



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Química

***"REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NO EN
ÓXIDOS BINARIOS
SOL-GEL"***

TESIS QUE PRESENTA

FLORENCIA MARINA MORÁN PINEDA

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS

NOVIEMBRE 1999

*Es maravilla en nuestra ciencia
que al avanzar en ella,
ya sea a niveles sencillos o complejos,
en lugar de agotar el objeto de nuestro estudio abramos
puertas a cosas lejanas
y a un conocimiento mas abundante,
desbordando belleza y utilidad.*

Faraday.

AGRADESCO AL *INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO* TODO
ELAPOYO QUE ME BRINDO PARA LA REALIZACIÓN DE ESTA TESIS.

AL PROYECTO FIES-95-140-III
"CATALIZADORES PARA LA REDUCCION DE NO_x"
Y
AL PROGRAMA DE SIMULACIÓN MOLECULAR

A LA *UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA*

CON UN RECONOCIMIENTO ESPECIAL A MI ASESOR Y AMIGO:

Dr. RICARDO GÓMEZ ROMERO

UN ESPECIAL RECONOCIMIENTO A LOS DOCOTRES:

Dra. GLORIA DEL ÁNGEL M.

Dr. GABRIEL AGUILAR R.

DEDICO ESTA TESIS A:

DIOS, POR DARME LA OPORTUNIDAD DE VIVIR

A MIS PADRES

JOAQUÍN MORÁN ARCOS

TRINIDAD PINEDA DE MORÁN

POR DARME SU AMOR Y COMPRESIÓN

CON TODO MI AMOR A MIS HERMANOS

PATY

JOAQUÍN

ANGÉLICA

OSCAR MAURICIO

Y CON UN ESPECIAL AMOR A MIS SOBRINOS

KARLA

JORGE ALBERTO

JOAQUÍN RODRIGO

MAURICIO

ANGELIQUITA

MARISOL

SOFIA CAROLINA

Y EL ÁNGEL QUE ESTA POR LLEGAR

CON UN CARIÑO MUY ESPECIAL POR SU AMISTAD, SUS CONSEJOS Y
PACIENCIA QUE ME HA TENIDO A TRAVEZ DE TODOS ESTOS AÑOS
QUE HEMOS CONVIVIDO

SALVADOR CASTILLO CERVANTES

A UN GRAN AMIGO CON TODO MI CARIÑO

JUAN NAVARRETE BOLAÑOZ

CON MUCHO CARIÑO A MIS AMIGOS

ALMA ROSA GARCÍA

ROCIO Y JACKELIN GUTIÉRREZ

GERARDO BAZÁN

CON CARIÑO A

ESTEBAN LÓPEZ-SALINAS

CON AFECTO A

EDITH MENESES

KARINA LÓPEZ

ÍNDICE

RESUMEN		1
OBJETIVO		3
CAPITULO 1	INTRODUCCIÓN	
1.1	Catálisis	6
1.2	Alúmina	8
1.3	Titania	10
1.4	Circonia	15
1.5	Óxidos Binarios	19
CAPITULO 2	ANTECEDENTES	
2.1	Proceso Sol-Gel	24
2.1.1	Características de los precursores empleados en el proceso sol-gel	25
2.2	Fundamentos en el control de NO	29
2.2.1	Principales procedimientos para la reducción de los óxidos de nitrógeno	32
2.3	Reducción vía Catalítica	33
2.3.1	Reducción Catalítica Selectiva	35
2.3.2	Reducción Catalítica No Selectiva	36
CAPITULO 3	SECCION EXPERIMENTAL	
3.1	Preparación de catalizadores	43
3.1.1	Síntesis de Catalizadores $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a pH 3 y 9	43
3.1.2	Síntesis de Catalizadores $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a pH 3 y 9	45

3.1.3	Síntesis de Catalizadores Pt, Rh, Cu/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ - (10%peso) a pH 3 y 9	46
3.1.4	Síntesis de Catalizadores Cu, Pt, Rh/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ - (10%peso) pH 3 y 9	47
3.2	Técnicas de caracterización	49
3.2.1	Fisorción de nitrógeno	49
3.2.2	Espectroscopia de infrarroja (FTIR)	54
3.2.3	Termodesorción Programada de amoniaco (TPD _{NH3})	54
3.2.4	Adsorción de piridina por espectroscopia infrarroja	56
3.2.5	Termodesorción Programada de dióxido de carbono	57
3.2.6	Adsorción de CO ₂ por espectroscopia infrarroja	58
3.2.7	Análisis Térmico TGA-DTA	61
3.2.8	Microscopía Electrónica	61
3.2.9	Resonancia Magnética Nuclear ²⁷ Al (RMN-MAS ²⁷ Al)	63
3.2.10	Difracción de Rayos X	63
3.3	Actividad Catalítica	63
3.3.1	Desarrollo Experimental	64
3.3.2	Obtención del Grado de Conversión	68
3.3.3	Rapidez específica de reacción	68
CAPITULO 4	RESULTADOS DEL OXIDO BINARIO Al ₂ O ₃ -TiO ₂	
4.1	Análisis Texturales	70
4.2	Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	74
4.3	Adsorción de Piridina por FTIR	79
4.4	Termodorsorción programada (TPD) de amoniaco	83

4.5	Adsorción de CO ₂ por FTIR	85
4.6	Termodesorción programada (TPD) de CO ₂	86
4.7	Análisis de Resonancia Magnética Nuclear(MNR-MAS) de ²⁷ Al	89
4.8	Tamaño de Partícula Metálica por Microscopía	92
4.9	Discusión	97
CAPÍTULO 5 RESULTADOS DEL ÓXIDO BINARIO Al ₂ O ₃ -ZrO ₂		
5.1	Análisis Texturales	99
5.2	Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	105
5.3	Estudio de TGA- DTA	112
5.4	Adsorción de Piridina por FTIR	115
5.5	Estudio de Termodesorción programada (TPD) de amoníaco	119
5.6	Adsorción de CO ₂ por FTIR	121
5.7	Estudio de Termodesorción programada (TPD) de CO ₂	124
5.8	Tamaño de partícula	127
5.9	Resonancia Magnética Nuclear de ²⁷ Al (RMN-MAS ²⁷ Al)	128
5.10	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	132
5.11	Difracción de Rayos X	135
5.12	Determinación del tamaño de partícula por Microscopía	140
5.13	Discusión	144
CAPITULO 6 RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALITICA		
6.1	Reducción Catalítica De "NO vía CO" En Oxidos Binarios	147

6.1.1	Actividad catalítica en los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en sus diferentes concentraciones de ZrO_2 y TiO_2 , sintetizados en sus diferentes medios de reacción	147
6.1.2	Efecto de la temperatura sobre la conversión de los catalizadores Pt, Rh y Cu soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ preparados a diferente medio de reacción (pH 3 y 9) en la reacción NO vía CO.	149
6.1.3	Resultado de rapidez específica de reacción	154
6.1.4	Resultados de Velocidad Intrínseca de los Catalizadores Pt, Rh, y Cu en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.	159
CAPITULO 7		
	Discusión General	161
	Conclusión	167
BIBLIOGRAFIA		169

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Representación esquemática de la trayectoria de conversión y transformación de las fases cristalinas de la alúmina	9
Figura 1.2	Preparación de la Titania (TiO ₂)	11
Figura 1.3	Fases cristalográficas de la circonia; (a) Tetragonal, (b) Monoclinica, (c) Cúbica	18
Figura 1.4	Modelo estructural de TiO ₂ -SiO ₂ mostrados de acuerdo a los postulados (A) y (B) donde en (a) el óxido en mayor proporción es TiO ₂ ; (b) el SiO ₂ es mayor	23
Figura. 2.1	Estrategias para el control de los Oxidos de Nitrógeno	31
Figura 2.2	Composición típica de los gases de salida de un motor de gasolina	37
Figura 3.1	Diagrama de síntesis de óxidos binarios Al ₂ O ₃ -TiO ₂ sol-gel a pH9	44
Figura 3.2	Diagrama de síntesis de óxidos binarios Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ sol-gel a pH 3 y 9	46
Figura 3.3	Diagrama de síntesis de óxidos binarios sol-gel Pt, Rh, Cu/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ 10% a pH 9 ó 3 y Pt, Rh, Cu/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ 10% a pH 9 ó 3.	48
Figura 3.4	Tipo de Isotermas de adsorción	51
Figura. 3.5	Tipo de ciclos de histéresis	52
Figura 3.6	Estructura de los carbonatos y carboxilatos	59
Figura 3.7	Diagrama de planta experimental para la evaluación de los Catalizadores sol-gel en la reacción NO vía CO	65
Figura 3.8	Espectro de infrarrojo de los reactivos y productos de la reducción NO vía CO.	67
Figura 3.9	Cromatograma de análisis de la reacción	67
Figura 4.1	Isotermas de adsorción de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -TiO ₂ al 10 %peso de TiO ₂ en ambos medios de reacción	71
Figura 4.2	Isotermas de adsorción de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -TiO ₂ al	71

	20% de TiO ₂ en ambos medios de reacción	
Figura 4.3	Distribución de tamaño de poro de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -TiO ₂ a 10% de TiO ₂ en ambos medios de reacción	73
Figura 4.4	Distribución de tamaño de poro de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -TiO ₂ a 20% de TiO ₂ en ambos medios de reacción	73
Figura 4.5	Espectro FTIR de los óxidos binarios AlTi-(10% y 20%)-pH 9 secos y calcinados	76
Figura 4.6	Espectros FTIR de los óxidos binarios AlTi-(10% y 20%)-pH3	78
Figura 4.7	Adsorción de piridina por FTIR del óxido binario Al ₂ O ₃ -TiO ₂ , a diferentes temperatura; (a) AlTi-(10%)-pH9 (b) AlTi-(20%)-pH9	81
Figura 4.8	Adsorción de piridina por FTIR del óxido binario Al ₂ O ₃ -TiO ₂ a pH3, a diferentes temperatura; (a) AlTi-(10%)-pH3, (b) AlTi-(20%)-pH3	82
Figura 4.9	Termodesorción programada (TPD) de NH ₃ : (a)AlTi-(10%)-pH9, (b) AlTi-(20%)- pH9, (c) AlTi-(10%)- pH3, (d) AlTi-(20%)-pH3.	84
Figura 4.10	FTIR de la adsorción de CO ₂ de los óxidos binarios; (a)AlTi-(10%)-pH9, (b) AlTi-(20%)-pH9, (c) AlTi-(10%)-pH3, (d) AlTi-(20%)-pH3, a temperatura ambiente	86
Figura 4.11	TPD de CO ₂ de los óxidos binarios (a) AlTi-(10%)-pH9, (b) AlTi-(20%)-pH9, (c) AlTi-(10%)-pH3, (d) AlTi-(20%)-pH3	88
Figura 4.12	Espectros de RMN-MAS ²⁷ Al, (a) AlTi-(10%)-pH9	90
Figura 4.13	Espectros de RMN-MAS ²⁷ Al, (a) AlTi-(10%)-pH3, (b) AlTi-(20%)-pH3	91
Figura 4.14	Distribución del tamaño de partícula metálica de los catalizadores Rh, Pt, Cu, soportados Al-Ti (10%) Sol-Gel a H 9 Y 3	94
Figura 4.15	Micrografía (MET) distribución Metálica de (a)Pt/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -10% pH3 (b) Rh/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -10% pH3, (c) Cu/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -10% pH3	95
Figura 4.16	Micrografía (MET) distribución Metálica de (a)Pt/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -10% pH9 (b) Rh/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -10% pH9	96

	(c) Cu/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -10% pH9.	
Figura 5.1	Isoterma de adsorción-desorción de los óxidos binarios (a) AlZr-(5%)-pH3, (b) AlZr-(5%)-pH9	101
Figura 5.2	Isoterma de adsorción-desorción de los óxidos binarios (a)Al-Zr10%- pH 3, (b) Al-Zr10%-pH9	101
Figura 5.3	Isoterma de adsorción-desorción de los óxidos binarios (a) AlZr-(20%)- pH 3, (b) AlZr-(20%)-pH9	102
Figura 5.4	Distribución de tamaño de partícula de los óxidos binarios (a) AlZr5%-pH 3, (b) AlZr-(5%)-pH3	103
Figura 5.5	Distribución de tamaño de partícula de los óxidos binarios (a) AlZr-(10%)-pH 3, (b) A-Zr10%-pH9	104
Figura 5.6	Distribución de tamaño de partícula de los óxidos binarios (a) AlZr-(20%)-pH 3, (b) AlZr-(20%)-pH9	105
Figura 5.7	Espectros de FTIR de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ pH3 fresca, (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20%,	107
Figura 5.8	Espectros de FTIR de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ . pH 3 calcinada, (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20%.	108
Figura 5.9	Espectros de FTIR de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ a pH9 frescos, (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20%,	110
Figura 5.10	Espectros de FTIR de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ pH9 calcinada, (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20%	111
Figura 5.11	TGA y DTA de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ pH3, (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20%	113
Figura 5.12	TGA y DTA de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ pH9, (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c)AlZr-20%	114
Figura 5.13	FTIR de piridina de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ a pH3, (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20%	117
Figura 5.14	FTIR de piridina de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ a pH9, (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20%	118
Figura 5.15	TPD de NH ₃ de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ a pH3, (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20%	120
Figura 5.16	TPD de NH ₃ de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ pH9, (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20%	120

Figura 5.17	FTIR de la adsorción CO ₂ de los óxidos binarios (a) AlZr-(5%)-pH3, (b) AlZr-(10%)-pH3, (c) AlZr-(20%)-pH3	122
Figura 5.18	FTIR de adsorción CO ₂ de los óxidos binarios, (a) AlZr-(5%)-pH9, (b) AlZr-(10%)-pH9, (c) AlZr-(20%)-pH9	123
Figura 5.19	TPD CO ₂ de los óxidos binarios, (a) AlZr-(5%)-pH3, (b) AlZr-(10%)-pH3, (c) AlZr-(20%)-pH3	126
Figura 5.20	TPD de CO ₂ de los óxidos binarios a pH9, (a) AlZr-(5%)-pH9, (b) AlZr-(10%)-pH9, (c) AlZr-(20%)-pH9	126
Figura 5.21	Tamaño de partícula por técnica láser de los óxidos binarios de Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ a pH3	127
Figura 5.22	Tamaño de partícula por técnica láser de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ a pH9	128
Figura 5.23	Espectros de RMN-MAS ²⁷ Al, (a) AlZr-(5%)-pH9, (b) AlZr-(20%)-pH9	130
Figura 5.24	Espectros de RMN-MAS ²⁷ Al, (a) AlZr-(5%)-pH3, (b) AlZr-(10%)-pH3, (c) AlZr-(20%)-pH3	131
Figura 5.25	Micrografía de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , preparados en medio ácido a pH3, (a) Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -5%; (b) Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -10%, (c) Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -20%	133
Figura 5.26	Micrografía de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , preparados en medio básico (pH9), (a) Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -5%; (b) Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -10%; (c) Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -20%	134
Figura 5.27	XRD del óxido binario AlZr-20%-pH9	139
Figura 5.28	Distribución del tamaño de partícula metálica de los óxidos binarios Rh, Pt, Cu, soportados Al-Zr 10% Sol-Gel a pH 9 Y 3	141
Figura 5.29	Micrografía (MET) distribución Metálica de (a) Pt/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -10% pH3 (b) Rh/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -10% pH3 (c) Cu/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -10% pH3	142
Figura 5.30	Micrografía (MET) distribución Metálica de (a)Pt/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -10% pH9, (b) Rh/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -10% pH9, (c) Cu/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -10% pH9	143

Figura 6.1	Conversión en la reacción de NO vía CO en función de la temperatura en los óxidos binarios sol-gel de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a pH 9 y 3.	148
Figura 6.2	Conversión en la reacción de NO vía CO en función de la temperatura en los óxidos binarios sol-gel de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a pH 9 y 3.	149
Figura 6.3	Efecto de la temperatura sobre la actividad de los catalizadores Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10%(pH 3 y 9) y Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% (pH 3 y 9) sol-gel en la reacción de NO vía CO.	151
Figura 6.4	Efecto de la temperatura sobre la actividad de los catalizadores Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10%(pH 3 y 9) y Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% (pH 3 y 9) sol-gel en la reacción de NO vía CO.	152
Figura 6.5	Efecto de la temperatura sobre la actividad de los catalizadores Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10%(pH 3 y 9) y Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% (pH 3 y 9).	153
Figura 6.6	Resultados de la velocidad intrínseca de los catalizadores de los catalizadores Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10% (pH 3 y 9) y Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% (pH 3 y 9).	158
Figura 6.7	Resultados de la velocidad intrínseca de los catalizadores de los catalizadores Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10% (pH 3 y 9) y Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% (pH 3 y 9).	159
Figura 6.8	Resultados de la velocidad intrínseca de los catalizadores de los catalizadores Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10% (pH 3 y 9) y Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% (pH 3 y 9).	160

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1	Óxidos Metálicos tipo Fluorite	13
Tabla 1.2	Aplicaciones de los catalizadores a base de TiO_2	14
Tabla 2.1	Mecanismo de reacción en la reducción de NO-CO	38
Tabla 3.1	Clasificación de poros de acuerdo a su tamaño	54
Tabla 3.2	Condiciones de Operación para la evaluación de Catalizadores	66
Tabla 3.3	Bandas y tiempos de retención en la reacción de NO vía CO	66
Tabla 4.1	Áreas superficiales BET de los óxidos binarios Al_2O_3 - TiO_2 , a 500°C	72
Tabla 4.2	Resultado de TPD de Amoniaco de los óxidos binarios Al_2O_3 - TiO_2 a diferente concentración de TiO_2 y pH	84
Tabla 4.3	Bandas de Adsorción de CO_2 en FTIR	85
Tabla 4.4	Termodesorción TPD- CO_2 total y a sus diferentes temperaturas de adsorción de óxidos binarios Al_2O_3 - TiO_2	
Tabla 4.5	NMR-MAS ^{27}Al , de los óxidos binarios Al_2O_3 - TiO_2	89
Tabla 4.6	Caracterización de los catalizadores Pt, Rh y Cu soportados en Al_2O_3 - TiO_2 -(10%)- pH 3 y 9	93
Tabla 5.1	Áreas Superficiales de los óxidos binarios Al_2O_3 - ZrO_2 en las concentraciones de 5%, 10% y 20% a pH 3 y 9.	100
Tabla 5.2	TPD de NH_3 de Al_2O_3 - ZrO_2 a diferente pH	119
Tabla 5.3	Bandas de Adsorción de CO_2 en FTIR de los óxidos binarios Al_2O_3 - ZrO_2	121
Tabla 5.4	Termodesorción programada de CO_2 de los óxidos binarios Al_2O_3 - ZrO_2	125

Tabla 5.5	NMR-MAS ^{27}Al , de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	129
Tabla 5.6.	Datos Experimentales de índices de reflectancia de XRD de la fase Tetragonal de la ZrO_2 a $1250\text{ }^\circ\text{C}$	138
Tabla 5.7	Caracterización de los catalizadores Pt, Rh y Cu soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a pH 3 y 9	140
Tabla 6.1	Actividad de los catalizadores Pt, Rh, Cu en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a pH 3 y 9	156

RESUMEN

Se sintetizaron y caracterizaron óxidos binarios de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con diferente contenido del óxido de TiO_2 (10% y 20% peso) y del óxido de ZrO_2 (5%, 10% y 20% peso) mediante el método sol-gel. Los óxidos binarios se sintetizaron con tri-sec-butoxido de aluminio y isopropoxido de titania, en el caso de la circonia se utilizó como precursor el n-butoxido de circonia. Los geles fueron obtenidos en medio ácido (pH3) usando el HCl y en medio básico (pH9) se usó el NH_4 como catalizadores de hidrólisis.

Los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mostraron una alta área superficial (252-373 m^2/g) y para los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (283-354 m^2/g) todos presentaron mesoporosidad. En el espectro de Infrarrojo se observan las señales de flexión de enlace Al-O, Ti-O, Ti-O-Al y Zr-O-Al. La acidez y la basicidad fue determinada por termodesorción TPD de amonía y CO_2 , así como por espectroscopia infrarroja con piridina y CO_2 , la acidez que presentaron por TPD_{NH_3} los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ fue de 726 a 1589 $\mu\text{mol}/\text{g}$ y para los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ presentaron una acidez 430 a 708 $\mu\text{mol}/\text{g}$, por espectroscopia infrarroja ambos óxidos binarios presentaron acidez Lewis y no se observó acidez Brönsted. La basicidad que reportaron el análisis de TPD_{CO_2} de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ fue de 571 a 1570 $\mu\text{mol adsorb}/\text{g cons}$ y para los óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 423 a 1456 $\mu\text{mol adsorb}/\text{g cons}$, en la espectroscopia de infrarrojo de CO_2 ambos sistemas de óxidos binarios presentaron importantes señales asociadas con las estructuras de los carbonatos y carboxilatos, donde podemos decir que presentan carbonatos bidentados y el ion carbonato, estas estructuras suponen la existencia de grupos OH y oxígeno superficial. El análisis de resonancia magnética de ^{27}Al nos reporta en ambos óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, cuando estos son sintetizados en medio un ácido se observa la coordinación de la alúmina tetraédrica Al^{IV} , la pentacoordinación y la

coordinación octaédrica y cuando son sintetizados en medio básico nada más presentaron las coordinaciones tetraédrica y octaédrica.

En el óxido binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (20% peso) en el análisis de rayos x se observa una baja cristalinidad y hasta 1250°C se identifican las fases de circonia tetragonal y monoclinica.

Ambos óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ se impregnaron con Pt, Rh y Cu se observo su tamaño de partícula por microscopia de transmisión reportando en promedio 20-30 Å.

La actividad catalítica se midió en la reacción de NO vía CO, los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sintetizados en medio básico presentaron actividad después de los 200°C , teniendo mayor actividad el óxido binario que contiene circonia. En los catalizadores Pt, Rh, Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y Pt, Rh, Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ el que tuvo mayor actividad es el catalizador con platino, posteriormente el de rodio y por último el cobre. Teniendo una mejor conversión los catalizadores soportados en el óxido binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y sintetizado en medio básico.

OBJETIVO

ESTADO DEL ARTE

El uso del petróleo ha aumentado en todo el mundo. Entre 1968 y 1978 se extrajo más que el obtenido como energético en los 110 años anteriores. Se requiere de procesos químicos complejos para convertir el petróleo crudo natural en gasolina que satisfagan las demandas de los motores modernos de alta compresión. Los desafíos en investigación para los químicos y para los ingenieros químicos, están en las áreas claves como la extracción (obtener el máximo de petróleo de los depósitos conocidos), el refinamiento (convertir el crudo en productos químicos útiles), y la combustión (obtener más energía del combustible refinado).

Sin embargo en la actualidad existe la necesidad de tecnologías limpias debido a las restricciones ambientales en el mundo. Actualmente una de las problemáticas de la calidad del aire está relacionada por una mala combustión con emisiones vehiculares e industriales.

Uno de los dispositivos para el control de las emisiones vehiculares son los convertidores catalíticos, dispositivo en el cual se aplican con gran relevancia los conocimientos de la Catálisis. La eficiencia del convertidor catalítico depende de los contaminantes (HC, CO, NO_x) y del tipo de combustible usado así como de tecnología de vehículo.

Los componentes que se emplean en los diferentes tipos de convertidores son de suma importancia, por ejemplo el tipo de matriz, el soporte y los metales activos que lo componen. Los convertidores catalíticos llamados del tipo de tres-vías son de tecnología de punta; utilizan matrices de monolitos cerámicos del tipo de panal de abeja (Honey-comb), recubiertos con un soporte binario (Al₂O₃-CeO₂) e impregnados con diferentes combinaciones de metales nobles como; Pt-Rh, Pt-Rh-Pd, Pt-Pd, etc.

Uno de los contaminantes que hoy en día se toma como referencia para determinar como un índice de contaminación ambiental es el ozono, este no proviene directamente de las emisiones vehiculares, sino que es un producto de las reacciones entre los hidrocarburos, principalmente olefinas de bajo peso molecular y los óxidos de nitrógeno presentes en el aire.

La formación de los NO_x se origina en la mayoría de los procesos de combustión, tanto en fuentes fijas como móviles, pero se atribuye a las fuentes móviles y concretamente en las emisiones vehiculares de motores a gasolina la mayor formación de éstos. Los óxidos de nitrógeno provenientes de dichos motores son formados durante la combustión a alta temperatura y por la reacción entre el nitrógeno y oxígeno del aire y por la oxidación de los compuestos derivados del nitrógeno contenidos en el combustible.

Uno de los retos actuales en la reducción catalítica de NO_x, en fuentes móviles, se basa en el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos llamado nueva generación de catalizadores ambientales, buscando en éstos el mejoramiento de la interacción metal-soporte ya que los convertidores catalíticos comerciales actuales presentan problemas de pérdida de la fase metálica del soporte. Por otra parte se requiere que los convertidores de tres vías, presenten la capacidad de mantener su eficiencia en condiciones netamente oxidantes (oxígeno en exceso) y a temperaturas elevadas (>700°C).

En el campo de la catálisis heterogénea, los catalizadores soportados presentan grandes retos y expectativas en catalizadores ambientales. El método de preparación tiene una gran influencia sobre las propiedades cristalograficas y texturales de este tipo de catalizadores.

En este trabajo se utilizó el método sol-gel, para la síntesis de soportes del tipo óxidos binarios y catalizadores del mismo tipo. Este método permite un control de las propiedades físicas y químicas de los sólidos desde el inicio de su preparación: por ejemplo, nos permite el control del área específica, el volumen del poro, el tamaño de partícula metálica, la dispersión del metal en el soporte.

Muchas de las características anteriores dependen de igual manera del medio de reacción (pH), mediante el cual se lleva a cabo la síntesis.

El **OBJETIVO PRINCIPAL** de este trabajo es sintetizar óxidos binarios ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) y los respectivos catalizadores por el método sol-gel. En el estudio se analizará el efecto del medio de preparación sobre las propiedades texturales (área específica, medir la acidez y tipo de acidez que desarrollen Brønsted o Lewis, medir la basicidad, estudiar la coordinación de la alumina mediante RMN-MAS ^{27}Al), y evaluar la actividad de los catalizadores sintetizados, y de su interacción con cada uno de los metales activos utilizados (Pt, Rh, Cu). Identificar el mejor sistema catalítico para su posible aplicación en recubrimientos cerámicos para ser empleados como convertidores catalíticos. A manera de detalle se mencionan los objetivos particulares.

Objetivos particulares a alcanzar en este estudio.

1. Sintetizar los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y caracterizarlos por técnicas espectroscópicas del óxido formado.
2. Estudiar el efecto del medio de síntesis (pH 3 y 9) en las propiedades de polimerización (hidrólisis/condensación) de los alcóxidos de aluminio y de titanio y de aluminio y circonio.
3. Modificar las propiedades estructurales del óxido binario variando la concentración $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (5, 10% peso) y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (5, 10, 20% peso).
4. Después de la caracterización de los óxidos binarios; probarlos en la reacción de reducción de NO vía CO y determinar la existencia de un efecto del soporte en la actividad.
5. Preparar por impregnación con Pt, Rh, Cu en los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y probar su actividad en la reacción de NO vía CO.

INTRODUCCIÓN

1.1 CATÁLISIS

Los procesos catalíticos han sido importantes impulsores del avance de las industrias química, petroquímica y petrolera, por eso "*la catálisis es una ciencia estratégica para el desarrollo de un país*", sin embargo el auge del desarrollo de los procesos catalíticos aparecieron simultáneamente serios problemas de contaminación ambiental a nivel mundial.

Para la solución del problema anterior, por la acción conjunta de los sectores de investigación y la industria, se está logrando transformar a la catálisis en un factor positivo en la lucha por la preservación del medio ambiente y así podemos hablar de *Tecnologías Limpias*.

La catálisis como ciencia está fundamentada en varios campos de las ciencias exactas como la física y la química (orgánica e inorgánica) y físico-química entre otras.

En el desarrollo de catalizadores heterogéneos, el papel del soporte es estratégico en el buen funcionamiento del metal activo seleccionado para una reacción específica. En general las características texturales y morfológicas del soporte son fundamentales para la forma en que el metal activo se deposite y sobre todo para su distribución en el mismo. Otro aspecto importante es la interacción que cada tipo de soporte establece con cada uno de los metales activos, dado que tanto de esta interacción y su distribución, dependerá en gran medida su eficiencia catalítica.

Asimismo, algunos procesos catalíticos requieren para su aplicación industrial, el estudio fundamental de sus propiedades, así como la disponibilidad de soportes que sean altamente resistentes a la sinterización y su fácil preparación. Por lo que a este punto concierne, la alúmina es el soporte más frecuentemente usado conjuntamente con el platino, dado que ésta combinación

metal-soporte, presenta una gran variedad de aplicaciones en diferentes reacciones.

Las interacciones metal-soporte modifican las propiedades catalíticas del metal inducidas por el soporte, las cuales son objeto de muchos estudios. Algunos autores reportan un efecto especial del soporte en la actividad catalítica cuando se usan óxidos metálicos ácidos como soportes⁽¹⁻³⁾. La transferencia de carga entre metal y soporte ha sido la interpretación más frecuente usada en estos casos, sin embargo en soportes no ácidos también han sido reportadas modificaciones de la actividad catalítica metálica⁽⁴⁻⁵⁾. La naturaleza de este efecto está mas bien relacionada con efectos en la fase metálica producidos por el soporte, ya sea originando una orientación preferencial de los planos de las partículas metálicas⁽⁶⁾, por disminución del conglomerado metálico producida por un depósito del soporte en la partícula metálica⁽⁷⁾, ó bien por un fenómeno de oclusión parcial de las partículas metálicas en la superficie del soporte⁽⁸⁾.

Si bien el efecto del soporte sobre la actividad catalítica del metal ha quedado establecido, poca atención por el contrario se le ha otorgado al efecto de las propiedades texturales y estructurales del soporte sobre el metal, a pesar de la gran importancia que tiene en la preparación de nuevos catalizadores heterogéneos. Con la introducción del metal activo en la red del soporte, las propiedades catalíticas de ambos se incrementan pero en especial la mayor contribución depende del soporte, que en particular es lo más novedoso⁽⁹⁾.

1.2 ALÚMINA

La alúmina es uno de los soportes más usados y estudiados desde hace más de 100 años, resultando un tema muy extenso, únicamente se tratará lo más reciente de su aplicación en el desarrollo de nuevos catalizadores.

La mayor parte de la producción de óxido de aluminio y aluminio metálico proviene del proceso Bayer ⁽¹⁰⁾. Este proceso de manera general consiste en la digestión de Bauxita, cristalización de trihidróxido de aluminio (gibbsita) a partir de una solución supersaturada de aluminato de sodio. A partir del trihidróxido se derivan una serie de procedimientos para preparar alúminas y ser usada como soporte catalítico.

La forma más pura de preparación de la alúmina se deriva del aluminio metálico, disolviéndolo en ácido para formar la sal y posteriormente hidrolizar y formar un sol y finalmente el gel de alúmina (proceso UOP), o disolviendo en un alcohol para formar un alcóxido, hidrolizarlo y formar el gel de alúmina (proceso ALCOA, CONOCO y CONDEA) ⁽¹¹⁾.

La estructura cristalina de la alúmina depende del estado de hidroxilación. El trihidroxido de alúmina $[Al(OH)_3]$, al deshidroxilarse por efecto de temperatura, sufre rearrreglos estructurales resultando en la formación de varios óxidos de alúmina. La $\alpha-Al_2O_3$ es formada a la alta temperatura, y las aluminas intermediarias de transición en función de la temperatura son $\chi-Al_2O_3$, $\eta-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$, $\kappa-Al_2O_3$, $\theta-Al_2O_3$, estas transformaciones se describen en la Figura 1.1 ⁽¹²⁾.

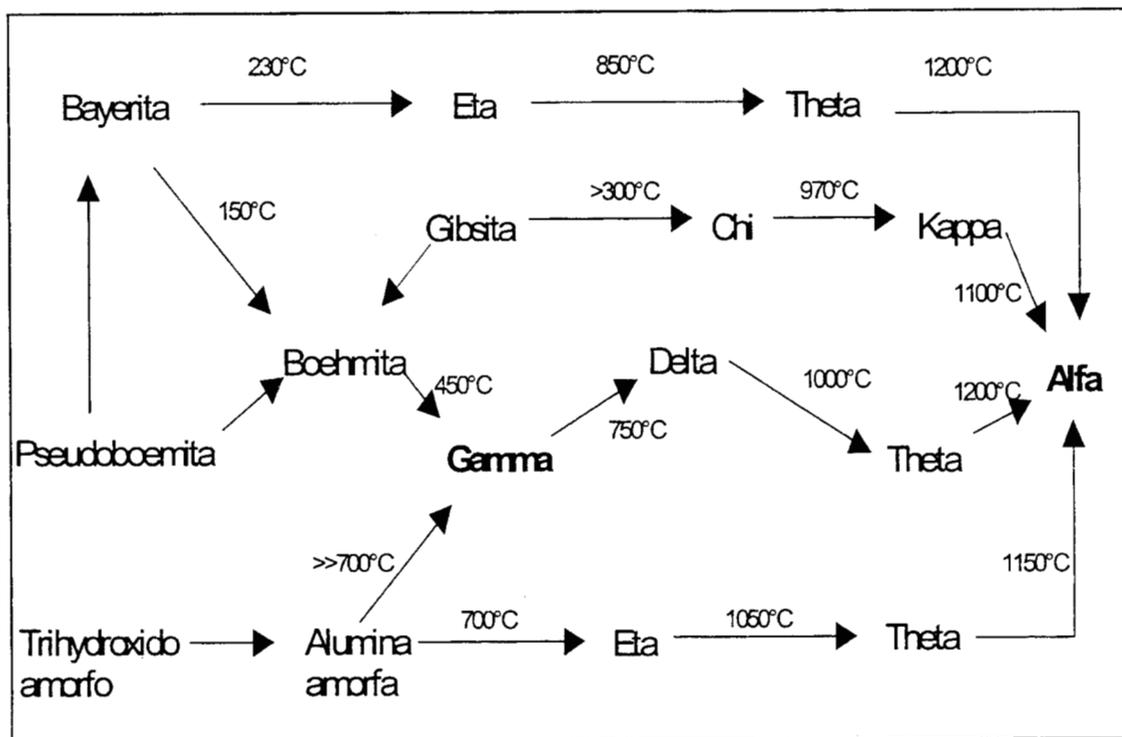


Figura 1.1 Representación esquemática de la trayectoria de conversión y transformación de las fases cristalinas de la alúmina.

En la búsqueda de nuevos materiales se han desarrollado metodologías de síntesis que permiten manipular a nivel molecular las propiedades de este material. Por ejemplo, Yoldas en 1975 ⁽¹³⁻¹⁶⁾ encontró la posibilidad de formar monolitos transparentes con geles de alúmina, preparados por la hidrólisis y condensación de los alcóxidos de aluminio, que en sí, es la preparación de alúmina por el proceso sol-gel, esto trajo consigo que este proceso se considerará como una buena opción en la síntesis de soportes catalíticos, en especial de alúmina.

1.3 TITANIA

En el año de 1970 los catalizadores a base de titania se aplicaron por primera vez comercialmente en el control de emisiones en fuentes fijas, en el proceso SRC con NH_3 como agente reductor para remover los NO_x . A la Titania se le considera como un soporte poco usual para metales activos, debido a su baja área específica, sin embargo, se contempla la posibilidad de que éste soporte sea capaz de producir efectos favorables en la actividad y selectividad de los catalizadores. La titania presenta tres fases cristalinas: bruquita (ortorrómbica), anatasa (tetragonal), y rutilo (tetragonal). El TiO_2 , como soporte con alta área superficial, es usualmente obtenido a partir de la estructura cristalina anatasa. Siendo la fase de rutilo la más estable en el rango de 500 a 900°C, mientras que las fases anatasa y la bruquita son metaestables a todas las temperaturas ⁽¹⁷⁾.

La titania tradicional utilizada como soporte del catalizador, se puede preparar partiendo de diferentes precursores (Figura 1.2), donde se forman dos clases de ácidos titánico como intermediario. El ácido orto-titanico es formado por la neutralización con soluciones ácidas de las sales de titanio, mientras que el ácido meta-titánico es formado por hidrólisis de las mismas. La fase cristalina anatasa se obtiene por calcinación del ácido titánico a una temperatura de 300-600°C. La titania anatasa se convierte en rutilo por un tratamiento térmico arriba de 700°C. Un punto particular del TiO_2 es el tipo de reducibilidad que presenta, la cual lleva a la formación de varios estados bajos de oxidación no estequiométricos ⁽¹⁸⁾.

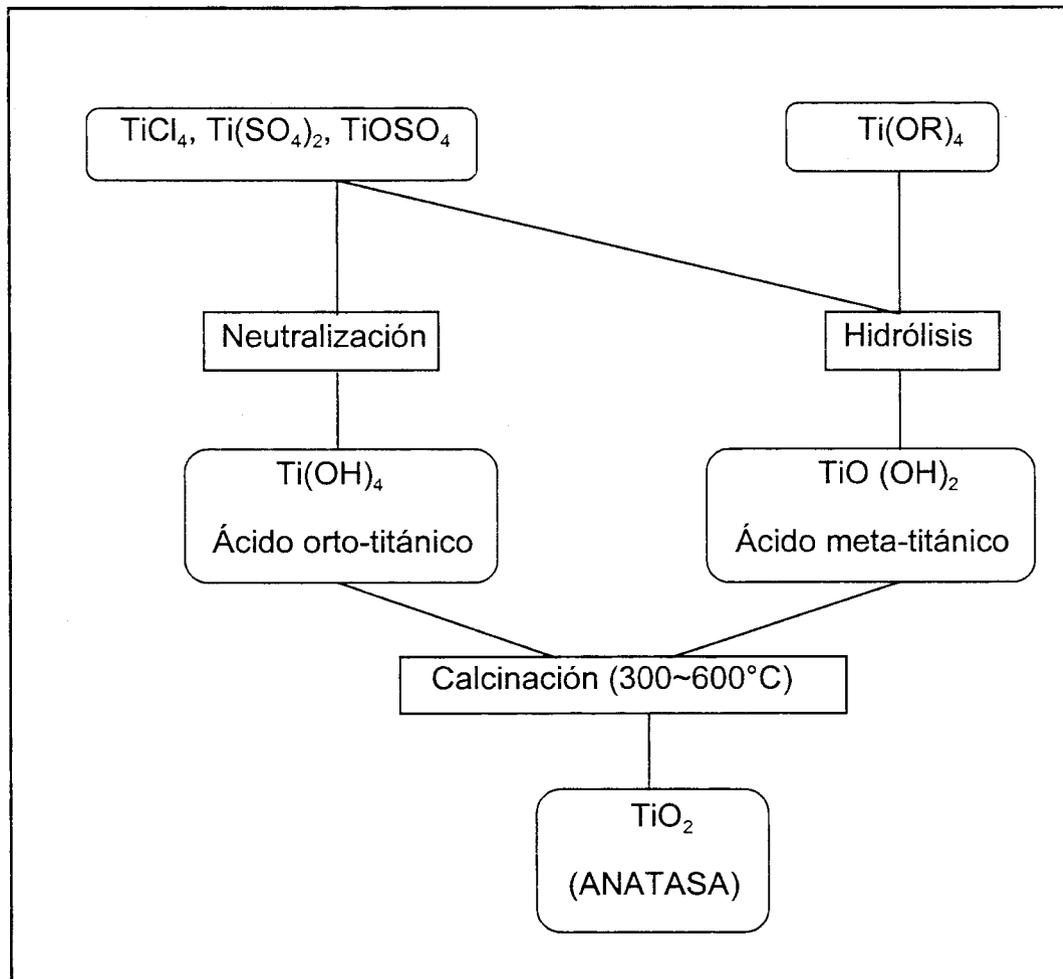


Figura 1.2 Preparación de la Titanía (TiO_2)

Tauster et al ⁽¹⁹⁻²⁰⁾ reportaron un efecto inusual en Pt/TiO_2 que se resume en las siguientes observaciones:

A) Una alta dispersión metálica inicial después de un tratamiento reductivo a baja temperatura (LTR), con las que resulta:

- Tamaño de cristal pequeño
- Fuerte adsorción
- Una alta actividad catalítica
- Una fase cristalina definida

- B)** Después de reducción a alta temperatura (HTR) en un intervalo de 400 a 800°C, el sistema presenta:
- Un marcado decremento en sus propiedades adsorptivas
 - Un marcado decremento en sus actividades catalíticas
 - Un incremento en partículas metálicas en diferentes estructuras cristalinas, formas geométricas, conjuntamente con la reducción de algunos cationes del soporte.
- C)** Un virtual retorno a la condición (A) después de una oxidación a alta temperatura (HTO) con H₂O u O₂ y un LTR con Hidrógeno.

Sobre la base de este fenómeno que exhibe la TiO₂, se introdujeron las siglas SMSI que se refiere a (strong metal-supporte interaction) fuerte interacción metal-soporte, el cual fue observado en sus estudios.

El grupo de Tauster et al ⁽²¹⁾ es pionero de muchos trabajos en este campo en los últimos años, a partir de éstas las primeras evaluaciones obtenidas, por este grupo, se ha continuado estudiando este fenómeno con nuevos sistemas los cuales han presentado comportamientos equivalentes.

En sus inicios la expresión fuerte interacción metal-soporte se utilizó de manera genérica, no obstante después se definió que las siglas SMSI se reservan para el efecto específico del trabajo original con la titania (Pt/TiO₂).

En la actualidad no hay que confundir la fuerte interacción metal-soporte (SMSI) con cualquier interacción metal soporte (MSI) con otro tipo de soportes. Otros autores como Sánchez et al ⁽²²⁾ y Sergeys et al ⁽²³⁾ han estudiado el fenómeno MSI en varios óxidos metálicos. Algunos de ellos se utilizan como soporte, su característica especial es presentar una estructura peculiar denominada Fluorite, como los que se muestran en la tabla 1.1 ⁽²⁴⁾.

Tabla 1.1. - Óxidos Metálicos tipo Fluorite

CeO_2	ThO_2	PrO_2	NpO_2
ZrO_2	PaO_2	HfO_2	TbO_2

Los óxidos que presentan la estructura Fluorite en su mayoría son compuestos iónicos, que contienen grupos de cationes, de tal manera estructurados que el contacto principal entre los átomos de signo opuesto, esta rodeado por un número máximo de átomos de signo contrario. Por ejemplo en el óxido MO_2 , donde M^{4+} es más grande con relación a O^{2-} está rodeado por cuatro M^{4+} .

Estos tipos de óxidos, cuando se utilizan como soporte, presentan características especiales, tales como una alta dispersión metálica y consecuentemente una mayor adsorción y actividad catalítica, así como una alta estabilidad térmica, cuando son tratados bajo condiciones oxidativas a alta temperatura.

En lo que respecta al efecto SMSI en el sistema Pt/TiO_2 , varios mecanismos han sido propuestos para definir este fenómeno, sin embargo ninguno ha sido aceptado para utilizarse en todos los casos.

Inicialmente efectos electrónicos fueron involucrados para justificar el efecto SMSI, sin embargo, de acuerdo a estudios teóricos realizados por Horsley et al⁽²⁵⁾, se propone que la unión entre el metal y los cationes reducidos del soporte son los que dan origen a los cambios morfológicos, de adsorción y de actividad catalítica.

Sin embargo, de acuerdo a estudios realizados mediante técnicas de espectroscopia, se interpreta que estos cambios resultan de una transformación de carga entre el metal (Pt) y el soporte (TiO_2).

Otros autores como Resasco et al⁽²⁶⁾, Meriadeau et al⁽²⁷⁾ y Santos et al⁽²⁸⁾ atribuyen el efecto SMSI a la migración del soporte sobre la partícula metálica.

La idea es que el soporte parcialmente reducido es capaz de emigrar sobre las partículas metálicas, cubrir la superficie metálica y de este modo bloquear los sitios para la adsorción y la catálisis. Este modelo se ha utilizado en varios estudios, no obstante todavía existen muchas controversias.

Se ha demostrado que el que éste efecto SMSI se obtiene comúnmente cuando los metales del Grupo VIII son soportados en TiO_2 ⁽²⁹⁾

En numerosos procesos catalíticos se han usado los catalizadores a base de TiO_2 como se observa en la tabla 1.2, y en donde la mayoría de los mismos tienden a presentar un efecto distinto de SMSI, es decir, que para algunas reacciones su efecto es mayor como es el caso de la oxidación catalítica del CO ⁽³⁰⁾.

Tabla 1.2 Aplicaciones de los catalizadores a base de TiO_2

REACCION	APLICACION	COMPOSICION CATALITICA	PROPIEDADES CARACTERISISTICAS
$\text{NO}_x\text{-NH}_3$	Remover de NO_x	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{MnO}_2\text{-TiO}_2$	Alta actividad, Resiste al envenenamiento por SO_x
Oxidación Parcial	Producción de ácido orgánico	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	Selectivo
Hidrogenación	Hidrodesulfuración Metanación	$\text{NiO-MoO}_3\text{-TiO}_2$ $\text{CoO-MoO}_3\text{-TiO}_2$ Ru, Ni-TiO_2	----- SMSI
Isomerización	-----	$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	acidez
Adsorción H_2S	Tratamiento Claus gases de cola	$\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$, CuO-TiO_2	Adsorción reactiva
Oxidación CO	-----	Pt-TiO_2	Resiste al envenenamiento por SO_x

1.4 CIRCONIA

El óxido de circonio (ZrO_2) se encuentra disperso en la naturaleza y se calcula que su proporción en la corteza terrestre es semejante a la del carbono. El mineral más importante es el silicato de circonia ($ZrSiO_4$), que se conoció desde tiempos antiguos con el nombre de Jacinto y más tarde con el de Jargón; el nombre más reciente es el de circón, cuyo origen probablemente árabe pueda derivarse de Zerk (cuyo significado es piedra preciosa o gema), o de zargun, que significa color de oro ⁽³¹⁾.

La circonia en la actualidad está considerada como el soporte catalítico con mayor perspectivas para su uso en número de reacciones. Esto, en virtud de la gran cantidad de desarrollos y estudios que se han realizado en torno a la circonia, en los últimos cinco años.

La circonia, como soporte catalítico se ha utilizado tanto con metales no nobles como nobles, de igual manera se ha aplicado en una gran variedad de reacciones. Un ejemplo representativo es el catalizador Cu/ZrO_2 el cual presenta cambios significativos en la actividad y selectividad en varias reacciones.

Una de estas reacciones es la de gas de síntesis para la obtención de productos oxigenados, que por cierto es una de sus mayores aplicaciones como soporte ya que es un catalizador más activo y selectivo en comparación con catalizadores de cobre soportados en ZnO , SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 ^(32, 33).

Otros sistemas donde se utiliza la circonia como soporte es el Rh/ZrO_2 , en la reacción de reformación catalítica, mostrando una mejor actividad que los Rh/SiO_2 , Rh/Al_2O_3 , Rh/MgO ⁽³⁴⁾.

En esta misma reacción, pero utilizando un metal no noble el catalizador Ni/ZrO_2 presenta la propiedad de ser menos sensible al envenenamiento por H_2S , en comparación con el Ni/Al_2O_3 ⁽³⁵⁾.

También en las reacciones de oxidación la circonia representa un uso muy importante, destacando su empleo como soporte en catalizadores para el control de emisiones en fuentes móviles y fuentes fijas. La circonia es seleccionada para estas aplicaciones por tener la capacidad de estabilizar los metales activos durante operaciones a alta temperatura ⁽³⁶⁾.

En la circonia al igual que con todo los demás soportes catalíticos el método de preparación define las propiedades catalíticas finales. El óxido de circonia (ZrO_2) tradicional se prepara mediante la técnica de precipitación de geles, en medio básico (pH 10) constante y calcinado en aire. La circonia obtenida por el método anterior, presenta una área superficial de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ de y con una textura uniforme (mesoporos).

Sin embargo, el ZrO_2 preparado por método tradicional presenta inestabilidad térmica, ya que las propiedades texturales iniciales, tales como el área superficial se pierde de acuerdo al intervalo de temperatura al que se trate ⁽³⁷⁾.

En los estudios realizados mediante las técnicas de quimisorción y rayos X (DRX), se concluye que el crecimiento de los cristales va acompañado de la transformación de fases, lo cual influye directamente en el área específica y en la porosidad ⁽³⁸⁾.

El óxido de circonia presenta tres estructuras cristalinas, la monoclinica es su forma estable a temperaturas menores de 1100°C , la estructura tetragonal obtenida a 1200°C y la estructura cúbica a 2300°C ⁽³⁹⁾ (Figura 1.3).

La estructura tetragonal no se obtiene a temperatura ambiente, sin embargo existe una forma tetragonal metaestable a temperatura ambiente ésta se prepara por precipitación de alguna de sus sales en solución acuosa, o por calcinación de sales a baja temperatura. Esta estructura cristalina preparada por estos métodos es estable entre los $450\text{-}500^\circ\text{C}$. Por otro lado, el tamaño de partícula de la fase tetragonal metaestable depende del pH de precipitación del hidróxido de circonia ^(40, 41). La forma tetragonal metaestable es una estructura

de tipo fluorita (CaF_2) deformada, siendo frecuentemente descrita como una celda centrada en el cuerpo, en lo cual cada átomo de circonia está rodeado por ocho átomos de oxígeno, cuatro a una distancia de 2.065 Å en un tetraedro deformado y cuando tiene una distancia a 2.455 Å en un tetraedro elongado ⁽⁴²⁾. En la estructura monoclinica la circonia se encuentra heptacoordinado y en la forma cúbica todos los átomos de oxígeno se encuentran en una coordinación tetraédrica por un catión Zr^{+4} , el cual ocupa todos los sitios tetraédricos y cada Zr^{+4} se encuentra coordinado por ocho oxígenos equidistantes. Esta fase se obtiene desde los 2300°C hasta 2700°C.

EL ZrO_2 sintetizado por el método Sol-Gel, ha sido investigado por Bradley et al ⁽⁴³⁾, conjuntamente con Mizdiyasni et al ⁽⁴⁴⁾.

En el método Sol-Gel, la hidrólisis y condensación del ZrO_2 es diferente a la que presenta el SiO_2 y TiO_2 . La reacción de hidrólisis en este sistema conduce a la formación de oxo-grupos y aqua-grupos en mayor porción que los grupos hidroxilos. En el ZrO_2 preparado mediante alcóxidos vía sol-gel, la textura y morfología resultante se ven afectadas considerablemente por algunos parámetros durante la condensación, como son: el pH del medio, el tipo de grupo alquilo, la relación agua/alcóxido, la temperatura de reacción etc., sin embargo, cada uno de los parámetros anteriores, es posible manejarlo con la finalidad de obtener un soporte con las características deseadas.

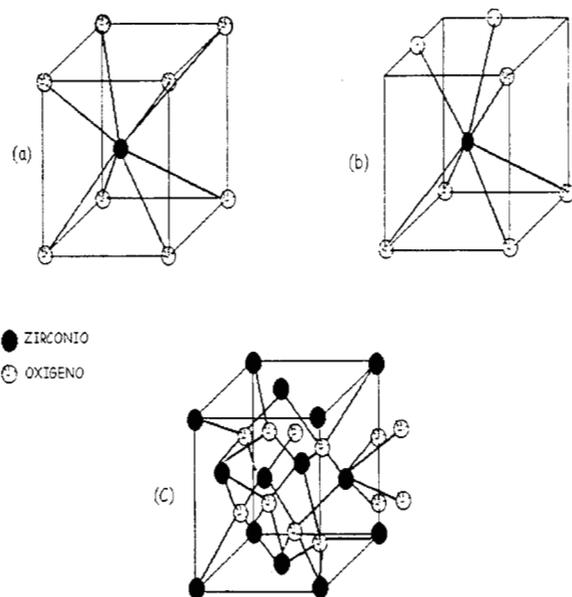


Figura 1.3 Fases cristalográficas de la circonia; (a) Tetragonal, (b) Monoclínica, (c) Cúbica

1.5 ÓXIDOS BINARIOS

En los óxidos binarios, donde uno de los óxidos es contenido en la matriz del otro, ha sido objeto de diversos estudios, sobre a los efectos en los cambios de simetría de sus elementos metálicos superficiales con respecto a su actividad catalítica cuando se utilizan como soportes.

Una mezcla homogénea a nivel molecular de diversos óxidos da lugar a la formación de soluciones sólidas. Es de gran importancia para la adsorción y la catálisis si los cationes se encuentren distribuidos ordenadamente en el volumen másico total del sólido.

Cuando un material cristaliza en la presencia de átomos extraños, éstos pueden ser expulsados si incrementan notablemente la energía interna de la fase huésped, pero, si por el contrario, si ayudan a disminuir ésta energía interna, serán admitidos y distribuidos formando una nueva fase, en los casos intermedios los átomos extraños serán distribuidos aleatoriamente en la red del sólido en formación.

Dos formas principales de sustitución o degradación pueden ser visualizadas; las cuales se describen enseguida:

- I. Una de ellas es aquella en la cual los átomos extraños ocupan espacios normalmente ocupados por los átomos del óxido huésped. A ésta se le llama solución sólida substituida.
- II. La segunda es aquella en la que los átomos ajenos ocupan las vacancias formadas por los intersticios de la red del óxido principal y se le llama solución sólida intersticial.

Varios factores determinan la extensión del grado de sustitución que puede ser esperada cuando se prepara una solución sólida, y se clasifican como:

- A) El factor más importante que afecta la solubilidad de los sólidos, es cuando está relacionado a la voluminosidad de los átomos involucrados, estableciéndose que cuando la relación de los radios iónicos de ellos es

mayor del 15%, ésta se ve fuertemente impedida de manera que los iones más grandes se ven a menudo restringidos a colocarse en la superficie, asumir diferentes estados de oxidación o bien formar compuestos químicos.

- B) La afinidad electrónica y la valencia son los factores que siguen al anterior en importancia para la determinación de las soluciones sólidas.
- C) Las estructuras de las fases cristalinas de los materiales individuales deben ser isomórficas, pues de otra manera en las nuevas fases formadas se elevarían las tensiones en la red del sólido hasta que el colapso fuera inevitable llevando esto a la segregación de fases energéticamente más estable.

Los iones más grandes en una solución son a menudo obligados a colocarse en las capas superficiales, sufriendo éstos fuertes distorsiones en la simetría, sobre todo en las aristas cristalinas. Si el ion superficial es un metal de transición, éste sufre una reducción en la simetría (por disminución del número de coordinación) el cual es acompañado por el decremento de la energía de estabilización de campo cristalino ⁽⁴⁵⁾. Como resultado de esto, el átomo metálico superficial, intenta una pequeña inmersión hacia la masa del material en busca de un relajamiento energético. Consecuentemente, de éstos iones superficiales en particular, se espera que traten de elevar su número de coordinación a la primera oportunidad, dando lugar a la existencia de sitios activos durante los diversos fenómenos de adsorción-desorción y la actividad de moléculas en reacciones químicas catalizadas por estos.

Dentro de las propiedades que sufren los nuevos sólidos es el cambio de su acidez-basicidad. La titania y la circonia han atraído la atención de un gran número de investigadores como soportes interesantes para sistemas catalíticos de Pt y Pd debido a la fuerte interacción entre el soporte y los metales ⁽⁴⁶⁾. La titania por sí misma es reconocida por sus propiedades ácidas aunque puede presentar características básicas cuando se somete a reducción en atmósferas de hidrógeno ⁽⁴⁷⁾. Las propiedades de la titania y circonia por separado,

presentan las siguientes características: La titania (TiO_2), preparada por la hidrólisis amoniacal de tetracloruro de titania presenta una fuerza ácida máxima con $\text{Ho}=-3$ y áreas máximas de $44 \text{ m}^2/\text{g}$ después de ser calcinada a 500°C . Por otra parte la hidrólisis del oxiclорuro de circonia en medio amoniacal da como producto el hidróxido de circonia que al ser calcinado a 500°C en aire ofrece un Ho máximo de $+1.3$ y áreas superficiales que decrecen con los tratamientos térmicos ($64.5 \text{ m}^2/\text{g}$ para muestras calcinadas a 500°C). Además la circonia por su parte, presenta características anfóteras, comportándose ya sea como un ácido o una base débil ofreciendo aplicaciones en catalizadores bifuncionales.

Las interacciones ácido-base son las más importantes en nuestro entendimiento de la química. Los conceptos de acidez-basicidad y la amplia gama de aplicaciones en las interacciones nucleófilo-electrófilo representan el punto medular de lo que es considerada la química heterolítica (de los iones).

Los conceptos de acidez fueron desarrollados en principio para la química en solución y son generalmente primero relacionados con la química de los sistemas acuosos. Los ácidos minerales fuertes tales como los ácidos H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , etc. han sido desde siempre considerados los ácidos por excelencia aunque sólo cubren un rango limitado de acidez. Se ha asumido que los estudios en fase gaseosa sobre el protón libre y sus reacciones tienen poco que ofrecer a nuestro entendimiento sobre la química de las fases condensadas.

Las soluciones sólidas dan lugar a sitios ácidos cuyo número y fuerza puede ser mayor que en aquellos materiales formados por sus óxidos individuales.

Varios modelos intentan explicar los mecanismos de la generación de sitios ácidos en las soluciones sólidas de óxidos. Los iones colocados en los bordes de los agregados en los sólidos extendidos reducen su número de coordinación, dando como resultado del relajamiento, que el ion superficial tienda a incorporarse en la red del sólido, ocasionando distorsiones y defectos en los bordes.

Por ejemplo, cuando en una solución sólida de dos óxidos donde uno de los cationes es un metal de transición (Ti, Zr, etc.) y el otro no lo es (Si, Al, etc.), el incremento de la acidez puede ser visualizada a través de los rearrreglos de la estructura superficial que provoca los cambios en la estructura cristalina del metal de transición.

En este modelo, el principio de electroneutralidad requiere que el mismo número de cationes se encuentre cubiertos y no cubiertos por aniones O^{2-} , estando los primeros distribuidos al azar. Debido al campo cristalino, los iones metálicos se rearrreglan de tal manera que quedan más apantallados por los iones oxígeno, decreciendo al mismo tiempo el apantallamiento de los iones no metálicos. Si la relación carga/radio de los cationes de transición son grande los iones adquieren la habilidad de coordinarse con moléculas donadoras de electrones, es decir se incrementa su acidez tipo Lewis.

Estudios de sistemas de $Al_2O_3-TiO_2$, presentaron acidez Lewis moderada, con un posible uso en la reacción de HDS ⁽⁴⁸⁻⁴⁹⁾.

Tanabe et al ⁽⁵⁰⁾ propone una hipótesis explicando el mecanismo de la formación de los tipos de sitios ácidos Brønsted o Lewis. La hipótesis aplica en los casos donde pequeñas cantidades del óxido de metal (huésped) son introducidas a la matriz de otro óxido metálico (anfitrión). La porción del huésped es considerada entre 1-10% átomo. Acordándonos de esta hipótesis, los sitios ácidos son formados por el exceso de carga positiva o negativa en el modelo estructural del óxido binario cuando se siguen los dos postulados:

- A) El número de coordinación de los elementos positivos generadores de los óxidos (huésped-anfitrión) se mantiene en el óxido mixto.
- B) EL número de coordinación del elemento negativo del óxido (oxígeno) que se encuentra en mayor cantidad, es retenido para todos los oxígenos en el óxido binario. Como se muestra en la Figura 1.4.

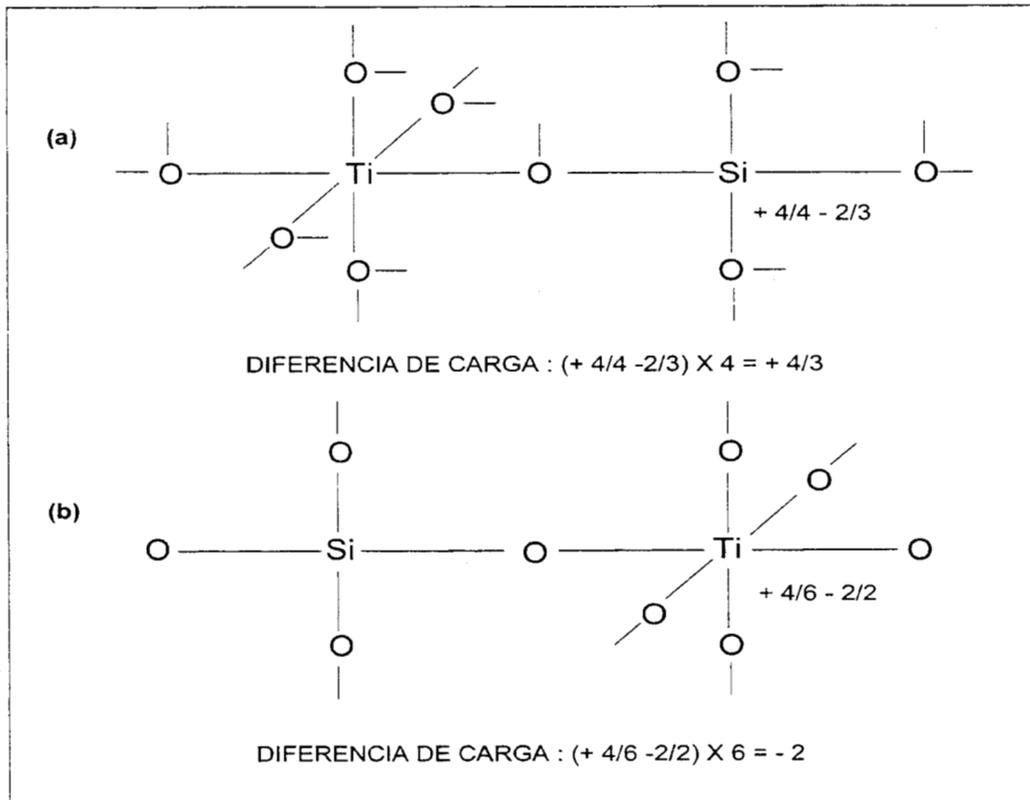


Figura 1.4 Modelo estructural de TiO_2-SiO_2 mostrados de acuerdo a los postulados (A) y (B) donde en (a) el óxido en mayor proporción es TiO_2 ; (b) el SiO_2 es mayor.

ANTECEDENTES

2.1 PROCESO SOL-GEL

Los orígenes del método sol-gel se remontan hasta mediados del siglo pasado, cuando Ebelman y Graham encontraron que la hidrólisis del tetraetil ortosilicato (TEOS), bajo condiciones ácidas producía SiO_2 en forma de material "tipo-vidrio" ⁽⁵¹⁾. Más tarde entre 1950 y 1960, Roy et al obtuvieron geles de una alta homogeneidad química para sintetizar un gran número de óxidos cerámicos de composiciones novedosas, involucrando Al, Si, Ti, Zr, etc., que no podían ser obtenidas por los métodos tradicionales ^(52,53). Una de las atribuciones importantes para usar este procedimiento es el control que se tiene de las propiedades texturales y morfológicas de los sólidos; como lo es potencialmente su alta pureza homogénea y control del tamaño de partículas, todo ello en un proceso a baja temperatura ⁽⁵⁴⁾. El objetivo del método sol-gel en la preparación de materiales catalíticos, es controlar las superficies e interfaces de los materiales desde las etapas iniciales de la síntesis. Otra ventaja que ofrece el método, es la obtención de sistemas multicomponentes homogéneos mediante mezcla de las soluciones de los precursores moleculares correspondientes.

Los *soles* son sistemas dispersos de dos fases donde el medio dispersante es líquido y la fase dispersa son partículas coloidales. Un *coloide* es una suspensión donde el tamaño de partícula de la fase dispersa está entre 1 a 1000 nm y se mantiene mediante fuerzas electrostáticas y de Van der Waals. Este sol puede ser desestabilizado por medio de diferentes procesos (evaporación, reacciones de condensación etc.) incrementando la concentración y agregación del coloide para formar un *gel* el cual es un sistema reticular polimérico formado por la policondensación química del *sol* que rodea y soporta una fase líquida continua, en las cuales la longitud promedio es más que 1

micrón. EL *punto de gelación* es el tiempo (ó grado de reacción) en el cual se forma el último enlace que completa esta molécula gigante, que se refiere a la solidificación de la solución coloidal que cambia del estado líquido (sol) a un estado semisólido (gel), dando lugar este procedimiento al método "sol-gel" ^(55,56).

El gel se define como *secado* cuando el agua físicamente adsorbida se ha eliminado completamente. Esto ocurre normalmente entre 100°C y 180°C, resultando un gel estabilizado. Un gel secado, aún contiene una alta concentración de hidroxilos quimisorbidos en la superficie de los poros.

La fase de calcinación en los catalizadores sol-gel, juega un papel muy importante con respecto a sus propiedades catalíticas finales, por lo que se debe definir la temperatura a la cual se deberá calcinar y sobre todo, la metodología de tratamiento térmico, ya que por ejemplo, el tratamiento térmico a alta temperatura reduce substancialmente el número de poros, esto es llamado *densificación*.

El método *sol-gel* consiste en la formación de redes inorgánicas originadas por dos etapas: *hidrólisis* (formación del sol) de un alcóxido metálico mediante la adición de agua o una solución de agua/alcohol obteniéndose especies MOH sumamente reactivas y la *condensación* de estas especies mediante los mecanismos en competencia de alcoxolación, oxolación y olación (formación del gel), seguido por el añejamiento y secado de los geles a temperatura ambiente, y finalmente su tratamiento térmico ⁽⁵⁷⁾.

2.1.1 Características de los Precursores Empleados en el Proceso Sol-Gel

Los alcóxidos son compuestos que poseen un grupo alquilo unido a un oxígeno, el cual a su vez está enlazado con un elemento metálico. Dependiendo del tipo de enlace y el radical orgánico las propiedades físicas y químicas de estos compuestos cambian ⁽⁵⁸⁻⁶²⁾. El efecto electrónico del grupo

alquilo unido al átomo de oxígeno puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M-O ^(58,63).

➤ PROPIEDADES FÍSICAS

Las propiedades físicas de mayor interés en el proceso sol-gel son: grado de oligomerización o polimerización, volatilidad y viscosidad ⁽⁵⁸⁾.

GRADO DE OLIGOMERIZACIÓN O POLIMERIZACIÓN: El grado de oligomerización en los alcóxidos metálicos se debe a la tendencia de maximizar un número de coordinación, puede llevarse el par electrónico del oxígeno proveniente de los ligandos alcoxi. El grado de asociación de la naturaleza del átomo metálico central y la naturaleza del grupo alquilo. En algunos casos se ha demostrado que el grado de oligomerización de los alcóxidos en solución depende de la naturaleza del solvente y la concentración del soluto.

En general, se puede decir que la complejidad molecular aumenta con el tamaño del átomo central ⁽⁵⁸⁾.

VOLATILIDAD: Está relacionado al tamaño y forma del grupo alquilo y la naturaleza del átomo central, el cual afecta la polaridad del enlace M-O-C, también se ve afectado el grado de oligomerización y las fuerzas intermoleculares.

Desde el punto de vista de fuerzas intermoleculares, el tamaño y forma del grupo alcoxi afecta la volatilidad la cual es menor cuando se incrementa el grupo alquilo, si se tiene un grado de polimerización alto la volatilidad será menor ^(58,43).

VISCOSIDAD: Es también efectuada por la larga cadena y derivación del grupo alquilo. Por el grado de asociación de los productos se tendrá mayor viscosidad.

En el proceso sol-gel los alcóxidos son disueltos en solventes como alcoholes y la viscosidad de la solución será función de la concentración, de la solubilidad del alcóxido en el solvente y de la posible interacción de las moléculas disueltas ⁽⁵⁸⁾.

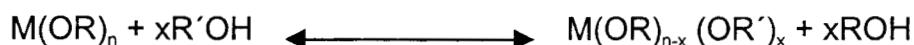
➤ PROPIEDADES QUÍMICAS

Las propiedades químicas de mayor interés son: la reacción con los alcoholes, la asociación molecular y la reacción de hidrólisis ⁽⁴³⁾.

REACCIÓN CON ALCOHOLES: Cuando los alcóxidos son disueltos en alcohol como se hace en la preparación sol-gel, se considera que el solvente es un medio inerte que no interviene en el proceso químico.

Dos casos diferentes pueden distinguirse ⁽⁴³⁾: (A) alcóxidos disueltos en su alcohol correspondiente. (B) alcóxidos disueltos en alcohol con diferentes grupos orgánicos ⁽⁶³⁾.

En ambos casos el alcohol puede interactuar con el alcóxido cambiando sus propiedades originales. Cuando el alcohol tiene el mismo radical alquilo éste se obtiene como subproducto de las reacciones de hidrólisis y polimerización y forma parte del equilibrio. Es más complejo en el caso donde el alcóxido es disuelto en el alcohol con grupo alquilo diferente, ya que puede ocurrir un intercambio del grupo alquilo, a esto se le llama "reacción de alcóhólisis". El proceso puede representarse por las ecuaciones generales:



En el proceso sol-gel la reacción de alcóhólisis es aprovechada para lograr una mayor homogeneidad en la solución inicial, así como para variar las velocidades de hidrólisis y la reactividad de los precursores ⁽⁵⁸⁾.

ASOCIACIÓN MOLECULAR: Es considerada por Dislich ⁽⁶⁴⁾ y por Mukherjee ⁽⁶⁵⁾ como la primera etapa de la síntesis de óxidos multicomponentes y cerámicos por la ruta sol-gel.

Dislich ⁽⁶⁴⁾ propone especies polinucleares de alcóxidos que pueden formarse en solución. En realidad la reacción entre alcóxidos de elementos con

diferentes electronegatividades es posible cuando estos son capaces de ampliar el número de coordinación proporcionando complejos coordinados, es considerado como la base de la química de alcóxidos dobles.



Como ejemplo tenemos los resultados de Dislich 1971⁽⁶⁶⁾, en la preparación de espínelas de aluminio y magnesia $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$ por la hidrólisis de los alcóxidos de aluminio y magnesia.

HIDRÓLISIS: Es el medio por el cual un alcóxido es transformado en óxido teniendo como intermediarios grupos hidroxilos.

La facilidad del alcóxido metálico de reaccionar con el agua, es una propiedad química sobresaliente de interés directa en el proceso sol-gel.

Las reacciones pueden esquematizarse como sigue:



Una vez que la reacción de Hidrólisis se ha efectuado, la condensación se lleva a cabo:



Las reacciones (I)-(III), ocurren simultáneamente, es imposible describir el proceso de hidrólisis y condensación por separado ⁽⁵⁸⁾.

El control de la concentración de agua es muy importante. Cuando la reacción ocurre con cantidades estequiométricas de agua se obtienen productos poliméricos del tipo:



Estos compuestos, fueron estudiados por Bradley et al ⁽⁶⁷⁾, y constituyen las especies intermedias entre los alcóxidos monoméricos u oligoméricos y los óxidos macromoleculares.

La hidrólisis es más rápida y completa cuando se emplean catalizadores como lo son los ácidos minerales y el hidróxido de amonio los cuales son usados en el proceso sol-gel, aunque también se usan otros catalizadores como ácido acético, KOH, KF, HF.

La velocidad y la cantidad de reacción de hidrólisis se ven principalmente influenciada por la fuerza y concentración del catalizador ácido o base. La temperatura y la concentración del solvente son secundarias en importancia. La reacción es de primer orden en medio ácido. En medio básico, bases débiles como piridina e hidróxido de amonio dan velocidades de reacción susceptibles de ser medidas sólo si están presentes en grandes concentraciones ⁽⁶⁸⁾.

2.2 FUNDAMENTOS EN EL CONTROL DE NO

Los óxidos de nitrógeno son compuestos altamente contaminantes de la atmósfera terrestre. Estos óxidos de nitrógeno constituidos principalmente por NO, NO₂ y N₂O, se denominan genéricamente NO_x, debido a la gran facilidad de transformación mutua en presencia del oxígeno del aire.

Su elevada toxicidad se ve incrementada considerablemente cuando en el medio ambiente existen además trazas de hidrocarburos, éstos sometidos a las radiaciones solares provocan la formación del denominado "smog fotoquímico",

fenómeno que ha dado lugar a situaciones alarmantes en algunos centros urbanos densamente poblados. Actualmente a los NO_x se les considera como los promotores de la formación de ozono, contaminante que representa uno de los principales problemas de contaminación ambiental en las grandes concentraciones urbanas, como es el caso de la Zona Metropolitana del Valle de México⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾.

Su formación se origina en la mayoría de los procesos de combustión, tanto en fuentes fijas como móviles, actualmente se atribuye a las fuentes móviles la mayor proporción de emisiones de NO_x, (>60%), concretamente en las emisiones vehiculares.

El control de emisiones de óxido de nitrógeno es en la actualidad uno de los requerimientos primordiales para la protección del medio ambiente, su control debe plantearse mediante objetivos y estrategias bien definidas. Es importante identificar los parámetros claves que indiquen su formación, como lo son sistemas de combustión, tipos de combustible (medidas primarias). En segundo término, establecer métodos de descomposición de los NO_x, identificando los dispositivos a usarse para cada caso en particular (medidas secundarias) Figura 2.1.

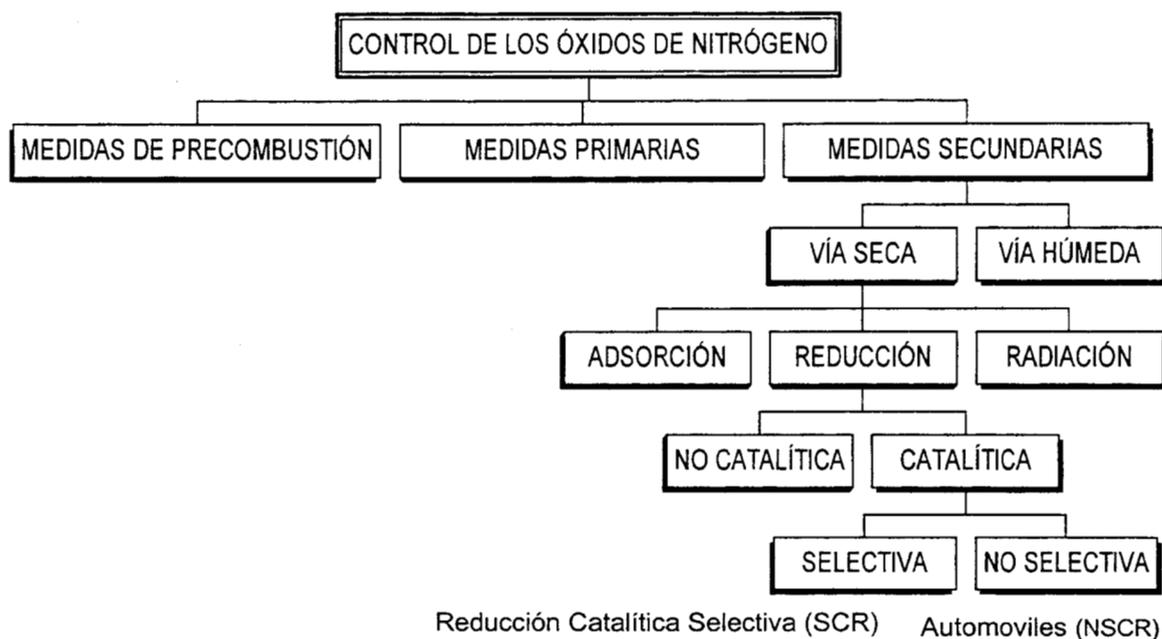
Como se mencionó anteriormente, las emisiones contaminantes provienen de los automotores, y ésto nos lleva al binomio Auto/Combustible^(72,73). Las emisiones de escape se controlan mediante el uso de tecnología automotriz de punta, donde se incluyen los convertidores catalíticos en conjunto y demás con otros dispositivos de control, como lo es el sensor de oxígeno y la computadora a bordo. Por el lado de los combustibles, los esfuerzos se han dirigido a la disminución de especies que contribuyen en la mayor proporción a la formación de contaminantes, como son las olefinas, aromáticos, etc. ó bien a eliminar los venenos tales como el azufre, que de una manera directa desactiva o daña los dispositivos de control de emisiones contaminantes. Hoy en día con el objeto de tener menos contaminantes, las principales Compañías

Automotrices y Petroleras tratan de establecer programas conjuntos en la reducción de los principales contaminantes atmosféricos (CO, HC, VOC, NOx y Ozono).

La estrategia para el control de contaminantes atmosféricos dependerá de las condiciones tecnológicas, económicas y sociales de cada país. En nuestro país se mejora la calidad del aire vía reformulación de combustibles representando un gran costo, esto implica modificar sus plantas de refinación actuales y adquirir nuevas plantas (Isomerizadoras, Alquiladoras, Reformación, Desintegración catalítica en el lecho fluidizado (FCC), etc.). No debemos olvidar que el costo es cada día más alto para el procesamiento del crudo, debida que se trabaja con crudos denominados "fondo de barril", esto da como resultado un alto costo/beneficio en la reducción de los contaminantes ⁽⁷⁴⁾.

Una manera de clasificar la formación de los NOx es, tomando en cuenta los factores de su formación como: tipo de combustible, sistemas de combustión y tipo de fuente NOx ⁽⁷⁵⁻⁷⁶⁾.

Figura. 2.1 Estrategias para el control de los Óxidos de Nitrógeno



2.2.1 Principales procedimientos para la reducción de los óxidos de nitrógeno.

Los numerosos métodos utilizados para la limitación de emisiones de óxidos de nitrógeno pueden clasificarse en tres grandes apartados, dependiendo de que la actuación se lleve a cabo, antes, durante o después de la combustión. (Figura 2.1):

- **MÉTODOS DE PRECOMBUSTIÓN**

Se incluyen en este grupo el cambio de combustible por otro de menor contenido de nitrógeno, los procedimientos de desnitrificación previa del combustible y la utilización de emulsiones de agua y combustible.

- **MODIFICACIÓN EN EL PROCESO DE COMBUSTIÓN (MEDIDAS PRIMARIAS)**

El control de óxidos de nitrógeno en fuentes de combustión, está basado en prevenir la formación de óxidos nítrico (NO) evitando las temperaturas altas donde su formación a partir del nitrógeno y oxígeno atmosférico es rápido. Esto se logra por medio de la introducción de oxígeno o combustión en la llama en forma escalonada, de modo que la llama puede perder energía por radiación hacia las paredes del horno o caldera y la temperatura no alcanza los niveles críticos para la formación de NO (1600-2000°C). Recirculación de parte de los gases de combustión, utilización de quemadores especiales, disminución de la temperatura de precalentamiento del aire, inyección de agua, etc.

Con estas medidas denominadas primarias se intenta conseguir uno o varios de los objetivos siguientes:

- Disminuir la temperatura de combustión

-Reducir la concentración disponible de oxígeno en las zonas críticas de combustión.

-Reducir el tiempo de residencia durante el cual se produce la formación de óxidos de nitrógeno.

- **TRATAMIENTO DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN (MEDIDAS SECUNDARIAS)**

El método denominado secundario, se puede diferenciar por los procesos por vía húmeda y los procesos por vía seca, los primeros presentan ventajas de la eliminación simultánea de SO₂, no han sido prácticamente utilizados a escala industrial.

Los procesos por vía seca de mayor interés, que se muestran en la Figura 2.1, en la reducción catalítica se dividen en el término selectivo cuando el reductor utilizado en el proceso (generalmente amoníaco) reacciona preferentemente con los óxidos de nitrógeno, en lugar de hacerlo con el oxígeno presente en los gases a tratar.

2.3 REDUCCIÓN VÍA CATALÍTICA

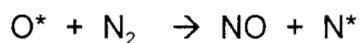
Para la metodología en el control de los óxidos de Nitrógeno es muy importante la identificación de los parámetros claves en su formación. Para poder lograrlo es mediante el análisis de los mecanismos de reacción que se llevan a cabo en los procesos de combustión. Una manera de clasificar la formación es tomar en cuenta los factores de formación como; tipo de combustible, el tipo de fuente. La formación de estos óxidos tiene lugar a través de tres mecanismos⁽⁷⁷⁻⁷⁸⁾.

a) *NOx térmico*.- A partir del aire, la relación e intensidad del mezclado de aire-combustible tiene una influencia sobre la temperatura de flama y ésta a su vez incide en la formación de NOx de origen térmico, por reacciones entre radicales

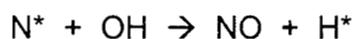
generados térmicamente en la zona de combustión a temperaturas superiores a 1200°C ⁽⁷⁹⁾.

Este tipo de NOx es posible de controlar directamente en el sistema de combustión, mediante modificaciones en el diseño del quemador, esto es, en el sentido de inhibir el contacto entre el aire y el combustible.

En exceso de O₂



En exceso de combustible:

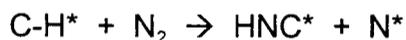


Este mecanismo de formación de óxidos de nitrógeno es la más importante en la combustión de gas o combustóleo de bajo contenido en nitrógeno. Su extensión depende significativamente de la temperatura y tiempo de reacción.

b) NOx de residencia (*prompt*)

El tiempo de residencia necesario para una combustión total depende generalmente del tipo de combustible y la aerodinámica del sistema de combustión. Por lo que respecta a la aerodinámica, se puede optimizar la residencia de las partículas del combustible en zonas propicias para evitar la formación de NOx .

A partir de radicales de combustibles ricos en hidrocarburos y de nitrógeno molecular, se producen compuestos cianurados que posteriormente se transforman en óxido nítrico ⁽⁸⁰⁾.



c) NOx estructural

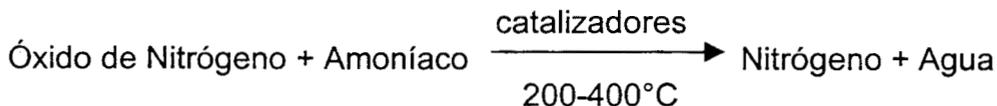
A partir del nitrógeno presente en el combustible mediante mecanismos poco conocidos a temperaturas superiores a 680°C. La tasa de transformación de dicho nitrógeno estructural a NOx depende del exceso de aire, de la temperatura de la llama, del tiempo de reacción y principalmente de la composición del combustible; por esta última causa, este mecanismo suele ser dominante cuando se opera con carbón ó combustóleo de alto contenido de nitrógeno.

En términos generales, las velocidades relativas a estos mecanismos seguirían el esquema siguiente:



2.3.1 REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA.

En la reducción catalítica selectiva (proceso SCR) que es indudablemente el proceso utilizado en la casi totalidad de las instalaciones que disponen de procesos de purificación de postcombustión. En esta tecnología, los óxidos de nitrógeno se reducen catalíticamente hasta 90% con amoníaco para dar nitrógeno y vapor de agua, en presencia de oxígeno y a temperatura comprendidas entre 250 y 400°C ⁽⁸¹⁾.



Posiblemente, la primera aplicación industrial de la tecnología SCR se produce a mediados de los años setenta para el tratamiento de los gases de cola de las plantas de ácido nítrico. La vigencia de esta aplicación se mantiene con total plenitud en la actualidad, si bien se han introducido sensibles mejoras

en las propiedades tanto mecánicas como físico-químicas de los catalizadores utilizados, donde en éstas sus composiciones es fundamental y la aplicación más importante de los procesos SCR es la eliminación de los óxidos de nitrógeno presentes en los efluentes gaseosos de instalaciones fijas de combustión.

Con el objeto de ampliar la aplicación de los sistemas SCR al tratamiento de gases con partículas en suspensión, a partir de 1978 se empieza a utilizar catalizadores en forma de placas o con estructuras de canales paralelos (panal de abeja) que dejan espacios vacíos suficientes para permitir la libre circulación de las partículas presentes en el gas a tratar.

Lo más reciente en el proceso SCR, los gases a tratar se mezclan con cantidades de amoníaco próximas a la relación molar $\text{NO}_x/\text{NH}_3 = 1$, pasándose a continuación, a través del lecho del catalizador a temperatura de 240-400°C. La unidad SCR, dispone de un precipitado electrostático y de partículas en suspensión y de un sistema de desulfuración.

La mayor parte de los catalizadores comerciales para los procesos SCR están compuestos por óxidos de vanadio, wolframio y molibdeno soportados o mezclados con óxido de titanio como componente principal ⁽⁸¹⁾.

2.3.2 REDUCCIÓN CATALÍTICA NO SELECTIVA

El procedimiento de reducción catalítica no selectiva (NSCR) es sobre el cual más estudios se han realizado sobre todo en el área de fuentes móviles, concretamente en el desarrollo de convertidores catalíticos del tipo de tres vías ⁽⁸²⁻⁸³⁾.

Los óxidos de nitrógeno como el oxígeno contenido en los gases (agentes oxidantes) se hacen reaccionar con el monóxido de carbono y le resto de hidrocarburos no quemados, (agentes reductores no selectivos) para formar nitrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua ⁽⁸¹⁾.

La reducción catalítica no selectiva se puede llevar a cabo vía CO, H₂ e incluso con algunos hidrocarburos de bajo peso molecular (saturados e insaturados). Los compuestos antes mencionados se consideran agentes reductores no selectivos, dado que se encuentran presentes en las corrientes de emisiones de escape (Figura 2.2). Un factor que se debe considerar en la reducción de óxidos de nitrógeno son las condiciones en las cuales operan los sistemas de combustión de alto rendimiento (motores turbo cargados). Como característica principal es que están en ambientes altamente oxidantes (rico en O₂), con la cual se ve disminuida la eficiencia de los sistemas catalíticos para el control de los NO_x ^(84, 85).

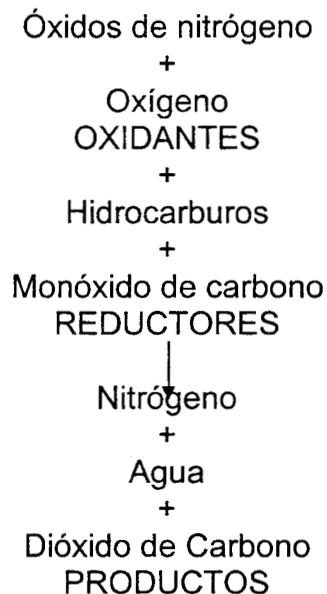
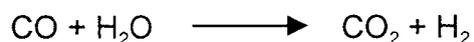


Figura 2.2 Composición típica de los gases de salida de un motor de gasolina.

Dentro de los factores que influyen en la eficiencia de los determinados agentes reductores es la combinación con determinado catalizador, es la presencia de oxígeno en exceso y el vapor de agua de combustión (Water-Gas

Shift Reaction [WGSR]), bajo que cada una de estas condiciones el comportamiento y eficiencia en la reducción de los NOx, es diferente ^(85, 86).



Los sistemas catalíticos utilizados en el proceso NSCR en fuentes móviles están constituidos de metales preciosos, tales como el platino, rodio ^(87, 88). Generalmente soportados en gamma-alúmina. El metal más activo y selectivo a N₂ para la reacción de NOx vía CO es el Rodio.

EL mecanismo de reacción en la reducción de NO-CO sobre Rh puede representarse como se muestra en la tabla 2.1 ⁽⁸³⁾.

Tabla 2.1 Mecanismo de reacción en la reducción de NO-CO

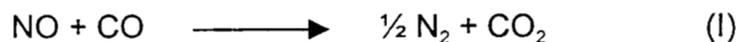
	$\text{CO} \rightarrow \text{CO}_a$	
	$\text{NO} \rightarrow \text{NO}_a$	
$\text{NO}_a \rightarrow \text{N}_a + \text{O}_a$		Irreversible
$\text{NO}_a + \text{N}_a \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_a$		Irreversible
$2\text{N}_a \rightarrow \text{N}_2$		Irreversible
$\text{CO}_a + \text{O}_a \rightarrow \text{CO}_2$		Irreversible
$\text{NO}_a + \text{N}_a \rightarrow \text{N}_2\text{O}$		Irreversible
$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_a + \text{N}_2$		Irreversible

En la reducción de NO vía CO sobre catalizadores de rodio, se han realizado análisis de IR y TPD. En estos estudios se ha encontrado que tres son las formas en las que se absorben tanto el NO como el CO, sobre la superficie del catalizador ⁽⁸⁹⁾.

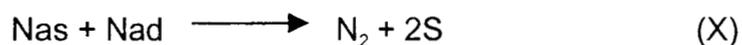
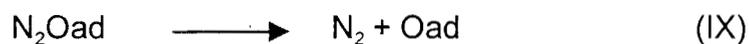
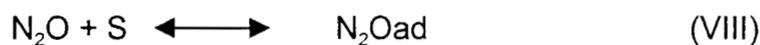
	NO	BANDA IR (cm^{-1})		CO	BANDA IR (cm^{-1})
Especies catiónicas	Rh-NO $^{\delta+}$	1910	Especies lineales	Rh-CO	2060
Especies Neutras	Rh-NO	1830	Especies puente	Rh ₂ CO	1930
Especies aniónicas	Rh-NO $^{\delta-}$	1690	Especies dicarbonilo	Rh(CO) ₂	2035

Cuando el NO y el CO se coadsorben, la especie dominante es el NO, ya que éste es más fuertemente absorbido que el CO. La reacción sobre rodio soportado muestra que el NO se descompone a temperatura elevada y produce N₂ y N₂O, sin embargo, el oxígeno liberado en esta descomposición queda fuertemente absorbido.

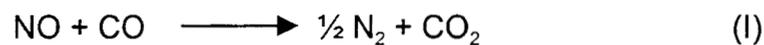
Cho et al ⁽⁹⁰⁾ reportaron que la reacción catalítica del NO + CO involucra las siguientes reacciones:



La reacción III desempeña un papel muy importante en los catalizadores de Rh soportados, ya que la velocidad de reacción del intermediario N₂O + CO, puede ser tan rápida como la reacción NO + CO, aún y cuando la reacción de N₂O + CO, es lenta. Una manera de entender el papel que desempeña este intermediario, es mostrando la secuencia de los pasos de adsorción que ocurren en superficie ⁽⁹¹⁾.



Por otra parte, un aspecto importante de mencionar en el análisis de la reducción de NO vía CO, es cuando ésta se lleva a cabo bajo condiciones oxidantes, ya que en este caso el CO sufre una partición en la relación, tal y como lo propusieron Tauster et al ⁽⁹²⁾ de la forma siguiente:



La reacción $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}$ ha sido estudiada ampliamente y ha sido incluida para explicar fenómenos interesantes que ocurren en sistemas en ambiente oxidante, tales como: oscilaciones durante la oxidación del CO ^(93,94). Finalmente, la temperatura de operación tiene de igual manera un efecto sobre la estabilidad y eficiencia de los catalizadores utilizados en la reducción de NO vía CO y sobre el tema se han realizado varios estudios ⁽⁹⁴⁾.

Debemos recordar que los catalizadores utilizados en los convertidores catalíticos, cuando son sometidos a tratamientos a alta temperatura ($\cong 800^{\circ}\text{C}$), y en ambiente oxidante (en presencia de aire), presentan desactivación por efecto de sinterización, con la consecuente pérdida de su actividad. Este efecto se presenta en los catalizadores Pt/ Al_2O_3 y Rh/ Al_2O_3 ⁽⁹⁵⁾.

El platino y el paladio son los más activos en la reducción de NO vía H_2 , pero son menos selectivos a N_2 , en comparación al rodio, además cuando se utiliza el H_2 como agente reductor, el NH_3 y el N_2O son los que aparecen en mayor proporción como subproductos ⁽⁹⁶⁾.

En el proceso NSCR los convertidores catalíticos son los que disponen de la tecnología de punta en el control de NOx, donde los aspectos más relevantes de esta tecnología es el tipo de matriz que utilizan como cuerpo del soporte, llamados monolitos cerámicos del tipo panal de abeja (honey-comb, elaborados principalmente con cordierita), esta matriz una de sus características principales es la gran área superficial proporcionada por una gran cantidad de celdas (de diferentes geometría) por unidad de superficie (400 celdas/pulg²). Un aspecto muy relevante es la metodología de recubrimiento de los monolitos (wash-coat) con óxidos metálicos, los cuales son el soporte para los metales activos ejemplo alúmina(Al_2O_3), Titania (TiO_2), sílice (SiO_2), o binarios como lo es alúmina-cerio ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$), este último sistema es el que usa en el convertidor de tres vías. La fase activa (Pt, Rh, Pd, Ru) es posible que sea mono, bi o tri metálica a diferentes relaciones y concentraciones, bajo este concepto se maneja el término PGM (Platinum Group Metals) ^(97, 98).

Dentro de los retos actuales en la reducción catalítica no selectiva de NOx, es el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos llamados la nueva generación de catalizadores ambientales, que no dependan tanto del rodio como promotor principal de la reducción de NOx y que presenten mayor capacidad de manejo del oxígeno y una mayor resistencia a venenos presentes en los combustibles ⁽⁹⁹⁾.

En la mayoría de los estudios realizados con catalizadores comerciales (Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂, Rh/Al₂O₃, Rh/SiO₂), la actividad mostrada en la reducción de NOx vía H₂, es mayor que en la vía CO ⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾. En el análisis del efecto del soporte en la reducción de NOx, los estudios son variados, pero principalmente se centran en la alúmina, titania y sílica y en las combinaciones de ambos como óxidos binarios (Al₂O₃-TiO₂, TiO₂-SiO₂).

Para el caso concreto de la reducción vía CO, la TiO₂ es considerada como una buena alternativa como soporte, por ejemplo, Nakamura et al ^(103,104), reportan que los catalizadores de platino soportados en titania o en el binario TiO₂-SiO₂, presentan una superior actividad en la reducción de NO vía CO, sin embargo el estudio más extenso y profundo del platino y el rodio sobre la titania como soporte, es el realizado por Haller y Resasco ⁽¹⁰⁵⁾. Cuando se utiliza la alúmina como soporte de platino o rodio, la mayor actividad en la reducción de NOx, es cuando está dopada con cerio, cuando la reducción se lleva a cabo en ambiente oxidante ^(106, 107). La mayor actividad en la reducción de NOx vía CO la presenta cuando se utiliza el rodio como se menciona anteriormente o bien en el bimetalico Pt-Rh ⁽¹⁰⁸⁾. La alúmina es el soporte que más se utiliza actualmente en los catalizadores de los convertidores catalíticos del tipo tres-vías.

En este estudio se sintetizaron dos óxidos binarios donde a la matriz de alumina se le incorpora la titania y la circonia respectivamente, a estos óxidos se impregnaron con Pt, Rh y Cu, evaluándose en la reacción de NO vía NO (reacción no selectiva). Uno de los propósitos es tener alternativas para poder usar el mejor de estos en un convertidor catalítico.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

3.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

En este capítulo se describe del procedimiento de preparación de los catalizadores $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a concentraciones de 10% y 20% de TiO_2 y 5%, 10% y 20% de ZrO_2 preparados en diferentes medios de reacción, dependiendo del catalizador utilizado para la hidrólisis de los alcóxidos (HCl ó NH_4OH). Las síntesis se realizaron en un reactor de vidrio con un sistema de reflujo y agitación, el cual permite controlar las variables de temperatura, velocidad de agitación, velocidad de adición de los reactivos.

Se prepararon siguientes sistemas catalíticos:

3.1.1 Síntesis de Catalizadores $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a pH 9. La preparación de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en diferentes concentraciones (10 y 20% peso de TiO_2), se realizó de la siguiente manera: Se pone en reflujo con agitación constante, 67.43 ml (90% de alumina) ó 59.97ml (80% de alumina) de tris-sec-butoxido de aluminio (Aldrich, 99.9%) y 100 ml Etanol (Baker 99.9%). Posteriormente se ajusta el medio de reacción a pH9 con NH_4OH (Baker, NH_3 35% en H_2O). Ya estabilizado el medio se agrega lentamente el isopropoxido de titania (Aldrich, 99.9%), 5.60 ml para el 10% de titania ó 11.2 ml para la que contiene 20% de titania. Posteriormente se gotea 15 ml de agua bidestilada, se deja en agitación y reflujo hasta la formación del gel. Se secan a 70°C por 12 hrs y se calcina a 500°C por 4 hrs. En la Figura 3.1 se describe en forma de diagrama su elaboración. Los materiales obtenidos se etiquetaron de la siguiente manera, AlTi-(10%)-pH9; AlTi-(20%)-pH9.

Catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a pH 3. La preparación de los materiales $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las concentraciones de 10 y 20% de TiO_2 , se realizaron de igual manera

que lo descrito anteriormente, la diferencia en estos geles es el catalizador de hidrólisis HCl, pH3 (Baker HCl, 36.5% en H₂O). Los geles obtenidos se secan a 70°C por 12 hrs y se calcinan a 500°C por 4 hrs, Figura 3.1. Etiquetándolos de la siguiente manera, AlTi-(10%)-pH3; AlTi-(20%)-pH3.

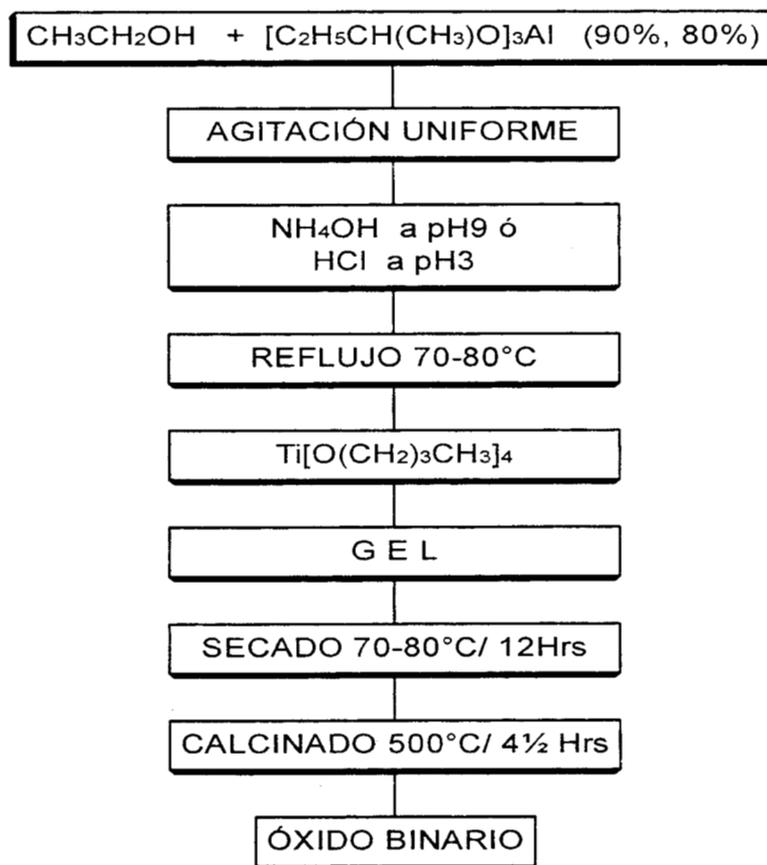


Figura 3.1 Diagrama de síntesis de óxidos binarios Al₂O₃-TiO₂ sol-gel a pH9 y 3 .

3.1.2 Síntesis de Catalizadores Al_2O_3 - ZrO_2 a pH 9. La preparación de los soportes AlZr-(5%)-pH9; AlZr-(10%)-pH9; AlZr-(20%)-pH9; se realiza en un sistema de reflujo. Se mezclan 49,95 ml de tri-sec-butóxido de aluminio (Aldrich, 99.9%) y 100 ml Etanol (Baker 99.9%). Se mantienen con agitación constante. Posteriormente se ajusta el medio de reacción a pH 9 (Baker, NH_3 33% en H_2O). Ya estabilizado el medio se agrega lentamente el n-butóxido de circonio, 1.55 ml (5%), 2.96 ml (10%), 5.93 ml (20%), se adiciona agua bidestilada gota a gota, se deja en agitación y reflujo hasta la formación del gel. Posteriormente los geles obtenidos se secan a 70°C por 12 hrs y se calcinan a 500°C por 4 hrs, Figura 3.2

Catalizadores Al_2O_3 - ZrO_2 a pH 3. Los soportes AlZr-(5%)-pH3; AlZr-(10%)-pH3; AlZr-(20%)-pH3; se sintetizaron en un sistema de reflujo, mezclando 49,95 ml de tri-sec-butoxido de aluminio (Aldrich, 99.9%) y 100 ml Etanol (Baker 99.9%). Se mantienen con agitación constante. Posteriormente se ajusta el medio de reacción a pH3 (HCl, Baker 36.5% en H_2O). Ya estabilizado el medio se agrega lentamente el n-butóxido de circonio, 1.55 ml (5%), 2.96 ml (10%), 5.93 ml (20%), se adiciona agua bidestilada gota a gota, se deja en agitación y reflujo hasta la formación del gel. Posteriormente los geles obtenidos se secan a 70°C por 12 hrs y se calcinan a 500°C por 4 hrs Figura 3.2.

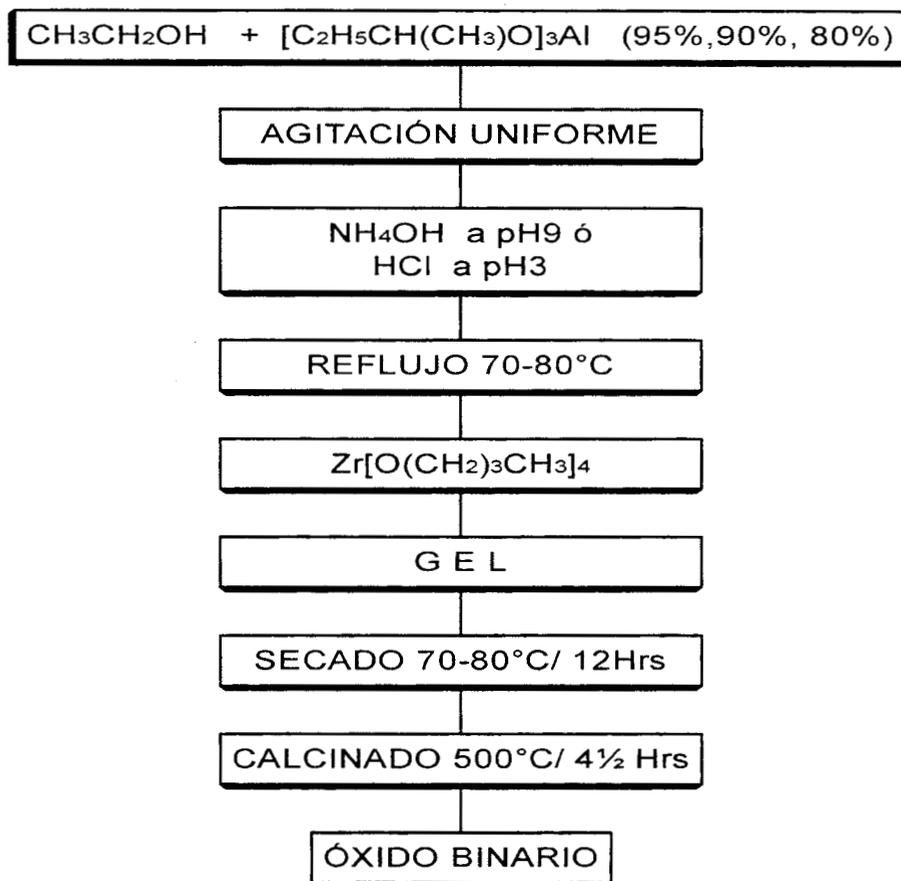


Figura 3.2 Diagrama de síntesis de óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sol-gel a pH 3 y 9

3.1.3 Síntesis de Catalizadores Pt, Rh, Cu / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10% peso a pH 3 y 9.

Para la síntesis de estos catalizadores se partió de los óxidos binarios, la síntesis de dichos óxidos se describió anteriormente. Se eligió el óxido de AlTi-10\% -pH 3 y 9. Se impregnó al 1% en peso con las siguientes sales metálicas para el Pt se impregnó con ácido hexacloroplatino hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), el Rh con la sal de tricloruro de rodio hidratado ($\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), y para el Cu con la

sal de cloruro de cobre bihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Las sales se diluyeron en agua bidestilada, ya soluble se ajustó el medio a pH3 con HCl ó pH9 con NH_4OH , teniendo el medio deseado se agregó en el óxido binario (AlTi -10%-pH 9 ó 3) lentamente y uniformemente, se mantuvo el gel suspendido con agitación y lentamente se llevó a sequedad (70°C). Posteriormente se secó en vacío por 12 hrs y se calcinó a 450°C , en la Figura 3.3 se representa el diagrama de síntesis.

3.1.4 Síntesis de Catalizadores Pt, Rh, Cu/ Al_2O_3 - ZrO_2 10% peso a pH 3 y 9.

Los catalizadores Pt/ Al_2O_3 - ZrO_2 10% a pH 9 ó 3, Rh/ Al_2O_3 - ZrO_2 10% a pH 9 ó 3 y Cu/ Al_2O_3 - ZrO_2 10% a pH 9 ó 3, se sintetizaron de la misma forma descrita para los catalizadores a base de Al_2O_3 - TiO_2 , con una concentración al 1% de los metales de impregnación (Pt, Rh, Cu), su diagrama de síntesis se ve en la Figura 3.3.

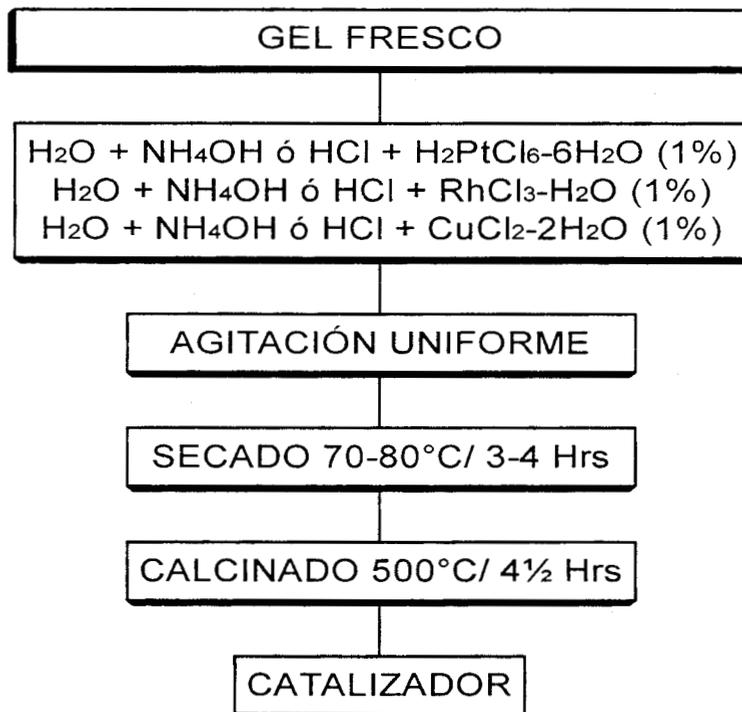


Figura 3.3 Diagrama de síntesis de óxidos binarios sol-gel Pt, Rh, Cu/ Al_2O_3 - ZrO_2 10% a pH 9 ó 3 y Pt, Rh, Cu/ Al_2O_3 - TiO_2 10% a pH 9 ó 3.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

EL estudio de las propiedades morfológicas es muy importante para determinar las propiedades catalíticas, uno de los análisis primordiales es la adsorción de gases para determinar área superficial, distribución y tamaño de poro.

3.2.1 Fisisorción de nitrógeno

La determinación del área específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro se realizó mediante la fisisorción de nitrógeno, en un aparato Micromeritics ASAP-2000. El área específica fue determinada por el método BET, mediante las isotermas de adsorción de nitrógeno a -196°C , los datos de adsorción del gas se miden en el equilibrio, el volumen adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa ($P/P_0 = 1$), donde P es la presión del adsorbato en equilibrio y P_0 es la presión saturada en el equilibrio. El volumen y distribución de tamaño de poro, se calculó a partir de las isotermas BET aplicando el método BJH (Barret, Joyner & Halenda).

En la determinación del área superficial, es posible utilizar los modelos de BET como de Duvinin-Radushkevich (DR) ^(109,110), el método BET se basa en un modelo de adsorbato de capa a capa y es aplicable a materiales no microporosos, mientras que el modelo DR, se basa en el "llenado de volumen" de los sitios de adsorción más energéticamente favorecidos en una superficie heterogénea, y su aplicación resulta más adecuada para materiales microporosos, no obstante, en algunos casos, para una mejor descripción del material analizado, pueden ser utilizados los modelos de BET y DR en forma conjunta. La experiencia que se tenía en catalizadores sol-gel en trabajos anteriores, con relación al tipo de porosidad de mesoporos, se utiliza la ecuación BET ⁽¹¹¹⁾ en la determinación del área superficial. La ecuación BET, utiliza el intervalo de $0.5 \leq P/P_0 \leq 0.33$ de una isoterma para derivar el volumen de una

monocapa de adsorbato, a partir de la cual obtiene un área superficial equivalente.

BET

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

Donde :

P/P_s = Presión relativa del gas

P = Presión atmosférica

P_s = Presión de saturación del adsorbato

V_a = Volumen de gas adsorbido (adsorbato)

V_m = Volumen necesario de gas para cubrir la superficie (adsorbente) con una monocapa completa.

C = Constante que depende de la temperatura

BJH⁽¹¹²⁾

Diámetro de poros = diámetro Kelvin + grosor de capas preadsorbidas

$$\text{Diámetro de poro} = 8.3 / \log (P/P_o) + t \text{ (para } N_2 \text{ a } 77 \text{ °K)}$$

EL primer paso en la interpretación de una isoterma de fisisorción consiste en identificar el tipo de isoterma y de ahí la naturaleza del proceso o procesos de adsorción en monocapa-multicapa, condensación capilar o llenado de microporos. La mayoría de las isotermas de fisisorción pueden clasificarse en seis tipos, Figura 3.4 ^(114,115).

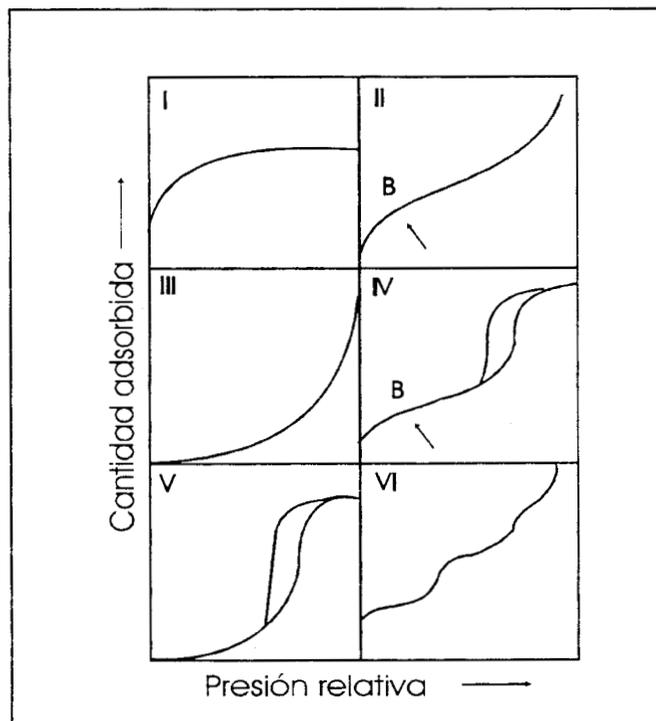


Figura 3.4 Tipo de isothermas de adsorción

La isoterma del Tipo I ó Tipo Langmuir .- Corresponde a sólidos no porosos o microporosos de diámetro inferior a 25 Å. La parte horizontal corresponde aproximadamente a la formación de una capa monomolecular (monocapa) de gas adsorbido.

Las isothermas Tipo II y IV .- Son su ciclo de histéresis, que se asocia con condensación capilar en mesoporos, el límite de la cantidad adsorbida en un intervalo de presión relativa alta. La parte inicial de la isoterma se atribuye a adsorción en monocapa-multicapa, ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma Tipo II obtenida, presentan un diámetro de poro superficial de 200 Å.

La isoterma del Tipo VI.- Esta isoterma se deriva del tipo III es poco frecuente, puede presentarse en sólidos de cualquier porosidad, con la particularidad de

que las moléculas de adsorbato interactúan con mayor fuerza entre sí que con la superficie adsorbente.

La isoterma del Tipo VI.- Donde la mejor o peor definición de los escalones depende del sistema y la temperatura, representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. La altura del escalón representa ahora la capacidad de la monocapa para cada capa absorbida y, en el caso más simple, permanece casi constante en dos o tres capas.

La histéresis que aparece en la zona de multicapa de las isotermas de fisorción se asocian generalmente con condensación capilar en estructuras mesoporosas. Tales ciclos de histéresis pueden presentar una amplia variedad de formas (Figura 3.5). Clasificándose como sigue:

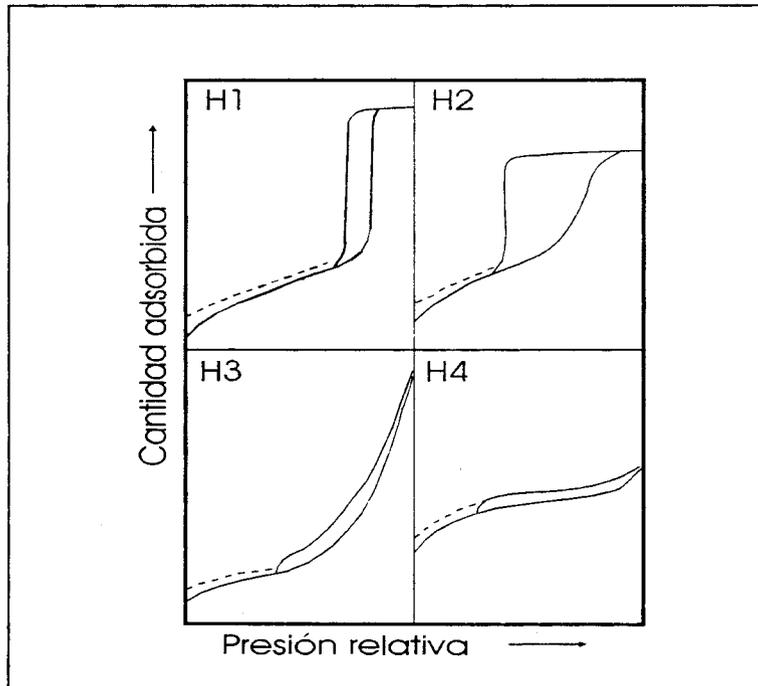


Figura. 3.5 Tipo de ciclos de histéresis

La de Tipo H1.- Las dos ramas son casi verticales y aproximadamente paralelas en un intervalo apreciable de cantidades adsorbidas. Se asocia habitualmente con materiales con porosidad homogénea.

La Tipo H2.- Un rasgo común a muchos ciclos de histéresis es que la zona pendiente de la rama de desorción, que conduce el punto interior de cierre del ciclo, se presenta a una presión relativa casi independiente de la naturaleza del adsorbente poroso, pero que depende principalmente de la naturaleza del adsorbible. En ella la distribución de tamaños y formas de poro no están bien definidas, es especial difícil de interpretar, dando lugar en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (conocidos frecuentemente como poros en cuello de botella).

La de Tipo H3.- Esta no presenta una adsorción límite a P/P_0 alta, se encuentra en agregados (un conjunto de partículas adheridas menos estrechamente) de partículas en formas de placas que dan lugar en forma de láminas o placas.

La de Tipo H4.- Se asocian frecuentemente con poros estrechos en formas de láminas o placas, pero en este caso, el carácter Tipo I de la isoterma indica existencia de microporos.

La textura de los materiales se define por la geometría detallada del espacio ocupado por huecos y poros. La porosidad es un concepto relacionado con la textura y se refiere al volumen de los poros en un material. Un Poro abierto, es una cavidad o canal en comunicación con la superficie de una partícula. Un Poro cerrado, es el término opuesto de poro abierto. Una Porosidad del polvo, es la relación entre el volumen de huecos más el volumen de los poros abiertos y el volumen total ocupado por el polvo. Porosidad de la partícula, es la relación entre el volumen de los poros abiertos y el volumen total de la partícula.

El volumen total de poro, se obtiene frecuentemente de la cantidad de vapor adsorbida a una presión relativa cercana a la unidad (P/P_0).

Los poros en los sólidos son de diferentes clases, estos pueden variar de tamaño y forma dentro del sólido. Una característica importante es su amplitud o ancho del poro, ha sido propuesto por Duvinin y oficialmente aceptado por la IUPAC, la clasificación de acuerdo a su tamaño como se observa en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Clasificación de poros de acuerdo a su tamaño

CLASIFICACIÓN	TAMAÑO (Å)
MICROPOROS	0-25
MESOPOROS	25-500
MACROPOROS	MAS DE 500

3.2.2 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Las muestras frescas y calcinadas (500°C) fueron analizadas en el mediano infrarrojo. Ambas muestras fueron diluidas con KBr (\cong 2% en peso) y pastilladas aplicando alrededor de 5 toneladas de presión. La pastilla se monta en un porta muestras en un equipo Nicolet 170-SX.

3.2.3 Termodesorción programada de amoniac (TPD_{NH3})

La desorción a temperatura programada (TPD) de moléculas básicas como amoniac (NH_3) de la superficie de zeolitas, óxidos, óxidos binarios, arcillas, etc., ha sido usada extensivamente para caracterizar sus propiedades

ácidas. La teoría y la técnica que involucra al TPD se describe recientemente por Falcon y Schwarz ⁽¹¹⁶⁾. El TPD de NH₃ se usa para determinar las distribuciones de fuerza ácida como ha sido discutido en detalle por Formi y su grupo ^(117,118). El experimento de TPD consiste de la adsorción de una molécula básica sobre el material de interés y mientras se hace pasar un flujo de gas inerte, se incrementa linealmente la temperatura y se mide la desorción de la base. Midiendo cuantitativamente la cantidad de base desorbida y marcando la temperatura de desorción, puede obtenerse información de ambos factores de acidez: intensivo y extensivo en un solo experimento. Sin embargo, debe hacerse notar que el TPD por sí solo no da información sobre el tipo de acidez Brönsted o Lewis.

La fisisorción de amoníaco puede ocurrir no sólo sobre la superficie del catalizador sino también sobre varios componentes del sistema experimental y puede minimizarse o eliminarse conduciendo la adsorción de 100 a 150°C ⁽¹¹⁹⁾.

De acuerdo con la temperatura de desorción fue posible determinar la fuerza de los sitios. La temperatura máxima de la banda de desorción esta relacionada a la fuerza de los sitios (acidez intrínseca) mientras que el área bajo la curva indica la cantidad de sitios presentes (acidez extrínseca).

La molécula prueba más usada en los experimentos de TPD es el amoníaco, debido a sus características (base fuerte, tamaño molecular pequeño) es capaz de reaccionar con todo tipo de sitios (fuertes ó débiles) y aún aquellos de alto impedimento estérico, por tener un diámetro cinético de 2.6Å.

Los análisis fueron efectuados en un equipo automático AMI-3 de Altamira Instruments con detector de conductividad térmica y utilizando una mezcla calibrada de NH₃/He al 20% (v/v) PRAXAIR y como gas de arrastre He (UHP PRAXAIR). El análisis fue efectuado haciendo primero un pretratamiento con Helio a 450°C por 1 hr, bajando la temperatura hasta 200°C, seguido de una

purga de 30 ml min⁻¹ de He durante 30 min a 200°C para eliminar el amoniaco fisisorbido y finalmente se activa el detector de conductividad térmica (TCD) y se incrementa la temperatura desde 200°C hasta 450°C con una rampa de temperatura lineal de 10°C/min para observar la desorción por efecto de la temperatura del amoniaco quimisorbido. Se integra el área bajo la curva y se correlaciona con el área promedio de los pulsos de calibración.

3.2.4 Adsorción de piridina por espectroscopia Infrarroja.

Los análisis para la determinación de sitios ácidos Brønsted y/o Lewis fueron hechos por adsorción-desorción de piridina en muestras calcinadas, cuyo peso es alrededor de 0.017 g.

Las muestras son montadas en un portamuestra de acero inoxidable y colocado en una celda de vidrio pyrex con ventanas de CaF₂ acopladas a una línea de vacío. Un preparamiento es necesario en las muestras para desorber el agua que hidrata la muestra.

Tomando en cuenta que en condiciones de presión de 1x 10⁻⁶ a 200°C el agua fisisorbida ha sido evacuada, mientras que el agua quimisorbida puede ser eliminada antes de los 400°C, en general, los tratamientos se llevan a cabo a 500°C.

Después del tratamiento, la adsorción de piridina es llevada a cabo a temperatura ambiente desde un saturador, por arrastre con N₂, a razón de 2 l/hrs durante 30 min. El exceso es extraído aplicando vacío por 30 minutos para a continuación efectuar la termodesorción hasta 500°C. La región del espectro entre 1700-1400 cm⁻¹ (vibraciones del anillo aromático de la piridina) es analizado, donde las bandas a 1615-1625 y 1450-1457 cm⁻¹ son características de sitios Lewis, las bandas a 1640 y 1540 cm⁻¹ es relevante la acidez Brønsted y

la banda a 1490 cm^{-1} es la contribución de la acidez Lewis y Brönsted ⁽¹²⁰⁾. La adsorción integrada de las bandas es graficada contra la temperatura.

3.2.5 Termodesorción programada de dióxido de carbono

EL dióxido de carbono, (CO_2), es una molécula equitativamente pequeña con propiedades ácidas, que frecuentemente se usa como molécula sonda en la de investigación de sitios básicos de superficie. La adsorción del CO_2 presenta diferentes tipos de coordinación en superficie de los óxidos, dando coordinaciones superficiales semejantes a bicarbonatos y carbonatos ⁽¹²¹⁾. El experimento consiste de la adsorción de la molécula prueba (CO_2) en el sólido de interés mientras se barre la superficie con un flujo de gas inerte aplicando una rampa de temperatura lineal y un detector que mide la cantidad del ácido desorbido durante el proceso. La medición cuantitativa de la cantidad de ácido desorbida y la temperatura a la cual ocurre la desorción da información sobre las propiedades básicas intrínsecas y extrínsecas del material.

Los análisis fueron efectuados en un equipo automático AMI-3 Altamira Instrument con detector de conductividad térmica y utilizando una mezcla calibrada de CO_2/He al 20% (v/v) PRAXAIR y como gas de arrastre He (UHP PRAXAIR). El análisis de TPD de CO_2 se efectuó sobre 100 mg de muestra, haciendo primero un pretratamiento a 500°C por 1 hr de flujo de 30 ml/min de He y disminuyendo la temperatura hasta 30°C ; a esta temperatura se adsorbe el CO_2 durante 30 min, seguido de una purga de He durante 30 min, se activa el TCD y se inicia una rampa de temperatura desde 30°C hasta 500°C a razón de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Finalmente se hacen pulsos de calibración y los cálculos correspondientes.

3.2.6 Adsorción de CO₂ por espectroscopia infrarroja.

Los análisis para la determinación de sitios Básicos y sus diferentes Ocoordinaciones de los grupos bicarbonato fueron hechos por adsorción-desorción de dióxido de carbono en muestras calcinadas. Las muestras son montadas en un portamuestra de acero inoxidable y colocado en una celda de vidrio pyrex con ventanas de CaF₂ acopladas a una línea de vacío. Un pretratamiento es necesario en las muestras para desorber el agua que hidrata la muestra. La adsorción de dióxido de carbono se llevaba a cabo a temperatura ambiente y a continuación se efectúa la termodesorción de temperatura ambiente hasta 100°C.

Las bandas que aparecen en el espectro de I.R. entre 1800 y 1200 cm⁻¹ están relacionadas con las estructuras de los carbonatos y carboxilatos, estas bandas con frecuencia aparecen en pares: una sobre 1600 y la otra a 1300 cm⁻¹. Se tiene un gran número de datos experimentales los cuales se han podido clasificar de acuerdo a su estructura y posición de las bandas Figura 3.4 ⁽⁴⁵⁾.

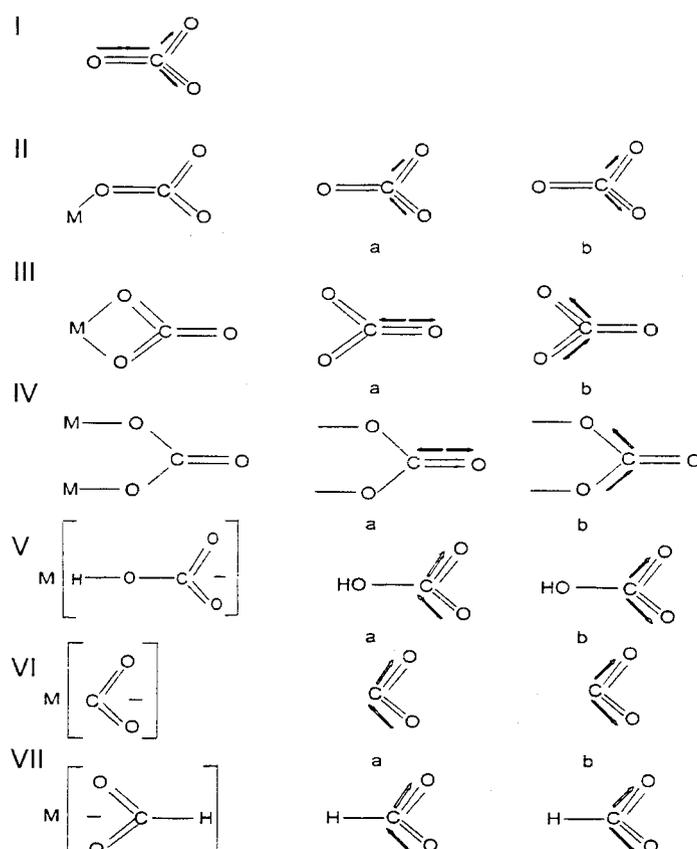
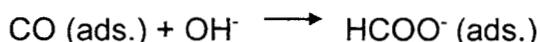


Figura 3.6 Estructura de los carbonatos y carboxilatos (45).

- I. El carbonato no coordinado ion CO_3^{-2} (estructura ionica Figura 3.6 I), es una vibración asimétrica de alargamiento a $1415\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$. Usualmente está firmemente adherido a la superficie y se descompone a altas temperaturas.
- II. EL carbonato "monodentado" (estructura Figura 3.6 II), presenta un doblete vibracional asimétrico de alargamiento (a) a $1420\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ y vibraciones asimétricas de alargamiento a (b) $1330\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$ y una banda adicional ν_{CO} a $980\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$. La estabilidad térmica es alta, cerca de la estabilidad del carbonato no coordinado.

- III. El carbonato "bidentado" (estructura Figura 3.6 III): presenta un doble de vibraciones asimétricas de alargamiento (a) 1600-1670 cm^{-1} y una vibración asimétrica de alargamiento a (b) 1280-1310 cm^{-1} , y una banda de vibración asimétrica de alargamiento ν_{COO^-} a 980-1050 cm^{-1} y una futura banda a 830 cm^{-1} . La estabilidad térmica de esta estructura es reportada como más baja en relación que las dos anteriores.
- IV. El carbonato punteado (estructura Figura 3.6 IV): presenta doblete ancho de vibraciones asimétricas de alargamiento a (a) 1780-1840 cm^{-1} una vibraciones asimétricas de alargamiento a (b) 1250-1280 cm^{-1} , y una banda asimétrica de alargamiento a ν_{COO^-} sobre 1000 cm^{-1} . Esta estructura no es tan común, como las tres primeras.
- V. El ion bicarbonato CO_3H^- (estructura Figura 3.6 V): Presenta un doblete vibracional asimétrico de alargamiento a (a) 1615-1630 cm^{-1} y una vibración de alargamiento asimétrica a (b) 1400-1500 cm^{-1} , y una banda de vibración O-H $\nu_{\text{OH}} \cong 3600 \text{ cm}^{-1}$ y $\delta_{\text{OH}} \cong 1225 \text{ cm}^{-1}$. Esta estructura supone la existencia de grupos OH y oxígeno en superficie; su estabilidad térmica es baja y la descomposición ocurre a una temperatura mayor que al ambiente.
- VI. El ion carboxilato COO^- (estructura Figura 3.6 VI): un doblete de vibracional asimétricos de alargamiento a(a) 1570-1630 cm^{-1} y una vibración asimétrica de alargamiento a (b) 1350-1390 cm^{-1} , no con las bandas a 1000 cm^{-1} . La estabilidad térmica es algo mas baja que aquellos carbonatos.
- VII. El ion formato HCOO^- (estructura Figura 3.6 VII), presenta un doblete vibracional asimétrico de alargamiento (a) 1580-1620 cm^{-1} y una vibración asimétrica de alargamiento a (b) 1340-1390 cm^{-1} , y una banda de vibración de la valencia C-H a 2740-2850 cm^{-1} . Esta estructura es formada por la reacción:



su estabilidad térmica es mas alta que el ion bicarbonatos.

La descomposición, de todas estas estructuras producen CO_2 . Consecuentemente ellos pueden ser vistos como estados intermedarios de oxidación del CO sobre la superficie del óxido. La adsorción de CO arriba de la temperatura ambiente sobre los óxidos de metales de transición usualmente se da únicamente sobre estructuras de tipo de la Figura 3.4 I-VI, y no lleva a la producción de formas de ligamento del tipo carbonilo quienes absorben en el espectro IR en el rango de $1800\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$.

Las estructura Figura 3.4 I-V son formadas en la interacción de CO con dos átomos de oxígeno o con los grupos OH superficiales; la estructura Figura 3.4 VI y VII son producidas por interacción con un átomo de oxígeno y grupo OH.

3.2.7 Análisis térmico

Los análisis DTA-TGA fueron obtenidos en un equipo Shimadzu DT-30. Las muestras frescas se colocan en un portamuestras de Pt llevándose a cabo un barrido de temperatura hasta 1000°C en flujo de N_2 seco (10 ml/s) a una velocidad de 20°C/min .

3.2.8 Microscopía electrónica

Análisis morfológico por microscopía electrónica de Barrido

La Microscopía electrónica de barrido (MEB) se utiliza para estudiar la morfología de los catalizadores, se efectuaron en un microscopio marca JEOL 35CF con una resolución de 50 \AA , trabaja hasta 25 Kv . Las muestras fueron

molidas, dispersadas y colocadas en una pequeña rejilla preparada con una película de oro. La amplificación puede ser de 20-20,000X.

Distribución de Tamaño de partícula metálica por microscopía electrónica de transmisión.

En esta técnica se determina el tamaño de partícula metálica por microscopía electrónica (MET), entre 10 a 160 Å, en catalizadores desde 0.2 a 5% en peso de metal. El equipo utilizado es un microscopio electrónico de transmisión JEOL 100CX STEM con una resolución de 2 a 5 Å capaz de trabajar a 100Kv y una ampliación de 10,000 a 1000,000X.

En la determinación del tamaño promedio de partícula metálica por MET, se utilizó la fórmula (Ec. 1) que se describe a continuación ⁽¹²²⁾:

$$D = \frac{\sum_i n_i D_i^3}{\sum_i n_i D_i^2} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde n_i es el número de cristales metálicos con un diámetro entre D_i y $D_i + \Delta D_i$, mientras que $D_i = D_i + (\Delta D_i/2)$. La metodología se basa en encontrar en forma visual un intervalo de tamaño de partícula metálica determinadas, presentes en una micrografía de MET, se sugiere contar no menos de 700 partículas para cada intervalo. La preparación de las muestras se lleva por la técnica de réplica que consisten en moler aproximadamente 250 mg de la muestra en etanol, se aplica sobre una mica en un porta objetos, se le deposita una película de grafito en una evaporadora al vacío, con la cara hacia arriba se suspende en ácido fluorhídrico 3% vol. de concentración, dependiendo del soporte serán los días que permanceran en el ácido hasta dilución del soporte en el caso de las alúminas el tratamiento va de 3 a 4 días, quedando después de esto el metal a estudiar.

3.2.9 Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al (RMN-MAS ^{27}Al)

Los iones de Alúmina generalmente ocupan sitios tetraédricos y octaédricos (Al^{IV} and Al^{VI})⁽¹²³⁻¹²⁶⁾. En algunos casos se ha reportado^(127, 128) iones de alumina pentacoordinada (Al^{V}). Chen y su grupo⁽¹²⁹⁾ ha estudiado y reportado en ^{27}Al NMR-MAS esta coordinación asociándola a la acidez tipo Lewis. Las coordinaciones en resonancia esta reportada entre 55 and 60 ppm para la alumina tetraédrica Al^{IV} , alrededor de 28 y 34 ppm para la alumina pentacoordinada Al^{V} , y entre 0 y 7 ppm para la coordinación octaédrica Al^{VI} ⁽¹³⁰⁾.

Las muestras se analizaron en un equipo Bruker ASX300. La frecuencia y ancho del espectro se corrieron a 300.13 MHz y 50 000 Hz respectivamente. Todos los espectros cumplieron un rango de temperatura con 10 μs a una longitud de pulso (90°). Se uso como referencia $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ para medir el desplazamiento químico.

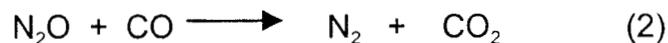
3.10 Difracción de Rayos X (DRX)

Para identificar las fases cristalinas se realizó el análisis de difracción de rayos X fueron llevados a cabo con un equipo SIEMENS 500, controlado por un sistema DIFRAC/AT, utilizando la radiación $K_{\alpha 1}$ del Cu y monocromador de grafito.

3.3 Actividad Catalítica

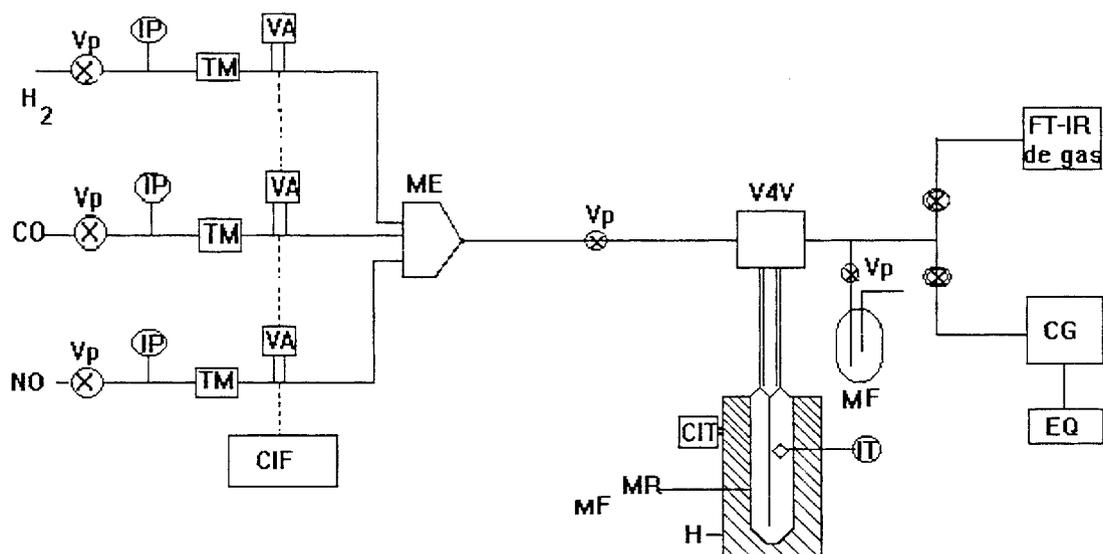
Para la evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores desarrollados por le método Sol-Gel, se eligió la reducción de NO vía CO, sin la presencia de oxígeno. Las evaluaciones se realizaron a diferente temperatura, tomando los datos de baja conversión para los cálculos de rapidez de reacción.

Como se mencionó anteriormente la reacción global de la reducción de NO vía CO reportada por Oh. H⁽¹¹³⁾ se efectúa en los siguientes pasos:



3.3.1 Desarrollo Experimental

La evaluación de la actividad catalítica se efectuó en un sistema de microrreactor como se muestra en la Figura 3.7, cuyas características principales constan de: medidores y controladores de flujo automáticos, reactor de cuarzo de cama fija y horno de calentamiento con control de temperatura. El seguimiento de análisis se llevó a cabo por cromatografía de gases (TCD), utilizando una columna empacada de Carbosphere malla 80/100 en un cromatógrafo HP 5890 serie II con estación química (EQ) y el análisis se llevó a cabo por espectroscopia de infrarrojo con un analizador de gases FTIR 8220 Nicolet.



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

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

Figura 3.7 Diagrama de planta experimental para la evaluación de los Catalizadores sol-gel en la reacción NO vía CO.

Las condiciones de operación para la evaluación de los catalizadores sol-gel de Pt, Rh, Cu sobre óxidos binarios (tabla 3.2).

La relación de los gases CO:NO fue de 3:1 en balance nitrógeno.

Tabla 3.2 Condiciones de Operación para la evaluación de Catalizadores

PARÁMETROS DE OPERACIÓN	CONDICIONES DE OPERACIÓN
Presión de operación	Atmosférica
Carga de Catalizador	50 mg
Flujo 1.5 % vol. CO 0.5 % vol. NO 98 % vol. N ₂	30 cm ³ /min (LHSV= 3600h ⁻¹)
Barrido de Temperatura de reacción	100-400°C

EL patrón de análisis para la identificación de las especies de los reactivos y productos se reporta en la tabla 3.3, por espectroscopia infrarroja (FTIR) como de la cromatografía de gases (CG), en la Figura 3.8 se reporta el espectro de IR y en la Figura 3.9 se reporta el cromatograma.

Tabla 3.3 Bandas y tiempos de retención en la reacción de NO vía CO.

COMPUESTO	TÉCNICA DE ANÁLISIS	TIEMPO Y BANDAS DE DETECCIÓN
N ₂	CG	2 min.
NO	FTIR	1900 cm ⁻¹
NO ₂	FTIR	2235 cm ⁻¹
N ₂ O	FTIR	1615 cm ⁻¹
CO	FTIR, CG	2180 cm ⁻¹ , 7 min.
CO ₂	FTIR, CG	2361 cm ⁻¹ , 3 min.

FTIR= Nicolet 8220

CG= Cromatógrafo de Gases

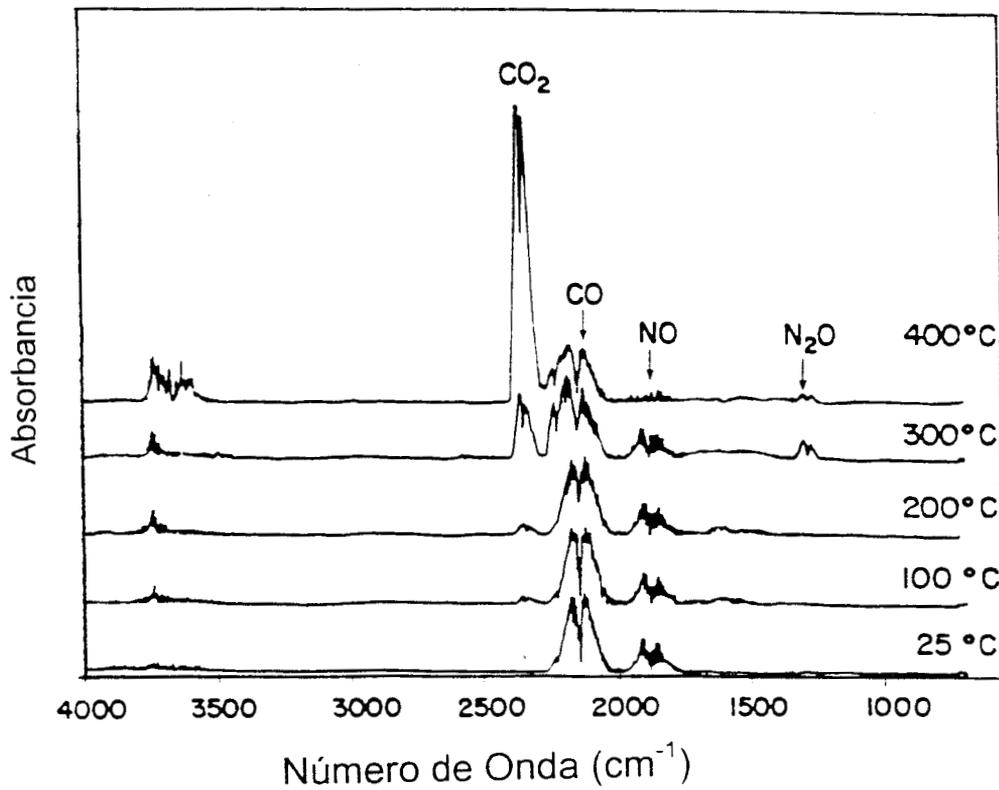


Figura 3.8 Espectro de infrarrojo de los reactivos y productos de la reducción

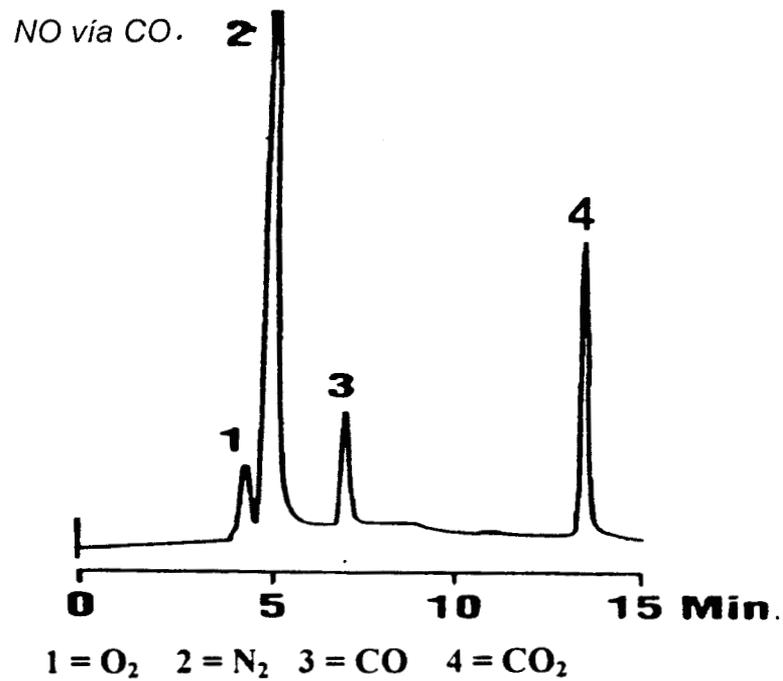


Figura 3.9 Cromatograma de análisis de la reacción .

3.3.2 Obtención del Grado de Conversión

El grado de conversión (X_A ó (NO_{conv})) (Ec 2) se define mediante la relación de ppm transformados y el número de ppm alimentados. La conversión fue calculada a régimen estable, mediante la siguiente expresión:

$$NO_{conv} = [NO]_A - [NO]_S / [NO]_A \times 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:

A = Alimentado

S = salidad del reactor

3.3.3 Rapidez específica de reacción

Los catalizadores se activaron dándoles un tratamiento de reducción de H_2 (UHP 99%) a 450°C durante 4 hrs, y un tratamiento de oxidación con NO a 450°C por 4hr. Se midió la actividad a 150°C , conociendo su conversión a esa temperatura y el tamaño de partícula metálica obtenida por microscópica se determinó la velocidad de reacción.

La conversión de NO (X_A), y rapidez específica de reacción ($-r_A$), que se calculó fue tomando como modelo un en un microrreactor tubular continuo puede ser operado en régimen diferencial. Dado que la conversión es baja, se considera que la concentración en el lecho catalítico permanece constante, comportándose el reactor como tipo continuo de mezcla completa (CSTR)⁽¹³¹⁾, lo que nos permite acceder fácilmente a la velocidad de reacción; operando a presión atmosférica y temperatura constante, a partir de la ecuación de rapidez en función del flujo total medido a la salida del reactor y de las presiones parciales de los gases, con respecto a la masa del catalizador^(132,133). La rapidez

específica de reacción $(-r_A)$ (Ec 3), como la velocidad intrínseca $(-r_A)_i$ (Ec. 4), se calcularon de acuerdo a las siguientes fórmulas ⁽¹³¹⁾.

$$(-r_A) = 1/m F_{A_0} X_A = 1/m C_{A_0} V_0 X_A = 1/m P_{NO} V_0 /RT X_A \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde

$(-r_A)$ = Rapidez específica de reacción (mol/g.s)

X_A = Conversión

En un sistema de microrreacción continuo a presión constante y próxima a la atmosférica, el flujo molar de reactivo por unidad de masa de catalizador (masa-velocidad), se calcula a partir de la ley de los gases ideales de la manera siguiente:

$$F_{A_0} = P_A V_0 / RT$$

Donde :

F_{A_0} = Flujo volumétrico del reactivo límite (mol/s)

P_s = Presión interna del sistema (mm Hg)

T_a = Temperatura ambiente (°K)

R = Constante de los gases ideales (l x mmHg/g mole x °K)

$$(-r_A)_i = (-r_A) / S \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde:

$(-r_A)$ = Rapidez específica de reacción (mol/g.s)

S = Area específica (m²/g)

$(-r_A)_i$ = Velocidad Intrínseca (mol/m² s)

RESULTADOS DEL ÓXIDO BINARIO Al₂O₃-TiO₂

4.1. ANÁLISIS TEXTURALES

De acuerdo a los resultados obtenidos de los análisis texturales los óxidos binarios en sus diferentes concentraciones de titania AlTi-(10%)-pH9; AlTi-(20%)-pH9 (Figuras 4.1 y 4.2), estos presentan una isoterma del tipo IV la cual es característica de sólidos que se asocian con la existencia de condensación capilar en mesoporos con un loop de histéresis del tipo H2 para poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos. Asimismo estos materiales presentaron un área específica de 252-373 m²/g (tabla 4.1) respectivamente.

Los óxidos binarios preparados en medio ácido AlTi-(10%)-pH3 y AlTi-(20%)-pH3, (Figuras 4.1 y 4.2), presentan en ambas concentraciones una isoterma de tipo IV. En el caso del preparado al 10% peso de TiO₂ presenta un loop de histéresis del tipo H1 relativo a agregados de partículas en forma de placas formando rendijas. El preparado al 20% peso de TiO₂ presenta una histéresis del tipo H3 asociado comúnmente con materiales porosos. Estos materiales presentan una área específica de 270-256 m²/g (tabla 4.1).

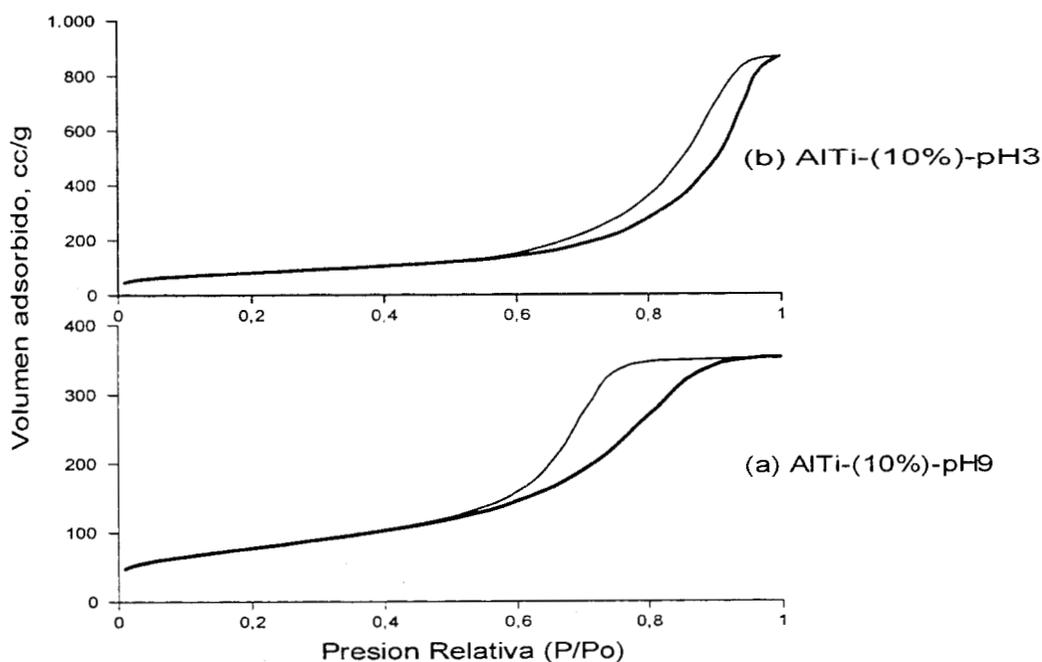


Figura 4.1 Isothermas de adsorción de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ al 10 % de TiO_2 en ambos medios de reacción.

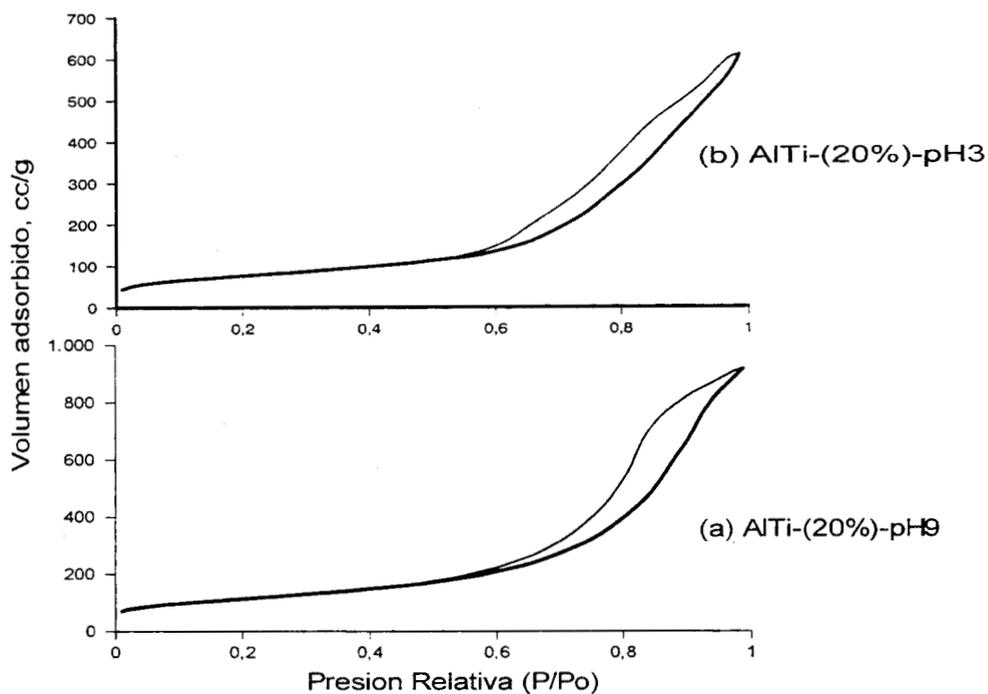


Figura 4.2 Isothermas de adsorción de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ al 20% de TiO_2 en ambos medios de reacción.

La distribución del tamaño de poro para los óxidos binarios Al₂O₃-TiO₂ al 10% a pH 9 y pH 3 (Figura 4.3) se obtienen mesoporos con un diámetro de poro de 79 y 227 Å respectivamente. En el caso los sintetizados con un 20% en contenido de TiO₂ en ambos medios, se obtienen de igual manera materiales mesoporos con un diámetro de poro del orden de 117 y de 114 Å, respectivamente (Figura 4.4).

Tabla 4.1 Áreas superficiales BET de los óxidos binarios Al₂O₃-TiO₂, a 500°C

SOPORTE	BET ÁREA m ² /g	VOL. PORO cc/g
AlTi-(10%)-pH9	252	0,54
AlTi-(10%)-pH3	270	1,33
AlTi-(20%)-pH9	373	1,42
AlTi-(20%)-pH3	256	0,94

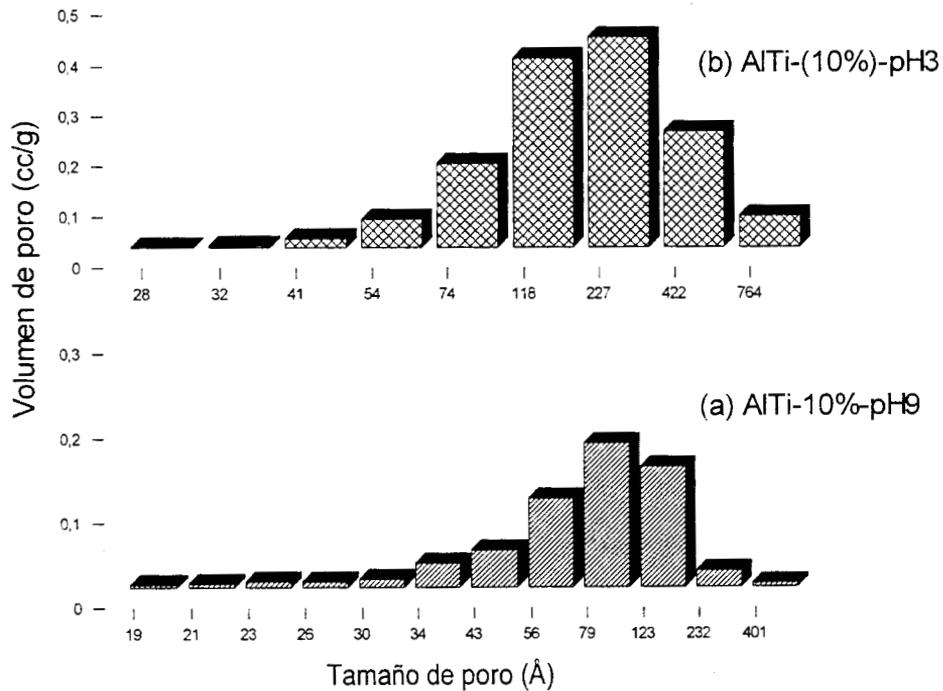


Figura 4.3 Distribución de tamaño de poro de los óxidos binarios Al₂O₃-TiO₂ a 10% de TiO₂ en ambos medios de reacción.

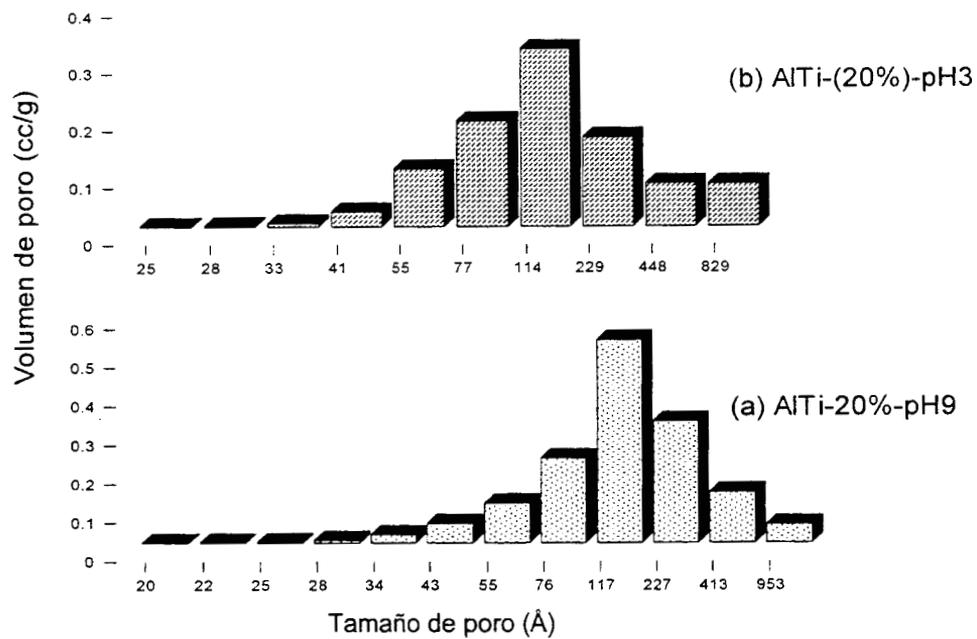


Figura 4.4 Distribución de tamaño de poro de los óxidos binarios Al₂O₃-TiO₂ a 20% de TiO₂ en ambos medios de reacción.

Los óxidos binarios Al₂O₃-TiO₂ preparados en medio de reacción pH 3 y pH 9, por el método sol-gel muestran una alta área superficial BET. El área BET de la muestra AlTi-(20%)-pH9 es más alta 100 m²/g que la muestra AlTi-(10%)-pH9.

La relación de la velocidad de hidrólisis/condensación en medio ácido (pH3) ó básico (pH9), que ocurren durante la gelación de los alcoxidos de titania y alúmina pueden ser las responsables de las diferentes propiedades texturales obtenidas. Por otra parte la isoterma de N₂ del tipo IV y III para la preparación básica y ácida respectivamente son una buena evidencia del efecto del medio (pH) de preparación sobre las propiedades texturales de los materiales sintetizados (Figuras 4.1 y 4.2).

4.2 ESPECROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por espectroscopia FTIR de acuerdo a lo descrito en el capítulo 3.

La muestra AlTi-(10%)-pH 9 fresca (Figura 4.5a) presenta una banda ancha e intensa a 3302 cm⁻¹ seguida de un hombro a 3085 cm⁻¹ estas bandas son resultado de las vibraciones de alargamiento de los grupos hidroxilos de agua y etanol residuales en el gel. En la muestra fresca de AlTi-(20%)-pH9 (Figura 4.5b) la banda se desplaza a regiones de mayor energía y presenta una mayor intensidad (3450 cm⁻¹), probablemente es debido a que los OH en este óxido binario son más estables. En ambas muestras aparece una banda a 2098 cm⁻¹ asignada a la vibración de estiramiento de la combinación del óxido binario (Al-O-Ti), la cual es más intensa en el material con 10% de titania. Se observan múltiples bandas a 1525, 1520, 1459 y 1380 cm⁻¹ en las muestras frescas, estas bandas son más intensas para la muestra al 20% de titania. La

banda bien definida a 1071 cm⁻¹ es asignada a una vibración de alargamiento del enlace Al-O en las muestras frescas. En la región de baja energía del espectro las bandas se encuentran indefinidas debido que en estas condiciones los sólidos son amorfos.

Las muestras preparadas en condiciones básicas y calcinadas a 500°C (Figuras 4.5c,d), se observa una banda ancha y muy intensa a 3440 cm⁻¹ debida a la vibración de alargamiento de los hidroxilos (OH). Los óxidos binarios Al₂O₃-TiO₂ preparados por métodos tradicionales son poco hidroxilados a esta temperatura, pero los óxidos binarios sol-gel Al₂O₃-TiO₂, atrapan fuertemente al grupo OH en la red. La intensidad de las bandas de la región media del espectro (1700-1300 cm⁻¹) se desplaza al calcinar la muestra a 500°C y únicamente la banda a 1630 cm⁻¹ guarda su intensidad debido a flexiones del H₂O. Sin embargo la banda que es observada a 2098 cm⁻¹ desaparece debido a los cambios estructurales que tiene el óxido binario por efecto de la calcinación. En la región de baja energía del espectro se observan tres bandas de poca definición a 880, 755 y 584 cm⁻¹, debidas a vibraciones de flexión de los enlaces Al-O, Ti-O ó Al-O-Ti ⁽¹³⁴⁾.

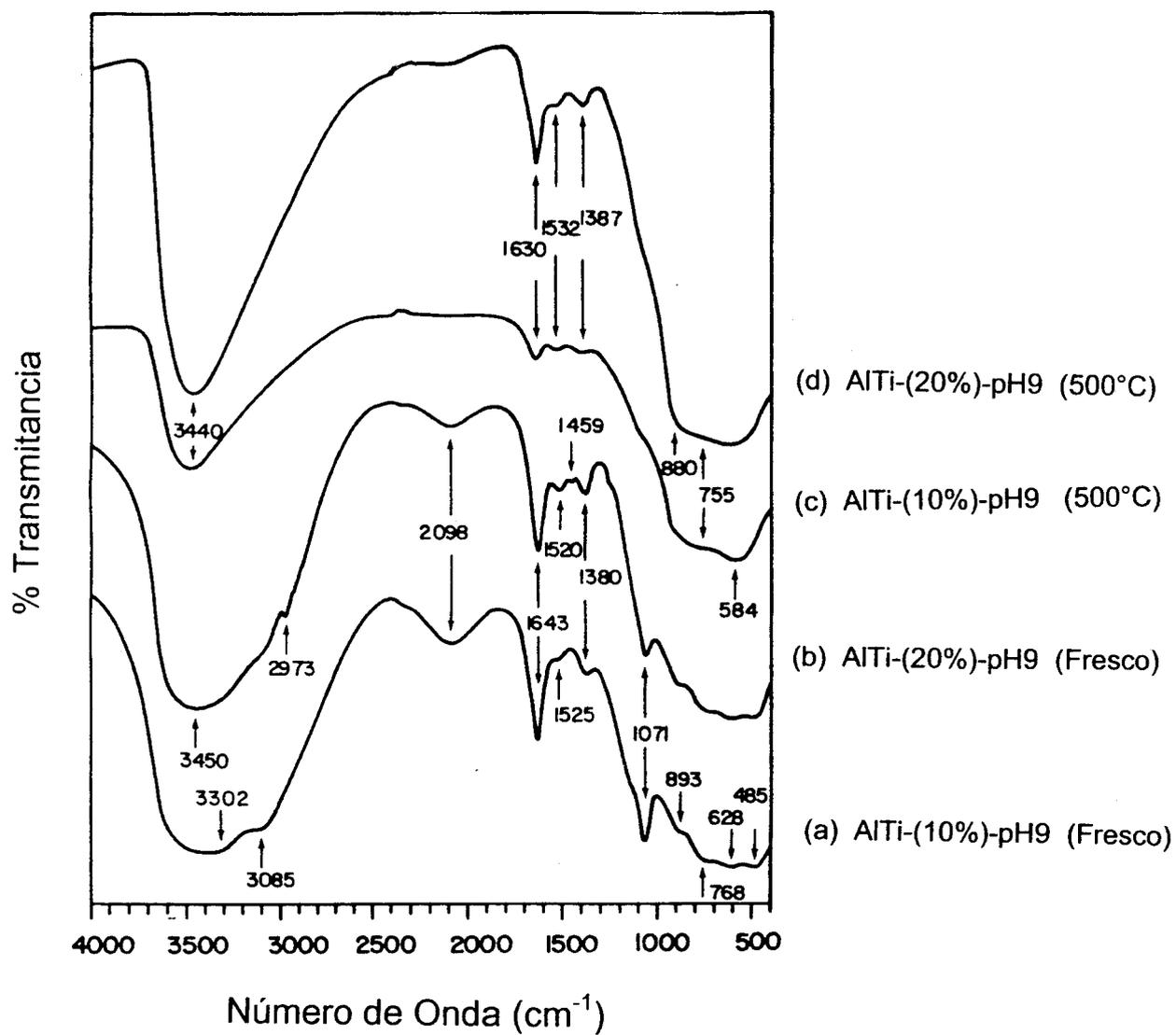


Figura 4.5 Espectro I.R. de los óxidos binarios AlTi-(10% y 20%)-pH 9 secos y calcinados

Los espectros de los óxidos binarios sol-gel AlTi-(10%)-pH3 y AlTi-(20%)-pH3 preparadas en medio ácido (HCl) se muestran en la Figura 4.6. Las muestras frescas (Figura 4.6 a, b) presentan una banda alrededor de 3453 cm⁻¹ debida a la vibración de alargamiento OH, la cual disminuye ligeramente su intensidad cuando los sólidos son calcinados. La banda de 2058 cm⁻¹ es observada en las muestras frescas desapareciendo al ser calcinadas. La banda de flexión de grupos OH del agua se observa a 1637 cm⁻¹, disminuyendo gradualmente su intensidad por el tratamiento térmico.

Los espectros de las muestras sol-gel ácidos en la región baja son similares a las observadas en las muestras básicas. La baja resolución de los espectros FTIR entre la preparación básica y ácida puede ser a la baja cristalinidad.

Se puede decir que en general todos los óxidos binarios sintetizados presentan una alta hidroxilación que puede favorecer la sustitución de los iones de Ti de los iones de Al. En la región media del espectro entre 880 y 584 cm⁻¹ atribuyéndose a las vibraciones Al-O y Al-O-Ti-O⁽¹³⁴⁾. La inserción de los iones de Ti en la matriz de Al₂O₃ fue propuesta por Tanabe⁽⁵⁰⁾ incrementar la acidez en los óxidos binarios.

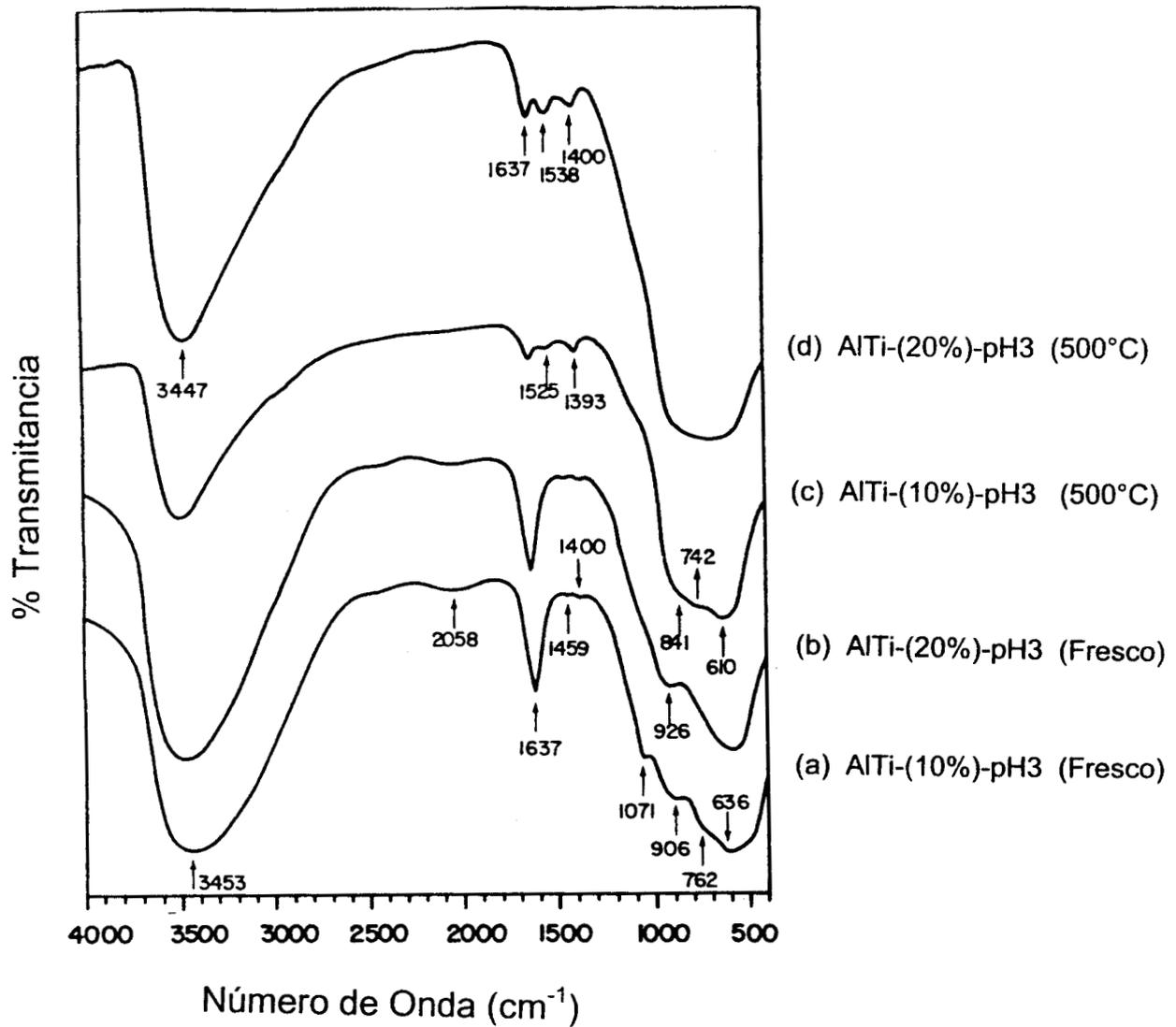


Figura 4.6 Espectros FTIR de los óxidos binarios AlTi-(10% y 20%)-pH3.

4.3- ADSORCION DE PIRIDINA POR (FTIR).

La piridina no es una base tan fuerte como el amoniaco (utilizada para medir la acidez total de los óxidos), la piridina es particularmente útil para distinguir los tipos de sitios Brönsted y/o Lewis.

La adsorción-desorción de piridina se efectuó sobre las muestras calcinadas. La descripción del proceso de análisis se describió en el capítulo 3.

La adsorción de piridina puede diferenciarse claramente entre los sitios Brönsted (acidez protónica) y los sitios Lewis (acidez aprótica) por la formación del ion pyridinium (PyH⁺) que muestra bandas características en el FTIR ^(135,136). Los sitios Lewis presentan bandas localizadas en el centro de la zona media de energía del espectro 1615-1625 y 1450-1457 cm⁻¹ y para los sitios Brönsted las bandas de 1640 y 1540 cm⁻¹. La banda a 1490 cm⁻¹ es la contribución tanto de los sitios Lewis como Brönsted ⁽¹¹⁶⁾.

Oxidos binarios preparados en medio básico y ácido se observan dos regiones de vibraciones a 1440-1447 cm⁻¹ y 1580-1600 cm⁻¹ para el enlace hidrógeno-piridina, de 1535 a 1550 cm⁻¹ y alrededor de 1640 cm⁻¹ para PyH⁺, de 1447 a 1464 cm⁻¹ y 1600 a 1634 cm⁻¹ para compuestos coordinados de la piridina.

En los espectros de las muestras preparadas en medio básico AlTi-(10 y 20%)-pH9 no se observa la presencia de la banda a 1450 cm⁻¹ característica de la acidez Brönsted. Asimismo, se observa una banda intensa a 1444 cm⁻¹ en la región del espectro que se asigna a sitios que coordinan piridina (grupos hidroxilo no acídicos y verdaderos sitios Lewis), esta banda se presenta en los dos tipos de óxidos binarios, perdiendo intensidad después de los 200°C (piridina fisisorbida), esta banda presenta un corrimiento a 1448 cm⁻¹ en ambos óxidos de acuerdo al tratamiento térmico por ejemplo en el óxido binario con

menor cantidad de titania (10%) se presenta aunque con una intensidad baja y en el de mayor contenido de Titania (20%) la banda permanece hasta 500°C, después de los 200°C se puede decir que es una piridina quimisorbida (sitios Lewis verdaderos). En ambos espectros esta la banda aparece a 1450 cm⁻¹.

En el espectro de ambos óxidos binarios se observa una banda de mayor energía alrededor de 1490 cm⁻¹ relacionada a modos de vibración del anillo piridínico que involucra los dos tipos de sitios (Lewis y Brönsted). Esta señal se presenta cuando la interacción adsorbato-adsorbente forma un enlace formal.

A mayor número de onda, se encuentra una banda intensa a 1593 cm⁻¹ con un hombro 1577 cm⁻¹, desapareciendo rápidamente durante las primeras etapas de termodesorción asignadas a sitios Lewis débiles. La banda al rededor de 1610 cm⁻¹ esta relacionada a presencia de sitios Lewis fuertes.

En los óxidos binarios básicos las bandas están presentes hasta 400°C en el que contiene el 10% de Titania y 500°C el que contiene (20%) de Titania, observándose que al aumentar la cantidad de titania (20%) las señales son más intensas (Figura 4.7).

Para los óxidos binarios en medio ácido AlTi-(10 y 20%)-pH3 se observan las mismas bandas anteriormente descritas. Observándose con respecto a los preparados en medio básico que las bandas son menos intensas, donde la banda a 1444 cm⁻¹ es menos intensa cuando se tiene menor cantidad de TiO₂ presentándose en el óxido AlTi-(10%)-pH3 las bandas desaparecen por completo a 400°C, y en el óxido AlTi-(20%)-pH3 desaparece a los 500°C (Figura 4.8), en comparación con los preparados en medio básico los sitios Lewis permanecen a mayor temperatura. Pero en los cuatro óxidos binarios se tienen sitios Lewis fuertes.

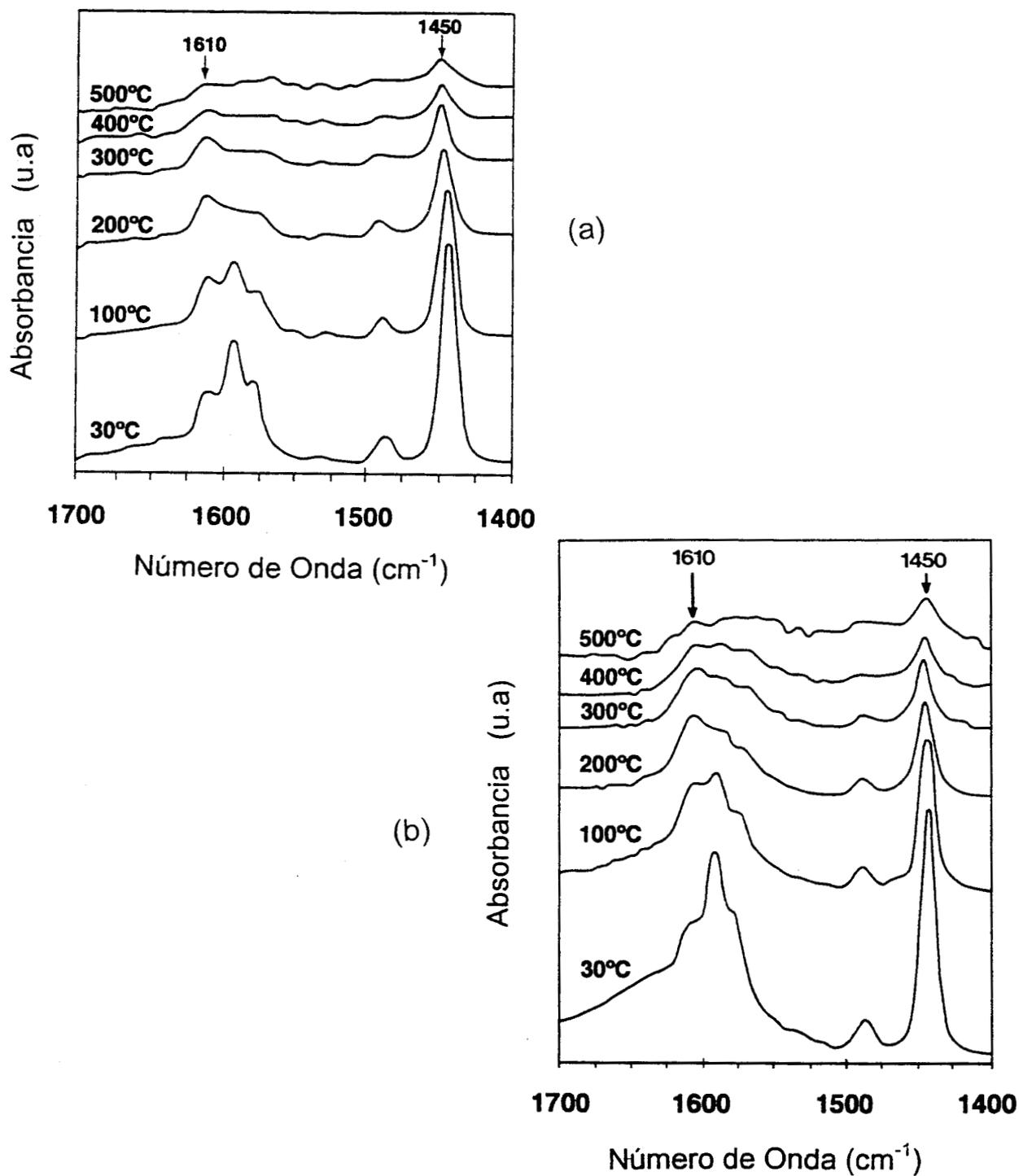


Figura 4.7 Adsorción de piridina por FTIR del óxido binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, a diferentes temperatura; (a) AITi-(10%)-pH9 (b) AITi-(20%)-pH9.

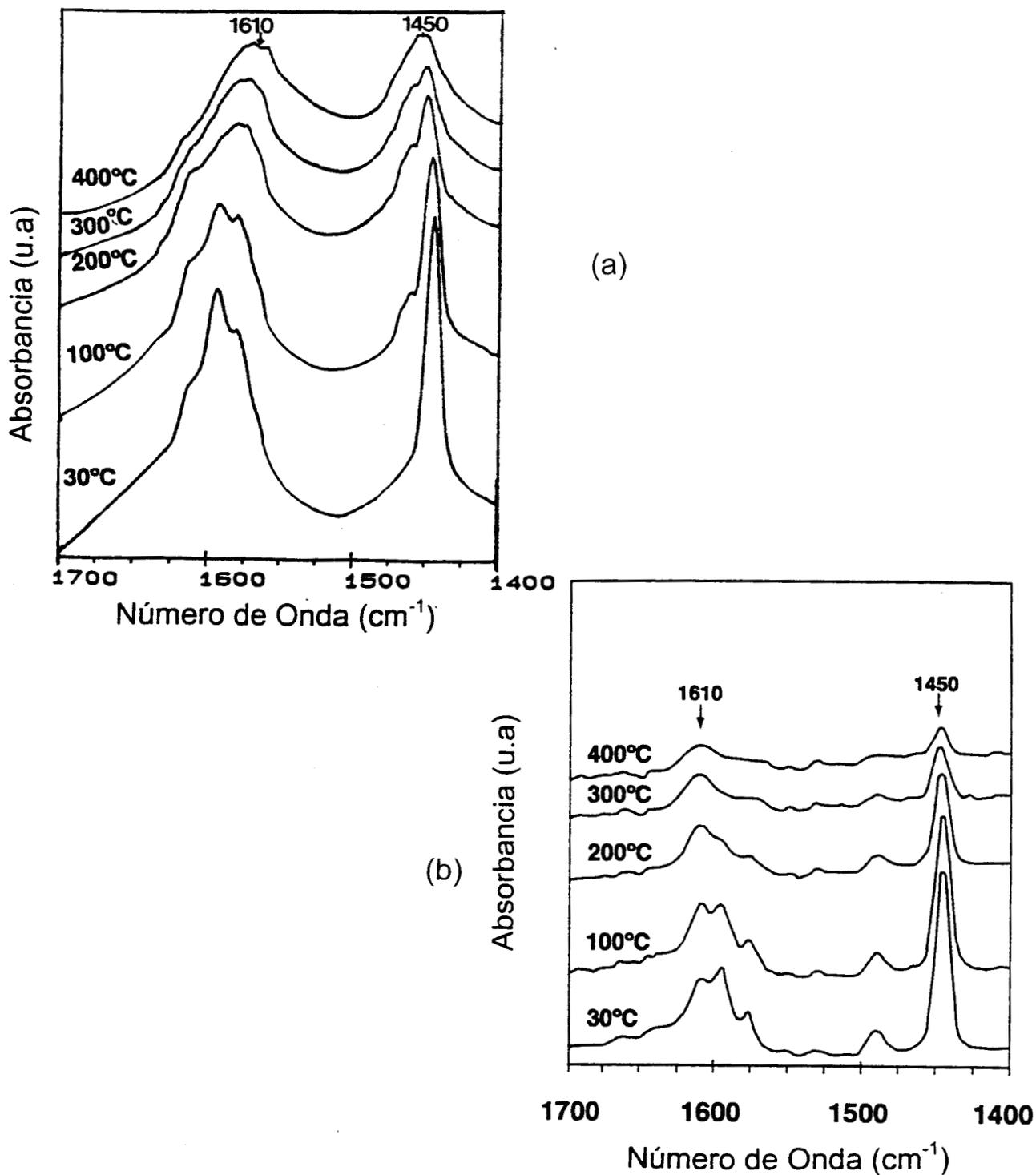


Figura 4.8 Adsorción de piridina por FTIR del óxido binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a pH3, a diferentes temperatura; (a) AlTi-(10%)-pH3, (b) AlTi-(20%)-pH3.

4.4. - TERMODESORCIÓN PROGRAMADA (TPD) DE AMONIACO.

La molécula prueba más usada en los experimentos de TPD es el amoníaco. Debido a sus características (base fuerte, tamaño molecular pequeño y no se descompone aún a temperaturas elevadas), es capaz de reaccionar con todo tipo de sitio (fuertes o débiles) y aun en aquellos de alto impedimento. Los resultados de TPD de NH₃ dan información de la magnitud y fuerza de los sitios ácidos, de acuerdo con la temperatura máxima de cada uno de los picos observados.

Los resultados obtenidos por TPD (Figura 4.9), presentan una forma asimétrica con ensanchamiento de su curva, correspondientes a centros ácidos fuertes, relacionados con superficies energéticamente heterogéneas. El pico de baja temperatura (275°C) corresponde a centros ácidos débiles.

Los valores de TPD_{NH₃} (μmol/g) se reporten en la tabla 4.2, donde para los óxidos binarios AlTi-(10%)-pH9 se obtiene una adsorción de 726 μmol/g y para la muestra AlTi-(20%)-pH9 una adsorción de 1051 μmol/g. En el caso de los óxidos binarios en medio ácido AlTi-(10%)-pH3 y AlTi-(20%)-pH3, estos presentaron una adsorción 875 y 1589 μmol/g respectivamente. En ambos tipos de óxidos binarios preparados en diferente medio de reacción, crece la acidez al aumentar la proporción de TiO₂ (20%), esto también se observa en el análisis de adsorción de piridina por FTIR.

Tabla 4.2 Resultado de TPD de Amoniac de los óxidos binarios Al₂O₃-TiO₂ a diferente concentración de TiO₂ y pH

ÓXIDOS BINARIOS	NH ₃ μmol/g
AlTi-(10%)-pH9	726
AlTi-(10%)-pH3	875
AlTi-(20%)-pH9	1051
AlTi-(20%)-pH3	1589

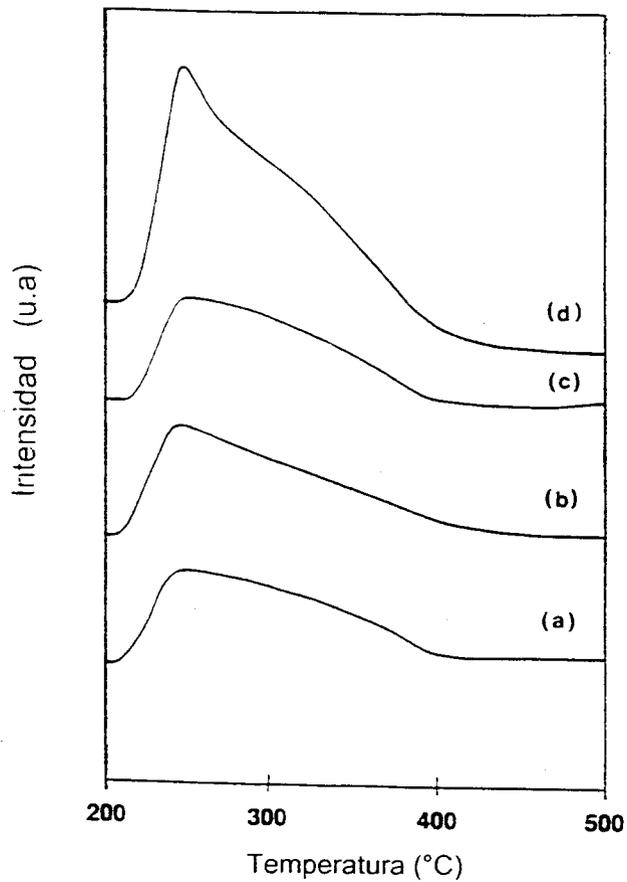


Figura 4.9 Termodesorción programada (TPD) de NH₃: (a) AlTi-(10%)-pH9, (b) AlTi-(20%)-pH9, (c) AlTi-(10%)-pH3, (d) AlTi-(20%)-pH3.

4.5. - ADSORCIÓN DE CO₂ POR FTIR.

Como se mencionó en el capítulo anterior el CO₂ es una molécula pequeña con propiedades ácidas la cual ha sido utilizada frecuentemente como una molécula prueba para determinar los sitios básicos de una superficie. La adsorción del CO₂ sobre sitios de ácidos conduce a la formación de una variedad de especies de bicarbonatos y carbonatos que se coordinan de diferente manera. El tipo de coordinación influye en la simetría de estos ligados de modo que diferentes especies superficiales pueden distinguirse por sus bandas de adsorción. Las bandas características de CO₂ y las posibles especies superficiales son en listadas en la Figura. 3.6 del capítulo 3. Las bandas a 1590, 1435 y 1220 cm⁻¹ son características para la Titania ⁽¹³⁷⁾ y las bandas a 1640, 1440 y 1230 cm⁻¹ para el óxido de la alúmina ⁽¹³⁸⁾, o especies carbonatadas sobre la titania a 1530 y 1320 cm⁻¹.

Las propiedades básicas de los óxidos binarios AlTi-(10% y 20%)-pH 3 y 9 expuestos al CO₂ se presentan en las Figuras 4.10. En los cuatro óxidos binarios hay un número importante de señales asociadas con las estructuras de los carbonatos y carboxilatos ⁽¹³⁹⁾, donde podemos decir que en estos óxidos binarios se presentan carbonatos bidentados y el ion carbonato tabla 4.3. Esta estructura supone la existencia de grupos OH y oxígeno en superficie ⁽⁴⁵⁾; lo anterior se comprueba con los resultados obtenidos en FTIR.

Tabla 4.3 Bandas de Adsorción de CO₂ en FTIR

CATALIZADOR	ADSORCIÓN DE CO ₂ POR IR (cm ⁻¹)				
Al-Ti-10%-pH9	1636	1595	1556	1448	1379
Al-Ti-10%-pH3	1631	1567	1549	1450	1391
Al-Ti-20%-pH9	1649	1473	1450	1224	1233
Al-Ti-20%-pH3	1631	1567	1465	1381	-----

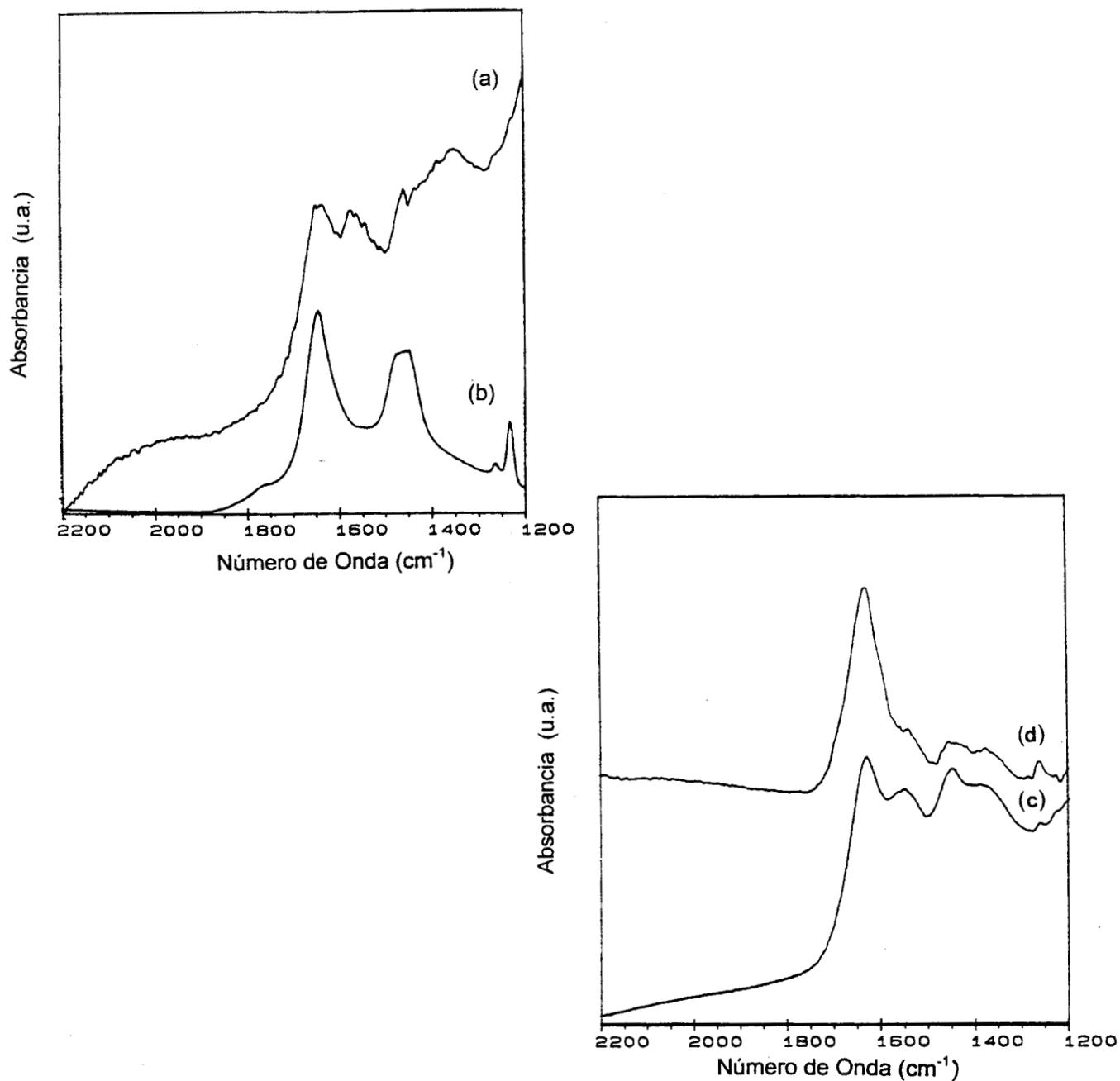


Figura 4.10 FTIR de la adsorción de CO_2 de los óxidos binarios; (a) AlTi -(10%)-pH9, (b) AlTi -(20%)-pH9, (c) AlTi -(10%)-pH3, (d) AlTi -(20%)-pH3, a temperatura ambiente.

4.6. - TERMODESORCIÓN PROGRAMADA (TPD) DE CO₂

El número y fuerza de los sitios básicos puede determinarse por métodos calorimétricos como la termodesorción TPD-CO₂ ⁽¹⁴⁰⁾.

La medición cuantitativa de la cantidad de ácido desorbida y la temperatura a la cual ocurre la desorción da información sobre las propiedades básicas intrínsecas y extrínsecas del material. Los termogramas TPD-CO₂ son mostrados en la Figura 4.11. Entre las principales características destacan los picos a baja temperatura (80°C) relativos a sitios básicos débiles y picos alrededor de 200°C, relativos a sitios básicos de mediana fuerza.

Los valores de TPD-CO₂ obtenidos para las muestras de AlTi-(10%)-pH9, AlTi-(20%)-pH9, son 1570 y 721 μmol/g respectivamente y para los preparados en medio ácido AlTi-(10%)-pH3 y AlTi-(20%)-pH3 presentan los valores de 1128 y 571 μmol/g respectivamente. En la tabla 4.4 se pueden observar los valores a los diferentes medios de preparación básico y ácido, donde la más alta basicidad corresponde a los que contienen menor cantidad de TiO₂ de los óxidos binarios.

Tabla 4.4 Termodesorción TPD -CO₂ total y a sus diferentes temperaturas de adsorción de óxidos binarios Al₂O₃-TiO₂.

CATALIZADOR	TPD CO ₂ μmol adsorb./g cons TOTAL	TEMP. 1 °C	TPD CO ₂ μmol adsorb./g cons	TEMP. 2 °C	TPD CO ₂ μmol adsorb./g cons
Al-Ti-10%-pH9	1570	96	278	244	1154
Al-Ti-10%-pH3	1128	78	112	203	1098
Al-Ti-20%-pH9	721	84	44	241	399
Al-Ti-20%-pH3	571	84	76	230	496

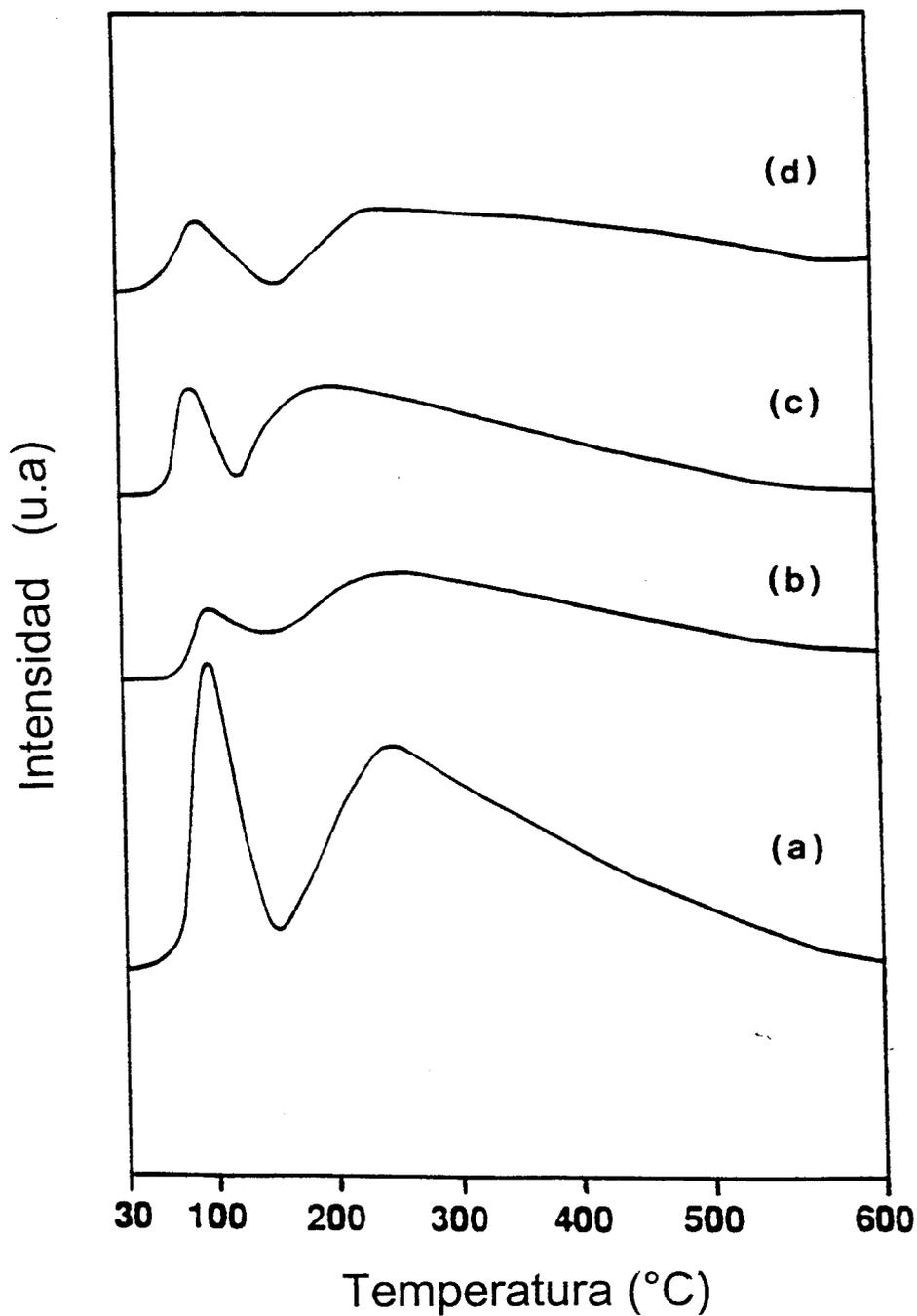


Figura 4.11 TPD de CO_2 de los óxidos binarios (a) AlTi-(10%)-pH9, (b) AlTi-(20%)-pH9, (c) AlTi-(10%)-pH3, (d) AlTi-(20%)-pH3.

4.7 ANÁLISIS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLER(MNR-MAS) DE ²⁷Al

Los espectros fueron obtenidos con las muestras calcinadas a 500°C. La posición de las bandas en resonancia entre 55 y 60 ppm es para la alúmina tetraédrica Al^{IV}, alrededor de 28 y 34 ppm es para la pentacoordinación de la alúmina Al^V y para la coordinación octaédrica Al^{VI}, entre 0 y 7 ppm ⁽¹³⁰⁾, tabla 4.5.

En la Figura 4.12 se puede observar la coordinación tetraédrica y octahedrica de la alúmina para las muestras preparadas en medio básico. En los otros espectros de las muestras ácidas se observa además la pentacoordinación de la alúmina. Esta coordinación se incrementa al aumentar la proporción de la titania al óxido binario, Figura 4.13.

Los espectros de RMN-MAS ²⁷Al, presentaron diferentes estados de coordinación Al^{IV}, Al^V y Al^{VI}, dependiendo del método de preparación (pH 3 ó 9).

Las preparaciones a pH3 (Figura 4.12), presentan una coordinación de Al^V, correspondiendo a las muestras ácidas.

Tabla 4.5 NMR-MAS ²⁷Al, de los óxidos binarios Al₂O₃TiO₂.

Óxidos binarios	Posición (ppm)		
	P _T	P _P	P _O
AlTi-(90-10%)-pH9	60	-----	2
AlTi-(90-10%)-pH3	58	33	2
AlTi-(80-20%)-pH3	55	28	1

P_T = Coordinación tetraédrica

P_P = Pentacoordinación

P_O = Coordinación octaédrica

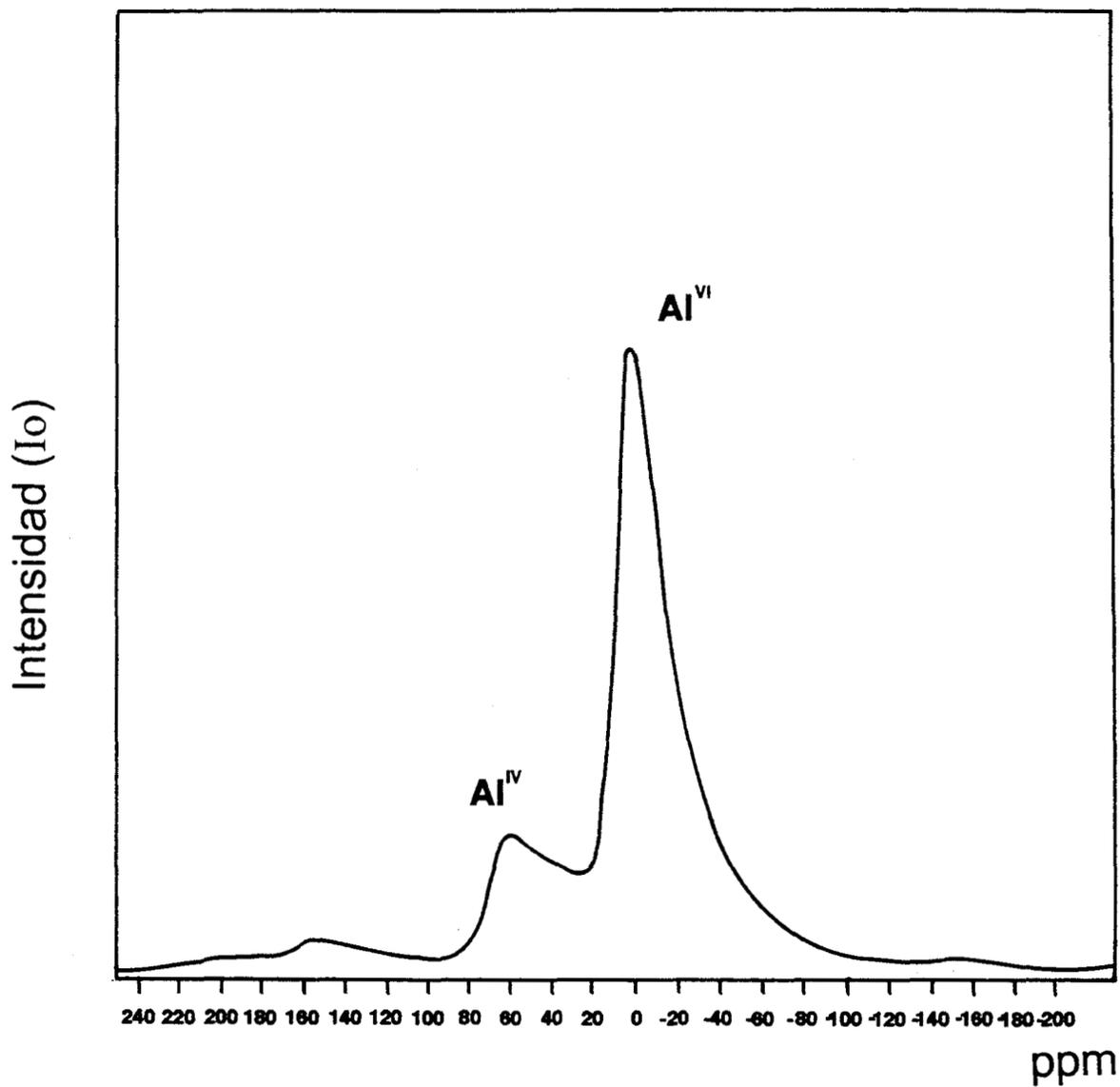


Figura 4.12 Espectros de RMN-MAS ^{27}Al , (a) AlTi-(10%)-pH9.

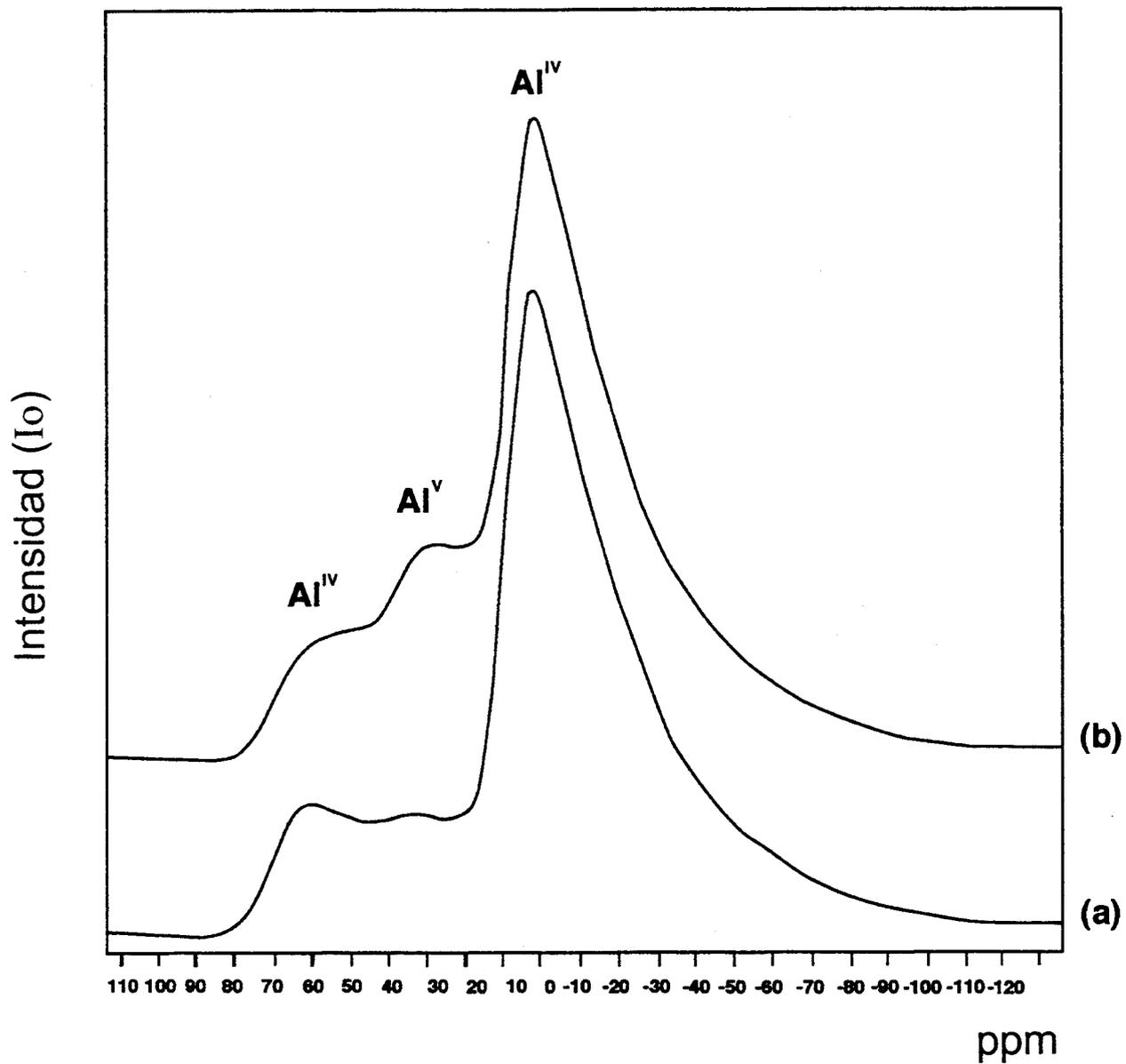


Figura 4.13 Espectros de RMN-MAS ^{27}Al , (a) AlTi-(10%)-pH3, (b) AlTi-(20%)-pH3 .

4.8 TAMAÑO DE PARTÍCULA METÁLICA POR MICROSCOPIA

El tamaño de partícula metálica en un catalizador soportado se puede determinar utilizando dos métodos, la quimisorción selectiva de gases y la microscopía de transmisión (MET). En el caso del cobre la quimisorción de hidrógeno y de oxígeno no es viable, por lo que se utilizó al método MET.

En los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, al 10% de TiO_2 en ambos medios de reacción (pH 3 y 9), se les impregnó con Pt, Rh, y Cu, y se determinó el tamaño de partícula y su dispersión, obteniéndose tamaños de partículas del orden de 20-30 Å (tabla 4.6 y Figura 4.14). De los resultados anteriores se deduce que el método y el medio de preparación de los óxidos binarios tienen un efecto importante para obtener una mejor dispersión.

En el caso de los óxidos binarios básicos presentaron una mejor área y un perfil de tamaño de partícula pequeñas. Los óxidos binarios con cobre su perfil de tamaño de partícula metálica son similares a los de platino y rodio. En general mediante el método sol-gel se obtiene una buena dispersión como muestran las micrografías (Figuras 4.15, 4.16).

Tabla 4.6 Caracterización de los catalizadores Pt, Rh y Cu soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-(10\%)-pH 3 y 9}$.

CATALIZADOR	Área (m^2/g)	Tamaño de poro (Å)	Tamaño de partícula metálica Φ (Å)
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-pH9}$	220	61	22
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-pH3}$	190	70	25
Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-pH9}$	245	99	20
Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-pH3}$	200	108	30
Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-pH9}$	210	50	24
Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-pH3}$	165	60	23

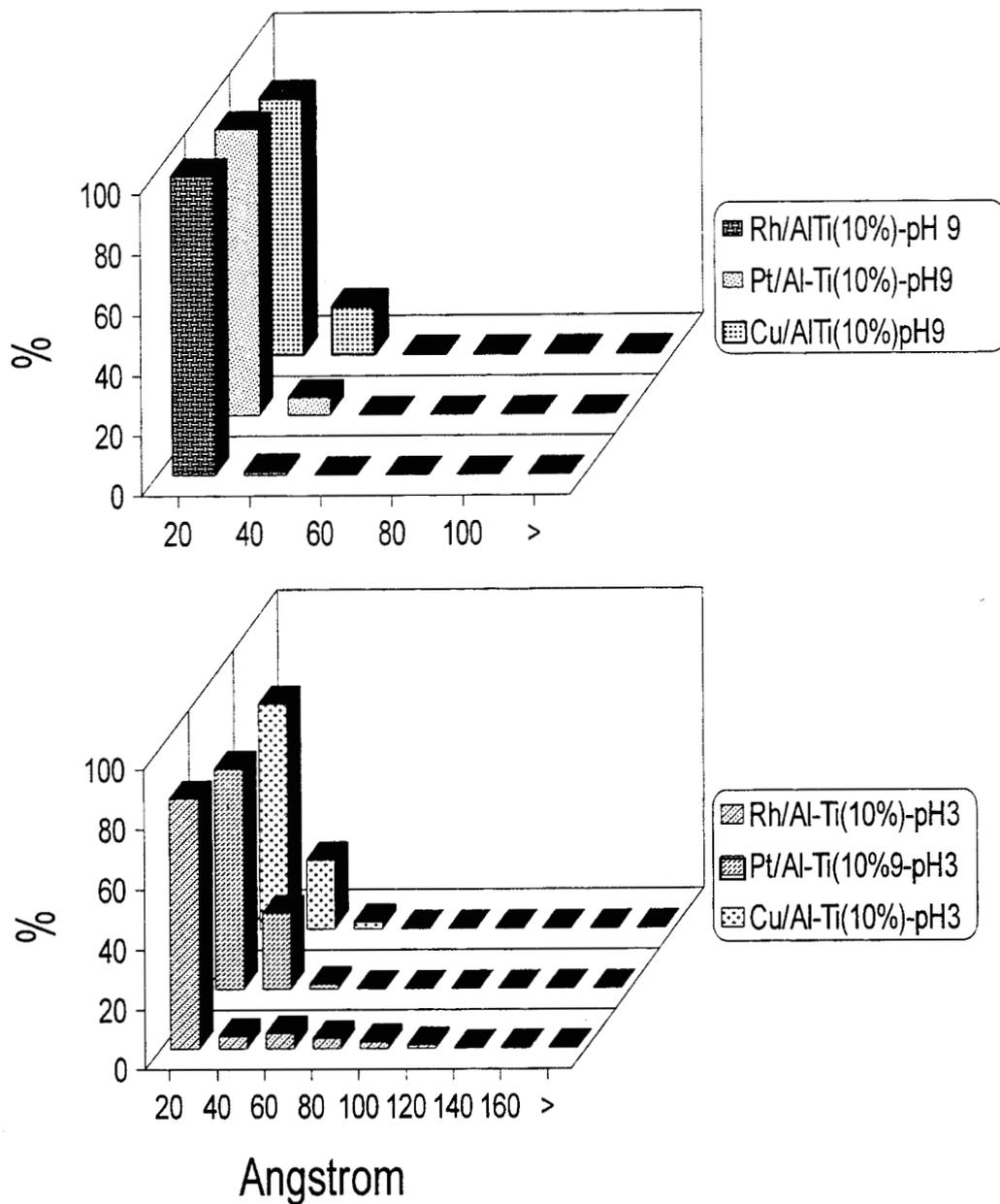


Figura 4.14 Distribución del tamaño de partícula metálica de los catalizadores Rh, Pt, Cu, soportados $Al_2O_3-TiO_2$ (10%) Sol-Gel a H 9 Y 3.

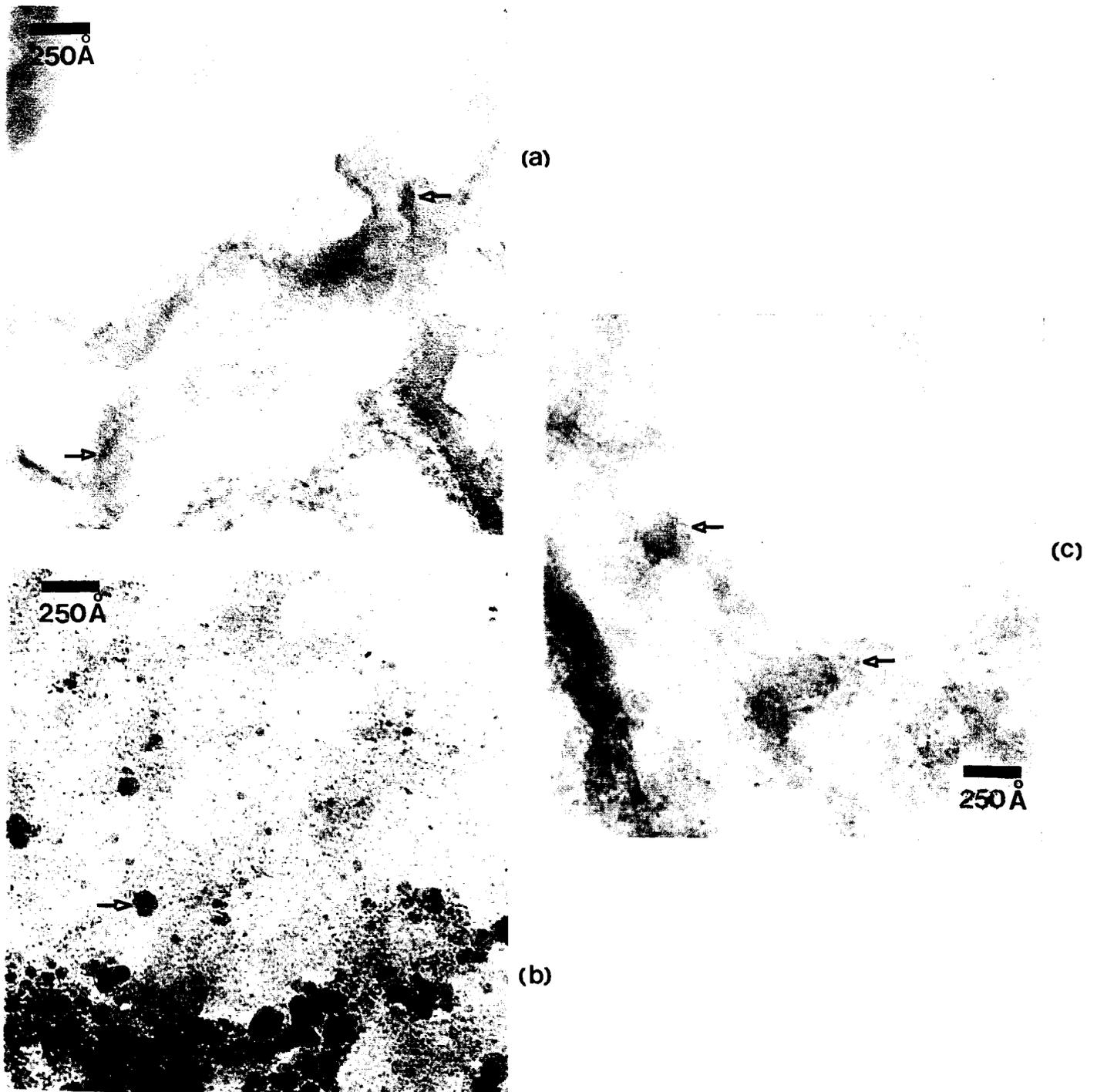


Figura 4.15 Micrografía (MET) distribución Metálica de (a) Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-10\% pH}_3$ (b) Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-10\% pH}_3$ (c) Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-10\% pH}_3$.

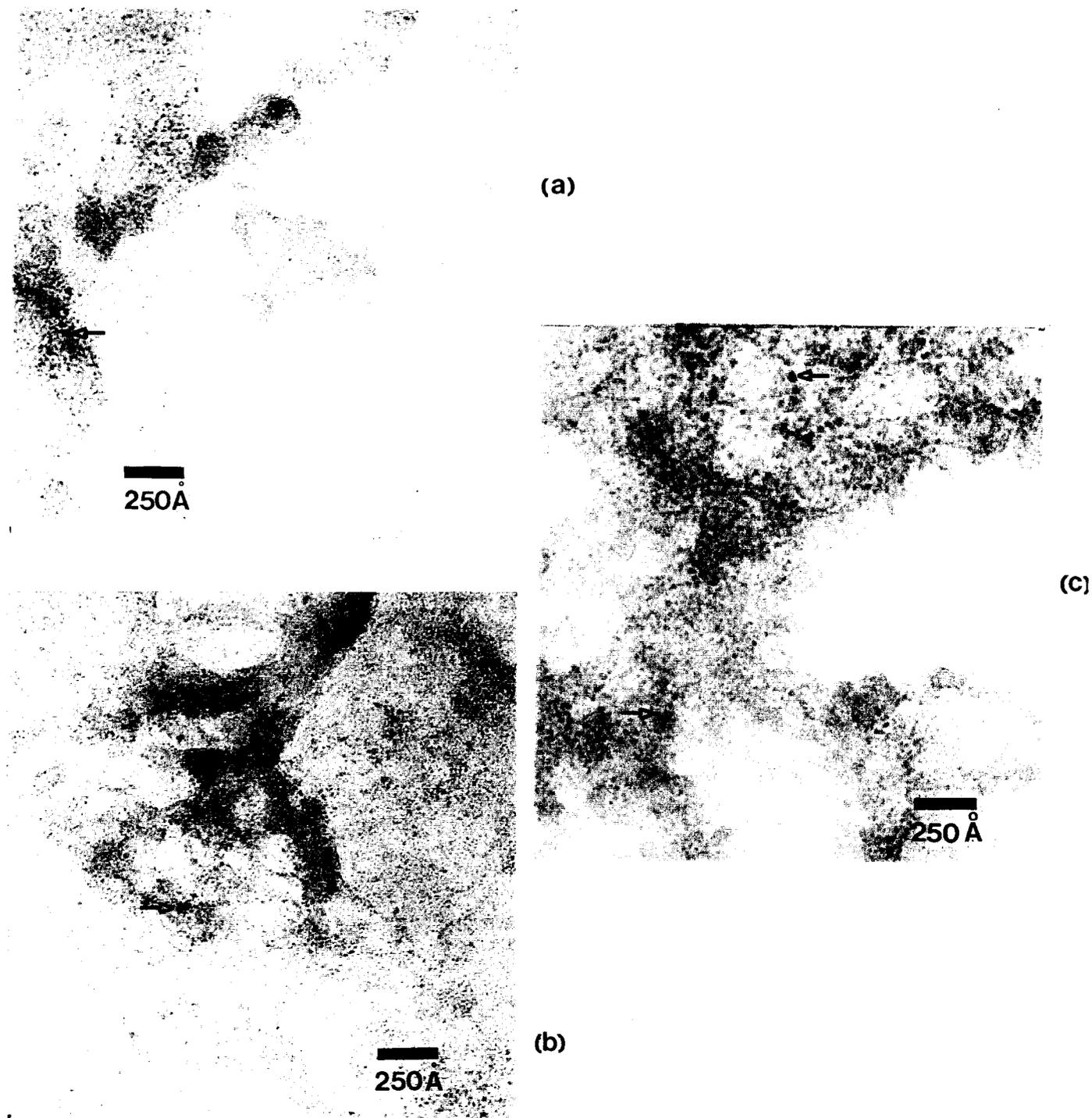


Figura 4.16 Micrografía (MET) distribución Metálica de (a) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-10\% pH9}$ (b) $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-10\% pH9}$ (c) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-10\% pH9}$.

4.9 DISCUSIÓN

En general los óxidos binarios sol-gel Al₂O₃-TiO₂ presentan un efecto por método de preparación sobre el área superficial BET, sobre todo cuando se incrementa la proporción del óxido de titania (TiO₂) en los preparados en medio básico (252-373 m²/g). Sin embargo en los preparados en medio ácido (pH3), no presentan el mismo efecto, ya que en este caso, el área es menor en comparación a los básicos y no se presenta influencia alguna por la proporción de TiO₂ (279-256 m²/g), estos óxidos binarios presentan un mesoporosidad.

Las diferentes propiedades texturales obtenidas en los óxidos binarios, pueden relacionarse con la velocidad de hidrólisis/condensación en medio ácido (pH3) ó básico (pH9), la cual ocurre durante la gelación de los alcoxidos de titania y alúmina. Estos óxidos binarios se prepararon con isopropóxido de titania en un gel de alúmina presentando una hidroxilación. Las bandas de FTIR entre 3302 cm⁻¹ a 3450 cm⁻¹ de los óxidos que representan una alta hidroxilación, puede ser un factor favorable en la sustitución de iones Al por iones Ti. En la región media del espectro, entre 813 cm⁻¹ y 584 cm⁻¹ se observan las vibraciones Al-O y Al-O-Ti-O⁽¹³⁴⁾.

En todos los óxidos binarios los espectros obtenidos en la adsorción de Piridina por FTIR muestran una acidez tipo Lewis, observando que la banda a 1448 cm⁻¹ permanece a alta temperatura lo que indica una quimisorción de la piridina sobre los sitios ácidos fuertes.

Los termogramas de TPD-NH₃ de los óxidos binarios Al₂O₃-TiO₂ preparados en medio ácido (pH3) mostraron una acidez de 875 y 1589 μ mol/g al incrementarse la concentración del óxido de titania (TiO₂). Este mismo efecto se observa en los catalizadores básicos, sin embargo es de menor intensidad que en los primeros 726 y 1051 μmol/g, respectivamente.

Las bandas que presentaron los óxidos de Al₂O₃-TiO₂ en el FTIR en la adsorción de CO₂ están asociadas con las estructuras bidentadas y con el ion carbonato, donde este ion aparece cuando existen OH y oxígeno superficial esto se comprueba con los estudios de FTIR donde observan espectros muy hidroxilados. En la desorción programada de TPD-CO₂ para determinar la basicidad de los óxidos binarios de Al₂O₃-TiO₂ se reporta en la tabla 4.4, mostrando una mayor basicidad cuando contienen menor cantidad de titania (10% en ambos casos), presentando la basicidad más alta el de Al-Ti-10%-pH9 con 1679 μmol/g.

El RMN de sólidos de ²⁷Al presentaron una relativa abundancia de Al^{IV}, Al^V y Al^{VI} dependiendo el medio de preparación (pH 3 y 9) y el contenido de titania. Los óxidos preparados en medio ácido (Figura 4.14) mostraron una importante abundancia de Al^V. Esta coordinación Al^V se aumenta con el contenido de Titania y se relaciona también con el TPD-NH₃ ya que el óxido AlTi-(20%)-pH3 es el que presenta una mayor acidez. Los preparados en medio básico presentan las señales de coordinación de Al^{IV} y Al^{VI}.

En el análisis MET, se puede observar que con el método sol-gel se obtiene una buena dispersión metálica y el tamaño de partícula es pequeño 20 Å con los tres metales (Rh, Pt, Cu). Observándose que el medio de preparación básico ó ácido es importante ya que tiene mejor dispersión los catalizadores básicos, teniendo una mejor dispersión el Rh.

RESULTADOS DEL ÓXIDO BINARIO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

5.1 ANÁLISIS TEXTURALES

Los óxidos binarios preparados en medio ácido con diferentes concentraciones de circonia, AlZr-(5%)-pH3; AlZr-(10%)-pH3; AlZr-(20%)-pH3 presentan una isoterma de adsorción del tipo IV, la cual se asocia con condensaciones capilares en mesoporos y el límite de la cantidad adsorbida en un intervalo de presión relativa alta. La parte inicial de la isoterma del tipo IV, se atribuye a una adsorción en monocapa-multicapa, ya que sigue el mismo camino correspondiente a una isoterma tipo II (Figura 5.1, 5.2 y 5.3).

La histéresis que aparece en la zona de multicapa de las isotermas en la fisisorción, se asocia generalmente con condensaciones capilares en estructuras mesoporosas. Estos materiales presentan un loop de histéresis del tipo H1, en la cual las dos ramas son casi verticales y aproximadamente paralelas en un intervalo apreciable de cantidades adsorbidas y describe materiales con poros cilíndricos abiertos en ambos extremos ver Figura 5.1, 5.2. y 5.3 ^(114, 115). Estos mismos óxidos binarios presentaron un área superficial en el intervalo de 187-279 m^2/g (tabla 5.1).

Tabla 5.1 Áreas Superficiales de los óxidos binarios Al₂O₃-ZrO₂ en las concentraciones de 5%, 10% y 20% a pH 3 y 9

CATALIZADOR	AREA BET m ² /g	VOL. DE PORO cc/g
AlZr-(5%)-pH3	279	0.99
AlZr-(5%)-pH9	299	1.64
AlZr-(10%)-pH3	187	0.83
AlZr-(10%)-pH9	283	1.34
AlZr-(20%)-pH3	265	1.02
AlZr-(20%)-pH9	354	1.97

Los óxidos binarios básicos presentan para AlZr-(5%)-pH9, una isoterma de tipo III, la cual es convexa hacia el eje P/P₀. Tiene un loop de histéresis del tipo H3, este tipo se presenta en agregados de partículas en forma de placas que dan lugar a rendijas (Figura 5.1). El óxido binario AlZr-(10%)-pH9, presenta una isoterma tipo IV y un loop de histéresis tipo H2 (Figura 5.2). El sólido AlZr-(20%)-pH9 presenta una isoterma del tipo III y una histéresis del tipo H3 (Figura 5.3), este tipo se presenta en agregados de partículas en forma de placas que dan lugar a rendijas. Estos óxidos binarios presentaron una área superficial en el intervalo de 283-354 m²/g (tabla 5.1).

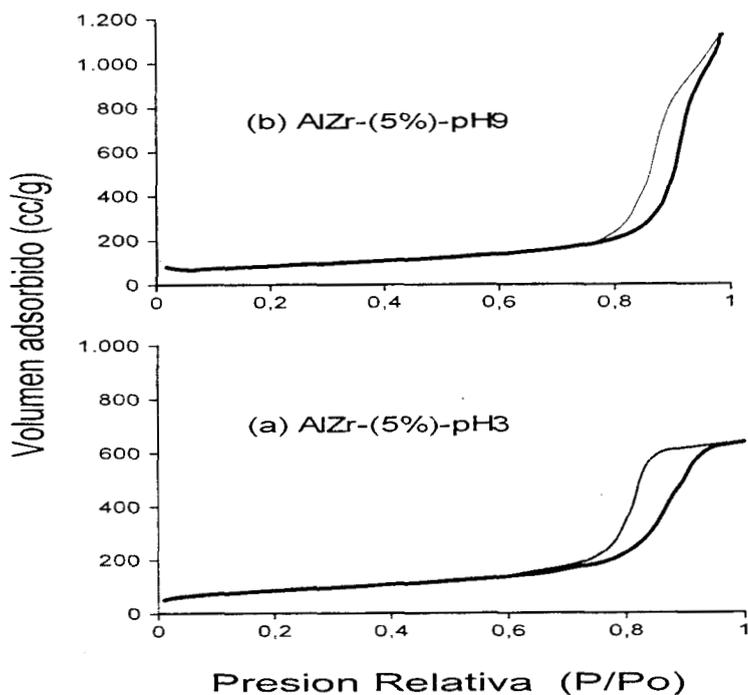


Figura 5.1 Isotherma de adsorción-desorción de los óxidos binarios (a) AlZr-(5%)-pH3, (b) AlZr-(5%)-pH9.

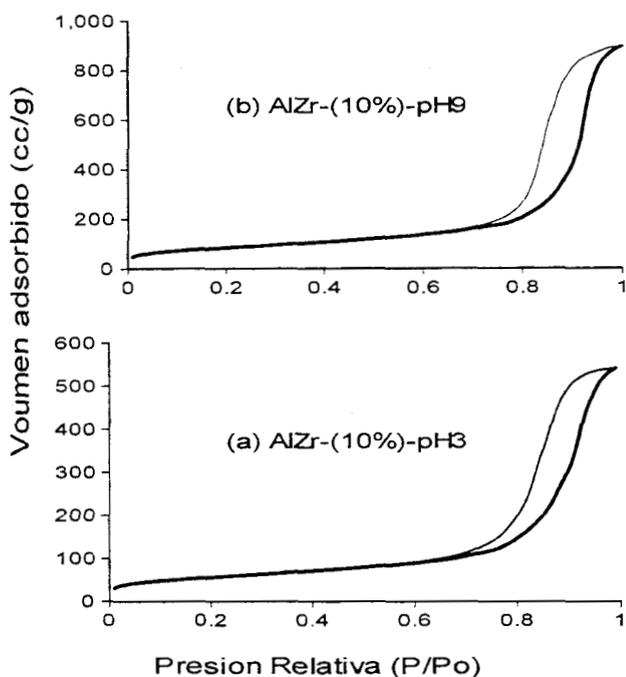


Figura 5.2 Isotherma de adsorción-desorción de los óxidos binarios (a) Al-Zr10%-pH 3, (b) Al-Zr10%-pH9.

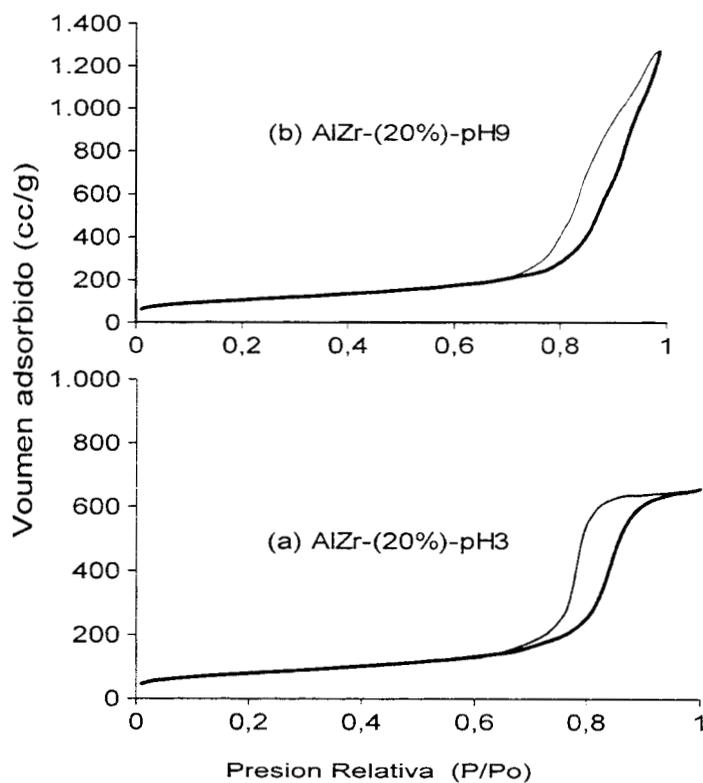


Figura 5.3 Isotherma de adsorción-desorción de los óxidos binarios (a)Al-Zr-(20%)- pH 3, (b) Al-Zr-(20%)-pH9.

En la distribución del tamaño de poro, para los óxidos binarios ácidos se puede decir que tienen un tamaño promedio de poro de 120 Å, los tres óxidos binarios se encuentran el rango de los mesoporos (Figura 5.4, 5.5, 5.6).

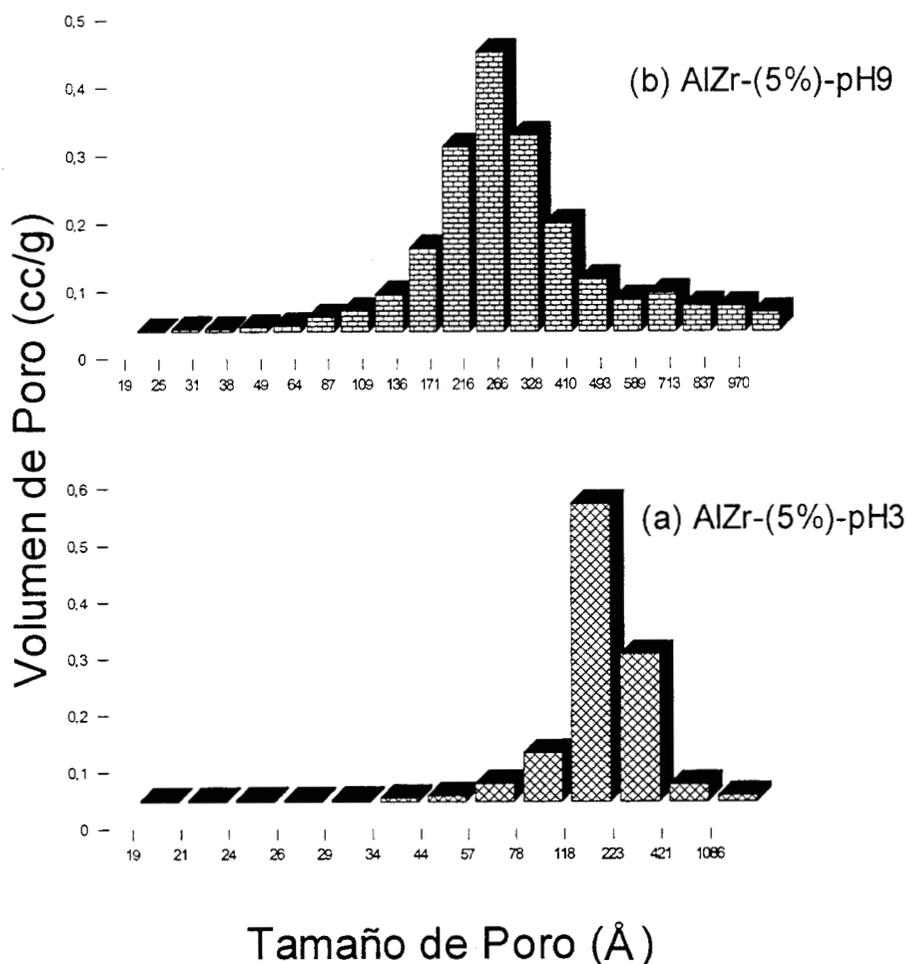


Figura 5.4 Distribución de tamaño de partícula de los óxidos binarios (a) AlZr5%-pH 3, (b) AlZr-(5%)-pH3

En los óxidos binarios básicos el promedio de tamaño de poro es del orden de 220 Å (Figura 5.4, 5.5, 5.6) para los tres óxidos binarios(5, 10, 20% de ZrO_2).

En el óxido binario que contiene 5% de ZrO_2 la distribución del tamaño de poro se observa muy diferente en los dos medios de reacción de reacción (pH 3 ó 9),

teniendo mas uniformidad en el preparado en el medio básico, en el óxido binario al 10% ZrO₂ no hay una influencia en el medio de reacción tendiendo a poros más grandes y en el óxido binario preparado a 20% ZrO₂, en ambos medios de reacción el tamaño promedio es de 117Å.

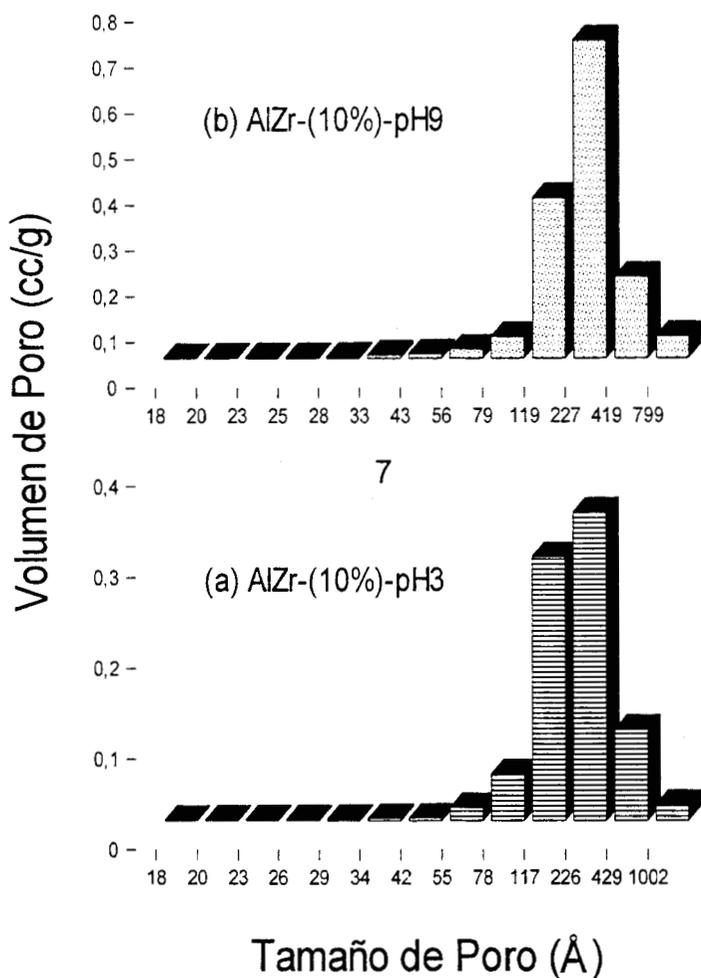


Figura 5.5 Distribución de tamaño de partícula de los óxidos binarios(a)AlZr-(10%)-pH 3, (b) AlZr10%-pH9

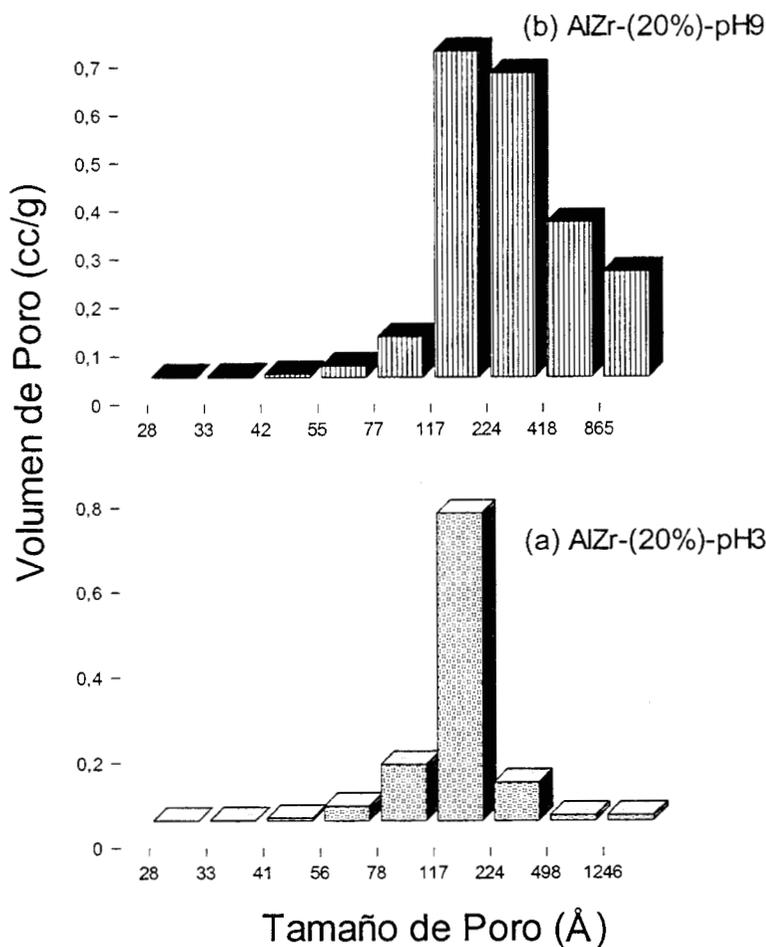


Figura 5. 6 Distribución de tamaño de partícula de los óxidos binarios (a) AlZr-(20%)-pH 3, (b) AlZr-(20%)-pH9

5.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

Los óxidos binarios se caracterizaron por espectroscopía FTIR con un equipo de Transformada de Fourier en un equipo Nicolet 170-SX como se menciona en el capítulo 3.

En la Figura 5.7 se presentan los espectros FTIR de los óxidos binarios AlZr-pH 3, con diferentes concentraciones de circonia en la red de alúmina. Los óxidos binarios presentan una banda ancha a 3459 cm^{-1} asignadas a las frecuencias de alargamiento de los enlaces O-H de las diferentes especies. Los (OH) se debe a la presencia de agua fisisorbida agua de cristalización del sólido, alcoholes residuales, grupos OH asignados a los iones Zr^{4+} superficiales. Una segunda banda de muy baja intensidad se puede ver a 2098 cm^{-1} , se puede atribuir a vibraciones de estiramiento en la red los óxidos Zr-O-Al (134). A 1630 cm^{-1} aparece la vibración de fisisorción del agua, la cual es de alta intensidad ^(61,141). En los óxidos binarios frescos (Figura 5.7), existe la presencia de una banda a 1078 cm^{-1} asociada con la flexión de Al-O ⁽¹³⁴⁾.

Los óxidos binarios calcinadas a 550°C , (Figura 5.8). Se presenta la banda 3464 cm^{-1} debida a vibraciones de alargamiento OH. La banda observada a 2098 cm^{-1} desaparece debido a que la red sufre rearrreglos estructurales. En la región de $1700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, se definen tres bandas a 1640 , 1533 y 1420 cm^{-1} , la primera es debida a vibraciones de flexión de los grupos OH del agua, las otras dos bandas restantes son típicas de γ -alúmina ⁽¹⁴²⁾ la cual se forma por efecto de la temperatura. Cuando el óxido binario tiene la más alta concentración de ZrO_2 , la banda a 1099 cm^{-1} se define completamente, la cual es debida a una vibración de alargamiento Al-O. En la región de baja energía del espectro se observan dos bandas a 872 y 618 cm^{-1} , asignadas a vibraciones de flexión de la estructura del óxido binario Zr-O-Al ⁽¹³⁴⁾.

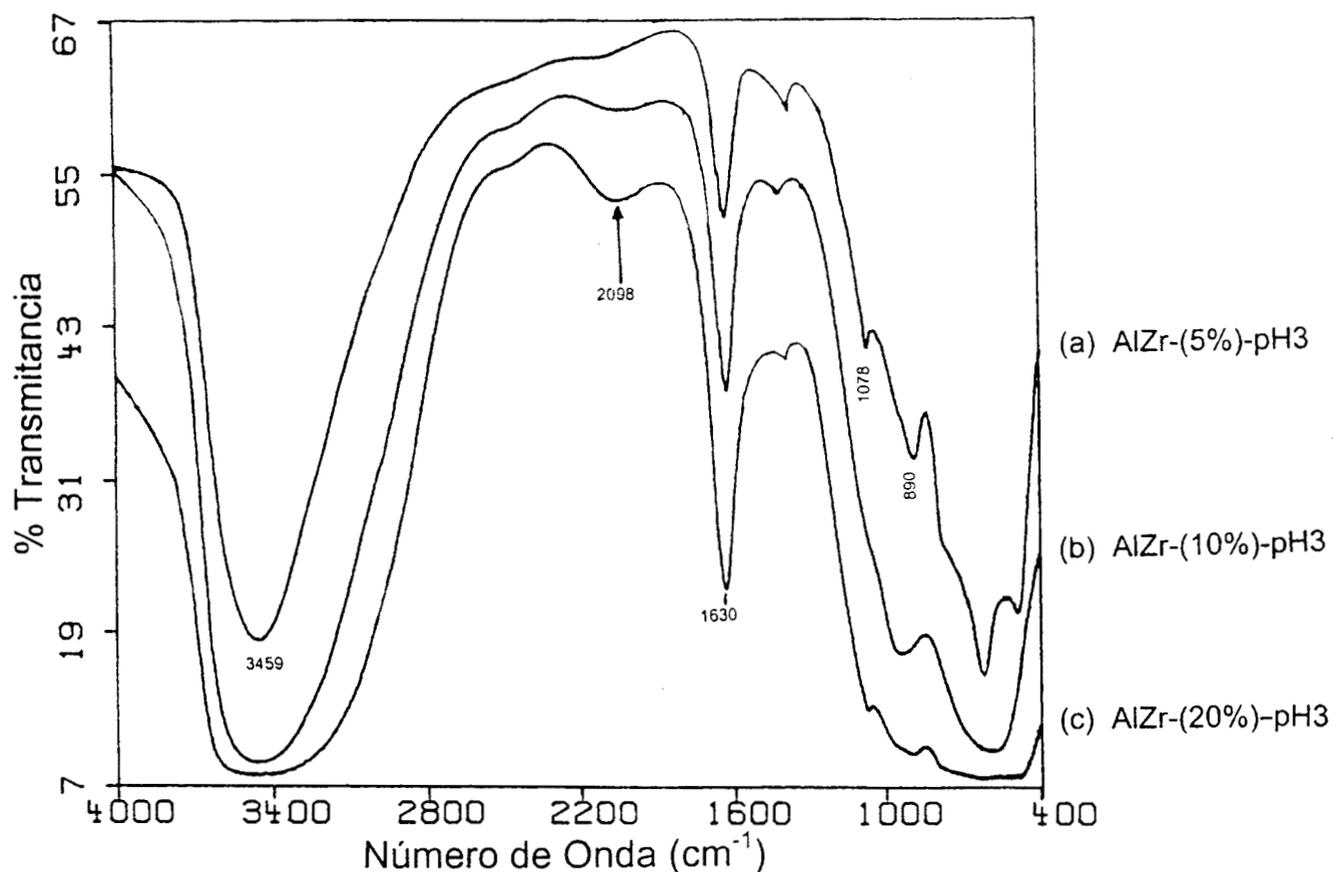


Figura 5.7 Espectros de FTIR de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ pH3 fresca, (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20%.

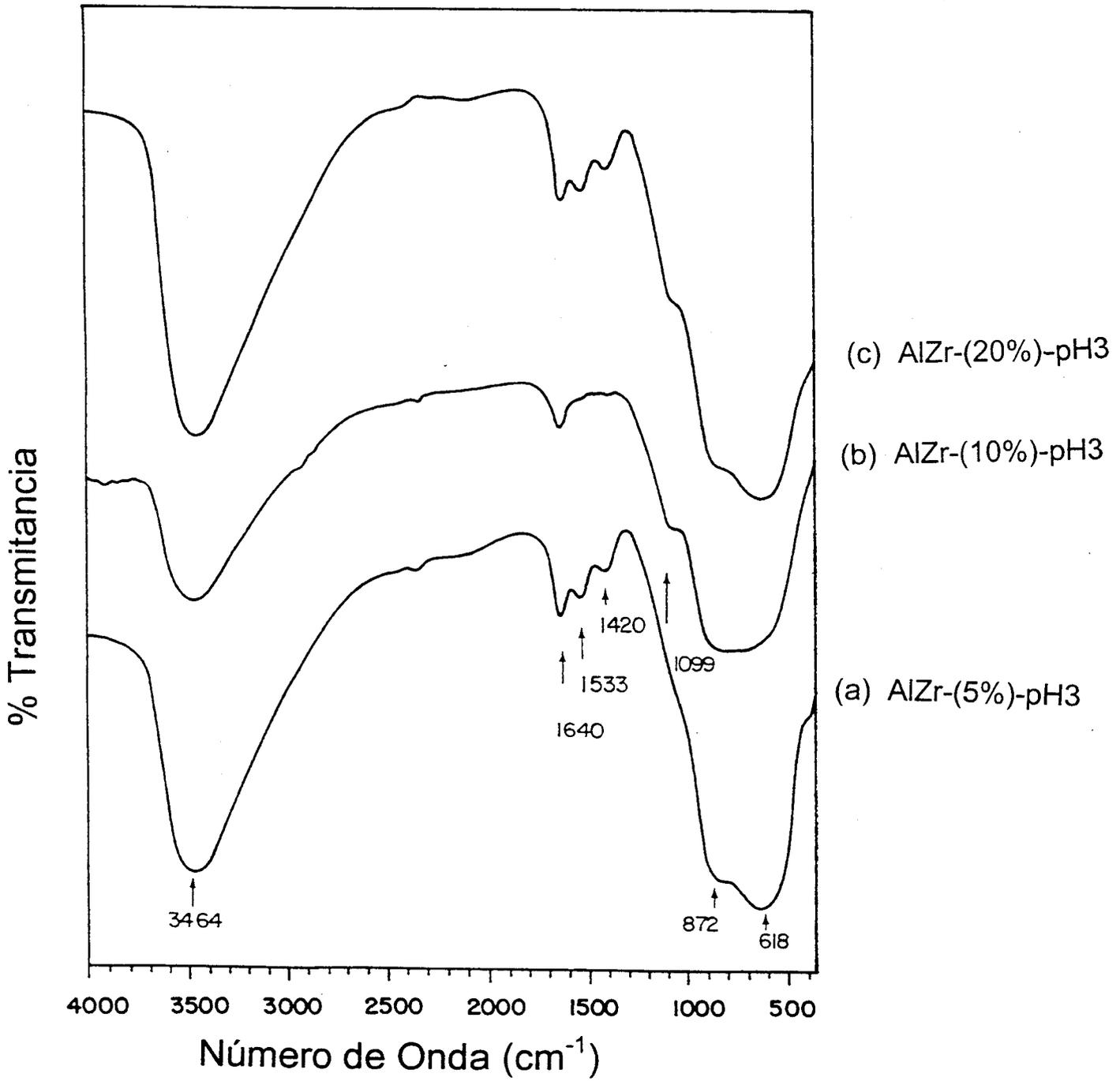


Figura 5.8 Espectros de FTIR de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ pH 3 calcinada a 500°C , (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20%.

Para los óxidos binarios preparados a pH 9 con NH_4OH como catalizador de hidrólisis, se observa una banda ancha a 3452 cm^{-1} para los óxidos binarios en fresco (Figura 5.9) asignada a vibraciones de estiramiento de los OH. En los óxidos binarios frescos se puede observar una banda a 2970 cm^{-1} asignada a vibraciones C-H asociada por una polimerización incompleta. Esta banda desaparece en los óxidos binarios calcinados. A 2096 cm^{-1} se observa una banda que se desplaza a 2104 cm^{-1} después del tratamiento térmico, esta banda es asignada a vibraciones de alargamiento Zr-O-Al. La banda de flexión OH se observa a 1630 cm^{-1} y no disminuye su intensidad aun con el tratamiento térmico (Figura 5.10). Las bandas a 1586 y 1384 cm^{-1} , se desplazan a 1538 y 1400 cm^{-1} por efecto de la temperatura (Figuras 5.9 y 5.10), estas dos bandas son típicas de γ -alúmina⁽¹⁴²⁾. A 1071 cm^{-1} se observa la vibración de Al-O, la cual se desplaza a 1099 cm^{-1} a altas temperaturas. La región de baja energía del espectro, que define las vibraciones de flexión Zr-O-Al. En esta región se observan a 850 y 630 cm^{-1} ellas están asociada a la flexión vibracional de la estructura del óxido se encuentra indefinida^(143, 144).

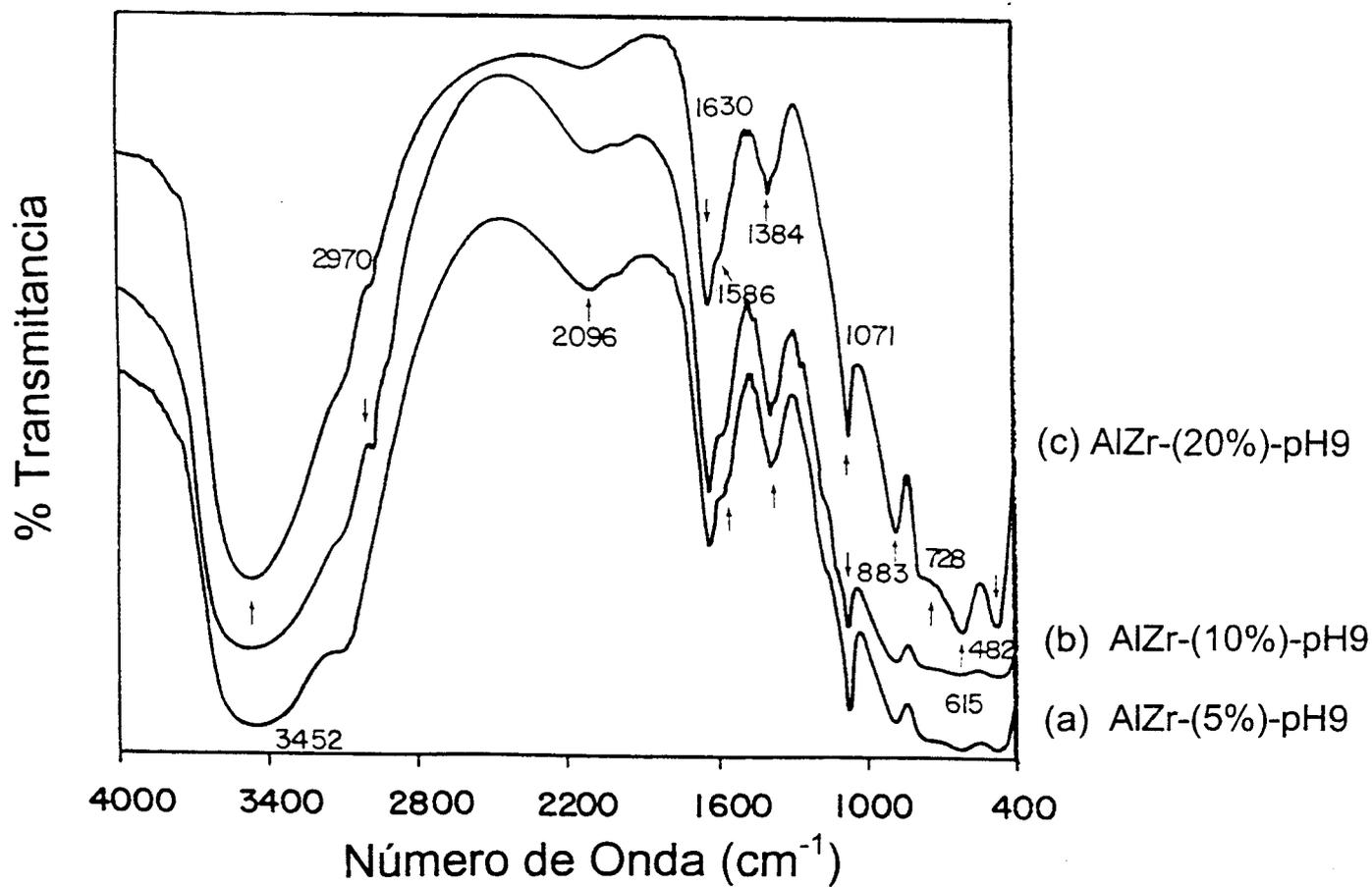


Figura 5.9 Espectros de FTIR de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a pH9 frescos, (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20%.

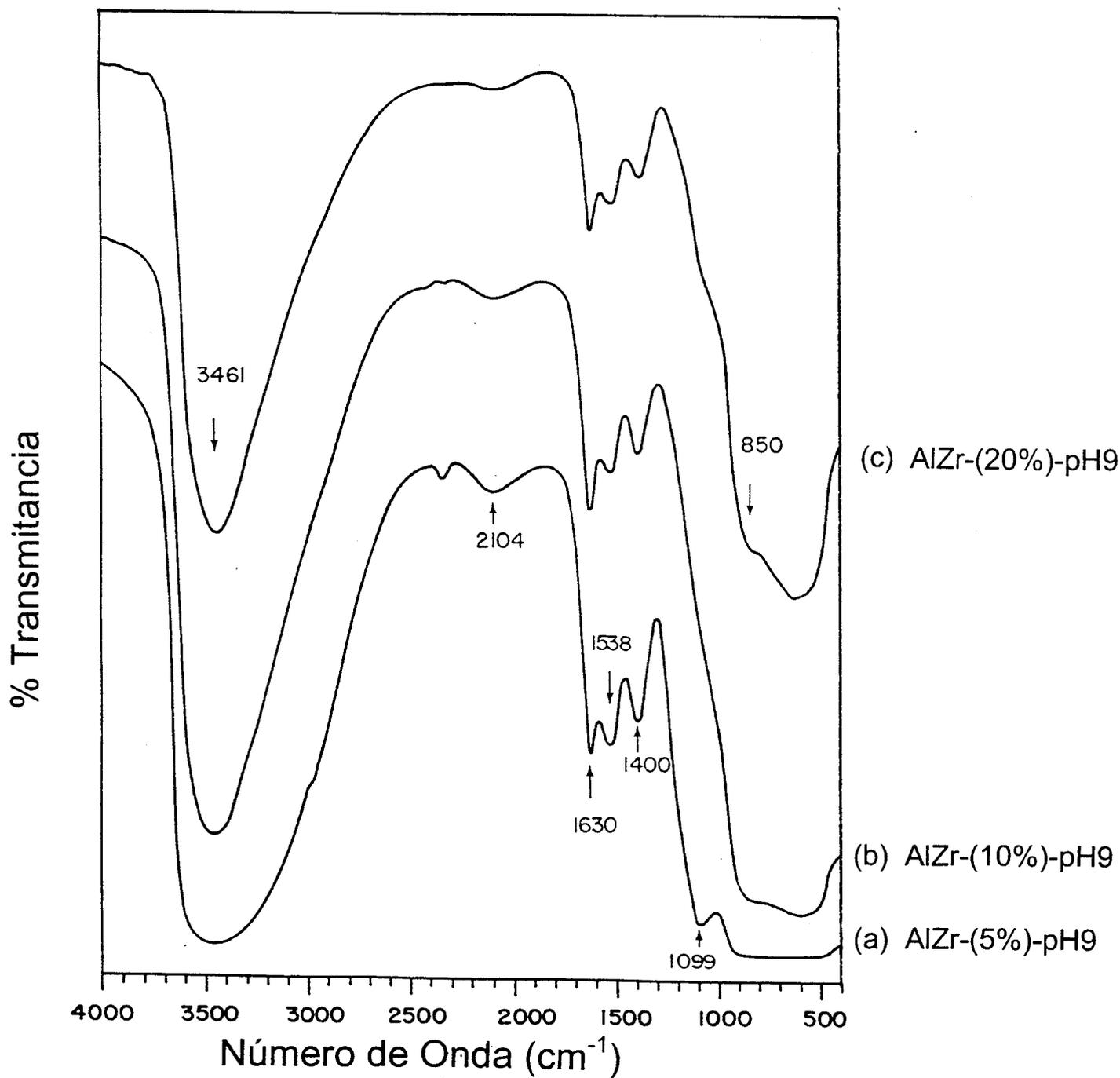


Figura 5.10 Espectros de FTIR de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ pH9 calcinada a 500°C, (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20%.

5.3 ESTUDIO DE TGA-DTA

Los termogramas de los óxidos binarios ácidos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ se muestran en la Figura 5.11. En el óxido binario AlZr-(5\%)-pH3 , se observa un pico endotérmico a 70°C , acompañado de una pérdida en peso de 6.38 mg en un rango de temperatura de $25\text{-}895^\circ\text{C}$, en todo el termograma no se observa otro pico. Al aumentar la concentración de circonia en la red, lo único que se observa es un desplazamiento del pico endotérmico a 95°C para el óxido binario AlZr-(10\%)-pH3 , con una pérdida en peso de 8.46 mg entre $25\text{-}765^\circ\text{C}$. En el óxido binario AlZr-(20\%)-pH3 , el pico se encuentra a 80°C , con una pérdida en peso de 8.3 mg entre $25\text{-}790^\circ\text{C}$. El pico endotérmico que se observa es debido a desorción del agua y del etanol ocluido en la red del polímero inorgánico después del punto de gelificación.

Los termogramas de los óxidos binarios sintetizadas en medio básico (Figura 5.12) son totalmente diferentes a los observados en medio ácido. En estos se observa un pico endotérmico alrededor de 50 y 60°C acompañado de un hombro a 150°C para el óxido binario sintetizado al 5% de ZrO_2 estos picos son debidos a la desorción del agua o residuos de etanol en la red del propio óxido binario, sin embargo en este caso se ven dos picos exotérmicos alrededor de 250 y 350°C . Esta señal puede atribuirse a una polimerización incompleta; como se observa en el espectro de IR la banda alrededor de 2970 cm^{-1} asignada a vibraciones C-H en los óxidos binarios frescos, desapareciendo en los óxidos binarios calcinadas a 500°C , también este pico exotérmico es característico de los cambios en la fase cristalina sobre todo se observa que este pico exotérmico en el óxido binario que contiene 20% de ZrO_2 se presenta a 350°C . La pérdida en peso en el óxido binario AlZr-(5\%)-pH9 es de 6.32 mg en un rango de temperatura de $25\text{-}820^\circ\text{C}$, en la AlZr-(10\%)-pH9 es de 7.04 mg entre $25\text{-}820^\circ\text{C}$ y en la AlZr-(20\%)-pH9 es de 4.88 mg entre $25\text{-}665^\circ\text{C}$. Se puede decir que un

gran número de OH quedan retenidos en la red, al no observar ningún pico de deshidroxilación a lo largo de los termogramas ^(145,146).

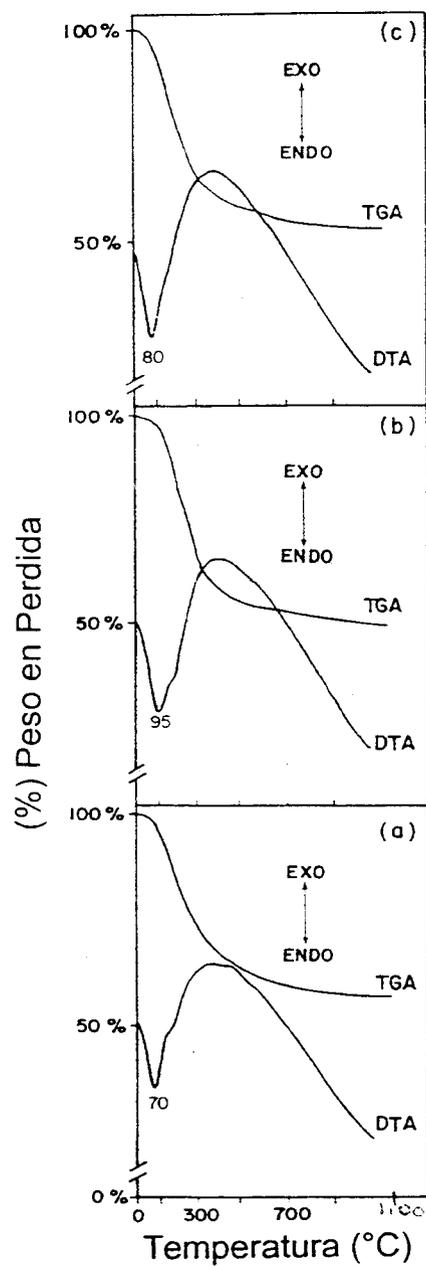


Figura 5.11 TGA y DTA del óxido binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ pH3, (a) AlZr-5%,

(b) AlZr-10%, (c) AlZr-20% .

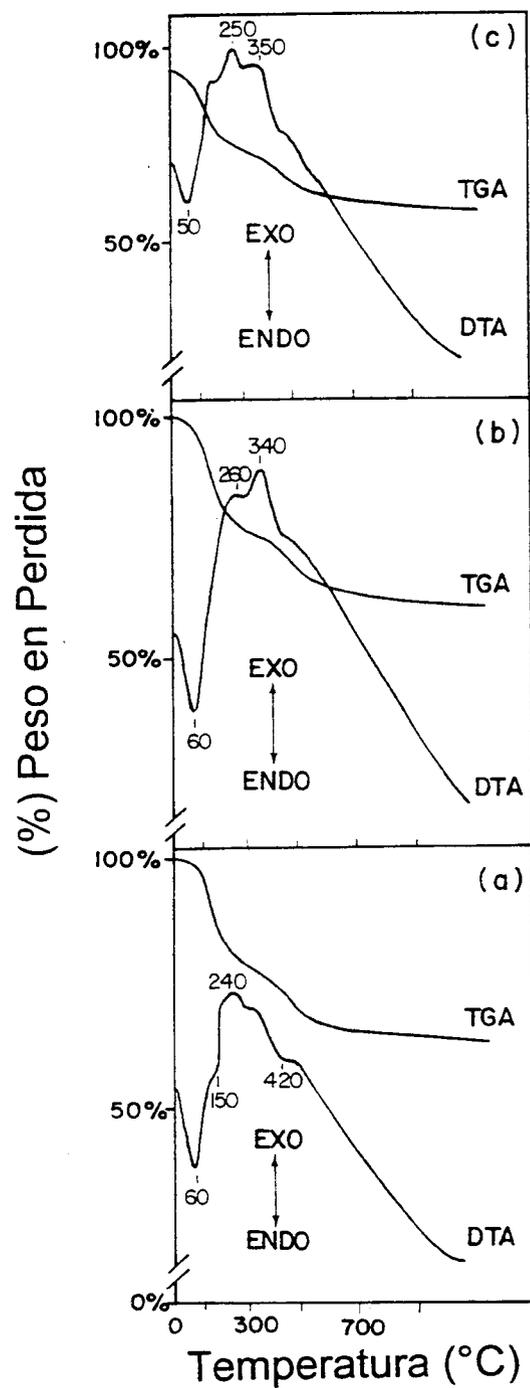


Figura 5.12 TGA y DTA de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ pH9, (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20%.

5.4 ADSORCIÓN DE PIRIDINA POR FTIR

Como se mencionó anteriormente el análisis para la determinación de los sitios Brønsted y/o Lewis se realizó por adsorción-desorción de piridina sobre los óxidos binarios calcinadas.

Las bandas en el mediano infrarrojo de piridina en sólidos ácidos son conocidas y las asignaciones han sido revisadas por Ward ⁽¹⁴⁷⁾. Las señales que se observan para los diferentes modos de adsorción de la piridina son Lewis (LPY) a 1620 cm⁻¹ (fuertes), 1577 cm⁻¹ (débiles), 1490 cm⁻¹ (fuertes) y 1450 cm⁻¹ y para los sitios Brønsted (BPY) 1638, 1620, 1490 y 1545 cm⁻¹. Se observan diferentes bandas para piridina coordinada (puentes de hidrógeno) (HPY) a 1614, 1593, 1490, 1438 cm⁻¹.

La banda a 1450 cm⁻¹ puede sufrir algún desplazamiento cuando la carga y la naturaleza del catión que general el sitio ácido cambia.

Tanabe et al ⁽⁵⁰⁾, Olah et al ⁽¹⁴⁸⁾ han fundamentado que en los óxidos binarios en soluciones sólidas presentan propiedades fisicoquímicas diferentes a las especies individuales.

Los óxidos binarios en diferentes concentraciones de circonia preparados en medio ácido y básico fueron analizados con la adsorción de piridina para investigar las propiedades ácidas superficiales y los tipos de acidez que presentan.

Los espectros se analizaron en la región asignada a las vibraciones del anillo aromático de la piridina (1700-1400 cm⁻¹), región donde la mayoría de los materiales no presentan bandas de adsorción

En el óxido binario AlZr(5%)-pH3 se observa a 1444 cm⁻¹ una banda intensa, relacionadas con piridina coordinada, esta banda dilucidar los sitios

Lewis verdaderos, esta banda permanece arriba de los 200°C (piridina fisisorción), esta banda desaparece por completo a 400°C y se deben a interacciones fuertes. A 1490 cm^{-1} se observa una banda asociada tanto a sitios Lewis como Brönsted, esta banda puede ser relacionada con la acidez total del material. Se observa una banda de baja intensidad a 1610 cm^{-1} asociada a sitios Lewis fuertes, la banda a 1590 y 1577 cm^{-1} están asociadas a sitios Lewis débiles, perdiendo intensidad a los 200°C . Estas misma bandas aparecen en el óxido binario Al-Zr(10%)-pH3, con menos intensidad en todas las bandas y desapareciendo a 300°C . En el óxido binario con 20% de circonia, la banda aparece a 1446 cm^{-1} desapareciendo a 400°C , se puede observar con una baja intensidad la banda a 1490 cm^{-1} , la banda alrededor de 1590 cm^{-1} desaparece a los 200°C (sitios débiles), la banda a 1610 cm^{-1} se observa con una baja intensidad (Figura 5.13).

Los óxidos binarios preparadas en medio básico AlZr-(5, 10, 20 %)-pH9, se observa en ellos la interacción de piridina coordinada a 1444 cm^{-1} , esta banda se desplaza después de los 200°C a 1448 cm^{-1} , la banda desaparece para el preparado al 5% de circonia a 400°C y para los de mayor contenido de circonia (10 y 20%) desaparece a 300°C , la banda a 1490 cm^{-1} se puede observa en los óxidos binarios con 5% y 10% de circonia, el preparado al 20% de circonia casi no se observa, la banda de sitios fuertes lewis a 1612 cm^{-1} se observa en los tres espectros, desapareciendo a 300°C . La banda a 1591 cm^{-1} desaparece a los 200°C , las cuales se atribuyen a sitios débiles Lewis (Figura 5.14).

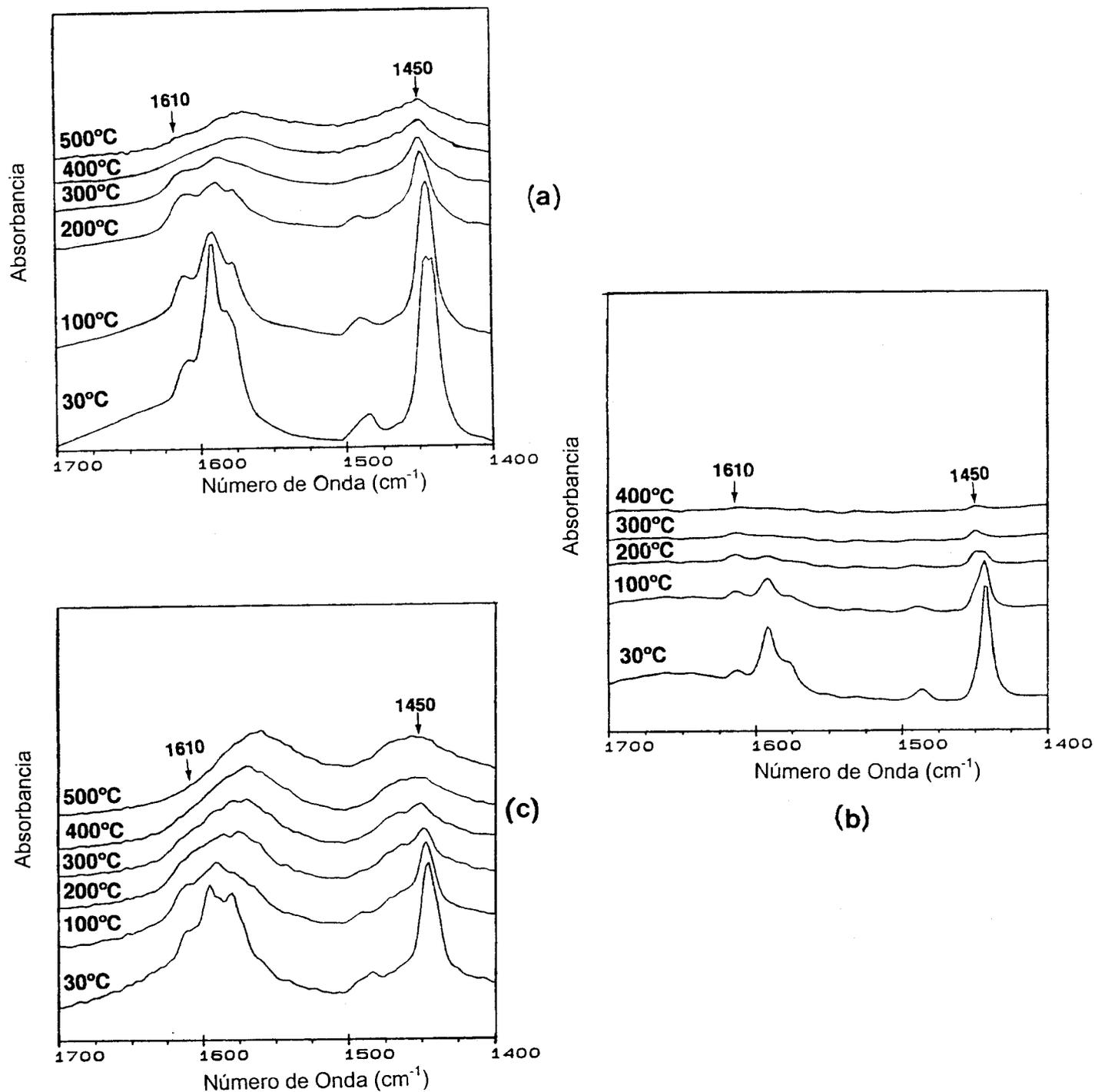


Figura 5.13 FTIR de piridina de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a pH3, (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20%.

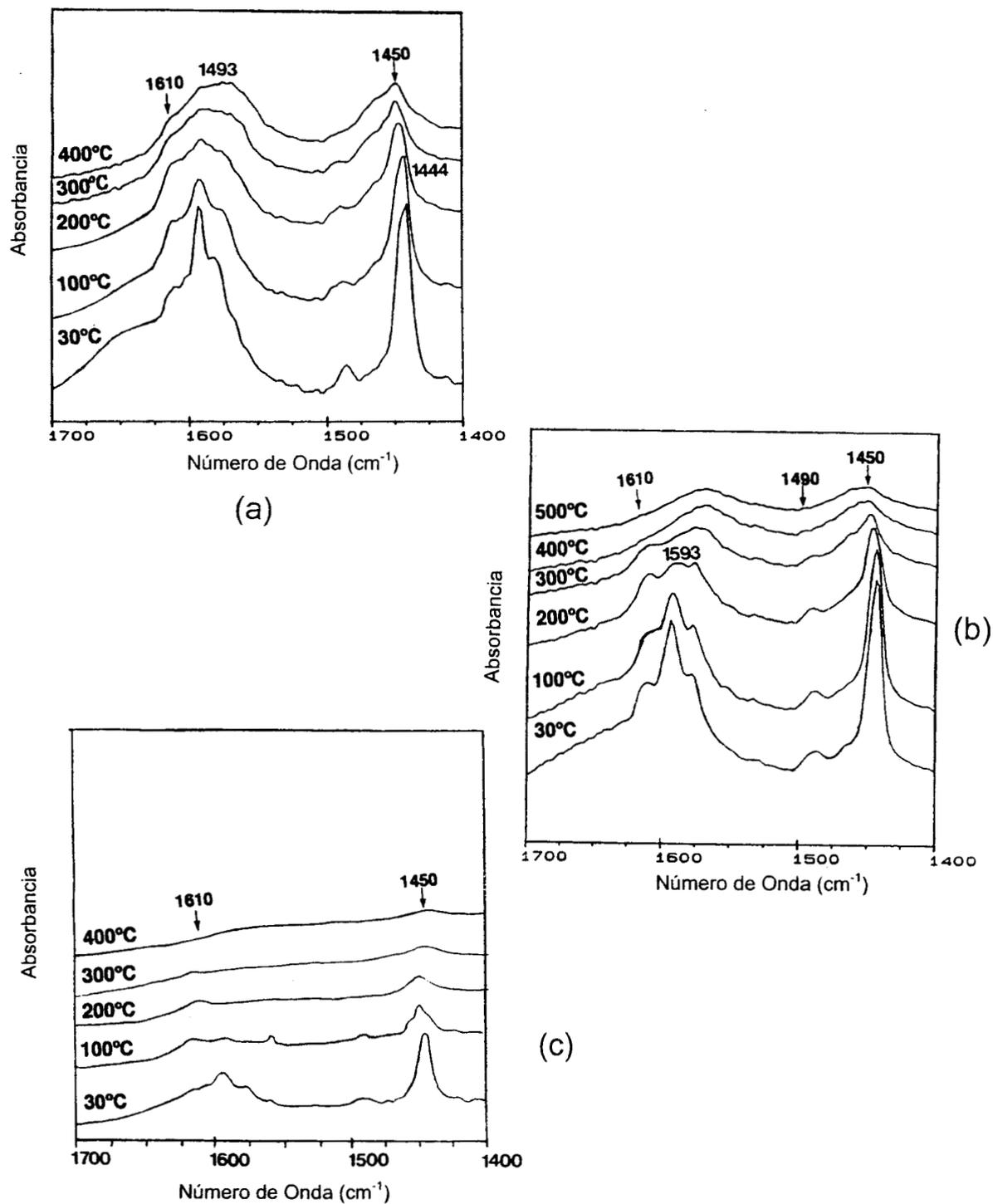


Figura 5.14 FTIR de piridina de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a pH9,

(a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20% .

5.5 Estudios de Termodesorción programada (TPD) de amoniaco.

Los resultados obtenidos de TPD-NH₃ de los óxidos binarios Al₂O₃-ZrO₂, presentaron una forma asimétrica con ensanchamiento de sus curvas. El pico de baja temperatura (275°C) corresponde a centros ácidos débiles (Figuras 5.15 y 5.16).

Los valores de TPD-NH₃ se resumen en la tabla 5.2, teniendo para los óxidos binarios ácidos, AlZr-(5%)-pH3; AlZr-(10%)-pH3; AlZr-(20%)-pH3 646,561, 430 μmoles NH₃/g cat. respectivamente y para los óxidos binarios básicos AlZr-(5%)-pH9; AlZr-(10%)-pH9; AlZr-(20%)-pH 9 una adsorción de 708, 629, 661 μmoles NH₃/g cat, respectivamente.

Tabla 5.2 TPD de NH₃ de los óxidos binarios Al₂O₃-ZrO₂ a diferente pH.

CATALIZADOR	ACIDEZ μmoles de NH ₃
AlZr-(5%)-pH3	646
AlZr-(5%)-pH9	708
AlZr-(10%)-pH3	561
AlZr-(10%)-pH9	629
AlZr-(20%)-pH3	430
AlZr-(20%)-pH9	661

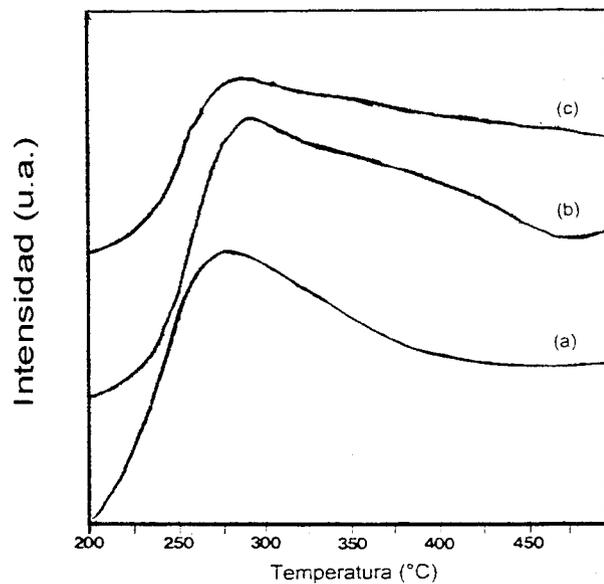


Figura 5.15 TPD de NH_3 de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a pH3, (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20% .

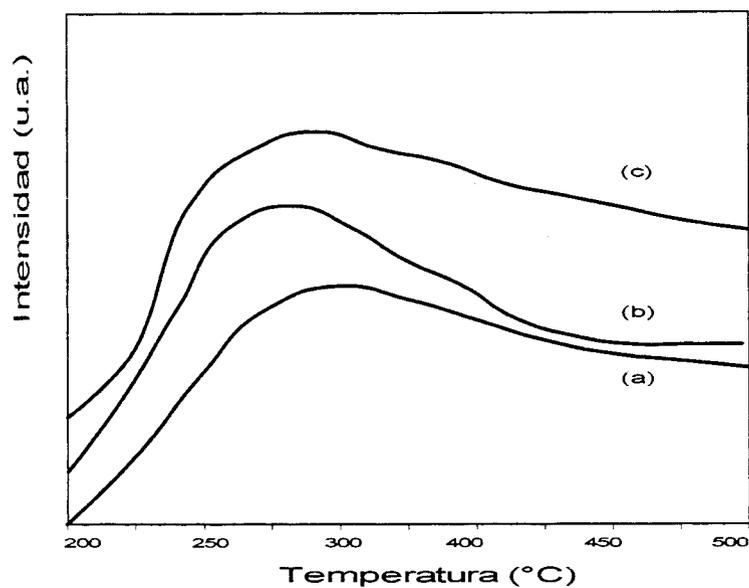


Figura 5.16 TPD de NH_3 de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ pH9, (a) AlZr-5%, (b) AlZr-10%, (c) AlZr-20%.

5.6 ADSORCIÓN CO₂ POR FTIR

Como se menciona anteriormente el CO₂ es una molécula con propiedades ácidas la cual se utiliza frecuentemente como una molécula prueba para sitios básicos de superficie. Las bandas características de CO₂ y las posibles especies superficiales son listadas en la Figura. 3.6 (capítulo 3).

Las propiedades básicas de los óxidos binarios AlZr-(5%, 10% y 20%)-pH 3 y 9 expuestos al CO₂ se presentan en la Figuras 5.17 y 5.18. Observándose que en los seis óxidos binarios hay un número importante de señales asociadas con estructuras de los carbonatos y carboxilatos ⁽¹³⁹⁾, donde podemos decir que en estos óxidos binarios presentan carbonatos bidentados y el ion carbonato, tabla 5.3. Esta estructura supone la existencia de grupos OH y oxígeno en superficie; esto lo comprobamos con los espectros de FTIR.

Tabla 5.3 Bandas de Adsorción de CO₂ en FTIR de los óxidos binarios Al₂O₃-ZrO₂.

CATALIZADOR	ADSORCIÓN DE CO ₂ POR FTIR (cm ⁻¹)				
AlZr-(5%)-pH3	1649	1541	1454	1265	1235
AlZr-(5%)-pH9	1650	1569	1441	1232	-----
AlZr-(10%)-pH3	1660	1579	1472	1268	1233
AlZr-(10%)-pH9	1620	1578	1464	1322	1264
AlZr-(20%)-pH3	1644	1585	1463	1435	1265
AlZr-(20%)-pH9	1646	1470	1450	1265	1233

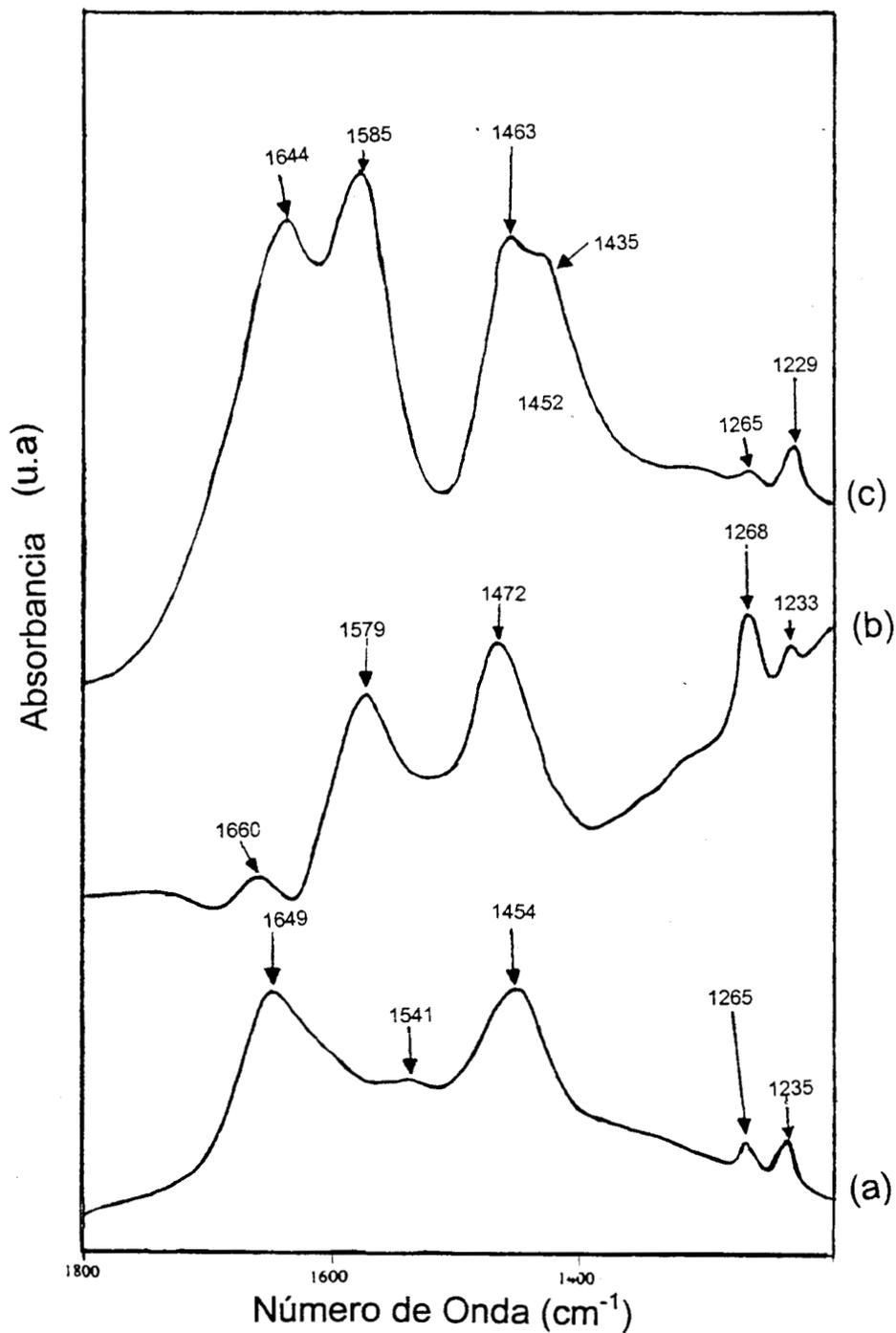


Figura 5.17 FTIR de la adsorción CO_2 de los óxidos binarios (a) AlZr-(5%)-pH3, (b) AlZr-(10%)-pH3, (c) AlZr-(20%)-pH3 .

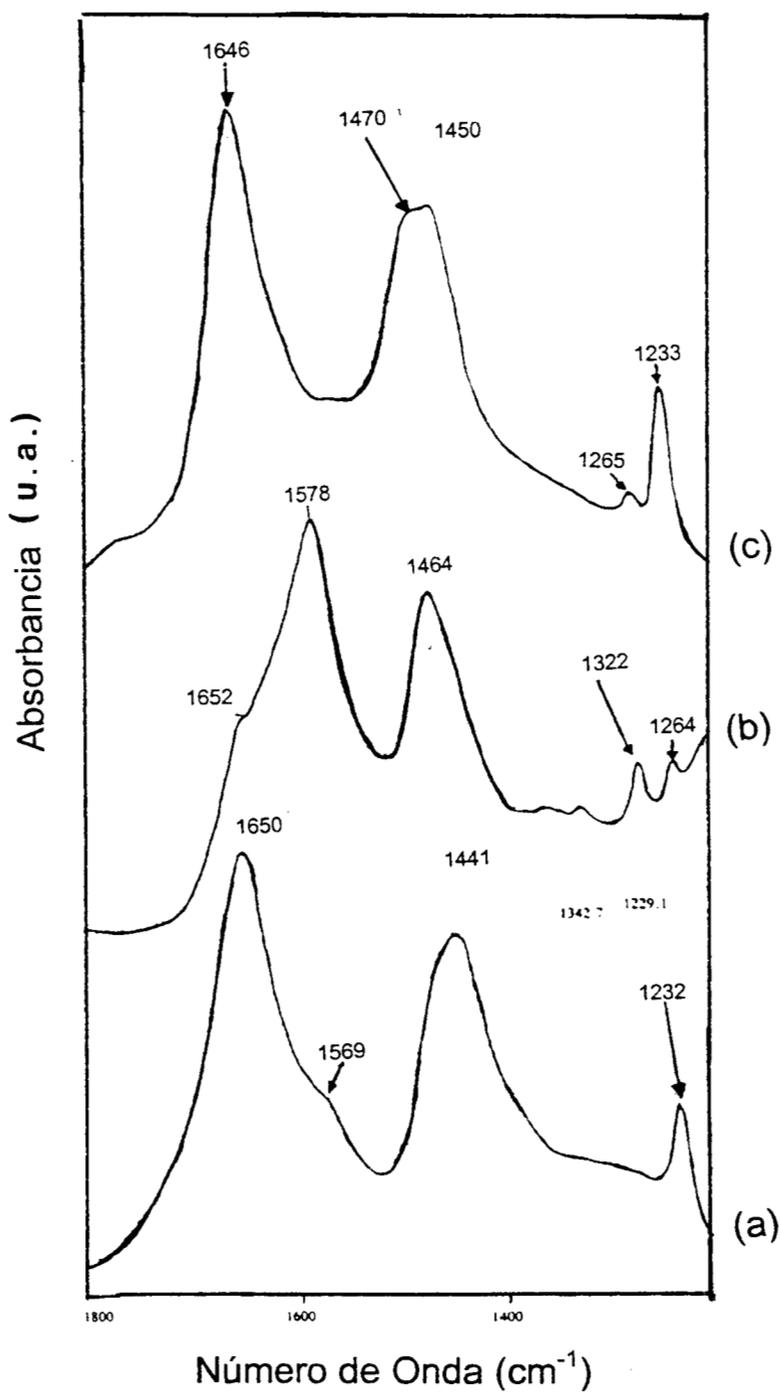


Figura 5.18 FTIR de adsorción CO_2 de los óxidos binarios, (a) AlZr-(5%)-pH9 ,
(b) AlZr-(10%)-pH9 , (c) AlZr-(20%)-pH9 .

5.7 ESTUDIOS DE TERMODESORCIÓN PROGRAMADA (TPD) DE CO_2

Mediante el TPD de CO_2 , obtenemos información de los sitios básicos y de las características de los mismos en los óxidos binarios, es decir se puede saber que tan fuerte o débil es determinado sitio según la adsorción que presenten (149, 50). Los termogramas de los óxidos binarios (Figuras 5.19 y 5.20). La principal característica es que picos a baja temperatura (80°C), es para sitios débiles y para después de 250°C sitios fuertes.

Los valores de TPD- CO_2 (tabla 5.3), obtenidos para los óxidos binarios ácidos son AlZr-(5%)-pH3; 423 $\mu\text{moles CO}_2/\text{g}$, para AlZr-(10%)-pH3; 514 $\mu\text{moles CO}_2/\text{g}$, y para AlZr-(20%)-pH3, 1068 $\mu\text{moles CO}_2/\text{g}$, observándose que al aumentar la circonia aumenta la basicidad total.

En los catalizadores básicos AlZr-(5%)-pH9; 1196 $\mu\text{moles CO}_2/\text{g}$, para el catalizador AlZr-(10%)-pH9; 1213 $\mu\text{moles CO}_2/\text{g}$ y para AlZr-(20%)-pH9 1456 $\mu\text{moles CO}_2/\text{g}$. Sin embargo, en el sitio fuerte de la basicidad se observa para el óxido binario con 10 % de ZrO_2 a pH9, correspondiendo a una desorción de 1070 $\mu\text{moles CO}_2/\text{g}$, y 406 y 210 $\mu\text{moles CO}_2/\text{g}$ se observan para los óxidos binarios al 5 % y 20% de circonia respectivamente.

Tabla 5. 4 Termodesorción programada de CO₂ de los óxidos binarios Al₂O₃-ZrO₂.

OXIDO BINARIO	BASICIDAD (μmoles de CO ₂)		
	DÉBIL	FUERTE	TOTAL
AlZr-(5%)-pH3	117	336	423
AlZr-(5%)-pH9	789	407	1196
AlZr-(10%)-pH3	78	436	514
AlZr-(10%)-pH9	142	1071	1214
AlZr-(20%)-pH3	278	790	1068
AlZr-(20%)-pH9	1246	210	1456

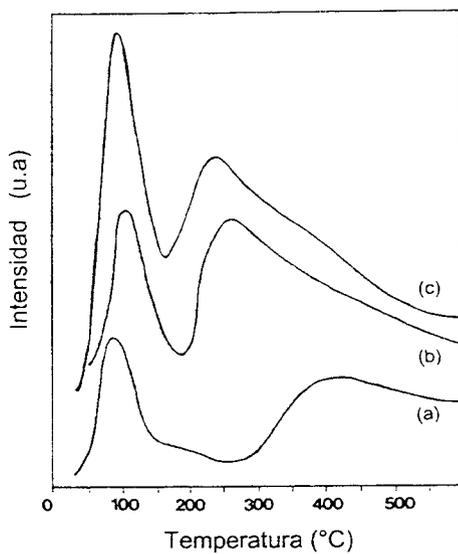


Figura 5.19 TPD CO_2 de los óxidos binarios, (a) AlZr-(5%)-pH3, (b) AlZr-(10%)-pH3, (c) AlZr-(20%)-pH3.

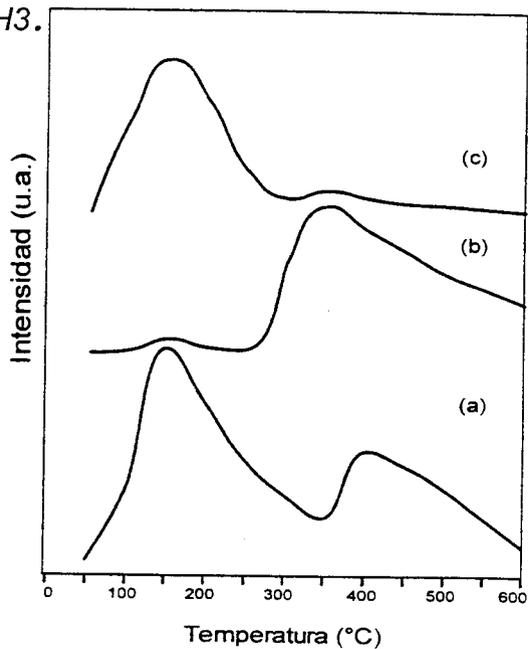


Figura 5.20 TPD de CO_2 de los óxidos binarios a pH9, (a) AlZr-(5%)-pH9, (b) AlZr-(10%)-pH9, (c) AlZr-(20%)-pH9.

5.8 TAMAÑO DE PARTÍCULA

El tamaño de partícula fue calculado con la técnica láser, que consiste en dispersión de luz láser con una lámpara de He-Ne (633 nm long de onda con rayo de expansión de 9 mm), la resolución es por transformada de Fourier.

En la Figura 5.21, se puede observar que cuando los óxidos binarios son preparados en medio ácido usando HCl como catalizador de hidrólisis, se obtienen nanopartículas con un máximo entre 10-30 μm , mientras que cuando los óxidos binarios se preparan en medio básico (NH_4OH), tenemos partículas de diferentes tamaños (Figura 5.22). Se observa la formación de pequeñas nanopartículas 10 μm como de grandes partículas alrededor de 100- 250 μm .

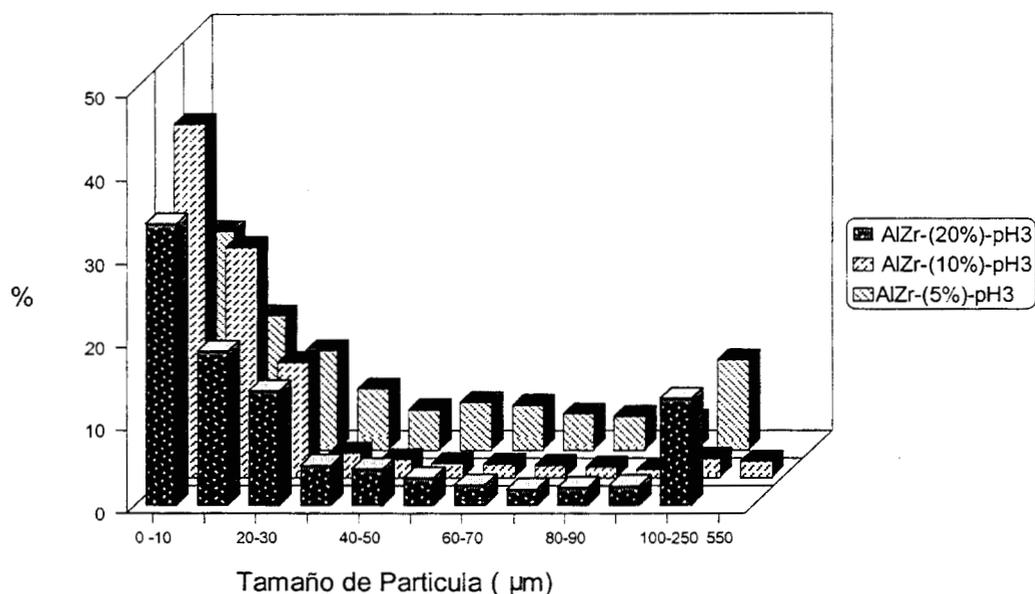


Figura 5.21 Tamaño de partícula por técnica láser de los óxidos binarios de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a pH3.

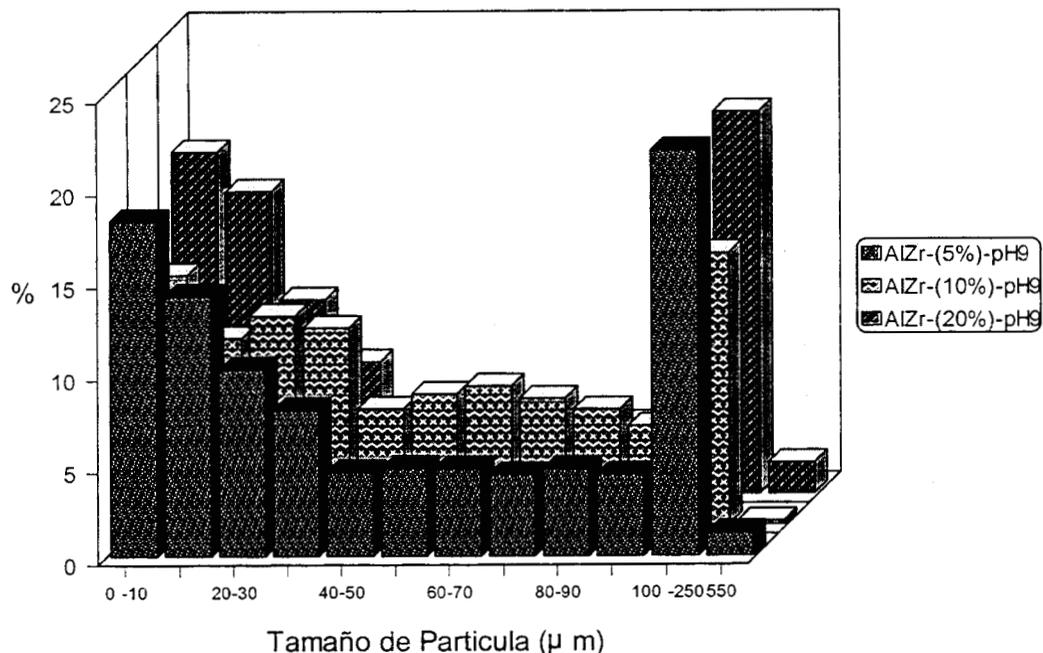


Figura 5.22 Tamaño de partícula por técnica láser de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a pH9.

5.9 RMN-MAS ^{27}Al

Los espectros fueron obtenidos igual que los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con óxidos binarios calcinadas a 500°C . Como se mencionó en el capítulo anterior las posiciones de las bandas en resonancia entre 55 y 60 ppm es para la alúmina tetraédrica Al^{IV} , alrededor de 28 y 34 ppm es para la pentacoordinación de la alúmina Al^{V} y para la coordinación octaédrica Al^{VI} , entre 0 y 7 ppm (130), en la tabla 5.5, se reportan los valores obtenidos para los óxidos binarios AlZr-(5%,10%, 20%)-pH3 ó pH9.

En la Figura 5.23 se puede ver la coordinación tetraédrica y octaédrica de la alúmina para los óxidos binarios preparados en medio básico. En los otros

espectros de los óxidos binarios ácidos se observa además la pentacoordinación de la alúmina, esta coordinación se incrementa al aumentar la titanía al óxido binario, Figura 5.24.

Los espectros de RMN-MAS ²⁷Al, presentaron diferentes estados de coordinación Al^{IV}, Al^V y Al^{VI}, dependiendo del medio de reacción (pH 3 ó 9).

Tabla 5.5 NMR-MAS ²⁷Al, de los óxidos binarios Al₂O₃-ZrO₂

OXIDO BINARIO	POSICIÓN (ppm)		
	P _T	P _P	P _O
AlZr-(5%)-pH3	59	25	3
AlZr-(5%)-pH9	61	-----	3
AlZr-(10%)-pH3	56	28	2
AlZr-(10%)-pH9	-----	-----	-----
AlZr-(20%)-pH3	57	33	1
AlZr-(20%)-pH9	61	-----	2

P_T = Coordinación Tetraédrica
P_P = Pentacoordinación
P_O = Coordinación Octaédrica

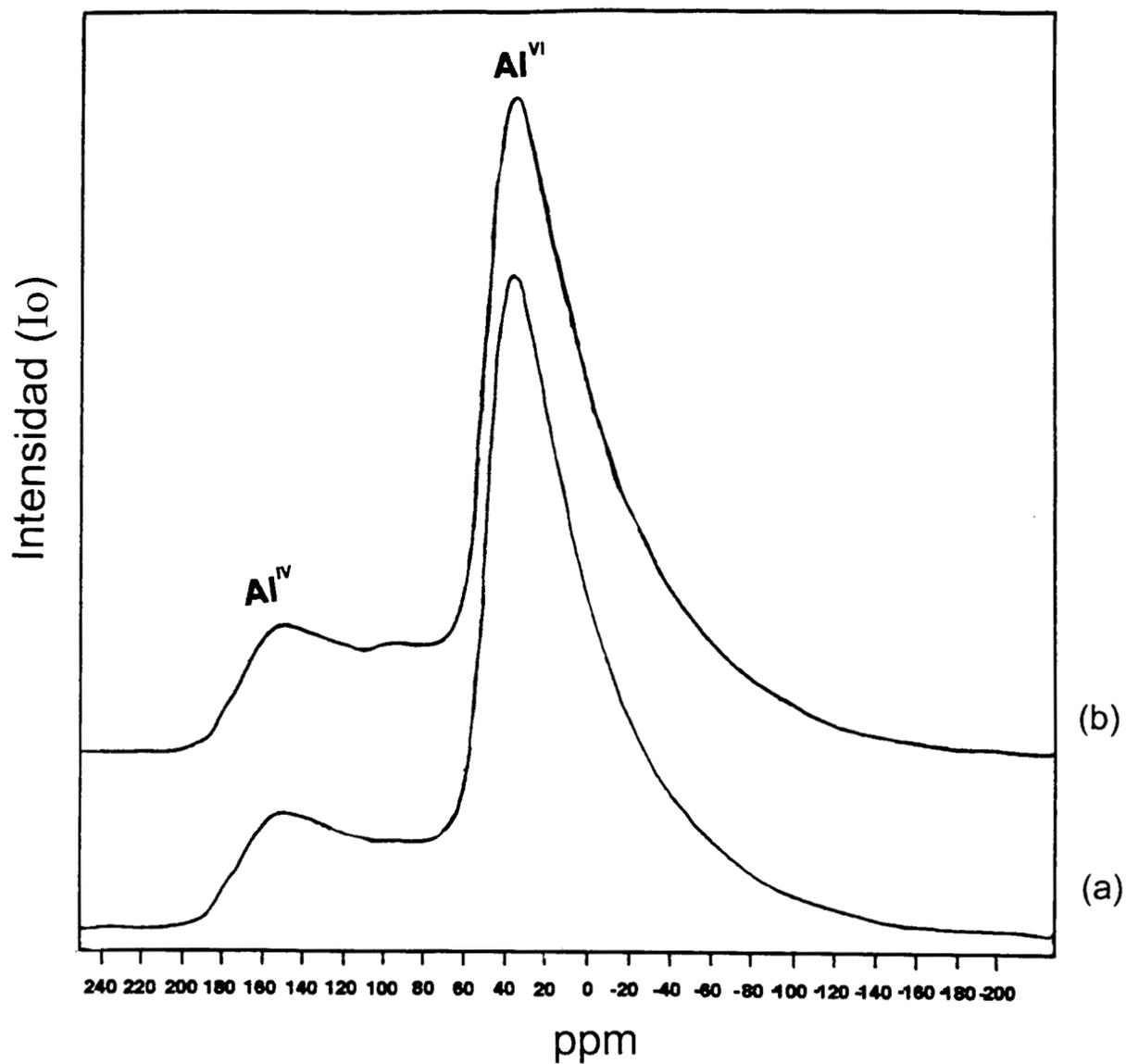


Figura 5.23 Espectros de RMN-MAS ^{27}Al , (a) AlZr-(5%)-pH9, (b) AlZr-(20%)-pH9.

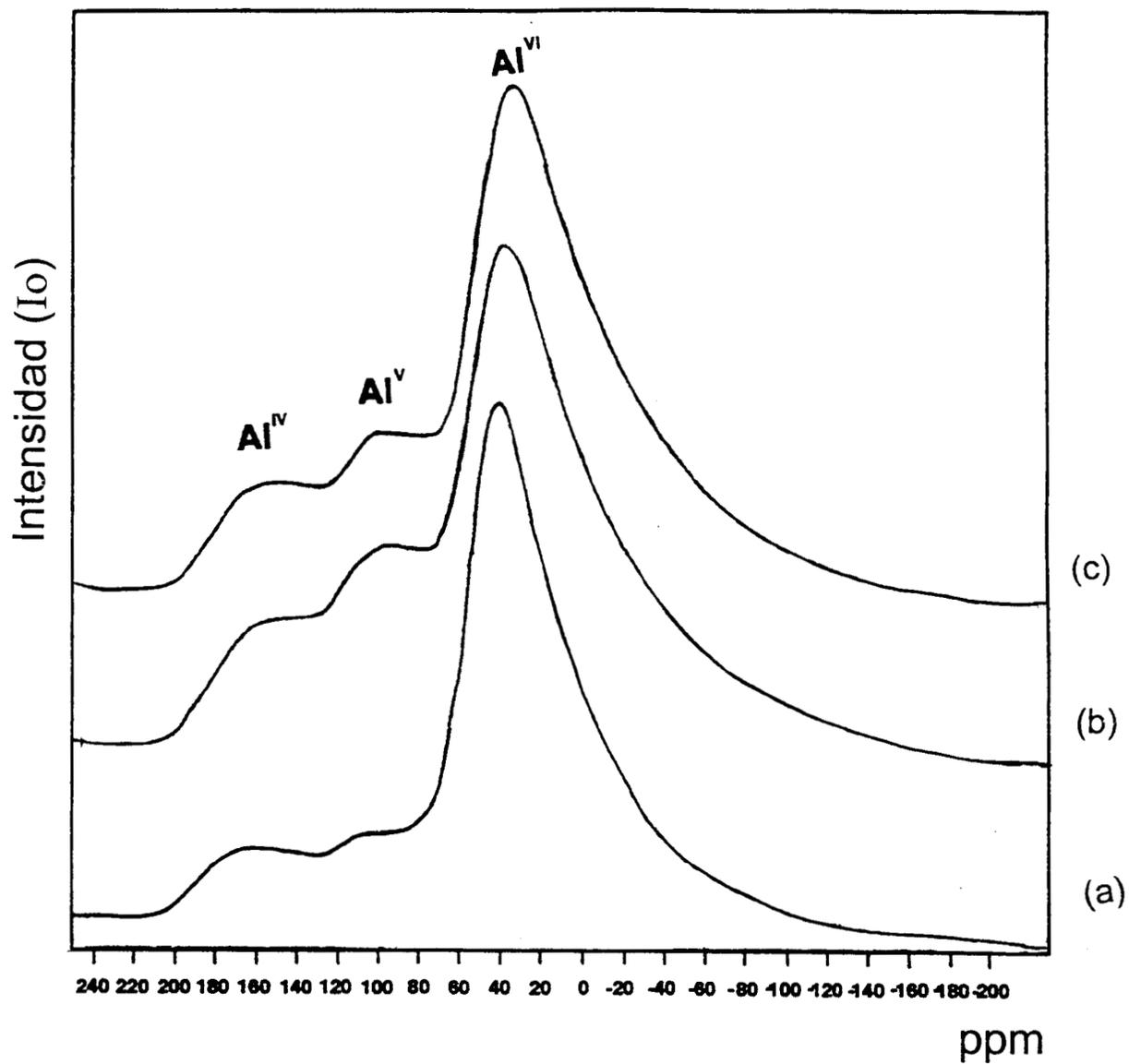


Figura 5.24 Espectros de RMN-MAS ^{27}Al , (a) AlZr-(5%)-pH3 (b) AlZr-(10%)-pH3, (c) AlZr-(20%)-pH3.

5.10 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La microscopía de barrido es el método más directo para proporcionar la morfología de los sólidos (150).

En la morfología que presentan los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sol-gel, estudiados por microscopía de barrido (MEB), no se observa una clara diferencia en las diferentes concentraciones de la circonia (5, 10, 20%), pero sí se nota claramente una diferencia de morfología por el medio de preparación de los óxidos binarios a pH 3 ó pH 9. Los óxidos binarios preparados en medio ácido Figura 5.25, se observa una topografía de diversos tamaños irregulares y con aristas cortantes. Se puede decir que el preparado al 10% de circonia presenta más uniformidad en la topografía, los agregados son más pequeños Figura 5.25b. En los óxidos binarios preparados en medio básico se ven más aglomerados, igual que en los de medio ácido el preparado al 10% se ven aglomerados mucho más pequeños y uniformes, Figura 5.26.

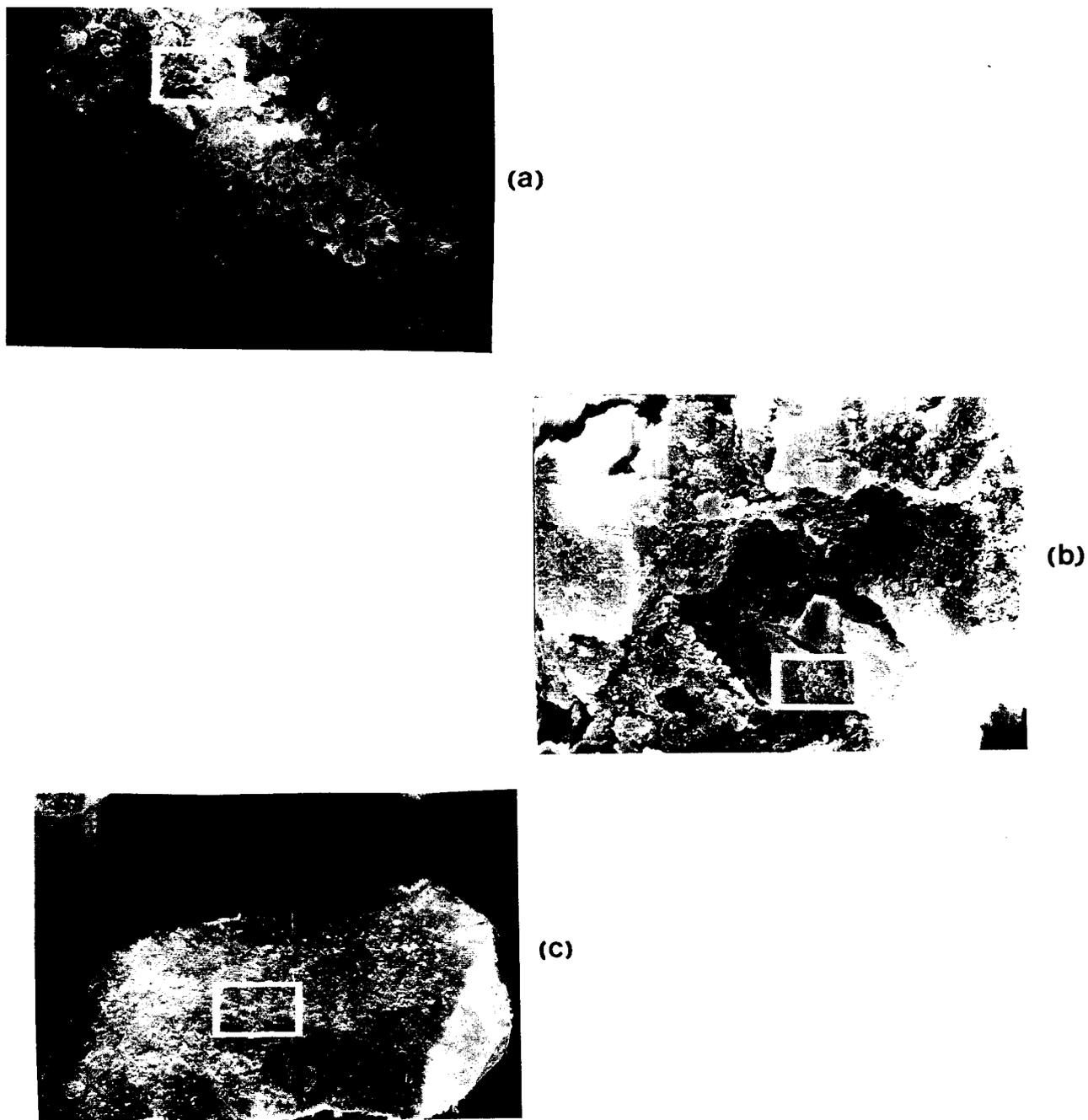


Figura 5.25 Micrografía de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, preparados en medio ácido a pH3, (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-5\%}$; (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-10\%}$ (c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-20\%}$.

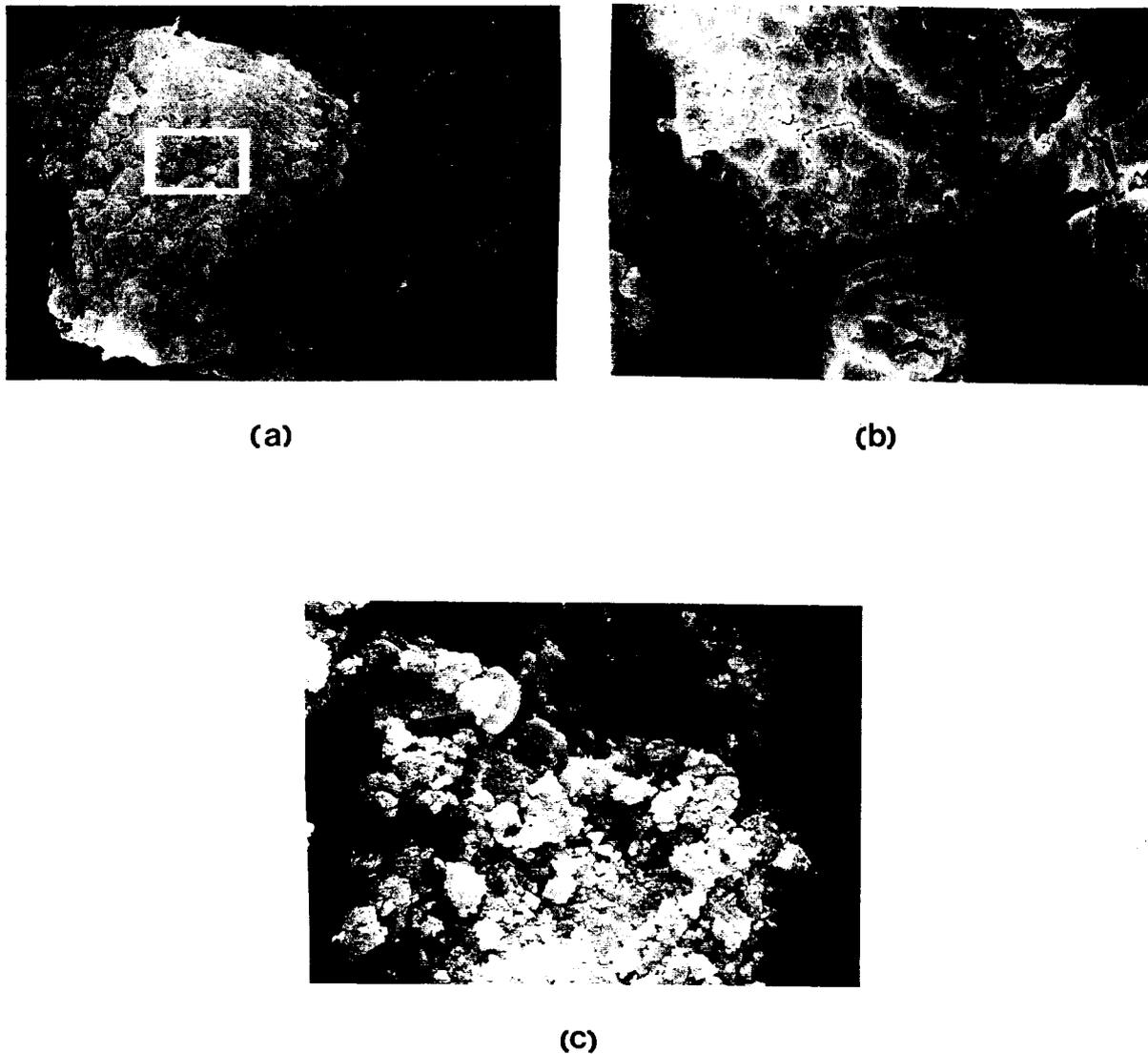


Figura 5.26 Micrografía de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, preparados en medio básico (pH9), (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-5\%}$; (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-10\%}$; (c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-20\%}$.

5.11 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

El estudio de XRD se hicieron con los geles en fresco, en los óxidos binarios AlZr-10%-pH9; AlZr-20%-pH9. La temperatura se subió gradualmente de 200 a 1250°C en un rango de 20°C hasta 500°C y de 50°C hasta el rango de 1250°C. No se observó diferencia en los dos óxidos binarios con diferente concentración de circonia.

El óxido binario AlZr-20%-pH9, se le hizo un barrido de temperatura desde el óxido binario en fresco, 200, 300, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 600, 700, 800 y 900°C como se muestra en la Figura 5.27. El espectro de XRD de este óxido binario antes de los 380 °C, presenta un material amorfo. Sin embargo, cuatro picos anchos en este espectro hacen evidente la existencia de algún ordenamiento de la estructura dentro del material, esto en un intervalo de temperatura menor a 380°C. Estos picos son aproximadamente centrados a valores de 2θ a 27.7°, 37.9°, 49.7° y 65.3°, observándose además que el primer pico está acompañado de un pequeño hombro centrado alrededor de 31.5° a 2θ . Esto de nota que la reflexión de 27.7° tiene su máxima intensidad en la misma posición esperada para el pico de la fase cristalina de la badeleyita (ZrO₂ monoclinica), y que de acuerdo a la posición del hombro XRD centrado a 31.5° es lo esperado para una segunda posición de la reflexión más intensa de la badeleyita.

En el rango de temperatura de 380 a 420°C el pico centrado a 37.9° y 49.7° tienden a desaparecer, en dimensión muy diferente a la que presenta a alta temperatura este hecho sugiere que estos dos picos se deben a la existencia del ordenamiento de otra incipiente estructura (denominada como estructura B), dentro de los geles frescos preparados y que después fueron tratados a 400 °C. En los picos a 27.7° y 65.3° se observó un incremento en su anchura, al mismo tiempo que una disminución en su altura, como consecuencia

del incremento del tratamiento térmico de 420 a 480 °C. Este comportamiento simultáneo de los picos a 27.7 ° y 65.3°, sugiere que el pico a 65.3 ° puede ser también relacionado a la incipiente estructura A. Asimismo, alrededor de 500 a 750 °C, se observa una estructura amorfa. Por otra parte, alrededor de los 800 °C el espectro XRD muestra algunos incipientes nuevos picos, sugiriendo que un inicio de reordenamiento estructural se está llevando a cabo dentro del material. Estos nuevos picos a 900 °C empiezan a sobresalir, mostrando un desarrollo sobresaliente a esta temperatura, hasta llegar a establecer como un pico XRD bien definido a 1250°C.

Comparando este modelo con los datos de las cartas de archivo de difracción de polvo del Centro Internacional para los datos de la difracción (PDF-ICDD) ⁽¹⁵¹⁾ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y badeleyita, (ZrO_2 monoclinica) se identificaron como fases cristalinas presente en el material después de ser tratados a 1250°C (Figura 5.27b los puntos, círculos y cruces marcan las reflexiones que vienen de estas tres fases respectivamente). No se encontró ninguna fase cristalina en el PDF-ICDD para las reflexiones más prominentes (señaladas con flecha en Figura 5.27b). en la señal de XRD después del tratamiento a 1250 °C.

Sin embargo, se observó que hay una cierta similitud entre las intensidades relativas y posiciones de estas prominentes reflexiones y los datos de la fase tetragonal de la ZrO_2 , reportada por Teufer ⁽⁴²⁾, incluida en el archivo de datos de PDF-ICDD 24-1164 ⁽¹⁵¹⁾, correspondiente a los valores de 3.64 Å y 5.27 Å, para a_0 y c_0 , respectivamente. Esta cercana similitud, sugiere la presencia de las reflexiones no bien identificadas, provenientes de la existencia de la fase tetragonal de la ZrO_2 , con valores especiales de parámetros en su red cristalina.

Las reflexiones no identificadas fueron deconvolucionadas de señales vecinas, para medir sus valores de 2θ . La deconvolución se llevó a cabo utilizando el

software del equipo del Siemens Diffrac AT-EVA. De la deconvolución los valores de 2θ , se calcularon las correspondientes distancias de red (mostradas en la segunda columna de la tabla 5.6). Estas distancias fueron usadas en conjunto con los índices de reflexión de la fase tetragonal de la ZrO₂ estudiada por Teufer⁽⁴²⁾, (mostrada en la tercera columna de la tabla 5.6) para computar los parámetros de red de la fase tetragonal de la ZrO₂, responsable de las reflexiones no identificadas observadas en el espectro XRD correspondientes al gel tratado a 1250°C. Los parámetros de red de la fase tetragonal de la ZrO₂ son: $a_0 = 3.594 \text{ \AA}$ y $c_0 = 5.183 \text{ \AA}$.

Tabla 5.6. Datos Experimentales de índices de reflectancia de XRD de la fase Tetragonal de la ZrO₂ a 1250 °C.

Número De Reflexiones	Espacios Interplanares (Å)	Intensidad Relativa	Índices De Miller (hkl)
1	2.957 ± 0.003	100	1 0 1
2	2.596 ± 0.002	17	0 0 2
3	1.8160 ± 0.0008	32	1 1 2
4	1.7979 ± 0.0008	17	2 0 0
5	1.5584 ± 0.0006	28	1 0 3
6	1.5358 ± 0.0006	17	2 1 1
7	1.4765 ± 0.0005	30	2 0 2

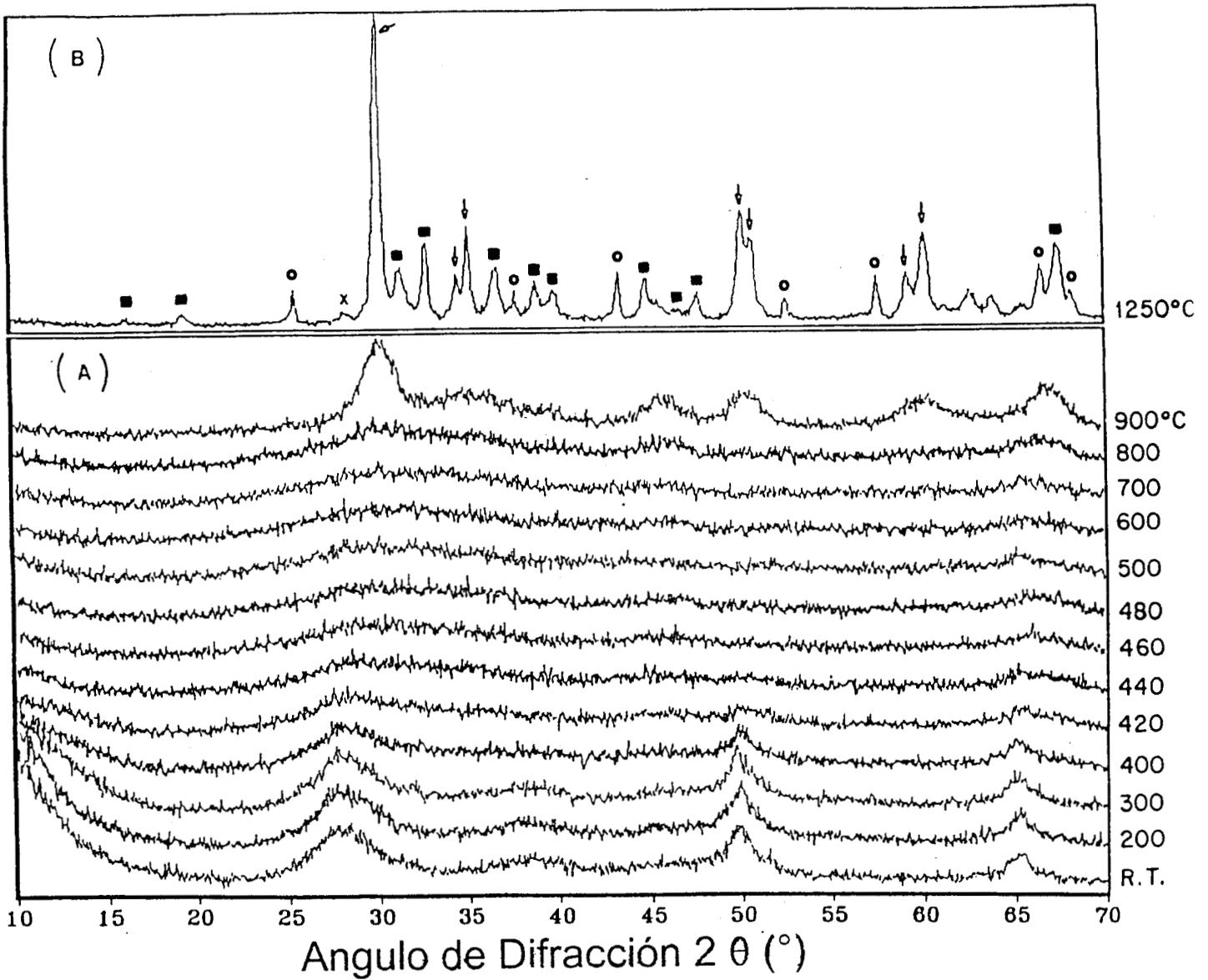


Figura 5.27 XRD del óxido binario AlZr-20%-pH9.

5.12 Determinación del tamaño de partícula por Microscopía

La determinación del tamaño de partícula, en los catalizadores se analizaron por microscopía de transmisión (MET).

El óxido binario Al₂O₃-ZrO₂ (10%) se le impregnó con Pt, Rh, y Cu, y se le determinó el tamaño de partícula metálica por MET.

Los resultados obtenidos en la determinación del tamaño de partícula metálica por MET, se muestran en la Figura 5.28, y en la tabla 5.7, asimismo se muestran las micrografías, observando las partículas metálicas para cada catalizador en particular (Figuras 5.29, 5.30).

Tabla 5.7 Caracterización de los catalizadores Pt, Rh y Cu soportados en el óxido binario Al₂O₃-ZrO₂ a pH 3 y 9.

CATALIZADOR	Área (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)	Tamaño de Partícula Metálica (Å)
Pt/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -pH3	250	120	21
Pt/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -pH9	220	81	21
h/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -pH3	260	116	22
Rh/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -pH9	258	101	20
Cu/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -pH3	230	70	32
Cu/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -pH9	200	65	23

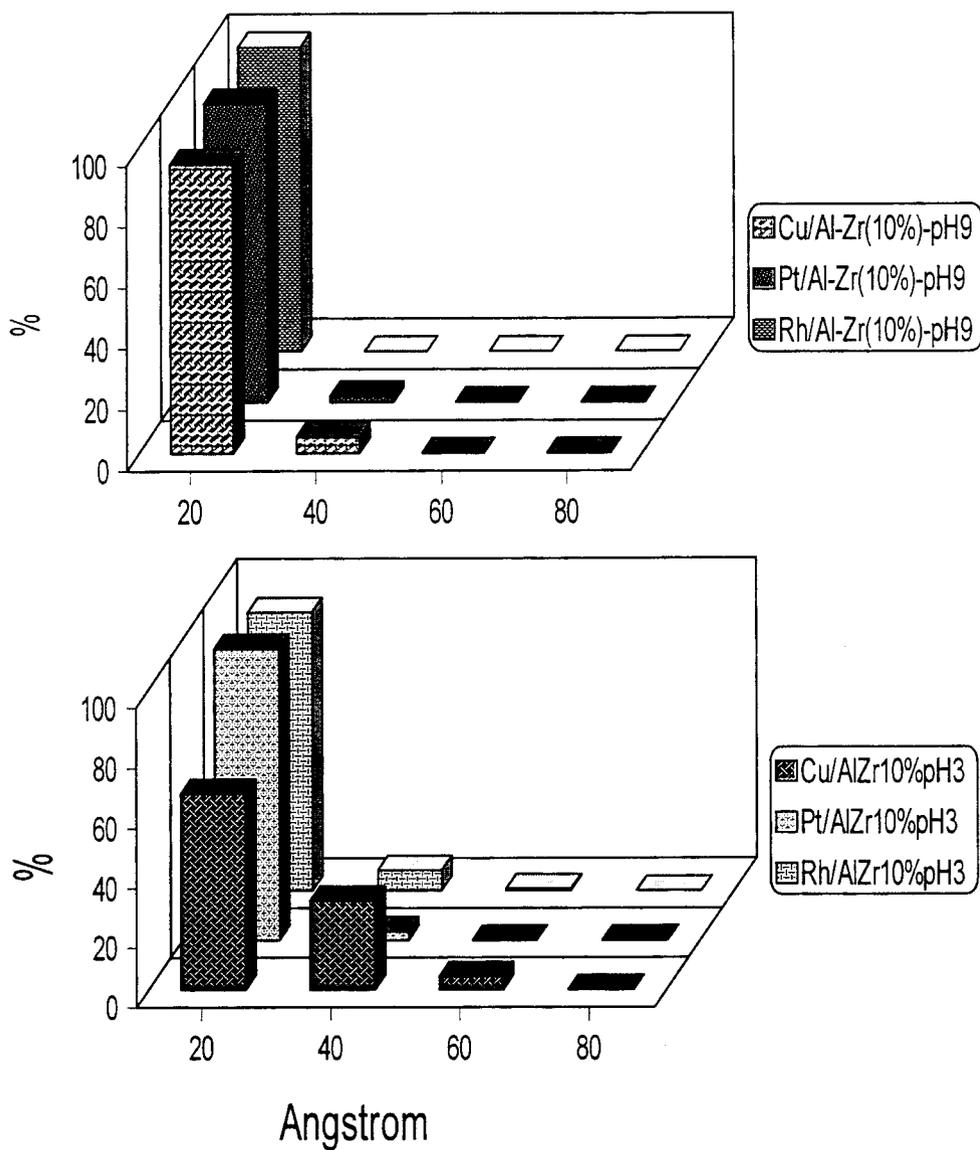


Figura 5.28 Distribución del tamaño de partícula metálica de los óxidos binarios Rh, Pt, Cu, soportados $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% Sol-Gel a pH 9 Y 3.

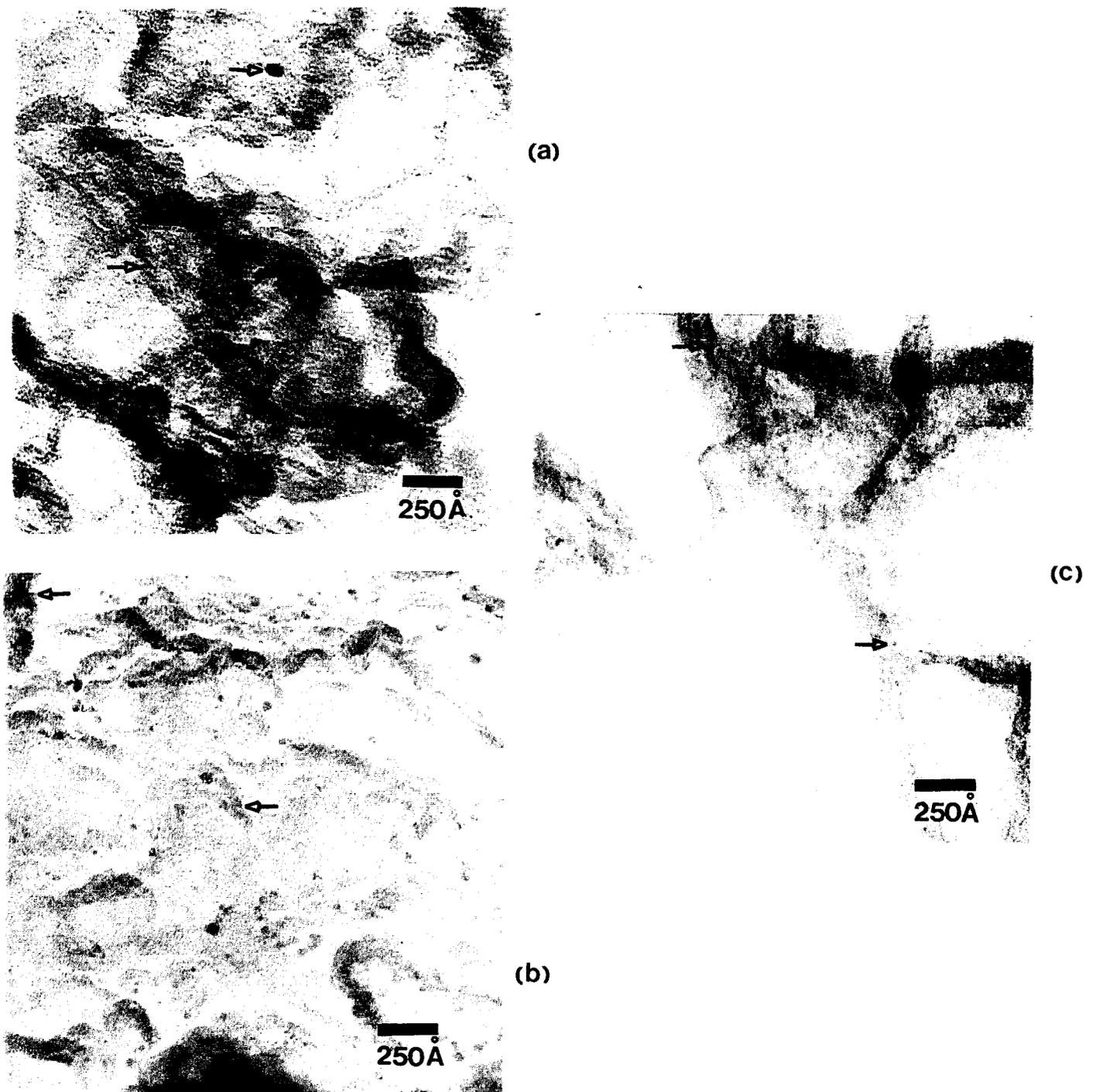


Figura 5.29 Micrografía (MET) distribución Metálica de (a) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-10\%}$ pH3 (b) $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-10\%}$ pH3 (c) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-10\%}$ pH3.

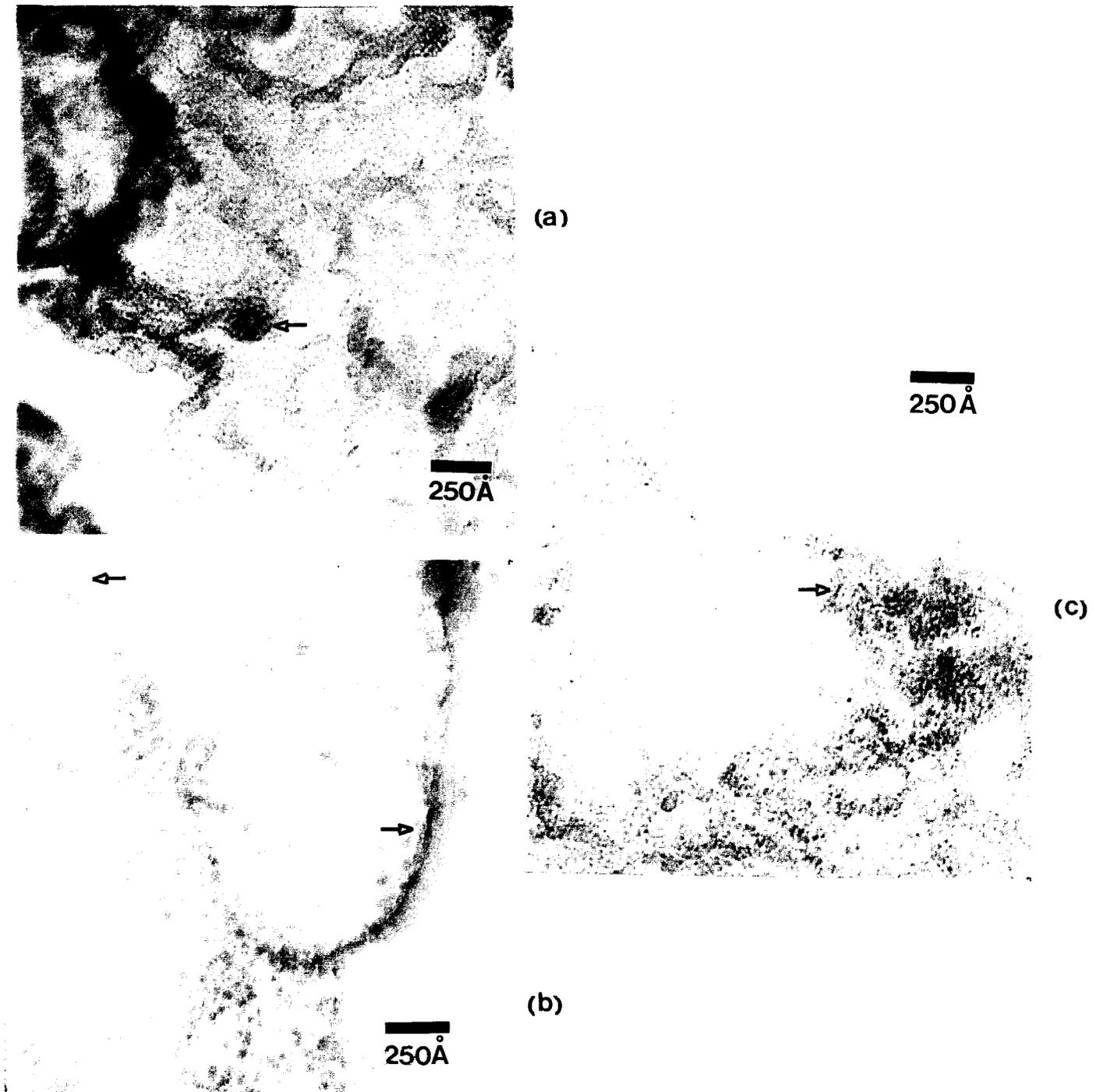


Figura 5.30 Micrografía (MET) distribución Metálica de (a) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-10\%}$ pH9 (b) $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-10\%}$ pH9 (c) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-10\%}$ pH9.

5.13 DISCUSIÓN

Los óxidos binarios de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ en su análisis textual presentaron una buena área específica BET entre 187 a 354 m^2/g así como un perfil de mesoporosidad como se observa en las Figuras 5.1, 5.2 y 5.3. Los sintetizados en el medio de reacción ácido (pH3) presentaron isoterma del tipo IV, mientras que los realizados en medio básico presentaron isotermas del tipo III y IV como se observa en la Figuras 5.1, 5.2 y 5.3. Usualmente, los sólidos de circonia preparados por el método de gelación son sólidos que muestran porosidad pequeña, que es una de sus limitaciones. Pero la estabilización de la circonia se logra cuando se dopa (Al-Zr) o se estabiliza en la matriz de otro óxido.

Los óxidos binarios de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ son preparados por adición de n-butóxido de circonia en un gel de alúmina resultando sólidos hidroxilados. Los espectros de FTIR se pueden observar que después del tratamiento térmico sobre todo en los óxidos binarios realizado en medio básico la banda a 1630 cm^{-1} (δ H-O-H). Este resultado concuerda con el observado en los termogramas de TGA-TPD cuando la deshidroxilación es alrededor de 250°C y en los sólidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ no se observa la deshidroxilación del gel ⁽¹⁴⁵⁾. En ambos óxidos binarios sintetizados en los dos medios de reacción se observa una banda 1099 cm^{-1} debida a un alargamiento de Al-O. En la región baja del espectro se observan bandas alrededor 872 y 618 cm^{-1} debidas a la flexión de la estructura del óxido mixto Zr-O-Al.

En el análisis efectuado en la adsorción de piridina por FTIR, se observa la acidez tipo Lewis y una desorción alrededor de 300°C presentando una acidez menor que el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Los estudios de TPD- NH_3 nos reportaron una acidez total para los preparados en medio ácido entre 430 y 646 $\mu\text{moles de NH}_3/\text{g}$ y para los preparados en medio básico entre 629 a 708 $\mu\text{moles de NH}_3/\text{g}$, en el sistema

Al₂O₃-ZrO₂. La alúmina sol-gel preferentemente desarrolla sitios ácidos y la dilución de esta se puede observar claramente ya que las de mayor acidez en ambos medios de reacciones son en el 5% peso de circonia (tabla 5.2).

Como sabemos la circonia es un óxido básico y esto se observa con la fuerte adsorción CO₂ ⁽¹⁴⁹⁾. En la adsorción por FTIR de CO₂ donde se obtiene diferentes bandas correspondientes a ion carbonato y carbonatos bidentados (tabla 5.3), estos grupos suponen la existencia de grupos OH y oxígeno superficial, lo cual nos lo muestran los espectros de FTIR. La desorción programada de CO₂ se reportan los valores en la tabla 5.3 mostrando una importante basicidad y observándose la diferencia del medio de reacción donde para los preparados en medio ácido presentan entre 423 a 1068 μmol/g y en el medio básico ente 1196 a 1456 μmol/g, en ambos casos aumenta la basicidad al aumentar el contenido de circonia debido a una alta sustitución de átomos de Zr por los de Al dentro de la red de ésta.

En la RMN de sólidos de ²⁷Al se observan una abundancia de las coordinaciones tetraédrica, octaédrica y pentaédrica en el caso de los óxidos sintetizados en medio ácido, observándose también que al aumentar el contenido de circonia aumenta también la pentacoordinación como lo vemos en las Figuras 5.21 y 5.22.

En el estudio de microscopia de barrido podemos observar como dependiendo el medio de reacción de los óxidos nos presenta una diferente topografía.

En la difracción de XRD cuando el óxido binario es tratado entre 200-400 °C solo muestra un hombro correspondiendo a una circonia monoclinica como se observa en la Figura 5.25, cuando se lleva a un tratamiento alrededor de 500°C a 750°C no se identifica ninguna fase cristalina, cuando la temperatura se aumenta a >800 °C se observan una incipiente cristalinidad de nuevos picos

sugiriendo un reordenamiento estructural. A 900°C empieza a sobre salir picos y se defina bien a 1250°C , proveniente de la existencia de la fase tetragonal de la circonia.

En el análisis realizado a las micrografías obtenidas para cada catalizador los factores que al parecer tienen un mayor peso específico sobre la dispersión metálica son; la relación de los óxidos binarios ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$), el medio de reacción (ácido-básico) y por último el efecto por tipo de metal.

RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

6.1 REDUCCIÓN CATALÍTICA DE "NO VIA CO" EN ÓXIDOS BINARIOS

Como se mencionó en el capítulo 3 la reacción global de la reducción de NO vía CO reportada por Oh. H⁽¹¹³⁾ se efectúa en los siguientes pasos:



6.1.1 Conversión en los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en sus diferentes concentraciones de ZrO_2 y TiO_2 , sintetizados en sus diferentes medios de reacción.

La actividad catalítica de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se midió en sus diferentes concentraciones de circonia al 5%, 10% y 20 % peso y de titania al 10 % y 20% peso, así como en sus diferentes medios de preparación (pH 3 y 9), en la reacción de NO vía CO a diferente temperatura (150, 200, 300 y 400°C).

Los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ en el medio de reacción a pH 9 presentaron actividad a alta temperatura, el de mayor actividad es el preparado al 10% ZrO_2 , presentando una conversión del 93% a una temperatura de 400°C, sin embargo los preparados en medio ácido no son activos como se muestra en la Figura 6.1.

En el caso de los óxidos binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ la actividad que presentó en sus diferentes contenidos de titania (10 % y 20 % peso), es baja y nada más los preparados en medio pH9 presentan actividad a alta temperatura (>350°C), el que

presentó mayor actividad ($\approx 40\%$) es el de 10% de titania, como se observa en la Figura 6.1. Los preparados en medio ácido no presentan actividad, ni aún a alta temperatura (400°C), Figura 6.2 .

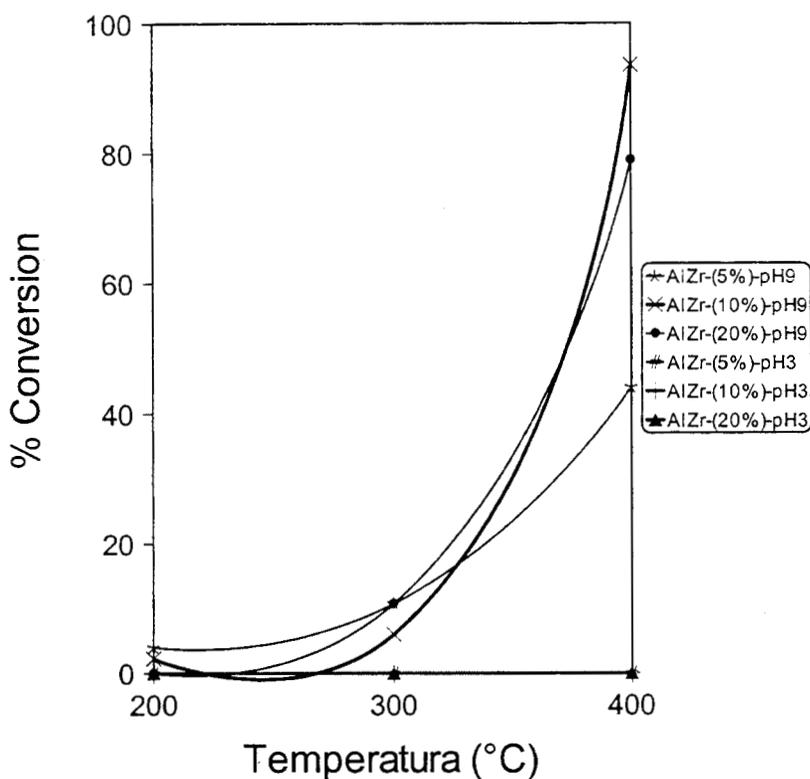


Figura 6.1 Conversión en la reacción de NO vía CO en función de la temperatura en los óxidos binarios sol-gel de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a pH 9 y 3.

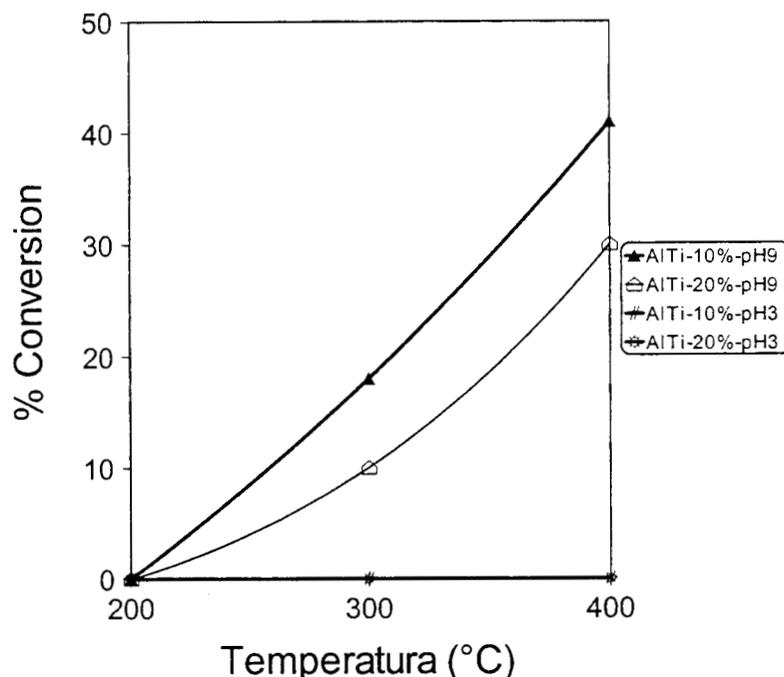


Figura 6.2 Conversión en la reacción de NO vía CO en función de la temperatura en los óxidos binarios sol-gel de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a pH 9 y 3.

6.1.2 Efecto de la temperatura sobre la conversión de los catalizadores Pt, Rh y Cu soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ preparados a diferente medio de reacción (pH 3 y 9) en la reacción NO vía CO.

El estudio del efecto de temperatura es importante en el sentido de conocer el encendido ó arranque del catalizador (>50% conversión), así como su comportamiento de actividad a diferentes intervalos de temperatura, como por ejemplo máxima conversión. En los convertidores catalíticos el arranque del catalizador es muy importante, porque a una menor temperatura de encendido mayor será la ineficiencia del convertidor ^(152,153). Hoy en día lo que se busca es tener una ventana de actividad que inicie a baja temperatura en la cual se pueda llevar a cabo las reacciones de oxidación-reducción del HC, CO y NOx. Por lo

que la tarea es difícil y el tratar de encontrar un catalizador más activo a menor temperatura, con una temperatura de arranque más baja con el objeto de reducir a lo mínimo los gases de escape.

En los estudios realizados en NO_x vía H₂, se ha comprobado que la temperatura de arranque se alcanza a menor temperatura (150°C) ⁽¹²³⁾, que cuando se realiza en vía CO (> 300°C) ^(154,155), en ambas reacciones la presencia de oxígeno, incrementa la temperatura de arranque del catalizador. Con respecto al papel del metal activo en la temperatura de arranque, el de mejor arranque es el rodio (Rh), con la mayoría de los soportes.

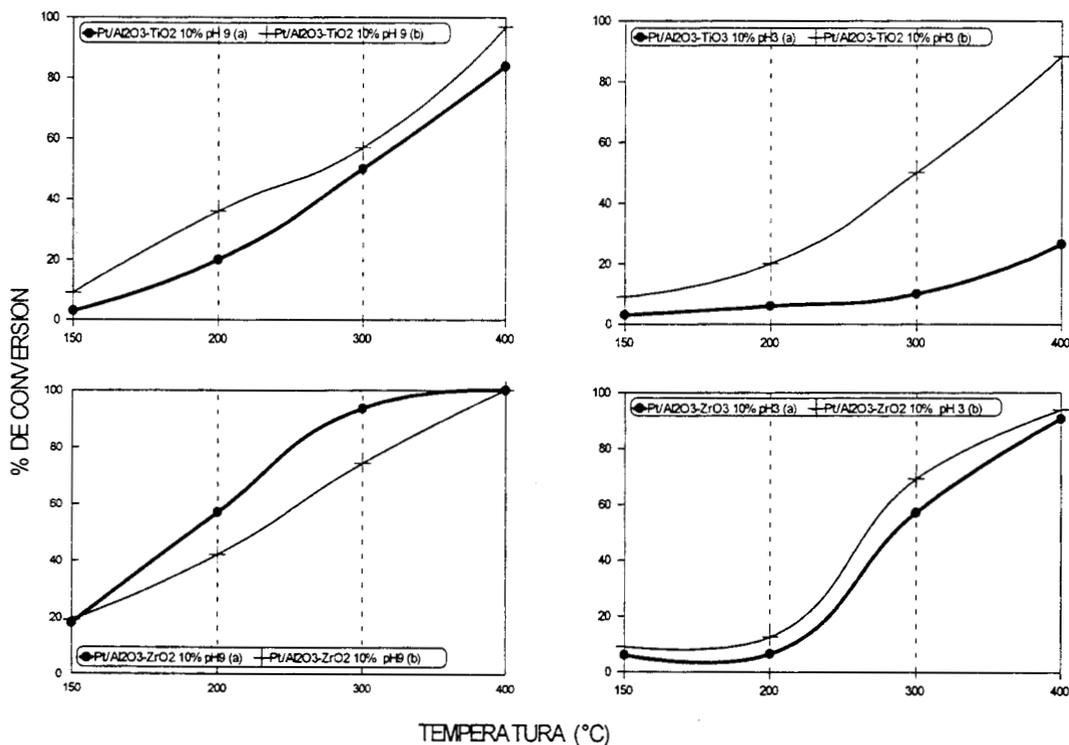
Además del estudio efecto de temperatura, se analizó el efecto por activación de los catalizadores. Los tratamientos de activación fueron reductivos y oxidativos in situ, el primero consistió en un tratamiento con H₂ (UHP 99%) a 450°C durante 4 hrs, y el segundo con NO a 450°C por 4hr. La conversión de los catalizadores se describió en capítulo 3 .

a) Catalizadores Pt/Al₂O₃-TiO₂ 10%(pH 3 y 9) y Pt/Al₂O₃-ZrO₂ 10% (pH 3 y 9)

El efecto más notable de los catalizadores sol-gel sobre la actividad en la reducción, de NO vía CO, con respecto a la temperatura, es el arranque de reacción mostrado por el catalizador Pt/Al₂O₃-ZrO₂ 10% pH9.

Se observa que el principal efecto sobre la conversión es el medio de reacción, al cual fueron sintetizados los óxidos binarios pH3 ó 9, presentando una mayor actividad los soportados en medio básico tanto el de Pt/Al₂O₃-TiO₂ 10% pH9 como el catalizador Pt/Al₂O₃-ZrO₂ 10% pH9. Los catalizadores sintetizados en medio ácido presentan una menor actividad a 200°C con respecto a los sintetizados en medio básico, solo a mayor temperatura alcanzan una buena conversión sobre todo el Pt/Al₂O₃-ZrO₂ 10% pH9. En los todos los catalizadores también se puede observar la importancia de tratamiento de activación, para los catalizadores de Pt/Al₂O₃-TiO₂ 10% pH 3 ó 9, se tiene una mejor actividad cuando

es activado con NO, alcanzando una conversión de 50% el preparado en medio ácido y de 57% el preparado en básico a 300°C respectivamente, mientras que los activados con H₂ a esa misma temperatura presentaron 10% el de medio ácido y 50 % en conversión el de medio básico. En el catalizador Pt/Al₂O₃-ZrO₂ 10% pH9, aparentemente tiene un mejor comportamiento cuando es activado con H₂, porque tiene una conversión 93% a 300°C y el activado con NO presenta una conversión de 74%. Por lo que se refiere a la temperatura de arranque, el activado con NO arranca (57%) a 200°C temperatura en comparación con el activado con H₂. En el catalizador Pt/Al₂O₃-ZrO₂ 10% pH3 no se ve un efecto importante por tratamiento ya que ambos tienen una conversión del 50 +1 en los 300°C (Figura 6.3).



(a) Pretratamiento: Reducción H₂ a 450°C
 (b) Pretratamiento: Reducción de NO a 450°C
 Relación: 3:1 de CO:NO

Figura 6.3 Efecto de la temperatura sobre la conversión de los catalizadores Pt/Al₂O₃-TiO₂ 10%(pH 3 y 9) y Pt/Al₂O₃-ZrO₂ 10% (pH 3 y 9) sol-gel en la reacción de NO vía CO.

b) Catalizadores Rh/Al₂O₃-TiO₂ 10%(pH 3 y 9) y Rh/Al₂O₃-ZrO₂ 10% pH 3 y 9

En los catalizadores de Rodio, también se observa la influencia del medio en el cual se sintetizaron los catalizadores sobre la conversión. Los activos con H₂ presentan un mejor comportamiento a excepción del Rh/Al₂O₃-ZrO₂ 10% pH3 que tiene un mejor comportamiento cuando es activado con NO. El catalizador que presenta una mejor actividad es el Rh/Al₂O₃-ZrO₂ 10% pH9, este alcanza el 50% a los 200°C tratado con H₂, mientras que el activado con NO solo alcanza el 17% de conversión a los 300°C (Figura 6.4).

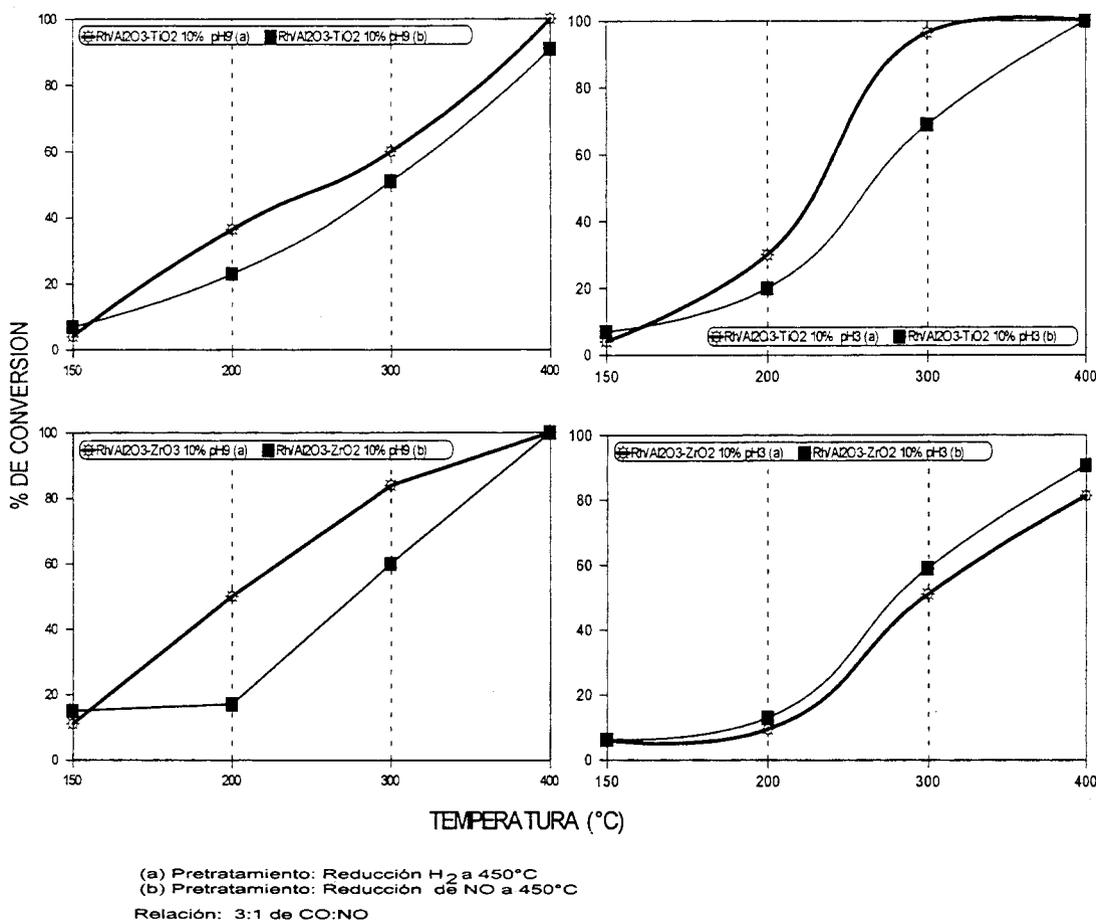


Figura 6.4 Efecto de la temperatura sobre la conversión de los catalizadores Rh/Al₂O₃-TiO₂ 10%(pH 3 y 9) y Rh/Al₂O₃-ZrO₂ 10% (pH 3 y 9) sol-gel en la reacción de NO vía CO.

c) Catalizadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10%(pH 3 y 9) y $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% pH 3 y 9

En este último grupo de catalizadores se observa una menor actividad en comparación con los catalizadores de Pt y Rh, sin embargo, en éstos se observa un efecto importante por medio de reacción (pH), resultando más activos los de medio básico, de hecho estos catalizadores se muestran como una opción en el control de NOx, en procesos a alta temperatura, el catalizador que mejor actividad presentó fue $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10% pH9, en ambos tratamientos de activación presenta conversión del orden de 58 % ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10% pH9 (b)) y 54% ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10% pH9 (a)) a 300°C. Estos catalizadores no presentan efecto significativo por pretratamiento (Figura 6.14).

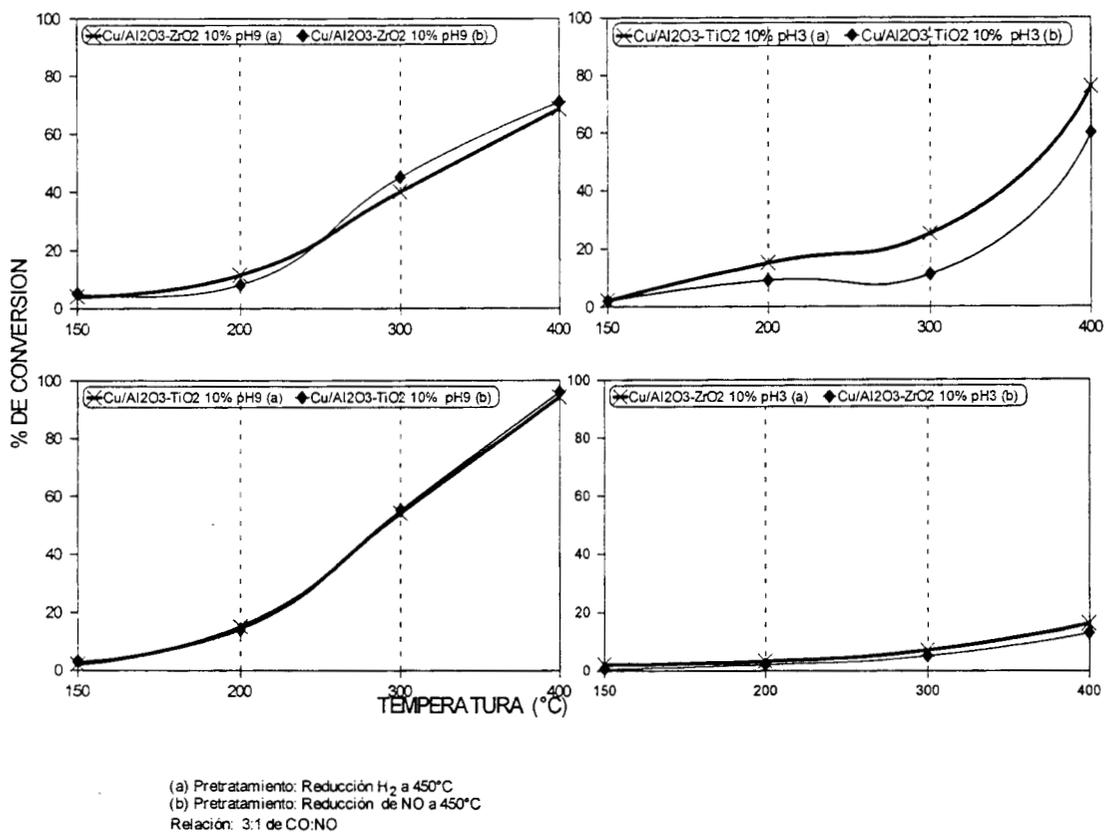


Figura 6.5 Efecto de la temperatura sobre la conversión de los catalizadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10%(pH 3 y 9) y $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% (pH 3 y 9) sol-gel en la reacción de NO vía CO.

6.1.3 Resultado de rapidez específica de reacción

Los catalizadores sol-gel de Pt, Rh y Cu soportados en los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, se midió su rapidez de reacción a baja conversión y a una temperatura de 150°C los cálculos se describieron en el capítulo 3. Los catalizadores sintetizados mostraron valores de rapidez de reacción del orden de 0.24×10^{-7} hasta 8.98×10^{-7} ($\text{mol/s g}_{\text{cat}}$), como se observa en la tabla (tabla 6.4). De todos los catalizadores el que mejor comportamiento presentó fue el catalizador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% pH9, no observándose una diferencia por tratamiento de activación (H_2 ó NO).

En general el efecto principal sobre la rapidez de reacción es por metal activo, seguido de la activación y medio de reacción, en ese orden. Lo que significa que la interacción del metal con el soporte refleja un efecto sobre la rapidez de reacción, el metal que mejor actividad presentó fue el platino, posteriormente el rodio y por último el cobre estos cuando están soportado en el óxido binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% pH9. En lo que existe uniformidad es en relación con el tipo de tratamiento donde los de tratamiento oxidativo (NO), son los que dan mayor rapidez de reacción, sin importar el tipo de soporte.

En el análisis por separado de cada uno de los catalizadores se tiene que para el $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10% pH3 y $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% pH3 presentan la misma rapidez de reacción 4.25×10^{-7} (mol/g s), cuando es activado por NO, cuando es activado con H_2 esta aumenta para el $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% pH3. Para los catalizadores $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10% pH9 y $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% pH9, se observa una gran diferencia de 4.25×10^{-7} contra 8.98×10^{-7} (mol/g s), activados con NO, y mucho más cuando es activado con H_2 como se observa en la tabla 6.1. En los catalizadores de rodio ($\text{Rh/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10% pH3 y $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% pH3) activados con NO tiene una mayor rapidez el soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10% pH3 3.31×10^{-7} que el de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% pH3 2.95×10^{-7} (mol/g s) y ocurre lo contrario cuando son activados con H_2 . Los catalizadores $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10% pH9 y

Rh/Al₂O₃-ZrO₂ 10% pH9, presentan también una mejor rapidez los activados con NO y mejor comportamiento el soportado en Al₂O₃-ZrO₂ 10% pH9 en ambos casos.

En general en los catalizadores de cobre presentan una baja rapidez de reacción comparado con el platino y el rodio, en los catalizadores Cu/Al₂O₃-TiO₂ 10% pH3 y Cu/Al₂O₃-ZrO₂ 10% pH3 el que tiene mejor comportamiento es el que esta soportado en Al₂O₃-TiO₂ 10% pH3 y ocurre lo contrario cuando estos catalizadores son soportados en medio básico el que presenta mejor rapidez es el soportado en Al₂O₃-ZrO₂ 10% pH9, tabla 6.1.

Tabla 6.1 Actividad de los catalizadores Pt, Rh, Cu en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a pH 3 y 9

CATALIZADOR	Área m^2/g	Tratamiento	$-r_A$ (mol/ g s _t) (10^{-7})	% CONVERSIÓN
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (10%)-pH3	190	a	1.42	3
		b	4.25	9
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (10%)-pH3	250	a	2.84	6
		b	4.25	9
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (10%)-pH9	220	a	1.42	3
		b	4.25	9
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (10%)-pH9	220	a	8.50	18
		b	8.98	19
Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (10%)-pH3	200	a	1.89	4
		b	3.31	7
Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (10%)-pH3	260	a	2.84	6
		b	2.95	6.25
Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (10%)-pH9	245	a	1.89	4
		b	3.31	7
Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (10%)-pH9	258	a	5.20	11
		b	7.09	15
Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (10%)-pH3	165	a	0.94	2
		b	0.85	1.8
Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (10%)-pH3	230	a	0.94	2
		b	0.24	0.5
Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (10%)-pH9	210	a	0.94	2
		b	1.42	3
Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (10%)-pH9	200	a	1.89	4
		b	2.36	5

a = activo in situ con H_2 por 4 hrs

b = activado in situ con NO

6.1.4 Resultados de Velocidad Intrínseca de los Catalizadores Pt, Rh, y Cu en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

Como se analizó en el punto anterior se observa una mayor rapidez específica de reacción el catalizador Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% pH9 que el resto de ellos.

En este punto involucramos las propiedades texturales (área superficial) de cada uno de los catalizadores con la finalidad de observar si existe una interacción metal soporte. Todos los catalizadores sintetizados como característica especial presentaron una mesoporosidad, lo que en particular favorece a la reacción NO vía CO.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que hay una relación entre los catalizadores que mayor rapidez intrínseca y los que muestran una mayor velocidad ya que nuevamente el catalizador Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10% pH9 fue el de mayor valor. En la Figura 6.6 se observa el comportamiento del platino con los dos soportes ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) y los dos medios de reacción (pH3 y 9), estos catalizadores presentan áreas de 190 a 250 m^2/g . Lo interesante de resaltar los resultados de velocidad intrínseca de estos catalizadores, es el efecto por activación por NO, ya que son los que mejor resultados reportan.



Figura 6.6 Resultados de la velocidad intrínseca de los catalizadores de los catalizadores Pt/Al₂O₃-TiO₂ 10% (pH 3 y 9) y Pt/Al₂O₃-ZrO₂ 10% (pH 3 y 9).

En el caso de rodio los catalizadores el que mayor velocidad intrínseca presentan son los soportados Al₂O₃-ZrO₂ 10% pH9 y de la mismas forma que los anteriores la activación con NO son los que mejor comportamiento tiene, como se observa en la Figura 6.7. Estos catalizadores presentaron un área de entre 200 a 245°C. Estos dos metales Pt y Rh presentan una área muy parecida.

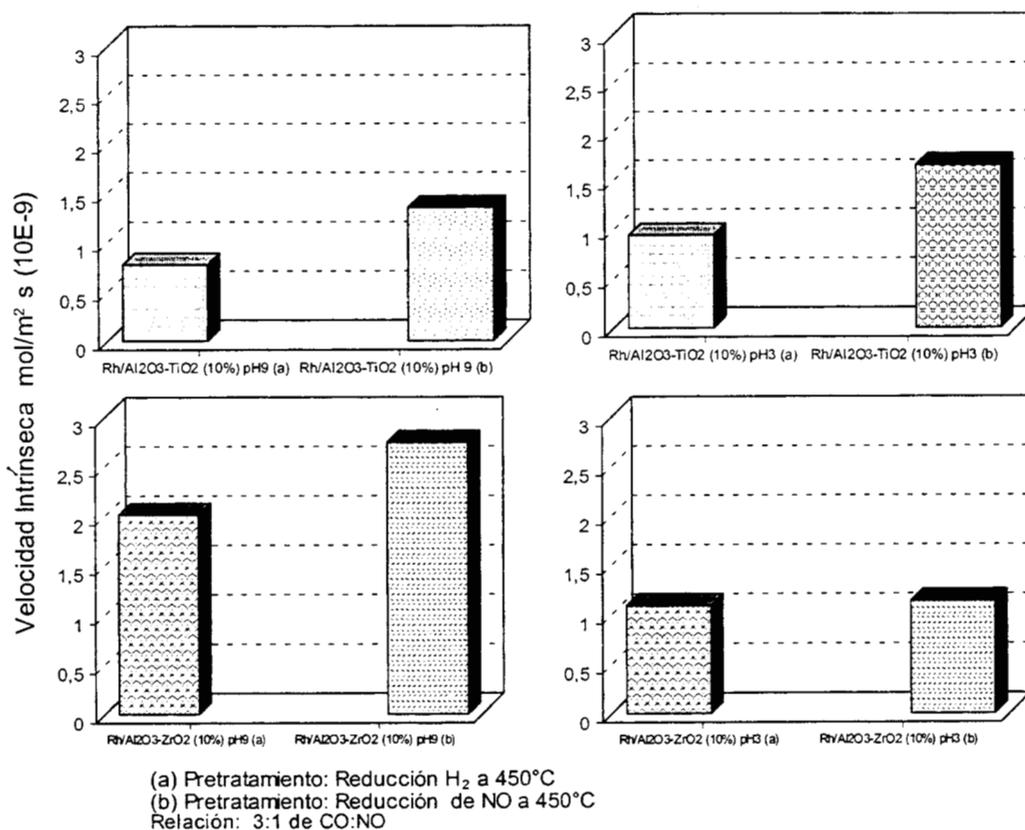


Figura 6.7 Resultados de la velocidad intrínseca de los catalizadores de los catalizadores Rh/Al₂O₃-TiO₂ 10% (pH 3 y 9) y Rh/Al₂O₃-ZrO₂ 10% (pH 3 y 9).

En los catalizadores de cobre, se obtiene una menor velocidad intrínseca de reacción comparada con los Pt y Rh. En estos catalizadores el que mejor comportamiento tiene es el de Al₂O₃-ZrO₂ 10% pH 9 no comparable con la de los dos primeros metales. De igual manera que los catalizadores de platino y rodio, los activados con NO son los más activos como se observa en la figura 6.8.

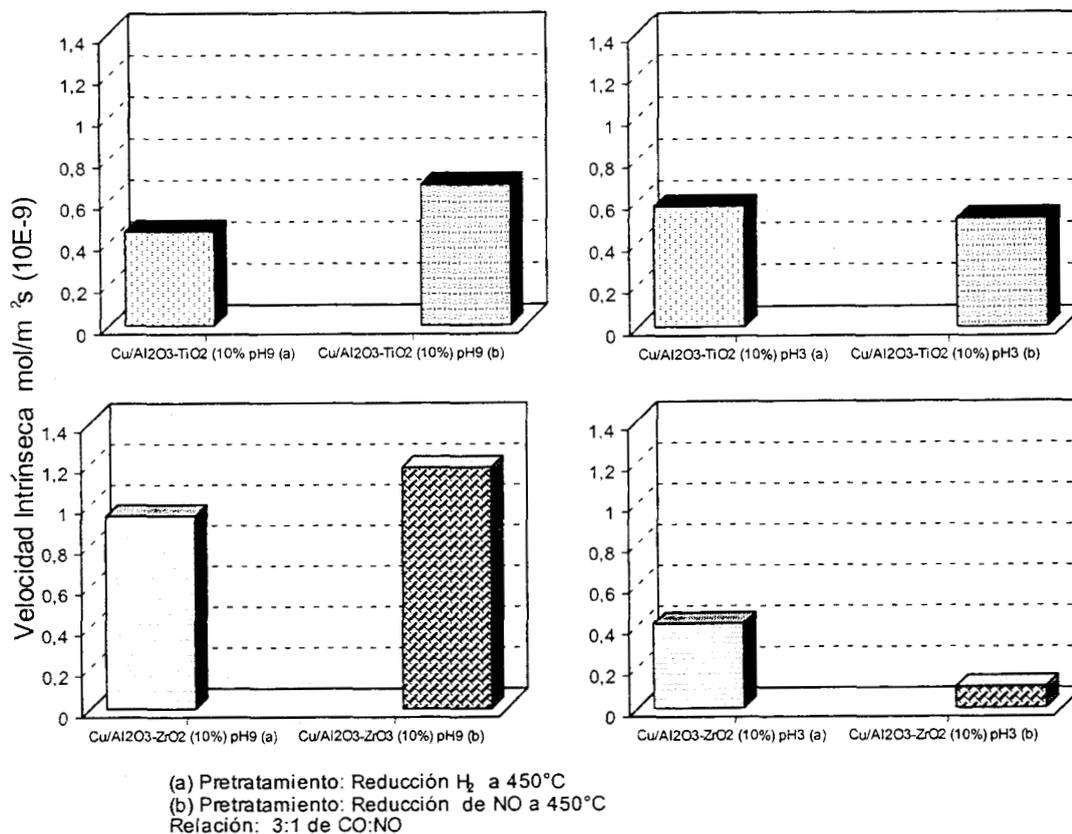


Figura 6.8 Resultados de la velocidad intrínseca de los catalizadores de los catalizadores Cu/Al₂O₃-TiO₂ 10% (pH 3 y 9) y Cu/Al₂O₃-ZrO₂ 10% (pH 3 y 9).

DISCUSION GENERAL

Se sintetizaron óxidos binarios por el método sol-gel, utilizando alcóxidos de aluminio, titanio y circonia, en diferentes medios de reacción ácido a pH3 (HCl) y básico a pH 9 (NH₄OH) y diferente concentración en peso 10% y 20% para los óxidos binarios Al₂O₃-TiO₂ y 5%, 10%, 20% peso de circonia para los óxidos binarios Al₂O₃-ZrO₂.

Los óxidos binarios Al₂O₃-TiO₂ y Al₂O₃-ZrO₂ son sintetizados por el método sol-gel presentaron las siguientes propiedades texturales:

Óxido Binario Al₂O₃-TiO₂.

Los óxidos binarios Al₂O₃-TiO₂ al 10% peso y 20% peso de titanio en los dos medios de reacción (pH 3 y 9) presentaron una alta área superficial (252 y 373 m²/g), donde los óxidos sintetizados en medio básico tienen una mayor área que los sintetizados en medio ácido, ambos presentan una porosidad en el rango de mesoporos.

En los espectros de infrarrojo se observó una hidroxilación, y enlaces Al-O-Ti en la red, de este óxido binario. En los espectros de FTIR corroboramos que tenemos óxidos binarios hidroxilado.

Asimismo presentaron una alta acidez, donde se observa claramente que al aumentar el contenido de TiO₂ se aumenta la misma como se observa en la tabla 4.2. Estos óxidos binarios en el estudio de adsorción de piridina por FTIR presentaron únicamente acidez Lewis. Se observa una banda a 1444 cm⁻¹ asignada a sitios que coordinan la piridina (grupos no acídicos y verdaderos sitios Lewis), esta banda tiene un corrimiento a 1448 cm⁻¹.

En el estudio de la basicidad por adsorción de CO₂ por FTIR, presenta estructuras de carbonatos bidentados y el ion carbonato como se reporta en la tabla 4.3. Estas estructuras corroboran la existencia de grupos OH y oxígeno superficial concordando con el estudio de FTIR. En los estudios de termodesorción TPD- CO₂ se observa que tiene un mayor basicidad los que tiene menor cantidad de titania (10% peso) y presentan una basicidad más alta los sintetizados en medio básico como se puede observar en la tabla 4.4.

En la resonancia magnética de ²⁷Al se observa la influencia del medio de reacción donde al sintetizarlo en medio ácido se presenta las tres coordinaciones de la alúmina que son la tetraédrica, la pentacoordinación y la octaédrica, cabe señalar que entre mayor contenido de titania se observa mas claramente la pentacoordinación, en los óxidos binarios sintetizados en medio básico presentan la coordinación tetraédrica y la octaédrica.

El óxido binario que contiene 10% peso de titania y sintetizados a pH 3 y 9 se impregnó con el 1% peso de los metales de platino, rodio y cobre, teniendo una área para los catalizadores ácidos de 190, 200 y 165 m²/g respectivamente para cada uno de los metales como se reporta en la tabla 6.1 y para los catalizadores con el soporte en medio básico para Pt de 220, Rh 258 m²/g y para el cobre de 200 m²/g, observándose que los soportados en medio básico tienen una área mayor que los de medio ácido los catalizadores presentaron tamaños de poros correspondientes a mesoporos.

Se efectuó el estudio de tamaño de partícula metálica por microscopia de transmisión teniendo una muy buena dispersión, el que mejor dispersión presento o menor tamaño de partícula es el catalizador de Rh/Al-Ti (10%)-pH9.

Óxido Binario $Al_2O_3-ZrO_2$.

En este sistema los óxidos binarios $Al_2O_3-ZrO_2$ al 5, 10 y 20 % peso de ZrO_2 en diferentes medios de reacción pH 3 y 9, presentaron una alta área superficial (187 a 354 m^2/g), igual que el sistema anterior los elaborados en medio básico presentan una mayor área y no decrece al aumentar el contenido de circonia. En todos ellos se obtuvo mesoporos.

En ambos óxidos binarios (medio ácido ó básico) analizados por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier se observa, una la presencia de grupos hidroxilos aún al ser calcinados (500°C) y se observan dos bandas de gamma-alúmina y la unión de los átomos de Al-O-Zr, Zr-O ó A-Zr.

En los estudios de TGA-DTA, para los sintetizados en medio ácido se observa una pérdida de peso debida a la desorción del agua y posiblemente del etanol ocluido en la red del polímero inorgánico. Para los sintetizados en medio básico observan picos exotérmicos característicos de fases cristalinas, en estos óxidos binarios también podemos decir que un gran número de OH queda atrapados en la red, concordando con los estudios de FTIR.

Presentaron en el estudio de adsorción de piridina por FTIR una acidez Lewis en comparación con el sistema $Al_2O_3-TiO_2$ estos datos concuerdan con el contenido el estudio de TPD- NH_3 y al aumentar el contenido de circonia disminuye la acidez. En el estudio de termodesorción de CO_2 presenta una más alta basicidad que el sistema de óxido binarios de $Al_2O_3-TiO_2$, observándose que al aumentar la circonia aumenta la basicidad. y se observa la influencia del medio de síntesis (pH 3 ó 9).

En el estudio de tamaño de partícula del óxido binario por láser se obtiene nanopartículas para los sintetizados en medio ácido son del orden de 10-30 μm y los de medio básico diferentes tamaños como se observan en la figura 5.22 .

En el estudio de resonancia magnética de ^{27}Al de estos óxidos binarios se observa el efecto de medio de reacción ya que en los óxidos en medio ácido se observa la presencia de las coordinaciones tetraédrica, pentacoordinación y la coordinación octaédrica de la alúmina, observándose que al aumentar el contenido de circonia se observa más la pentacoordinación, y en lo preparados en medio básico nada más se tiene las coordinaciones tetraédrica y octaédrica.

Por microscopía de barrido se observa claramente el efecto del medio de reacción presentando una diferente morfología como se observa las micrografías de las Figuras 5.25 y 5.26.

En el estudio de rayos X, la muestra al 20 % de circonia en pH 9 al llevarlo a alta temperatura se obtiene una mezcla de cristalinidad observándose la α -alúmina, y las fases monoclinica y tetragonal de la circonia con valores especiales de parámetros en su red cristalina de esta última fase.

El óxido binario de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con el 10% peso de circonia y sintetizados a pH 3 y 9 se impregnó con el 1% peso de los metales de platino, rodio y cobre, teniendo una área para los catalizadores ácidos de 250, 260 y 230 m^2/g respectivamente y para los catalizadores con el soporte en medio básico para Pt de 220, Rh 258 m^2/g y para el cobre de 200 m^2/g , estos catalizadores presentaron tamaños de poros correspondientes a mesoporos. El estudio de tamaño de partícula metálica por microscopía de transmisión se observa una muy buena dispersión, como se observa en las Figuras 5.28.

Actividad Catalítica.

Los óxidos binarios de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ se probaron en la reacción de NO vía CO. El óxido binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ presentando una actividad catalítica baja y nada mas la presentan los preparados en medio básico. En los óxidos binarios sintetizado de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ presentaron actividad catalítica los sintetizados en medio básico teniendo una mayor actividad el óxido binario AlZr-10\%-pH9 en comparación con el otro sistema tienen mayor actividad.

Los catalizadores de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-10\%-pH 3 y 9}$, $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-10\%-pH 3 y 9}$, $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-10\%-pH 3 y 9}$, $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-10\%-pH 3 y 9}$, $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-10\%-pH 3 y 9}$, $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-10\%-pH 3 y 9}$ se midió su actividad catalítica en la reacción de NO vía CO, primeramente se efectuó un barrido de temperatura de 150 a 400°C, se compararon por el metal, medio de reacción y pretratamiento de activación (H_2 ó NO).

Cuando se utiliza el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, tanto en medio básico, con el Pt ó el Rh resultan más activos que con el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, sin embargo, es considerable el efecto del tipo de pretratamiento. Para el caso del medio (pH9), los catalizadores básicos (pH 9) fueron los más activos.

Los catalizadores con Cu en general fueron menos activos que los de Pt y Rh, tanto en su arranque de reacción como con respecto a la temperatura, solo el caso del catalizador $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 10% (pH 9), resulta comparable con los de metales preciosos, sin embargo, en sistemas a alta temperatura (>300°C), podría ser una buena opción para su aplicación, en el control de NOx.

Por lo que respecto a la rapidez específica de reacción, se comprueba que el platino es el más activo y por lo que se refiere al efecto del método de preparación, el medio de reacción resultó el de mayor impacto, dado que los

preparados en medio básico en ambos óxidos binarios fueron los más activos. Con los resultados de velocidad intrínseca de los catalizadores se involucra el área específica de cada catalizador observándose que el que tiene un mejor comportamiento es el de Pt/AlZr-10%-pH9, ya que este catalizador presenta una alta área superficial y la presencia de mesoporos.

CONCLUSIONES

- ❖ Se sintetizaron por el método sol-gel los óxidos binarios de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con 10% y 20% peso de titania, en diferente medio de reacción (ácido y básico). Presentando diferencias en su área superficial por efecto del medio. Se observó mediante FTIR que existe las uniones de Al-O-Ti. Los óxidos binarios sintetizados presentaron una acidez alta y ésta se incrementa al aumentar el contenido de titania y más en los preparados en medio ácido. Asimismo, presentaron acidez tipo Lewis, y donde se hace evidente la diferencia por medio de reacción es en el estudio de resonancia donde tenemos la pentacoordinación cuando se sintetiza por medio ácido.
- ❖ Para los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, se sintetizaron al 5%, 10% y 20% peso de circonia a diferente medio de reacción (ácido y básico) se obtuvieron materiales con una alta área superficial, con presencia de mesoporos, por espectroscopia se observa la unión de Al-O y Zr-O, así como materiales hidroxilados. Presentaron acidez tipo Lewis y se observa más claramente el efecto de preparación en el estudio de TPD- NH_3 que nos da la acidez total de los materiales, en éstos se reporta una acidez menor en comparación con respecto al otro sistema, pero la basicidad en TPD- CO_2 ésta es mucho mayor en comparación con el otro sistema, igualmente se presenta la pentacoordinación en los óxidos binarios ácidos. En el estudio de rayos X, para la muestra AlZr-20%-pH9, a alta temperatura se observan la diferentes cristalinidades del material, α -alúmina, y las fases cristalográficas monoclinica y tetragonal de la circonia, esta última con diferentes parámetros de cristalinidad.
- ❖ La formación de $^{\text{V}}\text{Al}$ en presencia ácida es el resultado interesante ya que esta especie ($^{\text{V}}\text{Al}$). Se le atribuye la donación de los sitios ácidos.

- ❖ El depositar o insertar un metal en un soporte que presenta actividad llevará a mejorar las propiedades catalíticas del sistema, es el caso del Pt soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ presenta una actividad superior mayor en la reducción de NO vía CO.
- ❖ En los óxidos binarios sintetizados se logró una alta dispersión metálica, asimismo se muestra la importancia de los preparamientos (NO, H_2) en la actividad catalítica, así mismos de modo general los catalizadores preparados en medio básico son los catalizadores que presentan la mejor actividad catalítica.
- ❖ En la actividad catalítica en la reacción de NO vía CO, el soporte que más actividad mostró el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Esto se hace más evidente cuando se utilizan con Pt y Rh.
- ❖ Se identificó que el mejor catalizador para esta reacción fue el Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -10%-pH9, muy seguido el de Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 10%-pH9, lo cual los hace como una buena opción para el uso en el control de contaminantes en fuentes móviles.
- ❖ Es importante resaltar los resultados obtenidos con el uso del cobre como metal activo en los óxidos binarios sintetizados no son comparables a los de platino y rodio, sobre todo a baja temperatura, sin embargo, a alta temperatura los resultados son aceptables, para su posible aplicación en fuentes fijas.

BIBLIOGRAFÍA

1. W.F. Taylor, D.J Sinfelt; *J. Phys Chem*, **68** (1964) 2962.
2. F. Figueras, B. Menciaer, L. De Mourgues, C. Naccache, Y. Trambouza; *J. Catal.* **19** (1975) 315.
3. F. Figueras, R. Gómez, M. Primet; *ACS*, **121** (1980) 480.
4. T. López, P. Bosch, M. Azomoza, R. Gómez, *J. Catal.* **133** (1992) 247.
5. T. López, M. Asomoza, P. Bosch, E. Garcia-Figueroa, R. Gómez, *J. Catal.* **138** (1992) 463.
6. G. A. Del Angel, B. Coq, F. Figueras, S. Fuentes, R. Gómez, *New J. Chem*, **73** (1983).
7. M. Viniegra, R. Gómez, R.D. González, *J. Catal.* **111** (1988) 429.
8. M. Asomoza, T. López, A. Zamara, R. Gómez, *New J. Chem.* **16** (1992) 959.
9. S. Castillo, R. Gómez, T. López, R.D. González; *J. Sol-Gel Sci. And Technology* **1** (1994) 205.
10. K. Wefers, Ch. Misira; *Oxides and Hidroxides of Aluminun*, Alcoa Technical Paper No. 19 (1987).
11. J. T. Richardson; *Principles of Catalysts Development*, Plenum Press, New York (1989).
12. L. David, Coke; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26** (1984) 163.
13. B. E. Yoldas; *Am. Ceram. Soc. Bull.* **54** (1975) 286.
14. B.E. Yoldas; *J. Mater. Sci.* **10** (1975) 1856.
15. B.E. Yoldas, Preparation of glasses and Ceramics from Metal-Organic Compounds, *J. Mater. Sci.*, **12** (1977) 1203.
16. B.E Yoldas; Monolithic glass formation by chemical polimerization, *J. Mater. Sci.* **14** (1979) 1843.

17. A.W. Czanderna, C.N. Ramachandra, C.N.R. Rao, J.M. Honing; The Anatase-Rutile transition; *Trans. Faraday Soc.* **48** (1958) 1069. .
18. J. Livage, M. Henry, *Chemical Synthesis of fine powders*, MRS bulletin (January), (1990) 18.
19. S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garter; *J. Amer. Chem. Soc.* **100** (1978) 170.
20. S.J. Tauster, S.C Fung, R.T. Beker, K. Horsely, *Strong Interactions. In Supported-metal Catalysts*, *Science* **211** (1981) 1121.
21. S.J Tauster, S.C. Fung, *J. Catal.* **55** (1978) 29.
22. M.G. Sanchez, J.M. Maselli; J. R.Graham, *U.S Pat 3,830, 756, august 20, (1974).*
23. F.J. Sergeys, J.M. Maselli, M.V.Ernest; *U.S. Pat. 3,903,020, sept 2 (1975).*
24. M.G. Sanchez, J.L. Gazquez, *J. Catal,* **104** (1987) 120.
25. J.A. Horsley; *J. Amer. Chem. Soc.* **101** (1979) 2870.
26. D.E. Resasco, G.L. Haller; *J. Catal.* **82** (1983) 279.
27. P. Meriadeau, J.F. Dutel, M. Dufaux, C. Naccache, *Stud. Surf. Catal,* **11** (1982) 95.
28. J. Santos, J. Phillips, J.A. Dumesic; *J. Catal.* **81** (1983) 197.
29. G.B. Raupp, J.A. Dumesic; *J. Phys. Chem.* **88** (1981) 660.
30. S.D. Lin, M. Bollinger, M.A. Vannice; *Catal. Letters* **17**(1993) 245.
31. A.F. Wells, *Structural inorganic Chemistry*; University Press; (1975).
32. B. Denuse, P.A. Sneed; *Appl. Catal.* **28** (1986) 235.
33. Y. Amenoyima; *Appl. Catal.* **30** (1987) 57.
34. K. Tanabe, T. Yamaguchi; *Catal. Today* **20** (1994) 185.
35. R.A. Dalla Betta, A.G. Piken, M. Shelef; *J. Catal.* **40** (1975) 173.
36. Robbie Burch, *Magnesium Elektron Publication No. 113*, Reading University, England.

37. P.D. Mercera, J. G. Van Ommen; *Appl. Catal.* **57** (1990) 127.
38. P. Turlier, J.A. Dalmon; *Appl. Catal.* **29** (1987) 305.
39. A. F. Well; *Structural Inorganic Chemical, Oxford*; University Press (1975)
40. D. Tichit, D. El Alami, F. Figueras; *Appl. Catalysis A: General* **145** (1996) 195.
41. H. Davis Burton; *Commun. Am. Cer. Soc.* **C-168** (1984).
42. G. Teufer; *Acta Cryst.*, **15** (1962) 1187.
43. D.C. Bradley, R.C. Mehrota, D.P. Gaur; "Metal Alkoxides" Academic Press, N.Y. (1978).
44. K.S. Mizdiyasni, C.T. Lynch, J.S. Smith, *J. Amer. Ceram.Soc.* **48**(1965) 372.
45. V.F. Kiselev, O.V. Krilov, Springer-Verlag, "Adsorption and Catalysis on Transition Metal and Their Oxides", **9** Berlin-Nueva York (1989).
46. S. Castillo, M. Morán-Pineda, V. Molina, R. Gómez, T. López; *Applied Catalysis B: Environmental* **15** (1998) 203.
47. H. Hirano, T. Yamada, K.I. Tanaka, J. Sierna, P. Cobden, B.E. Nieuwenhuys; *Surface Science* **262** (1992) 97.
48. J.A. Montoya, J.M. Dominguez, J. Navarrete, I. Schifter, T.Viveros; D. Chadwinck, K. Zheng; *J. of Sol-Gel Science and Technology*, **2** (1994) 241.
49. W. Zhobin, X. Qin, G. Xiexian, P. Grange, B. Delmon; *Appl. Catal. B:* **75** (1981) 434
50. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori; *New Solid Acids and Base, Their catalytic properties*. Elsevier-Kodansha, Tokio (1989).
51. L.L. Hench, J.K. West; *The Sol-gel, Chem. Rev.* **90** (1990) 33.
52. D.M. Roy, R. Roy; *Am. Mineral* **39** (1954) 957.
53. G. J. McCarthy, R. Roy, J.M. McKay; *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (1971) 637.
54. L. Larry, J.K. Hench, West; *Chem. Rev.* **90** (1990) 33.
55. H. Schmidt; *J. of Non-Crystally Solids* **100** (1988) 51.

56. D.P. Partlow, B.E. Yoldas; *J. of Non-Crystalline Solids*, **46** (1981) 153.
57. C. J. Brinker; *J. Non-Crystally Solids* **100** (1988) 31.
58. M. Guglielmi, G. Carturan, *J. of Non-Crystalline Solids* **100** (1988) 16.
59. S. Sakka, K. Kamiy, *J. Non-Crystalline Solids* **42** (1980) 403.
60. R. Donald, Ulrich, *January C&E* **1** (1990) 28.
61. L. C. Klein; *Ann Rev. Mater. Sci.* **15** (1985) 227.
62. C.J. Brinker, G.W. Scherer; *J. Non-Crystalline Solids* **87** (1986) 37.
63. C. Sánchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau; *J. of Non-Crystalline Solids* **100** (1988) 65.
64. H. Dislich, P. Hinz, R. Kaufman; DAS 1941191, *Jenaer Glaswerk Schott and Gen* (1969).
65. S.P. Mukherjee; *J. of Non-Crystalline Solids* **42** (1980) 477.
66. H. Dislich; *Angew, Chem. Int. Ed. Engl* **10** (1971) 363.
67. D.C. Bradley; *Chem. Rev.* **2** (1967) 299.
68. C.J Brinker, G. Scherer, *in Sol-Gel Science. The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1990.
69. NOx and VOC Reduction Technologies for application by the Ozono transport Assessment Grup, QTAG Control Technologies and Porions Workshop, Mobile Source Committee (1994).
70. J.F. Skowron, J.A. Scaparo; "Demonstration of a Catalyst Retrofit System to Reduce Vehicle Emissions Within Mexico City", SAE Paper No. **902117** (1990).
71. S.P. Beaton, G.A. Bishop, D.H. Stedman; "Emissions Characteristics of Mexico City Vehicles", Universidad of Denver (1991).
72. A.A. Kozinski, D.K. Lawrence; "Recent Advances from the USA AUTO/OIL Air Quality Improvement Research Program", (1994).
73. V.R. Burns, H.M. ; "Auto/Oil Quality Improvement Research Program", SAE Paper No. **912320** (1991).

74. Study of the Environmental Impact Within the Mexico City Metropolitan Area of the PEMEX Ecological Pachange Gasoline Projects, México (1992).
75. Nitrogen Oxide Control for Stationary Combustion Sources, EPA/625/5-86/020. (1996).
76. C. A. Romo, E. M. Huerta, B-IIE, **18** No. 2 (1994).
77. "Nitrogen Oxide Control for Stationary Combustion Sources"; EPA/625/5-86/020 (1986).
78. C.A. Romo, E.M. Huerta; B-IIE, **18-2** (1994).
79. J. Zeldovich; *Acta Physico Chimica*, URSS, **11** (1946) 577.
80. C.P. Fenimor, *Combustion and Flame* **19** (1972) 289.
81. J.A. Blanco, G.P. Avila; *Ingeniería Química*, (1991) 103.
82. K. C. Taylor; *Catal. Rev., Chemtech*, **20** (1991) 551.
83. K.C. Taylor; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **35** (1993) 457.
84. M. Iwamoto; *Catal Today*, **29** (1996) 29.
85. R.J. Farrauto, R.R. Banniester; "Automotive Catalytic Converters: Present and Future Technical Challenges", *Engelhard Corporation and Union Carbide Saeminar, West Virginia University*, (1996).
86. S.J. Schimieg, D.N. Belton; *Appl. Catal. B: Environmental* **6** (1995) 127.
87. J. Tauster, *Account of Chem research* **20** (1987)369
88. N. Pande, A.J. Bell; *J. Catal.* **94** (1985) 422.
89. W.C. Hecker, A.T. Bell; *J. Catal.* **84** (1983) 200.
90. B.K. Cho, B.H. Shank, J.E. Bailey; *J. Catal.* **115** (1989) 486.
91. S.H. Oh, G.B. Fisher; *J. Catal*, **100** (1986) 360.
92. S.J. Tauster, L.L. Murrel, *J. Catal.* **41** (1986) 192.
93. L. F. Razon, R.A. Schmitz; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **28** (1986) 89.

94. C. Wong, R.A. Achimitz; *J. Catal.* **119** (1989) 47.
95. A. Kudo, M.A. Fox, S.E. Webber, J.M. White; *J. Catal.* **125** (1990) 565.
96. K.C. Taylor; *J. Catalysis*, **6** (1984) 119.
97. S.T. Gulati; *Society of Automotive Eng. Corning Glass Works*, **881685** (1988).
98. J.G. Numan, H.J. Robota, S.A. Bradley; *J. Catal.* **1** (1992) 309.
99. F. Nakajima, I. Hamada; *Catal Today* **29** (1996) 109.
100. K.C. Taylor, J.C. Schaller; *J. Catal* **63** (1980) 53.
101. B.J. Savatsky, A.T. Bell; *Amer. Chem. Soc.* **5** (1982) 106.
102. W.C. Hecker, A.T. Bell; *J. Catal.* **92** (1985) 247.
103. R. Nakamura, S. Nakai, K. Sugiyama, E. Echigoya; *Bull Chem. Lett* **275**, (1981).
104. R. Nakamura, S. Nakari, E. Echigoya; *Bull. Chem Soc. Jpn.* **54** (1981)1950.
105. G.L. Haller, D.E. Resasco; *Adv. Catal.* **36** (1989) 173.
106. L.L. Murrel, S. J. Tauster; *Stud. Surf. Sci. Catal*, **71** (1981) 547.
107. S.J. Bernal, J. Calvino, M.A. Caugui, G.A. Cifredo, A. Jobacho, S.J. Rodriguez; *Appl. Catal. A: General* **99** (1993) 1.
108. P. Marecot, L. Fakche, L. Pitault, C. Geron, G. Mabilon, M. Priyent, J. Barbier; *Appl. Catal. B: Environmetal.* **5** (1994) 43.
109. M.M. Dubini, E. D. Zaverin, Zhur. Fiz. Khim **23** (1949) 119; M.M. Dubin, Quart. Rev. Chem. Soc. **9** (1955) 101
110. M.M. Dubini, L.V. Radushkevich, Proc. Acad. Sci USSR **55** (1947) 331; M.M. Dubini, Rus. J. Phys. Chem. **39** (1965) 697.
111. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, "The Adsorption of Gases in Multimolecular Layer"; *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
112. E.P. Barret, L.G. Joyner, P.H. Halendra, *J. Amer. Chem. Soc.* **73** (1951) 373

113. Oh. H. ; J. Catal. **124** (1990) 124
114. J.R. Anderson; *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press 1975.
115. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska; *Applied Chem*, **57**(1985) 603.
116. J.L. Falconer, J. A. Schwarz; *Cat. Rev. Sci Eng*, **25** (1983) 141.
117. L. E. Formi, E. Magni; *J. Catal.* **112** (1988) 437.
118. L.E. Formi, E. Magni, *J. Catal.* **112** (1988) 444.
- 119 T. Hashigushi, S. Sakai; "Acid-Base Catalysis, Proc. Int. Sym." Dr. K. Tanabe, Kodansha Tokyo, (1989).
120. P. Berteau, B. Delmon, J.L. Dallons, A. Van Gysel; *Applied Catalysis*, **70**, (1991) 306.
121. H. Knözinger, *Ad. Catalysis*, **25** (1976) 184.
122. R. Lamber, W. Romanowsk; *J. Catal.* **105** (1987) 223.
123. E. Lippen, A. Samoson; *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6158.
124. R.J. Pellet, C. Scott-Blackwell, J.A. Rabo; *J. Catal.* **114** (1988) 71.
125. R.P. Man, Klinowsky, J.; *Chem. Phys. Lett.* **147** (1988) 581.
126. J. Sanz, V. Fornes, A. Corna; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **84** (1988) 3113.
127. C.W. Burnham, M.J. Buerger, *Z. Kristallors* **115** (1961) 269.
128. Y. Oka, T. Takahashii, K. Okada, S. Iwai, *J. Non-Cryst. Solids* **349** (1979)
129. F.R. Chen, J.G. Davis, J.J. Fripiat; *J. Catal.* **133** (1992) 263.
130. A.T. Bell, A. Pines; *NMR Techniques in Catalysis*: Fyfe; J.J.; New York, (1994).
131. R. G. Aguilar; "Fundamentos de Catalisis Heterógenea", Series Científicas No. 3, IMP (1988).
- 132 F.R. Howard; "Chemical Reactor Desing for Process Plants", Ed. John Wiley&Sons, N.Y. (1977).

133. O. Levenspiel, *"Ingeniería de la Reacciones Químicas"*, Ed. REPLA (1989).
134. K. Nakamoto; *Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds*, 1977 by John Wiley & Sons, Inc.
135. G. Connell, J.A. Dumesic; *J. Catal.* **105** (1987) 285.
136. K. Tanabe, H. Hattori, T. Sumiyoshi, K. Tamaru, T. Kondo; *J. Catal.* **53** (1978) 1.
137. C. Mortera, A. Chiorino, F. Bocuzzi, E. Z. Fiscaro; *Phys. Chem. Neue Folge*, **124** (1981) 211.
138. C. Mortera, A. Zecchina, S. Coluccia, A. Chiorino; *J. Chem Soc. Faraday Trans. 1* (1977) 1544.
139. V.F. Kisselev, O.V. Krylov; *Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides*, Surface Sciences (1989) 230.
140. L.G. Tejuca, A.T. Bell; V. Cortes-Corberan; *Appl. Surf. Sci.* **37** (1989) 353.
141. T. López, A. Romero, R. Gómez; *J. Non-Cryst. Solids* **127** (1991) 105.
142. A. Vázquez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, S.A. Morale, O. Novaro; *J. Solid State Chem*, **123** (1997) 161.
143. T. López, R. Gómez, L. Klein; *Sol-Gel Optics Processing and Applications*, Kivwer. Boston Ch. (1994) 1645.
144. R.D. González, T. López, R. Gómez; *Catal. Today* **35** (1997) 293..
145. W. Juszczyk, M. Marczewski; *J. Chem. Soc. Faraday. Trans;* **88** (1992) 3591.
146. C. Mortera, G. Serrato, F. Pinna, M. Signoreto, G. Strukul; *J. of Catal. Soc.* **149** (1994) 181.
147. J. Ward; (J.A. Rabo ed) *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Monografía 171 ACS Washington (1976).
148. G.A. Olah, Suryaprakash, J. Sommer, *SUPERACIDS*, John Wiley and sons (1985).
149. A. Auroux, A. Gervasini; *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 6317.

150. A. Pratt; *Introduction and Testing of Catalysts*, (1983).
151. "Powder Diffraction File." *International Center for Diffraction Data (ICDD)*, Pennsylvania, USA, (1996).
152. P. Araya, C. Ferrada, J. Cortes, *Catal. Lett.* **35** (1995) 175.
153. M. Luoma, J. Sohlo; *SAE Paper No. 971027* (1997).
154. H.K. Pande, A.J. Bell; *J. Catal.* **98** (1986) 7.
155. R.W. McCabe, C. Wong; *J. Catal.* **121** (1990) 422.