



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

EPOXIDACIÓN CATALÍTICA DE PROPENO  
SOBRE NANOPARTÍCULAS DE ORO  
SOPORTADAS EN TITANIA

Tesis que presenta:

**I. Q. Alfonso Talavera López**

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

ASESOR: Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

México, D.F. Julio del 2011

## **AGRADEZCO A:**

Al CONACyT por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo, por medio de la beca otorgada.

A la UAM-I por permitirme seguir creciendo profesionalmente y ampliar mis conocimientos.

A mi asesor el Dr. Sergio Gómez Torres por su amistad, tolerancia que me ha brindado y por los conocimientos compartidos. Además de toda la aportación para la realización de este trabajo.

Al Dr. Gustavo Fuentes Zurita por su orientación y participación en el desarrollo de éste trabajo. Ya que sin su ayuda la realización del mismo hubiera sido más difícil, y por haber compartido conmigo parte de sus conocimientos.

Al Dr. Benito Serrano Rosales antes que nada por su amistad incondicional y la gran participación que brindo en la elaboración y mejoras de la tesis. Así mismo agradezco el que no haya sido una limitante para él la distancia para la participación de éste trabajo.

Al Dr. José Luis Contreras por el tiempo empleado en la revisión de la tesis, y los comentarios propuestos, ya que ellos sirvieron para realizar una mejor tesis.

A mis maestros que compartieron conmigo sus conocimientos en los cursos impartidos en la maestría.

A mis padres José Luis y Rosa Ma. que me han apoyado incondicionalmente a lo largo de mi vida ya que fueron parte esencial en la realización de ésta meta.

A mis hermanos por su apoyo moral y económico brindado en el transcurso de éste proyecto.

A Don Efraín y Doña Gaby por su amistad y apoyo moral en muchos años de mi vida.

A mis tías por su apoyo incondicional, ya que a lo largo de los años nunca han dudado mí.

A mis amigos Claudia, Pablo, Jesús, Salvador, Jorge, Alfredo, Joaquín, por todo su apoyo, amistad, tolerancia brindada en todo éste tiempo.

**INDICE**

	Páginas
LISTA DE FIGURAS .....	iv
LISTA DE TABLAS .....	vii
NOMENCLATURA.....	viii
RESUMEN .....	x
Capítulo 1 INTRODUCCION .....	1
1-1) Antecedentes de catálisis con oro .....	3
1-2) Oxidación selectiva de propeno con catalizadores de oro .....	4
1-3) Técnicas para medir el tamaño de partícula de Au .....	7
1-4) Objetivo General .....	9
Capítulo 2 PARTE EXPERIMENTAL .....	10
2-1) Síntesis de catalizadores de Au soportados en TiO <sub>2</sub> .....	10
Método deposición-precipitación (Síntesis con NH <sub>4</sub> OH) .....	11
Método deposición-precipitación (Síntesis con NaOH).....	11
2-2) Caracterización de los catalizadores .....	12
2-2.1) Análisis Químico .....	12
2-2.2) Fisorción de N <sub>2</sub> (BET).....	15
2-2.3) Difracción de Rayos X (DRX).....	18
2-2.4) Espectroscopia Raman .....	20

---

2-2.5) Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)..	22
2-3) Evaluación catalítica en la epoxidación de propeno .....	23
2-4) Evaluación catalítica y medición <i>in situ</i> por reflectancia difusa en la región UV-vis de los catalizadores.....	23
Capítulo 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	27
3-1) SINTESIS Y PRUEBAS DE REACCION.....	27
3-1.1) Adsorción del Au en TiO <sub>2</sub> .....	27
3-1.2) Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta resolución (HR-TEM) ...	28
3-1.3) Efecto de la temperatura en la reacción .....	30
3-1.4) Efecto del contenido de oro .....	31
3-1.4.1) Efecto del contenido de Au en catalizadores preparados por la síntesis con NaOH .....	31
3-1.4.2) Efecto del contenido de Au en catalizadores preparados por la síntesis con NH <sub>4</sub> OH .....	34
3-1.5) Efecto del pH en las síntesis .....	37
3-1.6) Influencia de la base durante la precipitación del Au .....	40
3-1.7) Efecto de la carga de los catalizadores con diferente % contenido de Au manteniendo los mismos gramos de Au .....	42
3-1.8) Comparación con la literatura.....	45
3-2) PRE-TRATAMIENTO EN EL SISTEMA DE REACCIÓN .....	51

3-2.1) Evaluación catalítica y medición <i>in situ</i> por reflectancia difusa en la región UV-vis de los catalizadores .....	51
Capítulo 4 CONCLUSIONES .....	64
BIBLIOGRAFIA .....	66

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-1</b> Representación esquemática del mecanismo de reacción y desactivación [Nijhuis y col. (2006 a)].....	6
<b>Figura 2-1</b> Patrones de difracción de los catalizadores frescos. “A”- picos de anatasa y “R”-picos de rutilo. Porcentajes de rutilo y anatasa en las muestras.....	19
<b>Figura 2-2</b> Espectroscopia Raman del catalizador AuTi-0.84 sin calcinar .....	21
<b>Figura 2-3</b> Espectroscopia Raman del catalizador AuTi-0.84 calcinado .....	22
<b>Figura 2-4</b> Calcinación (C).....	25
<b>Figura 2-5</b> Calcinación-Reducción (C-R) .....	26
<b>Figura 2-6</b> Calcinación-Reducción-Oxidación (C-R-O) .....	26
<b>Figura 3-1</b> Relación entre el contenido nominal y real de Au.....	28
<b>Figura 3-2</b> Microscopia del catalizador AuTi-0.84 .....	29
<b>Figura 3-3</b> Reacción a distintas temperaturas del catalizador Au/TiO <sub>2</sub> .....	30
<b>Figura 3-4</b> Rendimiento de catalizadores preparados por la síntesis con NaOH .....	32
<b>Figura 3-5</b> Conversión ( $\Delta$ ) y Selectividad ( $\blacksquare$ ) para el catalizador AuTi-0.84.....	33
<b>Figura 3-6</b> Rendimiento de catalizadores preparados por la síntesis con NH <sub>4</sub> OH.....	35
<b>Figura 3-7</b> Conversión ( $\Delta$ ) y Selectividad ( $\blacksquare$ ) para el catalizador AuTi-0.48.....	36
<b>Figura 3-8</b> Comparación de síntesis con NaOH y NH <sub>4</sub> OH .....	38
<b>Figura 3-9</b> Dependencia calculada de las concentraciones de especies de oro anionico con el pH, que proceden de la hidrólisis AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> . [Au]=4x10 <sup>-3</sup> [Moreau y Bond (2007)] .....	39
<b>Figura 3-10</b> Diferentes bases para precipitar el Au .....	41
<b>Figura 3-11</b> Catalizadores con el mismo W <sub>Au</sub> /F.....	44

<b>Figura 3-12</b> Comparación del catalizador AuTi-0.84 con Ojeda y MINTEK.....	46
<b>Figura 3-13</b> Conversión ( $\Delta$ ) y Selectividad ( $\blacksquare$ ) para el catalizador MINTEK.....	47
<b>Figura 3-14</b> Comparación de conversión de catalizadores reportados en la literatura [Nijhuis y col. (2006a)] con el AuTi-0.84.....	49
<b>Figura 3-15</b> Espectros de reflectancia difusa UV-Vis <i>in situ</i> para la calcinación del catalizador de AuTi-0.84.....	52
<b>Figura 3-16</b> Espectros de reflectancia difusa UV-Vis <i>in situ</i> para la reducción del catalizador de AuTi-0.84.....	53
<b>Figura 3-17</b> Espectros de reflectancia difusa UV-Vis <i>in situ</i> para la calcinación, reducción y oxidación del catalizador de AuTi-0.84.....	54
<b>Figura 3-18</b> Resultados de reacción del catalizador AuTi-0.84.....	55
<b>Figura 3-19</b> Espectros de reflectancia difusa UV-Vis <i>in situ</i> para la calcinación, reducción y oxidación del catalizador de AuTi-0.22.....	56
<b>Figura 3-20</b> Resultados de reacción del catalizador Au-0.22.....	57
<b>Figura 3-21</b> Espectros de reflectancia difusa UV-Vis <i>in situ</i> para la calcinación, reducción y oxidación del catalizador de AuTi-0.44.....	58
<b>Figura 3-22</b> Resultados de reacción del catalizador Au-0.44.....	58
<b>Figura 3-23</b> Espectros de reflectancia difusa UV-Vis <i>in situ</i> para la calcinación, reducción y oxidación del catalizador de AuTi-1.34.....	59
<b>Figura 3-24</b> Resultados de reacción del catalizador Au-1.34.....	60
<b>Figura 3-25</b> Ancho Promedio a Media Altura (FWHM) Vs. % Au.....	62
<b>Figura 3-26</b> Ancho Promedio a Media Altura (FWHM) Vs. Diámetro promedio de partícula de Au.....	62



**Figura 3-27** Relación del ancho promedio a media altura del PS Vs. Rendimiento de OP  
de los catalizadores en calcinación..... 63

---

**LISTA DE TABLAS**

<b>Tabla 2-1</b> Resultados de Absorción Atómica .....	14
<b>Tabla 2-2</b> Resultados de Fisisorción de N <sub>2</sub> (Frescos) .....	16
<b>Tabla 2-3</b> Resultados de Fisisorción de N <sub>2</sub> (Después de reacción) .....	17
<b>Tabla 3-1</b> Tamaño promedio de partícula de Au (HR-TEM) .....	29
<b>Tabla 3-2</b> Gramos de catalizador para tener 0.00252 g de Au .....	43
<b>Tabla 3-3</b> Epoxidación de propeno con catalizadores de Au/TiO <sub>2</sub> .....	50
<b>Tabla 3-4</b> Resultados de reflectancia difusa de UV-vis.....	61

**NOMENCLATURA**

OP	Oxido de propeno
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propeno
O <sub>2</sub>	Oxigeno
H <sub>2</sub>	Hidrogeno
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
Au	Oro
CO	Monóxido de carbono
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amonio
NaOH	Hidróxido de sodio
NaCO <sub>3</sub>	Carbonato de sodio
nm	Nanómetros
PS	Plasmón de Superficie
CaCl <sub>2</sub>	Cloruro de Calcio
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogeno
HAuCl <sub>4</sub>	Acido cloro áurico
DP	Deposición-Precipitación
XRD	Difracción de rayos X
A.A.	Absorción Atómica
BET	Fisorción de N <sub>2</sub>
TCD	Detector de conductividad térmica
FID	Detector de ionización de flama

(C)	Calcinación en el reactor
(C-R)	Calcinación y reducción en el reactor
(C-R-O)	Calcinación, reducción y oxidación en el reactor
FWHM	Ancho Promedio a Media Altura (Espectros UV-vis)
T <sub>S</sub>	Temperatura de síntesis
T <sub>R</sub>	Temperatura de reacción
V <sub>E</sub>	Velocidad espacial
NR	No Reportado

## RESUMEN

El óxido de propeno es un compuesto de gran interés en la industria de productos químicos finos, particularmente en el mercado de los polímeros. Pero su producción requiere de reactivos tóxicos, corrosivos y explosivos. Por ello se han hecho esfuerzos para obtener alternativas limpias de producción. En este proyecto se prepararon y evaluaron catalizadores de Au soportados en TiO<sub>2</sub> para oxidar parcialmente al propeno. En este trabajo se estudió el efecto del contenido de oro (de 0 a 2.0%) en la actividad de los catalizadores preparados por el método deposición-precipitación. Los resultados demuestran que la mejor base para neutralizar el ácido cloro áurico es NaOH. Mediante pruebas de reacción a temperatura programada se determina óptima de reacción, fue de 77 °C. Los catalizadores con 0.84% en peso de oro fueron los que mostraron mayor actividad. Los catalizadores se caracterizaron por DRX se encontró que durante reacción la TiO<sub>2</sub> permanece como anatasa. Mediante estudios de reflectancia difusa en la región UV-Vis y de Microscopia Electrónica de los catalizadores se encontró que el Ancho Promedio a Media Altura (FWHM) de la banda del plasmón de superficie (PS), característico de nanopartículas de Au metálicas, tiene una relación directa con el tamaño de las nanopartículas de oro y el rendimiento máximo a óxido de propeno en la epoxidación depende fuertemente del tamaño de las nanopartículas de oro.

## Capítulo 1

### **INTRODUCCION**

La oxidación selectiva de moléculas orgánicas es uno de los procesos más importantes en la industria química. Estas reacciones se dividen en dos grandes categorías:

- i) Oxidación de hidrocarburos (alcanos, alquenos) en fase gas a productos oxigenados.
- ii) Oxidación de moléculas que tienen uno o más átomos de oxígeno, en fase líquida, principalmente.

Estas reacciones son la base de la industria petroquímica, algunos ejemplos son: oxidación del propeno a propenal (acroleína) catalizada por molibdato de bismuto y la oxidación de etileno a óxido de etileno catalizada por plata metálica. En la mayoría de estos procesos la selectividad es baja, lo que hace necesario incorporar aditivos y promotores para garantizar un rendimiento óptimo, lo cual hace que los costos aumenten. Otro inconveniente es que las reacciones de oxidación son muy exotérmicas y se deben tomar precauciones especiales para evitar el calentamiento excesivo del catalizador, ya que esto puede originar accidentes tales como incendios y explosiones. [Bond y col. (2006)].

La reacción de oxidación de propeno a óxido de propeno (OP), es un ejemplo de oxidación parcial, también conocido como óxido de propileno, metiloxirano o 1,2-epoxipropano. Este es uno de los compuestos más utilizados como materia prima en la industria química [Nijhuis y col. (2009)]. Se ha calculado que la producción de óxido de propileno consume más del 10% del todo el propeno producido. Durante el 2007, la producción mundial de óxido de propeno fue de 7.5 millones de toneladas [Huang y col. (2009)] a partir de este año el mercado crece anualmente entre 4-5%.

El uso principal del óxido de propeno es la producción de poliol polieter (65%), que es usado para la producción de poliuretano (espumas) [Wegener y col. (2001)]. El segundo y tercer gran uso del (OP) son la producción de propenglicol (30%) y propeno glicol éter (5%) respectivamente. Los propeno glicoles son usados en la producción de poliésteres, mientras que los propeno glicol esterres son usados principalmente como solventes.

El óxido de propeno se produce en la actualidad por dos procesos diferentes en fase líquida: el proceso clorhidrina y el proceso hidroperóxido [Nijhuis y col. (2006)]. Desde el 2003, la capacidad de producción se ha distribuido de manera uniforme entre estos dos procesos. Sin embargo, debido a los impactos ambientales del proceso clorhidrina, las construcciones de plantas recientes están basadas en la tecnología del proceso hidroperóxido. La desventaja de este proceso es la alta generación de subproductos, que alcanzan un volumen 3 veces mayor que el del óxido de propeno, por lo que la investigación de este proceso se encuentra económicamente orientado a la disminución de subproductos.

Los problemas anteriores han mantenido la búsqueda de alternativas como lo es la epoxidación directa en fase gas para la producción de OP. Entre ellos se encuentra el uso de catalizadores de plata [Carter y Goddard (1988)], sales fundidas [Meyer y col. (1991)], peróxido de hidrógeno [Clerici y Ingallina (1993)], óxido nitroso [Ananieva y Reitzmann (2004)], catálisis homogénea [Jorgensen K. A. (1989)] y catalizadores de oro [Haruta y col. (1998)]. Estos desarrollos no son aún competitivos, ya que alcanzan sólo bajas conversiones y selectividades, además de existir desactivación de los catalizadores empleados.

La epoxidación directa utilizando peróxido de hidrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) con catalizadores soportados en titano-silicatos es un proceso industrialmente viable con selectividades (90%)

y con una velocidad de formación de 1 kg<sub>OP</sub>/(kg<sub>cat</sub> h) [Klemm y col. (2008)]. Sin embargo, un problema trascendente para su comercialización es el hecho de que el óxido de propeno y el peróxido de hidrógeno tienen valores comerciales similares [Nijhuis y col. (2006)].

La desventaja de usar el peróxido de hidrógeno debido a su alto costo, puede ser resuelta por la producción *in situ* de intermediarios en la superficie de algún catalizador, especies hidroperoxi (\*OOH), que actúan como oxidantes precursores a partir de mezclas H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> [Bravo y col. (2008), Zhao y col. (2007)] y que también fueron obtenidas con mezclas de H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> [Ojeda e Iglesia (2009), Huang y col. (2009)]. Esto evitaría el uso de reactivos tóxicos (como la antraquinona), corrosivos (como CaCl<sub>2</sub>) o explosivos (como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) durante la producción de OP.

Uno de los avances más prometedores en la epoxidación directa en fase gas son los catalizadores de oro, en particular Au/TiO<sub>2</sub>, esto debido a su eficiencia en la formación *in situ* de especies hidroperoxi durante la reacción con H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

### **1-1) Antecedentes de catálisis con oro**

Desde la antigüedad el oro ha sido un metal muy apreciado por su uso en joyería, por ejemplo. Es considerado uno de los metales más estables en el grupo VIII de los elementos, ya que es resistente a la oxidación. Debido a que el nivel 5d está completamente lleno, su actividad catalítica se consideraba baja. Además, la síntesis de catalizadores de oro por los métodos tradicionales impedía su dispersión en la superficie de los soportes y no había formación de nanopartículas. Sin embargo, en 1970 el grupo de Parravano reportó la actividad de oro en reacciones de transferencia oxígeno/hidrógeno y en la reducción de NO con H<sub>2</sub>, sin embargo, esos estudios permanecieron aislados. Esto cambió con el reporte de Haruta y col. (1989) de que nanopartículas de oro dispersas y soportadas sobre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,



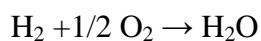
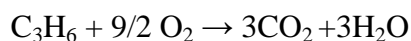
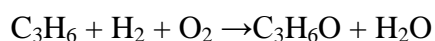
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o TiO<sub>2</sub> permitían alta actividad catalítica a muy baja temperatura en la oxidación de CO, incluso a temperaturas menores a la ambiente. La clave de esta actividad es el tamaño de las nanopartículas de oro, las cuales deben ser menores a 5 nm. Para lograr esto, el método de síntesis del catalizador es fundamental. A partir de entonces, los catalizadores basados en nanopartículas de oro han mostrado ser activos en diferentes reacciones como son la reducción selectiva y no selectiva de NO<sub>x</sub> y de N<sub>2</sub>O, la oxidación selectiva de NH<sub>3</sub>, la oxidación total de hidrocarburos y la combustión catalítica de metanol [Bond y col. (2006)]. En el desarrollo de estos trabajos se ha encontrado que la actividad catalítica y estabilidad de los catalizadores de oro en diversas reacciones dependen de factores tales como el soporte, el tamaño, forma y distribución de las nanopartículas, el contacto entre el oro y el soporte, el método de preparación y el contenido de oro, entre otros [Haruta y col. (2003)].

### **1-2) Oxidación selectiva de propeno con catalizadores de oro**

El uso industrial de catalizadores de Au puede hacerse posible si la selectividad a OP se mantiene en 95%, la conversión lograra el 10% y la eficiencia de H<sub>2</sub> (OP/H<sub>2</sub> consumido) 50% [Chowdhury y col. (2005)].

La epoxidación de propeno utilizando H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> se realizó por primera vez en catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> [Haruta y col. (1998)] reportandose que en esta reacción el control del tamaño de nanopartículas es fundamental para lograr la epoxidación de propeno.

Las reacciones posibles son:

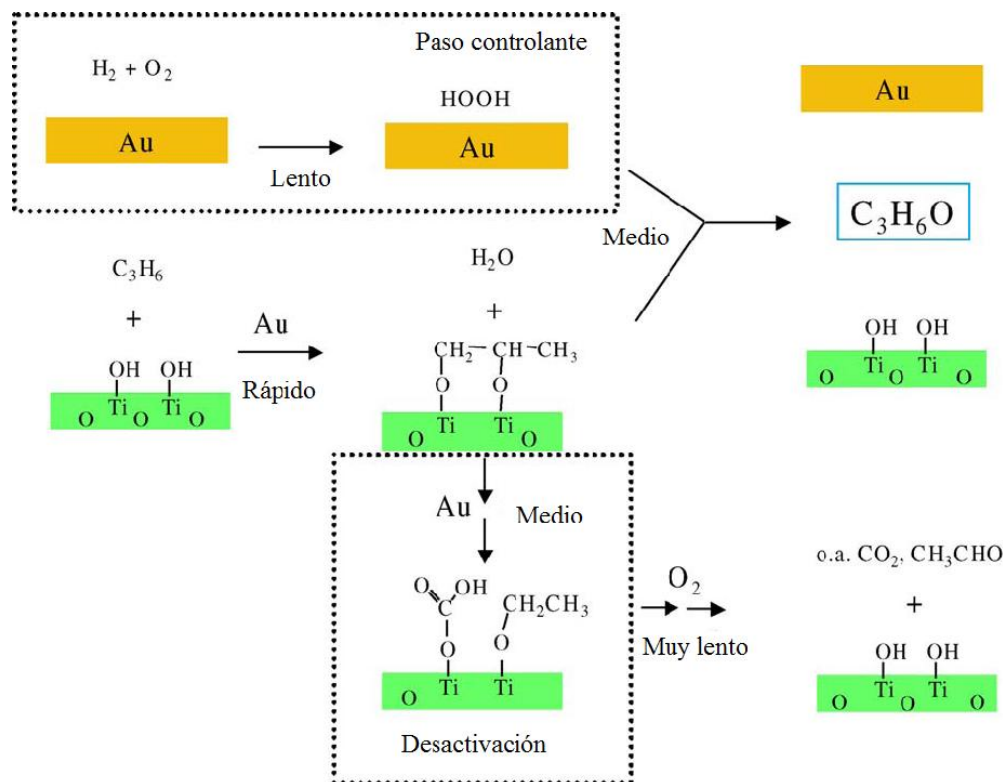


Los reportes sobre la epoxidación de propeno con catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> muestran selectividad de 99%, pero muy baja conversión (<1%) a condiciones de reacción moderadas (típicamente 323 K y 1 bar) y eficiencia de hidrógeno del orden de 30% [Haruta y col. (1998)], valores que aún no son suficientes para hacer económico el proceso. Si no se logran estas metas, los costos tanto del H<sub>2</sub>, como de la separación del OP serían demasiado elevados [Huang y col. (2010)]. Al parecer, también es necesario considerar la actividad y la estabilidad del catalizador [Zwijnenburg y col. (2004), Cumaranatunge y Delgass (2005)].

A pesar de toda la atención de los grupos de investigación, el modo de operación es todavía un tema en discusión, mientras que tanto oro como titanio parecen ser necesarios para que el catalizador forme el epóxido de propeno.

Una propuesta para incrementar el rendimiento, consiste en utilizar un soporte que contenga titanio en forma dispersa, por ejemplo un soporte de Ti-SiO<sub>2</sub>, titano-silicatos (TS-1), Ti-MCM-41, o Ti-MCM-48. Se ha demostrado que la temperatura de reacción con estos catalizadores es 50-100 K mayor que la de los catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub>. Los catalizadores de oro dispersos son considerablemente más estables y presentan menor desactivación. La actividad aumenta al doble en 2 horas de reacción comparados con la actividad de los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub>, además presentan mayor rendimiento de OP, con selectividades de 95% a una conversión del 2% y una eficiencia de hidrogeno del 30% [Sinha y col. (2005)].

Existe poca información sobre el mecanismo de esta reacción. Se ha propuesto un mecanismo en la literatura [Nijhuis y col. (2006 a)] para Au/TiO<sub>2</sub> pero no se ha demostrado experimentalmente (Figura 1-1). Una meta importante es, entonces, el determinar la naturaleza de las especies o intermediarios bajo condiciones de reacción.



**Figura 1-1** Representación esquemática del mecanismo de reacción y desactivación [Nijhuis y col. (2006 a)]

Se ha propuesto que la etapa controlante es la formación de especies peróxido sobre las nanopartículas de oro a partir de hidrógeno y oxígeno. Por otro lado, se propone una adsorción reactiva del propeno sobre la titania catalizada por las nanopartículas de oro para producir especies propoxi bidentadas, todo seguido de una desorción reactiva de estas especies adsorbidas para producir óxido de propeno [Nijhuis y col. (2005 a)]. La desactivación del catalizador se ha atribuido a posibles reacciones consecutivas del óxido de propeno producido, las explicaciones son: oligomerización, adsorción irreversible como una especie propoxi bidentada y la oxidación a carboxilatos adsorbidos fuertemente en la titania se argumenta que no hay sinterizado de Au [Nijhuis y col. (2005 b)]. En la reacción hay formación de agua que compite con el OP por los sitios activos de la titania. Cuando la

producción de agua es la única reacción no hay desactivación del catalizador, mientras que durante la epoxidación, el catalizador se desactiva a la misma tasa para la epoxidación y para la formación del agua. Esto indica que ambas reacciones comparten la misma zona de reacción o tienen un intermediario en común [Nijhuis y col. (2005 c)].

Con las mejoras que todavía se están haciendo a los catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub>, es probable que en el futuro, se pueda encontrar un proceso económicamente viable. La principal ventaja sería la facilidad de oxidación del propeno en una sola etapa [Haruta y col. (1998)]. Y a la formación de subproductos inocuos, la elucidación de los modos de funcionamiento de los catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> será fundamental para poder avanzar un paso en la catálisis de oxidación selectiva.

### **1-3) Técnicas para medir el tamaño de partícula de Au**

Anteriormente se mostró que la actividad de los sistemas catalíticos depende del tamaño de las nanopartículas de oro presentes en el catalizador. Lo cual hace necesario el conocer esta propiedad. Existen varias técnicas para conocerlo, una de ellas es la Difracción de Rayos X (XRD) la cual se basa en la radiación de la muestra variando el ángulo de incidencia. Por medio de la ecuación de Scherrer es posible estimar el tamaño de partícula, y el orden de la estructura, de las nanopartículas entre otros. Sin embargo esta técnica está limitada a sistemas con contenidos de Au mayores a 5 % en peso o bien para tamaños de partícula mayores que 5 nm.

Otra técnica para determinar la distribución de tamaño de las nanopartículas de oro es la Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM). En éste sentido, Bond y Thompson (1999), en un muy buen trabajo acerca de la catálisis por oro, señalan que los colores que exhiben los catalizadores al ser irradiados se dependen del tamaño de las partículas de oro.

Esto lo deducen basándose en la comparación con los colores brillantes frecuentemente mostrados por el oro coloidal. Por ejemplo, el oro coloidal es rojo cuando las partículas son menores a 20 nm, y azul cuando son mayores que este valor. Finalmente, señalan que es necesario poner más atención a la valoración del color y su correlación con la actividad catalítica y otras propiedades físicas.

Otra técnica que podría ser utilizada para la determinación del tamaño de partícula es la de UV-vis, lo cual ha generado mucho interés, ya que existen pocos estudios en la literatura para determinar el tamaño de partícula por ésta técnica. Uno de los pocos estudios existentes lo hicieron Link y col. (1999), quienes estudiaron nanopartículas de oro coloidal en solución acuosa por Espectroscopia de UV-Vis. Ellos muestran una banda correspondiente al oro, cuyo origen es atribuido a la oscilación colectiva de los electrones libres de conducción en respuesta a una excitación óptica. Estas resonancias también son conocidas como plasmones de superficie (PS), y son características de partículas metálicas con tamaños nanométricos. Estos autores reportaron una dependencia tanto de la amplitud y la posición del máximo de la banda de la absorción del plasmón de superficie con la función dieléctrica del metal, la forma y el tamaño de las nanopartículas y las propiedades dieléctricas del material circundante [Centeno y col. (2002)]. Además, el máximo de absorción de la banda que corresponde al plasmón de superficie cambia a longitudes de onda mayores cuando incrementa el tamaño de las nanopartículas de oro. [Centeno y col.(2002)] usaron esta técnica en el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, encontrando que la señal correspondiente al Au incrementa en intensidad y cambia hacia longitudes de onda mayores cuando el contenido de Au es mayor, lo que interpretan como un posible aumento del tamaño de las partículas de oro. Sin embargo, no proporcionan datos más precisos entre el tamaño de partícula y la posición del plasmón de superficie del Au.

De esta forma, la Espectroscopia de UV-Vis se convierte en una técnica sencilla e importante para la determinación *in-situ* del tamaño de las nanopartículas de oro en catalizadores sólidos y su comportamiento durante tratamientos *in situ* con gases y a temperaturas diferentes, o bien bajo condiciones de reacción, ya que sólo existen estudios acerca de la relación entre el plasmón de superficie (PS) y el tamaño de las partículas de Au para soluciones acuosas de Au coloidal. De esta manera sería posible relacionar el tamaño y el comportamiento de nanopartículas metálicas con la reactividad.

#### **1-4) Objetivo General**

Evaluación de catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> con distintos contenidos de oro en la epoxidación de propeno. Caracterización mediante espectroscopia UV-vis *in-situ* para estudiar los cambios del plasmón de superficie y las especies metálicas vía análisis por Microscopia Electrónica de las nanopartículas de Au.

## Capítulo 2

### **PARTE EXPERIMENTAL**

#### **2-1) Síntesis de catalizadores de Au soportados en TiO<sub>2</sub>**

Se prepararon catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> con distintos contenidos nominales de Au (0.25, 0.50, 1.0, 2.0 % en peso) usando el método deposición-precipitación [Haruta y col. 1989]. Se ha demostrado que este método permite obtener una distribución de tamaño de partícula de Au más estrecha [Grisel y col. (2000)], además de favorecer el depósito de oro sobre la superficie del soporte, y evitar que sea incorporada en la red del soporte [Scire y col. (2003)].

La preparación por el método deposición-precipitación (DP) implica un estricto control de otras variables, que tienen efecto sobre la precipitación de las nanopartículas de Au:

- a) La concentración de la solución del HAuCl<sub>4</sub>
- b) El tipo de TiO<sub>2</sub> (Degussa P-25 es muestra cero)
- c) La elección de la base para neutralizar la solución HAuCl<sub>4</sub>
- d) El valor del pH tanto en el momento de agregar el TiO<sub>2</sub> y en la reacción posterior.
- e) La filtración, lavado y secado.
- f) Las condiciones de calcinación.
- g) La sensibilidad aparente de los precursores a la luz.

Si no se tiene cuidado del control de todas las variables anteriores en la síntesis hay una amplia gama del producto [Haruta y Date (2001)]. Se sintetizaron catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> variando las bases para neutralizar la solución de Au según se describe a continuación.

### **Método deposición-precipitación (Síntesis con NH<sub>4</sub>OH)**

El óxido metálico de TiO<sub>2</sub> (Degussa, P-25) utilizado como soporte es comercial. Se sintetizaron diferentes catalizadores por este método, variando la concentración de la solución de oro utilizada para preparar catalizadores con contenido de oro entre 0.5, 1.0 y 2.0% en peso:

- a) Se preparó una solución de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> (Stream Chemicals, 99.9%) con una concentración de 0.5-2% en peso de Au, en un matraz de aforación de 200 ml. Durante este proceso el pH se aumento a 9.5 con NH<sub>4</sub>OH (J. T. Baker, 0.1 M).
- b) La solución de oro se agrego a temperatura ambiente (25 °C), gota a gota en el soporte y se agitó por 2 horas, posteriormente se dejó en reposo por un día.
- c) El sólido se filtró y lavó con 600 mL de agua desionizada, es decir 3 veces la cantidad de agua utilizada en la síntesis del catalizador.

**Nota:** El lavado de las muestras tiene como objetivo eliminar los iones cloruro y amonio, los cuales pueden afectar de manera negativa la actividad de los catalizadores.

- d) El sólido se secó a 120 °C por 2 h, y se calcinó después a 400 °C por 4 horas con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

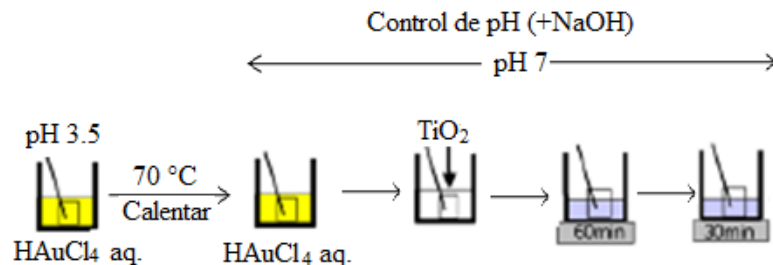
### **Método deposición-precipitación (Síntesis con NaOH)**

Se sintetizaron catalizadores variando la concentración de la solución de oro utilizada para preparar catalizadores con contenido de oro entre 0.25-2% en peso, además de las condiciones como se describen a continuación:

- a) Se preparó una solución de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> (Sigma Aldrich, 99.9%) con una concentración de 0.25-2% en peso de Au, en un matraz de aforación de 500 ml.



- b) Después se incrementó la temperatura a 70 °C
- c) Durante este proceso el pH se aumentó a 7 con NaOH, NH<sub>4</sub>OH y NaCO<sub>3</sub> (0.1M).
- d) Se agregó el soporte en la solución de HAuCl<sub>4</sub>, y se agito por 2 horas, posteriormente se dejó en reposo por un día a temperatura ambiente. Para esto se utilizó una relación de 2.5 g de soporte por 500 mL de solución.
- e) El sólido se filtró y lavó con 600 mL de agua desionizada a 50 °C, es decir 3 veces la cantidad de agua utilizada en la síntesis del catalizador.
- f) El sólido se secó a 32 °C por 2 h.



## 2-2) Caracterización de los catalizadores

### 2-2.1) Análisis Químico

El análisis químico se hizo por Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS) usando un espectrofotómetro (SpectrAA Varian 220 FS) para determinar la cantidad de oro real presente en cada catalizador. Con flama de aire/acetileno, el flujo fue de 13.5 L/min y de 2 L/min respectivamente, siendo el intervalo de temperatura de 2100 a 2400°C. Para lo cual se disolvieron 100 mg de catalizador en 210 mL de agua regia, 200 mL de ácido nítrico y 10 mL de ácido clorhídrico, a 95 °C con agitación, hasta que sólo quedaran 50 mL de la solución. Después se dejó enfriar a temperatura ambiente. La solución se aforó a 100 mL

con agua desionizada y se cuantificó el metal con la lámpara y longitud de onda específica. Además del oro en el catalizador se cuantificaron también la solución del catalizador antes del filtrado y el agua utilizada para el lavado de forma tal que se verificara el balance de masa del oro.

Los resultados experimentales y teóricos son mostrados en la Tabla 2-1 y la nomenclatura para los títulos de los catalizadores es: AuTi-x.xx, donde x.xx es el porcentaje de Au real y AuTi-y.yy (zzzz) donde y.yy es el contenido de Au teórico y (zzzz) es el agente precipitante.

Tabla 2-1 Resultados de Absorción Atómica

Nomenclatura	Au, % en peso real depositado	Au, % en peso en solución precursora
AuTi-0.48 (NH <sub>4</sub> OH)	0.48	0.5
AuTi-0.96 (NH <sub>4</sub> OH)	0.96	1.0
AuTi-2.0 (NH <sub>4</sub> OH)	2.0	2.0
AuTi-1.0 (NaOH)	0.86	1.0
AuTi-1.0 (NH <sub>4</sub> OH)	0.79	1.0
AuTi-1.0 (NaCO <sub>3</sub> )	0.67	1.0
AuTi-0.22 (NaOH)	0.22	0.25
AuTi-0.44 (NaOH)	0.44	0.5
AuTi-0.84 (NaOH)	0.84	1.0
AuTi-1.34 (NaOH)	1.34	2.0

Se observa una mayor diferencia entre los valores del Au depositado real y teórico usando la síntesis con NaOH.

El siguiente ejemplo ilustra los cálculos realizados para obtener el Au teórico en el catalizador AuTi-0.48

H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O Acido Cloro Áurico, sal precursora

PM<sub>sal</sub> = 393.83 g/mol

% 0.5 Au

PM<sub>Au</sub> = 196.96 g/mol

TiO<sub>2</sub> soporte

$$M_{\text{soporte}} = 2.5 \text{ g}$$

$$X_{\text{Au}} = \frac{M_{\text{Au}}}{M_{\text{Soporte}} + M_{\text{Au}}}$$

$$(X_{\text{Au}})(M_{\text{Soporte}} + M_{\text{Au}}) = M_{\text{Au}}$$

$$(0.005)(2.5 \text{ g} + M_{\text{Au}}) = M_{\text{Au}}$$

$$0.0125 \text{ g} + 0.005 M_{\text{Au}} = M_{\text{Au}}$$

$$0.0125 \text{ g} = 0.995 M_{\text{Au}}$$

$$M_{\text{Au}} = \frac{0.0125 \text{ g}}{0.995}$$

$$M_{\text{Au}} = 0.0125628 \text{ g}$$

$$M_{\text{sal}} = M_{\text{Au}} \left( \frac{PM_{\text{sal}}}{PM_{\text{Au}}} \right)$$

$$M_{\text{sal}} = (0.0125628 \text{ g}) \left( \frac{393.83 \text{ g/mol}}{196.96 \text{ g/mol}} \right)$$

$$M_{\text{sal}} = 0.0251 \text{ g}$$

### 2-2.2) Fisisorción de N<sub>2</sub> (BET)

Las isothermas de adsorción física de N<sub>2</sub> a (-195 °C) para el soporte y los catalizadores se obtuvieron en un equipo automatizado (Quantachrome Autosorb Automated) empleando 80 mg de catalizador. Antes del análisis, las muestras fueron desgasificadas para eliminar

de la superficie cualquier gas que pudiera estar adsorbido, a una presión de 600 mm de Hg a 120°C durante 10 h. A partir de estos datos y el modelo BET se determinó el área superficial; el radio promedio y el volumen promedio de poro, estos se obtuvieron a partir de los datos de desorción y el método de BJH.

Las reacciones catalizadas por materiales sólidos ocurren tanto en la superficie exterior como en el interior de los catalizadores porosos, por lo que la velocidad de formación de productos es una función del área superficial disponible: a mayor cantidad de área superficial accesible a los reactantes, mayor es la cantidad de reactante convertido a producto (exceptuando a las reacciones que están controladas por el transporte de masa).

**Tabla 2-2 Resultados de Fisisorción de N<sub>2</sub> (Frescos)**

<b>Catalizador</b>	<b>Au, % en peso real</b>	<b>Área BET (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Vp<sup>(a)</sup> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Rp<sup>(b)</sup> (Å)</b>
TiO <sub>2</sub>	-	59	0.15	117
AuTi-0.22	0.22	53	0.12	24.1
AuTi-0.44	0.44	56	0.14	24.2
AuTi-0.84	0.84	58	0.10	26.9
AuTi-1.34	1.34	60	0.14	27.0

(a) Volumen de poro

(b) Diámetro promedio de poro

Además, los cambios en el área superficial pueden indicar, entre otras cosas, un bloqueo de la boca de los poros que conduce a una pérdida del área superficial. Por ello, las

mediciones del área superficial de los catalizadores antes y después de reacción resultan muy importantes.

**Tabla 2-3 Resultados de Fisorción de N<sub>2</sub> (Después de reacción)**

<b>Catalizador</b>	<b>Au, % en peso real</b>	<b>Área BET (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>R<sub>p</sub> (Å)</b>
AuTi-0.22	0.22	46.44	0.06	16.6
AuTi-0.44	0.44	48.42	0.06	19.0
AuTi-0.84	0.84	47.26	0.08	16.7
AuTi-1.34	1.34	49.01	0.09	16.6

(a) Volumen de poro

(b) Diámetro promedio de poro

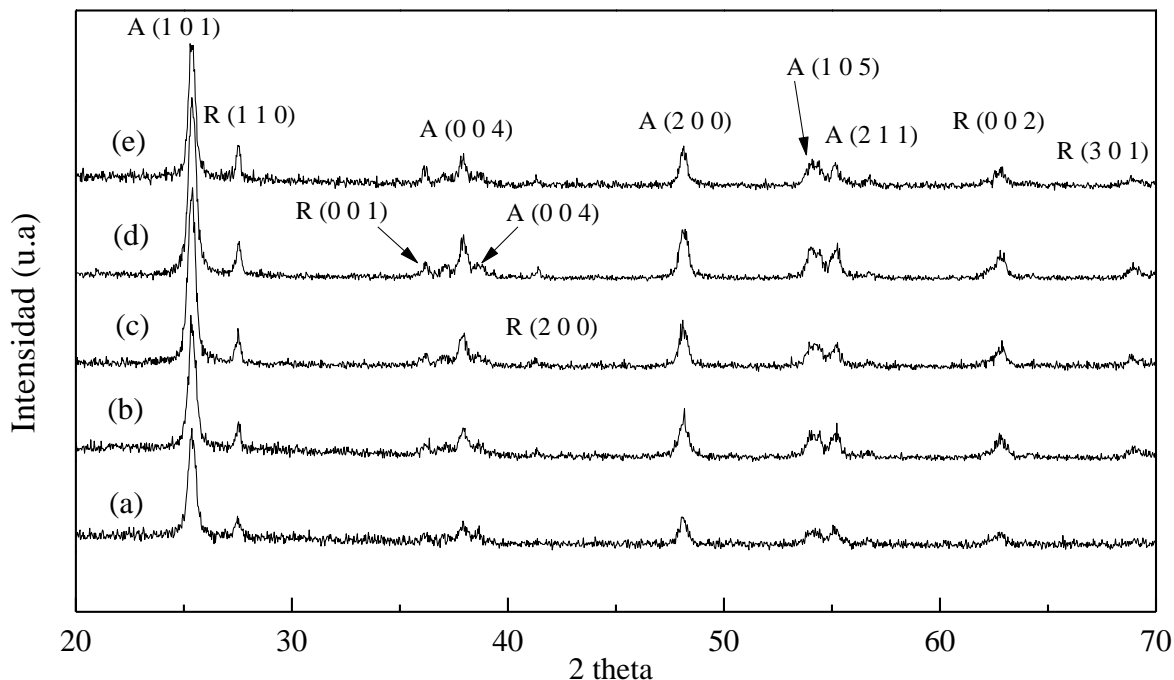
En la Tabla 2-2 se muestran los valores del área superficial obtenida para cada catalizador. Como puede verse, no hay relación entre el contenido de oro y el área superficial específica debido a que nos encontramos muy cerca del error experimental, además los catalizadores en estudio, cuentan con un área superficial BET mayor que la del soporte, sobre el cual se depositaron las partículas de oro. Una causa probable, es que el área de contacto entre las partículas de Au y la titania sea menor que el área de las partículas de Au que se depositan sobre la superficie.

Mientras que en los catalizadores cuya área es menor que cuando están frescos Tabla 2-3 podría atribuirse a que las partículas Carbonatos y Formiatos se depositan en los espacios que hay entre las partículas de la titania.

### 2-2.3) Difracción de Rayos X (DRX)

Los catalizadores antes y después de reacción se analizaron por Difracción de Rayos X (XRD) para conocer la estructura cristalina tanto del TiO<sub>2</sub> como del Au en un difractómetro (Siemens D500) utilizando una fuente de radiación CuK $\alpha$  filtrada por Ni en un entorno angular de 4 a 70° en 2 $\theta$ .

Esta técnica se utilizó para cuantificar los porcentajes de TiO<sub>2</sub>-anatasa y TiO<sub>2</sub>-rutilo presentes en los catalizadores a la temperatura de calcinación de 400°C la estructura del catalizador permaneció relativamente constante como podemos ver en la Figura 2-1. El soporte usado (TiO<sub>2</sub> P25) originalmente contiene un 79% de anatasa. Al ser sometidos al mismo pre-tratamiento los catalizadores, es decir, a calcinación de 400°C, la cantidad de anatasa presente no varió significativamente.



Catalizador	% de Anatasa	% de Rutilo
(a) TiO <sub>2</sub>	79	21
(b) AuTi-0.22	74	26
(c) AuTi-0.44	80	20
(d) AuTi-0.84	74	26
(e) AuTi-1.34	78	22

**Figura 2-1** Patrones de difracción de los catalizadores frescos. “A”- picos de anatasa y “R”- picos de rutilo. Porcentajes de rutilo y anatasa en las muestras

Una vez que el oro se deposita sobre su superficie, el porcentaje de TiO<sub>2</sub>-anatasa cambia muy poco, manteniéndose entre 74 y 80%, sin que exista alguna relación entre la anatasa y rutilo presentes y el contenido de oro en cada catalizador.

Las líneas de difracción características del oro deberían aparecer en  $2\theta = 38.2^\circ$ ,  $44.4^\circ$  y  $64.6^\circ$  según la tarjeta cristalográfica de Au, JCPDS 04-0784, sin embargo, en los



diferentes difractogramas de rayos X de todos los catalizadores no fueron observadas. Lo anterior se puede deber al bajo contenido de oro presente en los catalizadores. Ya que para que un elemento sea detectado, se requiere que el elemento esté presente en porcentaje mayor de 5%.

Esto significa que en los catalizadores cuyo contenido de oro es menor al 1% no hay una cantidad suficiente de material cristalino que pueda ser detectado. Sin embargo, ni siquiera en el catalizador AuTi-1.34 fue posible observar la señal del Au. Esto podría deberse a que el tamaño de las nanopartículas de oro presentes en estos catalizadores está fuera del intervalo de medición de la técnica, ya que las líneas de difracción se amplían conforme el tamaño del cristal disminuye haciendo difícil la identificación de las muestras cuando se tienen cristales menores a 20 nm de diámetro.

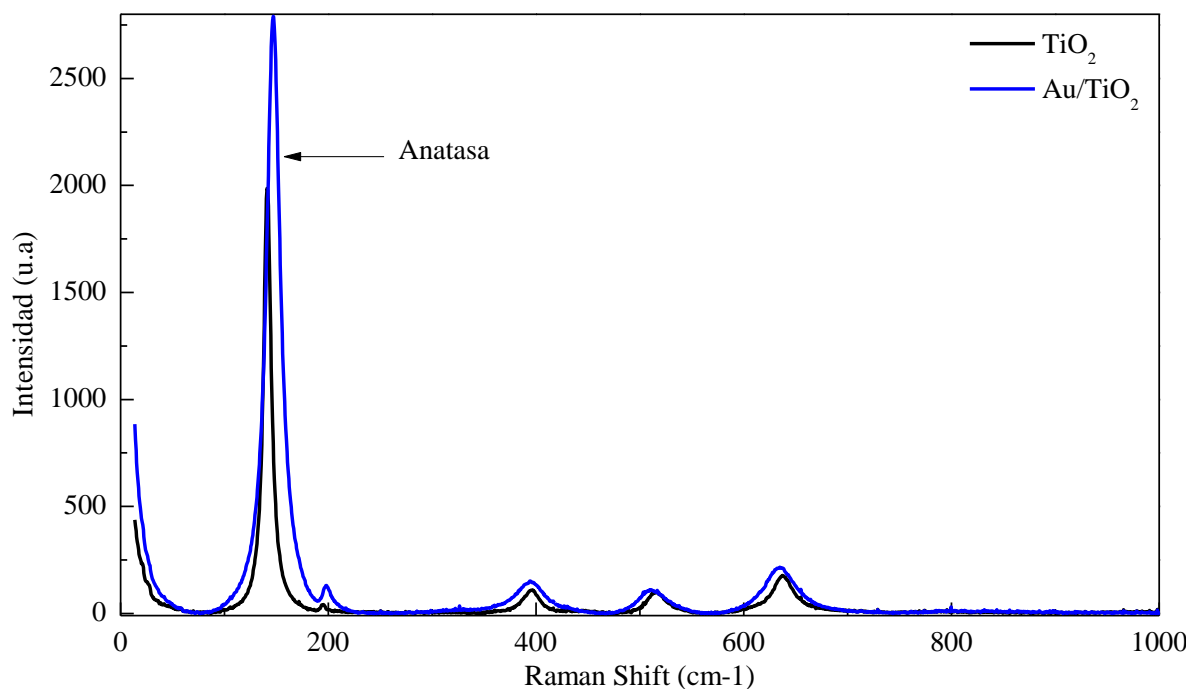
Además se hicieron análisis de rayos X a los catalizadores después de reacción. Los cuales fueron iguales, ya que no se presentó diferencia en los difractogramas cuando estaban frescos, impidiendo con ello la detección del Au o los posibles Carbonatos y Formiatos. Lo anterior debido a la limitante de esta técnica que requiere un mínimo porcentaje presente del elemento para poder ser detectado.

#### **2-2.4) Espectroscopia Raman**

Los estudios de espectroscopia Raman se llevaron a cabo en un espectrómetro Yvon Jobin Horiba (T64000), equipado con un microscopio co-focal (Olympus BX41). Este estudio tuvo como objetivo conocer las características del soporte y los catalizadores para ver el efecto del Au y la posible interacción con el O<sub>2</sub> y el Ti.

El fundamento de esta técnica se basa en el principio de que la radiación electromagnética, que se hace incidir sobre una muestra, induce un momento dipolar cuya

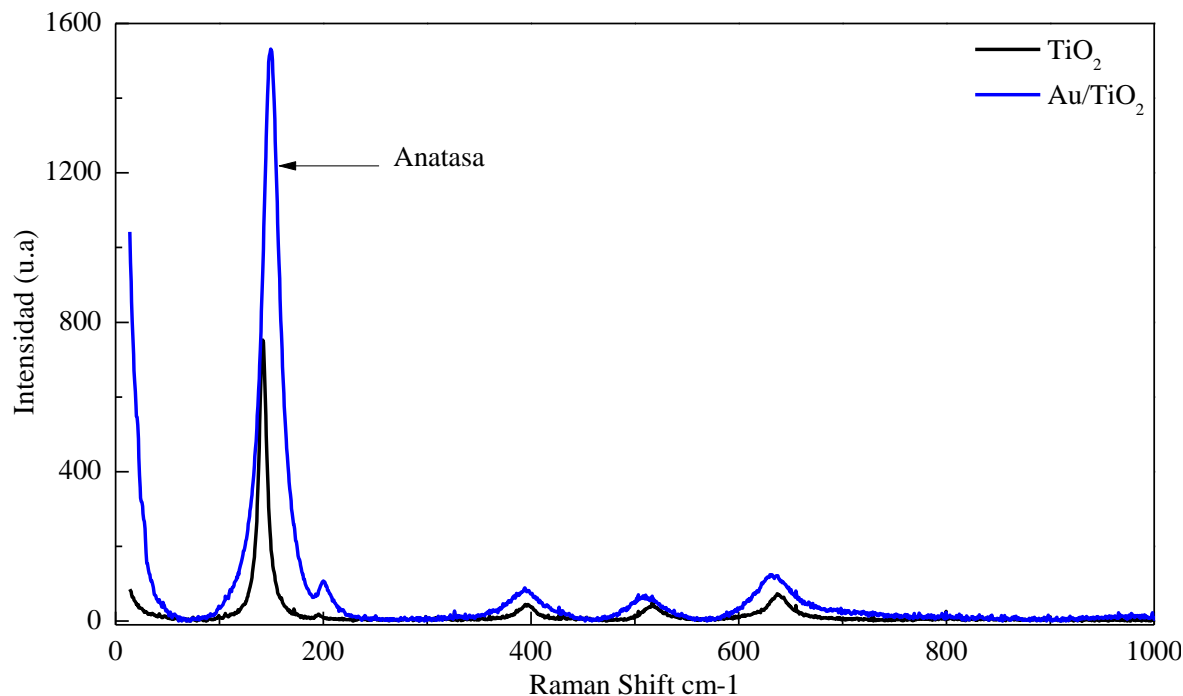
magnitud es proporcional al campo eléctrico aplicado. Aunque IR y Raman se basan en transiciones entre estados vibracionales, no todas las vibraciones son activas en Raman y tampoco todas son activas en IR. Las vibraciones activas en IR son aquellas que suponen una modificación del momento dipolar del enlace y las vibraciones activas en Raman suponen una modificación de la polarizabilidad de los enlaces.



**Figura 2-2 Espectroscopia Raman del catalizador AuTi-0.84 sin calcinar**

Según el tipo de interacción entre el campo eléctrico oscilante de la radiación excitante y el dipolo inducido oscilante asociado a un movimiento vibracional, existen tres términos principales para la dispersión: a) dispersión elástica o de Rayleigh que ocurre a la frecuencia de la radiación excitante, b) dispersión Raman Stokes (frecuencia =  $U_0 - U_m$ ) y c) anti-Stokes (frecuencia =  $U_0 + U_m$ ), siendo  $U_0$  la frecuencia de la radiación oscilante y  $U_m$  la frecuencia de la vibración de la molécula. La intensidad de estas líneas depende del

cambio en la polarizabilidad de la molécula con la vibración y para vibraciones simétricas, está relacionada con el orden del enlace.



**Figura 2-3 Espectroscopia Raman del catalizador AuTi-0.84 calcinado**

En los espectros Raman del TiO<sub>2</sub> y el catalizador de AuTi-0.84 calcinado observamos un retardo en la fase anatasa debido a una interacción con el Au con el Ti.

### **2-2.5) Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)**

Los experimentos fueron hechos en el microscopio JEM 2010 FasTEM del Instituto Mexicano del Petróleo. Las muestras fueron puestas sobre una micro rejilla de cobre cubierta por una película de un polímero de carbono. Para ello se colocaron unas gotas de una suspensión de la muestra en etanol, seguido por un secado a condiciones ambiente. Esta técnica se usó para conocer el tamaño de las partículas de oro.

### **2-3) Evaluación catalítica en la epoxidación de propeno**

El sistema de reacción consiste en un micro reactor de cuarzo de 12.6 mm de diámetro y 44 cm de largo, con un disco poroso de cuarzo donde se coloca el lecho fijo que contiene 300 mg del catalizador. Se logra una velocidad espacial de 7000 ml/g-cat\*h, al mantener una mezcla formada de cantidades estequiometrias de 10% O<sub>2</sub>; 10% H<sub>2</sub>; 10% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>; 70% N<sub>2</sub>, el flujo total fue de 35 ml/ min a presión atmosférica. El sistema de reacción estuvo conectado en línea a un cromatografo de gases (AGILENT 6890 N) con dos detectores, uno de conductividad térmica (TCD) y el otro de ionización de flama (FID) acoplados a una columna capilar (HP-PLOT Q) de 30 m de longitud por 0.32 mm de diámetro interno, cuya fase estacionaria estuvo formada de poliestireno y di-vinil benceno, para el análisis de la alimentación y de los productos de reacción. Se utilizó una rampa de calentamiento de 20 °C/min, desde 120 hasta 135 °C. Para evaluar cualitativamente la actividad de los catalizadores se hizo una curva de calibración para los productos y reactivos utilizando OP grado reactivo (Sigma Aldrich, 99.9 %), acetona grado reactivo (Sigma Aldrich, 99.5 %) y propeno (INFRA).

### **2-4) Evaluación catalítica y medición *in situ* por reflectancia difusa en la región UV-vis de los catalizadores**

Se usó Espectroscopia UV-vis *in situ* con el fin de obtener evidencia directa de los cambios en el plasmón de superficie (PS) del oro, con un espectrofotómetro, CARY/5E Varian, equipado con una celda de reflectancia difusa (Harrick Praying Mantis) haciendo uso de una cámara de alta temperatura conectada a un controlador (Watlow serie 988) realizando calcinación, reducción y oxidación de los catalizadores con un flujo de aire e

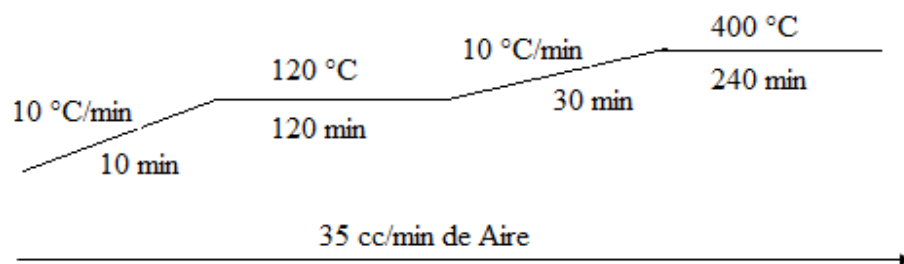
---

hidrogeno de 35 ml/ min a las mismas condiciones del pre-tratamiento que en el equipo de reacción. Los espectros fueron presentados utilizando la función Schuster-Kubelka-Munk F(R).

- 1) Para todos los catalizadores se realizó el siguiente procedimiento una vez que fueron sintetizados con NaOH (AuTi-0.22, AuTi-0.44, AuTi-0.84 y AuTi-1.34).
- 2) El catalizador sintetizado se filtra y se obtiene una especie de lodo y se coloca en la mufla para calentar hasta 32 °C por 2 horas con el objetivo de obtener un polvo semi-humedo y manejable.
- 3) Una muestra se lleva al reactor para su calcinación y posterior reacción de propeno a OP y simultáneamente otra muestra se lleva al espectrofotómetro de UV-Vis para su calcinación con el objetivo de relacionar la reactividad con el plasmón.
- 4) Una muestra se lleva al reactor para su calcinación, reducción y posterior reacción de propeno a OP y simultáneamente otra muestra se lleva al espectrofotómetro de UV-Vis para su calcinación y reducción con el objetivo de relacionar la reactividad con el plasmón detectado con el UV-Vis. Note que la reducción es el paso adicional al procedimiento del punto dos. Se pretende verificar como cambian el plasmón y la reactividad con la reducción.
- 5) Una muestra se lleva al reactor para su calcinación, reducción, oxidación y posterior reacción de propeno a OP y simultáneamente otra muestra se lleva al espectrofotómetro de UV-Vis para su calcinación, reducción, oxidación con el objetivo de relacionar la reactividad con el plasmón detectado con el UV-Vis. Note que la oxidación es el paso adicional al procedimiento del punto tres. Se pretende verificar como cambian el plasmón y la reactividad con la oxidación.

Los procedimientos de calcinación son ilustrados en la Figura 2-4 y pudieron desarrollarse tanto en el reactor como en el espectrofotómetro UV-Vis, se muestran las rampas de calentamiento de todos los catalizadores con el fin de calcinarlos para obtener oro metálico. Para esto se aplica una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta llegar a 120 °C y se mantuvo constante durante 120 min para eliminar el agua, luego se aplicó otra rampa de 10 °C/min durante 30 min hasta llegar a 400 °C y así se mantuvo constante durante 240 min para obtener Au metálico.

Posteriormente los catalizadores se enfrían desde 400 °C para llevarlos a su temperatura de reacción de 77 °C usando una rampa de disminución 10 °C/min.



**Figura 2-4** Calcinación (C)

La Figura 2-5 muestra el procedimiento similar al mostrado en la Figura 2-4 pero ahora para el procedimiento de calcinación-reducción con H<sub>2</sub> a un flujo de 35 ml/min de una mezcla H<sub>2</sub>-Ar con el 10% de H<sub>2</sub>, alimentada cuando los catalizadores ya tenían 2 h a 400 °C.

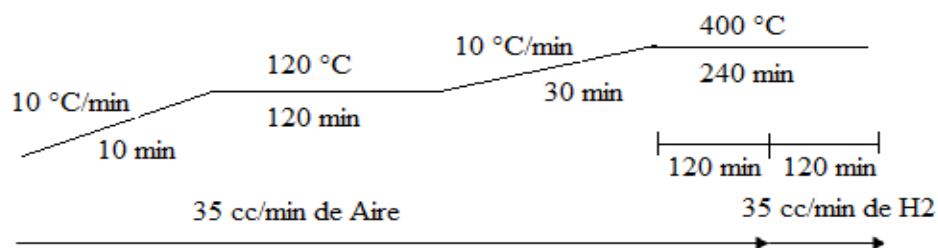


Figura 2-5 Calcinación-Reducción (C-R)

La Figura 2-6 presenta el procedimiento similar al de la Figura 2-5 pero ahora incluyendo calcinación-reducción-oxidación. Después de 120 min de la adición de H<sub>2</sub> y a 400 °C se alimenta durante 30 min aire con un flujo de 35 ml/min para efectuar la oxidación.

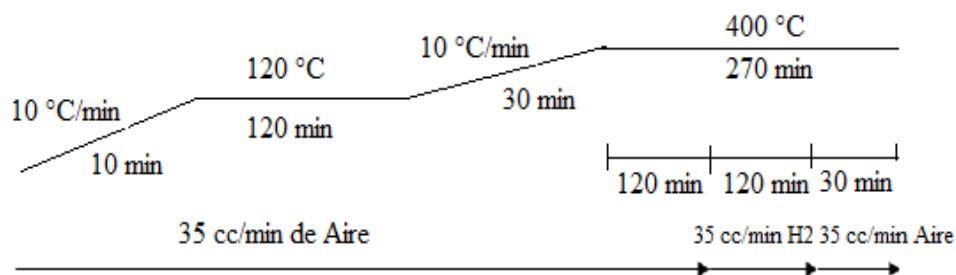


Figura 2-6 Calcinación-Reducción-Oxidación (C-R-O)

## Capítulo 3

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Primero se muestran el efecto de la temperatura de reacción y luego se reporta el efecto del contenido de Au además del agente precipitante, así como la carga del catalizador con diferente contenido de Au. Se estudia el efecto del pre-tratamiento en el reactor y en el equipo UV-Vis.

#### **3-1) SINTESIS Y PRUEBAS DE REACCION**

##### **3-1.1) Adsorción del Au en TiO<sub>2</sub>**

El promedio del tamaño de partícula de Au, está influenciado por el control de las condiciones experimentales del método DP (pH y la temperatura de síntesis), algunos otros como la concentración del ácido cloro áurico y el tiempo de contacto del soporte y la solución de Au. En concentraciones altas de oro ocurre un cambio en el equilibrio de las especies adsorbidas y la solución [Centeno y col. 2008] por lo que hay un depósito menor en el TiO<sub>2</sub> como lo podemos observar en la Figura 3-1



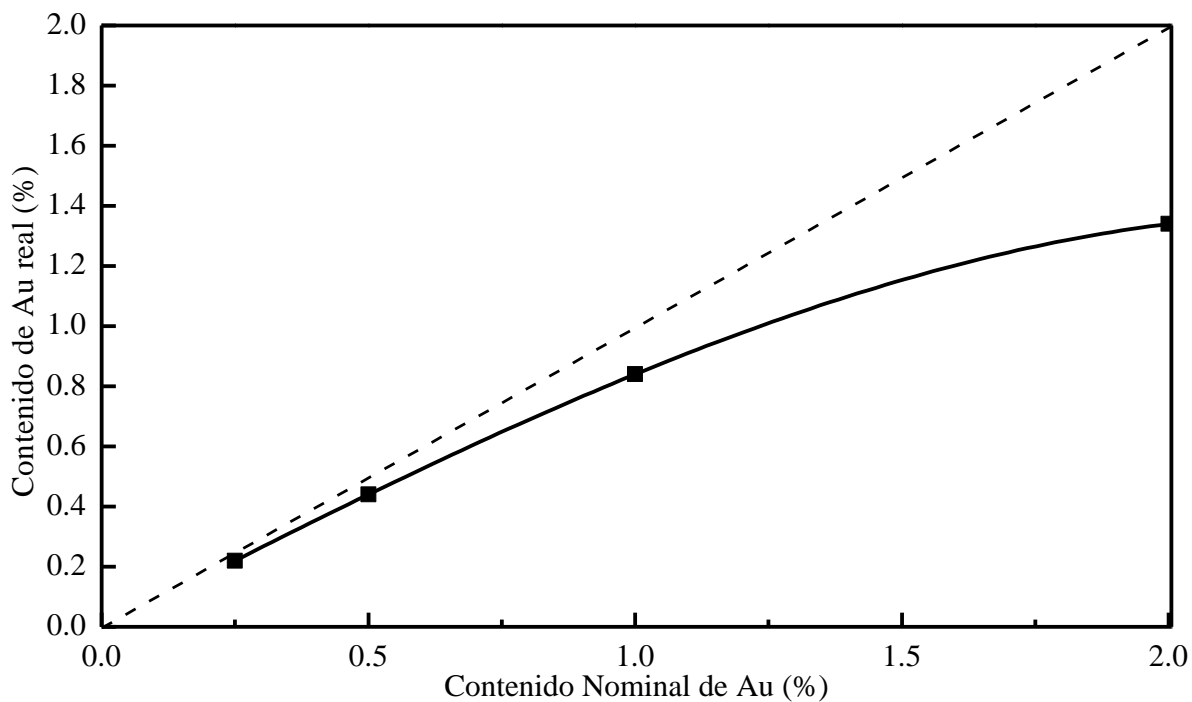
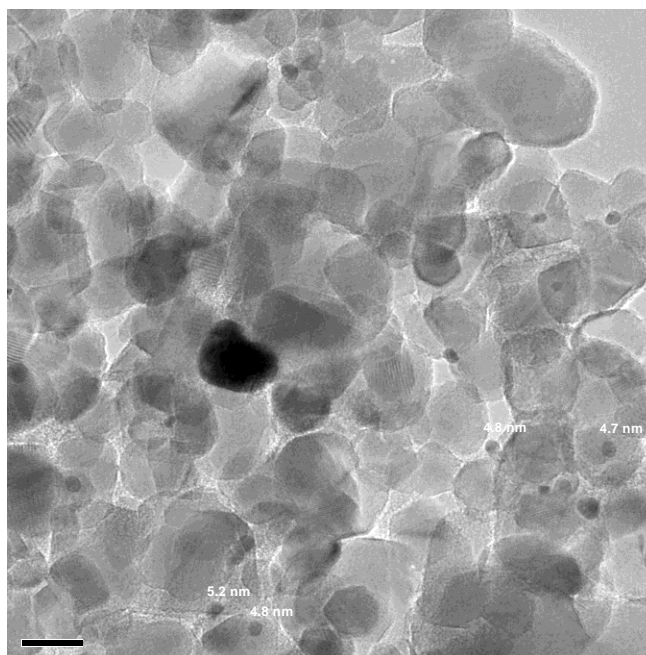


Figura 3-1 Relación entre el contenido nominal y real de Au

### 3-1.2) Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta resolución (HR-TEM)

Esta técnica tiene como objeto medir el tamaño promedio de partícula del Au y fue usada para analizar las muestras AuTi-1.34, 0.84, 0.44 y 0.22 y las microscopías se muestran a continuación



**Figura 3-2** Microscopia del catalizador AuTi-0.84

De los resultados que se reportan en la Tabla 3-1 se aprecia la tendencia a aumentar el tamaño de partícula al aumentar la cantidad de Au depositado

**Tabla 3-1** Tamaño promedio de partícula de Au (HR-TEM)

Catalizador	Tamaño promedio de partícula (nm)
AuTi-0.22	3.3
AuTi-0.44	4.2
AuTi-0.84	4.8
AuTi-1.34	7.3

Se advierte que los tamaños de partícula para los catalizadores AuTi-0.22, AuTi-0.44 y AuTi-0.84 están en el intervalo de 2-5 nm Haruta y col. (2004) encontraron que trabajando en este rango se obtiene oxidación del propeno a OP. Para tamaños de partícula

menores de 2 nm reportan hidrogenación de propeno a propano y para tamaños mayores a 5 nm el propeno se oxida totalmente a CO<sub>2</sub> y agua.

### 3-1.3) Efecto de la temperatura en la reacción

Para conocer la temperatura de reacción óptima, se hizo un barrido de temperatura con todos los catalizadores desde 25 hasta 250 °C.

Los resultados muestran que 77 °C es la temperatura que registra más actividad y selectividad a óxido de propeno en todos los casos. Para verificar la actividad como se puede ver en la Figura 3-3 tanto a mayor como a menor temperatura, se hicieron experimentos a 77 °C +/- 5 °C para el catalizador AuTi-0.84 el cual manifestó mayor actividad.

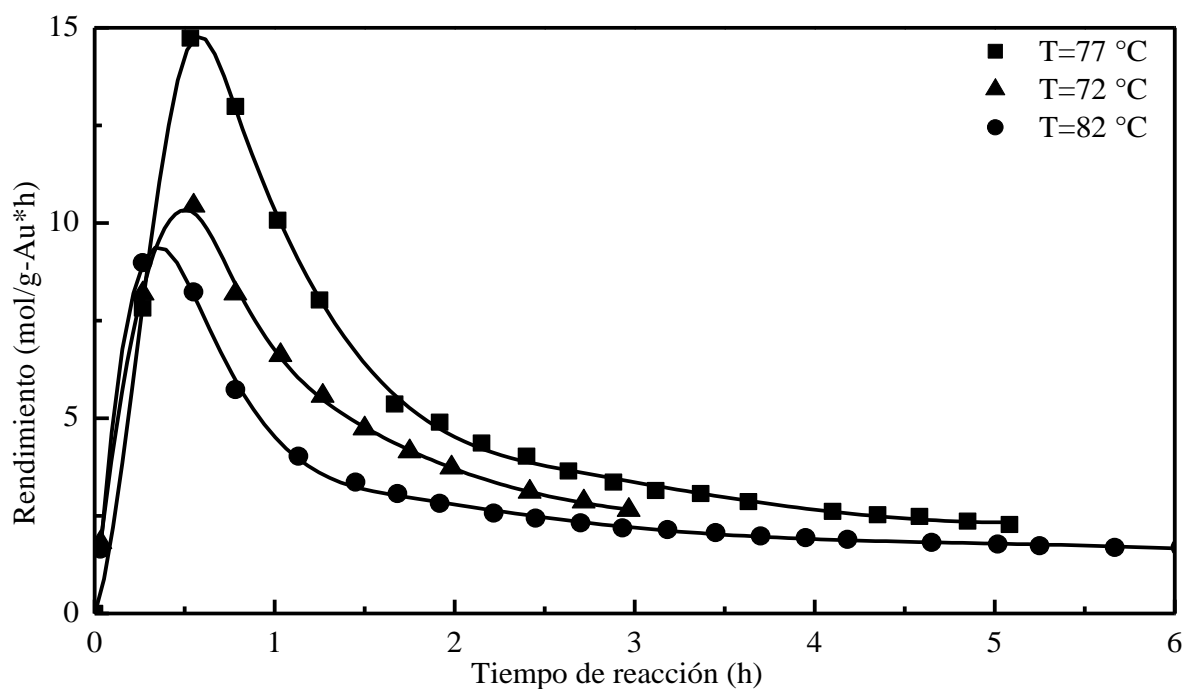


Figura 3-3 Reacción a distintas temperaturas del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>

Como se observa, la temperatura óptima es 77 °C ya que al disminuir a 72 °C o aumentar a 82 °C los perfiles de rendimiento en cada caso registran valores menores, sobre todo para la mayor temperatura de 82 °C, lo que sugiere que temperaturas más elevadas no favorecen a la formación de OP.

### 3-1.4) Efecto del contenido de oro

En esta tesis se usaran las siguientes definiciones:

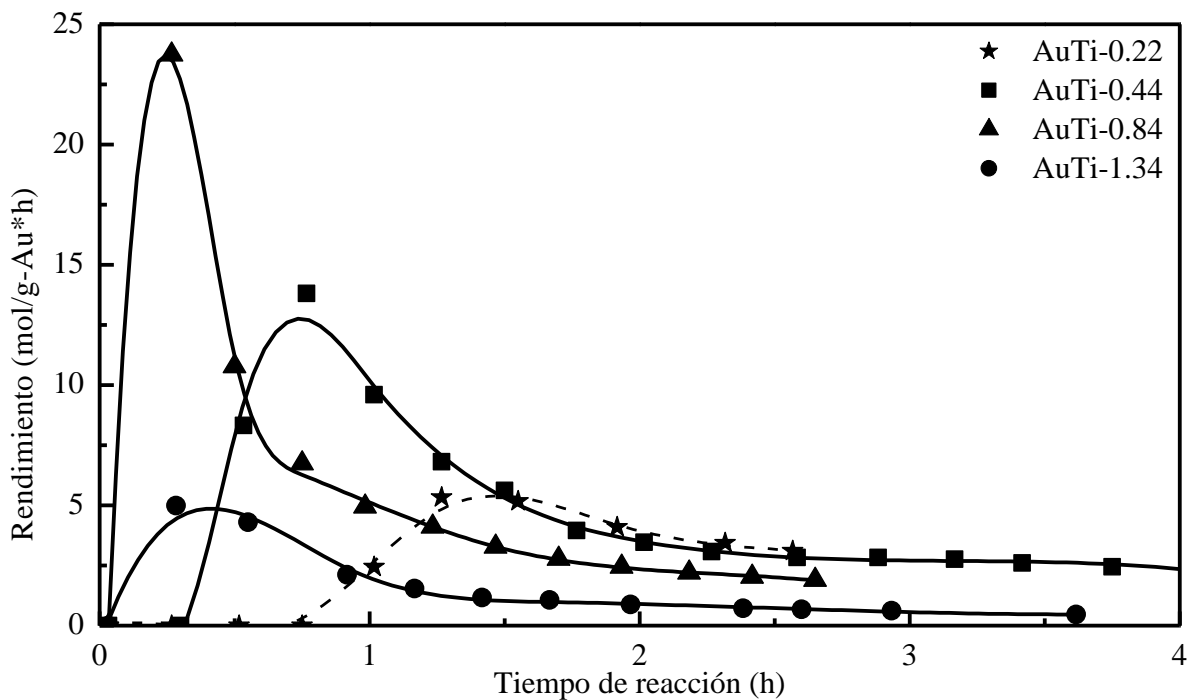
$$\% \text{ Conversion de propeno} = \frac{\text{moles de todos los productos detectados en el CG}}{\text{moles de propeno alimentados}}$$

$$\% \text{ Selectividad de OP} = \frac{\text{moles de OP}}{\text{moles de todos los productos detectados}}$$

$$\text{Rendimiento de OP} = \frac{\text{moles de OP}}{g - Au * h}$$

#### 3-1.4.1) Efecto del contenido de Au en catalizadores preparados por la síntesis con NaOH

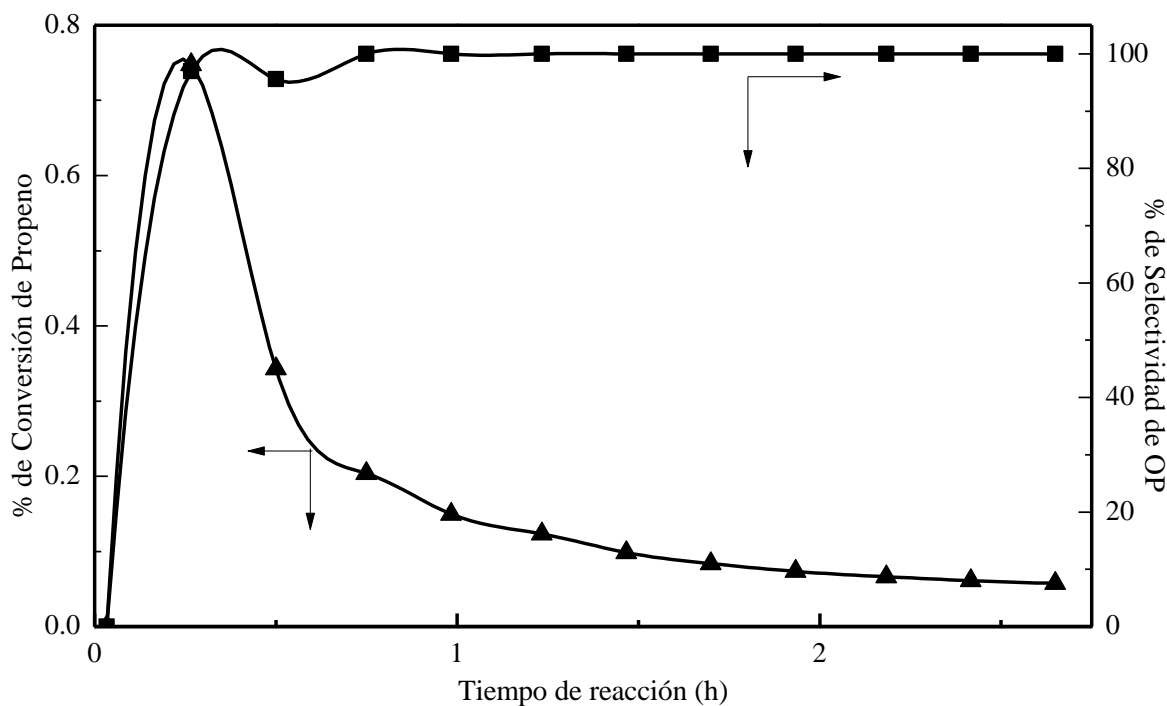
En la Figura 3-4 se muestran los perfiles de rendimiento contra tiempo de reacción para catalizadores preparados con NaOH a diferentes contenidos de Au. Se observa que a concentraciones pequeñas de Au la formación del OP tarda más tiempo por lo que el perfil de rendimiento aparece desplazado hacia la derecha. Conforme se incrementa la cantidad de Au depositado la formación del OP tarda menos y por lo mismo el perfil se desplaza hacia la izquierda y el valor máximo se incrementa hasta llegar a un valor óptimo de 25 mol/g-Au\*h con 0.84% de Au, y al incrementar a un más el porcentaje de Au el máximo del perfil disminuye.



**Figura 3-4 Rendimiento de catalizadores preparados por la síntesis con NaOH**

Se considera que el catalizador con 0.84% de Au se asocia con el mayor valor del rendimiento debido al tamaño de partícula. Los catalizadores estudiados en esta tesis están en el intervalo de 0.25 a 2% de Au. Son pocas las publicaciones donde se han usado contenidos de oro menores a 1%, obteniendo los mejores rendimientos en la carga nominal de 1% de Au, tal como [Haruta y col. (1998)] estudiaron contenidos desde 0.02 a 2%, encontrando que la actividad no se ve mejorada al aumentar el contenido después del 1% atribuido a la dispersión y tamaño de partícula en el catalizador, en el cual indican que los contenidos de oro menores a 0.25 tienen diámetros de partícula de 1.5 a 1.8 nm medidos por TEM pero en estos trabajos de Haruta no realizaron estudios de UV-vis, como podemos ver en nuestros resultados de reacción de la Figura 3-4 preparados con NaOH el catalizador más activo es el que contiene 0.84% en peso de oro.

En la Figura 3-5 se muestran los perfiles de selectividad y conversión para el catalizador AuTi-0.84 el cual es muy selectivo a la formación de OP (99%) en las primeras tres horas de reacción, con una conversión (0.74%) en una hora. Debido a que se trabaja con un sistema tubular de lecho fijo con flujo continuo, al inicio del experimento el catalizador es activo por lo que en los primeros 16 min se registra un incremento en la conversión de propeno o sea un incremento en el consumo de propeno, o bien un incremento en la formación de los productos OP y acetona. Sin embargo, después de 16 min el catalizador se desactiva y la conversión disminuye. Por otra parte la selectividad se incrementa también en los primeros 16 min únicamente se produce OP de acuerdo a la formula de selectividad usada, esta se mantiene constante casi al 100%.



**Figura 3-5** Conversión (Δ) y Selectividad (■) para el catalizador AuTi-0.84

Para el caso de los demás catalizadores sintetizados con NH<sub>4</sub>OH se encontró que manifiestan una selectividad similar del 99%.

### **3-1.4.2) Efecto del contenido de Au en catalizadores preparados por la síntesis con NH<sub>4</sub>OH**

En la Figura 3-6, se presentan los perfiles de rendimiento contra tiempo de reacción para los catalizadores preparados con NH<sub>4</sub>OH (AuTi-0.48, 0.96, 2.0). Se puede observar que el catalizador AuTi-0.48 tiene un rendimiento a OP de 9 mol/g-Au\*h alcanzado en la primer hora de reacción. Cuando se aumenta el contenido de Au las curvas respectivas se desplazan hacia la izquierda con una disminución del valor máximo del rendimiento. Lo anterior se atribuye al aumento del tamaño de partícula, que puede ser mayor al rango de 2-5 nm considerado óptimo. En estos casos aun no se dispone de las microscopias de cada catalizador pero [Stangland y col. (2000)] reportan que en los catalizadores preparados en los cuales el agente precipitante es NH<sub>4</sub>OH, las nanopartículas de oro son grandes. Ellos encontraron que para catalizadores con carga de 1.1% en peso de oro, las nanopartículas de oro están entre 7 y 10 nm.

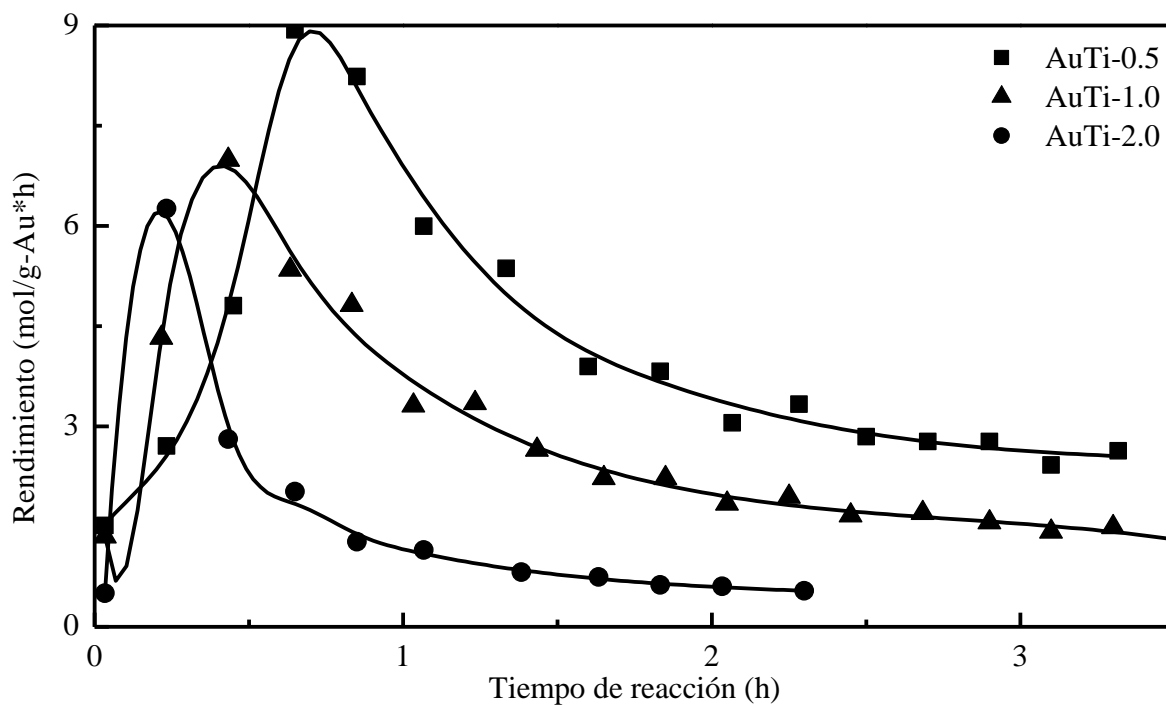
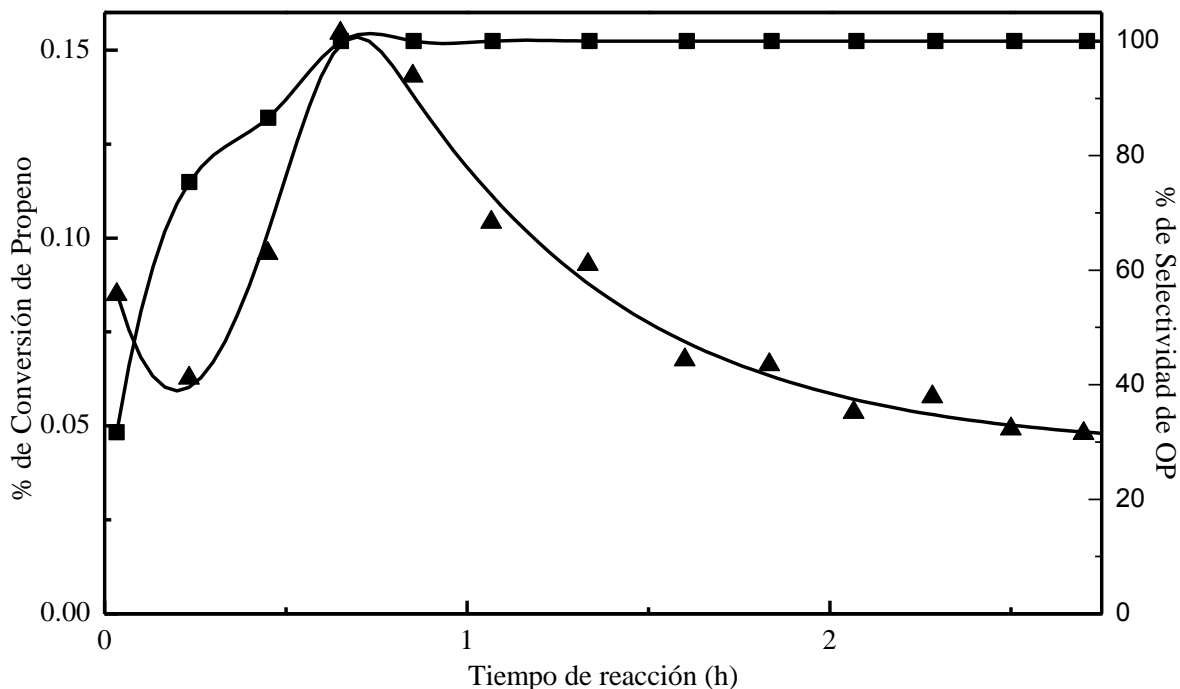


Figura 3-6 Rendimiento de catalizadores preparados por la síntesis con NH<sub>4</sub>OH

En la Figura 3-7 se presentan los perfiles de selectividad y conversión para el catalizador AuTi-0.48, donde se observa que su selectividad es de 93% con una conversión de 0.15%,





**Figura 3-7** Conversión (△) y Selectividad (■) para el catalizador AuTi-0.48

Se aprecia un comportamiento semejante al mostrado en la Figura 3-4 donde se reportan los resultados para el mejor catalizador preparado con NaOH. En este caso se nota que la selectividad tiene un ascenso continuo hasta los 45 min. Esto se debe a que la producción del OP aumenta con el tiempo y disminuye la producción de acetona. Posteriormente domina el OP y la selectividad se mantiene constante en 93 %.

Al iniciar la reacción predomina la formación de acetona en una relación aproximada de 2 a 1 con respecto al OP, luego disminuye la formación de acetona por lo cual disminuye la suma total de moles por litro de OP y acetona y como consecuencia disminuye la conversión. Conforme 15 min se forma OP hasta alcanzar un máximo y a partir de ahí el catalizador se desactiva y disminuye la conversión.

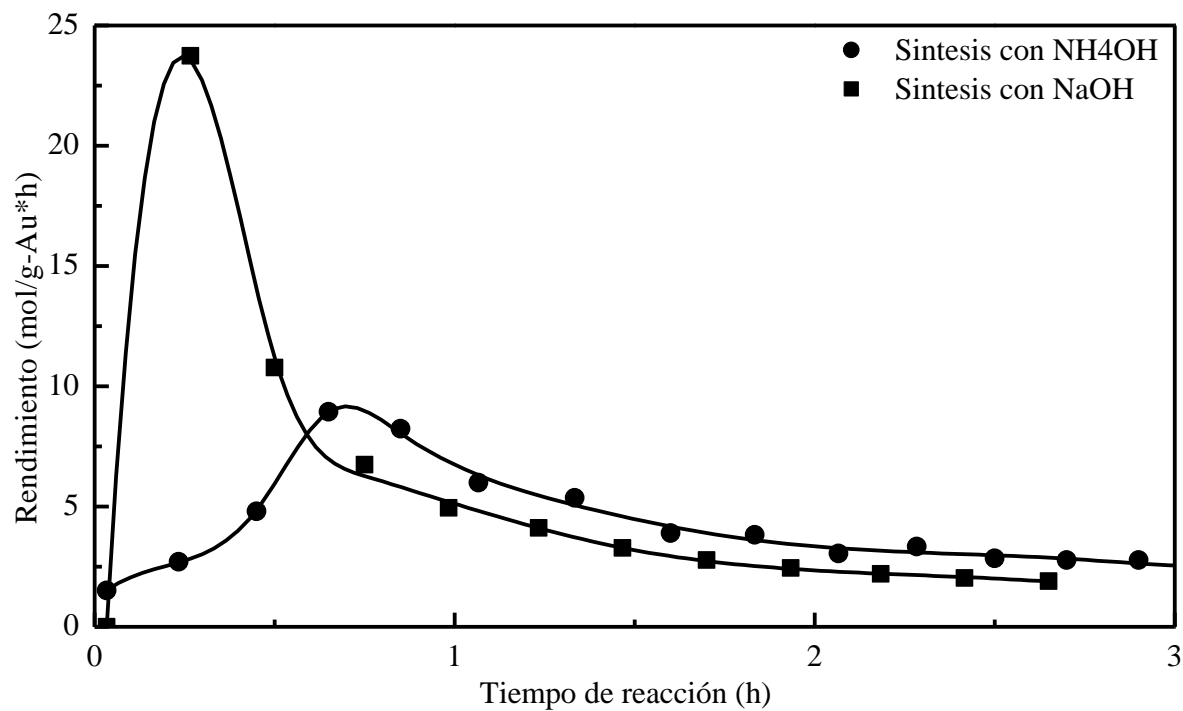
Se encontró que los demás catalizadores sintetizados con NH<sub>4</sub>OH tienen selectividades diferentes que son AuTi-2.0 (88%) y AuTi-1.0 (94%).

De acuerdo a lo anterior, los mejores resultados obtenidos con NaOH fueron 0.84 % de Au que permiten una conversión de 0.75 de propeno, mientras que con NH<sub>4</sub>OH, 0.48 % de Au permiten una conversión de 0.15 y entonces el mejor método donde se usa NaOH que requiere de mayor temperatura de síntesis. Esto indica que el método de preparación es afectado por la temperatura y otras variables como se discutirá en las siguientes secciones.

### **3-1.5) Efecto del pH en las síntesis**

Por otra parte Zanella y col. (2002)., y Moreau y col. (2005)., coinciden en afirmar que existe un fenómeno relacionado con el pH usado durante la síntesis del catalizador, lo cual concuerda con lo obtenido en este trabajo, que es mostrado en la Figura 3-8, donde la actividad catalítica es mayor cuando la síntesis es a un pH 7 utilizando NaOH, a una temperatura de síntesis de 70 °C, que para el caso donde el pH se ajusta a 9 con NH<sub>4</sub>OH y temperatura ambiente.

En la Figura 3-8 se reportan los rendimientos de OP contra el tiempo de reacción obtenidos con los mejores catalizadores preparados mediante los métodos de síntesis con NaOH y NH<sub>4</sub>OH.



**Figura 3-8 Comparación de síntesis con NaOH y NH<sub>4</sub>OH**

Se obtienen mayores rendimientos con NaOH. Tal como se indica en la Tabla 2-1 requiere mayor temperatura (70 °C), un pH menor (pH=7) y NaOH como agente precipitante, el cual es una base más fuerte que el NH<sub>4</sub>OH.

En la Figura 3-9 se presenta el diagrama de especiación del Au aniónico en función del pH.

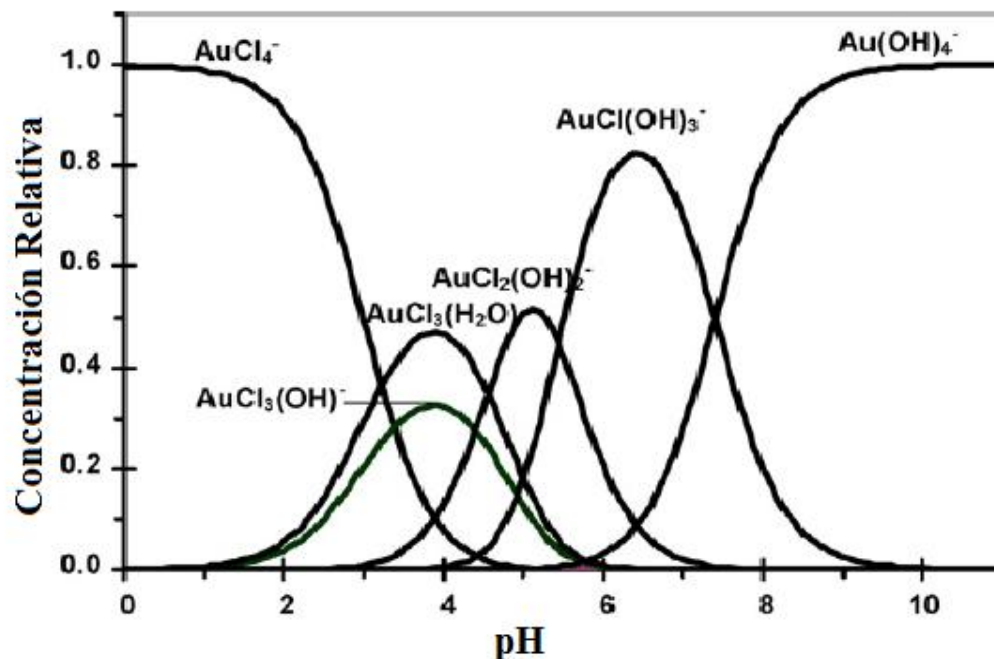


Figura 3-9 Dependencia calculada de las concentraciones de especies de oro aniónico con el pH, que proceden de la hidrólisis  $\text{AuCl}_4^-$ .  $[\text{Au}] = 4 \times 10^{-3}$  [Moreau y Bond (2007)]

Las especies formadas por hidrólisis del ion  $\text{AuCl}_4^-$  son función del pH y se pueden utilizar cálculos publicados (Figura 3-9) para determinar las especies probables. Por encima del pH 9 el ion  $\text{AuCl}_4^-$  es totalmente hidrolizado a  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$  y a pH 7 el ion  $\text{AuCl}_4^-$  es hidrolizado a  $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$  y  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ .

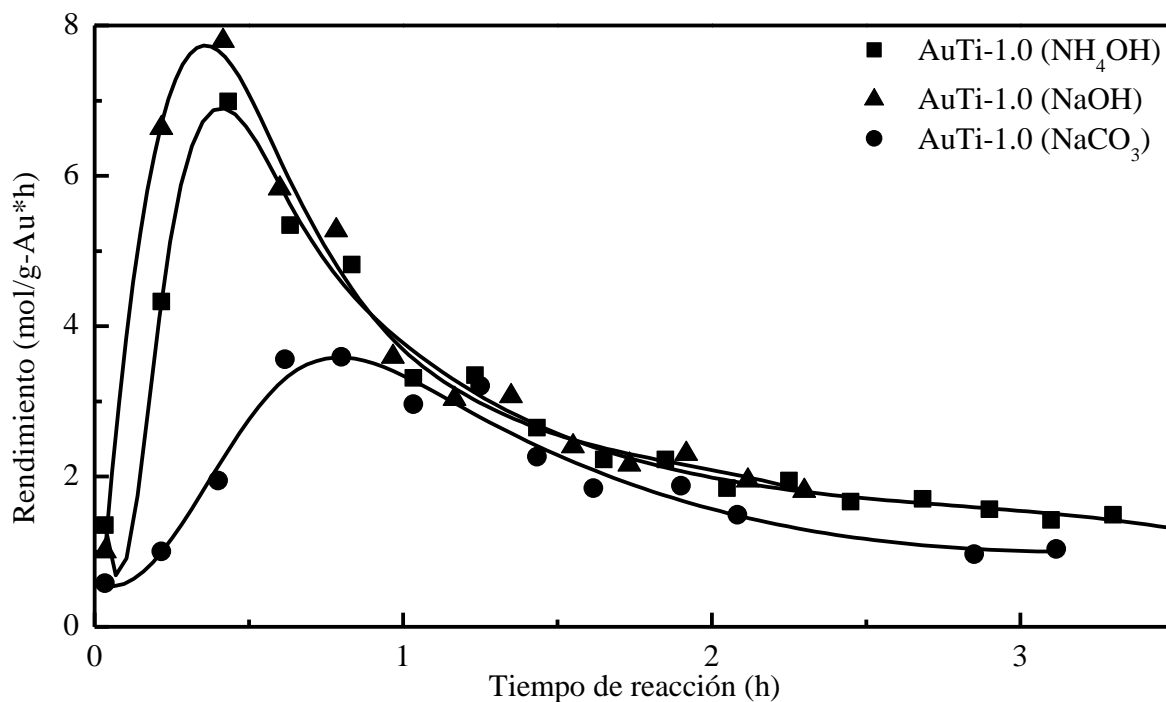
La carga en la superficie del  $\text{TiO}_2$  también depende del pH. Debajo del punto isoeléctrico (aproximadamente pH 6) ésta es positiva debido a la protonación de los hidroxilos en la superficie y por encima del punto isoeléctrico la carga es negativa debido a la remoción de los protones de los hidroxilos, y la disminución de pH observada al agregar el  $\text{TiO}_2$  en la solución del  $\text{HAuCl}_4$  se debe a la neutralización de los grupos hidroxilo superficiales.

Al conocer el efecto del pH y de las especies formadas en la reacción química que ocurre durante la síntesis de los catalizadores presentados anteriormente se escogieron valores de pH 7 y 9

Ya que existen publicaciones [Tsubota y col. (1995)] donde señalan que si se usan soluciones ácidas (pH 6) conduce a la formación de partículas de ~10 nm, mientras que las soluciones alcalinas (pH 9) promueven el desarrollo de partículas de ~2 nm, lo cual es conveniente, ya que la actividad catalítica aumenta cuando el diámetro de las partículas de oro se encuentra alrededor de 2-5 nm [Sinha y col. (2004)].

### **3-1.6) Influencia de la base durante la precipitación del Au**

Una vez determinado que el método de síntesis con NaOH es más conveniente para tener el tamaño de partícula adecuado es importante continuar con el estudio de esta técnica investigando el efecto de otras bases que eventualmente funcionen mejor que el NaOH. En la Figura 3-10 se observa el rendimiento obtenido con catalizadores sintetizados usando diferentes bases para conseguir el pH=7



**Figura 3-10** Diferentes bases para precipitar el Au

Se encuentran mayores rendimientos con el NaOH seguidos por el NH<sub>4</sub>OH y luego el NaCO<sub>3</sub>. Según la Tabla 2-1 la última está asociada con una menor cantidad de Au lo que explica el menor rendimiento y todo esto ratifica que el NaOH es el agente precipitante más adecuado.

Durante la síntesis, la cantidad depositada del Au es inferior a aquella agregada a la solución precursora de acuerdo a la Tabla 2-1. Como ejemplo se cita el primer caso donde se agregaron 0.50% w de Au y solo se depositaron 0.48 % w de Au. Situaciones semejantes han sido observadas por grupos que usaron Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [Grisel y col. (2001)], NaOH [Zanella y col. (2002)], NH<sub>4</sub>OH [Delgass y col. (2005)] como agentes precipitantes. Sin embargo, al usar urea han logrado el depósito total del Au presente en la solución del precursor, el inconveniente es la formación de partícula con tamaño menor a 2 nm. Zanella y col. (2002) sugieren como primer paso del mecanismo deposición-precipitación de Au sobre TiO<sub>2</sub>, la

formación de los complejos  $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$  o bien,  $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$  en la superficie sin importar el agente precipitante que se use. Posteriormente, proponen como segundo paso químico la formación de coloides de oro, basado en los resultados de Greffié y col. (1996), quienes identificaron coloides de oro metálico y especies de Au (III) sobre óxido de hierro.

Como último paso en el método deposición-precipitación se da la formación de oro metálico durante el tratamiento térmico, cuando los complejos de Au se descomponen y los iones  $\text{Au}^{3+}$  son reducidos a  $\text{Au}^0$  [Debelia y col. (2005)]. Sobre la base de estos resultados puede explicarse el hecho de no tener un depósito completo del oro contenido en la solución del precursor sobre el soporte. En los catalizadores preparados en este trabajo, el depósito incompleto se debe, principalmente al pH usado además de la formación más estrecha de nanopartículas de 2-5 nm.

### **3-1.7) Efecto de la carga de los catalizadores con diferente % contenido de Au manteniendo los mismos gramos de Au**

Para poder evidenciar más claramente el efecto del tamaño de las partículas en el rendimiento de OP se hicieron experimentos manteniendo constante la carga de Au en el reactor usando catalizadores con diferentes contenidos en peso. Para el caso del AuTi-0.44 se colocaron 0.572 g de catalizador de acuerdo a los siguientes cálculos: se usaron 0.3 g del catalizador AuTi-0.84 debido a que manifestó el mejor comportamiento y contiene el 0.84% de Au o sea que. 1 g de este catalizador tiene 0.0084 gr de Au. Entonces la cantidad de Au en 0.3 g de catalizador AuTi-0.84 es:

$$0.3 \text{ gcat} \left( \frac{0.0084 \text{ gAu}}{1 \text{ gcat}} \right) = 0.00252 \text{ gAu}$$

Ahora se calcularan los gramos de catalizador AuTi-0.44 necesarios para conseguir 0.00252gAu

$$0.00252 \text{ gAu} = (m \text{ gcat}) \left( \frac{0.0044 \text{ gAu}}{1 \text{ gcat}} \right)$$

$$m = 0.572 \text{ gcat de AuTi} - 0.44$$

En forma semejante se encuentra que se necesitan 1.1454 g de catalizador AuTi-0.22 para obtener 0.00252 g de Au.

Se realizaron experimentos usando las cantidades calculadas de cada catalizador para tener en el sistema siempre 0.00252 g de Au

**Tabla 3-2 Gramos de catalizador para tener 0.00252 g de Au**

<b>Tipo de catalizador</b>	<b>Cantidad de Catalizador (g)</b>
AuTi-0.22	1.1454
AuTi-0.44	0.572
AuTi-0.84	0.3

Los resultados de reacción de la Figura 3-11 muestran que el rendimiento para la formación del OP con cada catalizador es diferente debido al tamaño de partícula.



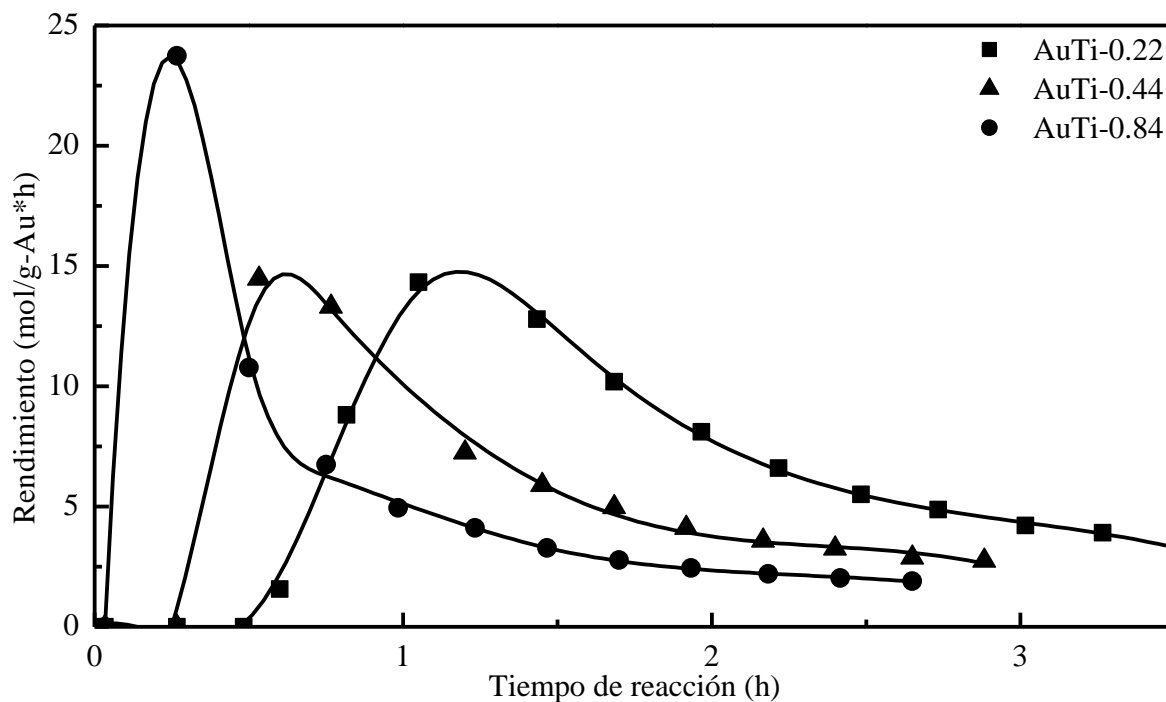


Figura 3-11 Catalizadores con el mismo  $W_{Au}/F$

El valor máximo del rendimiento de 24 mol/g-Au\*h se obtiene con AuTi-0.84 y los perfiles de rendimiento con los catalizadores AuTi-0.22 y 0.44 tienen el mismo valor máximo de 15 mol/g-Au\*h pero el perfil de AuTi-0.22 se encuentra desplazado hacia la derecha y esto se atribuye a la formación adicional de propano.

Debido a que el catalizador con menor contenido de oro AuTi-0.22 fue usado en cantidad mayor a 0.3 g se considera contiene partículas con tamaño menor a 2 nm. Y como [Haruta y col. (2004)] encontraron que cuando se tiene un tamaño de nanopartículas menor a 2 nm el propeno se hidrogena y se oxida cosa que no ocurre para tamaños mayores a 2 nm. Adicionalmente en los experimentos de esta tesis se detectó CO<sub>2</sub> usando partículas con tamaño mayor a 5 nm.

Con base en los resultados de esta tesis y lo reportado en la literatura, podemos afirmar que el comportamiento de los catalizadores depende del tamaño de nanopartículas

de oro. Se encontró que, en efecto, las condiciones de síntesis son muy importantes en la actividad de catalizadores y que además, ésta depende del contenido de oro. En nuestro caso el mayor rendimiento se obtuvo con el catalizador AuTi-0.84 sintetizado con NaOH debido a la formación de un tamaño de partícula óptimo de 2-5 nm para la epoxidación del propeno.

### **3-1.8) Comparación con la literatura**

En la literatura existen desacuerdos entre las conclusiones de cada grupo de investigación en lo que se refiere al efecto del tamaño de las partículas de Au. Se ha observado que la actividad catalítica depende inversamente con tamaño de las partículas de oro, es decir que la actividad catalítica aumenta cuando el tamaño de las partículas de oro disminuye [Maicejewski y col. (2001)]. En esta tesis se encontró que al aumentar el contenido de Au aumenta el tamaño de partícula observándose un óptimo para AuTi-0.84 de 4.8 nm. Para cantidades mayores de Au se observó un aumento en el tamaño de partícula de 7.2 nm y un descenso en el rendimiento de OP.

Otro grupo de investigadores, Zanella y col. (2004)., afirmó que el efecto de tamaño de partícula se debe al aumento de sitios activos, ya que el número de coordinación es menor al disminuir el tamaño de partícula. Park y Lee (2009)., especificaron que el crecimiento de las partículas de oro es importante sobre la actividad únicamente cuando se tienen especies de Au metálico, ya que cuando el oro está presente en forma catiónica, la actividad está más influenciada por el estado de oxidación que por el tamaño de las nanopartículas. Por otro lado, Gasior y col. (2004)., no encontraron una relación entre la actividad y el tamaño de la partícula de Au, sin embargo, en este caso llegan a tal conclusión comparando las actividades de Au sobre distintos soportes (TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>,

SnO<sub>2</sub>, MgOx y SiOx). Parte de las diferencias en actividad y planteamientos reportados se debe además a diferencias en la evaluación catalítica, es decir en las condiciones del reactor.

Para poder comparar la actividad de los catalizadores sintetizados en esta tesis se realizó una reacción en el mismo sistema catalítico, con un catalizador de referencia MINTEK proporcionado por el World Gold Council y que usualmente es utilizado en la literatura para comparar y validar estudios [Raphulu y col. (2009)]. Se encontró que el catalizador AuTi-0.84 tiene mayor rendimiento en la formación de OP, que el catalizador de referencia y del reportado Ojeda e Iglesia (2009)., (Figura 3-12). Los resultados aquí presentados fueron reproducidos tres veces.

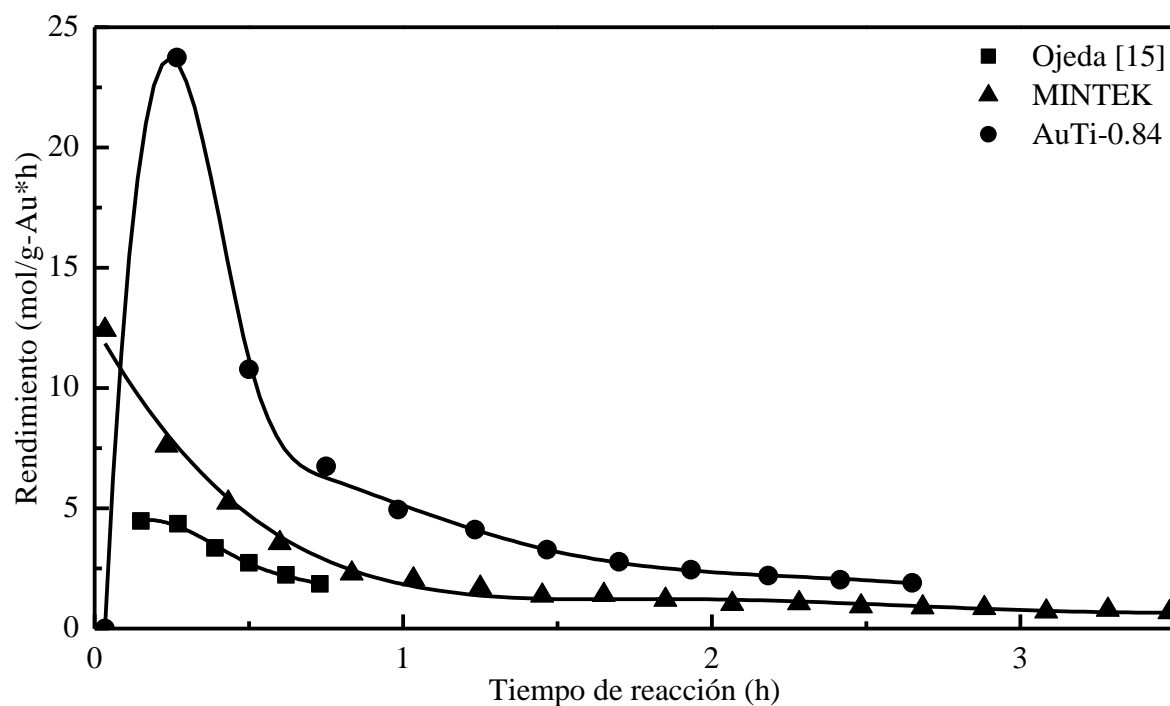


Figura 3-12 Comparación del catalizador AuTi-0.84 con Ojeda y MINTEK

En la Figura 3-13 se muestran la conversión y selectividad del catalizador de referencia MINTEK. Tiene la mayor conversión al inicio de la reacción (1.54%) y luego se

desactiva. El perfil de selectividad inicia con un valor de 25% y luego se registra un máximo de 78% y luego un descenso. Este comportamiento se explica por la generación de OP y otros compuestos a lo largo del tiempo de reacción

Con este catalizador se obtuvo la menor selectividad (56%). El catalizador AuTi-0.84 es más selectivo que los propuestos en la literatura (99%), comparado con el 95% reportado por Iglesia y col. (2009). Con base en lo aquí descrito, esto estaría relacionado con la distribución de tamaño de partículas de oro sobre cada catalizador (Tabla 3-5). Los tamaños de partícula de los catalizadores usados en esta tesis caen en el intervalo de 4.8-7.2 nm lo que está asociado con valores óptimos de selectividad. Los catalizadores de la literatura tienen nanopartículas de Au en el intervalo 2-3 nm, que está asociado a la hidrogenación y oxidación del propeno simultáneamente.

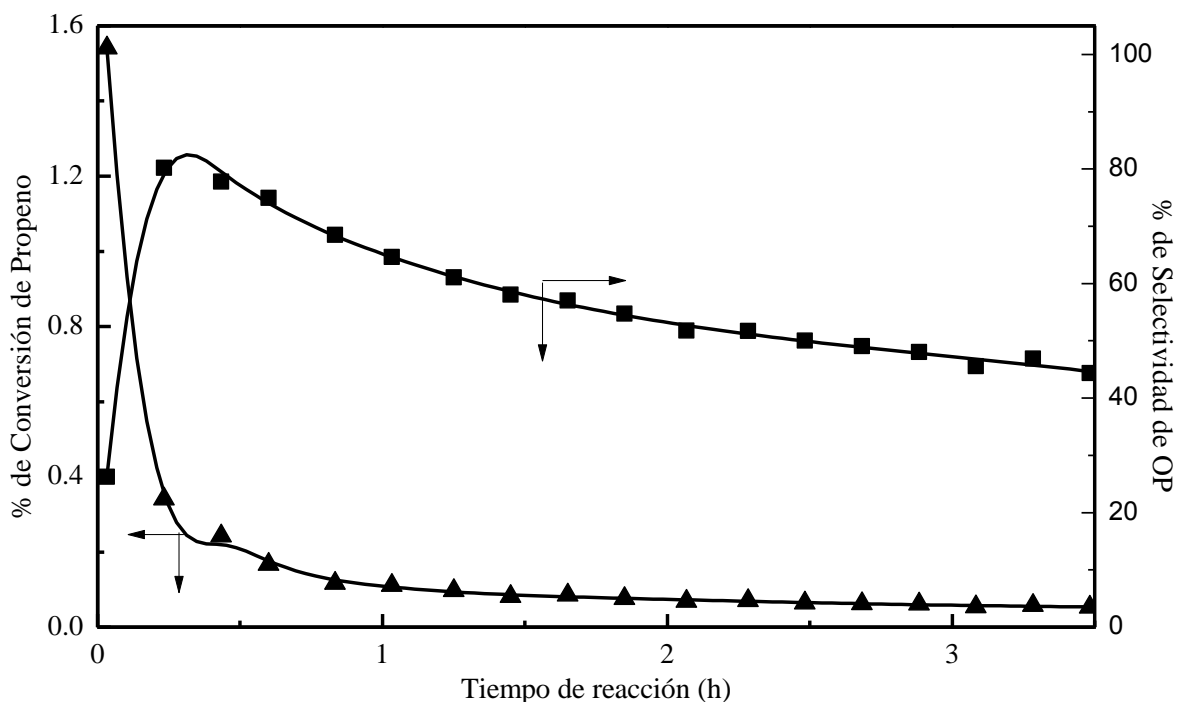


Figura 3-13 Conversión (△) y Selectividad (■) para el catalizador MINTEK

La Figura 3-14 muestra la comparación de las conversiones contra tiempo de los catalizadores AuTi-084 a (Temperatura de reacción = 77 °C y síntesis con NaOH) y los elaborados por Nijhuis y col. (2006a) a (Temperaturas de reacción de 50 y 100 °C y síntesis con NH<sub>4</sub>OH). Se obtienen perfiles con similar comportamiento y valor del máximo para Nijhuis 100 °C y el AuTi-0.84. Sin embargo el perfil correspondiente a Nijhuis 50 °C presenta un comportamiento distinto ya que el máximo disminuye a 0.5 y posterior a estos mayores valores de conversión. Lo anterior indica la influencia tan importante de la temperatura de reacción. En la medida que se obtienen resultados similares entre los de esta tesis (77 °C) y los obtenidos por Nijhuis (100 °C) una contribución importante de esta tesis es ser capaces de trabajar a temperaturas inferiores y síntesis con NaOH que reporta distribuciones de partícula más estrecha.

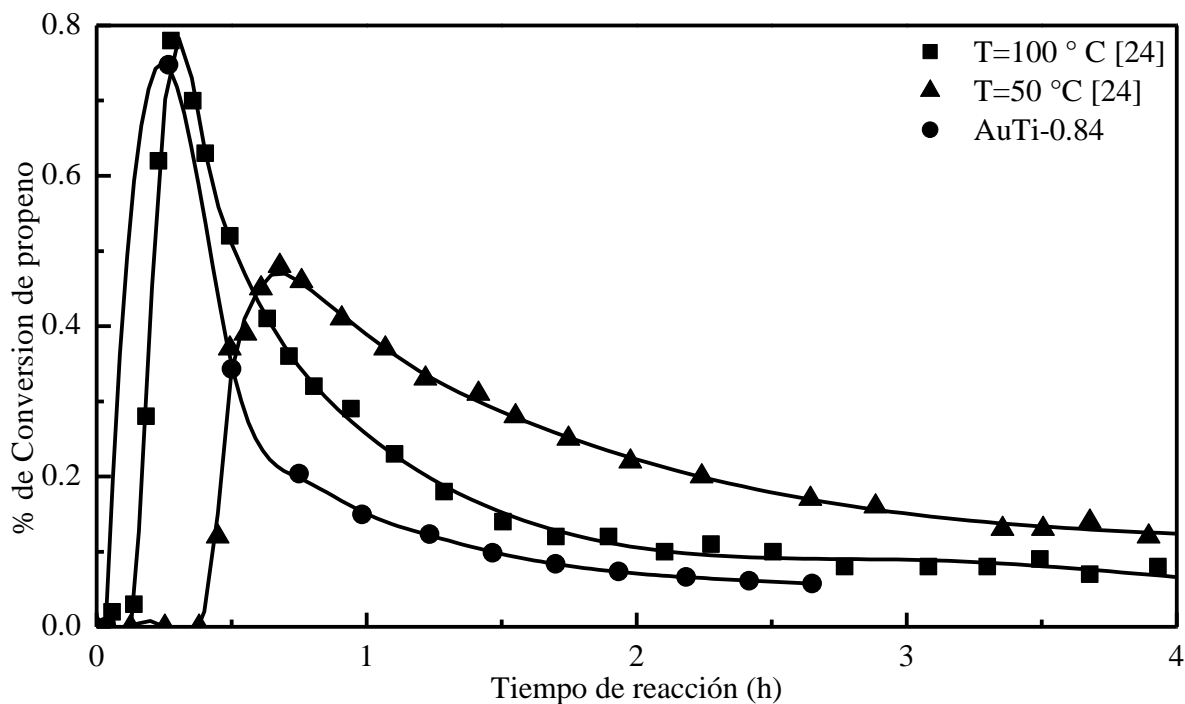


Figura 3-14 Comparación de conversión de catalizadores reportados en la literatura [Nijhuis y col. (2006a)] con el AuTi-0.84

En la Tabla 3-3 se presentan los tamaños de partícula, temperatura de reacción, condiciones de síntesis y de reacción, % de Au real depositado y selectividades, para catalizadores de la literatura, referencia y el mejor de esta tesis.

Tabla 3-3 Epoxidación de propeno con catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub>

Au <sup>(a)</sup> (nm)	T <sub>R</sub> <sup>(b)</sup> (°C)	T <sub>S</sub> <sup>(c)</sup> (°C)	Agente +(pH)	Reactivos	V <sub>E</sub> <sup>(d)</sup> (ml/g-cat*h)	Au real (%)	Select. (%)	Ref.
3.3	77	NR <sup>(e)</sup>	NR <sup>(e)</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /He 4/4/4/88	NR <sup>(e)</sup>	1.56	95	Ojeda [15]
4.2	50-100	Amb.	NH <sub>4</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /He 10/10/10/70	7000	1.0	99-93	Nijhuis [24]
7.2	100	Amb.	NaCO <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /He 10/10/10/70	7000	1.1	90	Delgass [43]
2-5	50	70	NaOH	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /He 10/10/10/70	4000	0.98	99	Haruta [41]
2-3	77	70	NaCO <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 10/10/10/70	7000	1.02	56	MINTEK
~4.8	77	70	NaOH	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 10/10/10/70	7000	0.84	99	Este Trabajo

(a) Diámetro promedio de las partículas de Au por HR-TEM

(b) Temperatura de reacción

(c) Temperatura de síntesis

(d) Velocidad espacial

(e) No Reportado

Se observa que el tamaño de partícula está fuertemente influenciado por las condiciones de síntesis y que éste a su vez afecta a la selectividad. Para ~5 nm la

selectividad de OP es ~99%, sin embargo para tamaños de 2-3 nm, la conversión decrece drásticamente a ~56%.

### **3-2) PRE-TRATAMIENTO EN EL SISTEMA DE REACCIÓN**

El trabajo desarrollado previamente permitió conocer las mejores condiciones de síntesis y el catalizador con mayor selectividad y conversión, apoyado principalmente en el tamaño de partícula, cuya determinación requiere de HR-TEM, método costoso y sofisticado. Como alternativa se propone el uso del UV-Vis para determinar el Ancho Promedio a Media Altura (FWHM) por sus siglas en inglés del plasmón de superficie (PS) para relacionarlo con la actividad catalítica, que requiere los siguientes pasos:

En esta sección se describirán los procedimientos para estudiar simultáneamente la reactividad de los catalizadores y la variación del plasmón de superficie de los catalizadores usando el espectrofotómetro de UV-Vis.

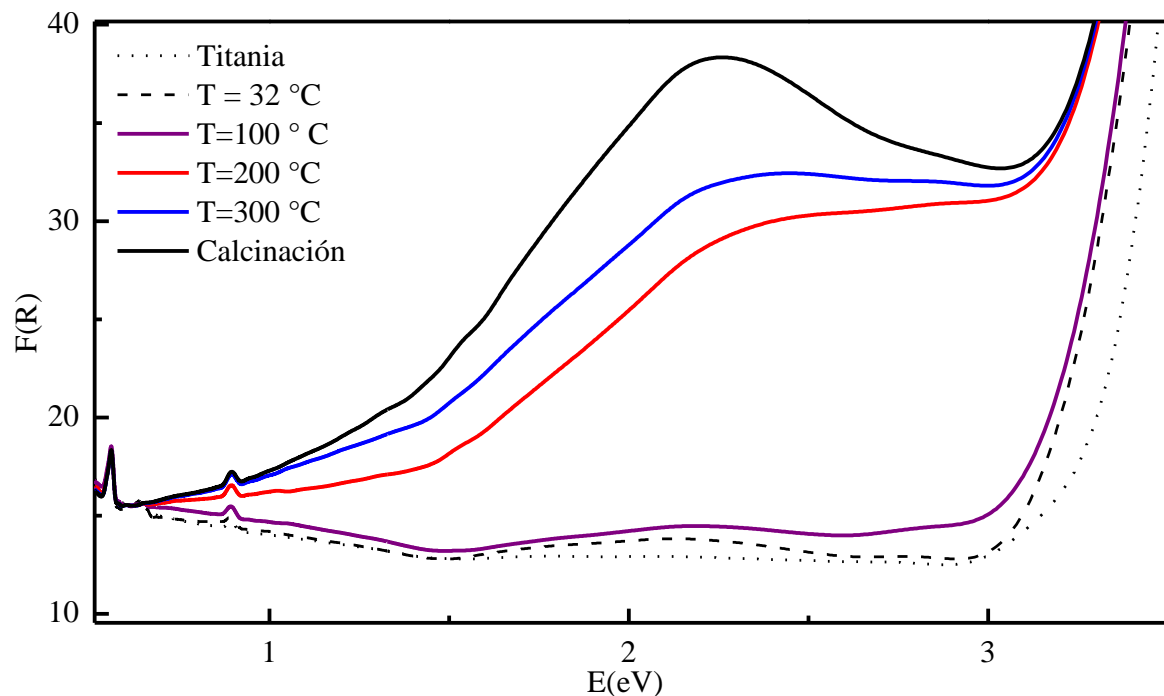
#### **3-2.1) Evaluación catalítica y medición *in situ* por reflectancia difusa en la región UV-vis de los catalizadores**

Primero recordar el concepto de plasmón de superficie. Es la respuesta de los electrones libres de conducción ante una excitación óptica, manifestada como una oscilación o resonancia. El espectro del plasmón de superficie se obtiene con el espectrofotómetro UV-Vis y está constituido por un conjunto de perfiles de absorbancia de la radiación contra longitud de onda o la energía asociada a cada longitud.

Durante el proceso de calentamiento se tomaron espectros de los plasmones primero a temperatura ambiente y después cada 100 °C hasta 400 °C que es donde se lleva a cabo la



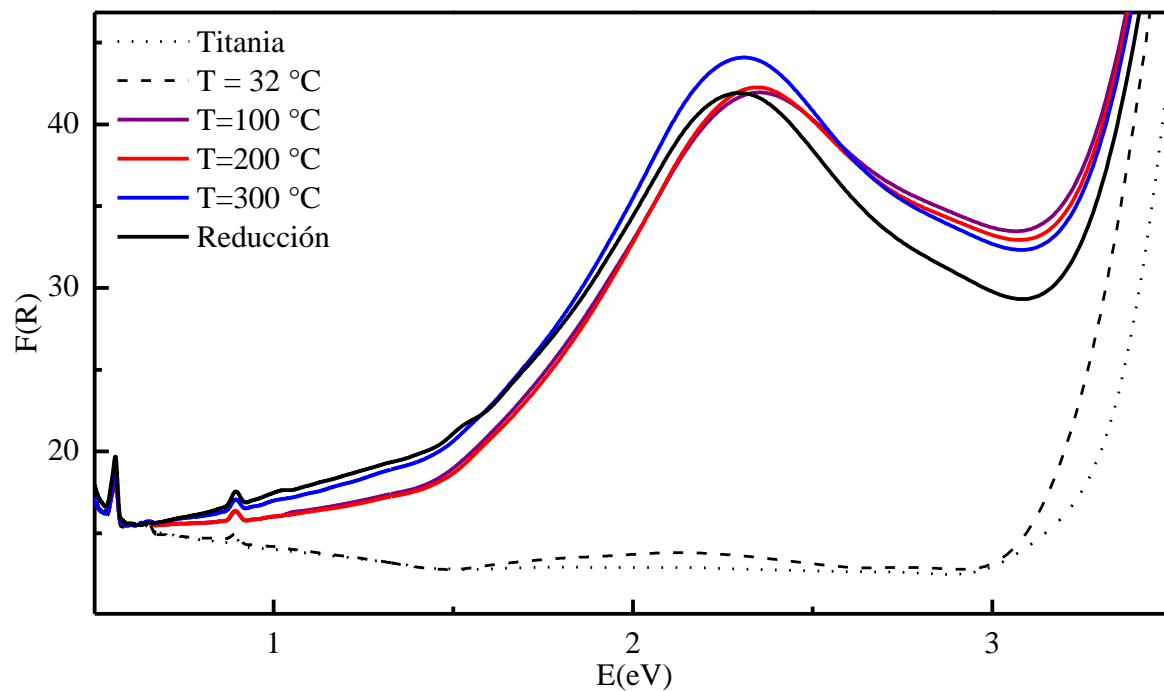
calcinación. En la Figura 3.15 se reportan los espectros del catalizador más activo AuTi-0.84



**Figura 3-15** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis *in situ* para la calcinación del catalizador de AuTi-0.84

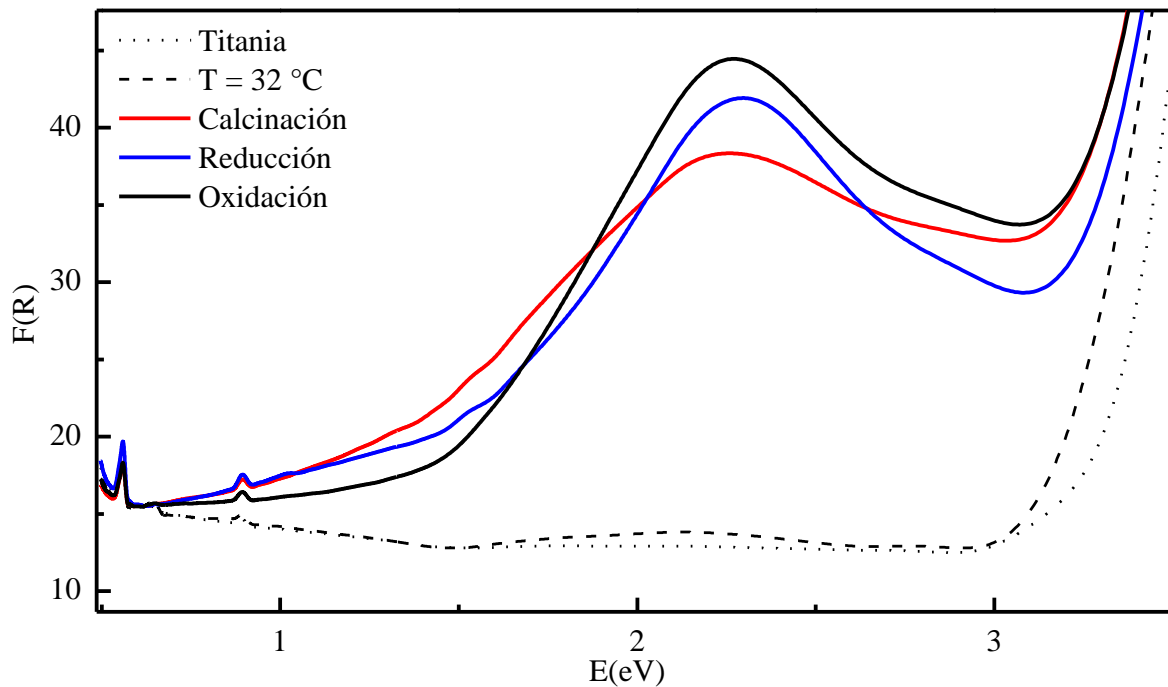
En la Figura 3-15 se observa la formación y variación del plasmón a través del máximo de cada perfil conforme aumenta la temperatura. Esto indica la reducción de las especies de oro cationico a oro metálico y la cantidad de oro metálico aumenta con la temperatura. Sólo después de los 200 °C se observa la banda del plasmón de superficie.

Los resultados del análisis con el UV-Vis para calcinación-reducción se muestran en la Figura 3-16 que contiene a los perfiles correspondientes al proceso de calcinación y aquel para el paso de reducción, que se encuentra por debajo del perfil de 300 °C y más estrecho. Lo anterior se atribuye a una distribución más uniforme de nanopartículas.



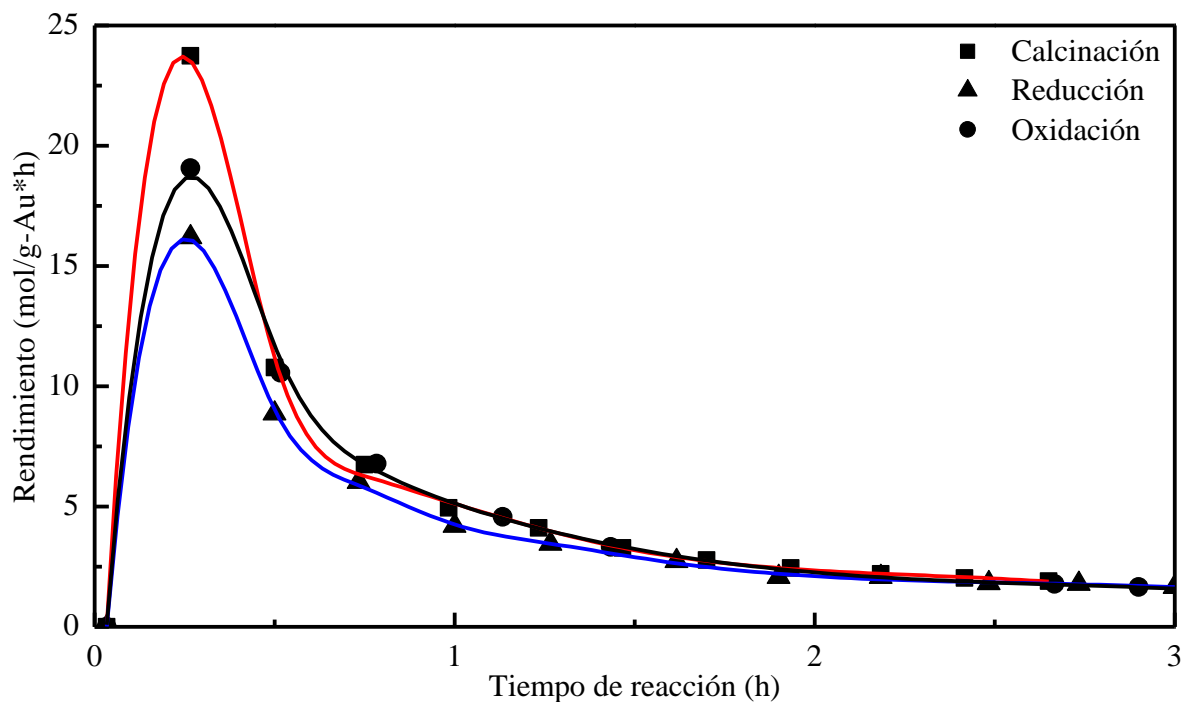
**Figura 3-16** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis *in situ* para la reducción del catalizador de AuTi-0.84

En la Figura 3-17 se hace una comparación de los espectros obtenidos con calcinación, reducción y oxidación.



**Figura 3-17** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis *in situ* para la calcinación, reducción y oxidación del catalizador de AuTi-0.84

En la Figura 3-18 se presentan los perfiles de rendimiento correspondientes al catalizador AuTi-0.84 para cada tratamiento cuyos espectros de plasmón están en la Figura 3-17



**Figura 3-18 Resultados de reacción del catalizador AuTi-0.84**

Note que el valor máximo de rendimiento se obtiene con el catalizador sometido únicamente a calcinación y le siguen el de oxidación y luego el de reducción. Por otra parte en la Figura 3-17 siguen el mismo orden que el ancho promedio a media altura (FWHM) de los espectros del UV-Vis, lo que indica una relación entre los valores máximos de rendimiento y el FWHM; a mayor FWHM ocurre un mayor rendimiento y esto manifiesta la enorme utilidad de efectuar los estudios del plasmón de los catalizadores con diferente pre-tratamiento usando el espectrofotómetro de UV-Vis y esto indudablemente es una alternativa para analizar los catalizadores presidiendo del HR-TEM.

Se puede observar un cambio en la intensidad y en el ancho de banda del plasmón. En este sentido, Mie propone una teoría donde indica que para el caso de nanopartículas esféricas el tamaño de partícula tiene una relación inversamente proporcional con el ancho de banda. Esto es válido cuando las partículas caen en un intervalo pequeño, y cuando son

mayores de ese intervalo, van a influir otros factores como el metal y la constante dieléctrica del medio. Las nanopartículas crecen con el ancho de banda y existe además una dependencia con la posición del plasmón; a menor tamaño de partícula éste se posiciona en mayor energía.

En la Figura 3-19 se indican los perfiles UV-Vis para el catalizador AuTi-0.22 y en la Figura 3-20 se indican los correspondientes perfiles de rendimiento.

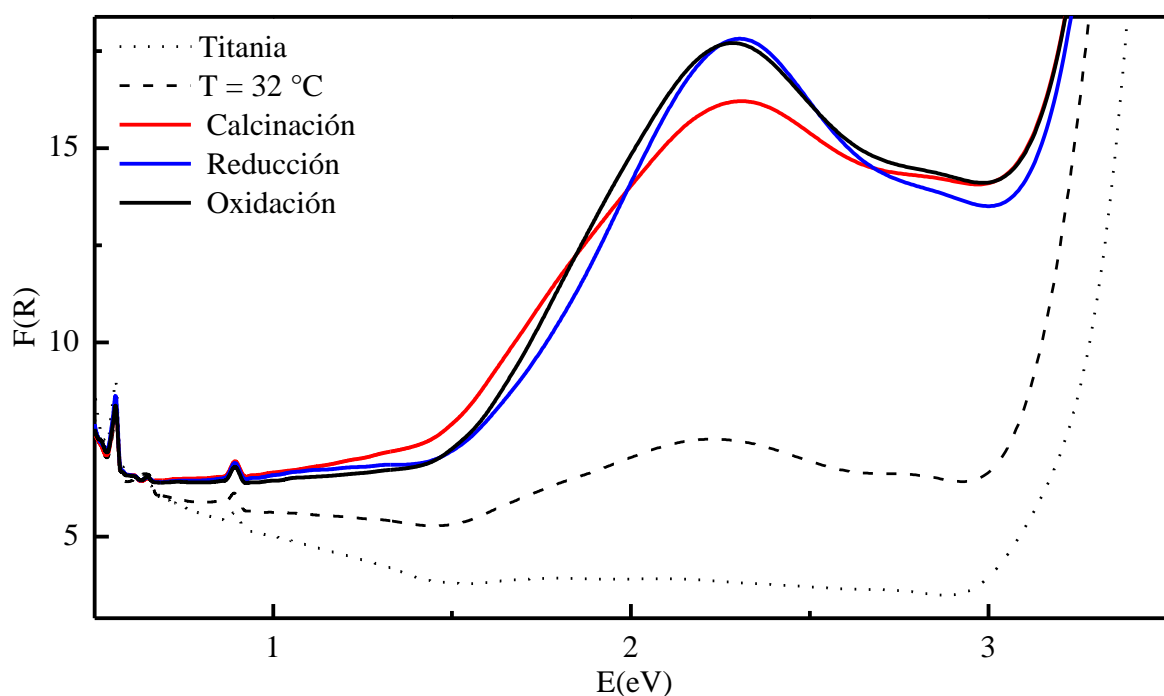


Figura 3-19 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis *in situ* para la calcinación, reducción y oxidación del catalizador de AuTi-0.22

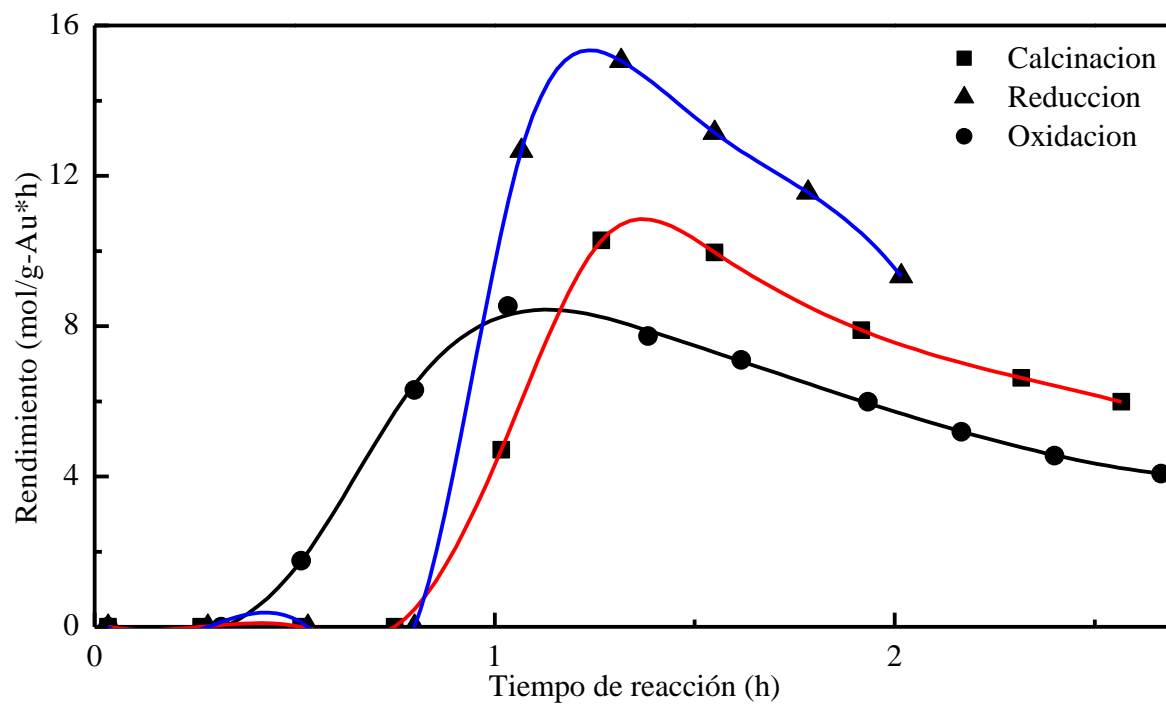


Figura 3-20 Resultados de reacción del catalizador Au-0.22

Para el catalizador con 0.22% w de Au se observa un mayor rendimiento para el catalizador reducido mientras que los perfiles UV-Vis de reducción y oxidación son muy semejantes pero con FWHM, que el perfil de calcincion.

En la Figura 3-21 se presentan los perfiles UV-Vis para el catalizador AuTi-0.44 y la Figura 3-22 reporta los correspondientes perfiles de rendimiento.

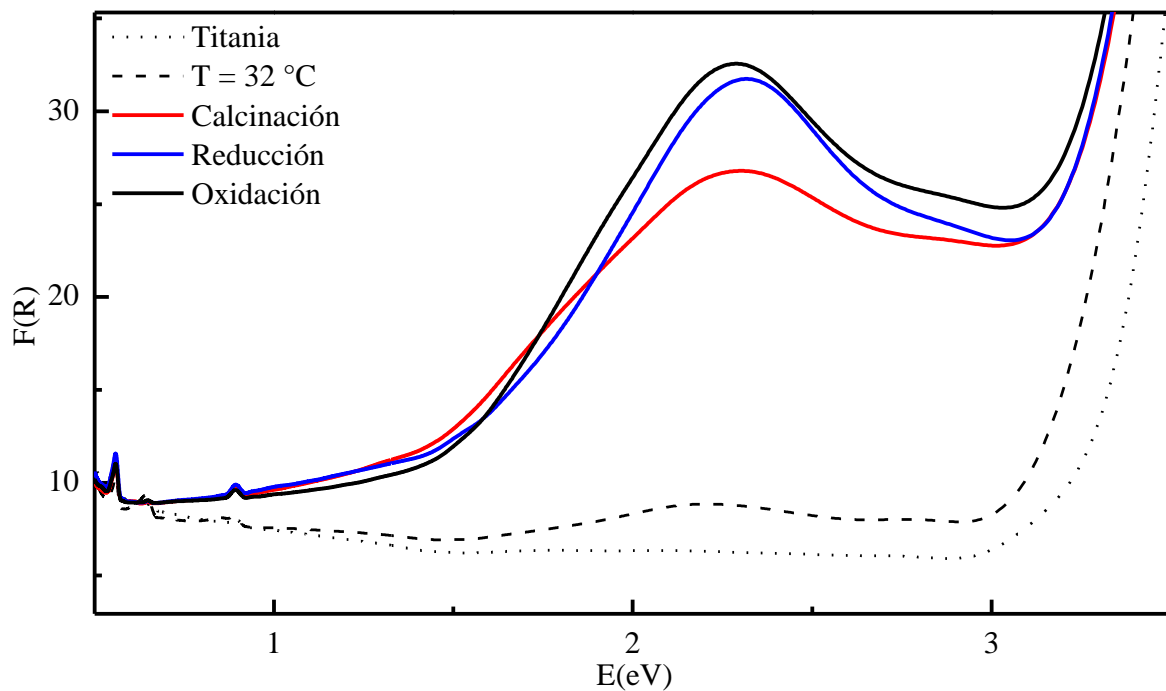


Figura 3-21 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis *in situ* para la calcinación, reducción y oxidación del catalizador de AuTi-0.44

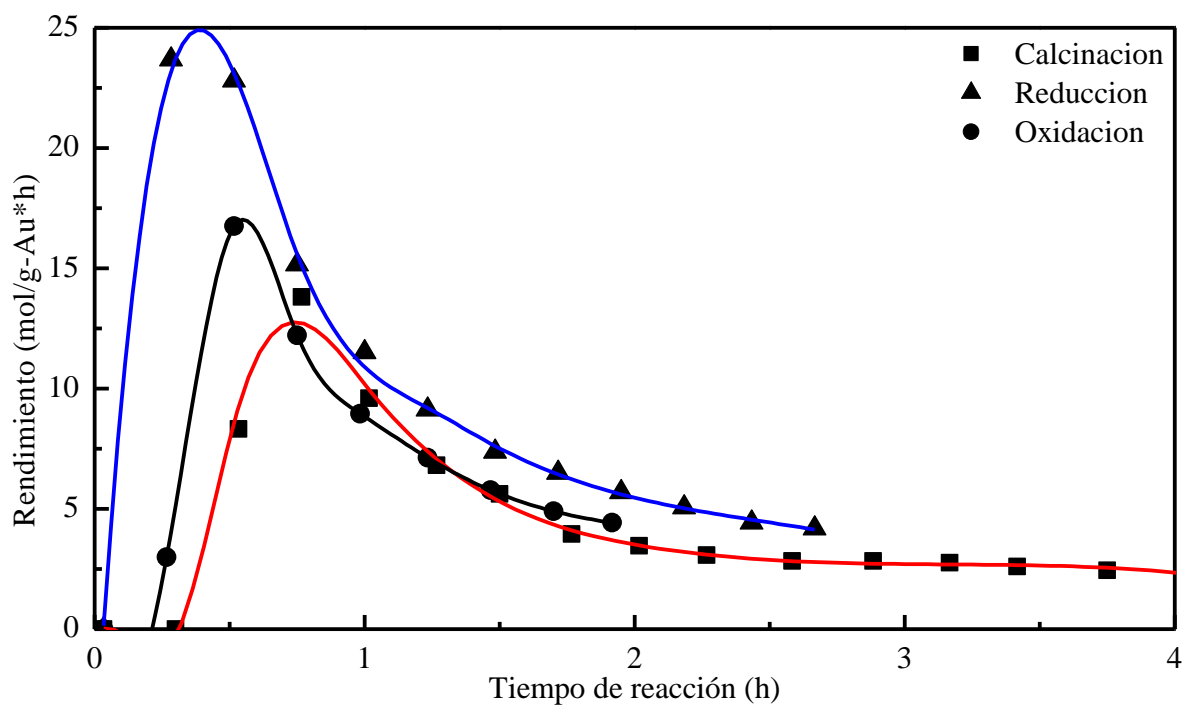
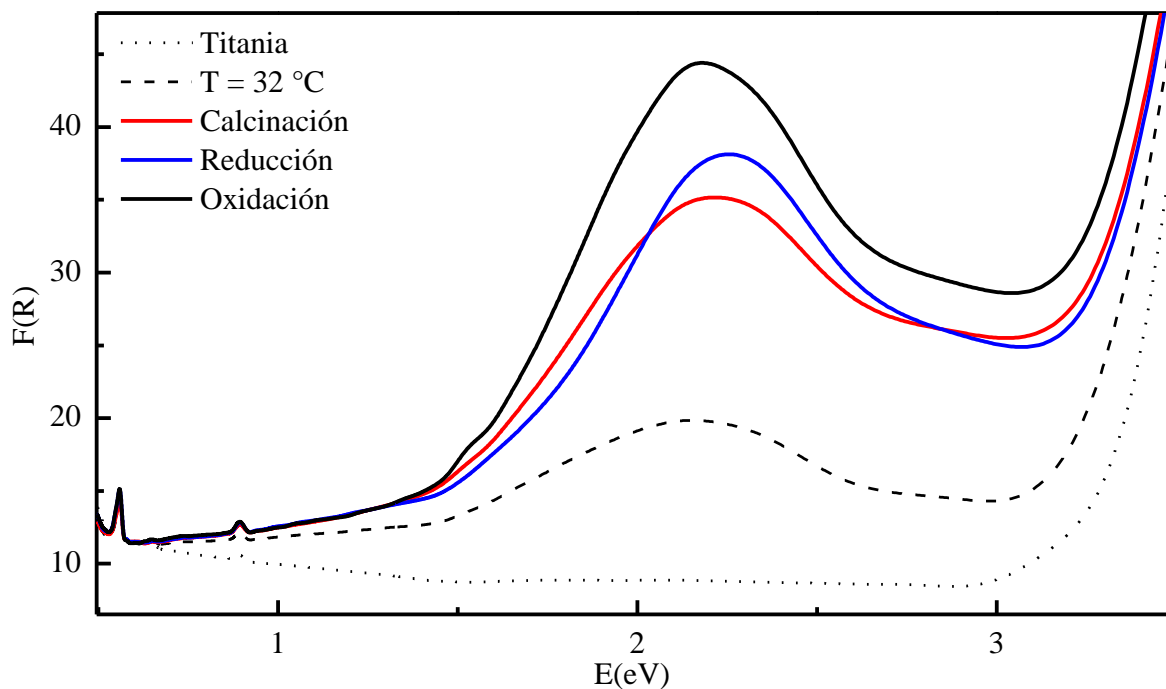


Figura 3-22 Resultados de reacción del catalizador Au-0.44

Se nota que el máximo rendimiento corresponde al catalizador reducido seguido por el oxidado y finalmente el calcinado. A su vez los perfiles de UV-Vis para reducción y oxidación son muy semejantes y el de calcinación es más ancho y se encuentra por debajo de los anteriores.

En la Figura 3-23 se presentan los espectros de UV-Vis para el catalizador AuTi-1.34 y en la Figura 3-24 se reportan los correspondientes perfiles de rendimiento.



**Figura 3-23** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis *in situ* para la calcinación, reducción y oxidación del catalizador de AuTi-1.34



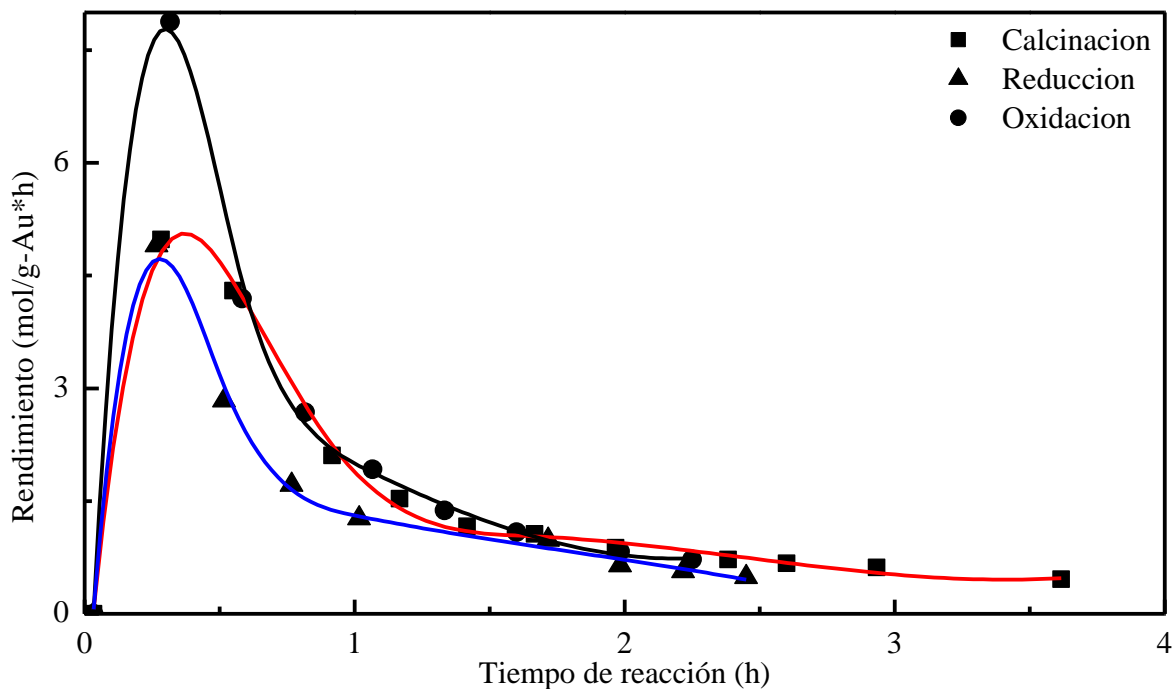


Figura 3-24 Resultados de reacción del catalizador Au-1.34

Se aprecia que el máximo rendimiento corresponde al catalizador con oxidación, seguido por los catalizadores con calcinación y reducción que presentan un comportamiento semejante. A su vez el perfil UV-Vis de oxidación presenta el mayor FWHM y mayor máximo seguido por los perfiles de calcinación y reducción que son muy similares. Por lo anterior a partir de 0.84 a mayor ancho mayor rendimiento. Para valores inferiores a 0.84 esto no se observó.

En la Tabla 3-4 se encuentran los resultados de UV-Vis y rendimiento para todos los catalizadores en los cuales se hizo el mismo tratamiento a las mismas rampas de calentamiento y con igual flujo de gas que en reacción.

Tabla 3-4 Resultados de reflectancia difusa de UV-vis

	Altura (eV)	FWHM (eV)	moles/g-cat*h	moles/g-Au*h
<b>AuTi-0.22</b>				
(C)	2.2	0.78399954	0.0247156	11.23
(C-R)	2.25	0.70904275	0.0331156	15.05
(C-R-O)	2.22	0.73997661	0.0187656	8.53
<b>AuTi-0.44</b>				
(C)	2.19	0.79763404	0.0607656	13.81
(C-R)	2.26	0.70898585	0.1041656	12.40
(C-R-O)	2.22	0.74996284	0.0737156	8.78
<b>AuTi-0.84</b>				
(C)	2.17	0.85575153	0.1993656	23.73
(C-R)	2.26	0.73061949	0.1360156	16.19
(C-R-O)	2.23	0.78732074	0.1601656	19.07
<b>AuTi-1.34</b>				
(C)	2.16	0.73821821	0.0667156	4.98
(C-R)	2.22	0.67352976	0.0656656	4.90
(C-R-O)	2.16	0.6865722	0.1055656	7.88

Y en las Figuras 3-25 y 3-26 se presenta el cambio del ancho de banda (FWHM) y del rendimiento a óxido de propeno con respecto al contenido de oro para puros calcinados.

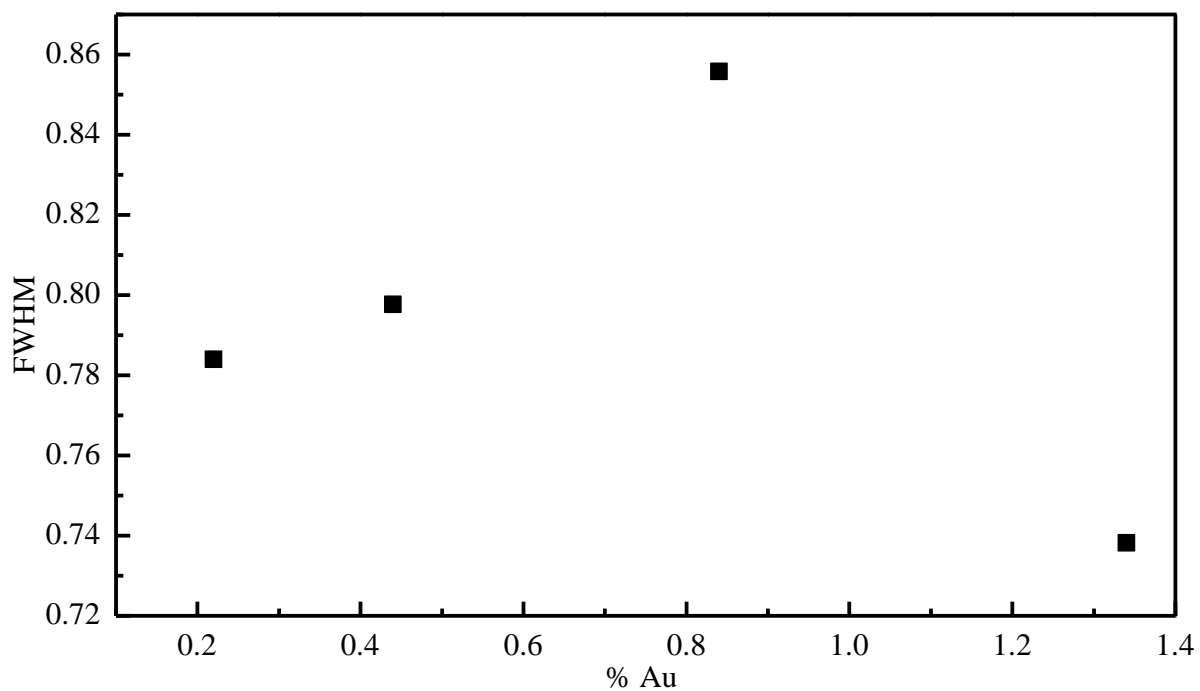


Figura 3-25 Ancho Promedio a Media Altura (FWHM) Vs. % Au

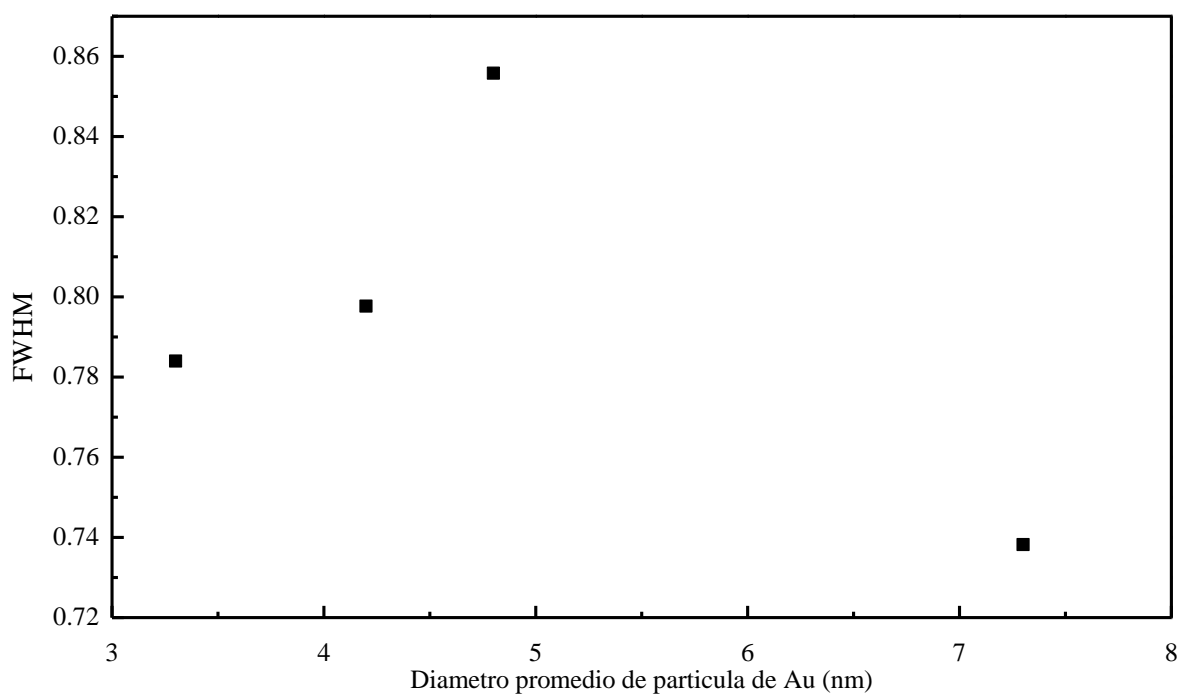
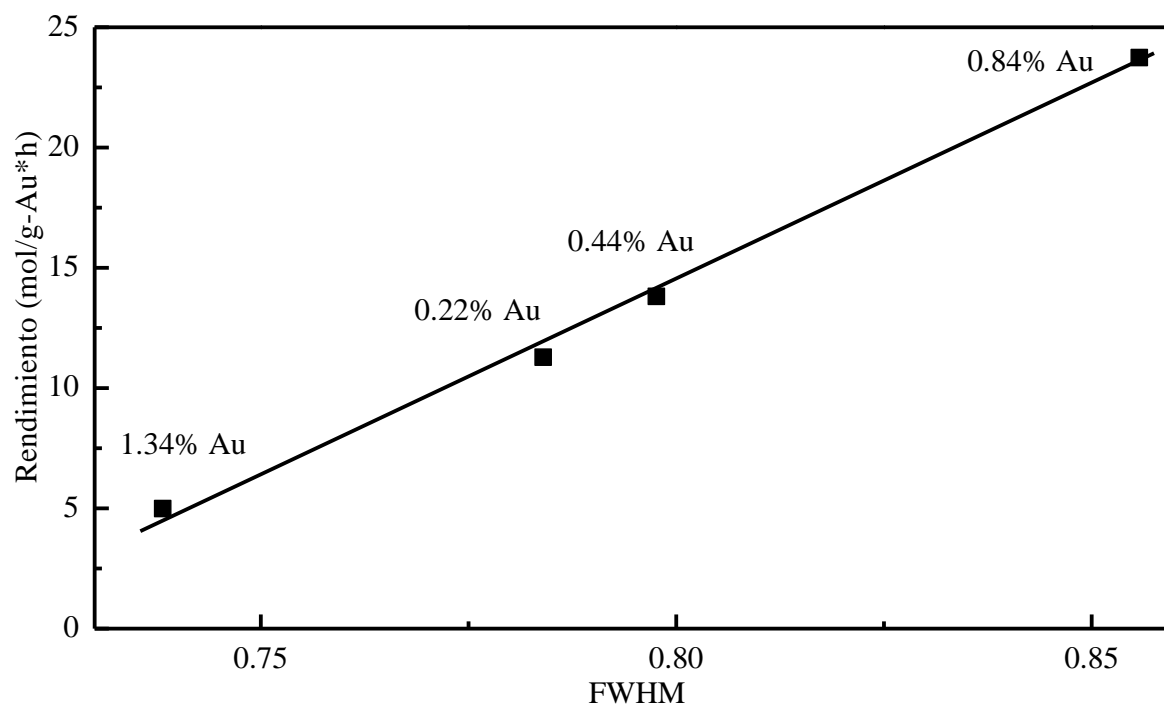


Figura 3-26 Ancho Promedio a Media Altura (FWHM) Vs. Diámetro promedio de partícula de Au

El ancho promedio a media altura (FWHM) del plasmón de superficie de las nanopartículas de Au está relacionado directamente con el rendimiento de los catalizadores (Figura 3-27) por lo cual es clara la dependencia con el tamaño de partícula.



**Figura 3-27 Relación del ancho promedio a media altura del PS Vs. Rendimiento de OP de los catalizadores en calcinación**

Además es importante mencionar que la técnica de espectroscopia UV-vis, la cual ha sido poco utilizada para la caracterización y seguimiento del comportamiento de nanopartículas metálicas, resulta una herramienta muy valiosa y sencilla en catálisis heterogénea.

## Capítulo 4

### CONCLUSIONES

- En este trabajo se realizaron catalizadores activos en la epoxidación de propeno por el método deposición-precipitación demostrando que en formación de moles de OP, el mejor agente precipitante es el NaOH y una temperatura de síntesis de 70 °C.
- Los resultados de XRD indican que no hay cambio de fase de anatasa a rutilo en el TiO<sub>2</sub> en los catalizadores frescos y después de reacción
- Conforme aumentan el FWHM y la cantidad de Au se incrementa el rendimiento de OP. Lo anterior es cierto a partir de 0.22% de Au hasta 0.84%. Al parecer concentraciones altas de Au hacen disminuir el rendimiento y la FWHM.
- Se observó que en los experimentos de UV-Vis al aumentar el ancho de banda del plasmón de Au se incrementa el rendimiento. Lo anterior es cierto a partir de una concentración de Au de 0.84%.
- El rendimiento se mejora con los catalizadores pre-tratados con reducción para valores inferiores de Au a 0.84
- El estudio de los catalizadores por espectroscopia UV-Vis es una herramienta novedosa y sencilla para relacionar el ancho promedio del plasmón de superficie de Au con el tamaño de partícula de la técnica HR-TEM.
- El método de síntesis con NaOH resulta ser el más conveniente por el tamaño de partícula más estrecho.

- El intervalo de diámetros de partícula de 2-5 nm es el óptimo ya que permite oxidar el propeno a óxido de propeno, mientras que partículas con tamaño menor adicionalmente hidrogenan el propeno a propano y las partículas mayores efectúan oxidación total a CO<sub>2</sub>.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] Bond G. C., Louis C. and Thompson D. T. (2006) "Catalysis by Gold", Imperial College Press
- [2] Nijhuis T.A., Sacaliuc-Parvulescu E., Govender N.S., Schouten J.C. and Weckhuysen B.M. (2009) "The role of support oxygen in the epoxidation of propene over gold–titania catalysts investigated by isotopic transient kinetics" *Journal of Catalysis* 265, 161–169
- [3] Huang J., Akita T., Faye J., Fujitani T., Takei T. and Haruta M. (2009) "Propene Epoxidation with Dioxygen Catalyzed by Gold Clusters" *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 7862 – 7866
- [4] Wegener G., Brandt M., Duda L., Hofmann J., Kleszczewski B., Kochv D., Kumpf R., Orzesek H., Pirkel H., Six C., Steinlein C. and Weisbeck M. (2001) "Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry" *Applied Catalysis A: General* 221, 303–335
- [5] Nijhuis T. A., Makkee M., Moulijn J. A. and Weckhuysen B. M. (2006) "The Production of Propene Oxide: Catalytic Processes and Recent Developments", *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 3447-3459
- [6] Carter E. A. and Goddard, W. A (1988) "The surface atomic oxyradial mechanism for Ag-catalyzed olefin epoxidation" *Journal of Catalysis* 112, 80-92
- [7] Meyer J. L., Pennington B. T., (Olin Corporation), (1991) "Alkylene oxide production using vapor phase oxidation of an alkane or olefin in molten salt and recirculation of aldehyde byproducts" U.S. Patent No. 4/992/567
- [8] Clerici, M. G.; Ingallina, P. (Enichem) (1993) "Process for producing olefin oxides" U.S. Patent No. 5,221,795
- [9] Ananieva E. and Reitzmann A. (2004) "Direct gas-phase epoxidation of propene with nitrous oxide over modified silica supported FeO<sub>x</sub> catalysts" *Chemical Engineering Science* 59, 5509 – 5517
- [10] Jorgensen K. A. (1989) "Transition-metal-catalyzed epoxidations" *Chem. Rev.* 89, 431-458.
- [11] Haruta M., Hayashi T. and Tanaka K. (1998) "Selective Vapor-Phase Epoxidation of Propylene over Au/TiO<sub>2</sub> Catalysts in the Presence of Oxygen and Hydrogen" *Journal of Catalysis*, 178 (2), 566-575
- [12] Klemm E., Dietzsch E., Schwarz T., Kruppa T., Lange de Oliveira A., Becker F., Markowz G., Schirmermeister S., Schutte R., Casparly K. J., Schulth F. and Honicke D.,

(2008) “Direct Gas-Phase Epoxidation of Propene with Hydrogen Peroxide on TS-1 Zeolite in a Microstructured Reactor” *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 2086-2090

[13] Bravo J., Bando K., Lu J., Haruta M., Fujitani T. and Oyama S. T. (2008) “Transient Technique for Identification of True Reaction Intermediates: Hydroperoxide Species in Propylene Epoxidation on Gold/Titanosilicate Catalysts by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy” *J. Phys. Chem. C.* 112, 1115-1123

[14] Zhao J., Zhou J., Su J., Guo H., Wang X. and Gong W. (2007) “Propene Epoxidation with In-Site H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Produced by H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Non-Equilibrium Plasma” *Wiley InterScience*, 53, No.12

[15] Ojeda M. and Iglesia E. (2009) “Catalytic Epoxidation of Propene with H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> Reactants on Au/TiO<sub>2</sub>”, *Chem. Commun*, 353, 352–354

[16] Huang J., Akita T., Faye J., Fujitani T., Takei T. and Haruta M. (2009) “Propene Epoxidation with Dioxygen Catalyzed by Gold Clusters” *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 7862 – 7866

[17] Haruta M., Yamada N., Kobayashi T. and Iijima, S. (1989) “Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide” *Journal of Catalysis*, 115 (2), 301-309

[18] Haruta M, Qi C., Akita T., Okumura M. and Kuraoka K. (2003) “Effect of surface chemical properties and texture of mesoporous titanosilicates on direct vapor-phase epoxidation of propylene over Au catalysts at high reaction temperature” *Applied Catalysis A: General* 253, 75–89

[19] Chowdhury B., Bravo J., Date M, Tsubota M. and Haruta M. (2005) “Trimethylamine as a Gas-Phase Promoter: Highly Efficient Epoxidation of Propylene over Supported Gold Catalysts” *Angew. Chem. Int.* 45, 412 –415

[20] Zwijnenburg A., Makkee M. and Moulijn J. A. (2004) “Increasing the low propene epoxidation product yield of gold/titania-based catalysts” *Applied Catalysis A*, 270 (1-2), 49-56

[21] Cumaranatunge L. and Delgass W.N. (2005) “Enhancement of Au capture efficiency and activity of Au/TS-1 catalysts for propylene epoxidation” *Journal of Catalysis* 232.

[22] Huang J., Takei T, Akita T., Ohashi H. and Haruta M. (2010) “Gold clusters supported on alkaline treated TS-1 for highly efficient propene epoxidation with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>” *Applied Catalysis B: Environmental* 95, 430–438

[23] Sinha A. K., Seelan S., Okumura M., Akita T., Tsubota S. and Haruta M. (2005) “Three-Dimensional Mesoporous Titanosilicates Prepared by Modified Sol-Gel Method:



Ideal Gold Catalyst Supports for Enhanced Propene Epoxidation". *J. Phys. Chem. B.* 109, 3956-3965

[24] Nijhuis T.A. and Weckhuysen B.M. (2006 a) "The direct epoxidation of propene over gold–titania catalysts-A study into the kinetic mechanism and deactivation" *Catalysis Today* 117, 84–89

[25] Nijhuis T. A., Gardner Q. and Weckhuysen B. M. (2005) "Modeling of kinetics and deactivation in the direct epoxidation of propene over gold–titania catalysts" *Journal of Catalysis* 236, 153–163

[26] Nijhuis T. A., Visser T. and Weckhuysen B. M. (2005 a) "The Role of Gold in Gold Titania Epoxidation Catalysts" *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 1115 –1118

[27] Nijhuis T. A., Weckhuysen B. M. (2005 b) "The role of water in the epoxidation over gold-titania catalysts" *Chem. Commun.* 48, 6002-600

[28] Geoffrey C. Bond and David T. Thompson (1999) "Catalysis by Gold" *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 1520-5703, Volume 41, Issue 3, Pages 319 – 388

[29] Link S. and El-Sayed M. (1999) "Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles" *J. Phys. Chem. B*, 103, 4212-4217

[30] Centeno M.A., Paulis M., Montes M., Odriozola J.A. (2002) "Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts" *Applied Catalysis A: General* 234, 65–78

[31] Grisel R. J. and Nieuwenhuys B. E. (2000) "Influence of the Preparation of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on CH<sub>4</sub> Oxidation Activity" *Journal of Catalysis* 191, 430–437

[32] Scire S., Minico S., Crisafulli C., Satriano C. and Pistone A. (2003) "Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts" *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 40, pp. 43-49

[33] Haruta M. and Daté M. (2001) "Advances in the catalysis of Au nanoparticles" *Applied Catalysis A: General* 222, 427–437

[34] Dekkers M.A., Lippits M.J. and Nieuwenhuys B.E. (1998) "CO adsorption and oxidation on Au/TiO<sub>2</sub>" *Catal. Letters* 56, 195.

[35] Park E.D. and Lee J.S. (1999) "Effects of Pretreatment Conditions on CO Oxidation over Supported Au Catalysts" *Journal of Catalysis* 186, 1–11

[36] Minico S., Scire S., Crisafulli C., Visco A.M. and Galvagno S. (1997) "FT-IR study of Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation at low temperature" *Catalysis Letters* 47, 276-273

- [37] Zanella R., Giorgio S., Henry C., and Louis C. (2002) "Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO<sub>2</sub>" *J. Phys. Chem. B*, 106, 7634-7642
- [38] Moreau F, Bond G. and Taylor A. (2005) "Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents" *Journal of Catalysis* 231, 105–114
- [39] Moreau F. and Bond G. (2007) "Preparation and reactivation of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts" *Catalysis Today* 122, 260–265
- [40] Tsubota S., Cunningham D.A., Bando Y., Haruta M., Poncelet G., Grange P. and Jacobs P.A. (1995) "Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO<sub>2</sub> and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO" *Elsevier, Amst.*, 227
- [41] Sinha A. K., Seelan S., Tsubota S. and Haruta M. (2004) "Catalysis by gold nanoparticles: epoxidation of propene" *Topics in Catalysis* 29, 3-4
- [42] Grisel R. J. and Nieuwenhuys B. E. (2001) "Selective Oxidation of CO, over Supported Au Catalysts" *Journal of Catalysis* 199, 48–59
- [43] Stangland E., Taylor B., Andres B., and Delgass W.N. (2005) "Direct Vapor Phase Propylene Epoxidation over Deposition-Precipitation Gold-Titania Catalysts in the Presence of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>: Effects of Support, Neutralizing Agent, and Pretreatment" *J. Phys. Chem. B*, 109, 2321-2330
- [44] Greffié, C., Benedetti M.F., Parron, C. and Amouric M. (1996) "Gold and iron oxide associations under supergene conditions: An experimental approach" *Cosmochimica Acta* Volume 60, 1531-1542
- [45] Debeila M.A., Raphulu M.C., Mokoena E, Avalos M, Petranovskii V, Coville N, and Scurrrell M.S. (2005) "The effect of gold on the phase transitions of titania" *Materials Science and Engineering A* 396, 61–69
- [46] Stangland E., Stavens K. B., Andres R. P. and Delgass W. N. (2000) "Characterization of Gold-Titania Catalysts via Oxidation of Propylene to Propylene Oxide" *Journal of Catalysis* 191 (2), 332-347
- [47] Valden M., Paka S., Lai X. and Goodman D.W. (1998) "Structure sensitivity of CO oxidation over model Au/TiO<sub>2</sub> catalysts" *Catalysis Letters* 56, 7–10
- [48] Zanella R., Giorgio S., Shin S., Henry C. and Louis C. (2004) "Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea" *Journal of Catalysis* 222, 357–367
- [49] Raphulu M., McPherson J., Patrick G., Ntho T., Mokoena L., Moma J. and Lingen E.V. (2009) "CO oxidation: Deactivation of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts during storage" *Gold Bulletin* Volume 42 No 4

 UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

---

EPOXIDACIÓN CATALÍTICA DE PROPENO  
SOBRE NANOPARTÍCULAS DE ORO  
SOPORTADAS EN TITANIA

Tesis que presenta:

**I. Q. Alfonso Talavera López**

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

  
ASESOR: Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

México, D.F. Julio del 2011