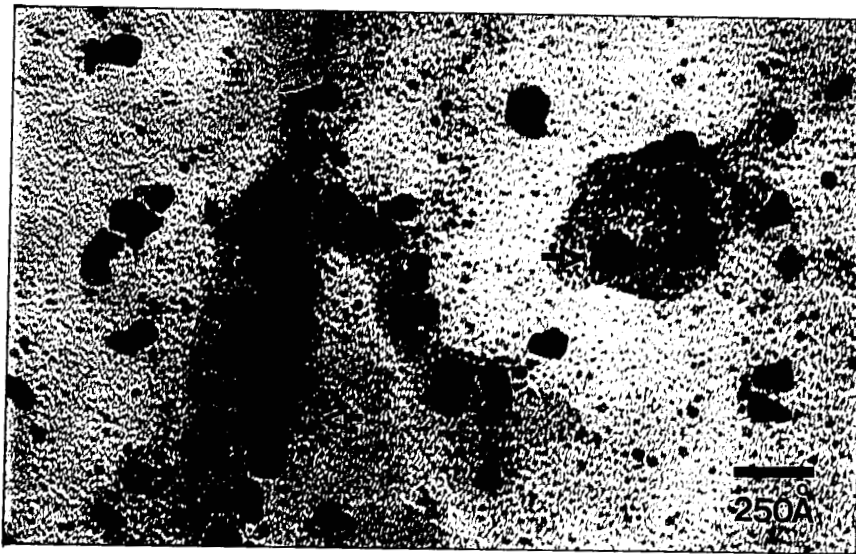


(b) muestra “sinterizada/reducida”

**Fig. 41** Micrografías – TEM de los catalizadores Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SB  
ampliación 400,000 X.



(a) muestra “reducida”



(b) muestra “sinterizada/reducida”

**Fig. 42** Micrografías – TEM de los catalizadores Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R  
ampliación 400,000 X.

En el análisis realizado a los resultados obtenidos en microscopía electrónica de transmisión (TEM), en los catalizadores sol-gel “sinterizados/reducidos” de rodio, es posible observar que al igual que en los catalizadores de platino, algunos presentan una redispersión o bien conservan su dispersión aún después del tratamiento a alta temperatura, pero con el rodio el tamaño y la distribución de tamaño de partículas metálicas es más uniforme, esto se observa con los tres soportes. En el catalizador básico de rodio en titania (Rh/TiO<sub>2</sub>-SB) (Fig. 37), se presenta una leve disminución de tamaño de algunas partículas y en otras se conserva el tamaño, en contraste el catalizador de referencia (Rh/TiO<sub>2</sub>-R) (Fig. 38), sufre el incremento de tamaño de partícula metálica, con la consecuente pérdida de dispersión, que es en general comportamiento que muestran los otros dos catalizadores de referencia (Rh/SiO<sub>2</sub>-R y Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R) (Fig. 38,40,42), con respecto a los catalizadores sol-gel “sinterizados/reducidos” en silica y alúmina. En el catalizador sol-gel de rodio en silica (Rh/SiO<sub>2</sub>-SB), es en el que se aprecia una mayor estabilización del tamaño de las partículas metálicas y un mayor efecto de redispersión, como se puede apreciar en la micrografía correspondiente (Fig. 39).

**Actividad catalítica.-** Los catalizadores “sinterizados/reducidos”, sol-gel de rodio presentaron mayor actividad catalítica en la reducción de NO vía CO, en comparación con los de platino, siendo los de titania preparados tanto en medio ácido, como básico (Rh/TiO<sub>2</sub>-SA y SB), los más activos (V y TOF) (Tablas 21,22). Sin embargo, nuevamente no hay una relación lógica entre la dispersión mostrada por estos catalizadores (menor que la de los de silica y alúmina) y su actividad. Comparando la actividad mostrada por los catalizadores sol-gel “sinterizados/reducidos” de platino, con los de rodio, éstos últimos resultaron más activos, aún y cuando presentan partículas metálicas de mayor tamaño, en comparación a los de platino (Tabla 21-22). Nuevamente los catalizadores sol-gel “sinterizados/reducidos” de rodio en titania, resultaron los más activos en comparación con los de silica y alúmina. No obstante, la menor actividad mostrada por los catalizadores sol-gel de silica y alúmina con rodio en comparación con los de titania, existe más concordancia entre los valores de tamaño de partículas metálicas que presentan los dos primeros, con respecto a su actividad. Los catalizadores sol-gel “sinterizados/reducidos” en rodio (Rh/SiO<sub>2</sub>-SA y Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SA), presentaron una manera



de estabilización de la partícula metálica o redispersarse, diferente a la mayoría de los catalizadores sol-gel de rodio, parecida a la mostrada por los preparados en medio básico (Fig. 43,44).

A manera de resumen, se puede argumentar que el comportamiento mostrado por los catalizadores sol-gel “sinterizado/reducido” tanto de platino como de rodio, con respecto a su resistencia a la sinterización, mediante la estabilización de la fase metálica, es uno de los efectos más importantes mostrado por estos catalizadores, más aún si se le relaciona con el aumento de su actividad catalítica mostrada. Al respecto, en un trabajo realizado con catalizadores sol-gel, anterior a este, se observó que es posible la estabilización de la fase cristalina (51,54).

Lo anterior convierte al método sol-gel, como una importante alternativa en la síntesis de catalizadores térmicamente estables y con características catalíticas especiales, en su mayoría superiores a las de catalizadores convencionales.

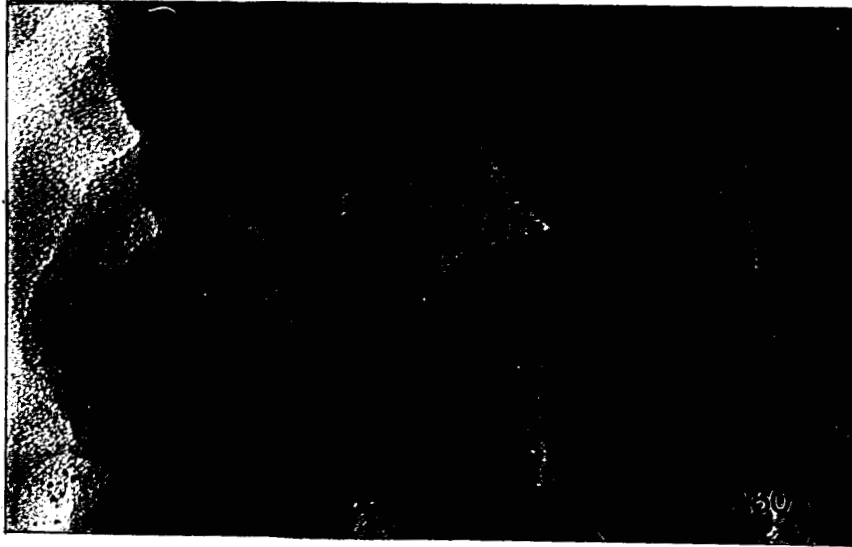


(a) muestra "reducida"



(b) muestra "sinterizada/reducida"

**Fig. 43** Micrografías – TEM de los catalizadores Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SA  
ampliación 400, 000 X



(a) muestra “reducida”



(b) muestra “sinterizada/reducida”

**Fig. 44** Micrografías – TEM de los catalizadores Rh/SiO<sub>2</sub>-SA ,  
ampliación 400,000 X

#### 5.4 Bibliografía

- 1.- Thoss J.E., Rieck J.S. and Bennett C.J., SAE Paper No. 970737 (1997).
- 2.- Hepburn J.S., Stenger H.G. and Lyman C.E., *J. Catal.*, **128**, 48 (1991).
- 3.- Williamson W.B., Gandhi H.S., Heyde M.E. and Zawacki G.A., SAE Paper No. 790942 (1979).
- 4.- Barthey G.J.J., Shady P.J., D'Aniello M.J., Chandler G.R., Brisley R.J., and Webster D.E., SAE Paper No. 930076 (1993).
- 5.- Miyoshi N., Matsumoto S., Ozawa M. and Kimura M., SAE Paper No. 891970 (1979).
- 6.- Taylor K.C., "Automotive Catalytic Converters", Springer-Verlag, Berlin (1984).
- 7.- Yao H.C., Japar S. and Shelef M., *J. Catal.*, **50**, 407 (1977).
- 8.- Duprez D., Delahay G., Abderrahim H. and Grimblot J., *J. Chim. Phys.* **83**, 465 (1986).
- 9.- Kiss S.T. and González R.D., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 216 (1985).
- 10.- Yates D.J. and Prestidge E.B., *J. Catal.*, **106**, 549 (1987).
- 11.- Sholten J.J.F., Pijpers A.P. and Hustings A.M.L., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **27**, 151 (1985).
- 12.- Suh D.J., Park T.J. and Ihm S.K., *J. Catal.*, **149**, 486 (1994).
- 13.- Harrison B., Diwell A.F. and Hallet C., *Platinum Metals Rev.*, **32**, 73 (1988).
- 14.- Sánchez M.G. and Gazquez J.L., *J. Catal.*, **104**, 120 (1987).
- 15.- Haller G.L. and Resasco D.E., *Adv. Catal.*, **36**, 173 (1989).
- 16.- Yao H.C. and Yao Y.F., *J. Catal.*, **86**, 254 (1984).
- 17.- Kalakkad D., Datye A.K. and Robota H., *Appl. Catal. B: Environ.*, **1**, 191 (1992).
- 18.- Tauster F.J., Fung S.C. and Garten R.L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 170 (1978).
- 19.- Tauster S.J. and Fung S.C., *J. Catal.*, **55**, 29 (1978).
- 20.- Sergeys F.J., Maselli J.M. and Ernest M.V., U.S. Pat. 3,903,020, Sep. 2 (1975).
- 21.- Baker R.T.K., Prestidge E.B. and Garten R.L., *J. Catal.*, **59**, 293 (1979).
- 22.- Herseley J.A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 2870 (1979).

- 23.- Meriaudeau P., Dutel J.F., Dufaux M. and Naccache C., *Stud. Sci. Catal.*, **11**, 95 (1982).
- 24.- Santos J., Phillips J. and Dumesic J.A., *J. Catal.*, **81**, 147 (1983).
- 25.- Resasco D.E. and Haller G.L., *J. Catal.*, **82**, 279 (1983).
- 26.- Schmidt H., *J. Non-Crystalline Solids* **100**, 51 (1988).
- 27.- González R.D., López T. and Gómez R., *Catal. Today*, **35**, 293 (1997).
- 28.- López T., Herrera L., Méndez J., Bosh P., García-Figueroa E. and Gómez R., *J. Non-Crystalline Solids*, **147**, 753 (1992).
- 29.- Gómez R., López T., Castillo S. and González R.D., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1**: 25 (1994).
- 30.- Tauster S.J., *Acc. Chem. Res.*, **20**, 389 (1987).
- 31.- Krylob O.V., *Catalysis by Nonmetals*, Acad. Press. New York (1970).
- 32.- Viniegra M., Gómez R. and González R.D., *J. Catal.*, **111**, 429 (1988).
- 33.- Zou W. and González R.D., *J. Catal.*, **152**, 291 (1995).
- 34.- Matsuda S. and Kato A., *Appl. Catal.*, **8**, 149 (1983).
- 35.- Kudo A., Steinberg M., Bard A.J., Mallouk T.E., Webber S.E. and White J.M., *J. Catal.*, **125**, 565 (1990).
- 36.- Czanderma A. W., Ramanchandra C.N. and Rao C.N.R., The Anatase-Rutile Transition, J.M., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 1069 (1958).
- 37.- MacKenzie K.J.D., The Calcination Titania: VI. The effect of reaction atmosphere and electric fields on the Anatase-Rutile transformation. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **74** (4), 121 (1975).
- 38.- Yoganarasimhan S.R. and Rao C.N. R., Mechanism of Crystal Structure Transformation: III. Factors Affecting the Anatase-Rutile transformation., *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1579 (1962).
- 39.- Carol L.A., Newman N.E. and Mann G.S., SAE Paper No. **892040** (1989).
- 40.- Church M.L., Thoss J.E. and Fizz L.D., SAE Paper No. **910845** (1991).
- 41.- Wong C. And McCabe R.W., *J. Catal.*, **119**, 47 (1989).
- 42.- Trovarelli a., Leitenburg C., Dolcetti G. and Llorca J., *J. Catal.*, **151**, 111 (1995).

- 43.- Nunan J.G., Rebota H.J., Cohn M.J. and Bradley S.A., *J. Catal.*, **133**, 309 (1992).
- 44.- Lamber R. and Romanowsk W., *J. Catal.*, **105**, 223 (1987).
- 45.- Oh S.H., Fisher G.B., Carpenter J.F. and Goodman D.W., *J. Catal.*, **100**, 360 (1986).
- 46.- Oh S.H., and Eickel C.C., *J. Catal.*, **128**, 526 (1991).
- 47.- Foguer K. in "*Catalysis: Science and Technology*, Vol. 6 (J.R. Anderson and M. Boudart eds.) Springer-Verlag, Berlin , p.227 (1984).
- 48.- Haneda M., Mizushima T., Kakuta N., Veno A., Sato Y., Matsura S., Kasahara K. and Sato M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1279 (1993).
- 49.- Haneda M., Mizushima T., Kakuta N. and Veno A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 2617 (1994).
- 50.- López T., Sánchez E., Bosch P., Meas Y. and Gómez R., *Mater. Chem. and Phys.*, **32**, 141 (1992).
- 51.- López T., "*Obtención de Soportes y Catalizadores por el Método Sol-Gel*", Tesis Doctorado, UAM-I (1990).
- 52.- Gómez R., López T., Castillo S. and González R.D., *J. Sol-Gel Sci. And Tech.*, **1**: 205 (1994).
- 53.- Rodríguez O., González F., Bosch P., Portilla M. and Viveros T., *Catal. Today*, **14**, 243 (1992).
- 54.- Sánchez E., López T., Gómez R., Bokhimi A., Morales A. and Novaro O., *J. Solid State Chem.*, **122**, 309 (1996).

## CAPITULO 6

### CONCLUSIONES GENERALES

#### PROPIEDADES TEXTURALES

Se sintetizaron catalizadores por el método sol-gel, utilizando alcóxidos de titanio, silice y aluminio y sales de platino y rodio, tanto en medio ácido (HCl, pH3) como básico (NH<sub>4</sub>OH, pH9). Los catalizadores sol-gel preparados mostraron las siguientes propiedades texturales:

- a) Todos los catalizadores preparados por el método sol-gel, presentaron un incremento en su área superficial comparados con los de referencia, mostrando además un efecto por tipo de metal, ya que en los de rodio el aumento del área superficial fue superior. De igual manera, se observa un efecto por medio de preparación (pH), dado que los catalizadores sol-gel en medio ácido fueron los de mayor área. El caso especial, fueron los catalizadores de rodio en titania (Rh/TiO<sub>2</sub>-SA,SB), ya que en éstos se duplica el valor del área con respecto a los de referencia. Este efecto especial del incremento del área superficial en los catalizadores sol-gel, es posible atribuirlo a la incorporación del metal en la red del soporte, donde al parecer el rodio ejerce una mayor influencia en este sentido en comparación con el platino.
- b) En la mayoría de los catalizadores sol-gel sintetizados, se obtuvieron sólidos mesoporosos, sin embargo, de igual manera, también se presenta un efecto sobre el diámetro promedio de poro por tipo de metal, soporte y medio de preparación, sin mostrar una tendencia definida para cada uno de ellos, ya que por ejemplo, el catalizador sol-gel que menor diámetro promedio de poro presentó, fue el de platino en silica en medio ácido (33 Å) (Pt/SiO<sub>2</sub>-SA), mientras que el de mayor valor fue también el de platino, pero en alúmina y en medio básico (145 Å) (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SB). No obstante que los catalizadores de referencia, también presentan sólidos mesoporosos, los valores de éstos son muy diferentes, ya que en algunos casos duplican o triplican el valor de los catalizadores sol-gel correspondientes, fluctuando su valor de diámetro promedio de poro en un intervalo de 200 Å a 400 Å, a diferencia de los catalizadores sol-gel, los

cuales fluctúan en un intervalo de 30 Å a 150 Å, notándose un claro efecto por método de preparación sobre la porosidad de los catalizadores sintetizados.

- c) Los catalizadores sol-gel en general presentan isotermas del tipo IV y V, las cuales corresponden a sólidos mesoporosos, la excepción fueron los catalizadores sol-gel de platino en silica, en medio ácido (Pt/SiO<sub>2</sub>-SA), ya que éstos presentan isotermas del tipo I y III, y el menor diámetro promedio de poro, casi en el límite de mesoporos a microporos.

De lo anterior se desprende la importancia y el papel que juega el método de preparación sol-gel, sobre el área superficial y porosidad de los catalizadores sol-gel, donde, en base a una combinación de tipo de metal, soporte y medio de preparación, se podrá obtener un catalizador con características texturales definidas.

### **ACTIVIDAD CATALITICA**

La actividad catalítica mostrada por los catalizadores sol-gel en la reducción de NO vía CO, bajo las diferentes condiciones de reacción a las cuales se realizaron las evaluaciones, siempre fue mayor a los de catalizadores de referencia. Sin embargo, las propiedades catalíticas mostradas por los catalizadores sol-gel en la descomposición del NO en cada caso fueron diferentes.

- a) Los catalizadores sol-gel en comparación con los de referencia, muestran mayor actividad a menor temperatura (200 °C), sin embargo, lo importante es la disminución que presentan en la temperatura de arranque (< 250 °C), en la reducción de NO vía CO, principalmente el catalizador sol-gel de rodio en titanía, en medio básico (210 °C). No obstante, el resultado más importante obtenido con los catalizadores sol-gel (“sinterizados/reducidos”), con respecto a su actividad fue su resistencia a la sinterización, en comparación con los catalizadores de referencia. Dado que, no solo se logra estabilizar la fase metálica mediante el control del tamaño de la partícula metálica, sino que en algunos casos es posible obtener una redispersión, con lo cual se logra no solo mantener su actividad en la



reducción de NO, sino mejorarla. Esta notable resistencia a la sinterización mostrada por los catalizadores sol-gel asociada a la conservación y/o aumento de su actividad catalítica, es posible atribuirla a lo siguiente:

- i) La co-gelación del alcóxido y el metal, inducen a la estabilización de la fase metálica y a su incorporación dentro de la red del soporte.
- ii) La porción encapsulada del metal actúa como un modificador del soporte y puede generar una especial interacción metal soporte.
- iii) La resistencia a la sinterización, es un efecto de la formación de partículas “emergidas” o “anidadas”, sobre los soportes.

De las consideraciones anteriores con respecto a la resistencia de los catalizadores sol-gel a la sinterización, el rodio y la titania parece ser la combinación metal soporte, que más favorece la estabilización de la fase metálica, y que esta misma combinación establece una especial interacción metal soporte, que redundan en una mejor actividad catalítica.

b) La actividad catalítica mostrada por los catalizadores sol-gel, en relación a la concentración del CO como agente reductor, siempre fue mejor en comparación con la mostrada por los catalizadores de referencia. En sí, la relación CO/NO más importante a analizar eran la 1:1, dado que se quería saber que tanta eficiencia mostraban los catalizadores sol-gel baja concentración de CO. En este sentido, nuevamente los catalizadores de rodio en especial los preparados en medio básico, muestran una mayor actividad en la reducción de NO a baja concentración de CO, con respecto a los de platino. Lo anterior podría indicarnos que la presencia de partículas metálicas de mayor tamaño, como es el caso de los catalizadores sol-gel de rodio o bien la especial interacción del rodio con el soporte, puede conducir a una especial forma de adsorción tanto del CO, como del NO, que favorecen su descomposición.

c) La actividad catalítica mostrada por los catalizadores sol-gel con respecto a la carga metálica, fue un tanto inesperada, sobre todo en la menor concentración (0.5%), ya que la actividad que presentaron a esta concentración es similar a la

obtenida en los catalizadores con 1.0%, lo que nos indica que aún a baja concentración los catalizadores sol-gel no hay una pérdida notable de su actividad, cuando menos en esta reacción en especial. Por lo que respecta a los catalizadores sol-gel con mayor carga metálica (2.0%), el incremento en la actividad que presentan no es considerable, o cuando menos no corresponde al incremento de la carga, en este caso del doble, por lo que de una manera, este efecto puede indicarnos que cuando hay un exceso de carga metálica en los catalizadores sol-gel, una gran parte del metal queda encapsulado en red con el soporte, quedando ésta inactiva.

- d) La actividad catalítica de los catalizadores sol-gel que presentan en la reducción de NO vía CO, en presencia de oxígeno, muestra un fuerte efecto por método de preparación sobre las propiedades de los soportes, en relación a su capacidad de liberar o almacenar oxígeno, lo cual se refleja en su mayor actividad mostrada en ambiente oxidante en comparación con los catalizadores de referencia. Por lo que respecta a los catalizadores sol-gel de titania, que fueron los que presentaron mayor actividad en presencia de oxígeno, ésta se atribuye a que mediante este método se obtiene  $\text{TiO}_2$  deficiente en oxígeno, por lo tanto tiene una mayor capacidad de almacenar y liberar oxígeno de su red, lo cual puede ocurrir también con la silica y la alúmina. Por lo tanto, la incorporación del metal en red del soporte, también modifica su capacidad de manejo del oxígeno, donde de acuerdo a los resultados obtenidos, el rodio es el que mayor efecto ejerce sobre las propiedades de almacenar y liberar oxígeno de los tres soportes evaluados.
- e) En general la selectividad a  $\text{N}_2$  mostrada por los catalizadores sol-gel, fue mayor en comparación con los catalizadores de referencia. Sin embargo, hay un efecto especial en la selectividad de productos de la reacción de reducción de NO vía CO por la presencia de oxígeno, sobre todo en la formación del  $\text{N}_2$  con respecto a las otras dos especies intermediarias  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_2$ . El principal efecto de la presencia del oxígeno sobre la selectividad de los productos, se nota en la disminución de la formación de  $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , en contraste con el notable incremento en la formación de  $\text{NO}_2$ , este efecto se da

con mayor o menor proporción dependiendo del tipo de metal, soporte y medio de reacción. En este caso, en particular los catalizadores sol-gel más selectivos a  $N_2$  en presencia de oxígeno fueron los de rodio en alúmina y silica en medio básico. En el caso de los catalizadores sol-gel, la selectividad de formación de productos, depende de la especial interacción del metal incorporado en red con el soporte, ya que de esto dependerá la capacidad de manejo de oxígeno y por lo tanto de la proporción de aparición de cada uno de los productos de la descomposición del NO vía CO, ya que cuando la reacción se lleva a cabo sin oxígeno, la selectividad cambia.

Finalmente dadas las características presentadas por los catalizadores sol-gel en la reducción de NO vía CO, relativas a su mayor actividad a menor temperatura, una buena capacidad de manejo de oxígeno y resistencia a la sinterización, es posible tomarlos en cuenta como una buena alternativa, para su aplicación en dispositivos de control de contaminantes en fuentes móviles, como es el caso de los convertidores catalíticos.