



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUIMICA**  
**CENTRO DE INVESTIGACIONES Y DESARROLLO EN**  
**CIENCIAS APLICADAS"DR. JORGE J. RONCO"**  
**(CINDECA-CCT-UNLP)**

---

**Trabajo de Tesis Doctoral**

**"Diseño de catalizadores para la eliminación de  
compuestos orgánicos y material particulado en emisiones  
de motores diesel."**

---

**Autora: Lic. María Silvia del Valle Leguizamón Aparicio**

**Director: Dra. Esther Natalia Ponzi**

**Co-Director: Dra. Ileana Daniela Lick**

**Año: 2015**

**El hombre encuentra a Dios detrás de  
cada puerta que la ciencia logra abrir.**

**Albert Einstein**

## **Agradecimientos:**

A Dios por permitirme terminar con este objetivo.

A mis padres, a mis abuelos, a toda mi flia y mis amigos de Tucumán que me apoyaron siempre y más aún cuando decidí venir a vivir a La Plata.

A Daniela (Dani) mi amiga y Co-directora, siempre esta cuando la necesito y sobretodo por su cariño, a Esther mi directora de la que aprendí muchas cosas en poco tiempo, a Gloria por nuestras charlas, en las cuales aparece algún consejo y me hacen sentir bien.

A mi gente querida, Marco, Laurita, Maia, Marisa, Sandrita, Lucia y July son más que compañeros de trabajo son mis amigos, tantas horas compartidas entre trabajo, risas, consejos, congresos y horas fueras del trabajo.

A Mónica a la que considero una amiga, cada vez que tuve un problema me ayudo y por los momentos compartidos.

A todo el personal del Cindeca: Directivos, Investigadores, Personal de apoyo, Becarios, secretarias, personal de limpieza que me ayudaron de diferentes maneras cada uno en poder desarrollar esta tesis, y a muchos de los cuales tengo un cariño muy especial.

A Betty otra Tucu que me ayudo con IR y por los almuerzos compartidos.

A mis queridos amigos Platenses porque siempre están presentes Vero, Gus, Nilda y Toita, parece que los conociera de toda la vida.

A los organismos ANPCyT, CONICET, UNLP.

Y a todas las personas que no nombre, pero que los tengo presente en mi corazón. Gracias!!!

## **Indice.**

<b>Marco general y objetivos de la tesis .....</b>	<b>1</b>
--	----------

### **Capítulo 1: Introducción.**

<b>1. Contaminación Atmosférica .....</b>	<b>6</b>
---	----------

<b>1.1 Contaminantes y sus efectos.....</b>	<b>8</b>
---	----------

<b>1.2 Tecnologías para el control de la contaminación atmosférica .....</b>	<b>15</b>
--	-----------

<b>1.3 Catalizadores .....</b>	<b>18</b>
--------------------------------	-----------

1.3.1 Catalizadores basados en metales nobles.....	19
--	----

1.3.2 Catalizadores basados en óxidos de metales .....	24
--	----

<b>Revisión Bibliográfica .....</b>	<b>26</b>
-------------------------------------	-----------

### **Capítulo 2: Metodología Experimental y Equipos Utilizados.**

#### **2. Preparación de catalizadores.**

##### **2.1 Preparación de catalizadores monometálicos.**

2.1.1 Método de impregnación tradicional .....	34
--	----

##### **2.2 Preparación de los catalizadores bimetálicos.**

###### 2.2.1 Preparación de los catalizadores promovidos con oro.

2.2.1.1 Método de impregnación tradicional .....	36
--	----

2.2.1.2 Método de Depósito- precipitación.....	37
--	----

###### 2.2.2 Preparación de los catalizadores promovidos con rodio.

2.2.2.1 Método de impregnación a sequedad .....	38
---	----

## **2.3 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.**

### **2.3.1 Superficie específica (BET).**

2.3.1.1 Fundamento teórico .....	39
2.3.1.2 Aplicaciones .....	41
2.3.1.3 Equipo utilizado .....	41

### **2.3.2 Difracción de rayos X (DRX).**

2.3.2.1 Fundamento teórico .....	41
2.3.2.2 Aplicaciones .....	43
2.3.2.3 Equipo utilizado .....	44

### **2.3.3 Reducción a Temperatura Programada (RTP).**

2.3.3.1 Fundamento teórico .....	44
2.3.3.2 Aplicaciones .....	45
2.3.3.3 Equipo utilizado .....	45

### **2.3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV-Visible (DRS).**

2.3.4.1 Fundamento teórico .....	47
2.3.4.2 Aplicaciones .....	47
2.3.4.3 Equipo utilizado .....	48

### **2.3.5 Espectroscopia de absorción infrarroja (IR).**

2.3.5.1 Fundamento teórico .....	48
2.3.5.2 Aplicaciones .....	49
2.3.5.3 Equipo utilizado .....	49

### **2.3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).**

2.3.6.1 Fundamento teórico .....	50
2.3.6.2 Aplicaciones .....	50
2.3.6.3 Equipo utilizado .....	51

### **2.3.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis Químico por Sonda de Electrones (EDAX).**

2.3.7.1 Fundamento teórico .....	51
2.3.7.2 Aplicaciones .....	51
2.3.7.3 Equipo utilizado .....	52

### **2.3.8 Ensayos catalíticos.**

2.3.8.1 Combustión de propano .....	52
2.3.8.2 Combustión de naftaleno .....	55
2.3.8.3 Combustión de soot .....	57

<b>Revisión Bibliográfica .....</b>	<b>59</b>
-------------------------------------	-----------

## **Capítulo 3: Influencia de la concentración de cobalto soportado sobre sílice.**

### **3 Síntesis de los catalizadores de cobalto soportados sobre sílice.**

<b>3.1 Antecedentes generales .....</b>	<b>62</b>
---	-----------

#### **3.2 Preparación de los catalizadores.**

3.2.1 Método de impregnación tradicional .....	64
--	----

#### **3.3 Caracterización Físicoquímica.**

#### **3.4 Resultados y discusión.**

### **3.4.1 Soporte.**

3.4.1.1 Análisis texturales.....	65
----------------------------------	----

### **3.4.2 Material catalítico.**

3.4.2.1 Análisis texturales.....	66
3.4.2.2 Análisis morfológico y semicuantitativo según Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis Químico por Sonda de Electrones .....	66
3.4.2.3 Reducción a Temperatura Programada.....	73
3.4.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa .....	76
3.4.2.5 Difracción de Rayos X.....	77

### **3.5 Medidas de actividad de los catalizadores.**

3.5.1 Combustión catalítica de propano .....	78
3.5.2 Influencia del agregado de óxidos de nitrógeno (NOx) a la corriente de alimentación .....	81
3.5.3 Combustión de catalítica de naftaleno .....	83

<b>3.6 Conclusiones.....</b>	<b>86</b>
------------------------------	-----------

<b>Revisión Bibliográfica .....</b>	<b>87</b>
-------------------------------------	-----------

## **Capítulo 4: Influencia de la concentración de cobalto soportado sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

### **4. Síntesis de los catalizadores de cobalto soportados sobre gamma alúmina.**

<b>4.1 Antecedentes generales .....</b>	<b>90</b>
---	-----------

### **4.2 Preparación de los catalizadores.**

4.2.1 Método de impregnación tradicional .....	92
--	----



### **4.3 Caracterización Físicoquímica.**

### **4.4 Resultados y discusión.**

4.4.1 Análisis texturales del soporte y de los catalizadores .....	93
4.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis Químico por Sonda de Electrones .....	94
4.4.3 Difracción de Rayos X .....	101
4.4.4 Reducción a Temperatura Programada .....	103
4.4.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis .....	105

### **4.5 Medidas de actividad de los catalizadores.**

4.5.1 Combustión catalítica de propano .....	107
4.5.2 Influencia del agregado de óxidos de nitrógeno (NOx) a la corriente de alimentación .....	109
4.5.3 Combustión catalítica de naftaleno.....	112

### **4.6 Conclusiones.....**

### **Revisión Bibliográfica .....**

## **Capítulo 5: Catalizadores de cobalto soportado sobre zirconia.**

### **5. Síntesis de los catalizadores de cobalto soportados sobre zirconia.**

#### **5.1 Antecedentes generales .....**

#### **5.2 Preparación de los catalizadores.**

5.2.1 Método de impregnación tradicional .....	121
--	-----

#### **5.3 Caracterización Físicoquímica.**

## **5.4 Resultados y discusión.**

5.4.1. Medidas preliminares de actividad.....	122
---	-----

### **5.4.2. Caracterización de Catalizadores.**

5.4.2.1 Análisis texturales.....	123
----------------------------------	-----

5.4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis Químico por Sonda de Electrones (EDAX). 5.4.2.1 Análisis texturales .....	125
--	-----

5.4.2.3 Difracción de Rayos X.....	128
------------------------------------	-----

5.4.2.4 Reducción a Temperatura Programada.....	130
---	-----

5.4.2.5 Espectroscopia de reflectancia difusa .....	131
---	-----

5.4.2.6 Espectroscopia infrarroja .....	132
---	-----

### **5.5 Medidas de actividad de los catalizadores.**

5.5.1 Combustión catalítica de propano .....	133
--	-----

5.5.2 Combustión catalítica de propano. Influencia del agregado de óxidos de nitrógeno (NOx) a la corriente de alimentación .....	135
---	-----

5.5.3 Combustión de naftaleno .....	137
-------------------------------------	-----

<b>5.6 Conclusiones.....</b>	<b>139</b>
------------------------------	------------

<b>Revisión Bibliográfica .....</b>	<b>140</b>
-------------------------------------	------------

## **Capítulo 6: Efecto promotor del agregado de metales preciosos.**

### **Parte A: Efecto promotor de agregado de oro a catalizadores de CoZ y CoZt.**

## **6. Síntesis de catalizadores de oro cobalto y oro soportados sobre zirconia.**

<b>6.1 Antecedentes generales .....</b>	<b>146</b>
---	------------

## **6.2 Preparación de los catalizadores que contienen oro.**

6.2.1 Método de impregnación tradicional .....	149
6.2.2 Método de Depósito-precipitación .....	150

## **6.3 Caracterización Fisicoquímica.**

### **6.4 Resultados y discusión.**

6.4.1 Análisis texturales .....	151
6.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis Químico por Sonda de Electrones .....	152
6.4.3 Difracción de Rayos X .....	156
6.4.4 Microscopía de transmisión electrónica .....	164
6.4.5 Reducción a Temperatura Programada. ....	174

### **6.5 Medidas de actividad de los catalizadores.**

6.5.1 Combustión de propano .....	179
6.5.2 Influencia del agregado de óxidos de nitrógeno (NOx) a la corriente de alimentación .....	184
6.5.3 Combustión de naftaleno .....	188
6.5.4 Combustión de soot .....	192

### **6.6 Conclusiones.....**

## **Parte B: Efecto promotor del agregado de rodio a los catalizadores CoZt.**

### **6. Síntesis del catalizador de rodio cobalto soportado en zirconia.**

<b>6.1 Antecedentes generales .....</b>	<b>199</b>
---	------------

<b>6.2 Preparación del catalizador que contienen rodio soportado en zirconia</b>	
6.2.1 Método de impregnación a sequedad.....	199
<b>6.3 Caracterización Fisicoquímica.</b>	
<b>6.4 Resultados y discusión.</b>	
6.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis Químico por Sonda de Electrones .....	200
6.4.2 Difracción de Rayos X .....	202
6.4.3 Reducción a Temperatura Programada .....	203
<b>6.5 Medidas de actividad de los catalizadores.</b>	
6.5.1 Combustión de propano .....	204
6.5.2 Combustión catalítica de naftaleno.....	205
<b>6.6 Conclusiones.....</b>	<b>207</b>
<b>Revisión Bibliográfica .....</b>	<b>208</b>
<b>Conclusiones generales .....</b>	<b>217</b>
<b>Expectativas futuras .....</b>	<b>219</b>

## **Marco general y objetivos de la tesis:**

Esta tesis se ha desarrollado en el marco de Proyectos de investigación financiados por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica, ANPCyT (PICT 2007 348), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET (PIP 2557 y PIP 522) y la Universidad Nacional de La Plata (11/X561 y 11/X707). Estos proyectos están dirigidos al estudio de materiales de potencialidad tecnológica en el área de catálisis ambiental.

El uso de los combustibles desde comienzos de la revolución industrial, a mediados del siglo XIX, ha constituido una importante fuerza motriz para la sociedad. Sin embargo, desde entonces, el hombre ha tenido que lidiar con los subproductos de la combustión de los combustibles orgánicos. Estos incluyen los principales productos de la combustión, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, junto con una variedad de trazas de gases y emisiones de aerosoles que tienen alto impacto sobre la calidad del aire, la salud humana y el clima.

La contaminación ambiental es un problema mundial pero sus consecuencias se hacen más evidentes en los países menos desarrollados. En nuestro país el Pacto Federal Ambiental y la reforma de la Constitución de 1994 contribuyen a la implementación de leyes y la promoción de políticas ambientales que armonicen el crecimiento tecnológico con la preservación del medio ambiente.

En la búsqueda de alternativas para resolver los problemas del medio ambiente se ha demostrado que la catálisis heterogénea constituye un método valioso y efectivo para resolver los problemas de contaminación ambiental. El empleo de un catalizador adecuado transforma un contaminante en un componente inocuo con bajos requerimientos de energía y altas velocidades, resultando un elemento eficiente para controlar la contaminación y preservar el medio ambiente.

Comercialmente los catalizadores empleados en la reducción de emisiones nocivas de automóviles y chimeneas se presentan como filtros monolíticos constituidos por una serie de canales paralelos semejante a un panal de abeja. Principalmente son de material cerámico (cordierita) o metálicos (Cantal, aluminio, aleación FeCr), revestidos por una delgada capa de catalizador.

Si bien se han desarrollado catalizadores para la eliminación de contaminantes presentes en fuentes móviles (catalizadores de tres vías), estos operan en condiciones estequiométricas en lo referente a la relación reductores/oxidantes. Esto conduce a la necesidad de obtener catalizadores capaces de operar en atmósferas oxidantes tales como las presentes en chimeneas y emisiones provenientes de motores diesel, y son estos campos los que aun requieren atención de la comunidad científica.

Dado que la eliminación de NO<sub>x</sub> se puede considerar como exitosa, los esfuerzos se orientan a la eliminación de material particulado e hidrocarburos remanentes en presencia de NO<sub>x</sub>. La disminución de estos contaminantes se puede realizar mediante reacciones de oxidación catalítica. Una variante es utilizar el NO presente en la corriente como asistente de combustión. Luego de las oxidaciones los NO<sub>x</sub> se eliminarán mediante una unidad de SCR (Reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno) aguas abajo, dado que ya se dispone comercialmente de buenos catalizadores capaces eliminar los NO<sub>x</sub> con dicha reacción.

En los últimos años se ha comenzado a estudiar la reacción de oxidación de hidrocarburos en muy baja concentración, buscando alternativas a la utilización de catalizadores basados en el platino, debido a que este metal noble es de alto costo, presenta un mercado cautivo y no es resistente a la presencia de venenos (compuestos de azufre). Entre los objetivos de esta tesis se encuentra el de hallar materiales que presenten tanta actividad como los de Platino y sean de menor costo.

Considerando que las emisiones provenientes de la combustión contienen distintos polutantes gaseosos es de esperar que un catalizador apto debe contener más de un componente para alcanzar alta eficiencia en la reducción de las emisiones. Por ello se considera como **hipótesis de trabajo** que la incorporación de mayor número de componentes activos en el catalizador que operen sinérgicamente pueden incrementar fuertemente la actividad catalítica mecanismo redox del tipo Mars-van Krevelen (MVK). Para esto se plantea la utilización de catalizadores de oxídicos de metales de transición (cobalto) promovidos con metales nobles (Au y Rh) para mejorar propiedades tales como actividad y resistencia.

Por lo tanto, el **objetivo general** de esta tesis Doctoral se orienta al diseño y obtención de catalizadores aptos para ser utilizados en fuentes móviles de emisiones gaseosas, principalmente de emisiones provenientes de motores Diesel. Particularmente se aborda el estudio de materiales catalíticos efectivos para la eliminación de hidrocarburos remanentes (HC) en presencia NO<sub>x</sub>, donde las moléculas modelos son propano (hidrocarburo saturado) y naftaleno (hidrocarburo policíclico), y de material particulado (Diesel Soot).

Se estudian catalizadores de óxidos de cobalto soportados sobre óxidos simples tales como: sílice, alúmina y zirconia. Algunos de estos sistemas serán modificados mediante el agregado de metales nobles (oro y rodio) con el fin de lograr una promoción de la actividad.

La tesis se inicia enfocando el marco general del tema de trabajo y la búsqueda bibliográfica de los procesos y catalizadores aptos para lograr la disminución de los contaminantes gaseosos estudiados (Capítulo 1).

En el Capítulo 2 se detallan las técnicas y detalles experimentales utilizados para preparar catalizadores, caracterizar y estudiar en reacciones catalíticas los materiales obtenidos.

El Capítulo 3, se encuentra referido al estudio de catalizadores de óxidos de cobalto soportado sobre sílice. Se mencionan particularidades referidas a la preparación de esta serie de catalizadores y se muestran resultados obtenidos mediante diversas técnicas de caracterización. Se estudia la combustión catalítica de los hidrocarburos, propano y naftaleno utilizando catalizadores con distintas cargas nominales de cobalto soportado. Además se estudia la influencia del agregado de óxido nítrico (NO) en la conversión de propano a CO<sub>2</sub>. Se intenta correlacionar las propiedades fisicoquímicas con la actividad.

El Capítulo 4, se encuentra referido al estudio de catalizadores de óxidos de cobalto soportado sobre alúmina. Tal como se procede en el capítulo 3, los catalizadores sintetizados se caracterizan y se estudian en la reacción de combustión catalítica de propano y naftaleno utilizando catalizadores con distintas cargas nominales de cobalto soportado. Además se estudia la influencia del agregado de óxido nítrico (NO) en la conversión de propano a

CO<sub>2</sub>. Se intenta correlacionar las propiedades fisicoquímicas con la actividad.

El Capítulo 5, se encuentra referido al estudio de catalizadores de óxidos de cobalto soportado sobre zirconia. En este capítulo se prepararon catalizadores impregnados en óxidos de zirconia de diferente procedencia: óxido de zirconio comercial (Anedra) y óxido de zirconio hidratado preparado en el laboratorio, para estudiar sus propiedades catalíticas en la combustión de propano y naftaleno, con el objetivo de analizar el efecto de las propiedades estructurales y texturales del soporte en la actividad.

Los resultados obtenidos en los Capítulos 3, 4 y 5 nos permitieron elegir el mejor sistema Co/soporte, el Co/zirconia. Estos catalizadores fueron modificados con metales nobles (oro y rodio) tal como se expone en el Capítulo 6. Para realizar este estudio el agregado de oro se realizó mediante dos métodos: una impregnación tradicional y mediante el método de Deposición-precipitación (Dp). Esta etapa también comprendió la caracterización de los materiales obtenidos mediante las técnicas adecuadas y el estudio de la influencia del agregado de pequeñas cantidades de metal noble en la actividad catalítica de los materiales en las reacciones de combustión de propano, naftaleno y material particulado (Diesel soot).

Por último se resumen las conclusiones obtenidas en la tesis.



# **CAPITULO 1**

## **Introducción.**

## **1. Contaminación Atmosférica.**



Se entiende por contaminación atmosférica la presencia en el aire de sustancias y formas de energía que alteran la calidad del mismo, de modo que implique riesgos, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza.

Las actividades humanas, el metabolismo de la materia humana y los fenómenos naturales que se producen en la superficie o en el interior de la tierra van acompañados de emisiones de gases, vapores, polvos y aerosoles. Estos, al difundirse a la atmósfera, se integran en los distintos ciclos biogeoquímicos que se desarrollan en la Tierra.

La contaminación del aire puede causar trastornos en la salud tales como ardor en los ojos y en la nariz, irritación y picazón de la garganta y problemas respiratorios. Bajo determinadas circunstancias, algunas sustancias químicas que se hallan en el aire contaminado pueden producir cáncer, malformaciones congénitas, daños cerebrales y trastornos del sistema nervioso [1-5].



A determinado nivel de concentración y después de cierto tiempo de exposición, ciertos contaminantes del aire son sumamente peligrosos y pueden causar la muerte.

Además provocan daños en el medio ambiente, habiendo afectado la flora arbórea, la fauna y los lagos. También ha reducido el espesor de la capa de ozono y produce el deterioro de edificios, monumentos, estatuas y otras estructuras.

El aire constituye uno de los elementos básicos de todo ser vivo. Diariamente nuestros pulmones filtran unos 15 kg de aire. Por ello, ya desde los tiempos más remotos, el hombre ha sido consciente del peligro que representaba una atmósfera contaminada como la creada, de modo natural, con ocasión de una erupción volcánica, o por los efectos del polen, y como la provocada por él mismo, desde la invención del fuego, al hacer arder un bosque y al encender una antorcha para iluminarse en el interior de las cavernas donde vivía.

Pero con la llegada de la era industrial el problema de la contaminación o de la polución atmosférica adquiere toda su magnitud, llegando en nuestros días a constituir un motivo de inquietud creciente en las zonas urbanas e industriales.



El aire limpio y puro forma una capa de aproximadamente 500.000 millones de toneladas que rodea la Tierra, de las que su composición es la siguiente:

Componente		Concentración aproximada
Nitrógeno	(N)	78.03% en volumen
Oxígeno	(O)	20.99% en volumen
Dióxido de Carbono	(CO <sub>2</sub> )	0.03% en volumen
Argón	(Ar)	0.94% en volumen
Neón	(Ne)	0.00123% en volumen
Helio	(He)	0.0004% en volumen
Criptón	(Kr)	0.00005% en volumen
Xenón	(Xe)	0.000006% en volumen
Hidrógeno	(H)	0.01% en volumen
Metano	(CH <sub>4</sub> )	0.0002% en volumen
Óxido nitroso	(N <sub>2</sub> O)	0.00005% en volumen
Vapor de Agua	(H <sub>2</sub> O)	Variable
Ozono	(O <sub>3</sub> )	Variable
Partículas		Variable

### **1.1 Contaminantes y sus efectos.**

De la definición de contaminación atmosférica dada, se desprende que el que una sustancia sea considerada contaminante o no dependerá de los efectos que produzca sobre sus receptores.

Se consideran contaminantes aquellas sustancias que pueden dar lugar a riesgo o daño, para las personas o bienes en determinadas circunstancias.

Con frecuencia, los contaminantes naturales ocurren en cantidades mayores que los productos de las actividades humanas, los cuales se conocen como contaminantes antropogénicos.

Sin embargo, los contaminantes antropogénicos presentan la amenaza más significativa a largo plazo para la biósfera.

Los focos de contaminación atmosférica de origen antropogénicos son las chimeneas de las instalaciones de combustión para generación de calor y energía eléctrica, los tubos de escape de los automóviles y los procesos industriales.

En las últimas décadas, el automóvil ha aparecido de forma masiva en las ciudades, contribuyendo a incrementar los problemas de contaminación atmosférica como consecuencia de los gases contaminantes que se emiten por los tubos de escape. Los principales contaminantes lanzados por los automóviles son: monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), hidrocarburos no quemados (HC), y compuestos de plomo.



No todos los vehículos lanzan los distintos tipos de contaminantes en las mismas proporciones; éstas dependerán del tipo de motor que se utilice.

Los vehículos que emplean gasolina como carburante emiten principalmente monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos.

Se clasifica también a los contaminantes en primarios y secundarios.

Entendemos por **contaminantes primarios** aquellas sustancias contaminantes que son vertidas directamente a la atmósfera. Los contaminantes primarios provienen de muy diversas fuentes dando lugar a la

llamada contaminación convencional. Su naturaleza física y su composición química es muy variada, si bien podemos agruparlos atendiendo a su peculiaridad más característica tal como su estado físico (caso de partículas y metales), o elemento químico común (caso de los contaminantes gaseosos).

Por ejemplo el dióxido de azufre  $\text{SO}_2$ , que daña directamente la vegetación y es irritante para los pulmones es un contaminante primario.

Los **contaminantes secundarios** son aquellos que se forman mediante procesos químicos atmosféricos que actúan sobre los contaminantes primarios o sobre especies no contaminantes en la atmósfera. Por ejemplo son importantes contaminantes secundarios el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que se forma por la oxidación del  $\text{SO}_2$  y el ozono,  $\text{O}_3$ , que se forma a partir del  $\text{O}_2$ .

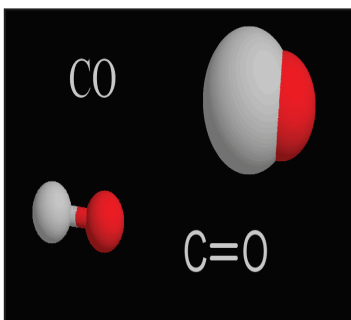
Las principales alteraciones atmosféricas producidas por los contaminantes secundarios son:

- contaminación fotoquímica;
- acidificación del medio;
- y disminución del espesor de la capa de ozono.

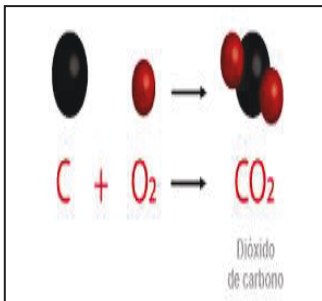
Entre los contaminantes más frecuentes que causan alteraciones en la atmósfera se encuentran:

- Monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ),
- Anhídrido carbónico ( $\text{CO}_2$ ),
- Hidrocarburos ( $\text{C}_n\text{H}_n$ ),
- Óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ),
- Ozono ( $\text{O}_3$ ),
- Óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ )

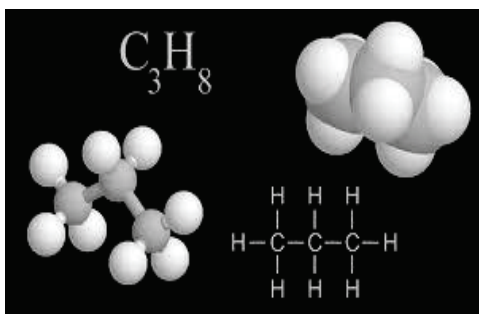
A continuación se describen algunos de estos contaminantes que son controlados en el mundo por sus efectos.



**Monóxido de Carbono:** Es un gas inodoro e incoloro. Cuando se lo inhala, sus moléculas ingresan al torrente sanguíneo, donde inhiben la distribución del oxígeno. En bajas concentraciones produce mareos, jaqueca y fatiga, mientras que en concentraciones mayores puede ser fatal. Se produce como consecuencia de la combustión incompleta de combustibles a base de carbono, tales como la gasolina, el petróleo y la leña, y de la de productos naturales y sintéticos, como por ejemplo el humo de cigarrillos.



**Anhídrido carbónico:** Es el principal gas causante del efecto invernadero. Se origina a partir de la combustión de carbón, petróleo y gas natural. En estado líquido o sólido produce quemaduras, congelación de tejidos y ceguera. La inhalación es tóxica si se encuentra en altas concentraciones, pudiendo causar incremento del ritmo respiratorio, desvanecimiento e incluso la muerte.



**Hidrocarburos:** Son los compuestos orgánicos más simples y pueden ser considerados como las sustancias principales de las que se derivan todos los demás compuestos orgánicos. Los hidrocarburos se clasifican en dos grupos principales: los de cadena abierta (llamados también lineales) y los cíclicos.

Los lineales pueden tener una o más ramificaciones.

En los compuestos cíclicos, los átomos de carbono forman uno o más anillos cerrados.

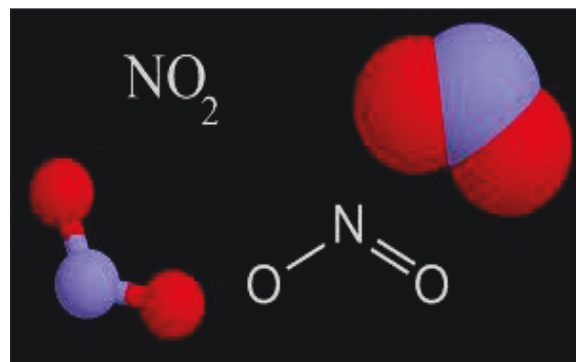
Los dos grupos principales se subdividen según su comportamiento químico en saturados e insaturados.

Los alcanos son hidrocarburos saturados de cadena abierta forman un grupo homólogo denominado alcanos o parafinas. Los primeros cuatro miembros del

grupo son gases a presión y temperatura ambiente; los miembros intermedios son líquidos, y los miembros más pesados son semisólidos o sólidos.

El petróleo contiene una gran variedad de hidrocarburos saturados, y los productos del petróleo como la gasolina, el aceite combustible, los aceites lubricantes y la parafina consisten principalmente en mezclas de estos hidrocarburos que varían de los líquidos más ligeros a los sólidos.

**Óxidos de nitrógeno:** son liberados al aire desde el escape de vehículos motorizados (sobre todo diésel y de mezcla pobre), de la combustión del carbón, petróleo o gas natural, y durante procesos tales como la soldadura por arco, grabado de metales y detonación de dinamita. También son producidos comercialmente al hacer reaccionar el ácido nítrico con metales o con celulosa. Los óxidos de nitrógeno, una vez liberados al aire por las combustiones ( $\text{NO}_x$ ) forman, a través de reacciones fotoquímicas, contaminantes secundarios, por ejemplo el PAN (nitrato de peroxiacetilo), formando el smog fotoquímico o niebla tipo "Los Ángeles", típica de las zonas con gran concentración de vehículos de motor. Las reacciones producidas en la atmósfera por estos compuestos son muy complejas, e intervienen radicales OH,  $\text{O}_3$ , NO, y otros.



Entre los contaminantes secundarios producidos, el más importante en términos de efectos adversos para la salud humana y los ecosistemas es el ozono, el cual es utilizado para medir la intensidad del "smog fotoquímico". No existe una definición internacionalmente adoptada para este tipo de



compuestos, la mayoría de las acepciones se basan en descripciones estrictamente químicas. La más aceptada es la de la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas del año 1991, que textualmente los define como "compuestos orgánicos volátiles, distintos del metano, de naturaleza antropogénica capaces de producir oxidantes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción con óxidos de nitrógeno" [6-8]. Aunque la formación de éste depende de la climatología y de las condiciones del ambiente (presencia de NOx, CO, COVs, radicales libres (OH) y radiación ultravioleta), no todas las sustancias orgánicas tienen la misma capacidad potencial. El factor de producción de ozono fotoquímico (POCP) asociado a cada compuesto se recopila en la siguiente tabla:

<u>Compuesto</u>	<u>POCP</u>
Alquenos	84
Aromáticos	76
Aldehídos	44
Alcanos	42
Cetonas	41
Esteres	22
Alcoholes	20

En la atmósfera se encuentran una serie de contaminantes que se presentan más raramente, pero que pueden producir efectos negativos sobre determinadas zonas por ser su emisión a la atmósfera muy localizada.

Entre otros, se encuentra como más significativos los siguientes:

- Halógenos y sus derivados,
- Arsénico y sus derivados,
- Compuestos orgánicos,
- Material particulado,
- Otros derivados del azufre.

El material particulado es la acumulación de diminutas piezas de sólidos o líquido en la atmósfera ambiental generada a partir de alguna actividad antropogénica o natural. El interés por las partículas atmosféricas se debe a dos causas: Afecta el balance de radiación terrestre y poseen efectos nocivos sobre la salud. Las partículas penetran en los pulmones bloqueándolos y evitando el paso del aire, ocasionando efectos dañinos.

Los contaminantes atmosféricos secundarios no se vierten directamente a la atmósfera desde los focos emisores, sino que se producen como consecuencia de las transformaciones y reacciones químicas y fotoquímicas que sufren los contaminantes primarios en el seno de la misma.

Una categoría de sustancias contaminantes de importancia creciente en las últimas décadas es la de los compuestos orgánicos volátiles. El término anglosajón "VOC" (volatile organic compound), en castellano "COV", recoge miles de especies químicas que son tóxicas para la salud o bien precursoras de oxidantes fotoquímicos responsables del "smog", que contribuyen al efecto invernadero y/o a la degradación de la capa de ozono estratosférico. Entre ellos los que tienen relevancia toxicológica son los: aldehídos (formaldehído y acetaldehído), benceno e hidrocarburos poliaromáticos.

Los hidrocarburos poliaromáticos (PAHs) son sustancias carcinogénicas [9] y mutagénicas para los seres humanos que estén expuestos a este tipo de contaminación. La mayoría de los PAHs provienen de la deposición atmosférica, emisiones diesel, humo del cigarrillo, y especialmente de las industrias.

El naftaleno es el más volátil de estos tipos de contaminantes. Es responsable de grandes problemas ecotoxicológicos y es constituyente del diesel y de los combustibles para aviones.

Por investigaciones se llegó a que los PAHs de las emisiones diesel consisten principalmente de dos a cinco anillos aromáticos, naftaleno, fenantreno, pireno/fluoranteno.

Otras investigaciones encontraron dos clases de nitro- PAHs, el nitropireno y el nitroperileno, son emitidos en los escapes diesel. El nitro- PAHs fue reportado

como el más mutagénico y cancerígeno de los PAHs debido a los efectos del grupo nitro en los procesos de metabolismo.

La producción industrial de naftaleno se basa predominantemente en la cristalización y destilación del carbón.

## **1.2 Tecnologías para el control de la contaminación atmosférica.**

La prevención es el principio básico de la política de protección del medio ambiente. Este principio hace referencia, a la defensa de la calidad del aire, en minimizar las emisiones a la atmósfera de sustancias contaminantes. También se conoce como la estrategia de reducción en origen. Se trata de abandonar la actitud tradicional de reaccionar ante los problemas de la contaminación después de que hayan salido y sustituirla por la de prevenir estos problemas y evitar que se produzcan. Las ventajas de este enfoque son bastante evidentes y comportan además de un ahorro de recursos, evitar los daños que, en algunos supuestos, pueden tener incluso carácter irreversible. La adopción de medidas preventivas y la racionalización del uso de los recursos pueden hacer compatibles estas dos aspiraciones de la sociedad humana. Las medidas de prevención de la contaminación atmosférica se basan fundamentalmente en un conocimiento científico y técnico correcto y exhaustivo de la problemática de la contaminación atmosférica desde todos los puntos de vista: sustancias contaminantes, focos emisores, procesos y técnicas industriales y efectos de los contaminantes.

Un análisis correcto de las variables económicas que permita un desarrollo adecuado de los factores implicados en los procesos de contaminación atmosférica: industrias, zonas urbanas, etc. Un conocimiento meteorológico exhaustivo, en especial de la capa fronteriza, entre 0 y 100 metros aproximadamente. Una tarea de sensibilización ciudadana y educación ambiental dirigida a todos los estamentos sociales: escolares, adultos, técnicos, administradores, empresarios, etc. Una legislación adecuada que regule la problemática ambiental. Una estructura administrativa que coordine

todos los aspectos implicados en la gestión del medio ambiente. Como acciones preventivas de la contaminación atmosférica, se pueden destacar los mapas de vulnerabilidad y capacidad del territorio, la planificación urbanística, los estudios de evaluación de impacto ambiental, las medidas preventivas urbanas y el ahorro energético. También son importantes los sistemas de vigilancia y las medidas derivadas de los principios básicos, como son los estudios económicos y unas estructuras jurídicas y administrativas adecuadas. La vigilancia de la contaminación atmosférica se lleva a cabo, en países desarrollados, mediante las redes de vigilancia y previsión de la contaminación atmosférica. La red es un conjunto de aparatos de medida de los diferentes contaminantes que proporcionan los datos de los niveles de emisión comunicados con unos centros de análisis y coordinación. La comunicación de la red automática se realiza vía radio o teléfono y la gestión de los datos está totalmente informatizada.

Esta red se extiende según las necesidades que se manifiesten en los diferentes puntos o zonas que se encuentren sometidos a algún problema relacionado con la contaminación atmosférica, ya sea de origen industrial, doméstico o proceda del tránsito rodado. Como su nombre indica, el objetivo principal de esta red es vigilar la contaminación atmosférica y mediante los resultados las medidas que se obtienen, realizar las actuaciones necesarias para solucionar los problemas originados por la contaminación.

Para alcanzar unos niveles de calidad del aire conformes con las exigencias de la calidad de vida de los ciudadanos, no es suficiente la actuación de los poderes públicos. Los productores, usuarios y consumidores deben adoptar unas pautas de comportamiento lo más ajustadas posibles a los requerimientos que reclama la protección de un recurso natural tan básico como es el aire. Cuando las medidas preventivas no se pueden llevar a cabo o su aplicación no es posible desde el punto de vista económico se recurre, para limitar la descarga de contaminantes a la atmósfera, a acciones correctivas que pueden ser de dos tipos:

- Concentrar y retener los contaminantes con equipos adecuados de depuración que producen residuos sólidos o líquidos que contaminarán los suelos y el agua si no se planifica un tratamiento adecuado de estos residuos y, además, con el inconveniente de que estos equipos depuradores consumen recursos naturales y energía.

- Expulsar los contaminantes por medio de chimeneas suficientemente altas para que la dilución evite concentraciones elevadas a nivel del suelo. Este procedimiento, si bien atenúa los problemas de contaminación desde el punto de vista local, puede producir problemas en lugares alejados de las fuentes de emisión.

Para conseguir grados de protección ambiental adecuados a costes razonables, el sistema de depuración será, por lo general, una combinación de tales medidas. En cualquier caso, es necesario, tener en cuenta a la hora de abordar el problema de control de contaminantes dos aspectos principales: los condicionamientos ambientales y las consideraciones económicas.

Las acciones correctoras más comunes son: el proceso de absorción, proceso de adsorción, captación de partículas y el proceso de combustión.

La combustión constituye un proceso apropiado para la eliminación de compuestos orgánicos transformándolos en dióxido de carbono y vapor de agua y también es válido para determinadas sustancias inorgánicas. Los tipos de combustión son:

**Espontánea**, cuando se trata de eliminar gran parte de los gases que son tóxicos que tienen olores fétidos, la combustión ha de realizarse a alta temperatura y con tiempo de retención controlado, por lo que el coste de combustible puede ser elevado.

**Procesos catalíticos**. Con el fin de realizar la combustión a temperaturas más bajas, suele utilizarse la combustión en presencia de un catalizador [10-17], por lo general un metal de transición depositado en una matriz de alúmina u otro soporte. Este tipo de combustión suele emplearse en la eliminación de trazas de compuestos que contienen fenoles, formaldehído, azufre, etc.

Un problema que presenta la combustión catalítica es la del envenenamiento del catalizador por algunas sustancias en forma de partículas.

### **1.3 Catalizadores.**

El diseño y desarrollo de catalizadores para llevar a cabo procesos de descontaminación exige tener en cuenta una serie de factores que los diferencia sensiblemente de los catalizadores utilizados en sistemas de producción. Aunque en ambos casos el sistema catalítico debe poseer una alta actividad, selectividad y vida útil, los catalizadores utilizados en sistemas de depuración deben además, evitar que se alteren, en la medida de lo posible, las condiciones de operación del proceso productivo [18-20].

Este principio hace que generalmente los catalizadores de descontaminación operen en condiciones preestablecidas (presión, temperatura, velocidad espacial, etc.), impuestas por el funcionamiento del sistema productivo. Además, se le suele exigir que la pérdida de carga producida en el conjunto, sea lo menor posible, dado que un posible "taponamiento" de la salida repercutiría sensiblemente en los costos de producción.

Para lograr estos objetivos, se desarrollaron durante los años 60 diferentes tipos de catalizadores entre los cuales figuran los soportes estructurados, son estructuras rígidas tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de carga y que exponen una gran superficie lateral sobre la que se puede adherir una delgada capa de catalizador. Este catalizador puede ser másico o soportado sobre otro compuesto de propiedades texturales y superficiales adecuadas (soporte catalítico en el sentido clásico). El gran tamaño de los poros o canales y el fino espesor de la película catalítica aseguran una mínima pérdida de carga.

Los soportes estructurados más utilizados son los denominados estructuras monolíticas, o monolitos formados por canales longitudinales paralelos de pequeña sección, separados por finas paredes que se denominaron "panal de abeja" (honeycomb), por su parecido estructural a dichos elementos.

Esta nueva concepción en el diseño de los catalizadores, constituye uno de los elementos innovadores más importantes que han aparecido en las últimas décadas relacionados con la catálisis de contacto gas-sólido y el aumento espectacular de la utilización de este tipo de catalizadores que se ha producido en las últimas décadas, está motivado principalmente por su aplicación a la solución de problemas medioambientales. Una de estas aplicaciones es el convertidor catalítico.

Históricamente las reacciones de oxidación se han llevado a cabo sobre catalizadores basados en el uso de metales nobles u óxidos metálicos de transición [21]. Aunque éstos últimos son menos activos y presentan temperaturas de encendido ("light-off") superiores, presentan más resistencia frente al envenenamiento por halógenos. Los catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos se comportan de manera diferente a los óxidos individuales mostrando mayor actividad. Las ventajas que presentan los metales nobles frente a los óxidos metálicos son una mayor actividad específica, mayor resistencia a la pérdida de actividad a baja temperatura y a temperaturas por debajo de los 500°C una menor desactivación por azufre. Como inconvenientes, los metales puros presentan rápida sinterización a temperaturas del orden de 500-900°C y algunos de ellos son de altísimo costo. La dispersión de éstos sobre un soporte adecuado aumenta no sólo la actividad por aumento de la superficie activa sino también la estabilidad térmica (resistencia a la sinterización) por la interacción con el sustrato.

El desarrollo de un sistema económicamente viable para oxidación catalítica, requiere del empleo de sólidos con alta superficie específica, es decir, de materiales altamente porosos [14].

### **1.3.1 Catalizadores basados en metales nobles.**

Los metales nobles son los catalizadores más comúnmente usados en sistemas catalíticos. Por ejemplo, el platino, se ha hecho casi insustituible para catalizar determinadas reacciones químicas. Un catalizador facilita una determinada

reacción química conservándose en el proceso. De este modo podemos utilizar el catalizador una y otra vez sin gastarlo. Esto es una ventaja, ya que en general los catalizadores, sobre todo si usan platino y otros metales nobles, son muy caros. Esos elementos son además escasos en la corteza terrestre. En los tubos de escape de los automóviles modernos hay pequeñas cantidades de metales nobles que permiten transformar algunos gases tóxicos en otros que lo son menos, reduciendo la contaminación.

Los catalizadores de platino se han utilizado desde hace mucho tiempo en la industria petrolera o química y se han perfeccionado mucho. Una pequeña cantidad suele ser suficiente para cumplir su misión, sobre todo si está distribuida sobre una gran superficie. Además de platino también se suele emplear rodio y paladio, que son igualmente muy caros. Hay dos tareas para las que el platino no ha sido sustituido adecuadamente hasta el momento: para la producción directa de hidrógeno a partir del agua y luz solar y para la producción de electricidad en pilas de combustible.

En muchos trabajos se investigó el efecto de los distintos soportes sobre los catalizadores de Pt en la combustión de los hidrocarburos [22-23]. En esos estudios se encontró que la actividad catalítica de los catalizadores de Pt soportados depende en gran medida de las características ácido-base de los materiales que se utilizan como soporte [24] y que los catalizadores de Pt soportados en soportes con elevada fuerza ácida (por ejemplo  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  y  $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$ ) se oxidan menos que los soportados en ácidos débiles (por ejemplo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y que en los ácidos básicos (por ejemplo  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ ).

En contraste Garetto y sus colaboradores reportaron que presentan mayor actividad los catalizadores Pt/ zeolitas con respecto a los catalizadores Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  esto se atribuye al incremento en la densidad de absorción de las moléculas de propano en lugar de la fuerza ácida del soporte [25].

Otro metal noble de interés es el oro. Hasta un pasado reciente el oro como bruto despertaba un escaso interés para las aplicaciones comerciales. Su naturaleza inerte provocaba que las oportunidades de abrir nuevos campos de



desarrollo fueran limitadas. Esta percepción cambió sensiblemente cuando las observaciones a escala manométrica, evidenciaron al oro como material catalizador excepcionalmente activo y con propiedades sorprendentes; y que se tradujeron en un gran número de desarrollos y nuevas aplicaciones durante la pasada década.

Las propiedades catalíticas del oro son únicas, especialmente por su capacidad de catalizar reacciones a temperaturas bajas y ambiente, hecho que ha abierto un abanico de nuevas aplicaciones industriales que no se pueden abordar con otros metales de uso común. La identificación de este potencial ha provocado que el número de patentes relativas a nuevos nanocatalizadores basados en oro [26-29] se haya triplicado durante la última década y que haya atraído el interés de las multinacionales químicas. El progreso hacia las aplicaciones comerciales se ha acelerado en los últimos años, incluyendo demostraciones de la aplicación de las propiedades catalíticas en un número considerable de reacciones aplicadas a campos muy diversos como control de emisiones [30-33], producción energética, química industrial o biotecnología, entre otros.

Entre las diversas ventajas que presenta el oro como material catalítico, la más atractiva desde el punto de la vista de las aplicaciones comerciales es que presenta actividad catalítica a bajas temperaturas, a las que no operan de forma eficiente otros metales de uso común como el paladio o el platino. A nivel económico el alto precio de platino ha provocado que las compañías productoras de materiales catalizadores introdujeran el uso del paladio para substituir parcialmente el primero, que actualmente triplica aproximadamente el precio de paladio. En los últimos años, compañías pioneras han introducido el oro, sensiblemente más barato que el platino, para reducir aún más el uso éste y el coste de los catalizadores.

Los catalizadores de Au, que han sido investigados recientemente, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/CeO<sub>2</sub> presentan elevadas actividades de descomposición de los distintos tipos de VOCs [34-36]. Las propiedades de los catalizadores de Au en este tipo de reacciones de oxidación se explica por la capacidad de las pequeñas partículas de oro para aumentar la movilidad de los oxígenos en red

en el caso del oro soportado en óxido férrico y en el Au/CeO<sub>2</sub>, al debilitamiento de los enlaces Ce.-O de la superficie adyacente a los átomos de oro, llevando a la activación de la superficie del oxígeno que tendrían que participar en el mecanismo de reacción Mars-van Krevelen.

Los catalizadores de Au se han utilizado también para la oxidación de varios hidrocarburos saturados e insaturados; Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> exhibe una alta actividad catalítica, tal vez porque el propio soporte es también activo.

Además de estos metales nobles también aparecen en bibliografía reportes de materiales catalíticos basados en la utilización de paladio, rutenio y rodio.

Los catalizadores basados en Pt son reconocidos como los más activos para la oxidación completa de hidrocarburos, excepto en el caso de la combustión de metano donde la bibliografía informa que son más activos los catalizadores a base de Pd [37-40].

La elevada volatilidad de los otros metales nobles los vuelven menos atractivos, la cual se debe a las elevadas temperaturas de reacción que se alcanzan durante la combustión.

Verser ha demostrado que en los catalizadores de platino, la temperatura de combustión decrece con el incremento de la cadena del hidrocarburo. Las temperaturas de combustión decrecen para los catalizadores de Pt y permanecen sin cambios para los catalizadores de Pd cuando las concentraciones de los combustibles se incrementan [41].

Los catalizadores de paladio soportados en alúmina son los más estables y más activos para la combustión del metano [42]. Se desactivan únicamente a temperaturas superiores a los 650° C. La desactivación se debe principalmente a la pérdida de dispersión del Pd, a una transformación del PdO en Pd<sup>0</sup> o a una modificación en la estructura de la alúmina.

Se considera que esta desactivación es irreversible. Estos catalizadores se utilizan en las plantas de energía, para disminuir los hidrocarburos, entre otros.

La combustión del metano es función del estado de oxidación del Pd, es uno de los parámetros eficientes que gobierna a la combustión. Se está de acuerdo

que el PdO es más activo que el metal Pd<sup>0</sup> para la oxidación completa de las moléculas de CH<sub>4</sub>.

El estado de oxidación del Pd es función de varios parámetros operacionales: temperatura, presión parcial del oxígeno y del hidrocarburo, presencia de impurezas durante la reacción, etc. El actual mecanismo de oxidación de metano con catalizadores de Pd aún es muy discutido en la literatura.

En un trabajo realizado en México con el objetivo de medir la oxidación del propano se prepararon catalizadores de paladio depositados en soportes de óxidos mixtos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>. Se llegó a la conclusión que de acuerdo a la actividad mostrada en la combustión catalítica de propano los catalizadores de Pd soportado Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> resultan ser mejores que los soportados en ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>.

Siendo el catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (20% en peso) el que mostró una mayor actividad catalítica [43].

El rodio es otro metal precioso que se utiliza en la combustión de compuestos orgánicos volátiles [44-45].

Campa y sus colaboradores estudiaron la oxidación parcial de metano con catalizadores de Rh/ZrO<sub>2</sub> con distintas cargas de rodio (0,04 a 3,3 % en peso) utilizando como soporte zirconia monoclinica y tetragonal. Los resultados de caracterización mostraron que la naturaleza y la dispersión de las especies de Rh soportados depende fuertemente del tipo de soporte sin embargo los resultados catalíticos sugieren que la diferente dispersión de Rh por sí sola no puede explicar los diferentes rendimientos catalíticos de los catalizadores [46].

La cantidad de reportes asociados a la combustión catalítica de hidrocarburos poliaromáticos es muy limitada y la mayor parte de los catalizadores investigados para oxidar el naftaleno son catalizadores basados en metales preciosos [47-48].

Se ha encontrado que los catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si bien son efectivos para eliminar PAHs, tienen la desventaja que los productos no son solo CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, sino que se producen productos de oxidación parcial [49].

### **1.3.2 Catalizadores basados en óxidos de metales.**

Los catalizadores que tienen como fase activa metales preciosos si bien son muy activos pero cuentan con la desventaja de sufrir fenómenos de desactivación y envenenamiento. Una alternativa es el uso de catalizadores que utilizan como fase activa óxidos de metales [50-51].

Además el uso de catalizadores de óxidos como son los de Mn, Fe, Cu, Co entre otros es una alternativa más económica para la reducción y/o la destrucción de los contaminantes [52].

Desafortunadamente la actividad de estos catalizadores en algunos casos es más baja que la que se alcanza con los catalizadores a base de metales preciosos.

Entre los óxidos de metales, el óxido de cobalto con estructura de espinela es uno de los más eficientes en la oxidación de los VOCs [53].

La baja estabilidad es el principal problema de los catalizadores a base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , a temperaturas de reacción superiores a los  $600^\circ\text{C}$  la fase activa  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se transforma en una menos activa  $\text{CoO}$  y esto produce que decaiga la actividad para la combustión de los VOCs [54]. Sin embargo, si el propano es el sustrato que se oxida, no se llega a esas temperaturas. Los nanocristales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  han sido reportados como extremadamente eficientes en la oxidación total del propano a bajas temperaturas [55-56].

La adición de oro al  $\text{Co}_3\text{O}_4$  produce una mejora en la combustión del alcano [57].

En trabajos con manganeso se demostró que diferentes polimorfos de  $\text{MnO}_2$  [58] y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [59-60] son activos y estables para la combustión de VOCs a temperaturas en el orden de los  $373\text{-}773^\circ\text{K}$ .

Hace un tiempo el uso de  $\text{MgO}$  puro o adicionado con otros elementos como Li, Fe, Co y Ca para la oxidación de metano fue aumentando el interés en los investigadores [61-63]. El sistema Li/ $\text{MgO}$  muestra mayor selectividad hacia etano y etileno por acoplamiento oxidativo que a dióxido de carbono por oxidación total [64]. Cuando se adiciona Fe o Co al  $\text{MgO}$  el metano se oxida

totalmente [65]. La presencia de calcio en la superficie del MgO aumenta de manera considerable la actividad para oxidación parcial de metano [66].

Otros investigadores concluyeron que el MgO puro, usado frecuentemente como soporte de metales nobles por su alta estabilidad térmica, es activo para la oxidación total de metano en exceso de oxígeno.

La combustión de etanol con K-MnO puro y soportado en alúmina fue estudiada por Peluso y sus colaboradores. Encontraron que los catalizadores máxicos y calcinados a 350 °C, son los más activos con una conversión total de etanol a 180 ° C, con una excelente estabilidad durante al menos 80 h [67].

Gómez y sus colaboradores obtuvieron alta actividad en combustión de metano y gas natural con aire sobre CaO/MgO preparado a partir de MgO grado industrial con CaO como impureza [68].

García y col [69], estudiaron la combustión del naftaleno utilizando catalizadores de óxidos de metales ( $\text{CoO}_x$ ,  $\text{MnO}_x$ , CuO, ZnO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y CuZnO) preparados por el método de precipitación. El catalizador más efectivo es el de  $\text{CeO}_2$  preparado por precipitación homogénea con urea. Este catalizador presenta una conversión total a los 175°C con una selectividad a  $\text{CO}_2$  del 100%.

---

## **Revisión Bibliográfica**

---

[1] Simioni D, "Contaminación atmosférica y conciencia ciudadana" Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL) Santiago de Chile, 2003.

[2] Filayson-Pitts B.J, Pitts J.N "Atmospheric Chemistry Fundamentals and Experimental Techniques", John Wiley & Sons, New York 1986.

[3] T.G Spiro, W.M Stigliani "Química Medioambiental" Pearson Prentice Hall segunda edición, 2004.

[4] C Sánchez Tarifa, Alvaro Fernández F, Crespo Martínez A, Fraga E, Liñán Martínez A, Salvá Monfort, J. J, Sanmartín Losada J. R "Problemas de contaminación atmosférica en la combustión de hidrocarburos" E.T.S.I. Aeronáuticos (UPM), 1974.

[5] Salvador Martínez P "Caracterización de la contaminación atmosférica producida por partículas en suspensión en Madrid" Universidad Complutense de Madrid, 2006.

[6] Theloke J, Friedrich R, Atmos. Environ. 41(2007) 4148-4160.

[7] Spivey J.J, Ind.Eng. Chem.Res 26( 1987) 2165;in Catalysis. Vol.8, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989,pp.158.

[8] Solsona B., Vázquez I, García T, Davies T.E, Taylor S.H, Catal. Lett. 116 (2007) 116-121.

[9] National Toxicology Program (NTP), "Toxicology and Carcinogenesis Studies of Naphthalene" (C.A.S no 91-20-3) in F344/N Rats (Inhalation Studies) Technical Report Series no 91-20-3, NIH Publication no.01-4434 Us Department of Health and Human Services Public Health Service National Institutes of Health Research Triangle Park NC, USA,2000.

[10] Zhang X.-W, Shen S-C, Yu L. E., Kawia S., Hidajata K., Simon Ng K.Y , Appl. Catal. A: General 250 (2003) 341–352.

[11] Shie J.-L, Chang C-Y., Chen J-H, Tsai W-T., Chen Y-H, Chiou C-S., Chang C F., Appl. Catal. B: Environmental 58 (2005) 289–297.

[12] <http://www.ambientum.com/documents/temas/74/temas.htm>

[13] Pearce R., Patterson W. R., "Catalysis and Chemical Processes", p.274, Leonard Hill, Glasgow, 1981.

[14] Pina M.P, Irusta S., Menéndez M, Santamaría J. "Eliminación de COVs mediante combustión catalítica" Dpto. Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza.

[15] Gallardo Amores, J.M., Sánchez Escribano V., Busca G., Milella F., "Catalizadores MnOx-TiO<sub>2</sub> para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles"Boletín de la Sociedad Española Cerámica y Vidrio, p.215-219, 1999.

[16] Arai H, Machida M, Catal.Today 10 (1991) 81-94.

[17] Saint-Just J, der Kinderen J, Catal Today 29 (1996) 387-395.

[18] Heyes R.E, Kolazkowski S.T., Introduction to Catalytic Combustión, Gordon & Breach, Amsterdam, 1997.

- [19] Zarur A J, Ying J Y, Nature 403 (2000) 65-67.
- [20] McCarty J G, Gusman M, Lowe D M, Hildenbrand D L, Lau K N, Catal Today 47 (1999) 5-17.
- [21] Bond G.C, IN. Imelik B, Naccache, Coudurier G, Praliaud H, Meriaudeau P, Gallezot P, Martin G. A, Vedrine J.C (Eds.) Metal-Support and Metal-Additive Effect in Catalysis Elsevier, Amsterdam, 1982, p.l.
- [22] Yoshida H., Yazawa Y., Hattori T., Catal. Today 87 (2003) 19–28.
- [23] Yazawa Y, Yoshida H, Hattori T, Appl.catal A: Gen. 237 (2002) 139-148.
- [24].Ishikawa A, Komai S, Satsuma. A, Hattori T, Murakami Y., Appl Catal A 110 (1994) 61-66.
- [25] Garetto T F, Rincón E R, Apesteguía C R, " Combustión catalítica de alcanos utilizando catalizadores de Pt en diferentes soportes" GICIC (Grupo de Investigación en Catálisis e Ingeniería Catalítica. INCAPE. Santa Fe.
- [26] Haruta M, Catal Today 36 (1997) 153-166.
- [27] Haruta M., J. New. Mat. Electrochem. Systems 7 (2004) 163-172.
- [28] Haruta M, Cattech 6 (2002) 102.
- [29] Enace D I, Edwards J K, Landon P, Solsona-Espriu B, Carle A F, Herzing A A, Watanabe M, Hutchings C J, King F, Stitt E H, Johnston P, Griffin K, Kiely, Knight D W, Hutchings G J, Science 311(2006)362.



[30] Minicò.S, Scirè S, Crisafulli C, Galuagno S., Appl Catal. B. Environ. 34 (2001) 277-285.

[31] Centeno M A, Paulis M, Montes M, Odriozola J A, Appl. Catal A 234 (2002) 65-78.

[32] Gluhoi A C, Bogdanchikova N, Niewenhuys B E, J. Catal. 229 (2005) 154-162.

[33] Enace D I, Edwards J K, Landon P, Solsona-Espriu B, Carle A F, Herzing A A, Watanabe M, Hutchings C J, King F, Stitt E H, Johnston P, Griffin K, Kiely CJ, Nature 437 (2005) 1132.

[34] Bonelli R., Albonetti S., Morandi V., Ortolani L., Riccobene P.M., Scirè S., Zacchin S., App.Catal. A: General, 395 (2011)1-2.

[35] Scire S, Minico S, Crisafulli C, Satrianio C, Pistone A, Appl Catal. B. Environ 40 (2003) 43-49.

[36] Andreeva D, Petrova P, Sobczak J W, LLieva L, Abrasheu M, Appl Catal. B. Environ. 67 (2006) 237-245.

[37] Burch R, Loader P k, Urbano F J, Catal Today 27 (1996) 243-248.

[38] Burch R, Urbano F J, Appl. Catal. A 124 (1995) 121-138.

[39] Burch R, Crittle D J, Hayes M J, Catal.Today 47.(1999)229-234.

[40] Gélin P, Primet M, Appl. Catal.B: Environ.39 (2002) 1-37.

[41] Vesper G, Ziauddin M, Schmidt L D, Catal Today 47 (1999) 219-228.

[42] Briot P, Primet M, Appl Catal 68 (1991) 301-314.

[43] Morán-Pineda M, Frías M. L, Torres M, Gómez R, Castillo S "Evaluación de catalizadores de paladio soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ , en la combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles" Instituto Mexicano del Petróleo, Programa de Ingeniería Molecular, Eje Central Lázaro Cárdenas, Universidad Autónoma Metropolitana-Atzacapzalco , México, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa-Depto. Química, México.

[44] Cimino S, Mancino G, Lisi L., Appl. Catal. B Environmental 138-139 (2013) 342-352.

[45] Bruno T., Beretta A., Groppi G., Roderi M., Forzatti P, Catal.Today 99 (2005)89-98.

[46] Campa M.C, Ferraris G, Gazzoli D, Pettiti I, Pietrogiacomini D., Appl. Catal. B Environmental 142-143 (2013) 423-431.

[47] Zhang X.W., Shen S.C., Yu L.E, Kawi S., Hidajat K., Simon K.Y., Appl.Catal. A Gen. 250 (2003) 341-352.

[48] Shie J.L, Chang C.Y., Chen J.H., Tsai W.T., Chen Y.H., Chiou C.S., Chang C.F., Appl. Catal. B Environmental 58 (2005) 289-297.

[49] Zhang X.W., Shen S.C., Hidajat K., Kawi S., Yu L.E., Simon K.Y., Catal. Lett. 96 (2004) 87.

[50] Busca G., Daturi M, Finocchio E, Lorenzelli V., Ramis G, Willey R.J., Catal. Today 33 (1997) 239-249.

[51] Urdă A, Herraiz A, Rédey A, Marcu I-C, Catal. Communications 10 (2009) 1651-1655.

[52] García T., Solsona B., Taylor S.H., Appl. Catal. B:Environmental 66(2006) 92-99.

[53] Solsona B., Vazquez I., García T., Davies T., Taylor S.,Catal.Lett. 116 (2007) 116-121.

[54] Solsona B., Davies T., García T., Vazquez I., Dejoz A., Taylor S., Appl.Catal B 84, (2008) 176-184.

[55] Liotta L.F., Di Carlo G, Pantaleo G., Venezia A.M., Deganello G., Appl. Catal. B: Environmental 66 (2006) 217-227.

[56] Liu Q., Wang L-C, Chen M, Cao Y, He H-Y, Fan K-N., J. of Catal.263 (2009) 104-113.

[57] Solsona B., García T, Hutchings G.J, Taylor S.H, Makkee, Appl. Catal. A General 365 (2009) 222-230.

[58] Lahousse C, Bernier A, Grange P, Delmon B., Papaefthimiou P., Ioannides T., Verykios X, J.of Catal (178) 214-225.

[59] Baldi M, Sanchez Escribano V, Gallardo Amores J.M, Milella F., Busca G. App. Catal. B: Environmental, 17 (1998) L175-L182.

[60] Baldi M., Finocchio E., Milella F., Busca G., Appl. Catal. B:Environmental 16 (1998) 43-51.

[61] Berg M, Jääs S, Catal. Today 26 (1995) 223-229.

- [62] Berg M., Järås S., Appl. Catal. A: General 114 (1997) 227-241.
- [63] Spretz R, Marchetti S.G., Ulla M.A., Lombardo E.A., J. of Catal.194 (2000) 167-174.
- [64] Kimble J. B., Kolts J. H, Chemtech (1987) 501-505.
- [65] Ulla M.A., Spretz R., Lombardo E., Daniell W, Knözinger H., Appl. Catal. B: Environmental 29 (2001) 217-229.
- [66] Cunnigham. Healy J.C., McNamara D., Brien S. O, Catal. Today 2 (1988) 557-567.
- [67] Peluso M.A., Pronsato E., Sambeth J.E., Thomas H.J., Busca G., Appl.Catal.B: Environmental 78 (2008) 73-79.
- [68] Gómez Elías de J., Sánchez Mauricio E. y Javier A, "Cinética de la Combustión Sin Llama de Gas Natural sobre CaO/MgO" Universidad de Antioquia Jaramillo Departamento de Ingeniería Química, Grupo Ciencia y Tecnología del Gas y Uso Racional Medellín-Colombia.
- [69] García T., Solsona B., Taylor S. H., Appl. Catal B, 66 (2006) 92-99.

# **CAPITULO 2**

**Metodología Experimental y Equipos Utilizados.**

## **2. Preparación de catalizadores.**

### **2.1 Preparación de catalizadores monometálicos.**

#### 2.1.1 Método de impregnación tradicional.

El método seleccionado para la preparación es el de impregnación de soportes oxidicos, el cual consiste en la mezcla del soporte (alúmina, sílice o zirconia ) con una solución acuosa que contiene una cantidad de nitrato del metal en medio amoniacal, tal que, después de la calcinación, el catalizador contenga el contenido de metal requerido.

El método de preparación para cada serie de catalizadores se especificaran en cada capítulo correspondiente.

#### **Serie 1: Co<sub>x</sub>Si.....capítulo 3**

Las sales utilizadas son las siguientes:

1. Nitrato de cobalto hexahidratado,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , reactivo para análisis (Mallinckrodt).
2. Hidróxido de amonio,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Mallinckrodt).

Soporte utilizado:

1. Sílice.

La nomenclatura que se utiliza es la siguiente:

- Si: sílice,
- Co: cobalto (carga nominal del 1, 5, 10, 15% del metal).

**Catalizadores: Co<sub>1</sub>Si, Co<sub>5</sub>Si, Co<sub>10</sub>Si, Co<sub>15</sub>Si.**

**Serie 2: Co<sub>x</sub>Al.....capítulo 4.**

Las sales utilizadas son las siguientes:

1. Nitrato de cobalto hexahidratado,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , reactivo para análisis (Mallinckrodt).
2. Hidróxido de amonio,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Mallinckrodt).

Soporte utilizado:

1. Alúmina.

La nomenclatura que se utiliza es la siguiente:

- Al: alúmina,
- Co: cobalto (carga nominal del 1, 5, 10, 15% del metal).

**Catalizadores: Co<sub>1</sub>Al, Co<sub>5</sub>Al, Co<sub>10</sub>Al, Co<sub>15</sub>Al.**

**Serie 3: Co<sub>x</sub>Z.....capítulo 5.**

Las sales utilizadas son las siguientes:

1. Nitrato de cobalto hexahidratado,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , reactivo para análisis (Mallinckrodt).
2. Hidróxido de amonio,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Mallinckrodt).

Soporte utilizado:

1. Zirconia hidratada.

La nomenclatura que se utiliza es la siguiente:

- Z: zirconia tetragonal,
- Co: Cobalto (carga nominal de 1, 5 y 10 % del metal).

**Catalizadores: Co<sub>1</sub>Zt, Co<sub>5</sub>Zt, Co<sub>10</sub>Zt.**

**Serie 4: Co<sub>x</sub>Z y Co<sub>x</sub>Zt.....capítulo 5.**

Las sales utilizadas son las siguientes:

1. Nitrato de cobalto hexahidratado, Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, reactivo para análisis (Mallinckrodt).
2. Hidróxido de amonio, NH<sub>4</sub>OH (Mallinckrodt).

Soportes utilizados:

1. Zirconia comercial.
2. Zirconia hidratada.

La nomenclatura que se utiliza es la siguiente:

- Z: zirconia monoclinica,
- Zt: zirconia tetragonal,
- Co: cobalto (carga nominal de 5 % del metal).

**Catalizadores: Co<sub>5</sub>Z y Co<sub>5</sub>Zt.**

**2.2 Preparación de los catalizadores bimetálicos.**

**2.2.1 Preparación de los catalizadores promovidos con oro.**

2.2.1.1 Método de impregnación tradicional.

Se trabajó con una solución de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O y esa solución se añadió al soporte Z y Zt, logrando obtener una concentración de oro nominal de 1% peso en peso en los catalizadores.

Los catalizadores de la Serie 4 fueron promovidos con oro al 1 %:

**Serie 5: AuZ, AuZt, AuCo<sub>5</sub>Z y AuCo<sub>5</sub>Zt..... capítulo 6 (parte A).**



La sal utilizada en la preparación es:

1. Ácido cloroáurico trihidrato  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich).

Soportes utilizados:

1. Zirconia comercial.
2. Zirconia hidratada.

La nomenclatura que se utiliza es la siguiente:

- Z: zirconia monoclinica,
- Zt: zirconia tetragonal,
- Co: cobalto (carga nominal de 5 % del metal).
- Au: oro (carga nominal de 1 % del metal precioso).

**Catalizadores: AuZ, AuZt, AuCoZ y AuCoZt.**

2.2.1.2 Método de Depósito- precipitación.

Para la preparación de los catalizadores que contienen oro por el método de deposición-precipitación (Dp) se partió de una solución acuosa de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  El soporte se suspende en una solución acuosa alcalina (NaOH). Los precursores de la Serie 4 fueron promovidos con oro al 1%:

**Serie 6: AuDpZ, AuDpZt, AuDpCo<sub>x</sub>Z, AuDpCo<sub>x</sub>Z.....** capítulo 6(parte A).

La sal utilizada en la preparación es:

1. Ácido cloroáurico trihidrato  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich).
2. Hidróxido de sodio NaOH

La nomenclatura utilizada es:

- Zt: zirconia tetragonal,
- Co: cobalto (carga nominal de 5 % del metal).

- AuDp (indica que el depósito de oro fue realizado por la técnica de depósito- precipitación).

### **Catalizadores: AuDpZ, AuDpZt, AuDpCoZ y AuDpCoZt.**

#### **2.2.2 Preparación de los catalizadores promovidos con rodio.**

##### 2.2.2.1 Método de impregnación a sequedad.

Utilizando la misma técnica se agregó rodio a los catalizadores que contienen CoZt.

#### **Serie 7: RhZt, RhCo<sub>x</sub>Zt..... capítulo 6(parte B).**

La sal utilizada en la preparación es:

1. Nitrato de rodio hexahidratado Rh (NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O.

La nomenclatura que se utiliza es la siguiente:

- Zt: zirconia tetragonal,
- Co: cobalto (carga nominal de 5 % del metal).
- Rh: rodio (carga nominal de 0,5% del metal precioso).

### **Catalizadores: RhZt y RhCo<sub>x</sub>Zt.**

#### **2.3 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.**

En el campo de la Catálisis existen técnicas comunes, que son utilizadas para la caracterización de los materiales preparados. Teniendo en cuenta que, cada característica particular de la muestra se pone en evidencia con cada técnica individual, es necesario para obtener una descripción completa del material

una combinación de métodos de caracterización. A continuación se realiza una breve descripción de cada una de las técnicas empleadas.

### **2.3.1 Superficie específica (BET).**

#### 2.3.1.1 Fundamento teórico.

La técnica más ampliamente usada para determinar el área superficial de un catalizador es la adsorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición (77 K) que permite así caracterizar su textura porosa. El punto de partida es la determinación de la isoterma de adsorción, que es el volumen de nitrógeno adsorbido a cierta presión relativa.

La forma de la isoterma depende de la textura porosa del sólido, acorde a la clasificación de la IUPAC y existen 6 tipos de isotermas, pero sólo 4 son usualmente reportadas.

En un catalizador existen uno o más grupos de poros, los cuales dependiendo del tamaño y volumen se clasifican en diferentes clases [1]:

microporos (tamaño < 2 nm), ultramicroporos (tamaño < 0.7 nm), mesoporos (2 nm < tamaño < 50 nm), macroporos (tamaño > 50 nm).

Los poros pueden tener una forma regular o más comúnmente irregular dependiendo de la forma geométrica se representa la forma del poro: cilindros (en algunos óxidos como la alúmina y magnesia), láminas (en carbones activados y arcillas) y esferas sólidas conectados con huecos (en la sílice y muchos otros sólidos obtenidos de geles).

Las características morfológicas de interés son el área superficial, volumen de poro y la distribución del área y tamaño de poro [2-3]:

La superficie específica se determina por el método conocido como BET (Brunauer, Emmett y Teller). Mientras que el análisis de la forma de la isoterma (ramas de adsorción-desorción) da idea de la textura porosa.

Con este método se calcula el volumen de monocapa ( $V_m$ ) del adsorbato y a partir de este valor, la superficie específica se puede deducir fácilmente según la ecuación:

$$S_g = V_m N \alpha_m / 22400$$

$N_a$ : número de Avogadro

$\alpha_m$ : área cubierta del sólido por una molécula de nitrógeno, valor generalmente aceptado

El valor  $V_m$  puede ser estimado por medio del cálculo de los parámetros de la ecuación de BET asumiendo que:

1. el calor de adsorción de la primera monocapa es constante (la superficie es uniforme),
2. la interacción lateral de moléculas adsorbidas es despreciable,
3. las moléculas adsorbidas pueden actuar como una superficie de adsorción nueva y el proceso puede repetirse por sí solo y,
4. el calor de adsorción de todas las monocapas, menos la primera, es igual al calor de condensación.

El modelo BET es una ampliación de la teoría de Langmuir que contempla la adsorción en multicapa. La aplicación de este método está limitada a un rango de presiones reducidas donde la ecuación se ajusta bien a los datos experimentales y por tanto, suministra información útil. En la práctica, la linealidad se mantiene entre  $0.05 < P/P_0 < 0.3$  aproximadamente, que es donde el modelo BET tiene validez. Por debajo de este límite tiene lugar el llenado de microporos y además se favorece la adsorción de los centros más reactivos, mientras que por encima se da la condensación capilar. En ambos casos, el modelo deja de ser válido.

#### 2.3.1.2 Aplicaciones.

Como se dijo anteriormente representa la técnica más empleada para evaluar la superficie específica de materiales sólidos y caracterizar su porosidad.

El conocimiento de los parámetros morfológicos ayuda a comprender la evolución del catalizador durante su preparación para así modificar el método y obtener los resultados deseados, también es una herramienta para comprender el comportamiento catalítico en una cinética de reacción, ya que los procesos catalíticos toman lugar en la superficie del catalizador y así el área afecta fuertemente la actividad catalítica. También el fenómeno de desactivación es fuertemente afectado por el tamaño de poro.

#### 2.3.1.3 Equipo utilizado.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno se han realizado en un equipo automático Micromeritics ASAP-2000 V3.00 H.

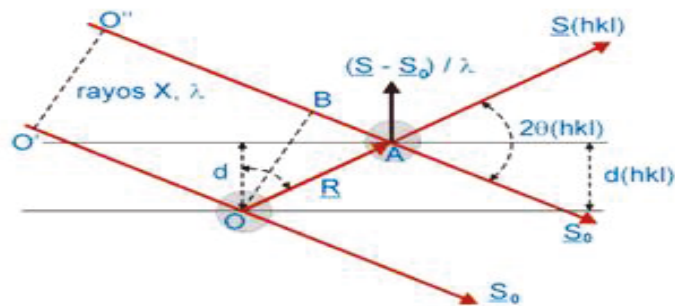
Antes de las experiencias de adsorción, las muestras fueron desgasificadas a 140°C por 2h.

### **2.3.2 Difracción de rayos X (DRX).**

#### 2.3.2.1 Fundamento Teórico.

Se producen rayos X al chocar o bombardear un haz de electrones contra el ánodo de un metal.

El fenómeno conocido como difracción tiene lugar cuando los rayos X son dispersados por un entorno ordenado, esto se debe a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden que la longitud de onda de la radiación incidente Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Descripción geométrica de la dirección del máximo de difracción debido a la interferencia constructiva entre los átomos de los planos de espaciado  $d$  ( $hkl$ ).

El efecto acumulativo de la dispersión produce la difracción y dicha dispersión es generada cuando el haz de rayos choca con las diferentes capas ordenadas que se encuentran a la misma distancia.

Los centros de dispersión deben estar distribuidos en el espacio de manera regular para poder observar la difracción, por otro lado es necesaria una distancia similar entre los planos responsables difracción que constituyen un grupo de planos [4].

Con la misma orientación espacial, cada grupo de planos, genera una señal de difracción si se cumple la Ley de Bragg:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Dónde:  $n$  es el orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar correspondiente a cada familia de planos denotadas por los índices de Miller correspondientes ( $h$ ,  $k$ ,  $l$ ) y  $\theta$  es el ángulo de difracción. La intensidad de los haces reflejados a cada ángulo se

denomina difractograma y, a partir de él, pueden determinarse las distancias atómicas interplanares características del sólido analizado.

El tamaño del cristal se obtiene mediante la ecuación de Debye-Scherrer [5]:

$$t = \frac{0.9 \lambda}{[\sqrt{BM^2 - BS^2}] \cos \theta}$$

Dónde:  $t$ = ancho de los cristales  $\lambda$ = longitud de onda de los RayosX,  
 $\theta$ = la mitad del ángulo  $2\theta$  de Bragg,  $BM$ = ancho en radianes del pico de difracción de la muestra a la mitad de la altura del pico.  $BS$ = ancho en radianes del pico de difracción de un estándar. (también llamado ancho instrumental). El  $BS$  se obtiene de un material completamente cristalino con un pico de difracción en la misma zona que la muestra bajo estudio.

### 2.3.2.2 Aplicaciones.

Comúnmente para el análisis estructural de los cristales se utiliza esta técnica, además es una de las técnicas de caracterización más utilizadas. Es sencilla ya que las muestras no requieren de ningún proceso específico de preparación para poder ser analizadas, además es una técnica de caracterización no destructiva, ya que los fotones son partículas de masa en reposo nula y libre de carga y por lo tanto la interacción con la materia es de una forma "suave". Se utiliza para el análisis de una amplia gama de materiales, incluso fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores, etc.

Además se utiliza para analizar cuantitativamente los compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría del cristal y en especial

la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red.

#### 2.3.2.3 Equipo utilizado.

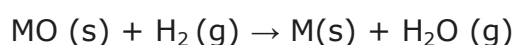
Los diagramas de difracción de Rayos X fueron registrados con un equipo Philips PW3732 usando radiación Cuka (longitud de onda: 1.54058; voltaje de 40KV; intensidad de corriente 20 mA). Los valores  $2\theta$  fueron variados en el rango de 5-70°, usando una velocidad de barrido de 60°/h.

### **2.3.3 Reducción a Temperatura Programada (RTP).**

#### 2.3.3.1 Fundamento teórico.

Se hace pasar una corriente de gas reductor ( $H_2:N_2$ ), sobre una cantidad de masa conocida de la muestra sólida, para llevar a cabo la reducción, en las condiciones de temperatura programada.

La reducción por hidrógeno de un óxido metálico (MO) puede ser descrito por la reacción siguiente:



Se puede ser determinar la tasa de reducción del óxido de manera continua, ya sea por cuantificación del hidrógeno consumido o por la cantidad de agua formada.

En esta tesis se opta por el hidrógeno consumido, porque el agua no es necesariamente desorbida de su formación, lo cual puede crear una controversia de temperatura entre los picos de reducción reales y los registrados [6]. Un detector de conductividad térmica se utiliza para medir el consumo de hidrógeno.



Los datos obtenidos nos permiten entender el comportamiento catalítico del catalizador, ya que éste depende de las características superficiales y éstas de las propiedades del óxido precursor del metal.

Un diagrama típico de reducción consiste en una señal continua con una serie de picos. Cada pico representa un proceso de reducción de un componente de la muestra sólida.

La posición del pico es determinada por la naturaleza y el entorno del componente químico que se reduce [7].

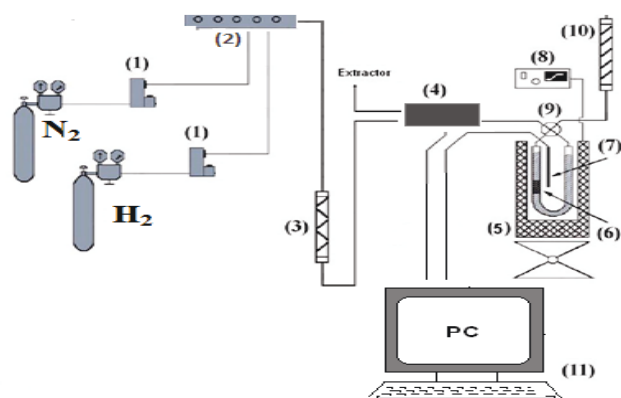
El área debajo del pico refleja la concentración de esa fase.

#### 2.3.3.2 Aplicaciones.

La reducción a temperatura programada es una técnica extremadamente sensible, que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno, y nos aportará información sobre las propiedades superficiales y reducibilidad del precursor catalítico.

#### 2.3.3.3 Equipo utilizado.

Se utilizó un equipo construido en el laboratorio para realizar las experiencias Figura 2.2.



**Figura 2.2:** Diagrama de Flujo del equipo de TPR:

(1) válvulas de entrada de gas, (2) flujómetro másico, (3) mezclador, (4) detector de conductividad térmica, (5) horno, (6) reactor, (7) termocupla, (8) regulador de temperatura del horno, (9) válvula bypass, (10) tamiz molecular y (11) computadora.

Como gas reductor se utilizó una mezcla de alta pureza de 10% de hidrógeno en nitrógeno, previamente purificada para eliminar los restos de agua.

El equipo está constituido por un reactor de cuarzo ubicado en el interior de un horno operable hasta una temperatura de 850°C, siguiendo un programa lineal (10 °C/min). La variación de concentración de la mezcla fue analizada continuamente en un detector de conductividad térmica.

Durante las experiencias se trabajó en las siguientes condiciones: masa de muestra: 30 mg, caudal de la mezcla reductora: 20 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, rango de temperatura: ambiente hasta 800 °C, velocidad de calentamiento: 10 °.min<sup>-1</sup>. Se eliminaron los residuos de agua y los gases generados en la reacción mediante una trampa fría seguida de una de sílica gel.

Los perfiles de consumo de hidrógeno en función de la temperatura se obtuvieron a partir de los registros simultáneos de la temperatura de la muestra y la diferencia de conductividad térmica.

### **2.3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV-Visible (DRS).**

#### 2.3.4.1 Fundamento teórico.

La espectroscopia ultravioleta-visible se basa en la absorción de radiación de luz en la región ultravioleta-visible por una molécula, a una frecuencia correcta, provocando que un electrón salte de su estado fundamental a un estado excitado, y luego cuando este vuelve al estado basal se libera el exceso de energía en forma de calor [8].

Al absorber radiación electromagnética, ocurre una transición desde un orbital a otro orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales.

Las medidas del espectro UV visible pueden realizarse en el modo de transmisión y en el modo de reflexión. Si la muestra es sólida, el modo de transmisión no es el más apropiado, ya que la muestra no transmite muy bien la luz. En ese caso, se utiliza la espectroscopia de reflectancia difusa o modo de reflexión.

Esta técnica se basa en la teoría de que la luz podría difundir y reflejar sobre las partículas que forman la muestra sólida y la luz reflejada resultante podría ser detectada por ejemplo con una esfera integrada [9].

#### 2.3.4.2 Aplicaciones.

Los resultados de UV-vis permiten determinar el estado de dispersión de las especies activas superficiales presentes en los catalizadores.

Además suministra información de las transiciones electrónicas entre orbitales atómicos moleculares, y puede indicar la valencia y coordinación [10].

#### 2.3.4.3 Equipo utilizado.

Los espectros UV-vis de los materiales fueron realizados con un espectrómetro Varian Super Scan 3 utilizando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como sustancia de referencia cuando los catalizadores tienen alúmina como soporte,  $\text{BaSO}_4$  para los catalizadores soportados sobre óxido de zirconio y  $\text{SiO}_2$  para los catalizadores soportados sobre sílice.

El rango de longitudes de onda, estudiado fue de 200 a 800 nm, abarcando de esta manera longitudes de onda pertenecientes al espectro visible y al espectro ultravioleta cercano (UV-vis).

Las muestras molidas que se compactaron dentro de un porta muestra equipado con una ventana UV-vis transparente.

#### **2.3.5 Espectroscopia de absorción infrarroja (IR).**

##### 2.3.5.1 Fundamento teórico.

La espectroscopia de absorción infrarroja trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Se fundamenta en la absorción por las moléculas en vibración de radiación IR.

Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión [11-12].

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como  $\text{O}_2$  y  $\text{Br}_2$ ) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

#### 2.3.5.2 Aplicaciones.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación en el análisis cualitativo.

Como se dijo anteriormente se puede obtener información acerca de las moléculas que componen una sustancia analizando a que longitudes de onda absorbe dicha sustancia en la zona del infrarrojo.

Se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre dos átomos de la molécula en la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ ). Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

La asignación de las bandas de absorción a las vibraciones moleculares es más difícil de realizar en la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400  $\text{cm}^{-1}$  (infrarrojo lejano), debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas).

Esta es la zona denominada "huella dactilar" y pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción.

#### 2.3.5.3 Equipo utilizado.

El equipo utilizado en esta técnica de caracterización es un FTIR BRUKER 66.

Las muestras sólidas se prepararon triturando la muestra en un mortero de ágata con bromuro de potasio (sal especialmente purificada), luego se comprimió la mezcla en una prensa de troquel mecánica para formar una pastilla translúcida a través de la cual puede pasar el rayo de luz del espectrómetro.

### **2.3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).**

#### 2.3.6.1 Fundamento teórico.

En un microscopio electrónico de transmisión la muestra es irradiada por un haz de electrones. Estos electrones son emitidos por un filamento, generalmente de wolframio, mediante una descarga y adquieren energía cinética al atravesar un campo eléctrico.

El haz de electrones es colimado mediante una serie de lentes electromagnéticas para ser enfocado en la muestra. Una vez que la radiación ha interactuado con la muestra, una lente objetivo recoge los haces dispersados y forma una imagen que luego se proyecta en una pantalla de fluorescencia. La imagen se registra en una placa fotográfica o mediante una cámara digital CCD. Dada la elevada energía de la radiación empleada, la longitud de onda de la misma es de muy pequeña magnitud [13].

#### 2.3.6.2 Aplicaciones.

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que no necesita hacer suposiciones físicas o matemáticas.

Permite obtener información a diferentes niveles y de forma complementaria. La imagen se genera mediante la interferencia de más de un haz difractado, de manera que aparece un contraste de fase con el que poder analizar la muestra con una resolución estructural por debajo de 0.2 nm. Está indicada especialmente para los sólidos que presentan tamaños de cristal inferiores a 1  $\mu\text{m}$  [14].

A través el estudio e interpretación de las imágenes estructurales con resolución a nivel de las distancias interatómicas es posible entender mejor la relación entre la estructura atómica de los materiales (sobre todo en el caso de los sólidos no moleculares) y las propiedades fisicoquímicas que presentan.

Por otro lado, con un microscopio electrónico pueden obtenerse diagramas de difracción del área iluminada por el haz de electrones, es decir, se puede obtener información de un cristal a nivel muy local.

#### 2.3.6.3 Equipo utilizado.

Se realizaron análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un equipo JEOL 100 CX II (Japan, 1983), con un voltaje de aceleración de 100 kV.

### **2.3.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis Químico por Sonda de Electrones (EDAX).**

#### 2.3.7.1 Fundamento Teórico.

El principio de la microscopía electrónica de barrido consiste en bombardear la superficie de la muestra con un haz de electrones, generando con este bombardeo distintos tipos de fenómenos.

Las señales que se generan dan información morfológica o composicional del material analizado.

La principal ventaja de esta técnica es que se alcanza una amplificación de la imagen de la muestra manteniendo un poder de resolución casi mil veces mayor que el óptico.

Con el sistema de microanálisis (EDAX) se realizan análisis químicos rápidos de elementos con concentraciones superiores a 0,5 wt % en el material a analizar y de número atómico mayor que 11 (Na).

#### 2.3.7.2 Aplicaciones.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite la observación y la caracterización superficial de los materiales inorgánicos

y orgánicos.

Los análisis de EDAX se utilizaron como un método de análisis semicuantitativo del contenido de metal en las capas superficiales del catalizador. La sonda del analizador EDAX analiza las capas más cercanas a la superficie hasta una profundidad de aproximadamente 10 capas.

Es posible obtener Utilizando en forma conjunta ambas técnicas (SEM-EDAX) la distribución de los elementos químicos en áreas definidas, de interés ("mapping").

#### 2.3.7.3 Equipo utilizado.

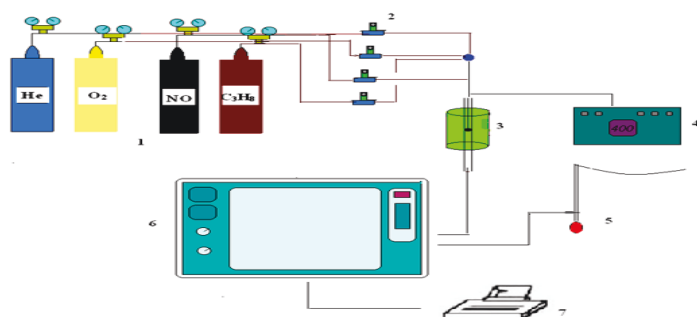
Se realizaron análisis de microscopía electrónica de transmisión con un microscopio electrónico Philips modelo SEM 505 provisto con analizador de espectroscopía de emisión de rayos X (EDAX) marca EDAX DX PRIME 10 para análisis cualitativo/cuantitativo.

### **2.3.8 Ensayos catalíticos.**

#### 2.3.8.1 Combustión de propano.

Las medidas de actividad catalítica de los distintos catalizadores para la combustión de propano como molécula modelo se realizaron en un equipo construido en el laboratorio Figura 2.3.





**Figura 2.3:** Diagrama de flujo del proceso de oxidación catalítica de propano. **1**-Tubos de gases, **2**-válvulas caudalostática y controladores de flujo, **3**-horno, reactor y termocupla, **4**-controlador de temperatura, **5**-caudalímetro de burbuja y venteo, **6**-cromatógrafo gaseoso, **7** registrador.

El reactor consiste en un tubo de cuarzo donde se coloca la fibra cerámica que se utiliza como lecho catalítico siempre en la misma posición. La longitud total del reactor es de 44 cm y se encuentra dentro de un horno eléctrico controlado a través de un programador controlador de temperatura DHACEL modelo SD17-PR3, el cual utiliza para medir una termocupla tipo K que va colocada en el interior del reactor de manera que esté en contacto con el lecho catalítico. Al reactor llega una corriente de gases en la que se distinguen 4 líneas de alimentación: NO + He; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + He, O<sub>2</sub> + He y He, lo que permite variar la concentración de los reactivos mediante válvulas caudalostáticas para el caso del He y del O<sub>2</sub> y de controladores de flujo másico para el NO y el C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Se utiliza un caudalímetro de burbuja para controlar el flujo de los caudales individuales y el caudal total a la salida del reactor, finalizando en un sistema de venteo.

La salida del reactor está conectada a un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-8A con detector térmico diferencial (TCD) y provisto con una columna concéntrica de Porapak Q y Tamiz molecular 5A (CTR I, Alltech, que opera a 30°C, con Helio como gas portador siendo el caudal total de 20 ml/min, la temperatura de inyección fue fijada a 90°C.

Para la inyección de la muestra se utilizó una válvula de seis vías de acero inoxidable comandada neumáticamente.

En todas las experiencias se utilizó una alimentación con las siguientes concentraciones de reactivos: 1000 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 1000 ppm de monóxido de nitrógeno (NO), 8% de oxígeno e inerte (He) para balance. También se realizaron experiencias con igual concentración de propano y oxígeno en ausencia de NO para obtener información de la influencia de la presencia de NO. El caudal total utilizado fue de 50 ml.min<sup>-1</sup> y la masa de catalizador utilizada en cada ensayo fue de 100 mg. El rango de temperatura testado fue de 200°C a 600°C, con una velocidad de calentamiento de 3°/min.

Se obtienen a partir de un integrador, los cromatogramas a las diferentes temperaturas alcanzadas.

La conversión calculada fue la oxidación de propano a CO<sub>2</sub> y la ecuación utilizada en el cálculo para dicha conversión se encuentra en los capítulos correspondientes. Se grafica para cada tipo de catalizador las curvas de conversión de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> a CO<sub>2</sub> vs Temperatura, en presencia y ausencia de NO

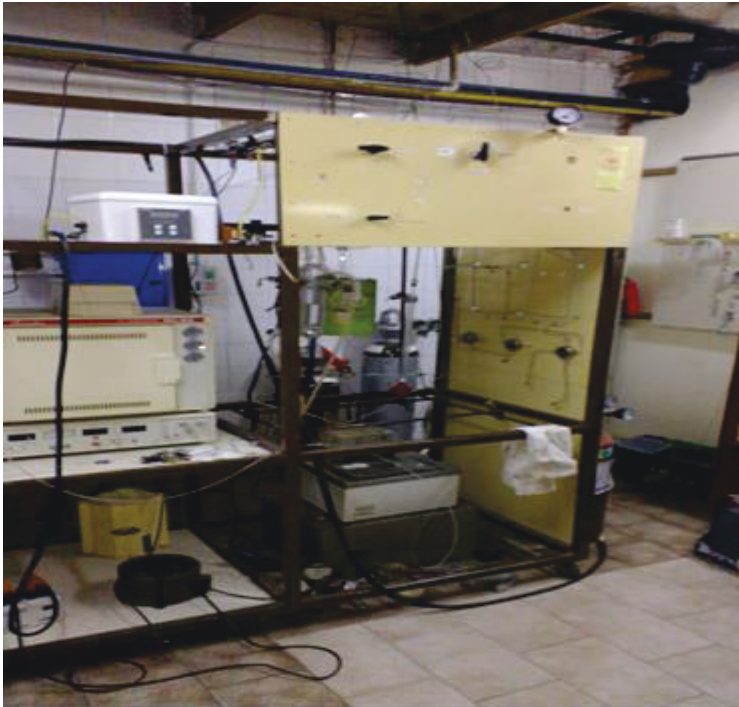
La reacción de combustión de propano es:



Puede ocurrir que en presencia de NO en la alimentación, este se reduzca selectivamente, en simultáneo con la combustión de propano:



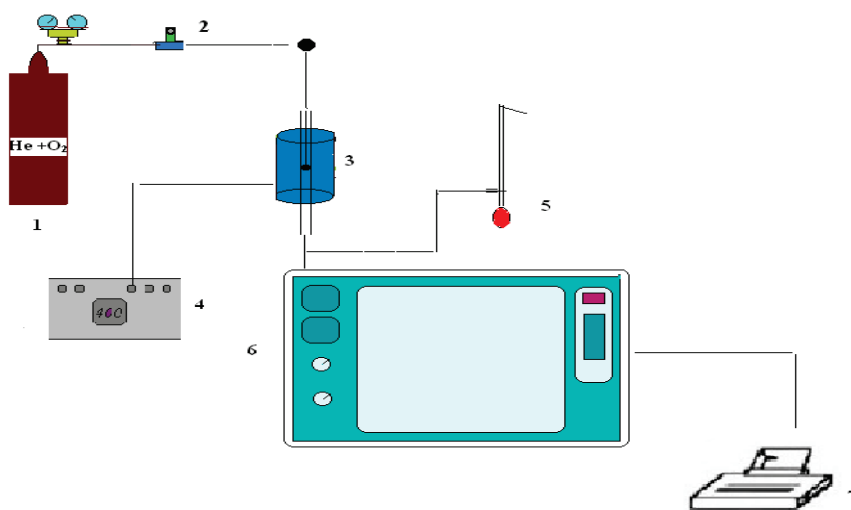
A continuación se muestra una imagen del equipo en el laboratorio Figura 2.4.



**Figura 2.4:** Imagen del equipo experimental.

#### 2.3.8.2 Combustión de naftaleno.

El equipo experimental que se utilizó para las medidas de actividad catalítica en la combustión de naftaleno también fue construido en el laboratorio Figura 2.5.



**Figura 2.5:** Diagrama de flujo del proceso de combustión catalítica de naftaleno: **1**-Tubo de gases, **2**-válvula caudalostáticas, **3**-horno, reactor y termocupla, **4**-controlador de temperatura, **5**-caudalímetro de burbuja y venteo, **6**-cromatógrafo gaseoso, **7**-registrador.

Como fuente de naftaleno se dispone de unos 8 gramos de este compuesto, contenidos en un sistema saturador.

La temperatura del tubo se mantiene a una temperatura constante, mediante un baño termostatzado a 25 °C, para asegurar una concentración constante de naftaleno, mientras que el resto del montaje se mantiene a una temperatura superior, para prevenir la sublimación reversa indeseada del hidrocarburo.

La concentración de naftaleno generado por la fuente alcanza el estado estacionario aproximadamente después de 3 horas a la temperatura deseada.

El catalizador se sitúa en el centro de un tubo de vidrio de 44 cm de longitud, se usa como tapón lana de vidrio.

El reactor se encuentra dentro de un horno eléctrico controlado a través de un programador -controlador de temperatura.

Los gases procedentes del reactor, son introducidos en un cromatógrafo de gases, descrito anteriormente.

La alimentación de reactivos utilizados es la siguiente: 150 ppm de  $C_{10}H_8$ , una mezcla gaseosa de 90% de He y 10% de  $O_2$  e inerte (He) para balance. El caudal utilizado fue de  $30\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y la masa utilizada en cada ensayo fue de 100 mg. El rango de temperatura testado fue de 150 a  $450^\circ\text{C}$ .

La conversión de  $C_{10}H_8$  en  $CO_2$  se determinó a partir del área de los picos  $CO_2$  obtenidos cromatográficamente.

### 2.3.8.3 Combustión de soot.

El test catalítico para estudiar la combustión de soot, se realizó en un equipo termogravimétrico Shimadzu modelo TGA 50 Figura 2.6.

Las experiencias en este equipo con programación lineal de temperatura son útiles para estimar la temperatura inicial de combustión ( $T_i$ ) y la temperatura de máxima velocidad de combustión ( $T_{max}$ ), los cuales son utilizados como una medida de actividad catalítica.

El catalizador (30 mg) y el material particulado (3 mg) se muelen en mortero de ágata durante 2 minutos para lograr un buen contacto, se toman 11 mg de la mezcla y se colocan en la celda de la termobalanza. Una termocupla ubicada cerca del portamuestra es la responsable de medir la temperatura.



**Figura 2.6:** Termobalanza Shimadzu modelo TGA 50

Se utiliza con un caudal total de  $60 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ , y una relación aire:  $\text{N}_2$  de 2:1 con una velocidad de calentamiento  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Las curvas obtenidas, pérdida de peso vs. tiempo (TGA), se derivan para obtener la velocidad de cambio de peso con el tiempo (DTGA) y se grafican en función de la temperatura.

Se debe destacar que como la balanza solo registra variaciones en el peso hay que tener un conocimiento previo del catalizador cuando es sometido a un incremento de temperatura en una corriente de alimentación, de manera de poder asignar correctamente las señales a los cambios de peso propio del catalizador y los cambios de peso por la oxidación del material particulado.

---

## **Revisión Bibliográfica**

---

[1] Terence A.: Particle Size Measurement: Volume 2: Surface Area and Pore Size determination (1997).

[2] Barrett E. P. , Joyner L. G., Halenda P. P., J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373–380.

[3] SING K. S. W. (UK, Chairman), EVERETT D. H. (UK), HAUL R. A. W. (FRG); MOSCOU L. (Netherlands), PIEROTTI R. A. (USA), ROUQUEROL J. (France), SIEMIENIEWSKA T. (Poland), Pure & Appl. Chem.57 (1985) 603-619.

[4] Stout, George H.; Jensen and Lyle H: X-ray structure determination (1989).

[5] Schlögl R., Adv. Catal. 52 (2009) 273-338.

[6] Jones A. and McNicol B.: Temperature-Programmed reduction for solid materials characterization, Capítulo 1.

[7] Fierro G., Jacono M.Lo, Inversi M., Moretti G., Porta P., Lavecchia R., Studies in Surface Science and Catalysis 75(1993) 1847–1850.

[8] Rao C.N: Espectroscopía ultravioleta y visible, Ed. Alhambra S.A., España, (1970).

[9] Dahm D. J. and Dahm K. D.: Interpreting Diffuse Reflectance and Transmittance: A Theoretical Introduction to Absorption Spectroscopy of Scattering Materials (2007).

[10] Wachs I.E., Raman Spectroscopy of Catalysts, Handbook of Raman Spectroscopy (1997).

[11] Siesler H. W., Ozaki Y., Kawata S. and Heise H. M.: Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications (2008).

[12] Stuart B. H.: Infrared Spectroscopy, Fundamentals and Applications (2004).

[13] Pyrz W. D. and Buttrey D. J., Langmuir, 24 (2008) 11350-11360.

[14] Fleger S.L., Heckman J.W. and Klomparens K.L.: Scanning and transmission electron microscopy: an introduction. Ed. Oxford University Press, 1993.



## **CAPITULO 3**

**Influencia de la concentración de cobalto soportado sobre sílice.**

### **3. Síntesis de los catalizadores de cobalto soportados sobre sílice.**

#### **3.1 Antecedentes generales.**

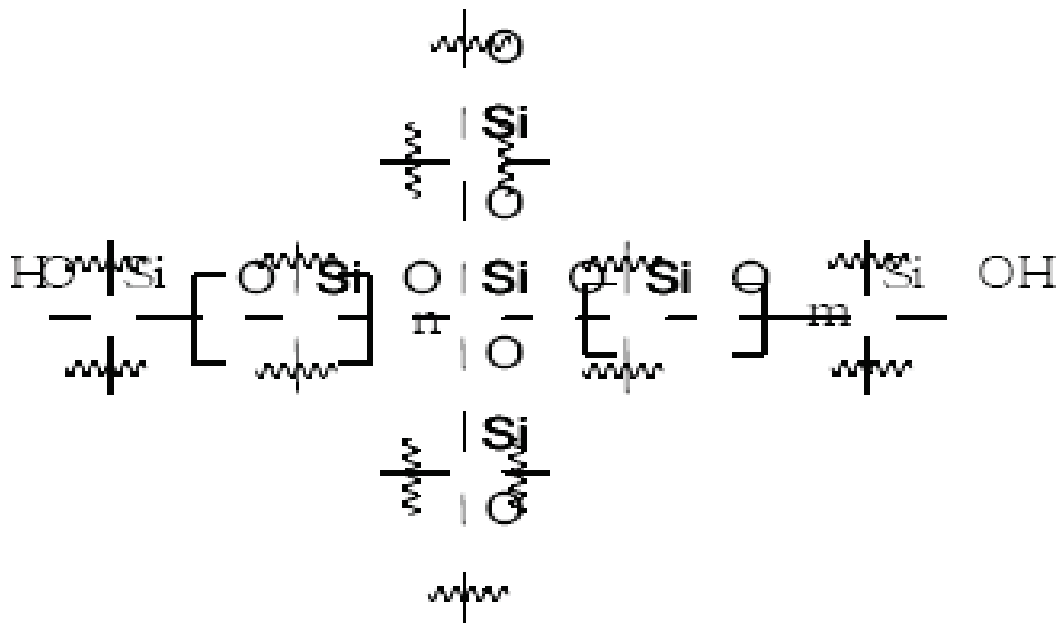
Como se mencionó en la introducción, en la combustión catalítica de la mayoría de los hidrocarburos, incluyendo propano, se conoce que los metales nobles (Pd y Pt) [1-5], son muy activos, pero cuentan con la desventaja de sufrir fenómenos de desactivación y envenenamiento. Los óxidos de metales de transición tales como: Cr, Mn, Fe, Cu, Co y Ni son considerados interesantes candidatos para reemplazarlos [6] y cuentan con la ventaja adicional de ser más económicos. De ellos el cobalto parece mostrar mayor actividad.

Este metal presenta muchos estados de oxidación pero los más representativo son II y III, aunque el estado de oxidación III es relativamente inestable en los compuestos simples [7].

Sin embargo, son numerosos y estables los complejos de bajo espín que forman, en especial cuando los átomos son dadores de electrones, los que contribuyen fuertemente al campo de los ligantes.

En su forma pura el SiO<sub>2</sub> solamente se presenta en dos formas cristalinas, cuarzo y cristobalita. El silicio siempre esta enlazado tetraédricamente a cuatro átomos de oxígeno, pero los enlaces tienen un considerable carácter iónico. En la cristobalita, los átomos de Si están colocados como los átomos de C en el diamante, con los átomos de O entre cada par. En el cuarzo, existen hélices, de manera que se presentan cristales enantiomorficos, los que fácilmente se pueden reconocer y separar mecánicamente [8-9].

A baja temperatura es un hidrogel amorfo, constituido por tetraedros de SiO<sub>4</sub>, unidos de tal forma que cada oxígeno es común a dos tetraedros. Su superficie puede ser modificada por funcionalización de los grupos silanoles superficiales Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Representación esquemática de la sílice

La sílice, es un conocido soporte, utilizado comúnmente en catálisis, para formar catalizadores.

Los óxidos de silicio también son extensamente usados en procesos de separación y adsorción de moléculas, biomedicina, cromatografía líquida (HPLC), aditivos en pinturas, cargas reforzantes en caucho sintético, tecnología de membranas e ingeniería molecular, electrónica y óptica, tratamiento superficial químico-mecánico. Para todas estas aplicaciones se requiere que la sílice presente porosidad y alta área superficial [10].

La resistencia mecánica lleva a que pueda utilizarse como soporte catalítico, al soportar las severas condiciones a la que es sometido un catalizador en el interior de un reactor.

Además presenta propiedades ácido-base que, en conjunto con la amplia superficie específica y que es relativamente inerte, contribuye a la dispersión de metales activos.

El rol de este soporte consiste así en la estabilización y distribución adecuada de especies activas sobre la superficie evitando la formación de "clusters" y el sinterizado.

En este capítulo se estudia la combustión catalítica de los hidrocarburos, propano y naftaleno utilizando catalizadores con distintas cargas nominales de cobalto soportado sobre Sílice ( $\text{SiO}_2$ ). Además se estudia la influencia del agregado de óxido nítrico (NO) en la conversión de propano a  $\text{CO}_2$ .

## **3.2 Preparación de los catalizadores**

### 3.2.1 Método de impregnación tradicional

Se prepararon precursores con el método de impregnación de soportes oxídicos (sílice) con solución de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en medio amoniacal completando la obtención del catalizador con un tratamiento térmico del precursor en medio oxidante de aire.

El soporte se impregnó con exceso de solución acuosa de la sal de cobalto en medio amoniacal, medio en el que se favorece la formación de complejos entre los iones cobalto y las moléculas de amoníaco. Se adicionó la cantidad de solución amoniacal necesaria para obtener una relación molar  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_3$  constante del orden de 0,1.

La impregnación se realizó a temperatura ambiente con agitación permanente durante 6 h. El pH de la solución se mantuvo próximo a 10. Seguidamente se filtró y lavó el sólido con agua destilada. El precipitado se secó en estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 18 h y se colocó en un desecador para evitar la adsorción de agua.

En todos los casos, el agregado de la solución amoniacal a la solución que contiene la sal de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  produce inmediatamente un cambio de color de la solución.

El color que inicialmente es rosado y atribuido a la especie  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  pasa a color azul, en principio por la formación de un compuesto de coordinación octaédrica, entre el cobalto y el amoníaco ( $\text{Co}[(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ ).

No se puede descartar la oxidación de los iones  $\text{Co}(\text{II})$  a  $\text{Co}(\text{III})$  en medio amoniacal para dar el complejo  $\text{Co}[(\text{NH}_3)_6]^{+3}$  el cual presenta color azul y la posible formación de  $\text{Co}[(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^{+1}$  el cual presenta color azul verdoso. En ambos casos el agregado de amoníaco cumple el rol de estabilizar a los iones cobalto en solución evitando la formación prematura de clusters.

Los catalizadores de cobalto soportados sobre sílice se prepararon con concentración variable de cobalto (1, 5, 10 y 15%) expresados como gramos de cobalto por 100 gramos de catalizador.

Los catalizadores se obtuvieron por calcinación de los precursores a 600 °C durante dos horas en mufla en atmósfera estanca de aire.

Se estableció la siguiente nomenclatura:  $\text{Co}_x\text{Si}$ . Donde x es el porcentaje p/p de cobalto, Si indica que el soporte utilizado es sílice.

Los catalizadores se denominan:  $\text{Co}_1\text{Si}$ ,  $\text{Co}_5\text{Si}$ ,  $\text{Co}_{10}\text{Si}$ ,  $\text{Co}_{15}\text{Si}$ .

### **3.3 Caracterización Físicoquímica.**

Se caracterizó físicoquímicamente a los catalizadores y al soporte mediante las siguientes técnicas de caracterización: análisis texturales (BET), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis químico por sonda de electrones (EDAX), estudios térmicos en atmósfera reductora ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) (RTP), espectroscopias de reflectancia difusa (DRS) y para evaluar la estructura cristalina se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX).

### **3.4 Resultados y discusión.**

#### **3.4.1 Soporte.**

##### **3.4.1.1 Análisis texturales.**

La Sílice utilizada para preparar los catalizadores es la Aerosil 200 provista por Degussa. Por el método de BET a través de isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C, se determinó que presenta un área superficial de 200 m<sup>2</sup>/g.

### **3.4.2 Material catalítico.**

#### 3.4.2.1 Análisis texturales.

Los valores de área BET para los catalizadores se presentan en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Valores de área BET

Catalizadores	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)
Co <sub>1</sub> Si	162	1.22
Co <sub>5</sub> Si	176	1.23
Co <sub>10</sub> Si	196	1.18
Co <sub>15</sub> Si	224	1.04

Si se considera el área del catalizador Co<sub>1</sub>Si el proceso de impregnación y posterior tratamiento térmico a 600°C durante 2h genera una disminución del área respecto a la que presenta la sílice original.

Con el contenido creciente de cobalto aumenta el área del catalizador, probablemente este hecho se deba a la formación de nuevas partículas soportadas que aportan al área total. Con el aumento de la concentración de cobalto también se observa una disminución del volumen de poro.

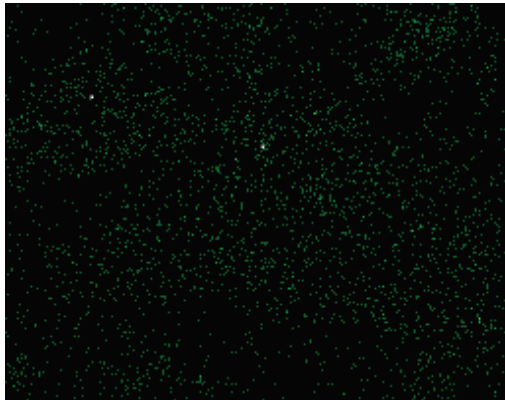
#### 3.4.2.2 Análisis morfológico y semicuantitativo según Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis Químico por Sonda de Electrones (EDAX).

En la Figuras 3.2 A-D) se muestran las micrografías SEM de los catalizadores Co<sub>x</sub>Si. En estas micrografías se puede observar la morfología de los catalizadores así como los mapeos superficiales de Cobalto y Silicio.

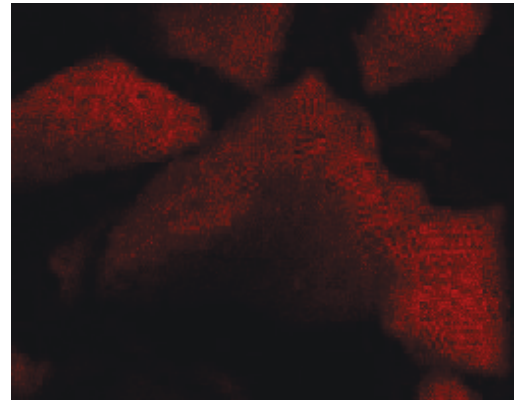
Los puntos brillantes del mapeo "a" nos indican las zonas donde están ubicadas las especies cobalto y los puntos brillantes del mapeo "b" nos muestra lo mismo para las especies silicio. Se puede observar que la distribución es uniforme.



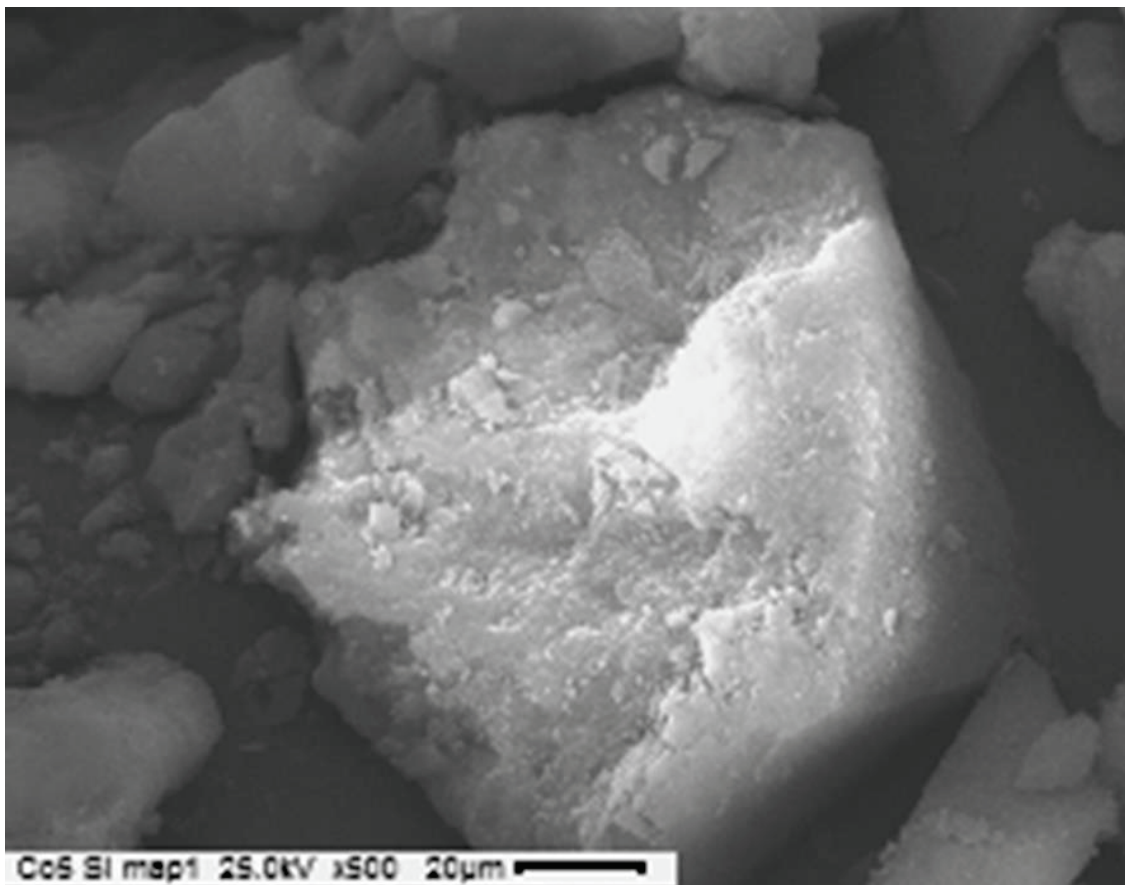
**A)-Co<sub>1</sub>Si**



a) Mapeo de Cobalto

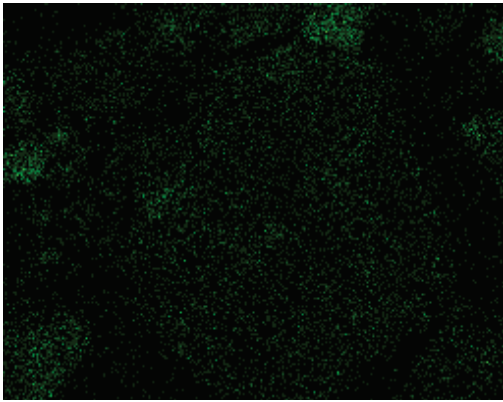


b) Mapeo de Silicio

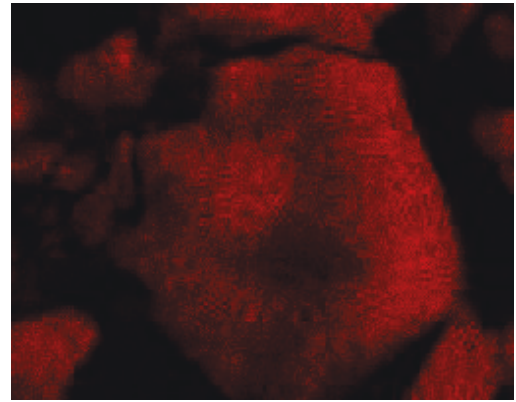


**B)-Co<sub>5</sub>Si**

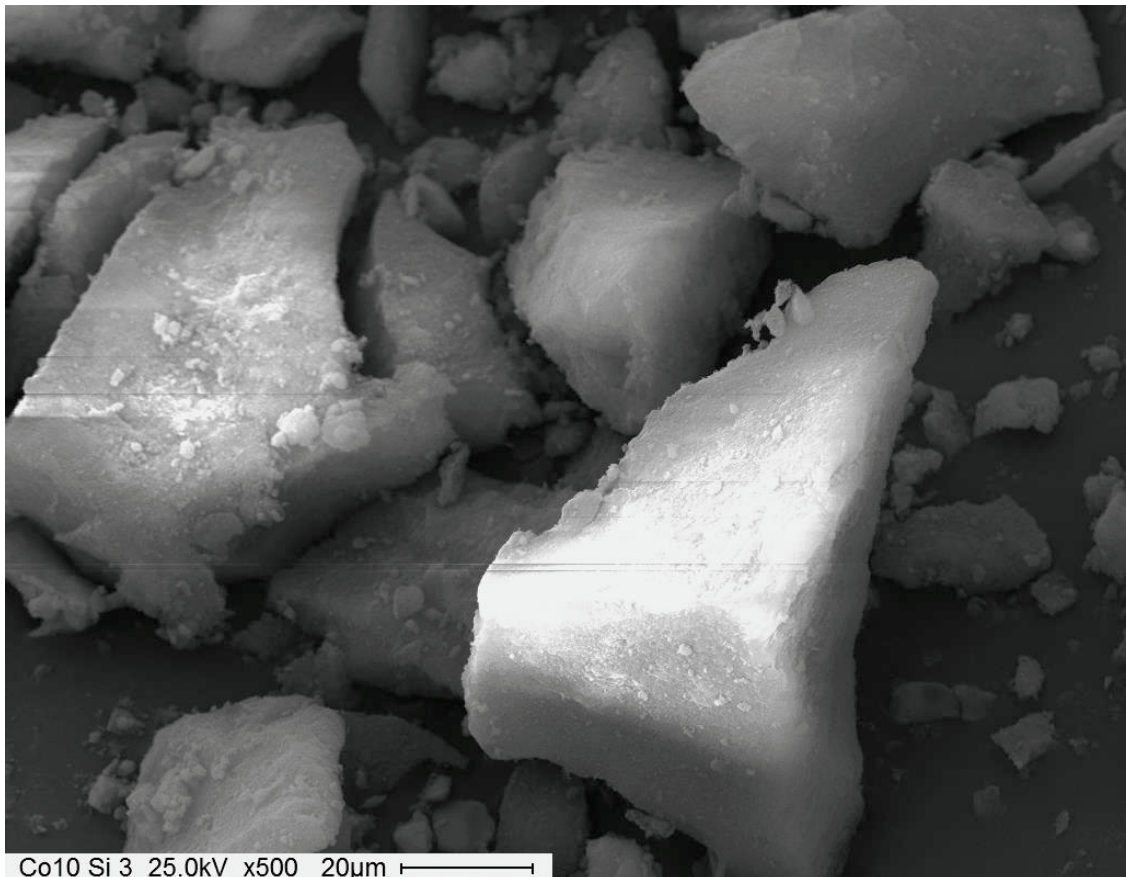




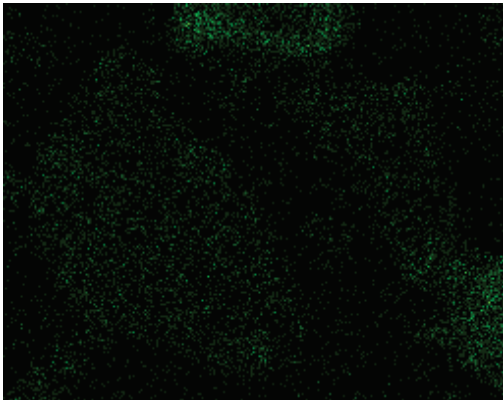
a) Mapeo de Cobalto



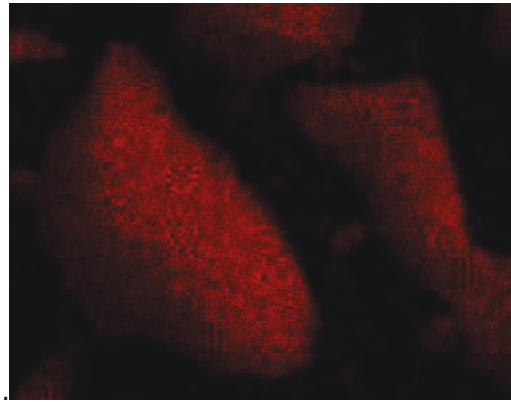
b) Mapeo de Silicio



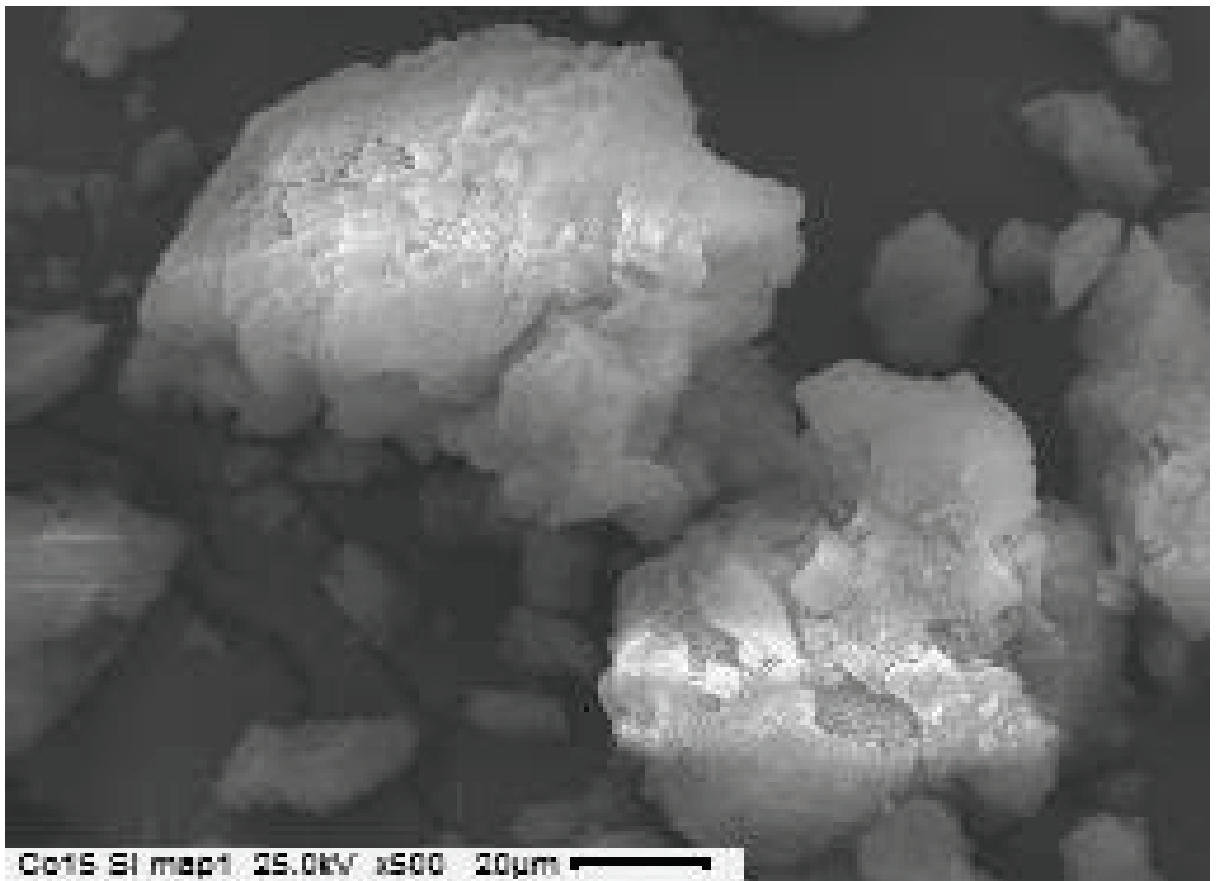
**C)- $\text{Co}_{10}\text{Si}$**



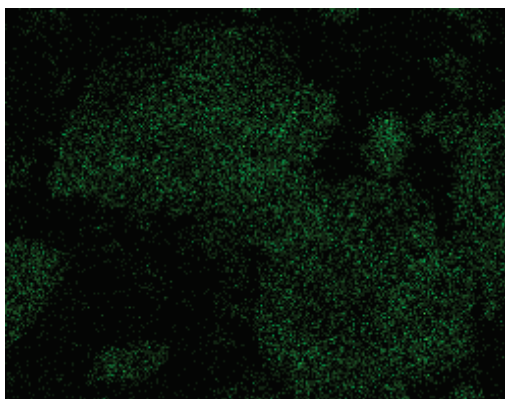
a) Mapeo de Cobalto



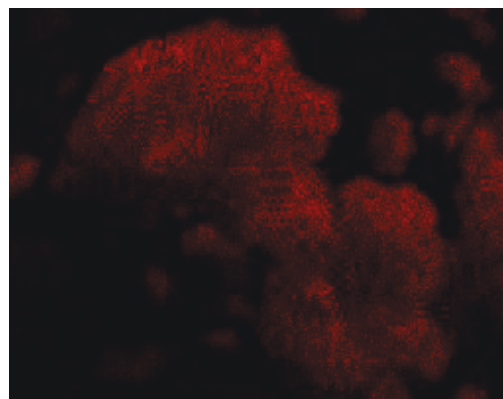
b) Mapeo de Silicio



**D)-Co<sub>15</sub>Si**



a) Mapeo de Cobalto



b) Mapeo de Silicio

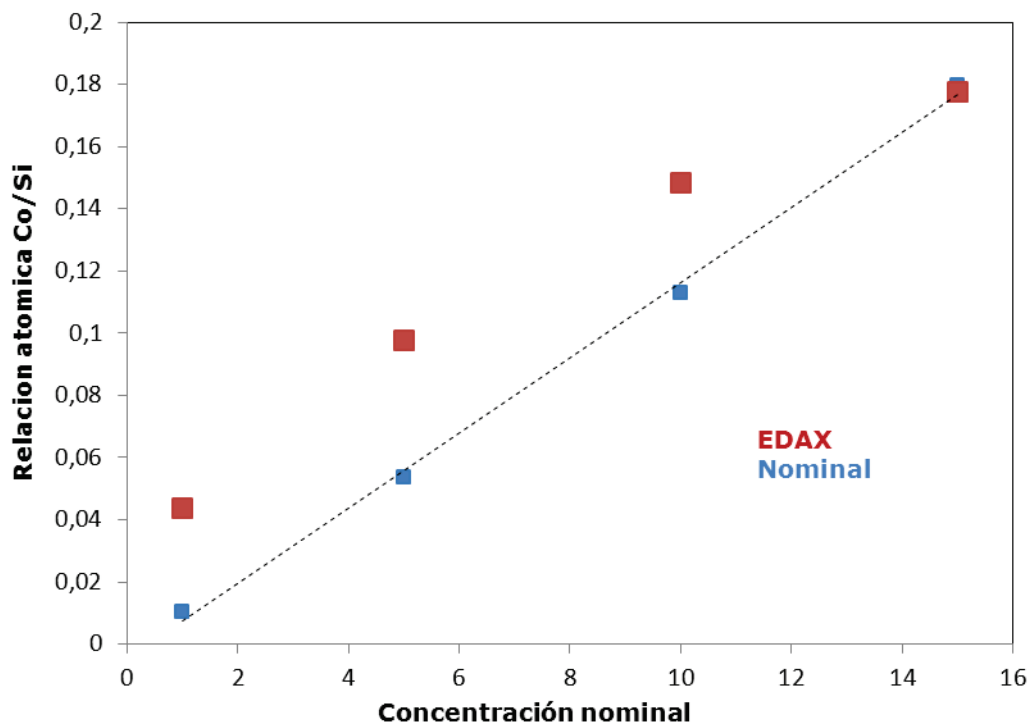
Del análisis de las micrografías se observa que a medida que aumenta la carga soportada de especies de cobalto la morfología de la superficie de las partículas de sílice se modifica con mayor magnitud. Sobre la sílice aparecen nuevas partículas y el tamaño de estas partículas es mayor a medida que aumenta la carga metálica soportada.

Sin embargo, los mapeos de cobalto sobre la superficie de los catalizadores muestran bastante uniformidad en todas las muestras, con el esperado aumento en la densidad de los puntos a medida que crece la concentración de cobalto. Para constatar este hecho se realizaron análisis puntuales ubicando la microsonda en zonas donde se encuentra por mapeo el elemento cobalto y en zonas donde no se observa a este elemento.

En la Tabla 3.2 se observan las relaciones de las concentraciones superficiales de cobalto y silicio, calculadas como elemento, sin tener en cuenta al elemento oxígeno dado que por su bajo peso aporta mucho error a la medida. En la misma tabla se indica la relación elemental Co/Si experimental EDAX y nominal.

**Tabla 3.2:**

Concentraciones	Nominal Co/Si	EDAX Co/Si	Relación EDAX/nominal
1	0,010	0,044	4,2
5	0,054	0,098	1,8
10	0,113	0,149	1,3
15	0,179	0,178	1,0



**Figura 3.3:** Grafica de relación atómica vs concentración nominal.

Los valores nominales de Co/Si indican la relación másica de estos dos elementos, mientras que los valores experimentales EDAX de Co/Si indican la relación superficial de estos elementos que no son necesariamente iguales. Las relaciones superficiales Co/Si son mayores que las relaciones másicas Co/Si para los catalizadores que contienen entre 1 y 10% de cobalto.

Esto sugiere que las especies cobalto se ubicaron mayoritariamente en la superficie de la partícula.

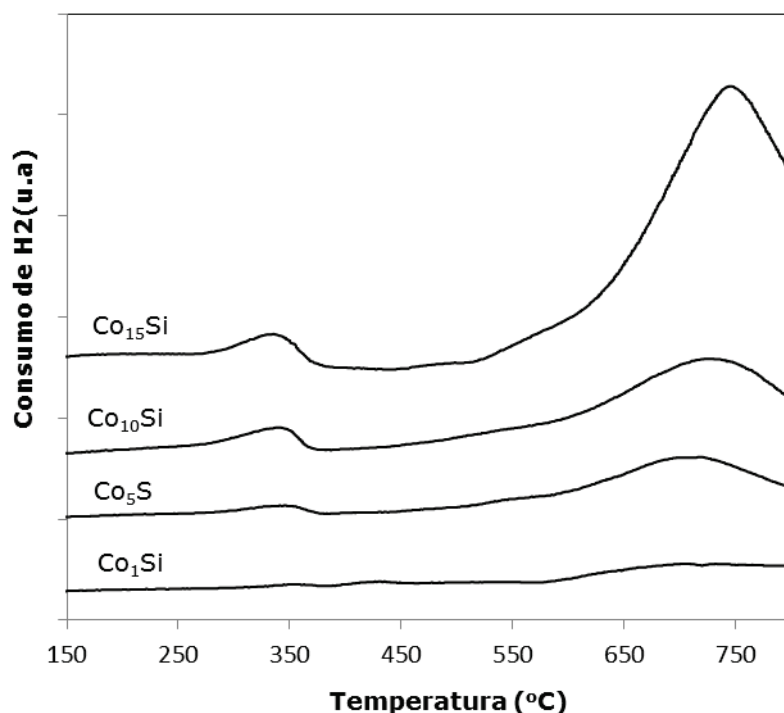
Esta diferencia no se evidencia en el catalizador  $\text{Co}_{15}\text{Si}$ , probablemente, dado que en la superficie hay un alto contenido de cobalto, estas especies reaccionen con los grupos silanoles de la sílice y se favorezca la formación de estructuras de interacción durante el proceso de calcinación a  $600^\circ\text{C}$ . Sin embargo, se debe aclarar, que no se espera la formación de una estructura del tipo silicato de cobalto completa dado que la temperatura no sería suficiente.

#### 3.4.2.3 Reducción a Temperatura Programada.

La sílice es un sólido amorfo y las especies de cobalto soportadas sólo tienen interacción superficial con este sólido cuando se somete el sistema a tratamientos térmicos de bajas temperaturas. A alta temperatura ( $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ ) podría formarse una estructura de alta interacción, de color violeta de cobalto del tipo silicato de cobalto.

En literatura se reporta que catalizadores de tipo Co/Si muestran que las especies predominantes son especies oxídicas ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) soportadas, con dos señales de reducción ubicadas a muy baja temperatura,  $300$  y  $400^\circ\text{C}$ , típicas de la reducción de la espinela del óxido de cobalto, debidas a la reducción de Co(III) a Co(II) y la posterior reducción de Co(II) a  $\text{Co}^0$ , mientras que el perfil de reducción del CoO muestra una única señal a los  $450^\circ\text{C}$  debida a la reducción de Co(II) a  $\text{Co}^0$  [11]. Existen otros reportes donde la señal es única involucrando la reducción Co(III)-Co(II) y Co(II)- $\text{Co}^0$ . Además, dependiendo de la temperatura de calcinación puede también observarse una señal que comienza aproximadamente a los  $650^\circ\text{C}$  que se puede asociar a la reducción de iones Co (II) superficialmente interaccionados con el soporte.

Los diagramas de reducción a temperatura programada (RTP) obtenidos con el material catalítico presentado en este capítulo se muestran en la Figura 3.4.



**Figura 3.4:** Diagrama de reducción a temperatura programada de los catalizadores calcinados a 600°C. Masa de catalizador=30 mg, mezcla gaseosa H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=10/90 y velocidad de calentamiento 10 °.min<sup>-1</sup>.

Como es de esperar el área bajo la curva de los perfiles de reducción aumenta a medida que aumenta la concentración de cobalto de los catalizadores. Las cuatro muestras presentan señales de reducción atribuidas a la reducción del óxido mixto de cobalto y señales asociadas a la reducción de iones Co(II) interaccionados con el soporte.

El diagrama de RTP del catalizador de menor carga de cobalto, Co<sub>1</sub>Si muestra señales de reducción de muy baja intensidad en la zona de baja interacción, 250-450°C, así como en la zona de alta interacción, 600°C-800°C. Para los catalizadores de mayor carga se intensifican las señales de reducción y se observan corrimientos de los picos a medida que aumenta la concentración de cobalto. Las temperaturas de los máximos de las señales de reducción se resumen en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3:** Corrimientos en los valores de Temperaturas

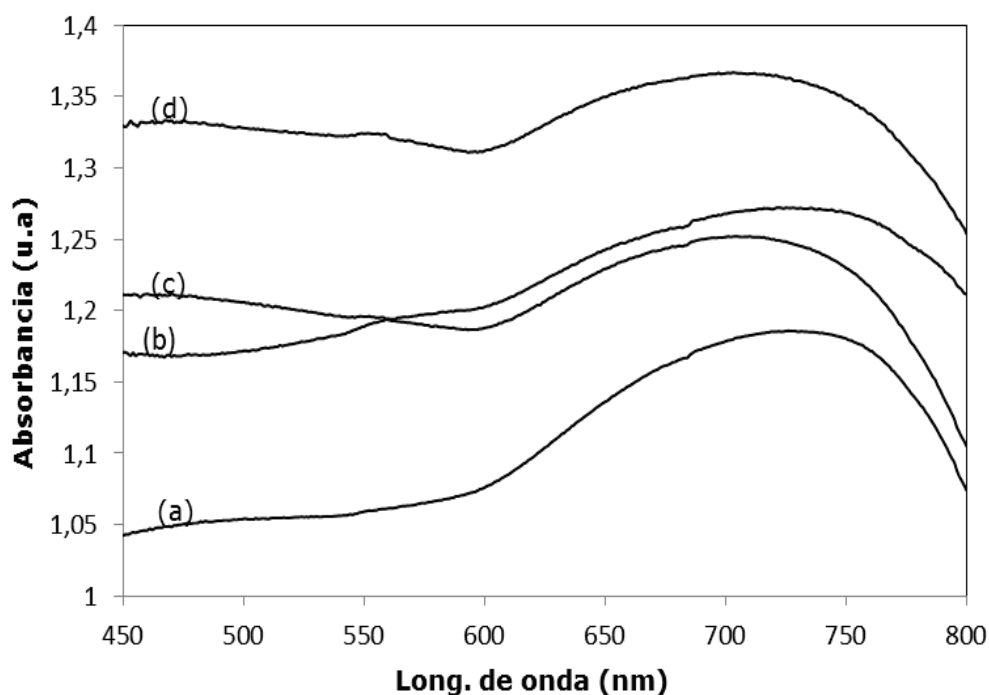
Catalizadores	Zona de baja interacción: 250 a 450 °C	Zona de alta interacción: 600 a 800° C
CO <sub>1</sub> Si	350	705
CO <sub>5</sub> Si	345	715
CO <sub>10</sub> Si	340	730
CO <sub>15</sub> Si	335	745

De estos valores se puede concluir que con el aumento en la concentración de cobalto aparecen corrimientos del máximos de las señales hacia menor temperatura en la zona de baja interacción y esto se puede atribuir a una segregación de las fases oxídicas soportadas teniendo en cuenta que cuando más grandes son los cristales se reducen más fácilmente. En la zona de los 600 a 800 °C ocurre lo contrario, a medida que aumenta el contenido de cobalto hay mayor interacción del cobalto con el soporte y las señales se corren hacia mayor temperatura. Estas estructuras pueden ser hidrosilicatos de cobalto, este tipo de estructuras también se han propuesto para el sistema Ni/SiO<sub>2</sub> donde se propone la formación de estructuras del tipo Ni<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH) o Ni<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub> las cuales reducen a aproximadamente los 600°C [12-14].

Probablemente la formación de este tipo de estructuras también afectan las propiedades texturales generando una disminución del volumen de poro. En el diagrama del catalizador Co<sub>15</sub>Si presenta antes de la señal de mayor intensidad un hombro a aproximadamente 560 °C, debido a iones Co(II) superficiales unidos débilmente.

#### 3.4.2.4 Espectroscopia de reflectancia difusa.

Los resultados obtenidos por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis se presentan en la Figura 3.5.



**Figura 3.5:** Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores calcinados a 600°C: (a) Co<sub>1</sub>Si, (b) Co<sub>5</sub>Si, (c) Co<sub>10</sub>Si, (d) Co<sub>15</sub>Si.

Se pudo evidenciar la presencia de fases oxídicas de cobalto en los catalizadores con bandas de absorción de energía entre 800 -700 nm típicas de la espinela de cobalto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> debida a las transiciones electrónicas  $4A^2 \rightarrow ^2E$  y /o  $4T_{1g} \rightarrow ^2T_1, ^2T_2$ , las cuales dominan este tipo de espectros. Estos resultados se condicen con los publicados por Girardon y sus colaboradores [15].

Como puede observarse en los espectros de los catalizadores con mayor carga de cobalto metálica hay un corrimiento de esta banda debido a un ligero cambio de coordinación hacia menores longitudes de onda y por lo tanto de



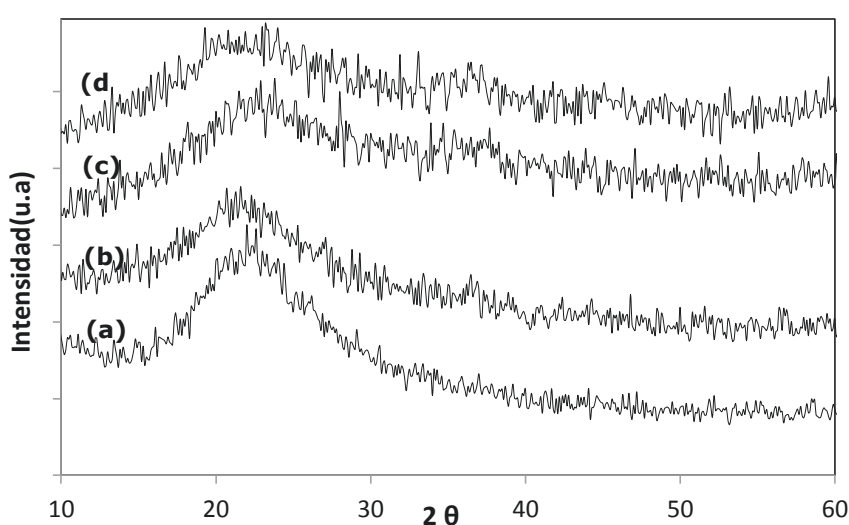
mayor energía. Estos resultados evidencian que los enlaces involucrados en las transiciones electrónicas son más fuertes. Estos resultados también se evidencian en TPR con un aumento de la interacción metal-soporte.

Además puede observarse una banda pequeña entre los 550-600 nm que es atribuida a la presencia de Co (II) en posiciones octaédricas debido a la transición electrónica  $4 T_{1g} (F) \rightarrow 4 T_{1g} (P)$ . La cual se puede atribuir a la presencia de especies del tipo  $Co_2SiO_4$  [16].

#### 3.4.2.5 Difracción de Rayos X.

En el diagrama de DRX de la sílice utilizada no se observan líneas de difracción definidas en el rango de  $2\theta = 5-70^\circ$ , indicando que es un soporte amorfo. Sólo puede evidenciarse una señal ancha, ubicada entre  $2\theta = 18$  y  $30^\circ$ , asociada a los tetrámeros  $SiO_4$  de la sílice.

Los diagramas de difracción de rayos X de los catalizadores de cobalto soportado sobre Sílice se muestran en Figura 3.6. En estos diagramas se puede observar que a medida que aumenta la concentración de cobalto disminuye la intensidad de la señal ubicada entre  $20-30^\circ$  de la sílice, sugiriendo un cambio estructural.



**Figura 3.6:** Diagramas de DRX de los catalizadores obtenidos por calcinación a  $600^\circ C$ : (a)  $Co_1Si$ , (b)  $Co_5Si$ , (c)  $Co_{10}Si$ , (d)  $Co_{15}Si$ .

El  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , especie oxídica de cobalto con estructura cristalina de espinela completa, presenta sus principales líneas de difracción a  $2\theta = 36.8$ ;  $65.35$ ;  $31.2$  y  $59.35^\circ$  [17-18]. Estas líneas de difracción no se evidencian en los diagramas.

Las especies de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , puestos en evidencia por otras técnicas de caracterización, probablemente estén presentes en la superficie de los catalizadores, sobre todo en los de mayor concentración, pero estas estructuras tienen un tamaño de cristal menor al necesario para ser observados por DRX.

Vob y sus colaboradores, así como otros autores que trabajaron con el sistema Co/Si, observaron por DRX, y lo confirmaron por TEM, la presencia de fases cristalinas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [19-21] soportadas sobre la sílice amorfa. Según nuestros resultados, las especies oxídicas y de interacción generadas entre el soporte y el cobalto no forman estructuras cristalinas segregadas de gran tamaño. Evidentemente, se prepararon catalizadores con una buena dispersión de la fase activa, lo cual era lo esperado cuando se forzó la complejación y posterior precipitación de las especies de cobalto modificando el medio acuoso convencional por un medio amoniacal. Se puede proponer que las especies oxídicas soportadas obtenidas son nanodispersas.

### **3.5 Medidas de actividad de los catalizadores.**

#### 3.5.1 Combustión catalítica de propano.

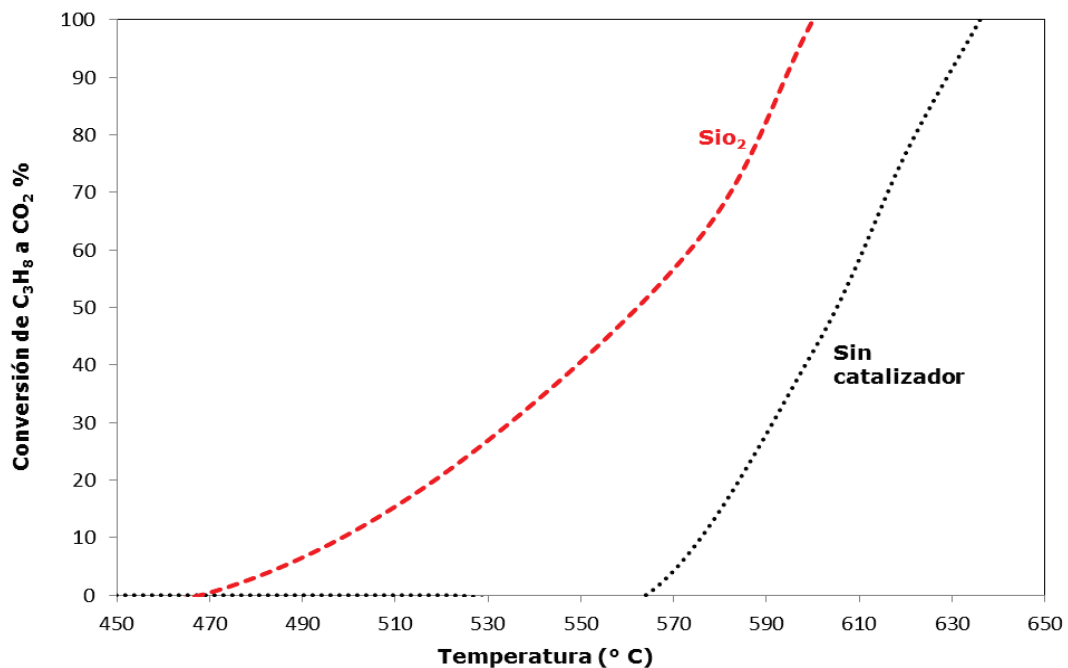
Los test catalíticos se realizaron con las siguientes concentraciones de reactivos: 1000 ppm de  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 8% de oxígeno y helio para cerrar balance.

El caudal total utilizado fue de  $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y la masa de catalizador utilizada en cada ensayo fue de 100 mg. Se utilizó un reactor de cuarzo de lecho fijo calefaccionado eléctricamente entre  $150$  y  $600^\circ\text{C}$ . La temperatura fue medida mediante el empleo de una termocupla tipo K puesta en contacto con el lecho catalítico.

La conversión de  $C_3H_8$  en  $CO_2$  se determinó a partir del área de los picos de  $CO_2$  y  $C_3H_8$  obtenidos cromatográficamente. La conversión de propano en  $CO_2$  fue calculada como:

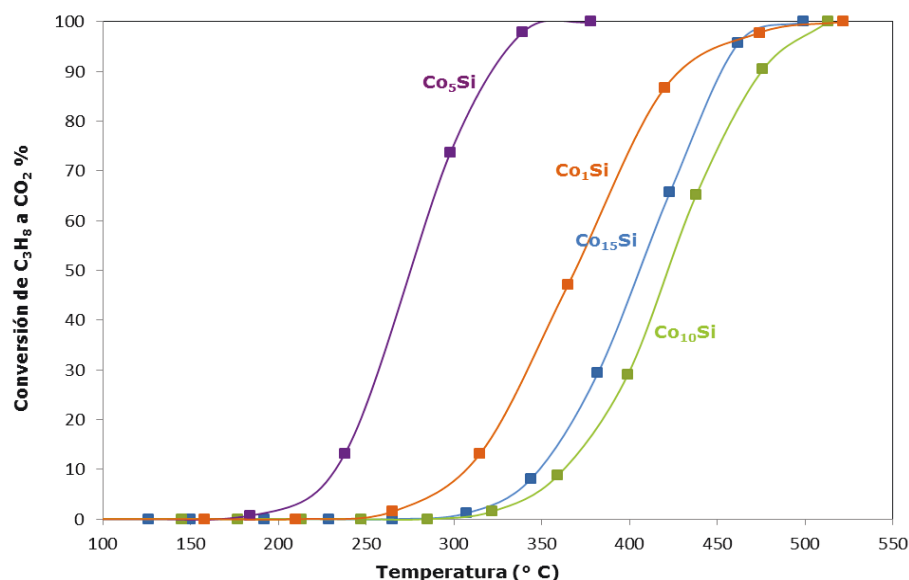
$X_{CO_2} = 1/3 [CO_2]/[C_3H_8]$ , donde  $[CO_2]$  es la concentración en la fase gaseosa después de la reacción y  $[C_3H_8]$  es la concentración en la corriente de alimentación.

En ausencia de catalizador el propano se oxida a muy alta temperatura cuando la atmósfera oxidante es  $O_2/He$ , alcanzando una conversión del 50% a la temperatura de  $600^\circ C$ . Este valor de temperatura (temperatura a la cual se obtiene un 50% de conversión) es un valor muy utilizado en reacciones de combustión y se denomina T50. La sílice calcinada a  $600^\circ C$  presenta baja actividad alcanzando una conversión del 50% a  $560^\circ C$  Figura 3.7.



**Figura 3.7:** Resultados de la actividad catalítica en la combustión de propano.

En la Figura 3.8 se muestran los resultados obtenidos en la combustión catalítica de propano utilizando como agente oxidante la mezcla de  $O_2/He$ . Particularmente se muestra la conversión de propano ( $C_3H_8$ ) a dióxido de carbono ( $CO_2$ ) en función de la temperatura.



**Figura 3.8:** Resultados de la actividad catalítica en la combustión de propano utilizando una mezcla  $O_2/He$  como agente oxidante.

Al comparar los resultados obtenidos para la conversión de propano en función de la temperatura con los obtenidos en la reacción homogénea se encuentra que los catalizadores de cobalto soportado presentan muy buena actividad para la reacción aquí estudiada.

Los resultados obtenidos indican que la actividad depende de la carga metálica Si tomamos como indicador de actividad a la T50 observamos que los catalizadores con menor carga metálica  $Co_5SiO_2$  y  $Co_1SiO_2$  son los más activos. Resulta evidente que al aumentar el contenido de cobalto desde el 1% p/p al 5% p/p la conversión aumenta. La T50 del  $Co_1Si$  370°C y la T50 del  $Co_5Si$  es 275 °C. En estos dos materiales, según las técnicas de caracterización, están presentes especies cobalto (II) donde la coordinación es tetraédrica, y también iones cobalto (III) en un entorno octaédrico.

Coordinaciones presentes en la espinela de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , cuya presencia fue confirmada por TPR. Se podría suponer que en estos catalizadores se ha logrado una buena dispersión de fases oxídicas soportadas y que estas fases son las responsables de la actividad en la combustión de propano.

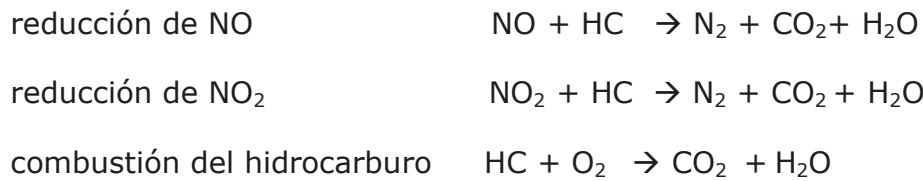
Sin embargo, al aumentar la carga metálica soportada las curvas de conversión se corren hacia mayor temperatura, indicando una disminución de la actividad. Si bien estos catalizadores contienen en su composición fases oxídicas segregadas que reducen a baja temperatura, también contienen una gran cantidad de especies cobalto muy interaccionadas con el soporte, las cuales no aportarían a la actividad. Además podría suceder que los cristales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de los catalizadores de 10 y 15 % sean mucho más grandes que los anteriores (por eso baja la T de reducción) y en definitiva la superficie que ofrecen esos cristales puede ser menor que la superficie que ofrecen a los gases los cristales de 1 y 5% que son más chiquitos y todos los átomos de cobalto están expuestos. Esto solo se puede ver una técnica de determinación de superficie de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que no disponemos.

### 3.5.2 Influencia del agregado de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) a la corriente de alimentación.

Se estudió además cómo influye en la actividad del catalizador la presencia de NO en la alimentación (1000 ppm), además de oxígeno ( $\text{O}_2$ ) e hidrocarburo (HC). Estos estudios se realizaron dado que los óxidos de nitrógeno son contaminantes presentes en las fuentes de emisión y que además pueden ser adsorbidos o transformados por los catalizadores que contienen cobalto en su composición.

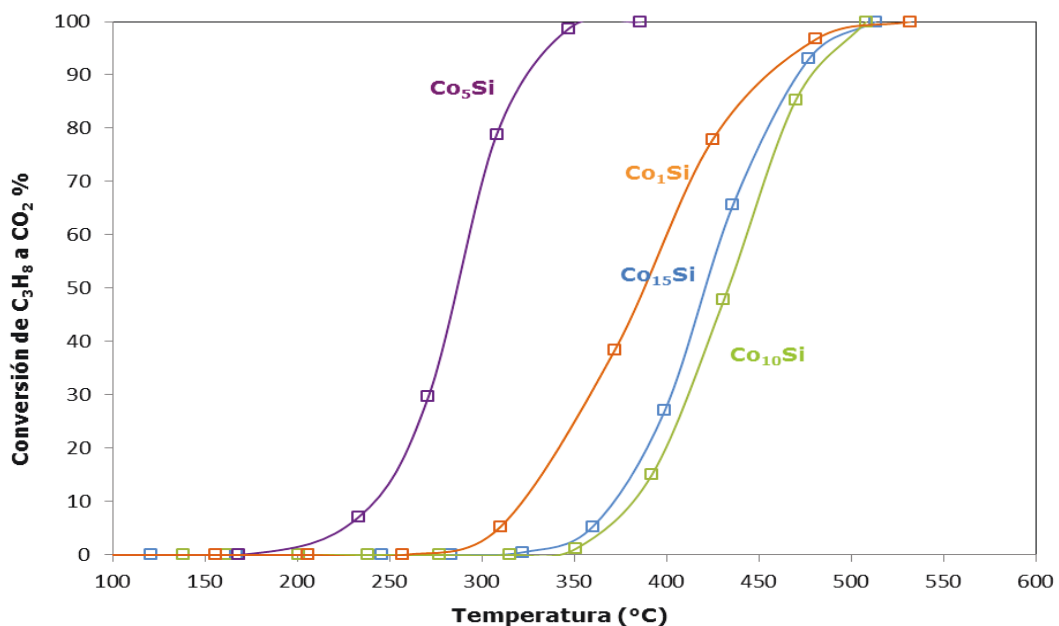
Son muchas las reacciones que pueden ocurrir en presencia de este contaminante, entre ellas se pueden mencionar:





Cuando la atmósfera oxidante es O<sub>2</sub>/NO/He la reacción homogénea es más rápida, debido al mayor poder oxidante de los NO<sub>x</sub> respecto al oxígeno, generando una disminución de la T50 hacia los 550°C. La sílice calcinada a 600 °C presenta baja actividad en presencia de NO.

En la Figura 3.9 se muestran los resultados obtenidos en la combustión catalítica de propano cuando se agregó NO a la alimentación.



**Figura 3.9:** Resultados de la actividad catalítica en la combustión de propano en presencia de NO/O<sub>2</sub>/He.

El agregado de 1000 ppm de NO, concentración usualmente hallada en los caños de escape de los automóviles nafteros, a la corriente de alimentación produce una ligera disminución en la actividad. En la Tabla 3.4 se resumen los

valores de las temperaturas a las cuales se obtienen las T50 y las T100 (temperatura a la cual se alcanza el 100% de conversión) obtenidas con los catalizadores  $\text{Co}_x\text{Si}$  utilizando la alimentación  $\text{O}_2/\text{He}$  así como la alimentación  $\text{O}_2/\text{NO}/\text{He}$ .

**Tabla 3.4.** Valores de T50 y T100 obtenidos para la oxidación de propano

Catalizador	T50 (°C)		T100 (°C)	
	$\text{O}_2/\text{He}$	$\text{NO}/\text{O}_2/\text{He}$	$\text{O}_2/\text{He}$	$\text{NO}/\text{O}_2/\text{He}$
$\text{Co}_1\text{Si}$	370	387	532	532
$\text{Co}_5\text{Si}$	275	287	347	347
$\text{Co}_{10}\text{Si}$	420	432	505	508
$\text{Co}_{15}\text{Si}$	408	420	480	513

La presencia de óxido nítrico (NO) no ha modificado sustancialmente ni a la T50, ni a la T100 halladas con los catalizadores. Las temperaturas se corren únicamente unos pocos grados y esto se puede atribuir a una ligera adsorción competitiva del NO. Cabe mencionar que en este tipo de reacciones se propone que el hidrocarburo se debe adsorber en sitios ácidos, en este caso pueden ser aportados por la sílice y que el oxígeno y el NO pueden ser adsorbidos por los sitios aportados por el cobalto.

El catalizador con carga metálica del 5% de cobalto sigue siendo el más activo de la serie.

### 3.5.3 Combustión de catalítica de naftaleno.

Los resultados de los ensayos de actividad referente a la combustión de naftaleno, hidrocarburo poliaromático tomado como molécula modelo para esta tesis, se muestran en la Figura 3.10. Las condiciones experimentales utilizadas en la combustión de este hidrocarburo fueron las siguientes:

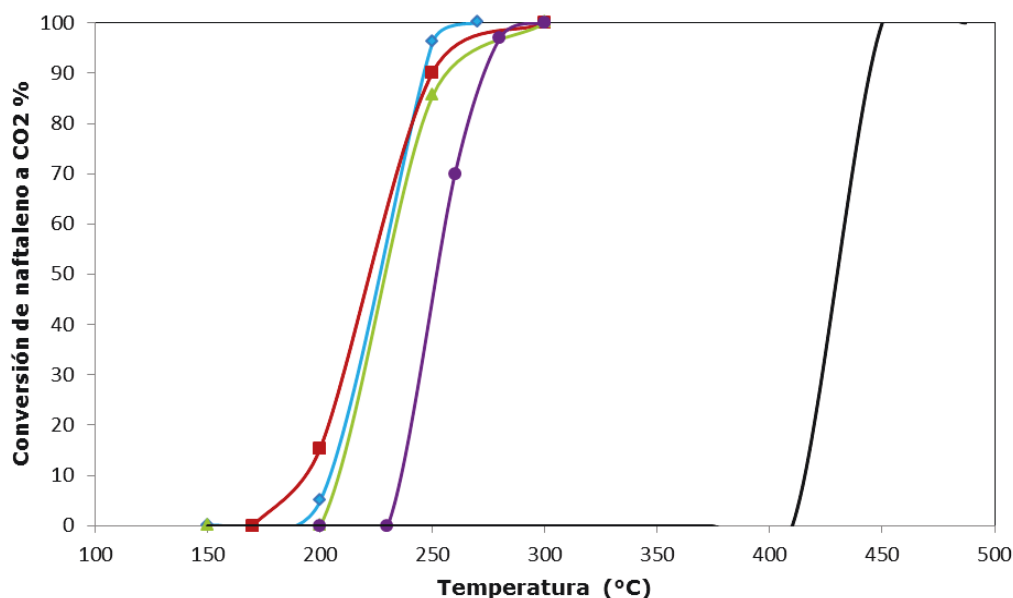
150 ppm de  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  y 10% de  $\text{O}_2$  en atmósfera de helio. El caudal utilizado fue de  $30\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y la masa de catalizador utilizada en cada ensayo fue de 100 mg. El rango de temperatura testado fue de 150 a  $500^\circ\text{C}$ .

Los datos experimentales se obtuvieron hasta alcanzar una presión de vapor constante del naftaleno. Para cada temperatura se hicieron cuatro análisis de los que se tomó el valor medio. Se incrementó la temperatura de reacción y se siguió el mismo procedimiento para determinar cada uno de los puntos.

La actividad catalítica se expresó como la conversión de naftaleno. La conversión de  $C_{10}H_8$  en  $CO_2$  se determinó a partir del área de los picos de  $CO_2$  y  $C_3H_8$  obtenidos cromatográficamente. La conversión de naftaleno en  $CO_2$  fue calculada como:

$X_{CO_2} = 1/10 [CO_2]/[C_{10}H_8]$ , donde  $[CO_2]$  es la concentración en la fase gaseosa después de la reacción y  $[C_{10}H_8]$  es la concentración en la corriente de alimentación.

La temperatura donde se alcanza el 50% de combustión de naftaleno en ausencia de catalizador es de 430 °C y se alcanza el 100% de combustión a una temperatura de 487°C.



**Figura 3.10:** Resultados de la actividad catalítica en la combustión de naftaleno **Sin Catalizador**, ●  $Co_1Si$ , ▲  $Co_5Si$ , ◆  $Co_{10}Si$ , ■  $Co_{15}Si$ .



Todos los catalizadores logran disminuir la temperaturas de combustion de naftaleno.

El catalizador con mayor carga metálica logra una conversión total de naftaleno a CO<sub>2</sub> a menor temperatura.

En la Tabla 3.5 se resumen los valores de las temperaturas obtenidas con los catalizadores.

**Tabla 3.5.** Valores de T50 y T100 obtenidos para la oxidación de naftaleno

<b>Catalizador</b>	<b>T50</b>	<b>T100</b>
Co <sub>1</sub> Si	251	300
Co <sub>5</sub> Si	230	300
Co <sub>10</sub> Si	222	300
Co <sub>15</sub> Si	228	270

Para este hidrocarburo se observa, que independientemente de la naturaleza de las fases soportadas la actividad de la serie de catalizadores Co<sub>x</sub>Si, depende de la carga de cobalto soportada, a mayor carga mayor actividad para la combustión de naftaleno.

### **3.6 Conclusiones.**

Se ha logrado sintetizar catalizadores de cobalto soportado sobre sílice capaces de presentar muy buena actividad en la reacción de combustión de propano con un 8% de oxígeno, en presencia y ausencia de NO. El catalizador más activo es el  $\text{Co}_5\text{Si}$ , con este catalizador se logra disminuir considerablemente la temperatura de la conversión total de propano tanto en presencia como en ausencia de NO. En este catalizador se ha logrado una buena dispersión de fases oxídicas  $\text{Co}_3\text{O}_4$  soportadas las cuales son las responsables de la actividad en la combustión de propano. En general, para esta reacción se propone que la actividad se puede correlacionar con la presencia de especies oxídicas de cobalto reducibles a baja temperatura y de poca interacción con el soporte catalítico.

Los catalizadores también son activos para la reacción de combustión de naftaleno, logran disminuir notablemente la temperaturas de combustion de este hidrocarburo. Para este hidrocarburo se observa, que independientemente de la naturaleza de las fases soportadas la actividad de la serie de catalizadores  $\text{Co}_x\text{Si}$ , depende de la carga de cobalto soportada, a mayor carga mayor actividad para la combustión de naftaleno.

---

## **Revisión Bibliográfica**

---

- [1] Kim K.B., Kim Y.H., Song K.S., Park E.D., Rev. Adv. Mater. Sci. 28 (2011).35-39.
- [2] Garetto T.F., Rincón E., Apesteeguía C.R., Appl. Catal. B:Environ. 73.(2007).65-72.
- [3] Avila M.S., Apesteeguía C. R., Garetto T.F, en las actas del XXII Congreso Iberoamericano de catálisis, Chile, (2010) MA-O-19.
- [4] Demoulin O., Le Clef B., Navez M., Ruiz P., Appl. Catal. A 344.(2008) 1-9.
- [5] Yoshida H., Yazawa Y., Hattori T., Catal. Today 87 (2003).19-28
- [6] Baldi M., Sanchez Escribano V., Gallardo Amores J. M., Milella F., Busca G., Appl. Catal B, 17 (1998) L175-L182.
- [7] Geoff Rayner-Canham, Química Inorgánica Descriptiva segunda edición,(2000) Ed Pearson Educación.
- [8] F.A. Cotton, G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, (1997) Ed. LIMUSA.
- [9] Geoff Rayner-Canham, Química Inorgánica Descriptiva segunda edición,(2000) Ed Pearson Educación.
- [10] Vacassy R., Flatt R. J., Hofmann H., Choi k. S., Singh R. K, J. Colloid Interface Sci. 227(2000) 302-315.

[11] Jones A., Mc Nicol B., Temperature programmed reduction for solid material characterization, Marcel Dekker, Inc. N.Y. (1986) 104.

[12] Vetere V, Merlo A.B, Ruggera J. F., Casella M.L, J. Braz. Chem. Soc., 21 (2010) 914-920.

[13] Clause O., Bonneviot L., Chef M., J. OF Catalysis 138 (1992) 195-205.

[14], González-Marcos M. P., Gutiérrez-Ortiz J. I., González-Ortiz de Elguea C., González-Velasco J. R., J. of Molecular Catalysis A: Chemical 120 ( 1997) 185-196.

[15] Girardon J.S, Anatoly Lermontov S., Gengembre L, Chernavskii Petr A., Griboval-Constant A.,. Khodakov A. Y, J. of Catalysis 230 (2005) 339–352.

[16] Brik Y. , Kacimi M., Ziyad M, Bozon-Verduraz F., Journal of Catalysis 202 (2001) 118–128.

[17] Jongsomjit B., Goodwin Jr J.G. ,Catal. Today 77 (2002) 191–204

[18] Jongsomjit B., Panpranot J. , Goodwin Jr. J. G., J. of Catalysis 204 (2001) 98–109.

[19] Voß M., Borgmann D., Wedler G., J. of Catalysis 212 (2002) 10–21.

[20] Khodakov A.Yu., Lynch J., Bazin D., Rebours B., Zanier N., Moisson B., Chaumette P., J.of Catalysis 168 (1997) 16-25.

[21] Storsæter S., Tøtdal B, Walmsley J.C., Tanem B.S, Holmen A, J.of Catalysis 236 (2005) 139-152.

# **CAPITULO 4**

**Influencia de la concentración de cobalto  
soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .**

## **4. Síntesis de los catalizadores de cobalto soportados sobre gamma alúmina.**

### **4.1 Antecedentes generales.**

La información obtenida desde la literatura muestra que tanto el contenido del metal como la naturaleza del soporte juegan un papel de importancia en el tipo de especies activas presentes en la superficie del catalizador. Ishikawa y sus colaboradores estudiaron la estrecha relación que existe entre la actividad catalítica y el soporte [1]. Además, se sabe bien que el tipo de especies superficiales formadas depende fuertemente del método de preparación utilizado.

Dentro de los soportes tradicionalmente utilizados en los catalizadores, se encuentra la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) conocida también como óxido de aluminio. Existe en la naturaleza en forma de corindón y de esmeril. Se encuentra también en forma de óxidos hidratados que son los componentes de la bauxita y de la laterita [2].

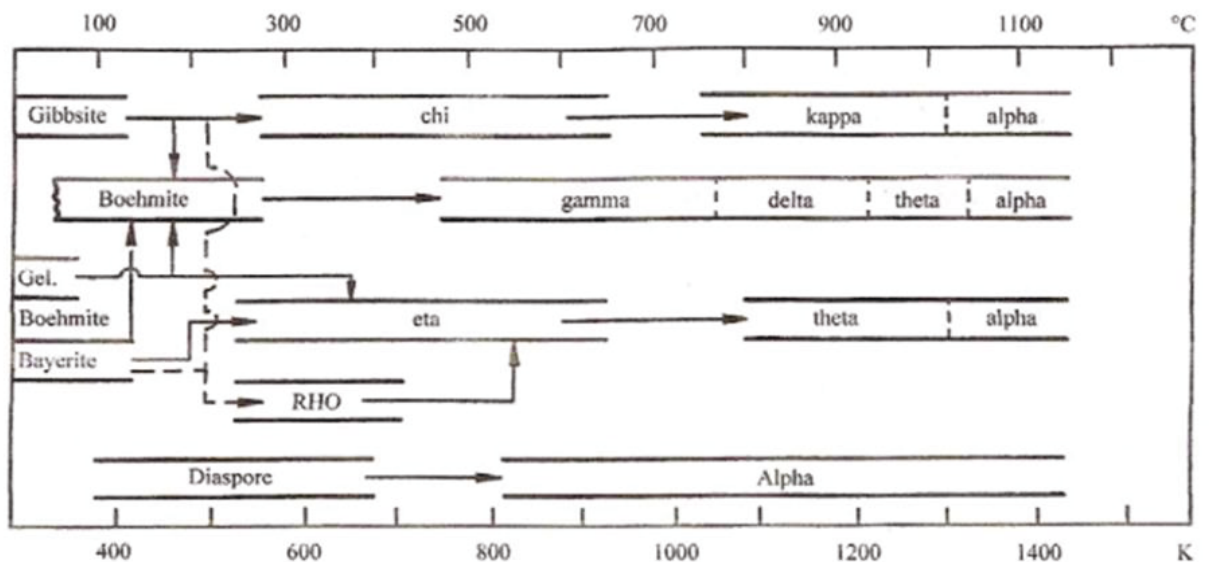
En la superficie de la alúmina se encuentran especies con coordinaciones inferiores. Estos sitios superficiales vacantes se encuentran ocupados, a temperatura ambiente, tanto por iones oxidrilos como por moléculas de agua coordinadas. Esta situación conduce a una coordinación octaédrica o tetraédrica de los iones aluminio (estructura de espinela con vacancias). Los procesos de deshidratación y de deshidroxilación de la superficie conducen a la generación de oxígenos coordinativamente no-saturados (sitios básicos de Lewis) así como iones Al (III) sitios ácidos de Lewis.

La alúmina presenta diversas formas cristalinas siendo todas ellas metaestable.

Las diversas estructuras de la alúmina se pueden clasificar en dos categorías atendiendo al empaquetamiento de sus átomos: la cúbica centrada en las caras o el empaquetamiento hexagonal compacto de aniones oxígeno.

Es la distribución de los cationes dentro de cada subgrupo lo que resulta en las diferentes estructuras cristalinas. Las estructuras basadas en un

empaquetamiento incluyen varias formas, mientras que las estructuras basadas en el empaquetamiento hexagonal compacto se representan en pocas fases. En Figura 4.1 puede verse como las fases metaestable pueden transformarse unas en otras hasta la fase termodinámicamente más estable.



**Figura 4.1:** Fases del óxido de aluminio.

La amplia superficie específica de algunas alúminas, generalmente las denominadas de transición, conjuntamente con las propiedades ácido-base, mencionadas anteriormente, lleva a que puedan utilizarse como soportes catalíticos y contribuya a la dispersión de metales activos evitando la formación de "clusters". Por ello, la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es ampliamente utilizada como soporte de catalizadores los cuales son utilizados en diversos procesos catalíticos que operan a temperaturas moderadas (300-700 °C).

En bibliografía se han reportado diversos métodos de preparación del sistema cobalto soportado sobre alúmina ( $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Sin embargo existe una realidad: la relación entre la actividad y las especies de cobalto dependen de su dispersión y concentración. En las reacciones de combustión catalítica de hidrocarburos para que se generen especies activas es necesaria la segregación controlada de fases oxídicas y se considera que el incremento de la velocidad de la reacción de combustión del hidrocarburo se debe a la

presencia de dichas fases segregadas.

En la preparación del material catalítico también hay que tener en cuenta la temperatura de calcinación, que afecta las posibilidades de difusión iónica, en efecto, un aumento de la temperatura afecta la interacción metal soporte favoreciendo la redistribución del cobalto en la matriz oxidica con vacancias del soporte y disminuye la concentración superficial del cobalto. Por otro lado, si se produce en gran medida un aumento de la interacción se modifica el estado de oxidación y la coordinación del cobalto, dado que en una estructura de interacción del tipo espinela completa de aluminato de cobalto los iones Co(II) ocupan posiciones tetraédricas.

En este trabajo se pretende obtener catalizadores activos y estables, basados en el sistema cobalto soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En este capítulo se analiza el efecto de la concentración de la sal de cobalto sobre el comportamiento catalítico del sistema Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la combustión completa de moléculas modelo de gases orgánicos. Para ello se tomaron como modelos las moléculas de propano y naftaleno. Además se analiza el efecto de la presencia de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) en la actividad catalítica.

Los sistemas catalíticos serán caracterizados con el fin de asociar las propiedades catalíticas halladas con las propiedades fisicoquímicas de los materiales.

## **4.2 Preparación de los catalizadores.**

### 4.2.1 Método de impregnación tradicional.

En la preparación de los catalizadores se utiliza  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en su forma comercial, aportada por Air Products, previo a una etapa de molienda.

El soporte oxidico  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se impregno con soluciones de Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O p.a. (Mallinckrodt), se adicionó cantidad de solución amoniaca necesaria para obtener una relación molar NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NH<sub>3</sub> constante del orden de 0,1. La impregnación se realizó a temperatura ambiente con agitación permanente durante 6 h. El pH de la solución se mantuvo próximo a 10. Seguidamente se



filtró y lavó el sólido con agua destilada.

El precipitado se secó en estufa a 100°C durante 18 h y se colocó en un desecador para evitar la adsorción de agua.

Los precursores obtenidos se calcinaron a 600 °C en mufla en atmósfera estanca de aire durante dos horas.

El contenido de cobalto soportado en los catalizadores de alúmina varía entre 1 y 15 % en peso de cobalto. Considerando este porcentaje como gramos de cobalto cada 100 g de catalizador.

Para una mejor identificación de los catalizadores se estableció la siguiente nomenclatura: Co<sub>x</sub>Al. Donde x es el porcentaje p/p de cobalto, Al indica que el soporte utilizado es gamma alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Los catalizadores obtenidos se denominan: Co<sub>1</sub>Al, Co<sub>5</sub>Al, Co<sub>10</sub>Al y Co<sub>15</sub>Al.

### **4.3 Caracterización Físicoquímica.**

Se utilizaron distintas técnicas para caracterizar el soporte y el material catalítico obtenido, con el fin de correlacionar esa información con los resultados de las medidas de actividad. Entre las técnicas utilizadas se encuentran: análisis texturales (BET), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis químico por sonda de electrones (EDAX), difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (RTP), y espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).

### **4.4 Resultados y discusión.**

#### **4.4.1 Análisis texturales del soporte y de los catalizadores.**

La superficie específica del soporte original,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizado para preparar los catalizadores es de 252 m<sup>2</sup>/g. En la Tabla 4.1 se muestran los valores de superficie específica, y el volumen de poro obtenido para el soporte y los catalizadores. El proceso térmico a 600°C genera una disminución del área de la alúmina original. Tanto la superficie específica como el volumen de poro

disminuyen con el incremento del contenido de cobalto. Para el catalizador  $\text{Co}_1\text{Al}$ , el agregado de una pequeña cantidad de cobalto genera una disminución de la superficie específica. Sin embargo, la disminución es más importante en el catalizador  $\text{Co}_{15}\text{Al}$ , en esta muestra se observa además una disminución más pronunciada del volumen de poro.

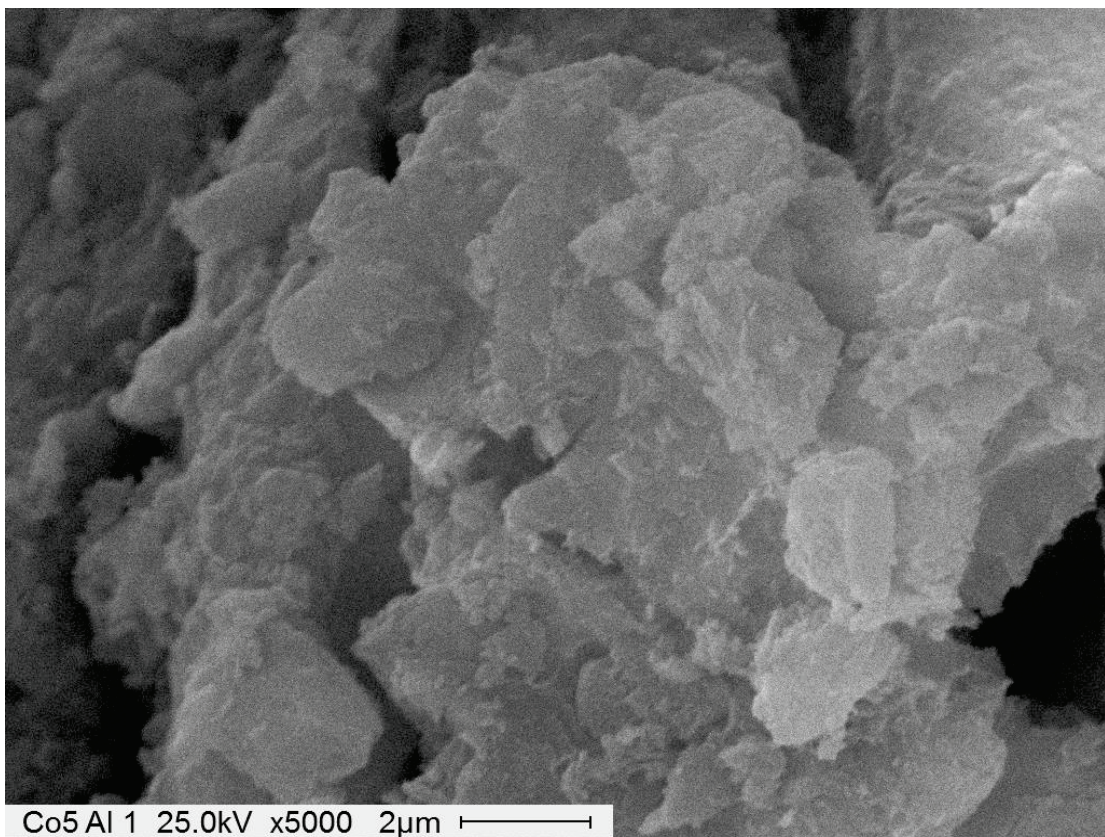
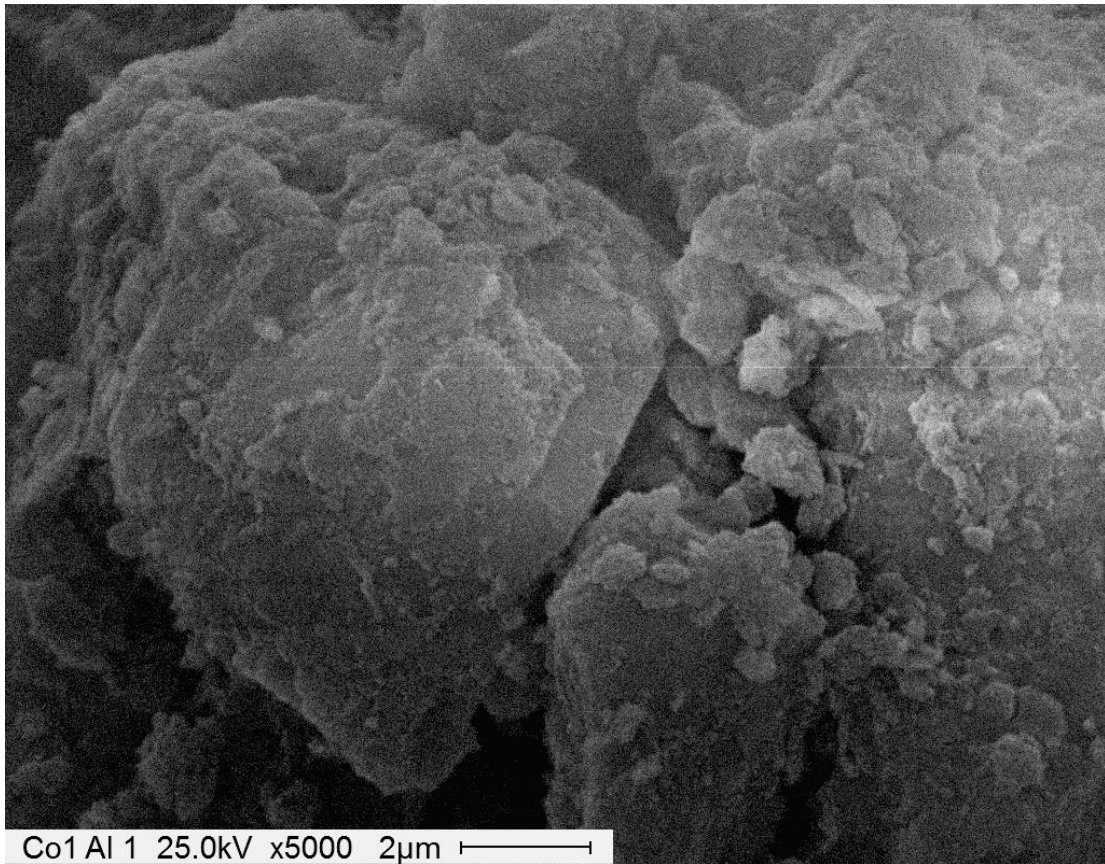
**Tabla 4.1:** Valores de área y volumen de poro para los catalizadores

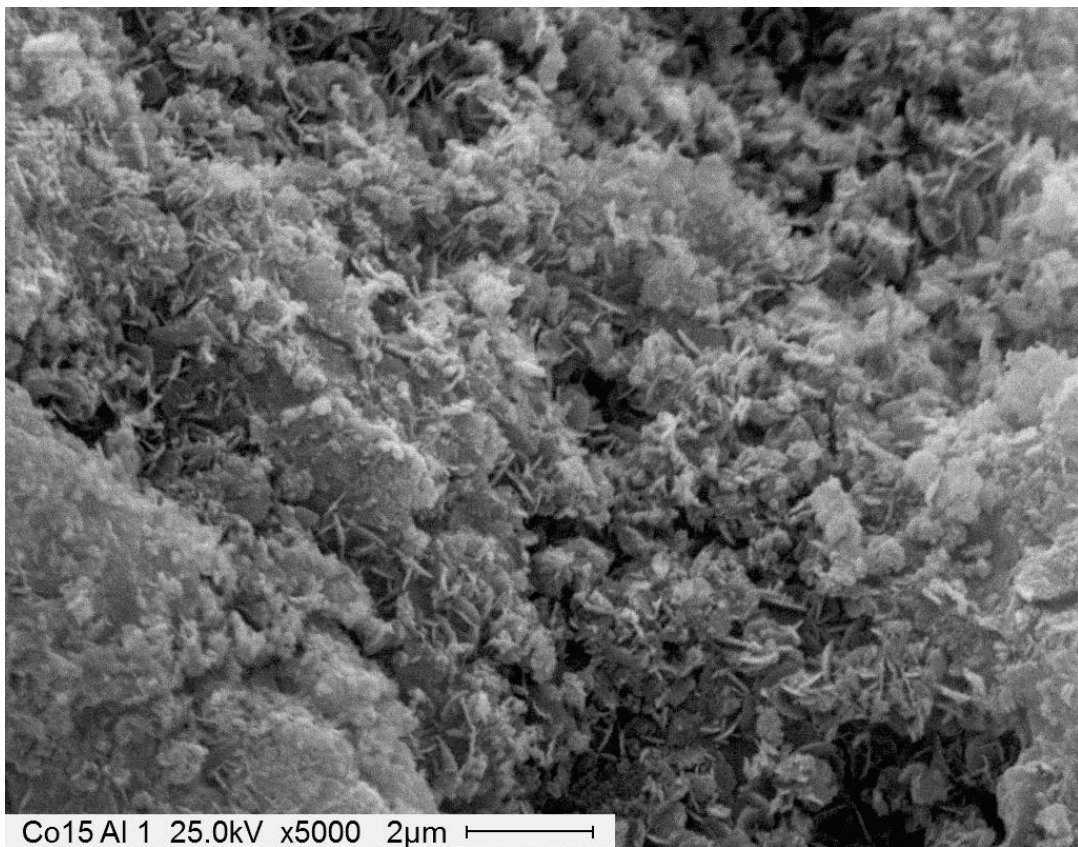
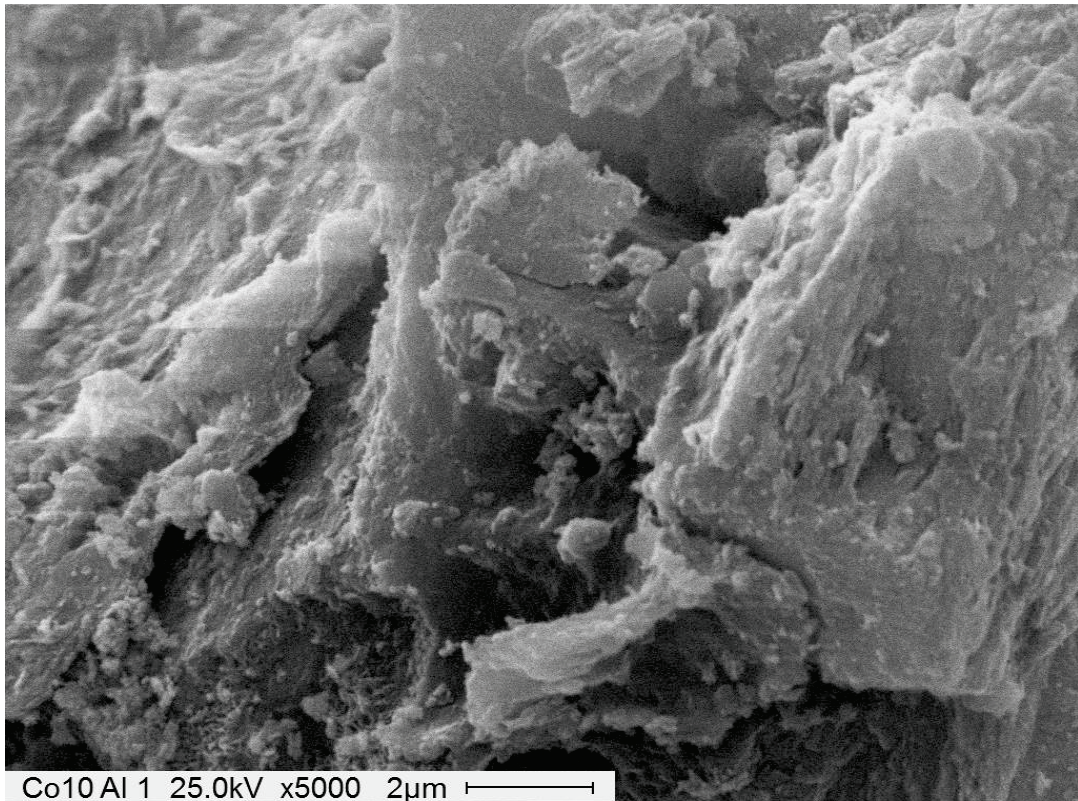
Catalizador	Superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	252	-
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cal	179	-
$\text{Co}_1\text{Al}$	176	0.456
$\text{Co}_5\text{Al}$	170	0.458
$\text{Co}_{10}\text{Al}$	169	0.472
$\text{Co}_{15}\text{Al}$	132	0.411

#### 4.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis Químico por Sonda de Electrones (EDAX).

En las Figuras 4.2. a- d se muestran las micrografías de los catalizadores obtenidas mediante microscopía de barrido electrónico. Todas estas micrografías fueron tomadas con la misma magnificación (5000X) con el objetivo de comparar las morfologías que presentan los distintos materiales. La morfología de las muestras  $\text{Co}_1\text{Al}$  y  $\text{Co}_5\text{Al}$  son similares, y muestran la superficie con pocos segregados. En cambio, las micrografías de las muestras de alto contenido de cobalto muestran que la superficie se va cubriendo de pequeñas partículas segregadas con una morfología similar a la de pequeñas láminas, estas láminas se observan en los intersticios de la superficie del catalizador  $\text{Co}_{10}\text{Al}$  y son muy evidentes en la superficie del catalizador  $\text{Co}_{15}\text{Al}$ .

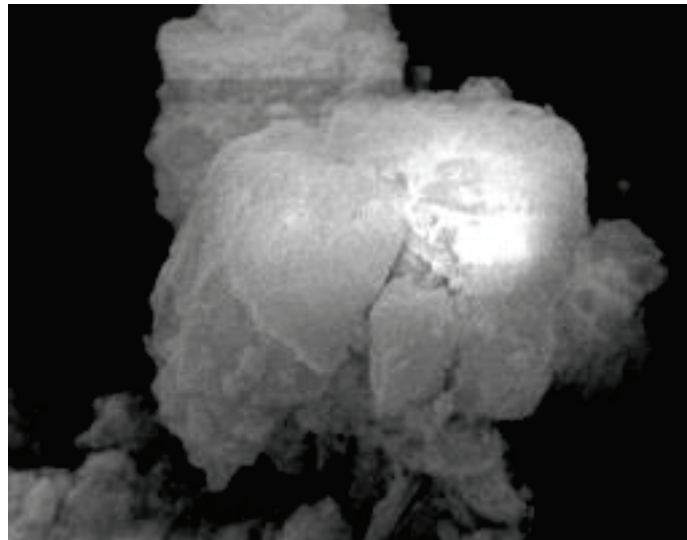
#### **Figuras 4.2:**



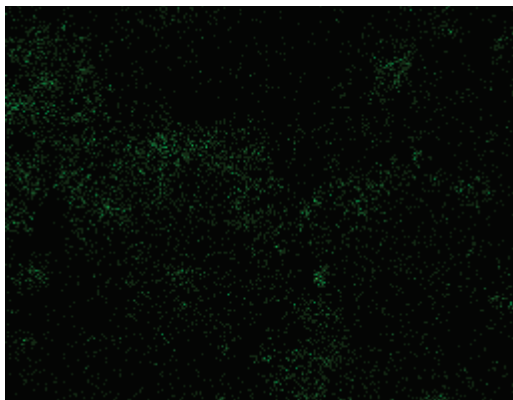


Con el objetivo de obtener información semi-cuantitativa acerca de la composición química en las capas más superficiales de los catalizadores se realizaron análisis con una microsonda de energía dispersiva de Rayos-X (EDX). Para ello se amplió la ventana de análisis, obteniendo las micrografías con una magnificación de tan solo 500X. Sobre las mismas ventanas se hicieron los mapeos de los elementos cobalto y aluminio, los cuales se muestran en las Figuras 4.3 A-D.

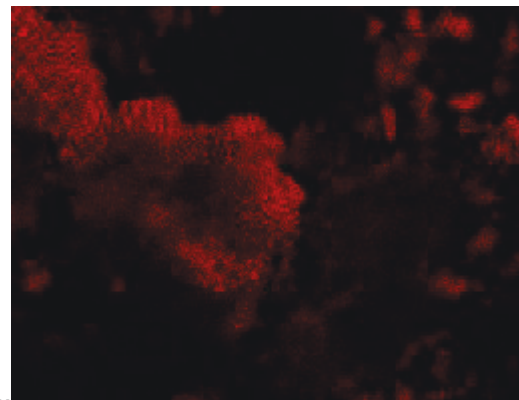
**Figuras 4.3 A-D:**



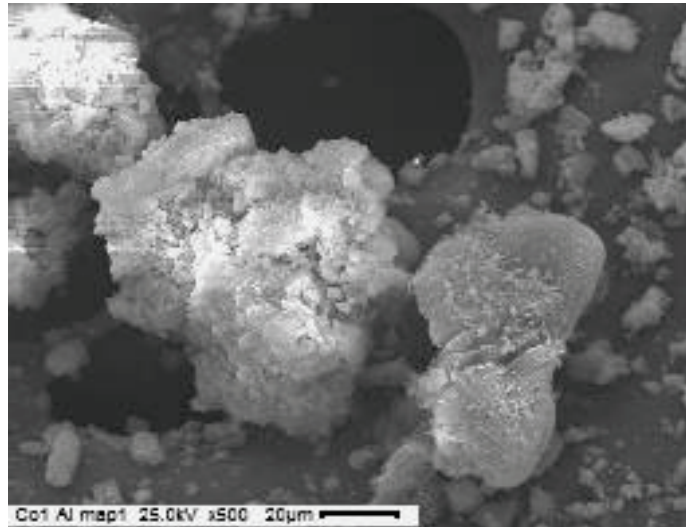
**A)-Co<sub>1</sub>Al**



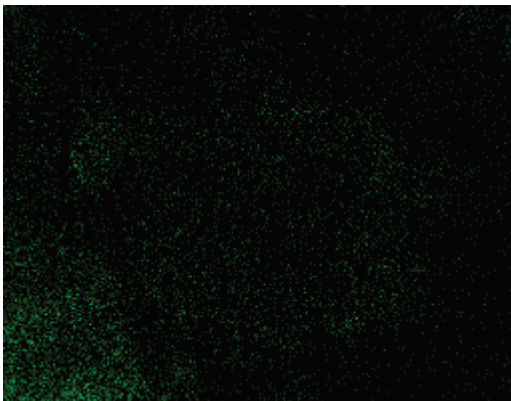
a) Mapeo de Cobalto



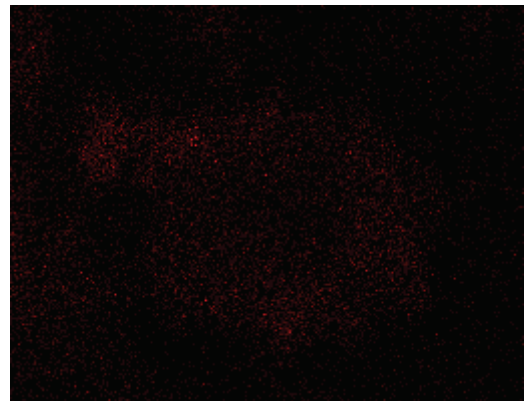
b) Mapeo de Alúmina



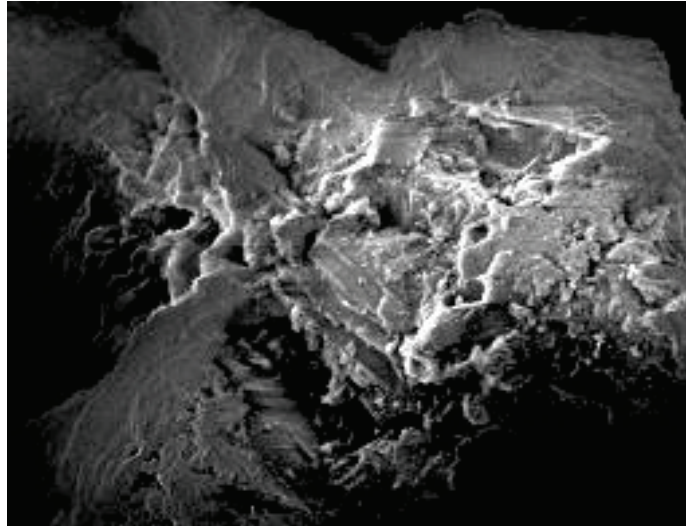
**B)-Co<sub>5</sub>Al**



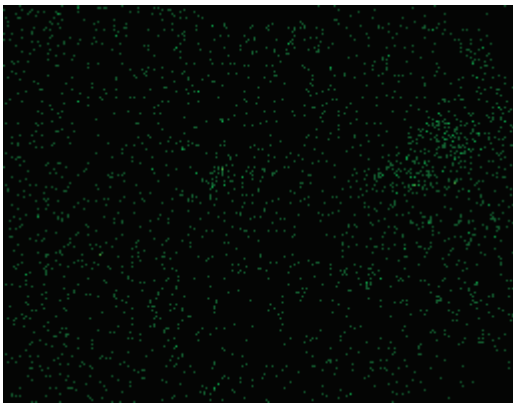
a) Mapeo de Cobalto



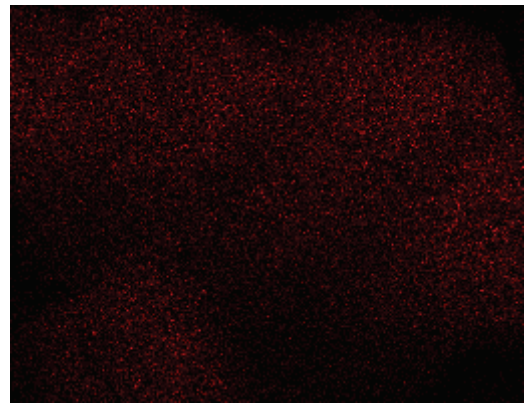
b) Mapeo de Alúmina



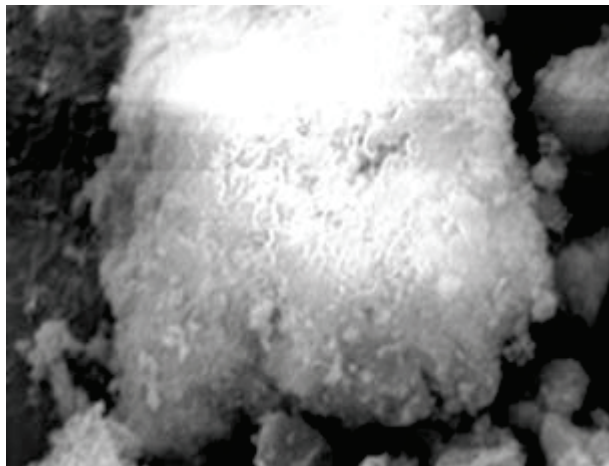
**C)-Co<sub>10</sub>Al**



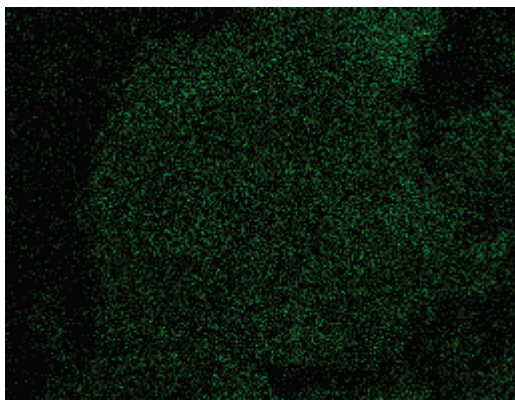
a) Mapeo de Cobalto



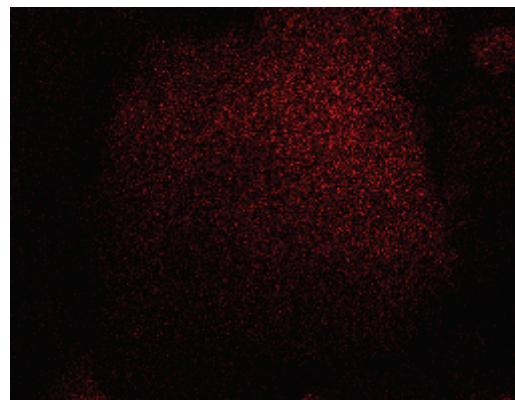
b) Mapeo de Alúmina



**D)-Co<sub>15</sub>Al**



a) Mapeo de Cobalto



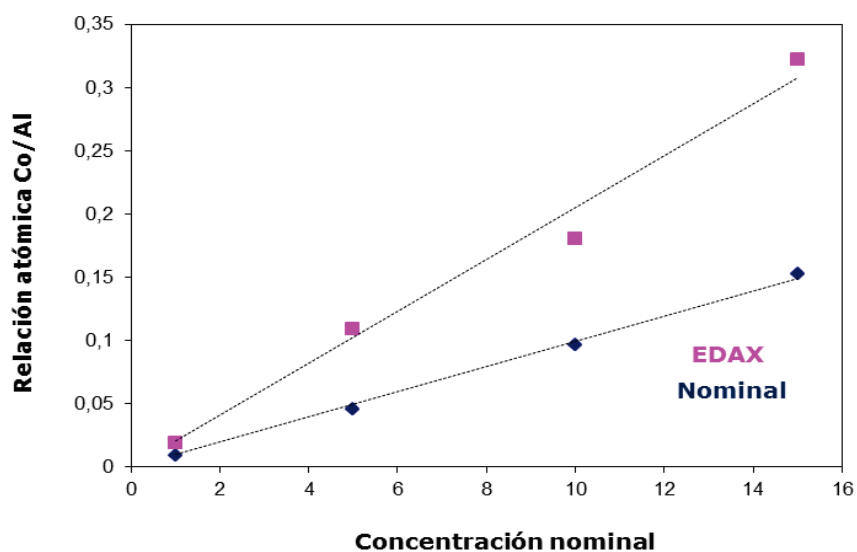
b) Mapeo de Alúmina

Los mapeos muestran que la densidad superficial de cobalto aumenta con el aumento de la concentración de cobalto. En la Tabla 4.2 se muestran las relaciones superficiales obtenidas.



**Tabla 4.2:** Relaciones superficiales.

Concentraciones	Nominal Co/Al	EDAX Co/Al	Relación EDAX/Nominal
1	0,009	0,018	2,1
5	0,045	0,109	2,4
10	0,096	0,180	1,9
15	0,153	0,322	2,1



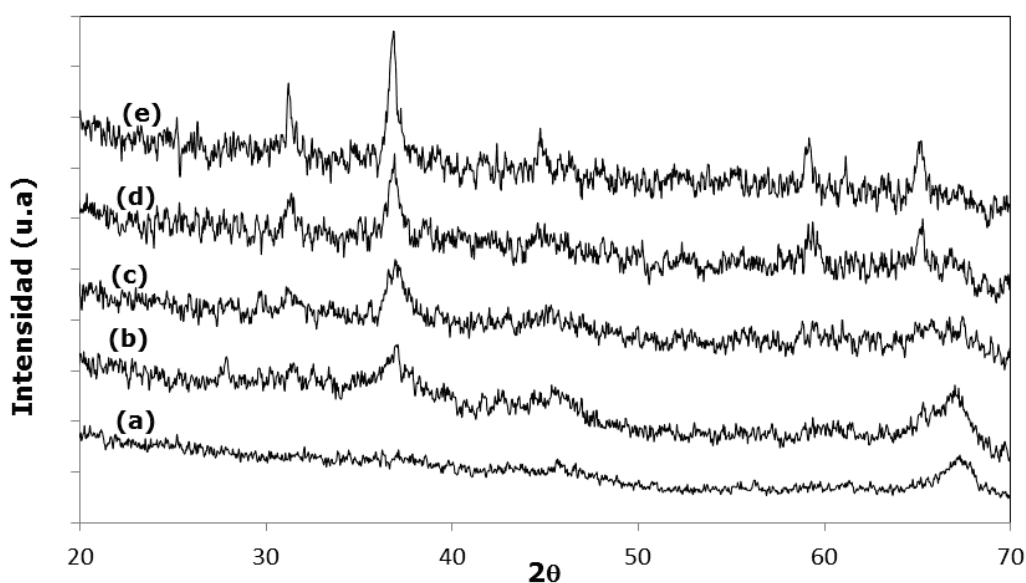
**Figura 4.4:** Grafica de relación atómica vs concentración nominal.

Los resultados obtenidos indican que los valores de cobalto nominales (máscicos) son menores que los valores experimentales determinados por EDAX (superficiales) como se observa en la Figura 4.4. Esto puede ser atribuido a que de acuerdo a la metodología de preparación las especies iónicas se ubicaron mayoritariamente en la superficie de la partícula, lo cual implicaría una débil difusión de las mismas en el bulk.

#### 4.4.3 Difracción de Rayos X.

La Figura 4.5 muestra los diagramas de DRX del soporte calcinado a 600°C y de los catalizadores. El diagrama de DRX de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinada a 600°C presenta líneas de difracción, poco resueltas, pertenecientes a las alúminas de

transición, ( $2\theta = 66-67^\circ$ ). En los diagramas de los catalizadores de cobalto soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se observan las líneas de difracción típicas del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , especie oxídica de cobalto con estructura cristalina de espinela completa, cuyas principales líneas de difracción se ubican a  $2\theta = 36.8; 65.35; 31.2$  y  $59.35^\circ$  [3-4].



**Figura 4.5:** Diagramas de DRX de los catalizadores obtenidos por calcinación a  $600^\circ\text{C}$ :(a) Alúmina cal  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $\text{Co}_1\text{Al}$ , (c)  $\text{Co}_5\text{Al}$ , (d)  $\text{Co}_{10}\text{Al}$ , (e)  $\text{Co}_{15}\text{Al}$ .

El tamaño de los cristales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fue calculado con la fórmula de Scherrer utilizando la señal de mayor intensidad del óxido de cobalto y los resultados obtenidos se informan en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3:** Tamaños de los cristales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidos a partir la línea difracción ubicada a  $2\theta = 35,8^\circ$ .

Catalizadores	Diámetro del cristal (nm)
$\text{CO}_1\text{Al}$	7
$\text{CO}_5\text{Al}$	9
$\text{CO}_{10}\text{Al}$	12
$\text{CO}_{15}\text{Al}$	17

A medida que aumenta la concentración de cobalto soportada las líneas de difracción son más delgadas e intensas, lo que indica un aumento en la cristalinidad de las fases oxídicas segregadas.

Sobre el soporte se han obtenido nanopartículas de óxidos de cobalto cuyo tamaño oscila entre 7nm para el  $\text{Co}_{15}\text{Al}$  y 17 nm para el  $\text{Co}_{15}\text{Al}$ .

Solsona y sus colaboradores han reportado en bibliografía resultados similares (con concentraciones de cobalto de 5, 10, 20, 50 en peso de cobalto) en lo referente al tamaño de cristal, a una concentración de 5 % de cobalto obtuvieron nanocristales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , a medida que aumenta la concentración del metal aumenta el tamaño de los cristales [5].

Dada la estructura del soporte es esperable cierta formación incipiente de aluminato de cobalto,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , sin embargo las líneas de difracción de esta especie se superponen con la del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  por lo que si la fase aluminato estaría presente no podría analizarse mediante esta técnica. Con el fin de analizar la presencia de especies de interacción se necesitan otros estudios tales como reducción a temperatura programada y UV-vis.

#### 4.4.4 Reducción a Temperatura Programada.

La técnica de Reducción a Temperatura Programada fue realizada para estudiar la interacción metal soporte de los catalizadores así como la obtener información acerca del estado de oxidación de las especies de cobalto soportadas. Existe abundante información bibliográfica respecto a la reducibilidad de las especies de cobalto soportadas y , en general, los iones de cobalto interaccionados con el soporte resultan más difíciles de reducir mediante el empleo de  $\text{H}_2$  como gas reductor que los óxidos básicos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CoO}$  [6-7].

Como se dijo en el capítulo anterior, el perfil de reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  muestra dos señales con máximos a 350 y 450°C, debidas a la reducción de  $\text{Co(III)}$  a  $\text{Co(II)}$  y la posterior reducción de este último a  $\text{Co}^0$ , mientras que el perfil de reducción del  $\text{CoO}$  muestra una única señal a los 450° C debida a la reducción de  $\text{Co(II)}$  a  $\text{Co}^0$ .

De acuerdo al grado de interacción de los iones cobalto con la alúmina, en los diagramas de RTP se pueden visualizar cuatro regiones de reducción bien definidas:

-Región I (300-450°): Es la región donde se da la reducción de estructuras cristalinas simples de  $\text{CoO}$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  segregadas. Las señales en esta región involucran las transiciones  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$  y  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co}^0$ .

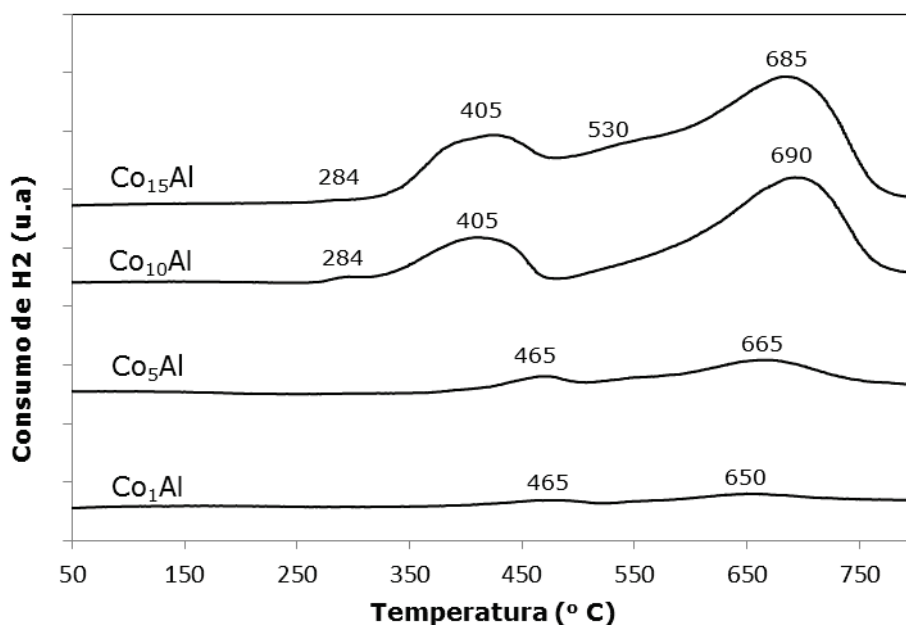
Si bien en los materiales máxicos pueden observarse separadamente, en los materiales de cobalto soportado sobre alúmina suelen observarse como señal única

-Región II (450-600°C): Corresponde a la zona donde se reducen las fases oxídicas de los iones  $\text{Co(III)}$  que se encuentran formando estructuras del tipo Co-Al-óxido. Existen evidencias de que la mencionada distribución estructural puede relacionarse con la observada en una espinela aunque no corresponde exactamente al bulk  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

-Región III (aproximadamente 650°C): Según la bibliografía esta región estaría relacionada a la reducción de iones  $\text{Co(II)}$  superficialmente unidos al soporte.

-Región IV (temperaturas mayores de 650°C): Se postula a esta región como la zona de reducción de los iones  $\text{Co(II)}$  formando parte de estructuras del tipo aluminato de cobalto. El aumento de la temperatura de calcinación aumenta la posibilidad de la difusión de los iones  $\text{Co(II)}$  en la matriz oxídica, aumentando su interacción con el soporte y disminuyendo su reducibilidad.

En la Figura 4.6 se muestran los diagramas de Reducción a Temperatura Programada de los catalizadores de cobalto soportados sobre alúmina.



**Figura 4.6:** Diagramas de Reducción a Temperatura Programada de los catalizadores.

Los resultados obtenidos indican que a medida que aumenta la concentración nominal de cobalto se incrementa la reducibilidad de los catalizadores, las señales de reducción comienzan a menor temperatura, y estas señales presentan mayor área debajo de la curva. Todos los catalizadores, presentan señales de reducción en la zona de reducción de las especies segregadas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (350-450°C) [8].

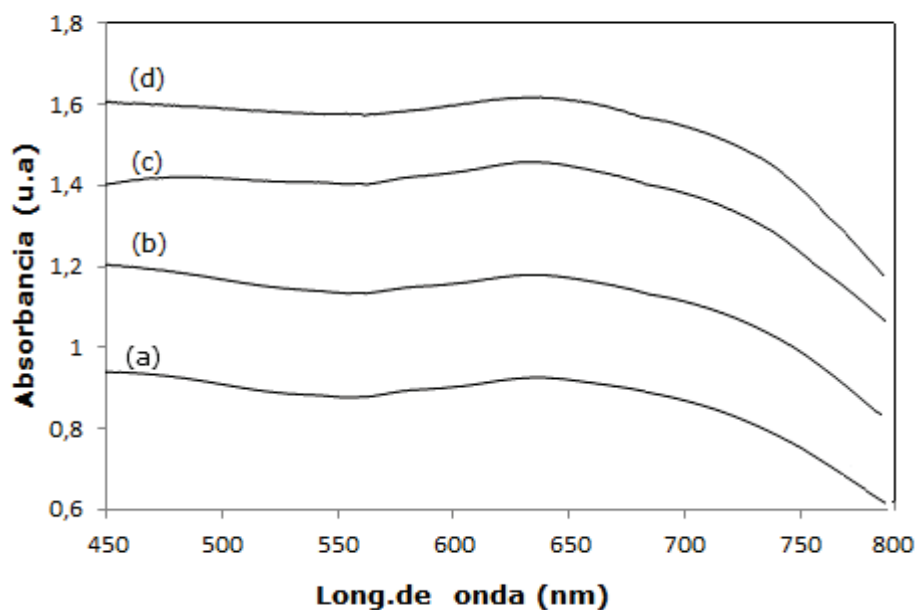
Con el aumento de la carga metálica también se intensifican las señales de reducción, entre los 450 y 800°C de especies cobalto interaccionadas con el soporte con estados de oxidación II y III. En todas las muestras el cobalto se ha estabilizado en su estado de oxidación más bajo (II), hecho que se evidencia por la intensa señal de reducción ubicada en la zona de los 650-685°C.

#### 4.4.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis.

Jacono y otros autores [9-11] reportaron en literatura resultados de espectroscopia DRS sobre el sistema Co-alúmina donde son esencialmente dominados por las bandas de Co (II) en simetría tetraédrica.

Las transiciones típicas de este sistema constan de un triplete ubicado en el espectro de IR cercano, a los 1250- 1350 y 1560 nm, correspondiente a la transición electrónica  $A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ , y otro triplete a los 634, 583 y el hombro en 547 nm ocasionado por la transición electrónica  $A_2(F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ . Las muestras que contienen fases segregadas de  $Co_3O_4$  presentan absorción de energía en la zona de los 800-700 nm debida a las transiciones electrónicas  $4A^2 \rightarrow {}^2E$  y /o  $4T_{1g} \rightarrow {}^2T_1, {}^2T_2$ . Esta última transición puede estar acompañada por una absorción de energía en longitudes de onda menores (450 nm) debida a la transferencia de carga desde el Co (II) y el Co (III) de la estructura  $Co_3O_4$ .

En la Figura 4.7 se muestran los espectros de DRS para los catalizadores con carga metálica variable y calcinada a 600 °C.



**Figura 4.7:** Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores: (a)  $Co_1Al$ , (b)  $Co_5Al$ , (c)  $Co_{10}Al$ , (d)  $Co_{15}Al$ .

Los espectros están dominados por una banda entre 650-750 nm debido a la presencia de Co (III) formando parte de la fase segregada  $Co_3O_4$ .

Se superpone a la anterior la señal ubicada entre 600-700 nm que se atribuye

---

a la absorción de energía de enlaces del Co (II) en simetría tetraédrica, la misma es más pronunciada en los catalizadores con mayor carga metálica, lo cual condice con los resultados de RTP.

#### **4.5 Medidas de actividad de los catalizadores.**

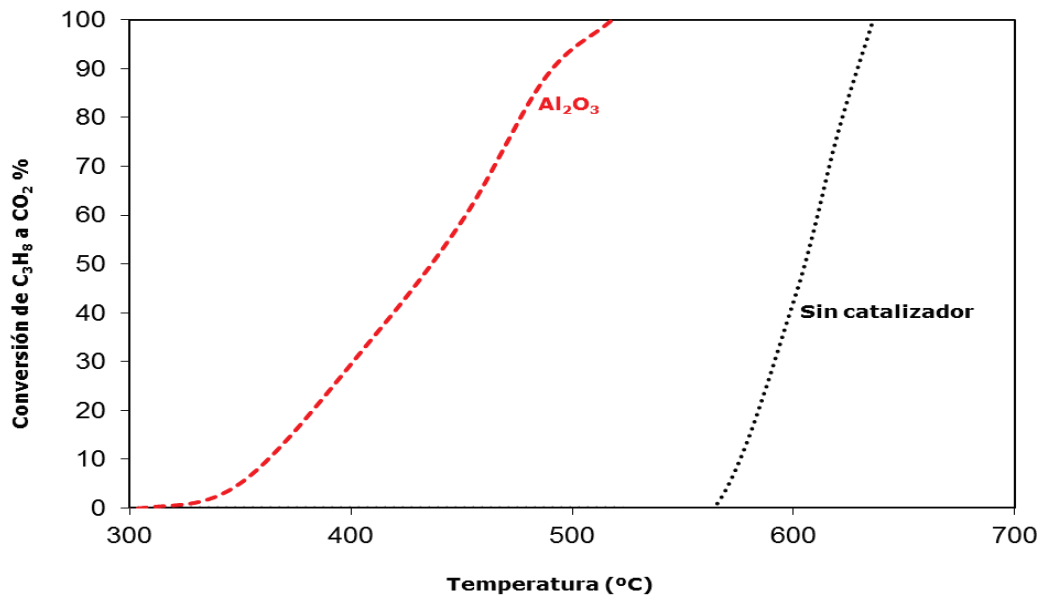
##### 4.5.1 Combustión catalítica de propano.

Para la combustión de propano, se utilizó una alimentación con las siguientes concentraciones de reactivos: 1000 ppm de  $C_3H_8$ , 8% de oxígeno e inerte (He) para balance. El caudal total utilizado fue de  $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y la masa de catalizador utilizada en cada ensayo fue de 100 mg. El rango de temperatura testeado fue de  $150^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ .

La conversión de  $C_3H_8$  a  $CO_2$  se determinó a partir del área de los picos de  $CO_2$  y  $C_3H_8$  obtenidos cromatográficamente. La conversión de propano en

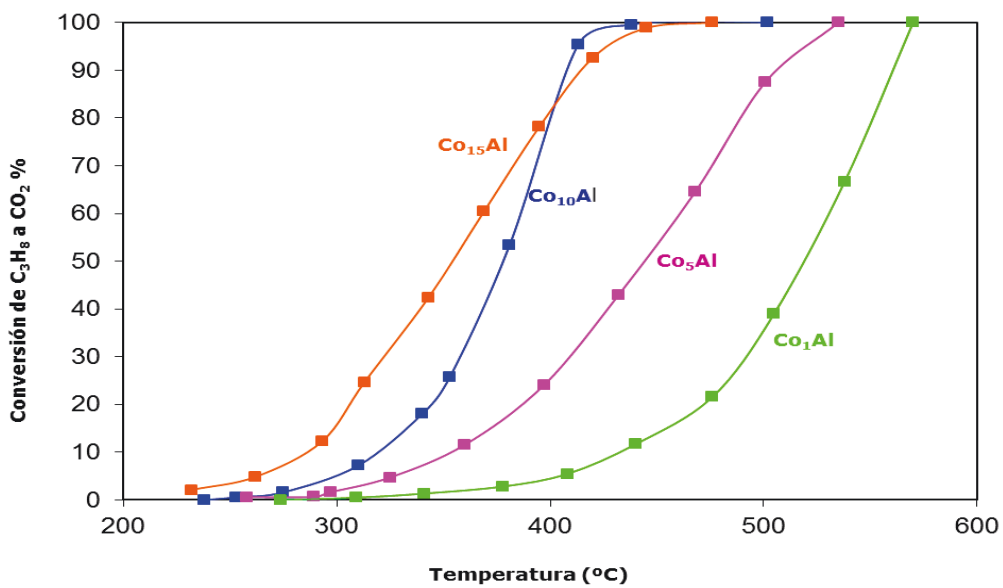
$CO_2$  fue calculada de la misma manera descrita en la sección 3.5.1 del capítulo 3.

El gas propano en ausencia de catalizador se oxida a muy alta temperatura, alcanzando T50 (temperatura a la cual se obtiene un 50% de conversión) a  $600^\circ\text{C}$  cuando la atmósfera oxidante es  $O_2/He$ . Utilizando como catalizador el soporte, la alúmina calcinada a  $600^\circ\text{C}$ , se observa que la temperatura de combustión disminuye. Este hecho se puede asociar con la presencia de sitios ácidos en la alúmina los cuales servirían para la adsorción del hidrocarburo. Sin embargo la actividad observada es muy baja, el propano se oxida a muy alta temperatura alcanzando la T50 a  $439^\circ\text{C}$  Figura 4.8.



**Figura 4.8:** Medidas de actividad en la combustión de propano.

A continuación en la Figura 4.9 se muestran los resultados obtenidos en la combustión de propano utilizando la serie de catalizadores de concentración variable de cobalto soportados sobre alúmina. Particularmente se muestra la conversión de propano a  $CO_2$  en función de la temperatura.



**Figura 4.9:** Catalizadores soportados sobre alúmina.

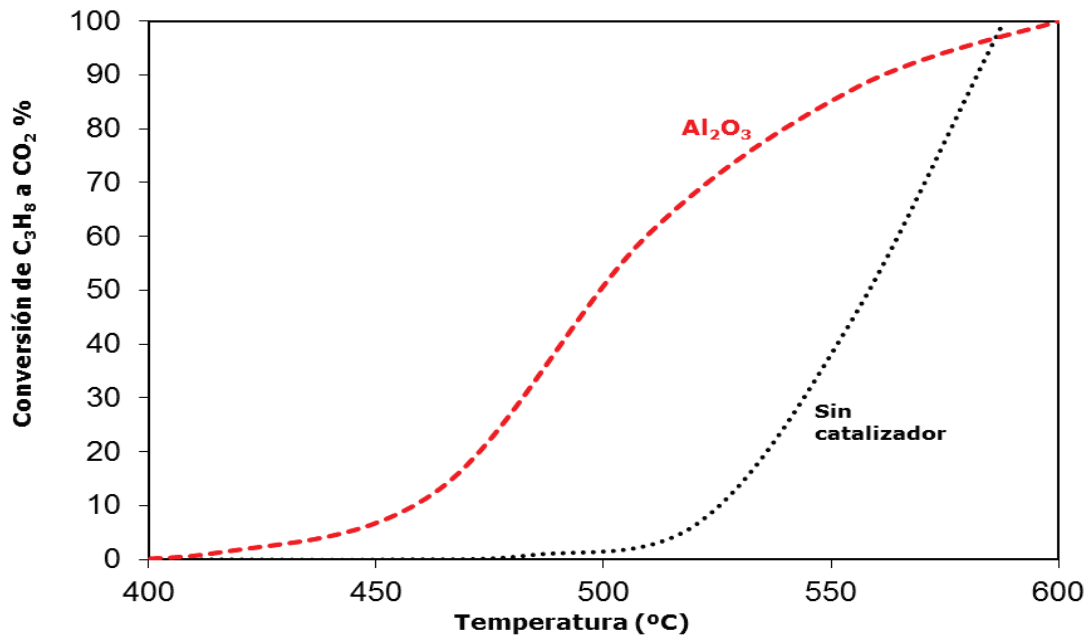


Los resultados obtenidos indican que la actividad depende de la carga metálica. Si bien en la bibliografía se considera que las fases responsables de la actividad son fases oxídicas soportadas [8], es evidente que tanto el tamaño como la interacción de estas fases con el soporte juegan un rol fundamental en la calidad del sitio catalítico. Los catalizadores que presentan menor conversión son aquellos que contienen bajo contenido de cobalto, los catalizadores  $\text{Co}_1\text{Al}$  y  $\text{Co}_5\text{Al}$ . En estos materiales si bien se pueden identificar especies oxídicas soportadas estas comienzan a reducir a alta temperatura, a aproximadamente los  $400^\circ\text{C}$ . Es decir podrían comenzar a aportar su sitio redox para la adsorción-activación de la molécula oxígeno a alta temperatura. En cambio, los catalizadores que presentan más conversión son los que contienen 10 y 15% de cobalto en su formulación y en los cuales se han observado mediante las técnicas de caracterización cristales de espinela de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) que comienzan a reducir a muy baja temperatura ( $280^\circ\text{C}$ ). Resulta evidente que el aumento de la reducibilidad del sistema, a pesar de un leve incremento en el tamaño de cristal de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , conduce a un incremento de la actividad.

#### 4.5.2 Influencia del agregado de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) a la corriente de alimentación.

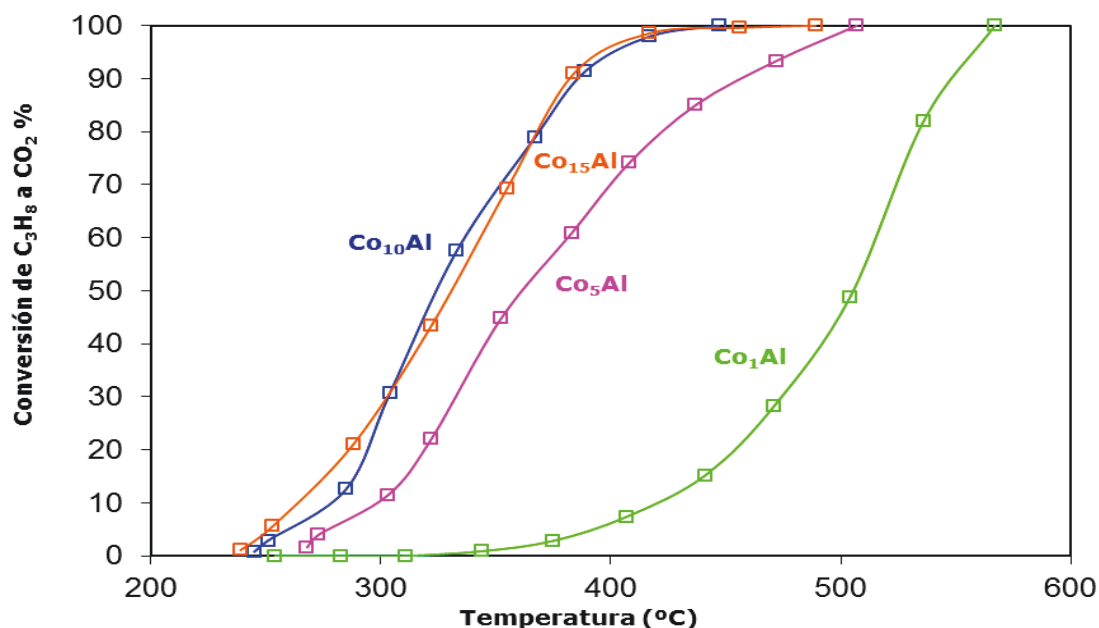
Tal como se indicó en el capítulo interior, es de suma importancia analizar el efecto del agregado de óxidos de nitrógeno,  $\text{NO}_x$ , a la corriente de alimentación con el fin de analizar su influencia en la actividad de los catalizadores dado que este contaminante está presente en las corrientes de emisión de las fuentes móviles. Cuando la atmósfera oxidante es  $\text{O}_2/\text{NO}/\text{He}$  el propano en ausencia de catalizador se oxida a muy alta temperatura, alcanzando T50 a una temperatura de  $550^\circ\text{C}$ . Cabe recordar que al utilizar la mezcla oxidante  $\text{O}_2/\text{He}$  la T50 hallada fue más alta ( $600^\circ\text{C}$ ), resulta evidente que en fase homogénea se forman moléculas oxonitrogenadas que tienen mayor poder oxidante que el oxígeno. Sin embargo este efecto no se observa

al utilizar el soporte en reacción Figura 4.10. La alúmina calcinada a 600°C presenta baja actividad con una T50 a 500 °C.



**Figura 4.10:** Influencia del agregado de NO en la combustión de propano a CO<sub>2</sub>.

En las Figura 4.11 se muestran los resultados obtenidos en la combustión de propano para los catalizadores cuando a la alimentación se agrega NO. Los valores de T50 y T100 obtenidos para la oxidación de propano en presencia y ausencia de NO<sub>x</sub> están indicados en la Tabla 4.4. Estos resultados se agregan para visualizar con mayor claridad la influencia del agregado de óxidos de nitrógeno en la conversión de propano a CO<sub>2</sub>.



**Figura 4.11:** Catalizadores soportados sobre alúmina. Influencia del agregado de NO en la combustión de propano a CO<sub>2</sub>.

**Tabla 4.4:** Influencia del agregado de óxidos de nitrógeno en la conversión. Valores de T50 y T100 obtenidos para la oxidación de propano.

Catalizador	T50 (°C)		T100 (°C)	
	O <sub>2</sub> /He	NO/O <sub>2</sub> /He	O <sub>2</sub> /He	NO/O <sub>2</sub> /He
Co <sub>1</sub> Al	520	500	570	567
Co <sub>5</sub> Al	440	360	535	507
Co <sub>10</sub> Al	376	324	440	430
Co <sub>15</sub> Al	355	330	450	420

Los catalizadores presentan buena actividad al utilizar una corriente de O<sub>2</sub>/NO/He como agente oxidante. En concordancia con los resultados presentados en el inciso 4.5.1 de esta tesis, los catalizadores que presentan mayor actividad son los catalizadores Co<sub>10</sub>Al y Co<sub>15</sub>Al.

Puede observarse que el agregado de NO a la corriente de alimentación genera un ligero aumento de la combustión del propano. Las T50 y T100 curvas de conversión en presencia de NO/O<sub>2</sub> se encuentran corridas hacia menor temperatura con respecto a las obtenidas utilizando O<sub>2</sub>/He como agente

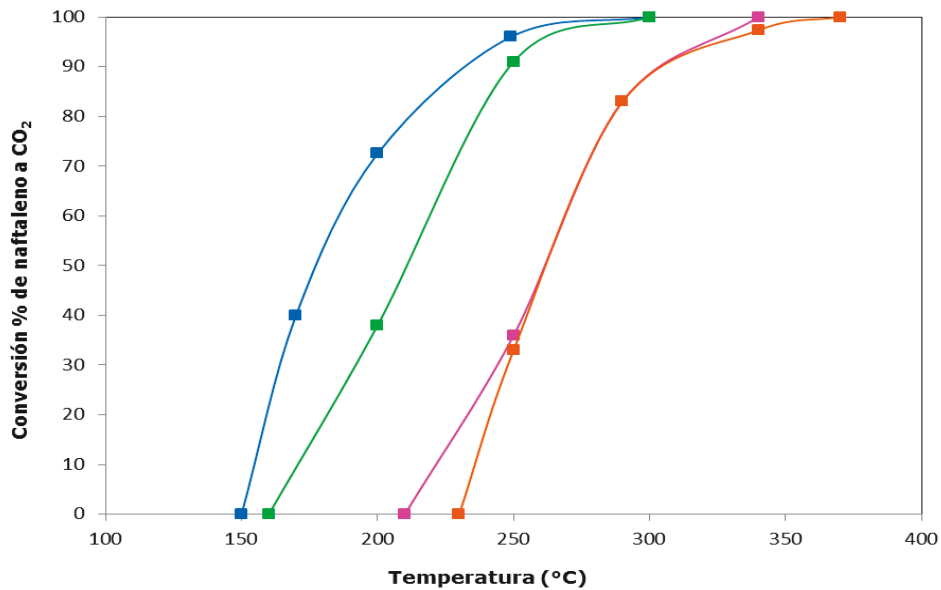
oxidante. Estos resultados podrían atribuirse a la presencia de iones Co(II), las cuales se han podido identificar mediante las técnicas de caracterización. Sobre estas especies pueden adsorberse los óxidos de nitrógeno y dar la especie NO<sub>2</sub> la cual es un oxidante más fuerte que el oxígeno. Cabe recordar que a temperaturas mayores de 350°C la especie mayoritaria del equilibrio NO/NO<sub>2</sub> es el NO, el cual es menos activo, si logramos desplazar el equilibrio hacia la formación de NO<sub>2</sub> se favorece la reacción de combustión.

Si se tiene en cuenta que el caño de escape de un automotor opera entre los 150 y los 450°C en estado estacionario, las conversiones alcanzadas con los catalizadores de mayor carga son adecuadas para lograr una tecnología de control alternativa viable.

#### 4.5.3 Combustión catalítica de naftaleno.

Para la oxidación de naftaleno (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) se utilizó una alimentación con las siguientes concentraciones de reactivos: 150 ppm de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> y 10% de O<sub>2</sub> en atmósfera de helio. El caudal utilizado fue de 30ml.min<sup>-1</sup> y la masa de catalizador utilizada en cada ensayo fue de 100 mg. El rango de temperatura testeado fue de 150 a 500°C.

Los datos experimentales se obtuvieron como en el capítulo 3 apartado 3.5.3. La actividad catalítica se evaluó como la conversión de naftaleno en CO<sub>2</sub> en función de la temperatura. En la Figura 4.12 se muestran las curvas de combustión de naftaleno en función de la temperatura para los catalizadores obtenida con la serie de catalizadores soportados sobre alúmina.



**Figura 4.12:** Curvas de combustión de naftaleno en función de la temperatura para los catalizadores: ■ Co<sub>15</sub>Al, ■ Co<sub>10</sub>Al, ■ Co<sub>5</sub>Al, ■ Co<sub>1</sub>Al.

Sin catalizador, la máxima conversión de naftaleno a CO<sub>2</sub> se alcanza a los 487°C. Al utilizar los catalizadores esta temperatura disminuye considerablemente.

Los catalizadores más activos para la reacción de oxidación total son los que contienen 10-15% de cobalto en su composición y alcanzan el 100% de conversión a los 290-300 °C. El catalizador Co<sub>15</sub>Al es el más activo y presenta altas conversiones (mayores del 70%) a temperaturas menores a los 200°C. Los resultados obtenidos son buenos y comparables con resultados reportados para catalizadores de óxidos másicos [12] y para catalizadores de metales preciosos soportados [13-15].

#### **4.6 Conclusiones.**

Se pueden establecer las siguientes conclusiones a partir de los resultados catalíticos y de las caracterizaciones de los distintos catalizadores:

Los catalizadores presentan actividad para la combustión de moléculas modelos de hidrocarburos alifáticos saturados (propano) y de hidrocarburos poliaromáticos (naftaleno) las cuales pueden encontrarse como gases remanentes en las emisiones gaseosas.

Los catalizadores que presentan mayor actividad son los que contienen mayor carga del metal de transición (10 y 15% de cobalto).

Según los resultados de las técnicas de caracterización se observan que los catalizadores contienen nanopartículas segregadas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de alta reducibilidad, las cuales podrían ser responsables de la actividad.

El agregado de NO a la corriente de alimentación genera un incremento en la actividad de los catalizadores en la reacción de combustión de propano.

Con los catalizadores de alta carga de cobalto soportado se alcanzan buenas conversiones de los hidrocarburos elegidos como moléculas modelo (propano y naftaleno) a bajas temperaturas lo que supone una tecnología de control de emisiones viable, dado que estas temperaturas se encuentran en el rango de temperaturas a la que opera el caño de escape de los automotores (150-400°C).

La ventaja de la utilización de los materiales propuestos se basa en la actividad catalítica y el bajo costo de los reactivos utilizados en su preparación.

---

## **Revisión Bibliográfica**

---

- [1] A. Ishikawa, S. Komai, A. Satsuma, T. Hattori, Y. Murakami /Appl. Catal. A: Gen. 110 (1994) 61.
- [2] Ozawa M., Kimura M. Y Isogai A., Alumina Catalysis supports ed. U.S. Patent. Vol. 4722920.1988: Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenyusho, Japan.3.
- [3] Jongsomjit B., Goodwin Jr J.G., Catal. Today 77 (2002) 191–204.
- [4] Jongsomjit B., Panpranot J., Goodwin Jr. J. G., J. of Catalysis 204 (2001) 98–109.
- [5] Solsona B., Davies T., García T., Vazquez I., Dejoz A., Taylor S., Appl.Catal. B84 (2008)176-184.
- [6] A. Jones, B. Mc Nicol, Temperature programmed reduction for solid material characterization, Marcel Dekker, Inc. N.Y. (1986) 104.
- [7] Arnoldy P., Moulijn J. A., J. Catal. 93 (1985) 38-54.
- [8] Jongsomjit B., J. Catal. 215 (2003) 66–77.
- [9] Lo Jacono M., Cimino A., Schuit G. C.A., Gazz. Chim Ital. 103 (1973) 1281.
- [10] Brik Y., Kacimi M, Ziyad M, Bozon-Verdurazy F., J.of Catal. 202 (2001) 118–128
- [11] Wood D. L., Remeika J. P., The Journal of Chemical Physics 46 (1967) 3595.

[12] García T., Solsona B., Taylor S. H., Appl. Catal. B 66 (2006) 92–99.

[13] Zhang X-W., Shen S-C., Yu L. E., Kawi S., Hidajat K., Simon Ng K.Y. , Appl. Catal. A 250 (2003) 341-352.

[14] Shie J.-L., Appl. Catalysis B 58 (2005) 289–297.

[15] Varela-Gandía F.J., Appl. Catalysis B 129 (2013) 98– 105.



# **CAPITULO 5**

**Catalizadores de cobalto soportado sobre zirconia.**

## **5. Síntesis de los catalizadores de cobalto soportados sobre zirconia.**

### **5.1 Antecedentes generales.**

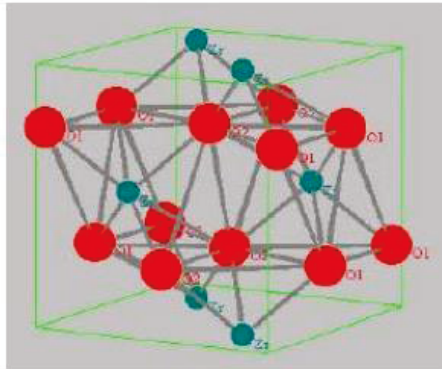
El óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), también conocido como zirconia es un material de gran interés tecnológico e industrial [1-2], presenta características ácido-base de superficie (acidez tipo Brönsted y Lewis), que resultan, en general, importantes, en el campo de la catálisis [3].

El zirconio (Zr) tiende a ligarse con el oxígeno y por ello una de las formas más habituales de encontrarlo en la naturaleza es formando óxido de zirconio. Forma parte de diversos minerales, los más importantes son: Baddeleyita ( $ZrO_2$ ) y Zircón ( $ZrSiO_4$ ), principales fuentes de obtención de la zirconita (conocida también como zirconia cúbica).

El Zircón, aunque necesita un tratamiento de mayor complejidad, es mucho más utilizado como materia prima para obtener zirconita que la Baddeleyita, debido a que el Zircón es uno de los minerales más abundantes en la corteza terrestre (como curiosidad decir que es el mineral más antiguo conocido en la tierra).

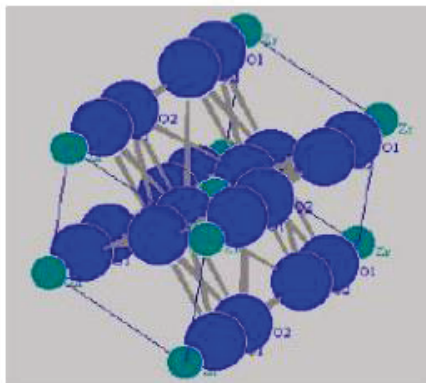
El  $ZrO_2$  se presenta en tres estructuras cristalinas diferentes [4-5]:

**Fase monoclinica (Baddeleyita):** es la fase más común, se da a temperatura ambiente, es estable a temperaturas inferiores a 1170-1200°C. Los cationes ( $Zr^{4+}$ ) están situados en planos paralelos al eje "z" y separados por los planos de aniones ( $O^{2-}$ ). Cada ión  $Zr^{4+}$  está rodeado por siete iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano y tetraédricamente con los iones de oxígeno de otro plano. El espesor de las capas es mayor cuando los iones de Zr están separados por iones del plano al que está coordinado triangularmente que cuando lo están de los iones de oxígeno del plano al que se coordina tetraédricamente.



**Figura 5.1:** Estructura cristalina de la zirconia conocida como "fase monoclinica".

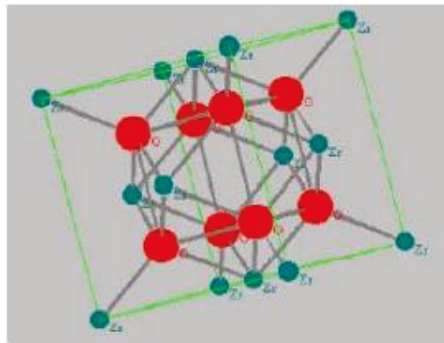
**Fase tetragonal:** es una fase estable a temperaturas que oscilan entre 1170 -1200°C a 2370°C. Posee una estructura donde cada ión  $Zr^{4+}$  está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de 2.455Å y los otros cuatro a una distancia de 2.064Å. Esta estructura es similar a una distorsión de la fluorita.



**Figura 5.2:** Estructura cristalina de la zirconia conocida como "fase tetragonal".

**Fase cúbica:** es una fase estable a una temperatura comprendida entre 2.370°C hasta 2.680°C que es aproximadamente la temperatura de fusión. Tiene una estructura donde cada ión de  $Zr^{4+}$  está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y a su vez, cada ion de oxígeno está coordinado

tetraédricamente con cuatro iones de  $Zr^{4+}$ , similar a una estructura fluorita con los iones de  $Zr^{4+}$  formando una subred cúbica centrada en las caras y los iones de oxígeno formando una subred cúbica simple.



**Figura 5.3:** Estructura cristalina de la zirconia conocida como "fase cúbica".

El paso de la estructura tetragonal a la monoclinica, por enfriamiento, es muy rápido y provoca un incremento del volumen de la red de un 3 a un 5%, lo que provoca graves fracturas en el material. Esto hace que la circonita pura sea inútil para aplicaciones mecánicas o estructurales, sin embargo, dopando el material podemos conseguir que los cambios estructurales al enfriarse se ralenticen o se eliminen por completo, manteniendo la estructura.

Como aditivos se emplean el  $CaO$ ,  $MgO$  y  $Y_2O_3$ , a partir de los cuales se consiguen cerámicas de zirconia con propiedades asombrosas y que hacen de este material un elemento importante en muchas aplicaciones [6].

En el laboratorio, podemos obtener el  $ZrO_2$  por combinación directa de los elementos o por calentamiento del  $ZrCl_4$  con agua seguido de deshidratación.

Como se dijo anteriormente el óxido de zirconio es muy utilizado en catálisis, ha atraído la atención de un gran número de investigadores para su utilización como soporte en sistemas catalíticos heterogéneos [7-11]. La actividad y selectividad del  $ZrO_2$  está fuertemente condicionada por el método de preparación, las temperaturas de tratamiento térmico [12-13] y por la adición de agentes dopantes o modificadores de estructura.

La zirconia ha sido utilizada en trabajos de combustión de hidrocarburos (metano y naftaleno) como medio de soporte y como catalizador entre otros [14-17].

Una de las limitaciones del uso de zirconia como soporte catalítico, es la baja área superficial  $< 50-70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

En este capítulo se muestran catalizadores de óxido de cobalto impregnados en dos óxidos de zirconia de diferente procedencia: óxido de zirconio comercial (Anedra) y óxido de zirconio hidratado preparado en el laboratorio, para estudiar sus propiedades catalíticas en la combustión de propano y naftaleno.

## **5.2 Preparación de los catalizadores.**

### 5.2.1 Método de impregnación tradicional.

La zirconia hidratada,  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , utilizada como soporte, se obtuvo por hidrólisis de oxiclورو de zirconio,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka). A una solución de la sal se le adicionó, bajo agitación continua, amoníaco acuoso hasta alcanzar pH 10. El hidro-gel formado se dejó reposar 1 semana. El precipitado formado se filtró y lavó con agua tridestilada hasta ausencia de iones  $\text{Cl}^-$ , lo cual se verificó con  $\text{AgNO}_3$ . El sólido se secó durante 24.h a  $100^\circ\text{C}$ , el cual luego se trituró en un mortero.

Para la preparación de los precursores que contienen cobalto, se partió de la sal nitrato de cobalto hexahidratado,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (May & Baker). En el caso de utilizar soporte comercial, la impregnación de la sal se lleva a cabo en medio amoniacal completando la preparación con un tratamiento térmico en medio oxidante de aire. La impregnación se realizó a temperatura ambiente con agitación permanente durante 6 hs. El pH de la solución se mantuvo próximo a 10. Seguidamente se filtró y lavó el sólido con agua destilada. El sólido filtrado se secó en estufa durante 2 h a  $100^\circ\text{C}$ .

Cuando el soporte es zirconia hidratada, la impregnación se realizó con la sal de cobalto en medio amoniacal en un equipo rota-vapor, operando a  $100^\circ\text{C}$ ,

velocidad 170 rpm y una presión de vacío de 500 mmHg. El soporte así impregnado se secó en estufa durante 2 h a 100°C.

Los catalizadores con una concentración nominal del 5% en cobalto se obtienen por calcinación de los precursores durante 2h a 600°C.

Con el objetivo de diferenciar los soportes, se utilizara Z para la zirconia comercial y Zt para la zirconia hidratada. Los catalizadores son denominados CoZ, CoZt.

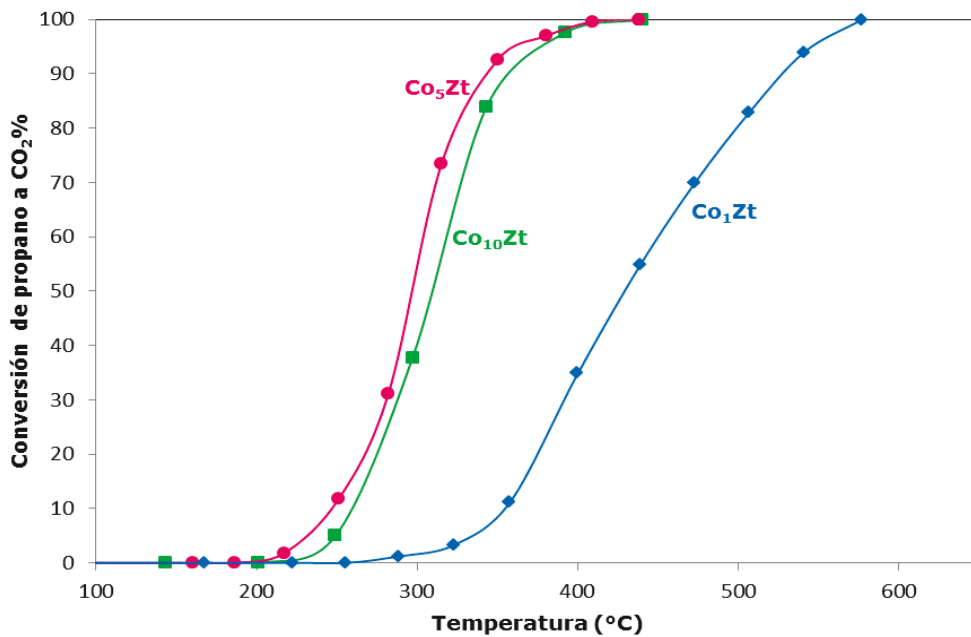
### **5.3 Caracterización Físicoquímica.**

Las caracterizaciones físicoquímicas de los catalizadores se realizaron mediante: análisis texturales (BET), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis químico por sonda de electrones (EDAX), difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (RTP), Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y espectroscopia infrarroja (IR).

### **5.4 Resultados y discusión.**

#### **5.4.1. Medidas preliminares de actividad.**

Tal como se mostró en los capítulos anteriores la actividad de los catalizadores de cobalto soportados depende de la concentración de cobalto. Por otro lado es conocido que la actividad de los materiales catalíticos basados sobre zirconia depende entre otros factores de la estructura del soporte. Para realizar este estudio se eligieron dos politipos cristalinos, el monoclinico y el tetragonal. Para evitar realizar dos series completas de catalizadores con concentración variable de cobalto se realizaron medidas catalíticas preliminares sobre uno de ambos politipos elegidos (el tetragonal) para elegir la concentración de cobalto adecuada, la elección de este politipo se basó en que es un material de mayor área específica. Los resultados obtenidos con catalizadores que contienen 1, 5 y 10% de cobalto se presentan en la Figura 5.4.



**Figura 5.4:** Influencia de la concentración de cobalto en la combustión de propano sobre catalizadores basados en zirconia.

Los resultados obtenidos han mostrado que los catalizadores que contienen un 5% y 10% de cobalto soportado presentan buenas actividades a baja temperatura, presentando el catalizador con un contenido del 5% de cobalto una actividad ligeramente mayor. Por lo tanto el estudio de la influencia de la estructura del soporte tanto en las características fisicoquímicas como en la actividad se estudió sólo con un contenido de cobalto, el 5%p/p.

#### **5.4.2. Caracterización de Catalizadores.**

##### **5.4.2.1 Análisis texturales.**

En la Tabla 5.1 se muestran los resultados de los valores de área obtenidos para los catalizadores con 5% de Co.

**Tabla 5.1.** Valores de área BET

Material	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)
ZrO <sub>2</sub> *	8
ZrO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	340
ZrO <sub>2</sub> **	60
CoZ	8
CoZt	37

\*zirconia comercial, \*\* zirconia preparada a partir del hidrogel ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O calcinado a 600°C.

La zirconia Z es una zirconia comercial con el politipo monoclinico pre-establecido y muy baja área (8 m<sup>2</sup>/g). En cambio, el hidrogel de zirconia preparado en nuestro laboratorio, ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O, es un material de alta área (340 m<sup>2</sup>/g). Si a este óxido hidratado se lo trata térmicamente de la misma manera que son tratados los precursores de los catalizadores, es decir a 600°C durante 2 h, con la pérdida de agua y la cristalización, se pierde área y el material calcinado presenta un área de 60 m<sup>2</sup>/g.

El agregado de cobalto sobre el soporte comercial no genera cambio en el área BET del soporte.

El agregado de cobalto sobre el hidrogel con la posterior calcinación genera una importante pérdida de área, aún mayor a la observada en el soporte sin impregnar. Aun así, el catalizador CoZt preparado a partir del óxido de zirconio hidratado presenta mayor área superficial que el catalizador CoZ.



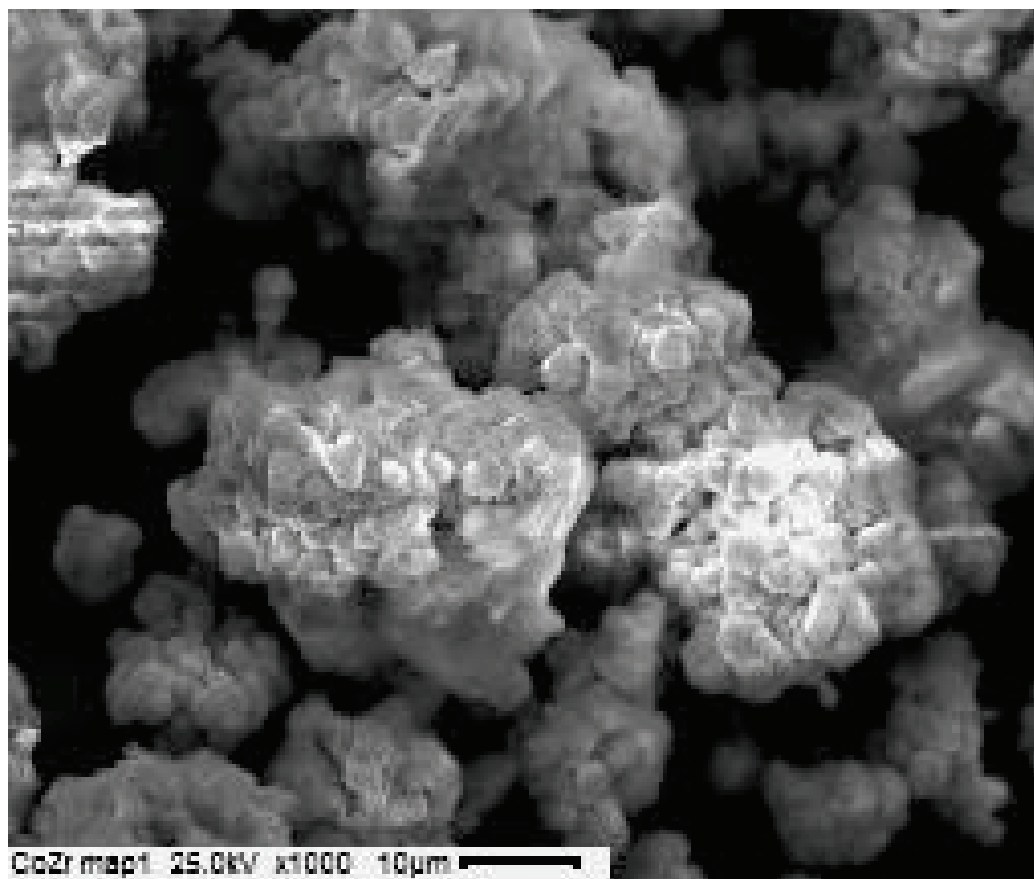
#### 5.4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis Químico por Sonda de Electrones (EDAX).

En las Figuras 5.5 A-B se muestran las micrografías de los catalizadores CoZ y CoZt.

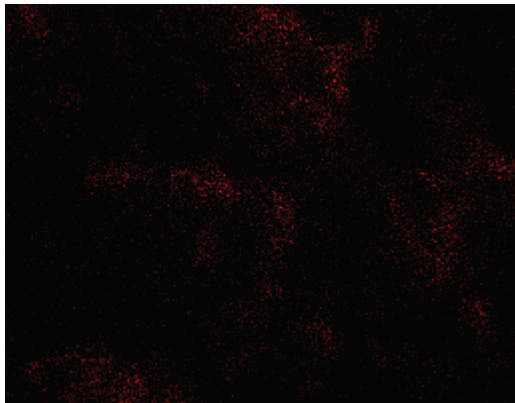
En estas micrografías se puede observar la morfología de los catalizadores así como los mapeos superficiales de cobalto y zirconia.

Los puntos brillantes rojos de los mapeos asociados a la micrografía nos indican las zonas donde están ubicadas las especies cobalto y los puntos brillantes verdes del mapeo nos muestra lo mismo para el zirconio. Se puede observar que la distribución es uniforme.

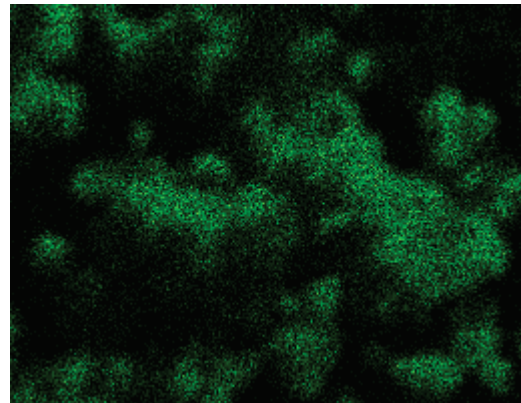
**Figuras 5-5:**



**A)CoZ**



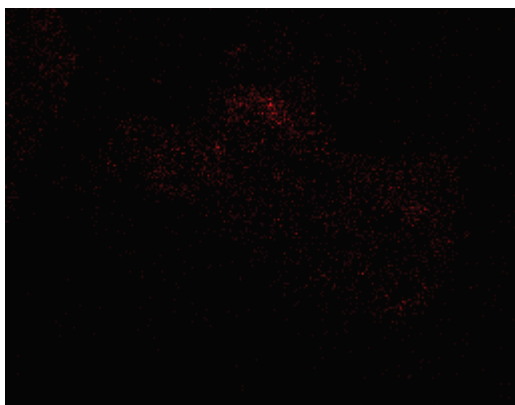
a) Mapeo de cobalto



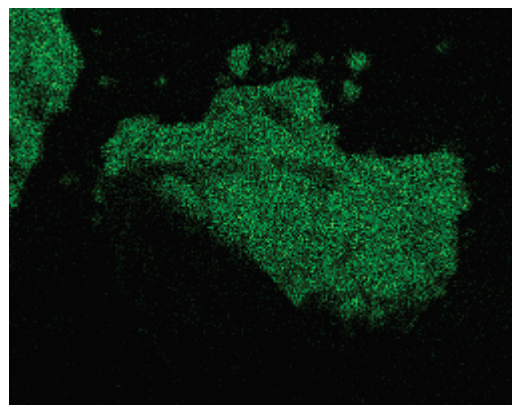
b) Mapeo de zirconio



**B)CoZt**



a) Mapeo de cobalto



b) Mapeo de zirconio

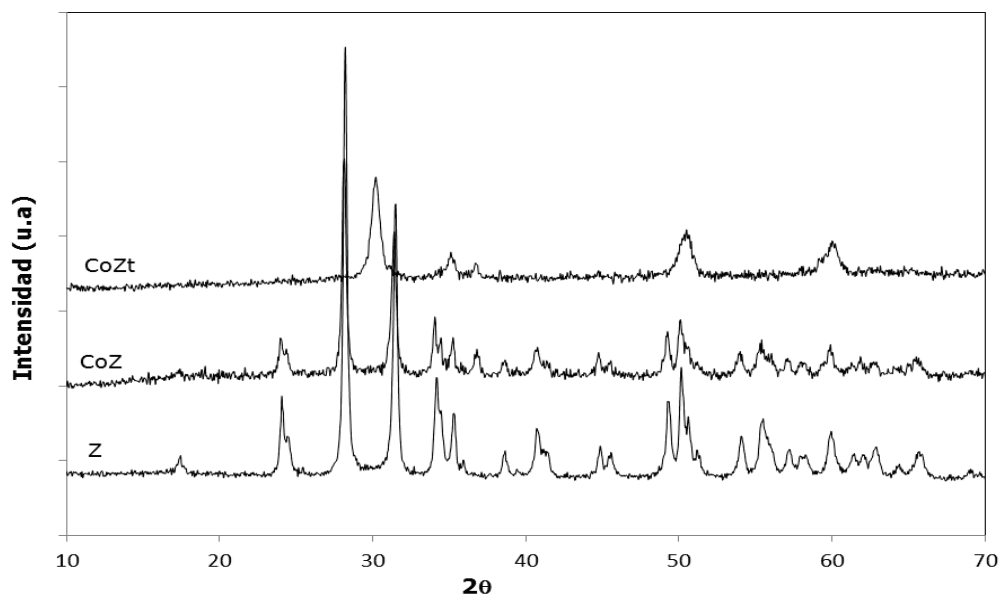
Además se realizaron de las mismas muestras los análisis semicuantitativos de los elementos cobalto y zirconio. La Tabla 5.2 muestra las relaciones Co/Z superficiales obtenidas por EDAX y en la misma tabla se agregan las relaciones nominales que corresponden a la relación atómica Co/Z másica teórica. Dado que la relación obtenida mediante el análisis EDAX es superior a la másica se puede proponer que en ambos catalizadores la concentración de cobalto superficial es mayor que la concentración másica. Las especies cobalto se ubican mayoritariamente en la superficie del soporte independientemente del politipo de zirconia.

**Tabla 5.2:** Relaciones atómicas superficiales y semicuantitativas.

Catalizadores	Nominal Co/Z	EDAX Co/Z	Relación EDAX/Nominal
CoZ	0,10945884	0,252348153	2,3
CoZt	0,10945884	0,240079365	2,2

#### 5.4.2.3 Difracción de Rayos X.

Se realizaron análisis de difracción de rayos X (DRX). En la Figura 5.6 se presentan los difractogramas de los catalizadores CoZ y CoZt. Además se agrega el diagrama de DRX de una zirconia monoclinica preparada en nuestro laboratorio mediante el método sol gel, siendo este mismo hidrogel sin calcinar la zirconia hidratada sobre la que se impregnó el cobalto para obtener el catalizador CoZt. Estos análisis se realizaron con el objetivo de estudiar la estructura cristalina del soporte así como la presencia y tamaño de especies cristalinas soportadas.



**Figura 5.6:** Diagramas DRX de los catalizadores.

El análisis por DRX de las estructuras de la zirconia fue realizado por Su y sus colaboradores los cuales prepararon zirconia por diferentes métodos y encontraron que la fase predominante ya sea monoclinica o tetragonal va a depender de dicho método de preparación [18].

El catalizador preparado con zirconia comercial (CoZ), presentan líneas de difracción ubicadas a  $2\theta = 28,2; 31,5$  y  $34,5^\circ$ , correspondientes a la fase monoclinica (M) de la zirconia [19].

En cambio, en el diagrama de DRX del catalizador CoZt se observan líneas de difracción correspondientes a la fase tetragonal metaestable (T) de la zirconia, las cuales se ubican a  $2\theta = 30.5^\circ$ ;  $35.2^\circ$  y  $50.7^\circ$ .

El hidrogel  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  usado como soporte es amorfo y adopta su estructura cristalina luego de ser impregnado y sometido a un tratamiento térmico a  $600^\circ C$ . Si se calcina el óxido hidratado sin impregnar, o lo que sería lo mismo sin agregados de los que se consideran dopantes, el soporte adopta una estructura monoclinica, tal como el mostrado en la figura 5.6. En el caso del catalizador CoZt, preparado a partir del óxido hidratado, la zirconia ha adoptado la estructura cristalina tetragonal. Durante la calcinación se ha generado una íntima interacción cobalto-zirconia capaz de conducir a un politipo cristalino diferente al monoclinico. Cabe aclarar que para que se forme este politipo tetragonal metaestable se deben generar vacancias de oxígeno y existir una pequeña incorporación del huésped en la estructura tridimensional del óxido de zirconia, en este caso las especies de cobalto utilizadas durante la preparación. Este hecho es muy importante puesto que se espera que con el cambio de estructura cristalina también se modifiquen otro tipo de características fisicoquímicas del material, por ejemplo, propiedades texturales, reducibilidad y propiedades ácido-base.

Con respecto a las fases cristalinas de cobalto soportadas los difractogramas de ambos catalizadores presentan líneas de difracción correspondientes a la especie oxídica de cobalto,  $Co_3O_4$  (estructura cristalina de espinela completa), ubicadas a  $2\theta = 36.8$ ;  $65.35$ ;  $31.2$  y  $59.35^\circ$  [20-21].

Se utilizó la fórmula de Scherrer para calcular el tamaño de los cristales correspondientes a la espinela de cobalto a partir de la línea de difracción ubicada a  $2\theta = 36,8^\circ$ . Los resultados obtenidos se informan en la Tabla 5.3.

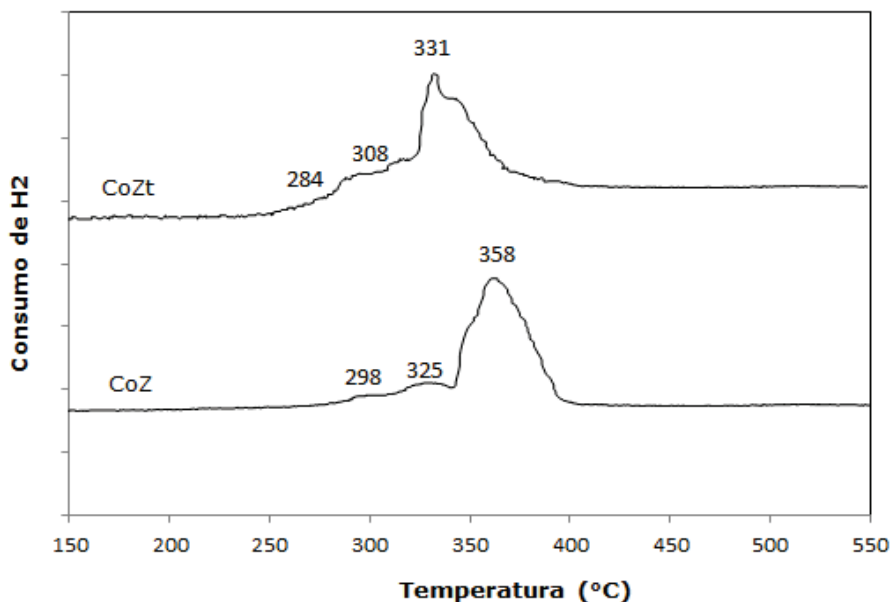
**Tabla 5.3:** Resultados del tamaño

Catalizadores	Tamaño del cristal de $\text{CO}_3\text{O}_4$ (nm)
CoZ	15
CoZt	22

De los resultados se concluye que los catalizadores presentan tamaño de cristales de óxido de cobalto similares, aunque hayan sido preparados a partir de materiales de muy distinta área.

#### 5.4.2.4 Reducción a Temperatura Programada.

La interacción metal soporte, así como la naturaleza de las fases de cobalto fueron analizados mediante la técnica de reducción a temperatura programada. Los diagramas de reducción para los catalizadores CoZ y CoZt se presentan en la Figura 5.7.

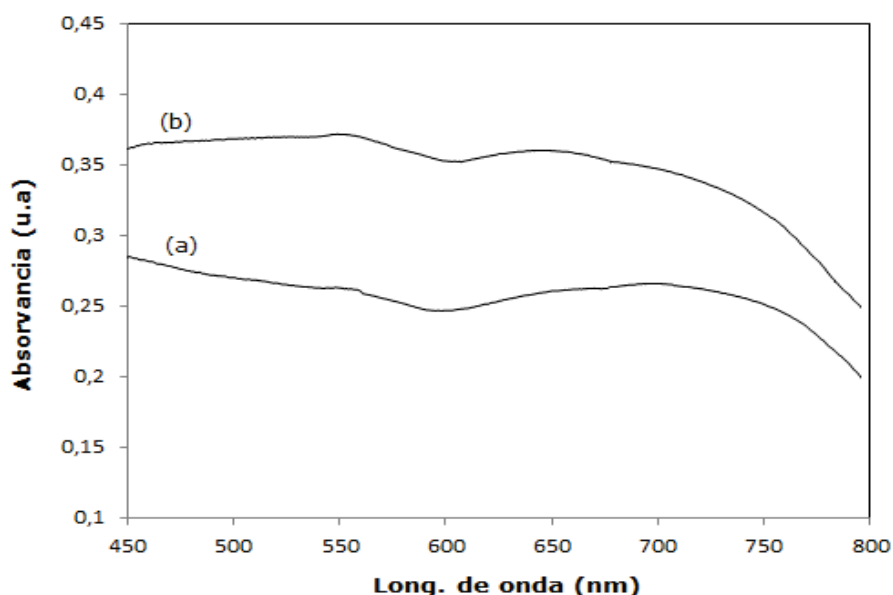


**Figura 5.7:** Diagrama de reducción a temperatura programada.

Los resultados muestran que los catalizadores poseen señales de reducción, la cuales son atribuidas a la reducción de los iones  $\text{Co}^{+3}$  y  $\text{Co}^{+2}$  a  $\text{Co}^0$  [22-23]. El catalizador soportado sobre zirconia tetragonal presenta un corrimiento de los picos comienza a reducirse a menores temperaturas debido a una menor interacción entre el cobalto y el soporte. No se observan señales de reducción de alta temperatura, probablemente este hecho se deba a que la estructura cristalina del soporte es tan compacta que no permite la interacción de los iones  $\text{Zr}^{+4}$  con iones  $\text{Co}$  (II,III) salvo una pequeña porción que permitiría un cambio en los parámetros de red para estabilizar la fase tetragonal de baja temperatura. Este hecho también resulta evidente a partir de los resultados de los análisis SEM EDAX, los cuales dan idea de la composición de la superficie, donde se observa para estos catalizadores una relación atómica  $\text{Co}/\text{Zr}$  alta.

#### 5.4.2.5 Espectroscopia de reflectancia difusa.

También se realizaron los espectros de reflectancia difusa UV-vis para complementar la identificación de las especies de cobalto Figura 5.8.



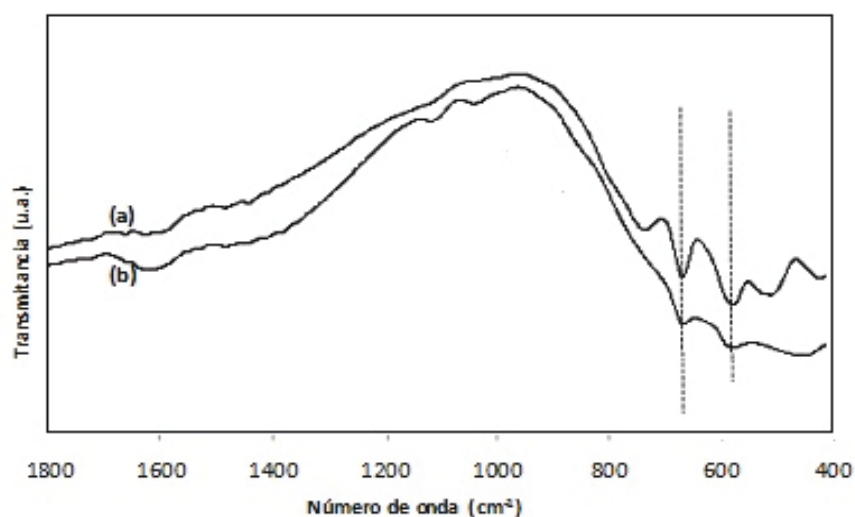
**Figura 5.8:** Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores:(a) CoZ y (b) CoZt.

Los espectros DRS están dominados con bandas de absorción de energía anchas entre 650 y 800 nm, típicas de la espinela de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Una banda pequeña puede observarse entre los 550-600 nm es atribuida a la presencia de Co (II) en posiciones octaédrico debido a la transición electrónica  $4 T_{1g} (F) \rightarrow 4 T_{1g} (P)$ , la cual se observa más claramente en la muestra CoZt.

#### 5.4.2.6 Espectroscopia infrarroja.

La Figura 5.9 muestra los espectros FTIR de los catalizadores estudiados en este capítulo. Los espectros se encuentran dominados por la presencia de bandas de absorción de energía en la zona de baja frecuencia ( $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 5.9.** FTIR de los catalizadores: **(a)** CoZ; **(b)** CoZt

Las bandas de adsorción de energía de la zirconia monoclínica se encuentran ubicadas a:  $740, 580$  (débil),  $510$  y  $425\text{ cm}^{-1}$  [24].

En el espectro del catalizador CoZ se encuentran bandas de absorción de energía ubicadas a  $741, 671, 581, 514$  y  $426\text{ cm}^{-1}$ , donde las bandas ubicadas a  $741, 514$  y  $426\text{ cm}^{-1}$  se asocian a los modos de vibración de la zirconia monoclínica y las bandas ubicadas a  $671$  y  $581\text{ cm}^{-1}$  se asocian a los modos de vibración  $\nu_1$  y  $\nu_2$  del enlace Co-O de la especie  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , con iones  $\text{Co}^{+3}$  y  $\text{Co}^{+2}$  en coordinación octaédrica y tetraédrica respectivamente [25-26].

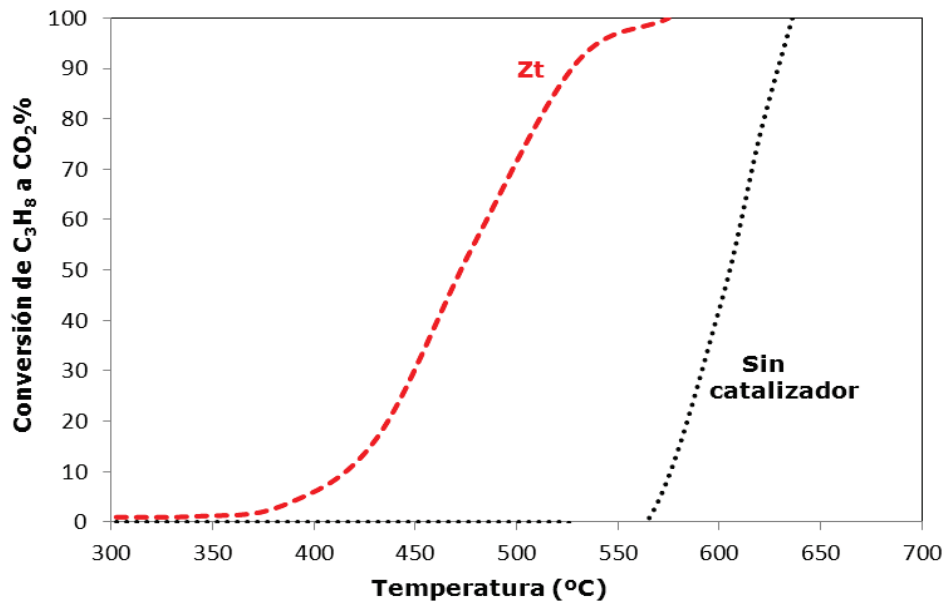


Las bandas de adsorción de energía de la zirconia tetragonal se encuentran ubicadas a: 575, 510, 435 y 365  $\text{cm}^{-1}$  [24]. En el espectro del catalizador CoZt como era de esperar desaparece la banda ubicada a 740  $\text{cm}^{-1}$  la cual se observaba en el espectro del catalizador CoZ y aparece una banda ancha de baja resolución ubicada entre 540 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , centrada a 455  $\text{cm}^{-1}$ , la cual puede englobar los modos de vibración ubicados a 510 y 435  $\text{cm}^{-1}$  de especies de alta cristalinidad. Además se observan dos bandas ubicadas a aproximadamente 667 y 581  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a la presencia de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [25-26].

## **5.5 Medidas de actividad de los catalizadores.**

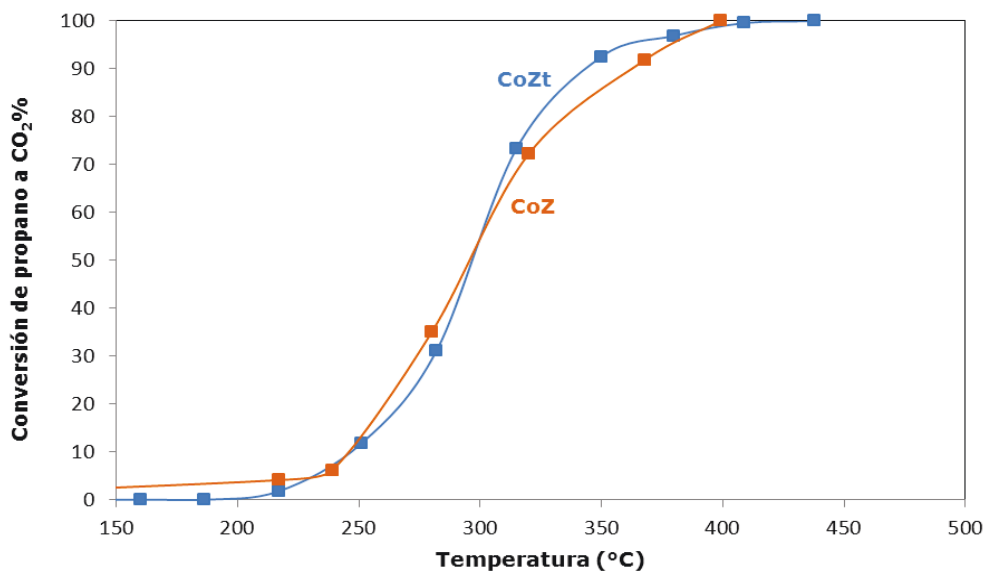
### 5.5.1 Combustión catalítica de propano.

Las medidas de actividad de los catalizadores en la combustión de propano se realizaron con las siguientes concentraciones de reactivos: 1000 ppm de  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 8% de oxígeno e inerte (He) para balance. El caudal total utilizado fue de 50  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y la masa de catalizador utilizada en cada ensayo fue de 100 mg. El rango de temperatura testeado fue de 150°C a 600°C. Tal como se ha explicitado en capítulos previos, en ausencia de catalizador se alcanza una conversión del 50% (T50) a una temperatura de 600 °C. La zirconia Zt, preparada en nuestro laboratorio presenta una leve actividad alcanzando su T50 a los 470 °C Figura 5.10.



**Figura 5.10:** Medidas de actividad en la combustión de propano.

En la Figura 5.11 se muestra la conversión de propano a CO<sub>2</sub> hallada en presencia de los catalizadores de cobalto soportado sobre los dos politipos de zirconia, CoZ y CoZt. Cabe recordar que ambos catalizadores fueron preparados con una concentración nominal de cobalto del 5%.

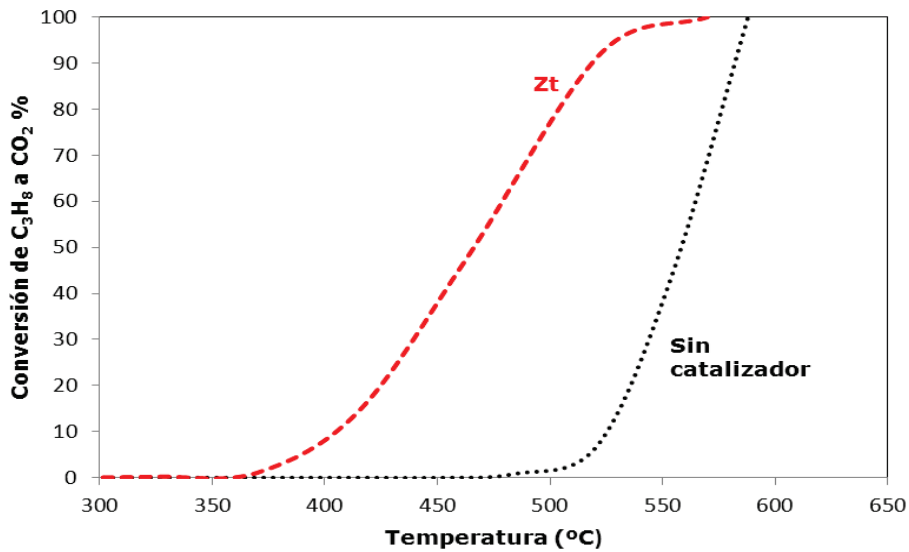


**Figura 5.11:** Catalizadores soportados sobre zirconia comercial y zirconia hidratada.

Ambos catalizadores CoZ y CoZt presentan muy buenas temperaturas de combustión con valores de T50 a 300 y 295°C, disminuyendo sustancialmente el rango de temperaturas de combustión del propano utilizando O<sub>2</sub>/He como agente oxidante. En los experimentos realizados durante esta tesis estos valores de T50 se han alcanzado únicamente con el catalizador Co<sub>5</sub>Si. Si se considera una posible transferencia al sector productivo, los resultados obtenidos sobre zirconia son particularmente buenos debido a su mayor aplicabilidad comparada con la sílice.

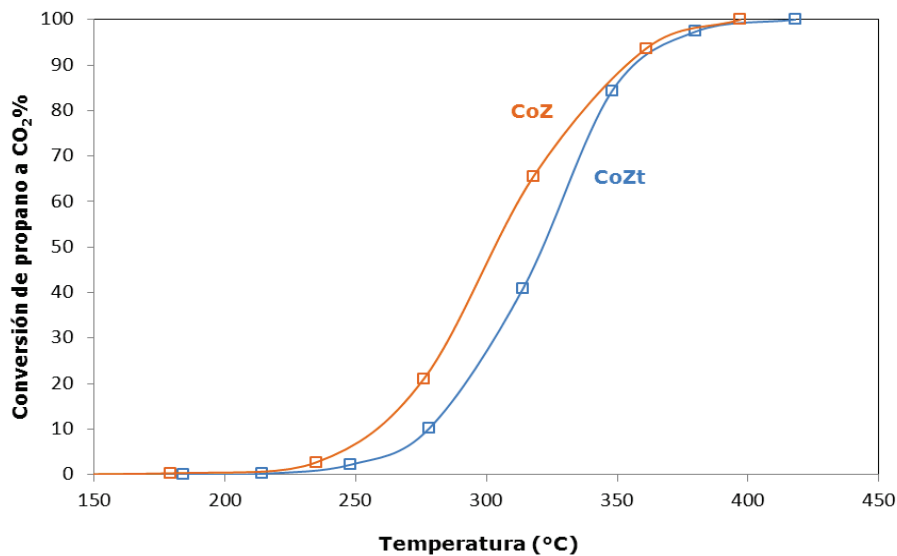
#### 5.5.1 Combustión catalítica de propano. Influencia del agregado de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) a la corriente de alimentación.

Las medidas de actividad de los catalizadores en la combustión de propano en presencia de este contaminante se realizaron con un caudal total utilizado de 50 ml.min<sup>-1</sup> y la masa de catalizador utilizada en cada ensayo fue de 100 mg. Las concentraciones de reactivos utilizados son: 1000 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 1000 ppm de NO, 8% de oxígeno e inerte (He) para balance. El rango de temperatura testeado fue de 150°C a 600°C. Las reacciones que pueden ocurrir son las mismas que se detallaron en los capítulos anteriores. En ausencia de catalizador y en presencia de óxido nítrico (NO) se alcanza una conversión del 50% (T50) a una temperatura de 550 °C. En presencia de NO la zirconia preparada en nuestro laboratorio sin dopar con cobalto también presenta baja actividad catalítica en la combustión de este hidrocarburo Figura 5.12.



**Figura 5.12:** Medidas de actividad del soporte preparado en el laboratorio en la combustión de propano en presencia de O<sub>2</sub>/NO/He.

A continuación se muestra la influencia del agregado de NO a la corriente de alimentación en la actividad de los catalizadores Figura 5.13. Además, en la Tabla 5.4 se resumen los valores de T50 y T100 obtenidos para la oxidación de propano en presencia y ausencia de NO<sub>x</sub>.



**Figura 5.13:** Influencia del agregado de NO en la combustión de propano a CO<sub>2</sub>.

No se observa un cambio sustancial en la actividad del catalizador CoZ con el agregado de NO a la corriente de alimentación. En cambio, el agregado de NO genera una disminución de la actividad del catalizador CoZt, con un corrimiento hacia mayor temperatura de la curva de combustión de aproximadamente 30°C en la T50, valor que igualmente se mantiene en un rango de temperaturas deseado. Por lo tanto, el agregado de NO retarda levemente la combustión de propano cuando se utiliza el catalizador CoZt mientras que no afecta mucho la actividad del catalizador CoZ. Resulta evidente que las propiedades texturales y estructurales del soporte entran a jugar un rol en la actividad.

**Tabla 5.4** Valores de T50 y T100 obtenidos para la oxidación de propano.

Catalizador	T50(°C)		T100(°C)	
	O <sub>2</sub> /He	NO/O <sub>2</sub> /He	O <sub>2</sub> /He	NO/O <sub>2</sub> /He
CoZ	300	305	400	397
CoZt	295	320	410	418

### 5.5.3 Combustión de naftaleno.

Los resultados en los ensayos de actividad referente a la combustión de naftaleno se muestran en la. Tabla 5.5. Para la combustión de este contaminante se utilizaron las siguientes condiciones operacionales:

masa de catalizador= 100 mg; caudal total=30ml/min; [C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>]=150 ppm y [O<sub>2</sub>]= 10%.

Los catalizadores monometálicos estudiados logran disminuir considerablemente la temperatura de combustión respecto a las temperaturas halladas en ausencia de catalizadores.

**Tabla 5.5:** Actividad en la combustión de naftaleno.

Catalizadores	T50 (°C)	T 100 (°C)
Blanco	440	490
CoZ	190	275
CoZt	205	300

El mejor comportamiento catalítico lo presenta el catalizador soportado en zirconia monoclinica CoZ a pesar de presentar muy baja superficie específica. Según García [27] una combinación de alta área superficial con propiedades redox son importantes para la combustión de naftaleno.

Además un enlace débil entre naftaleno y cobalto, permite que el segundo anillo aromático sea realmente oxidado una vez que el primero se haya destruido, lo cual favorece la formación de CO<sub>2</sub>.

Los catalizadores que utilizan como soporte zirconia con estructura monoclinica parecerían tener una mayor dispersión de cobalto y menor tamaño de cristal de la espinela de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (DRX), esta mayor dispersión puede favorecer la conversión de naftaleno a CO<sub>2</sub>.

## **5.6 Conclusiones.**

Los catalizadores CoZ y CoZt presentan actividad para la reacción de combustión de propano.

Cuando se agrega NO a la corriente de alimentación se produce una disminución de la actividad el catalizador CoZt de aproximadamente 30 grados. El agregado de NOx provoca disminución de la actividad debido a que genera adsorciones en las especies oxídicas de cobalto de especies oxo-nitrogenadas. Los sitios catalíticos necesarios para las adsorciones del hidrocarburo o del oxígeno se pueden inhibir con estas adsorciones.

En la conversión de naftaleno a CO<sub>2</sub> ambos catalizadores alcanzan un valor del 50 % de conversión a una muy baja temperatura, siendo el más activo CoZ.

## **Revisión Bibliográfica**

---

[1] Yadav G. D., Nair J. J., Microporous and Mesoporous Materials, 33 (1999) 1-48.

[2] Su C., Li J., He D., Cheng Z., Zhu Q., Applied Catal. A: General, 202 (2000) 81-89.

[3] K. Tanabe, T. Yamaguchi, Catal. Today 20 (1994) 185-197.

[4] Campos. Ceballos D A., Rodríguez. Páez J. E., Dyna n°. 165 vol.78 (2011) 224-233.

[5] Yamaguchi T, Catal. Today 20 (1994) 199-218.

[6]. Mercera P.D.L, Van Ormnen J.G., Doesburg E.B.M., Burggraaf A.J. , Ross J.R.H., Applied Catal.71 (1991) 363-391.

[7] Mercera P.D.L., Van Ommen J.G., Doesburg E.B.M, Burggraaf A.J., Ross J.R.H., Applied Catal.57 (1990) 127-148.

[8] Gómez G. M.A., Vargas W. L., "Desarrollo de un catalizador sólido de carácter ácido: 2. Preparación y caracterización", Revista Colombiana de Química, Vol 27, No 1, 1998.

[9] Ma Y., Sun Q., Wu D., Fan W., Zhang Y., Deng. J., Applied Catalysis A: General 171 (1998) 45-55.

[10] Hegarty M.E.S., O'Connor A.M., Ross J.R.H., Catal. Today 42 (1998) 225-232.



[11]. Vrinat M., Hamon D., Breysse M., Durand B., des Courieres T., Catal. Today 20 (1994) 273-282.

[12]. Quiñones J., Lee Y.Ng, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales Vol. 21, N° 1 (2001) 12-17.

[13] Chuah G.K., Jaenicke S., Applied Catalysis A: General 163 (1997) 261-273.

[14] Narui K., Furuta K., Yataa H., Nishida A., Y. Kohtoku, Matsuzaki T., Catal. Today 45 (1998) 173-178

[15] Milt V.G., Ulla M.A., Lombardo E.A., J. of Catalysis 200 (2001) 241-249.

[16] Milt V.G., Lombardo E.A., Ulla M.A., Appl.Catal.B: Environmental 37 (2002) 63-73.

[17] Bampenrat A., Meeyoo V., Kitiyanan B., Rangsunvigit P., Rirksomboon T., Catal. Communications 9 (2008) 2349-2352.

[18] Su C., Li J., He D., Cheng Z., Zhu C., Appl.Catal.A 202(2000) 81-89

[19]. Lick I.D., Carrascull A., Ponzi M., Ponzi E.N., Botto I.L., Materials Chemistry and Physics 92 (2005) 327-332.

[20] Jongsomjit B., Goodwin Jr J.G. ,Catal. Today 77 (2002) 191-204.

[21] Jongsomjit B., Panpranot J. , Goodwin Jr. J. G., J. of Catalysis 204 (2001) 98-109.

[22] Arnoldy P., Moulijn J. A., J. Catal. 93 (1985) 38-54.

[23] Jones A., Mc Nicol B, "Temperature programmed reduction for solid material characterization", Marcel Dekker, Inc. N.Y. (1986) 104.

[24] Phillippi C.M., Mazdiyasni K.S., J of the american ceramic society, 54 N° 6 (1971) 254.

[25] Tang C.W., Wang C.B., Chien S.H., Thermochem. Acta 473 (2008) 68-73.

[26] Brown D.R., Rhodes C.N., Catal. Lett. 45 (1997) 35-40].

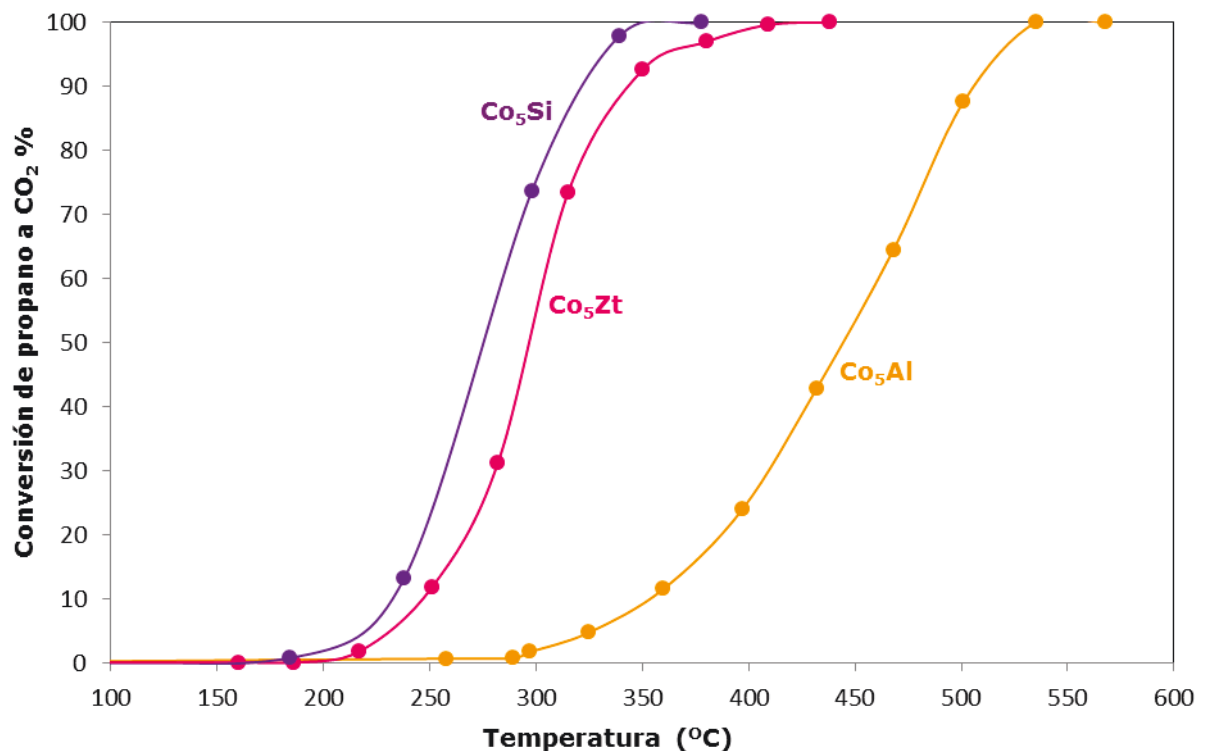
[27] García T., Solsona B., Taylor S., App.Catal. B (2006) 92-99.

# **CAPITULO 6**

**Efecto promotor del agregado de metales  
preciosos.**

**Parte A: Efecto promotor de agregado de oro a catalizadores de CoZ y CoZt.**

Se eligen los catalizadores soportados sobre zirconia para ser promovidos con nanopartículas metálicas ya que presentan una muy buena actividad catalítica y su potencial como soporte es bueno. A continuación se muestra las curvas de combustión de propano para los catalizadores de cobalto al 5% p/p soportado en los diferentes soportes como: gamma alúmina, sílice y zirconia.



**Figura 6:** Conversión de propano a CO<sub>2</sub>.

Si bien el catalizador soportado sobre sílice presenta alta actividad catalítica, este catalizador no fue seleccionado para promover con metales preciosos porque el soporte será luego utilizado en sistemas estructurados y se considera que la zirconia puede ser más apropiada para estos fines. Sin embargo, dado que la sílice es un soporte de gran área y con las adecuadas propiedades ácido-base se ha utilizado con fines académicos dado que ha aportado valiosos resultados para el entendimiento de los sistemas cobalto/soporte.

## **6. Síntesis de catalizadores de oro cobalto y oro soportados sobre zirconia.**

### **6.1 Antecedentes generales.**

Tal como se ha mencionado en capítulos anteriores, se han llevado a cabo numerosas investigaciones para la combustión de hidrocarburos, tanto saturados como poliaromáticos, utilizando catalizadores que contienen metales nobles tales como Pt y Pd [1-9]. Estos estudios han demostrado que estos sistemas son muy activos. Sin embargo, debido a consideraciones económicas, una alternativa es la utilización de materiales oxídicos máxicos ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CeO}_2$ , etc.) y materiales basados en óxidos de metales de transición soportados como catalizadores eficientes para la combustión catalítica debido a su mayor estabilidad térmica, propiedades redox y bajo costo [10-17].

En la parte A de este capítulo se muestran los resultados de promover estos catalizadores oxídicos mediante la incorporación de nanopartículas de oro en baja concentración.

En los sistemas oxídicos promovidos con nanopartículas metálicas se propone un mecanismo redox del tipo Mars-van Krevelen (MVK). Donde el hidrocarburo (HC) se adsorbe sobre el metal noble (MN) activándose, (sin descartar la posible adsorción en sitios ácidos del soporte), el HC activado se combina en la zona de la interface MN-MOx (MOx=sistema oxídico) con oxígeno que se activó en la interface [9].

Sin embargo, la aceptación de este tipo de mecanismo es controvertida y depende del sistema metal-óxido-soporte a considerar. En un trabajo reciente Taylor y col. [18] muestran que la presencia de Pt sobre ceria nano-cristalina conduce a una pérdida de la actividad del  $\text{CeO}_2$  para la combustión de naftaleno y atribuyen este comportamiento a una fuerte interacción Pt-soporte que obstaculiza la facilidad de generar vacancias de oxígeno.

Si bien es conocido que el platino presenta muy buena actividad en reacciones de combustión, el alto precio de este metal precioso ha provocado que las

compañías productoras de materiales catalizadores introdujeran el uso del paladio para sustituir parcialmente el primero, que actualmente triplica aproximadamente el precio de paladio. En los últimos años, compañías pioneras han introducido el oro, sensiblemente más barato que el platino, para reducir aún más el uso éste y el coste de los catalizadores.

Hasta hace unas décadas, el uso de oro en catálisis presentaba resultados que no superaban los alcanzados mediante el empleo de otros metales, motivo por el cual era considerado como un metal "catalíticamente muerto" [19] y despertaba un escaso interés para las aplicaciones comerciales.

Luego aparecieron publicados una serie de estudios que sugerían que la baja actividad catalítica del oro dependía del método de preparación del catalizador y más precisamente de la dispersión y tamaño de la partícula metálica. Autores como Bond y Sermon [20], mostraron que cuando el oro era utilizado para catalizar la hidrogenación de olefinas y alquinos se obtenían buenos resultados cuando el metal era dispersado sobre alúmina o sílice. Este descubrimiento impulsó al empleo de catalizadores de oro en distintos procesos.

El número de aplicaciones de oro soportado ha mostrado tener un papel muy importante en muchas reacciones, como la hidrogenación y oxidación selectiva.

Volpe y sus colaboradores investigaron la reacción de hidrogenación de crotonaldehído con catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> [21-23]. En uno de sus últimos trabajos de hidrogenación en fase líquida de crotonaldehído se prepararon tres catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> con distintas superficies específicas, y fueron ensayados para dicha reacción en fase líquida. Se encontró que el catalizador de alta superficie presenta una selectividad del 29% hacia el alcohol crotilo y en cambio las muestras de media y baja área superficial presentaban escasa selectividad en la hidrogenación debido al bajo efecto promocional del soporte como al tamaño relativamente grande de partículas de oro. Para los tres catalizadores se observó la formación de propanol, lo que disminuye la selectividad de los catalizadores para obtener alcohol crotilico [24].

Haruta y sus colaboradores [25] en 1989, estudiaron el proceso de oxidación selectiva de CO catalizado por este metal, pusieron de manifiesto que nanopartículas de oro soportadas en distintos óxidos eran capaces de catalizar la oxidación selectiva de CO a baja temperatura.

Con este gran hallazgo otros grupos de investigación extendieron sus estudios al empleo de distintos materiales y procedimientos de síntesis de nuevos catalizadores de oro [26-28].

En trabajos de oxidación de aldehídos se observó que los mejores resultados se obtuvieron mediante el empleo de un catalizador constituido por nanopartículas de oro soportadas en ceria. La combinación de pequeñas nanopartículas metálicas (2-5 nm) y ceria nanocristalina (~ 5 nm) permitió además, llevar a cabo la oxidación aeróbica de alcoholes [29-30].

También han sido ampliamente estudiados catalizadores de oro soportados para la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas [31-33].

La gran contribución del oro en catálisis heterogénea está vinculada a la actividad que presentan pequeñas partículas de este metal, de tamaño nanométrico, soportadas en distintos materiales [34-37].

Los primeros trabajos que aparecieron en el tema de combustión catalítica con catalizadores que contienen oro muestran que catalizadores de Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [38-39] son activos para la oxidación de HC (metano). A partir de esos trabajos se han estudiado catalizadores que contienen oro para ser utilizados en la combustión de hidrocarburos lineales saturados [40-46] e insaturados [47-54]. En la actualidad aún existen pocos reportes acerca de la actividad del oro en la combustión de poliaromáticos [55-56]. La actividad del oro depende del método empleado para la preparación de los catalizadores, las partículas pequeñas son las que presentan actividad mientras que las grandes son inertes y el tamaño de estas partículas depende del método de preparación.

Turkevitch en 1971 [57] describió la formación de nanopartículas de oro en disolución acuosa, empleando citrato sódico como agente reductor de la especie HAuCl<sub>4</sub>.



Existen distintos procedimientos en la preparación de nanopartículas de oro soportadas [58]:

- . Impregnación
- . Deposición-precipitación
- . Intercambio iónico
- . Coprecipitación
- . Deposición en fase de vapor
- . Grafting
- . Adsorción de disoluciones coloidales

El método Depósito-precipitación (Dp) consiste en el depositado del precursor de oro en presencia de una suspensión acuosa básica del soporte. El pH de la disolución de ácido tetracloroaúrico se incrementa mediante la adición de NaOH hasta un valor de pH que puede variar entre 6 y 10.

Entonces las especies parcialmente hidrolizadas reaccionan con la superficie del soporte para formar  $\text{Au}(\text{OH})_3$ , que posteriormente será reducido en un tratamiento posterior.

En este capítulo se analizan los resultados de los catalizadores de cobalto soportados sobre zirconia que fueron promovidos con oro. Para realizar este estudio el agregado de oro se realizó mediante dos métodos: una impregnación tradicional y mediante el método de Deposición-precipitación (Dp).

Los materiales son aplicados en las reacciones de interés de esta tesis: Combustión catalítica de propano y naftaleno.

## **6.2 Preparación de los catalizadores que contienen oro.**

### 6.2.1 Método de impregnación tradicional.

Se preparó una solución de oro a partir de ácido cloroaúrico trihidrato  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) de concentración 1% peso en volumen. Para

obtener el precursor que solo contiene oro se añade esta solución al soporte, logrando el volumen necesario para obtener una concentración de oro nominal de 1% peso en peso en el catalizador. Los soportes de Z y Zt se impregnaron sucesivamente con secado intermedio.

Se prepararon los precursores promovidos con oro adicionando oro a los precursores que contienen cobalto (CoZ y CoZt). Cuyos resultados fueron presentados en el capítulo anterior.

Los materiales se preparan con una concentración nominal del 5% p/p en cobalto, y 1% p/p en oro. Es decir se preparan catalizadores que contienen 1g de oro cada 100 g de catalizador.

Con el objetivo de diferenciar los soportes, se utilizará Z y Zt para la zirconia comercial y zirconia hidratada respectivamente. Los precursores se calcinaron durante 2h a 600°C obteniéndose así los siguientes catalizadores: AuZ, AuZt, AuCoZ, AuCoZt.

#### 6.2.2 Método de Depósito-precipitación.

Se partió de una solución acuosa de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich). Para obtener el precursor que solo contiene oro se suspende el soporte en una solución acuosa alcalina (NaOH) con agitación a 80°C y  $\text{pH} = 8$ , se agrega la solución de oro, se envejece 2 h y luego se procede a filtrar y lavar hasta ausencia de iones  $\text{Cl}^-$ . Los precursores promovidos con oro se prepararon adicionando oro a los precursores que contienen cobalto (CoZ y CoZt).

La nomenclatura AuDp indica que el depósito de oro fue realizado por la técnica de Depósito-precipitación. Los catalizadores se obtienen por calcinación de los precursores durante 2h a 600°C y son denominados: AuDpZ, AuDpZt, AuDpCoZ, AuDpCoZt.

La concentración nominal en los catalizadores es del 5% en cobalto, y 1% en oro.

### **6.3 Caracterización Físicoquímica.**

Los catalizadores fueron caracterizados mediante: análisis texturales (BET), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis químico por sonda de electrones (EDAX), difracción de rayos X (DRX), microscopía de transmisión electrónica (TEM), reflectancia difusa UV-vis (DRS) y reducción a temperatura programada (RTP).

### **6.4 Resultados y discusión.**

#### 6.4.1 Análisis texturales.

Con el fin de mostrar el efecto promotor que produce el agregado de oro los resultados del área BET se presentan en la Tabla 6.1 para los catalizadores que contienen oro en su composición.

**Tabla 6.1.** Resultados de área BET.

	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)
ZrO <sub>2</sub> *	8
ZrO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	340
ZrO <sub>2</sub> **	60
AuZ	8
AuZt	58
AuDpZ	8
AuDpZt	60
CoZ	8
CoZt	37

AuCoZ	7
AuDpCoZ	8
AuCoZt	35
AuDpCoZt	34

\* Zirconia Z comercial

\*\* Zirconia preparada en el laboratorio calcinada a 600°C

Si bien los resultados de las áreas de los soportes se presentaron en el capítulo anterior en este capítulo se vuelven a mostrar para ayudar a la comprensión del texto. Los resultados obtenidos indican que el agregado de oro mediante las dos técnicas propuestas en esta tesis conduce a materiales con la misma área superficial que en ausencia de oro.

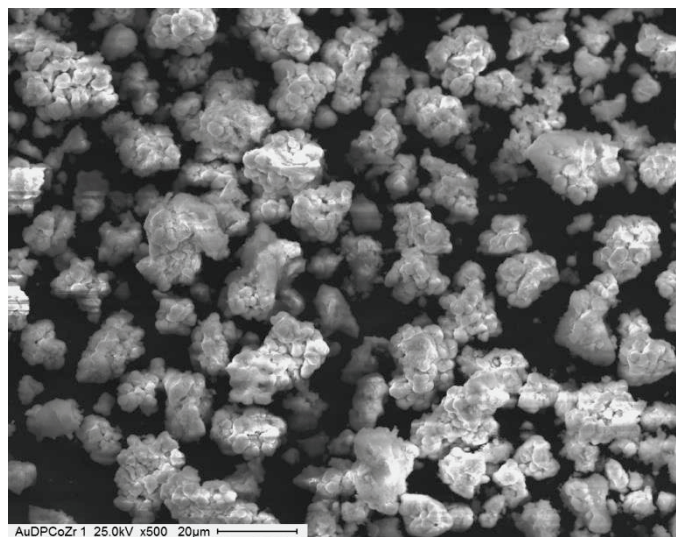
En la tabla también se muestran resultados de la superficie específica de los catalizadores que contienen cobalto y oro en su composición. Con fines comparativos se agregaron los resultados de las superficies específicas de los catalizadores de cobalto soportado sobre zirconia. Los catalizadores que contienen oro y cobalto presentan superficies específicas similares a las observadas en los catalizadores de cobalto soportado.

Resulta evidente que el agregado de oro no ha modificado las propiedades texturales de los catalizadores.

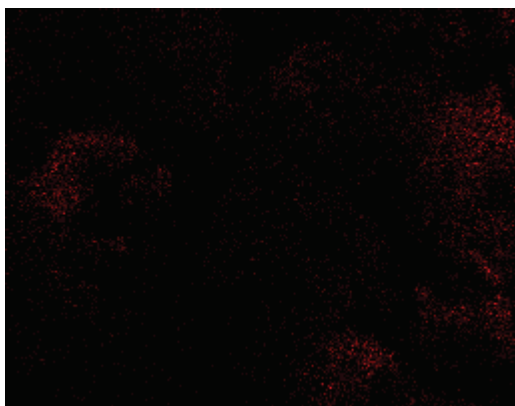
#### 6.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis Químico por Sonda de Electrones (EDAX).

A continuación en la Figura 6.1 A-C se muestran las micrografías de los catalizadores promovidos con oro por la técnica Depósito-precipitación, se incluye con fines comparativos la figura 6.1.C del catalizador CoZt.

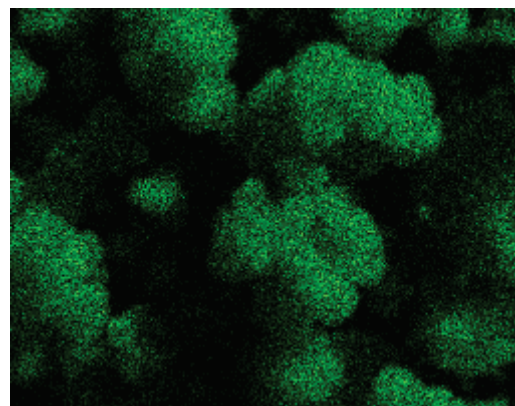
#### **Figura 6.1:**



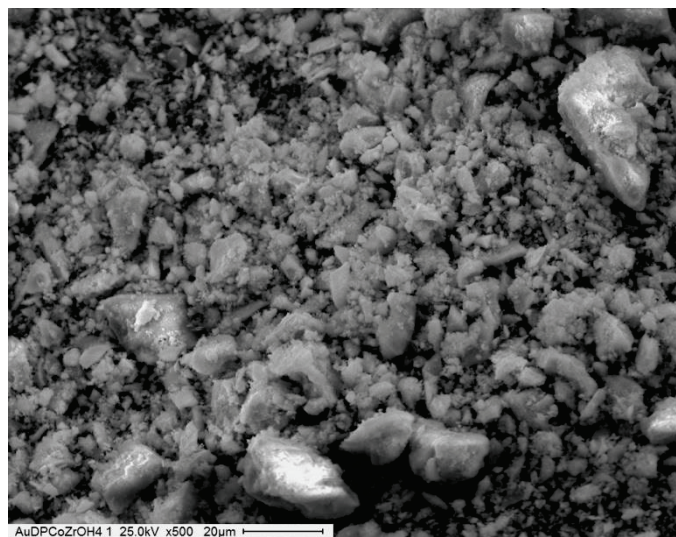
**A) AuDpCoZ**



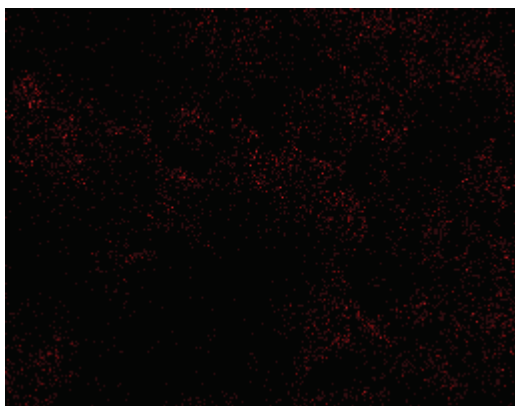
a) Mapeo de cobalto



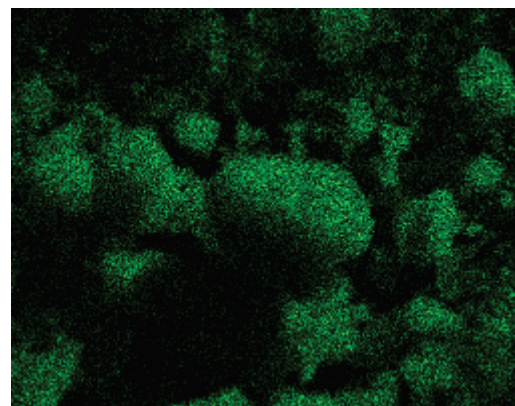
b) Mapeo de zirconio



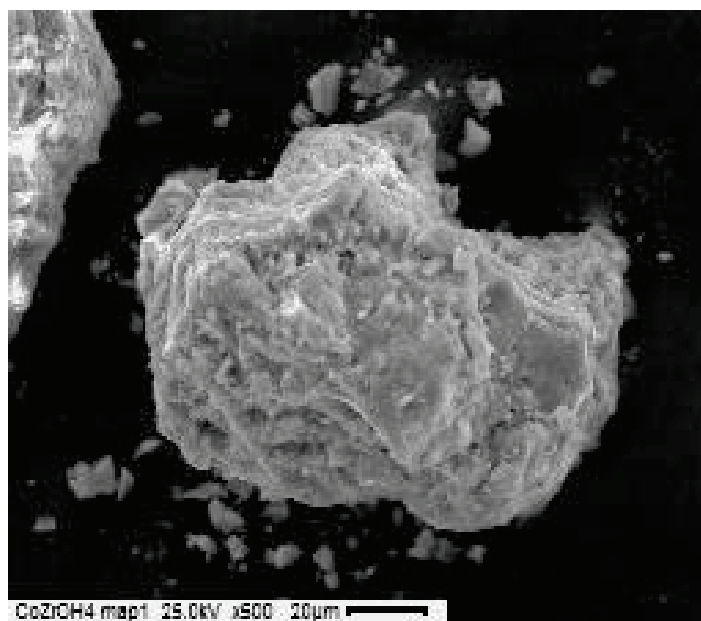
**B) AuDpCoZt**



a) Mapeo de cobalto



b) Mapeo de zirconio



**C) CoZt**

Las micrografías muestran que los catalizadores preparados AuDpCoZ y AuDPCoZt presentan partículas de menor tamaño que las correspondientes a las de los materiales sin promover. Sin embargo el cambio es sólo morfológico debido a que las propiedades texturales prácticamente se mantienen.

La Tabla 6.2 muestra las relaciones superficiales obtenidas, con fines comparativos se agregan las relaciones superficiales halladas para los sistemas CoZ y CoZt.

**Tabla 6.2:** Relaciones superficiales de cobalto y zirconia.

Catalizadores	Nominal Co/Z	EDAX Co/Z	Relación EDAX/Nominal
AuDpCoZt	0,109	0,103	0,9
CoZt	0,109	0,240	2,2
AuDpCoZ	0,109	0,067	0,6
CoZ	0,109	0,252	2,3

No se ha podido evaluar al elemento oro dado que se superponen las líneas con las del elemento zirconio.

Los resultados obtenidos indican que el agregado de oro ha originado una disminución en la concentración superficial de cobalto en los dos catalizadores promovidos con oro y preparados con la técnica Depósito-precipitación. La cantidad de cobalto superficial es 3,78 veces más grande en el catalizador CoZ que en el catalizador AuDpCoZ. Estos resultados podrían indicar que las especies de oro se han depositado sobre las especies oxídicas de cobalto.

#### 6.4.3 Difracción de Rayos X.

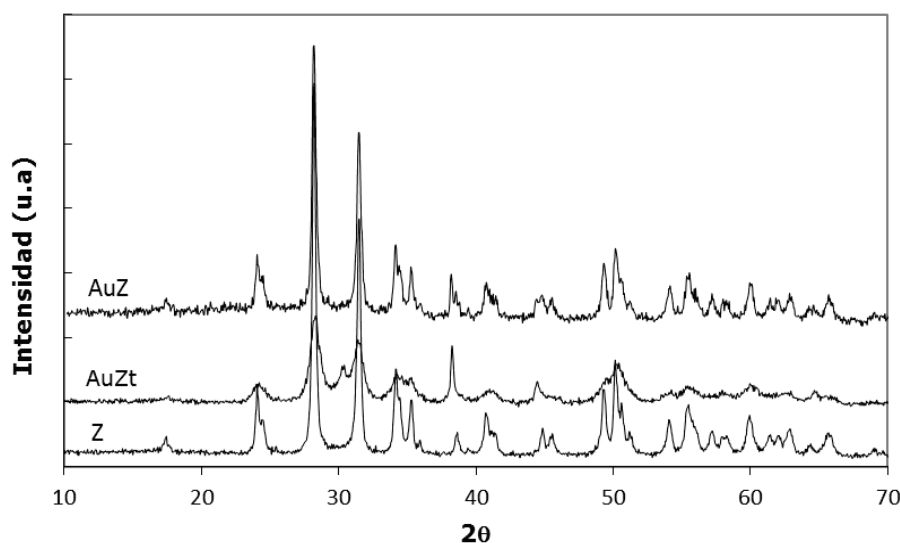
En la Figura 6.2 se presentan los resultados de los ensayos de difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores de oro soportados sobre zirconia, los materiales denominados AuZ y AuZt, preparados según el método de impregnación tradicional.

Además se agrega el diagrama de DRX de una zirconia monoclinica preparada en nuestro laboratorio mediante el método sol gel con el objetivo de observar si el agregado de oro conduce a la formación de la fase tetragonal metaestable, tal como se observó en el capítulo anterior frente al agregado de cobalto.

En el diagrama de DRX del catalizador AuZt es posible detectar líneas de difracción típicas de la zirconia en dos politipos cristalinos: monoclinica ( $2\theta=28,2^\circ$ ;  $31,5^\circ$  y  $34,5^\circ$ ) y tetragonal ( $2\theta=30,5^\circ$ ;  $35,2^\circ$  y  $50,7^\circ$ ) donde las líneas de difracción del politipo monoclinico son más intensas. Evidentemente existe alguna interacción entre el oro y la zirconia, capaz de generar, durante el proceso de calcinación, una pequeña proporción de la fase tetragonal metaestable [59-60]. Además se observan claramente las típicas líneas de difracción del oro metálico cuyas líneas más importantes en orden de intensidad se ubican a  $2\theta = 38,2^\circ$ ;  $44,5^\circ$  y  $64,58^\circ$  que se corresponden con las reflexiones (111), (200) y (220) del oro en una red cúbica centrada en las caras.

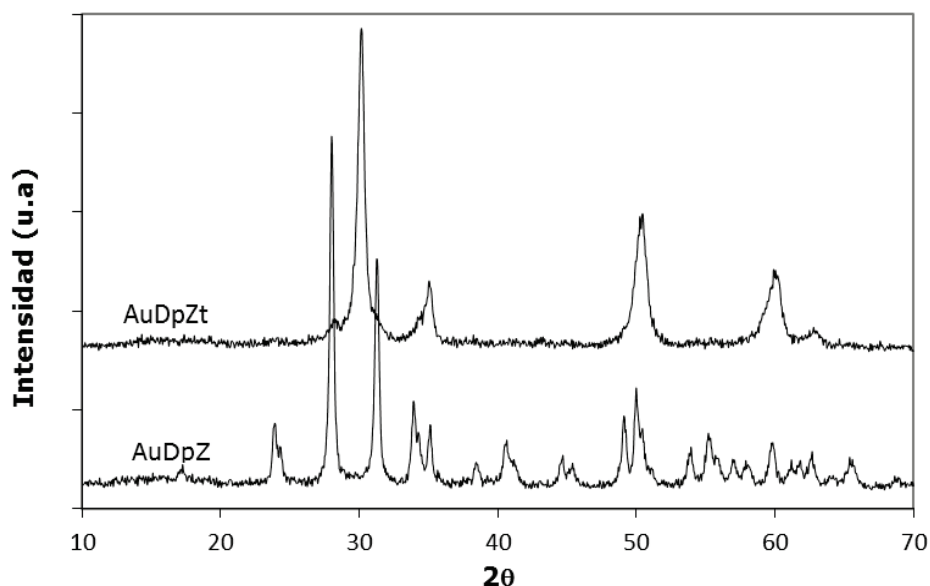


El catalizador AuZ también presenta las líneas de difracción de la zirconia monoclinica, lo que es de esperar dado que fue preparado sobre un óxido con estructura cristalina ya definida. También se observan las líneas de difracción del oro metálico, sin embargo en esta muestra la intensidad relativa de la señal de oro con respecto a la señal del soporte es menor que la observada en el catalizador AuZt.



**Figura 6.2:** Diagramas de DRX de catalizadores monometálicos de oro preparados mediante el método impregnación tradicional.

En la Figura 6.3 se pueden observar los diagramas de DRX de los dos catalizadores de oro, AuDpZ y AuDpZt, preparados por el método de Depósito-precipitación.



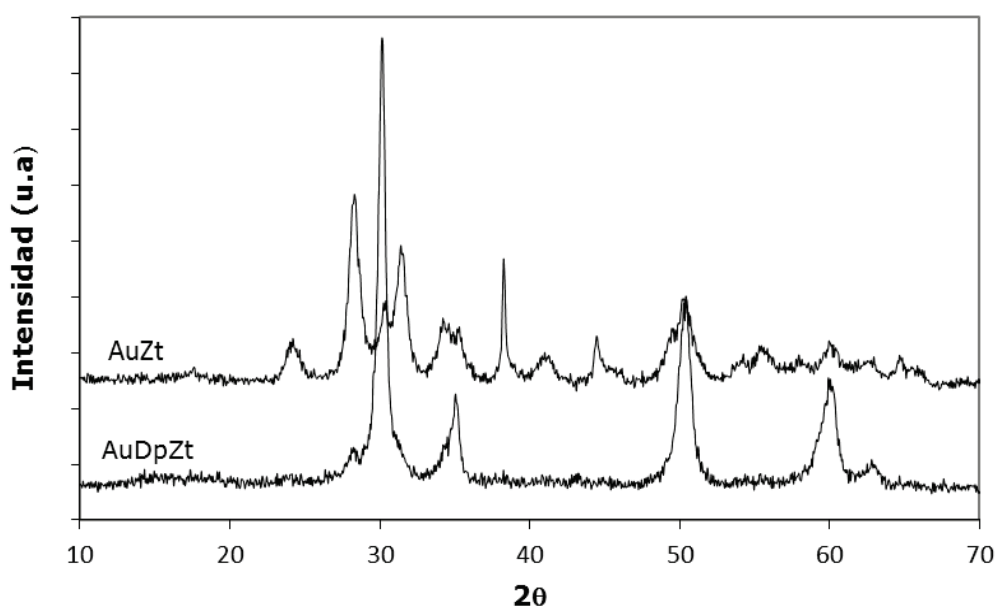
**Figura 6.3:** Diagramas de DRX de catalizadores monometálicos de oro preparados mediante el método Depósito-precipitación.

El diagrama del catalizador AuDpZ está dominado por las líneas de difracción de la zirconia monoclinica mientras que el diagrama del catalizador AuDpZt está dominado por las líneas de difracción de la zirconia tetragonal metaestable. Tal como se ha mencionado previamente, al someter a un tratamiento térmico al óxido hidratado sin impregnar el soporte adopta una estructura monoclinica (figura 6.2). Como el catalizador AuDpZt presenta la estructura tetragonal metaestable se puede sugerir una fuerte interacción oro-soporte generada en la etapa de calcinación-cristalización. En estos difractogramas no es posible observar la presencia de líneas de difracción de la especie de oro metálico, probablemente el tamaño de estas partículas sea menor al necesario para poder ser observado mediante DRX.

Resulta evidente que el cambio de método de impregnación de oro ha conducido a un cambio en las características cristalinas de los catalizadores y sus especies soportadas. Para observar con claridad estas modificaciones se incluye la Figura 6.4 donde se muestran los DRX de los catalizadores AuDpZt y AuZt. Mientras que el catalizador AuZt presenta estructura cristalina preferencialmente monoclinica y las líneas del oro, la estructura cristalina del

catalizador AuDpZt adopta preferencialmente la estructura tetragonal metaestable, también denominada de “baja temperatura”. En este último se ha generado una interacción diferente oro-zirconia durante la calcinación capaz de conducir a un politipo cristalino diferente. Tal como se ha mencionado en el capítulo 5 para que se forme este politipo tetragonal metaestable se deben generar vacancias de oxígeno y existir una pequeña incorporación del huésped, en este caso el oro, en la estructura tridimensional del óxido de zirconia.

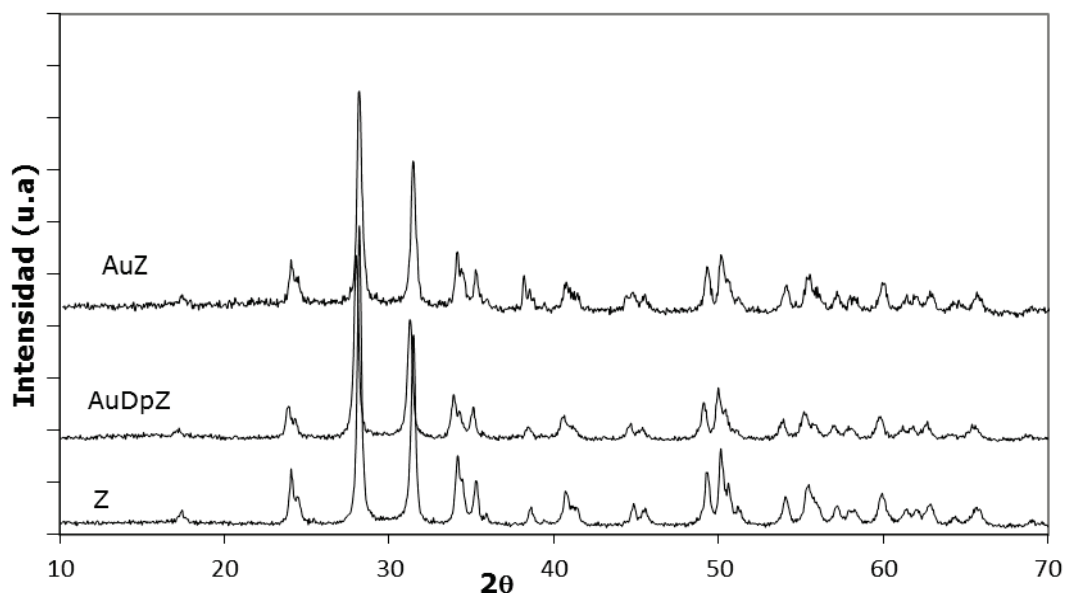
Y por otro lado, es muy clara la evidencia que el cambio de método de impregnación ha conducido a la obtención de partículas de oro de menor tamaño, dado que las líneas de DRX asociadas a la presencia del oro metálico no se observan en el diagrama del catalizador AuDpZt.



**Figura 6.4:** Influencia del método de preparación en las características estructurales de los catalizadores monometálicos de oro preparados a partir de zirconia hidratada.

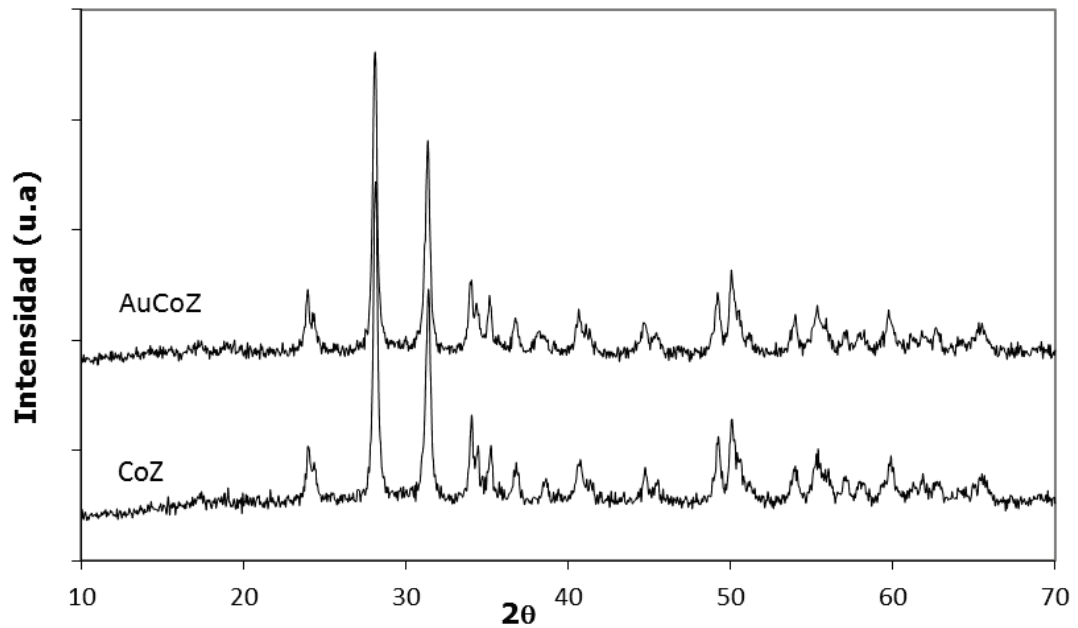
Sólo con el fin de mostrar con mayor detalle el efecto del método de preparación en la cristalinidad de las partículas de oro soportadas se incluye la

Figura 6.5, donde se observa claramente la ausencia de las líneas del oro metálico en el DRX de la muestra AuDpZ.



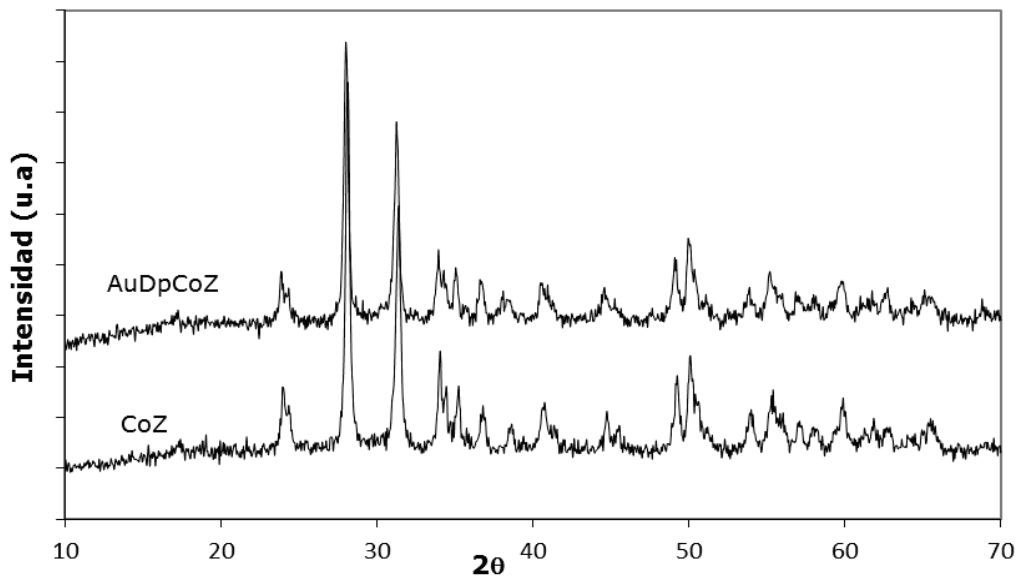
**Figura 6.5:** Influencia del método de preparación en las características estructurales de los catalizadores monometálicos de oro soportados en zirconia monoclinica.

En la Figura 6.6 se muestran los diagramas de DRX de los catalizadores CoZ y AuCoZ. Tal como se mostró en el capítulo anterior, la estructura cristalina de la zirconia en el catalizador CoZ es la estructura de la fase monoclinica y como es de esperar esta estructura se mantiene en el diagrama del catalizador modificado con oro: AuCoZ. Ambos difractogramas son muy similares, y muestran las líneas de difracción características de la espinela de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) ubicadas a  $2\theta = 36.8; 65.35; 31.2$  y  $59.35^\circ$ . En diagrama del catalizador AuCoZ la línea de difracción del oro no puede ser observada con claridad.



**Figura 6.6:** Influencia del agregado de oro mediante el método tradicional en la estructura cristalina del catalizador CoZ.

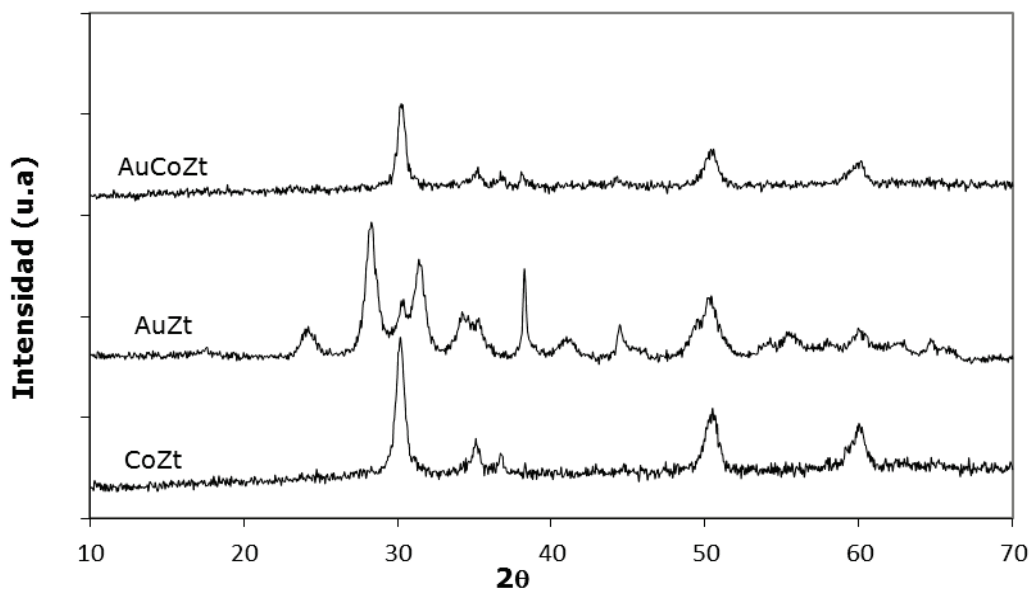
En la Figura 6.7 se incluye el diagrama de DRX de la muestra AuDpCoZ y con fines comparativos se incluye el diagrama del catalizador CoZ.



**Figura 6.7:** Influencia del agregado de oro mediante el método Depósito-precipitación en la estructura cristalina del catalizador CoZ.

Existe una pequeña diferencia entre los dos diagramas de las muestras, el diagrama del catalizador AuDpCoZ presenta una señal de muy poca intensidad en la posición de la principal línea del oro metálico.

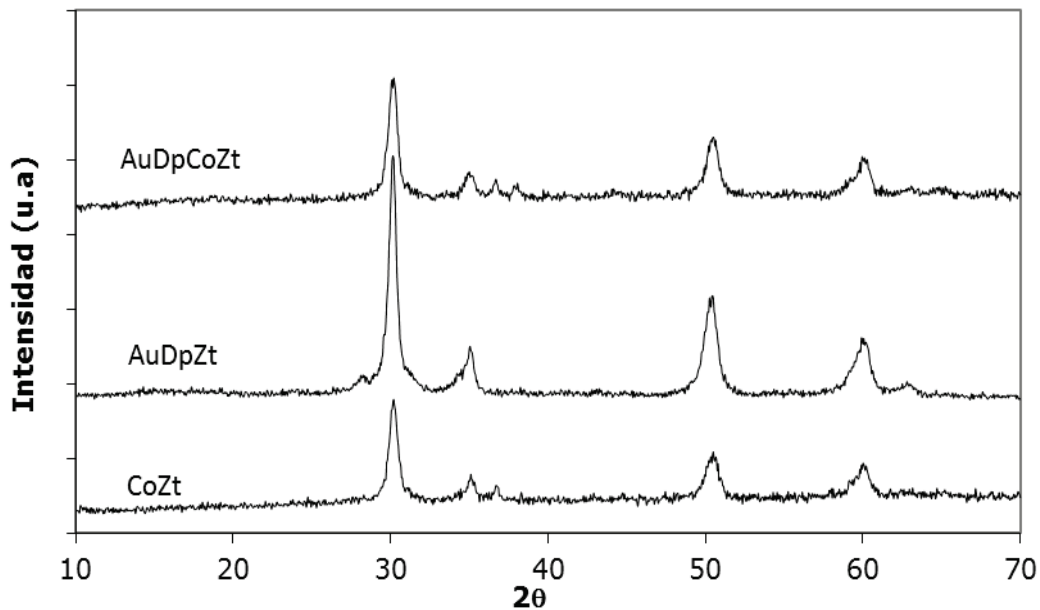
La Figura 6.8 muestra los diagramas de los catalizadores mono y bimetalicos preparados a partir del óxido de zirconia hidratado. En el caso de los catalizadores CoZt y, AuCoZt la zirconia se presenta en su politipo cristalino tetragonal metaestable con sus líneas de difracción ubicadas a  $2\theta = 30.5^\circ$ ,  $35.2^\circ$  and  $50.7^\circ$ . En el mismo gráfico se agrega el diagrama del catalizador AuZt, donde se observa que la fase predominante es la monoclinica. El agregado cobalto ha estabilizado a la fase tetragonal de la zirconia y también modifica la dispersión del oro, dado que en el diagrama de la muestra bimetalica no se observa con claridad la línea del oro metálico.



**Figura 6.8:** Influencia del agregado de oro mediante el método tradicional en la estructura cristalina del catalizador CoZt.

En la Figura 6.9 se incluye el diagrama de DRX de la muestra AuDpCoZt y con fines comparativos se incluyen los diagramas de los catalizadores CoZt y AuDpZt. Todas estas muestras presentan la zirconia es su fase tetragonal

metaestable. Y la única diferencia entre los diagramas es una pequeña señal ubicada en 38,2 en el catalizador AuDpCoZt, zona donde aparece la señal más intensa del oro metálico.



**Figura 6.9:** Influencia del agregado de oro mediante el método Depósito precipitación en la estructura cristalina del catalizador CoZt.

Con el fin de observar si el agregado de oro modifica las características de los cristales de la espinela de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se analizó el tamaño de los mismos con la fórmula de Scherrer a partir de la línea de difracción ubicada a  $2\theta=36,8^\circ$ . Los resultados obtenidos se informan en la Tabla 6.2.

**Tabla 6.2:** Tamaños de los cristales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

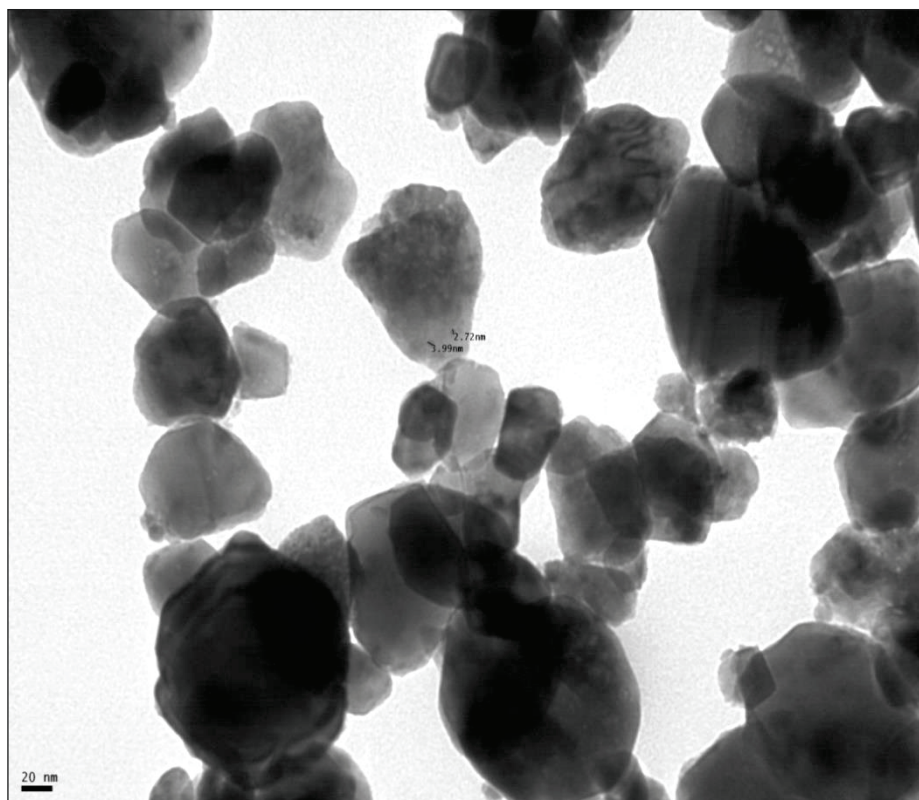
	Tamaño del cristal de $\text{CO}_3\text{O}_4$ (nm)
CoZ	15
AuCoZ	18
AuDpCoZ	18
CoZt	22
AuCoZt	19
AuDpCoZt	17

Todos los catalizadores presentan tamaño de cristal de óxido de cobalto similar. El agregado de oro no ha generado un cambio significativo en el tamaño de cristal de la espinela del óxido de cobalto.

#### 6.4.4 Microscopía de transmisión electrónica.

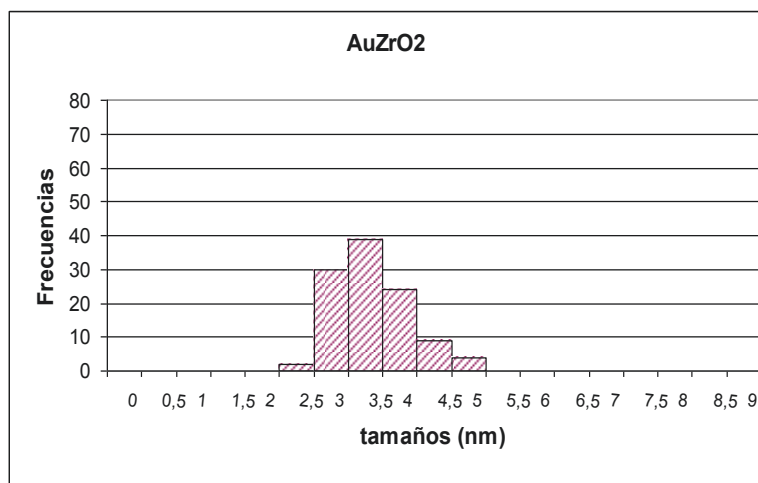
Con el fin de obtener información del tamaño de las partículas de oro se realizaron análisis mediante TEM. Las imágenes representativas de cada catalizador y la distribución de tamaño de partículas de oro se presentan a continuación.

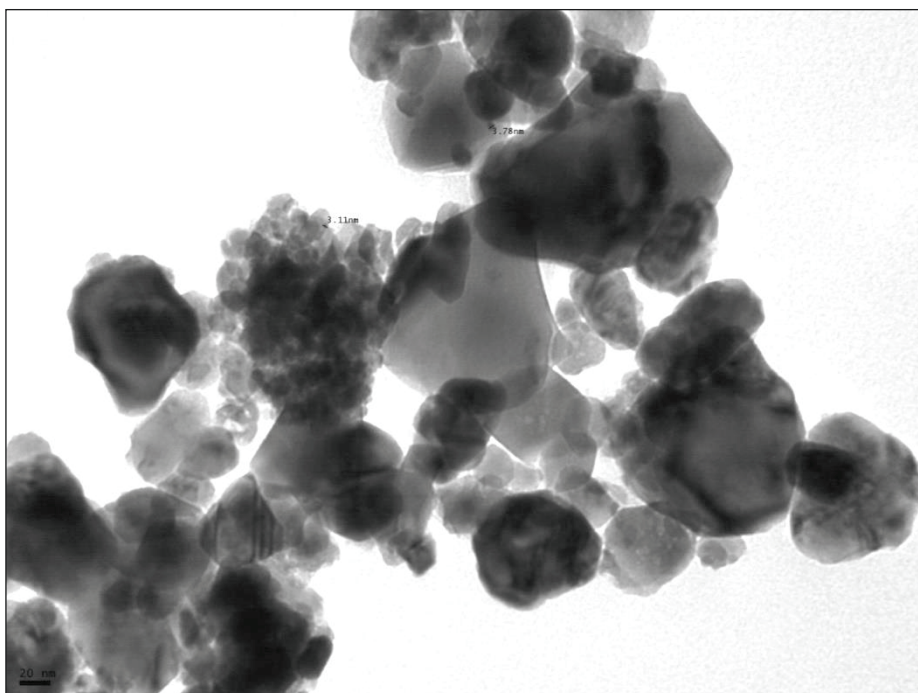




**Imagen 6.1:** Catalizador AuZ

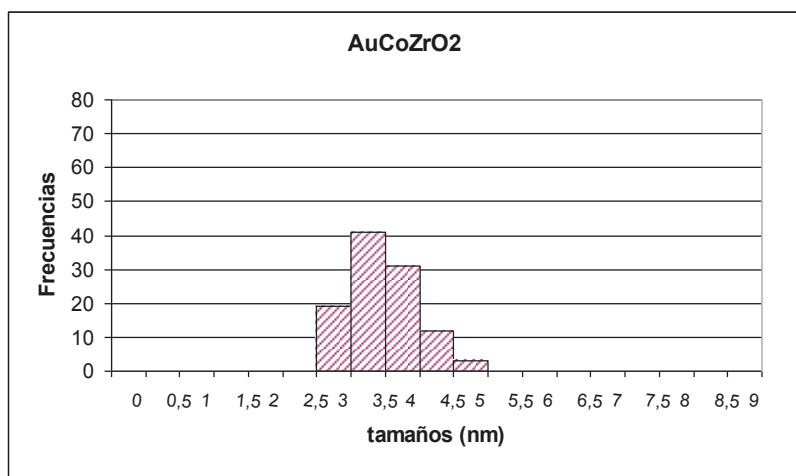
Clases	Frecuencias
0	0
0,5	0
1	0
1,5	0
2	0
2,5	2
3	30
3,5	39
4	24
4,5	9
5	4
5,5	0
6	0
6,5	0
7	0
7,5	0
8	0
8,5	0
9	0

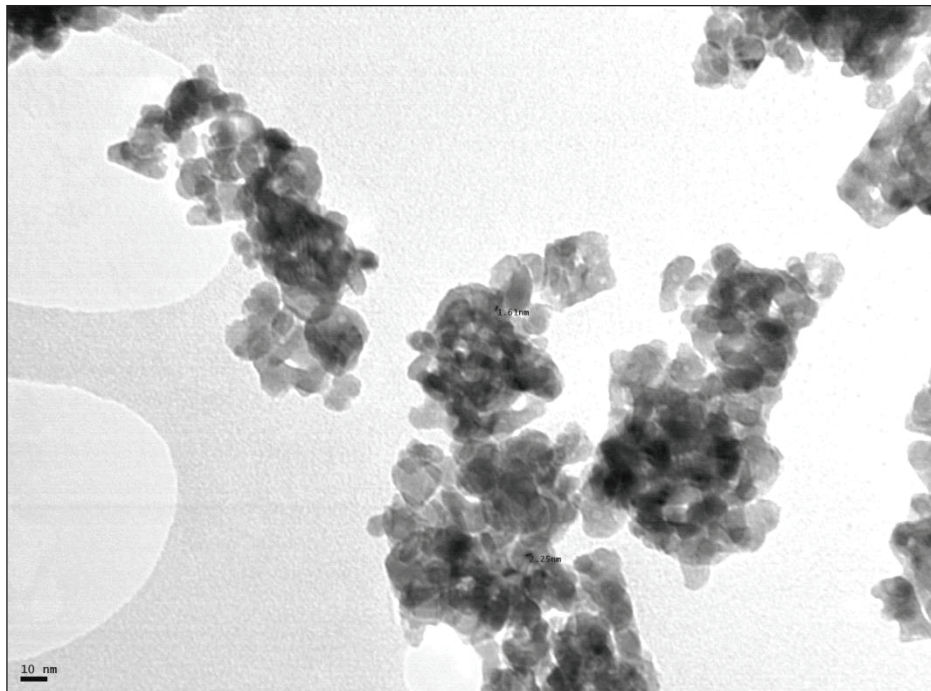




**Imagen 6.2:** Catalizador AuCoZ

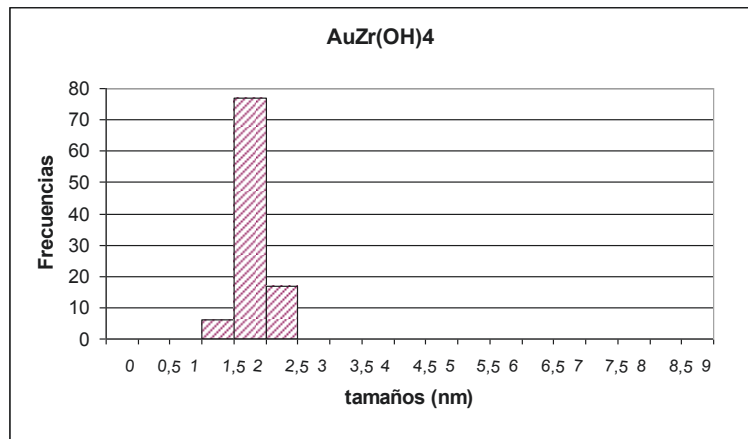
Clases	Frecuencias
0	0
0,5	0
1	0
1,5	0
2	0
2,5	0
3	19
3,5	41
4	31
4,5	12
5	3
5,5	0
6	0
6,5	0
7	0
7,5	0
8	0
8,5	0
9	0

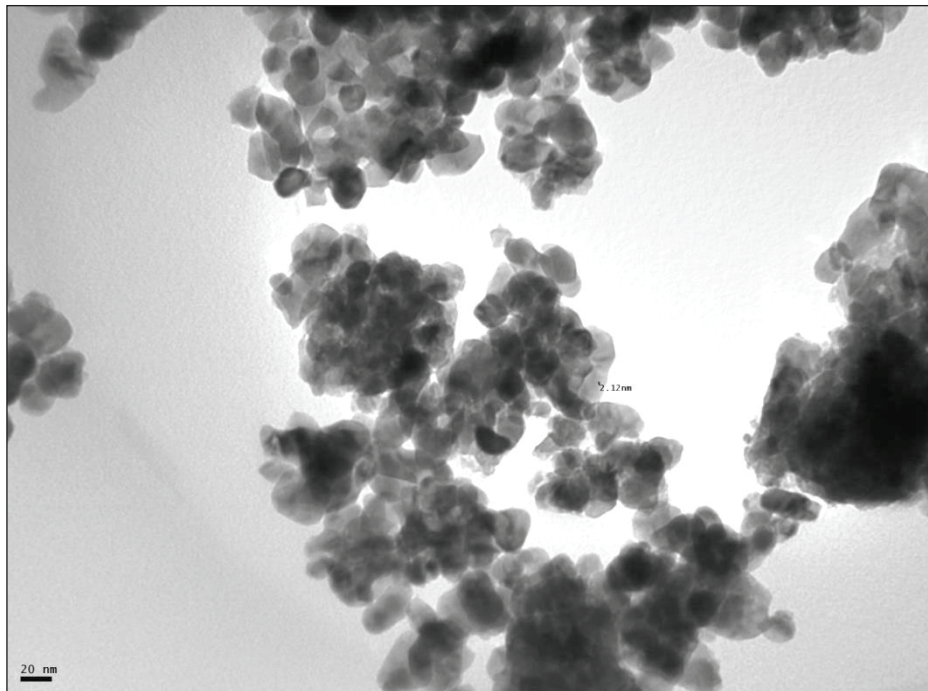




**Imagen 6.3:** Catalizador AuZt

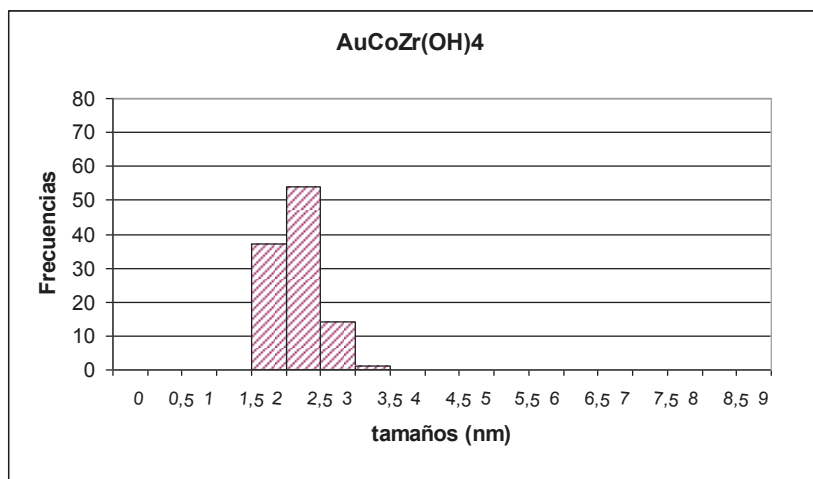
Clases	Frecuencias
0	0
0,5	0
1	0
1,5	6
2	77
2,5	17
3	0
3,5	0
4	0
4,5	0
5	0
5,5	0
6	0
6,5	0
7	0
7,5	0
8	0
8,5	0
9	0

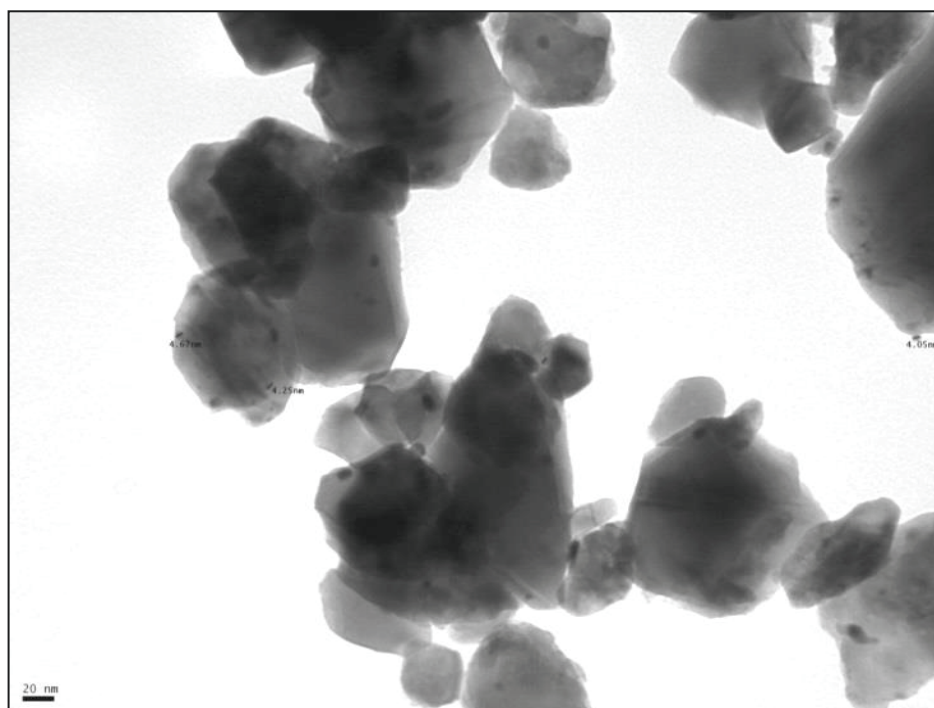




**Imagen 6.4:** Catalizador AuCoZt

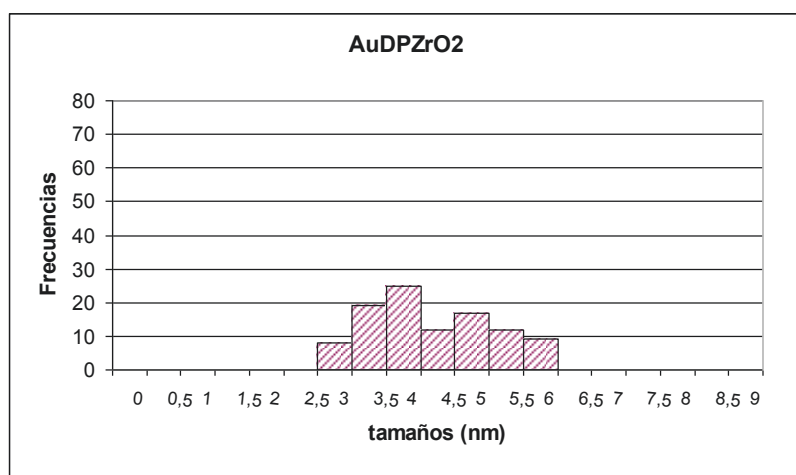
Clases	Frecuencias
0	0
0,5	0
1	0
1,5	0
2	37
2,5	54
3	14
3,5	1
4	0
4,5	0
5	0
5,5	0
6	0
6,5	0
7	0
7,5	0
8	0
8,5	0
9	0

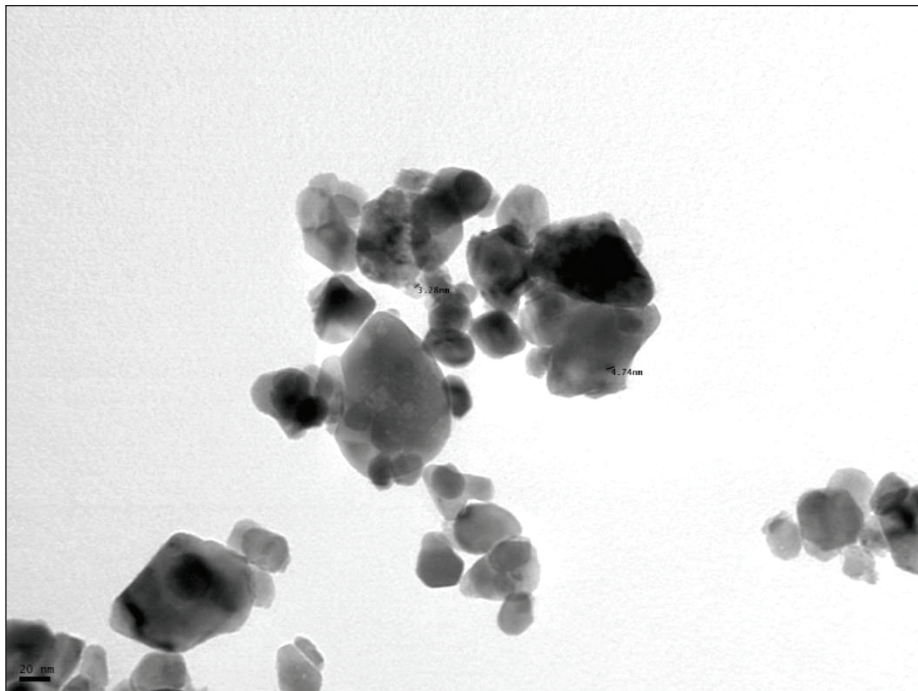




**Imagen 6.5:** Catalizador AuDpZ

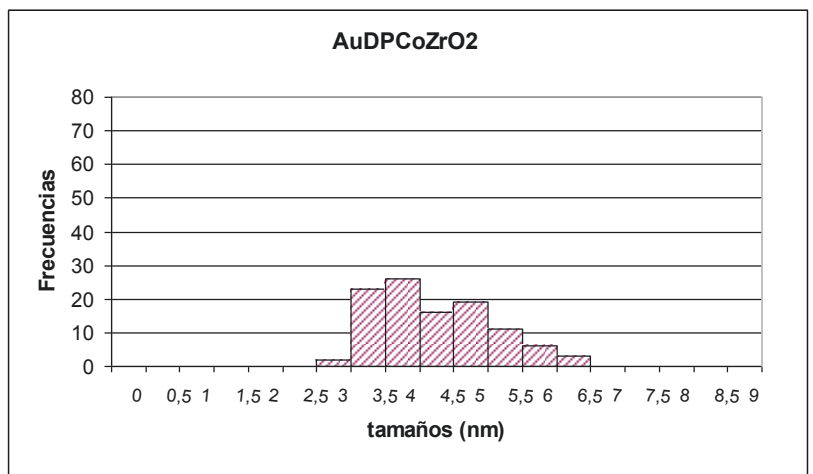
Clases	Frecuencias
0	0
0,5	0
1	0
1,5	0
2	0
2,5	0
3	8
3,5	19
4	25
4,5	12
5	17
5,5	12
6	9
6,5	0
7	0
7,5	0
8	0
8,5	0
9	0

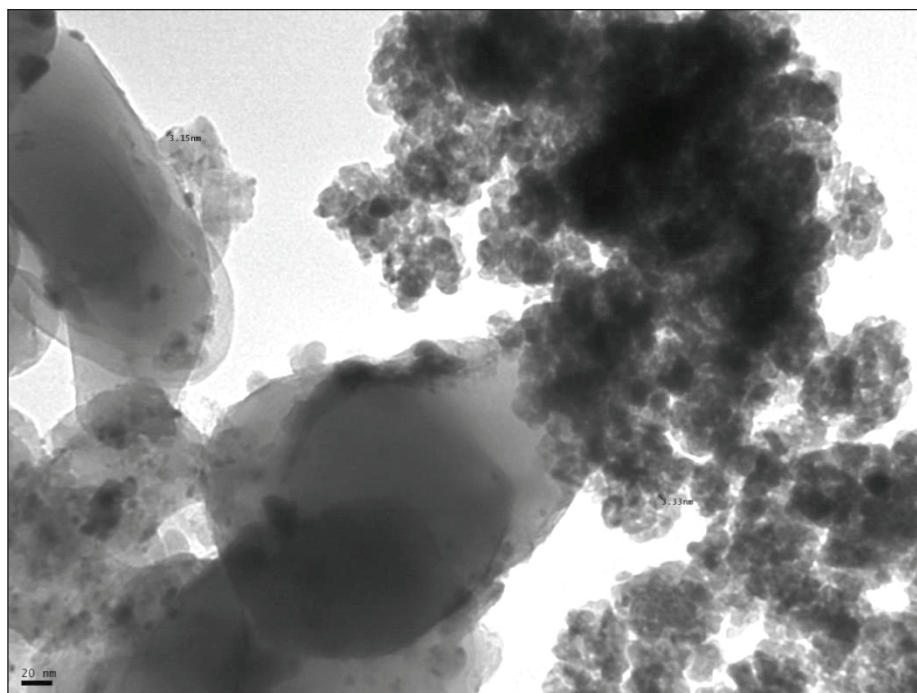




**Imagen 6.6:** Catalizador AuDpCoZ

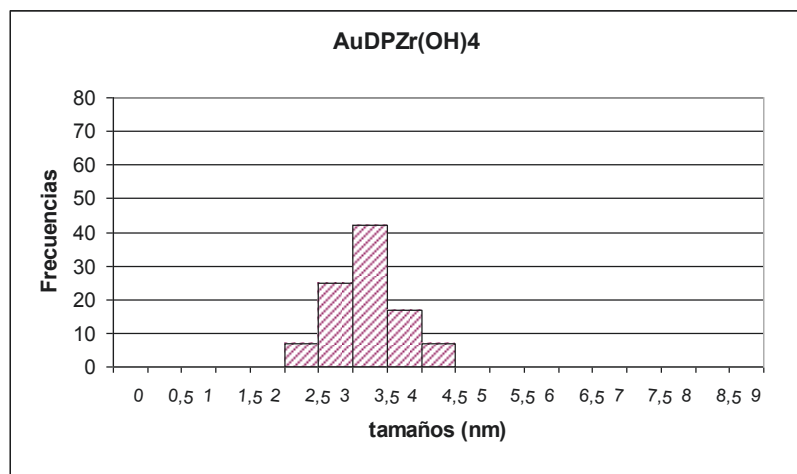
Clases	Frecuencias
0	0
0,5	0
1	0
1,5	0
2	0
2,5	0
3	2
3,5	23
4	26
4,5	16
5	19
5,5	11
6	6
6,5	3
7	0
7,5	0
8	0
8,5	0
9	0

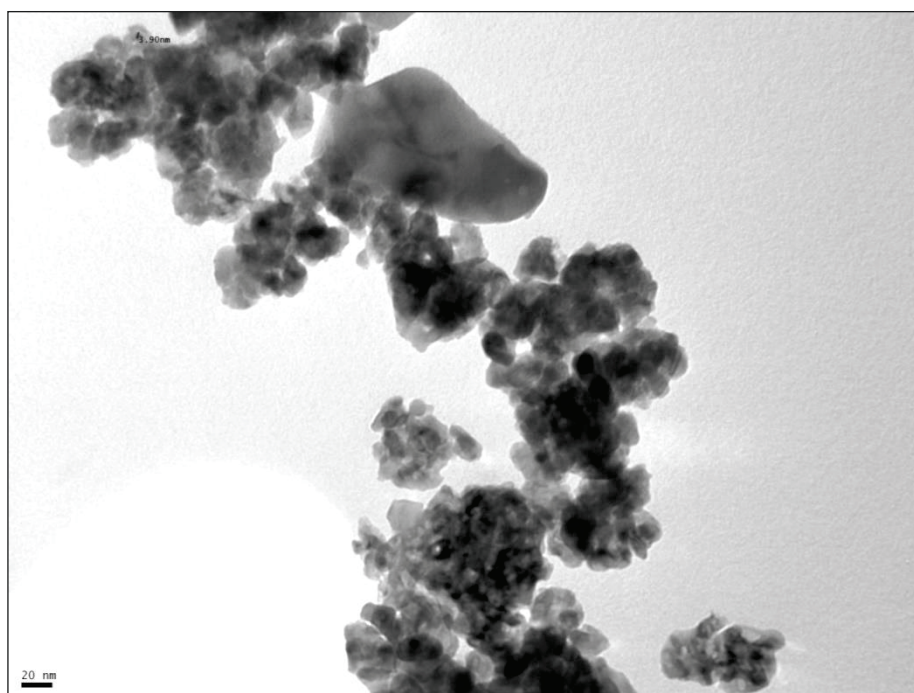




**Imagen 6.7:** Catalizador AuDpZt.

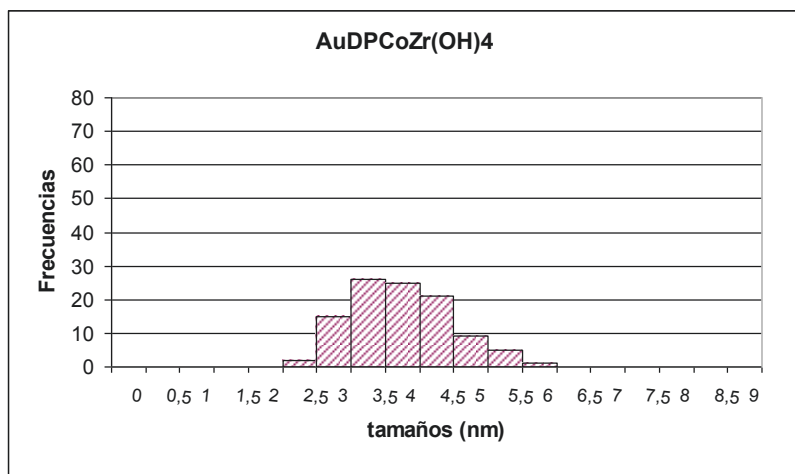
Clases	Frecuencias
0	0
0,5	0
1	0
1,5	0
2	0
2,5	7
3	25
3,5	42
4	17
4,5	7
5	0
,5	0
6	0
6,5	0
7	0
7,5	0
8	0
8,5	0
9	0





**Imagen 6.8:** Catalizador AuDpCoZt

Clases	Frecuencias
0	0
0,5	0
1	0
1,5	0
2	0
2,5	2
3	15
3,5	26
4	25
4,5	21
5	9
5,5	5
6	1
6,5	0
7	0
7,5	0
8	0
8,5	0
9	0





A partir de las imágenes obtenidas en el TEM se midieron las partículas de oro visualizadas en cada catalizador y se confeccionó la distribución estadística de tamaños obteniéndose los valores promedio presentados en la Tabla 6.3.

**Tabla 6.3:** Tamaños de las partículas de oro por TEM.

	<b>Tamaños de partículas de Au (nm)</b>		
	<b>Dln</b>	<b>Dva</b>	<b>Dvw</b>
AuZ	3.4	3.58	3.67
AuZt	1.84	1.9	1.93
AuDpZ	4.2	4.56	4.71
AuDpZt	3.1	3.4	3.47
AuCoZ	3.5	3.62	3.69
AuDPCoZ	4.3	4.61	4.78
AuCoZt	2.21	2.29	2.33
AuDPCoZt	3.8	4.07	4.21

Siendo: (di) tamaño de una partícula i, (ni) número de partículas con tamaño di

Dln= media aritmética

$$D_L = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$$

Dva= promedio volumen-área:

$$D_{VA} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2}$$

Dvw= promedio volumen-peso:

$$D_{vw} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^4}{\sum n_i \cdot d_i^3}$$

Las dos últimas definiciones de promedio se corresponden con distintas técnicas de caracterización de tamaños. El promedio volumen-área se relaciona directamente con medidas obtenidas por quimisorción; mientras que el promedio volumen-peso, si bien no tiene un significado físico directo, es comparable con tamaños calculados por difracción de rayos x.

Considerando los errores provenientes de la precisión de la lectura y de la calibración de la amplificación del microscopio, el error estimado en los cálculos es del 10%.

A partir de las observaciones realizadas en el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), se resaltan los siguientes ítems:

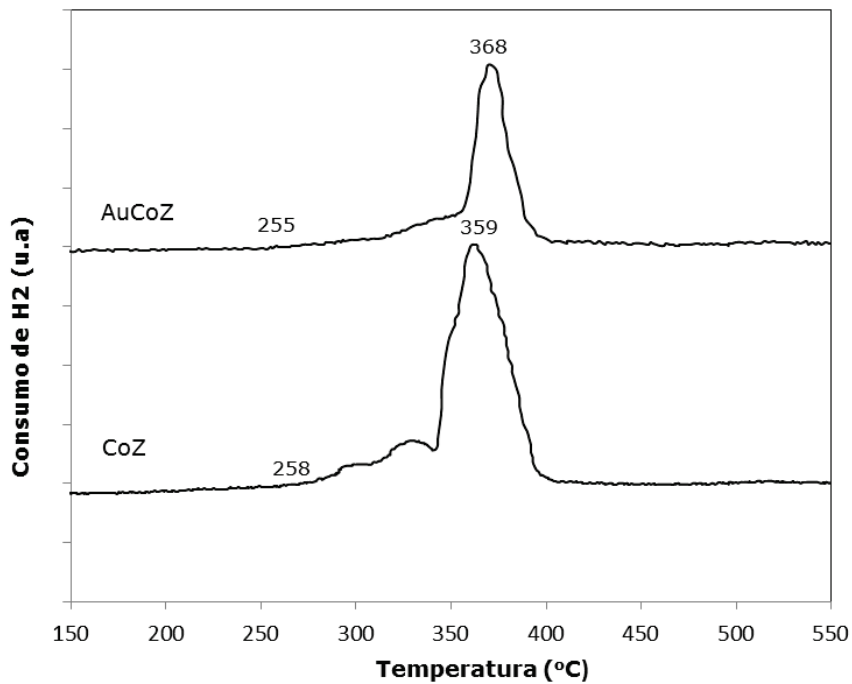
\*Los tamaños promedio de partícula en las muestras con soporte Zt fueron menores a los encontrados en las muestras con soporte Z.

\*Los catalizadores que contienen cobalto no presentaron diferencias significativas en tamaño de las partículas de oro con respecto a los correspondientes sin cobalto.

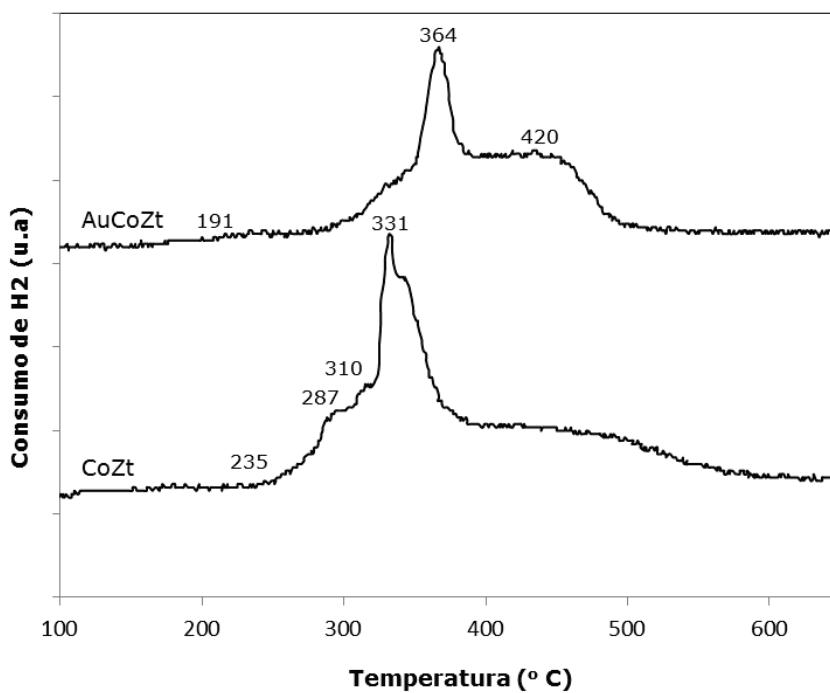
\*Los resultados sugieren que los catalizadores de oro contienen nanopartículas de oro de tamaño menor a los 6 nm.

#### 6.4.5 Reducción a Temperatura Programada.

Con el fin de analizar el efecto del oro, agregado mediante el método tradicional, en la reducibilidad de los catalizadores CoZ y CoZt se realizaron experiencias de RTP. Los diagramas se muestran en las Figuras 6.10 y 6.11.



**Figura 6.10:** Diagramas de reducción a temperatura programada. Efecto del agregado de oro mediante método tradicional sobre el catalizador CoZ.

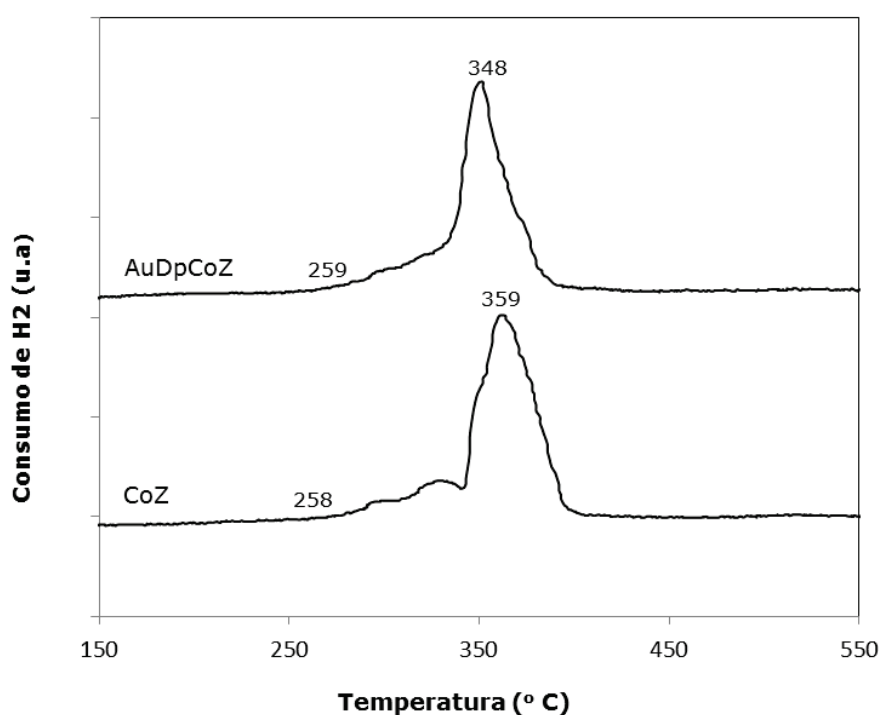


**Figura 6.11:** Diagramas de reducción a temperatura programada. Efecto del agregado de oro mediante método tradicional sobre el catalizador CoZt.

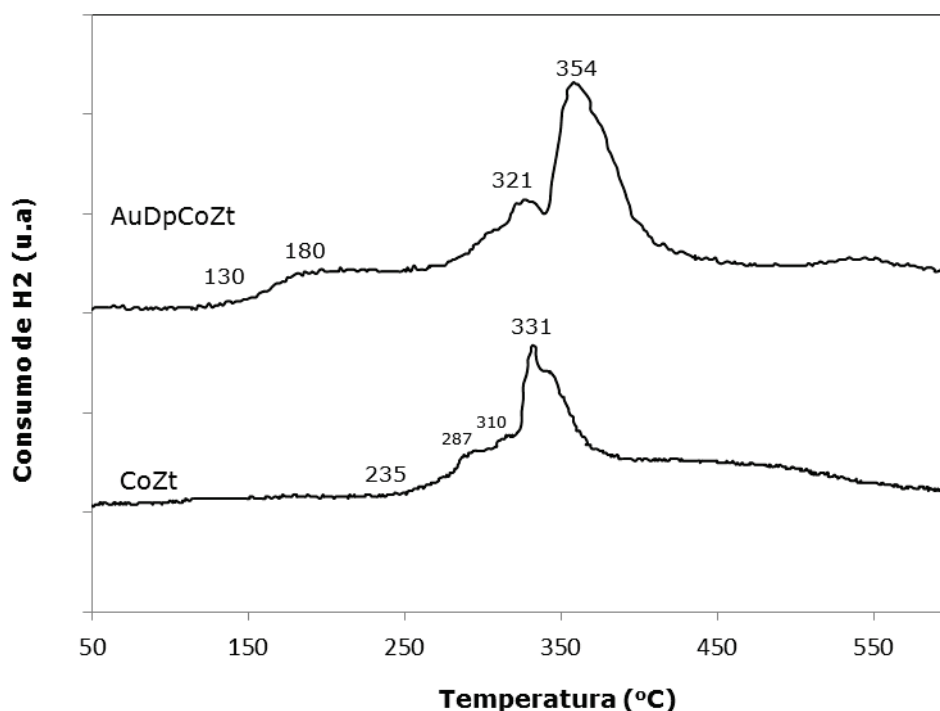
Las señales de reducción de los catalizadores CoZ y AuCoZ se presentan en el rango de reducción de las especies oxídicas segregadas. Los catalizadores que contienen únicamente oro no muestran señales de reducción dado que el oro se encuentra como especie metálica.

El agregado de oro mediante la técnica impregnación tradicional genera una leve disminución de la reducibilidad del catalizador CoZ. Un resultado similar se halló sobre el sistema CoZt.

En las Figuras 6.12 y 6.13 se muestra el efecto del oro, agregado mediante el método Depósito -precipitación, en la reducibilidad de los catalizadores CoZ y CoZt. Los TPR de todas las muestras presentan señales asociadas con la presencia de especies oxídicas.



**Figura 6.12:** Diagramas de reducción a temperatura programada. Efecto del agregado de oro mediante método Depósito-precipitación sobre el catalizador CoZ.

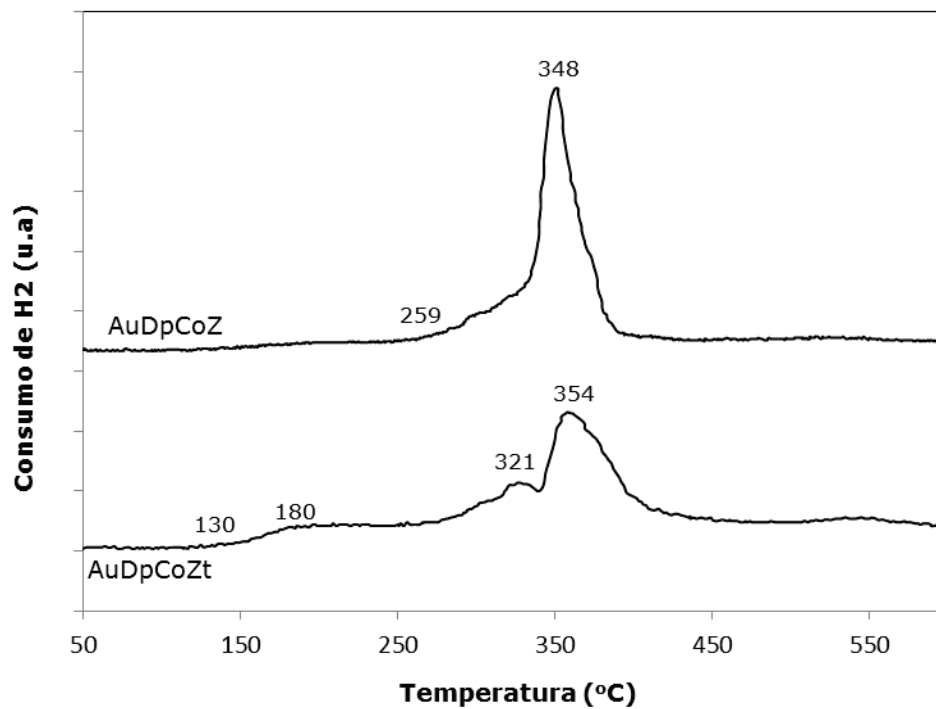


**Figura 6.13:** Diagramas de reducción a temperatura programada. Efecto del agregado de oro mediante método Depósito-precipitación sobre el catalizador CoZt.

El catalizador AuDpCoZt comienza a reducirse a menor temperatura que el catalizador que contiene solo cobalto. La presencia del metal precioso favorece la reducción en el catalizador preparado por el método Depósito precipitación contrariamente a lo observado con el agregado de oro mediante el método tradicional.

En el catalizador AuDpCoZt existen señales de reducción a muy baja temperatura sugiriendo la presencia de especies de muy baja interacción con el soporte que comienzan a reducir a muy baja temperatura 130 °C.

A continuación con fines comparativos en la Figura 6.14 se presentan los diagramas de reducción para los catalizadores promovidos con oro mediante Depósito-precipitación y en la Tabla 6.4 se resumen las temperaturas de inicio de las señales de reducción, dado que éste es el parámetro que se utiliza para definir la reducibilidad del sistema.



**Figura 6.14:** Diagramas de reducción a temperatura programada de los catalizadores promovidos con oro (Dp).

**Tabla 6.4:** Temperaturas iniciales de los diagramas de TPR.

Catalizador	Temperatura inicio señales de reducción (°C)
CoZ	258
AuCoZ	255
AuDpCoZ	259
CoZt	235
AuCoZt	191
AuDpCoZt	130

En términos generales se puede observar que los catalizadores que adoptan preferentemente la estructura tetragonal son más reducibles que los catalizadores preparados sobre el soporte monoclinico.

El catalizador AuDpCoZt es el que presenta mayor reducibilidad, establecida a partir del comienzo de la reducción de las especies de cobalto soportadas. Este resultado se condice con resultados reportados por Solsona et al. quienes han encontrado un aumento de la reducibilidad del cobalto en catalizadores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  máxicos cuando sobre ellos se agregaron nanopartículas de oro [61].

## **6.5 Medidas de actividad de los catalizadores.**

### 6.5.1 Combustión de propano.

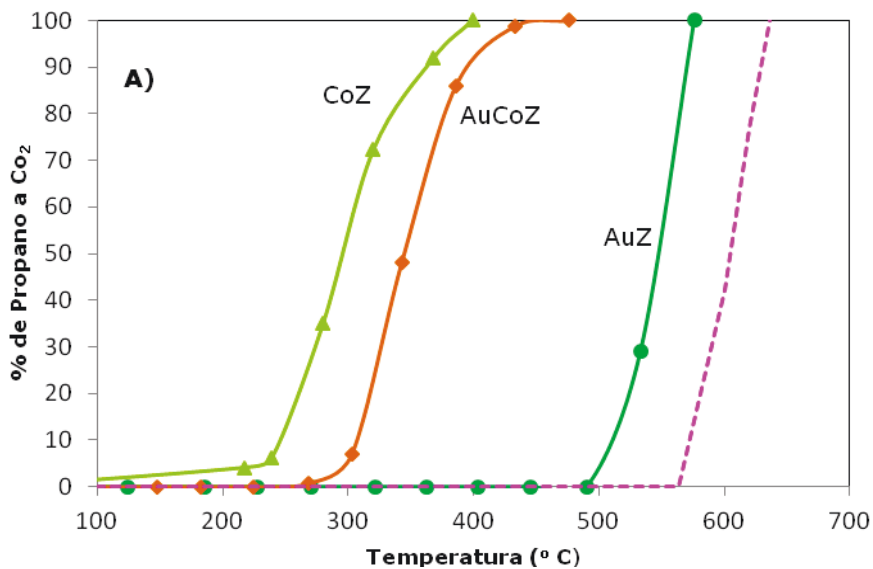
Los resultados de actividad utilizando catalizadores con el agregado de oro por impregnación, se muestran en la Figura 6.15 (A y B), y en la Figura 6.16 (A y B) se muestran los resultados de los catalizadores preparados con la técnica Depósito-precipitación. Estas experiencias se realizaron utilizando una mezcla  $\text{O}_2/\text{He}$  como agente oxidante.

En todas las figuras se presenta una curva punteada que corresponde a la combustión de propano en ausencia de catalizador, esta curva presenta una T50 (temperatura a la cual se obtiene un 50% de conversión) de 600°C. Las T50 y T100 halladas para los catalizadores soportados sobre zirconia se presentan en la Tabla 6.5.

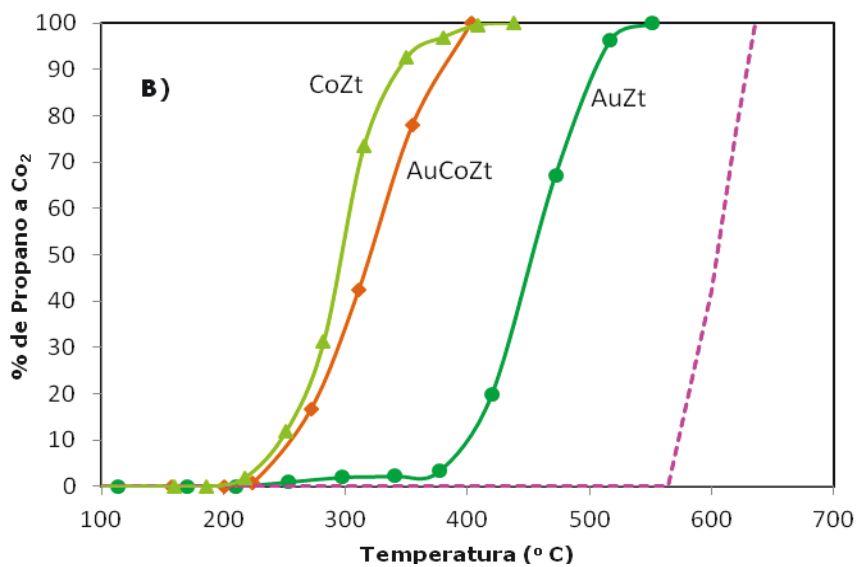
**Tabla 6.5:** T50 y T100 halladas en las experiencias de combustión de propano con una corriente de O<sub>2</sub>/He.

	Combustión de propano sin NO <sup>d</sup>	
	T50	T100
AuZ	550	576
AuZt	457	551
AuDpZ	478	585
AuDpZt	470	595
CoZ	300	400
CoZt	295	410
AuCoZ	342	442
AuDpCoZ	300	400
AuCoZt	320	410
AuDpCoZt	265	340



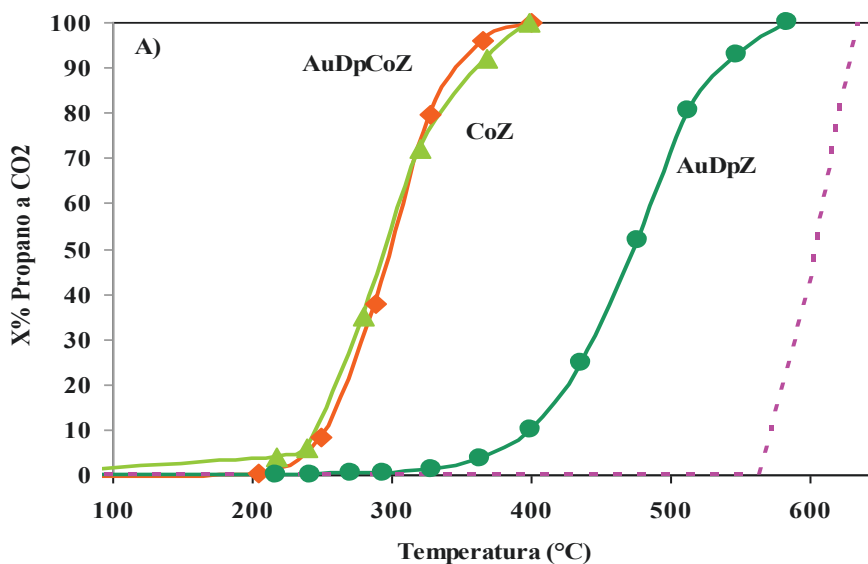


**Figura 6.15 A:** Resultados de conversión de propano a CO<sub>2</sub>. Masa catalizador = 100 mg, caudal=50ml/min; [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]=1000 ppm y [O<sub>2</sub>]= 5%, velocidad espacial= 30000 h<sup>-1</sup>.



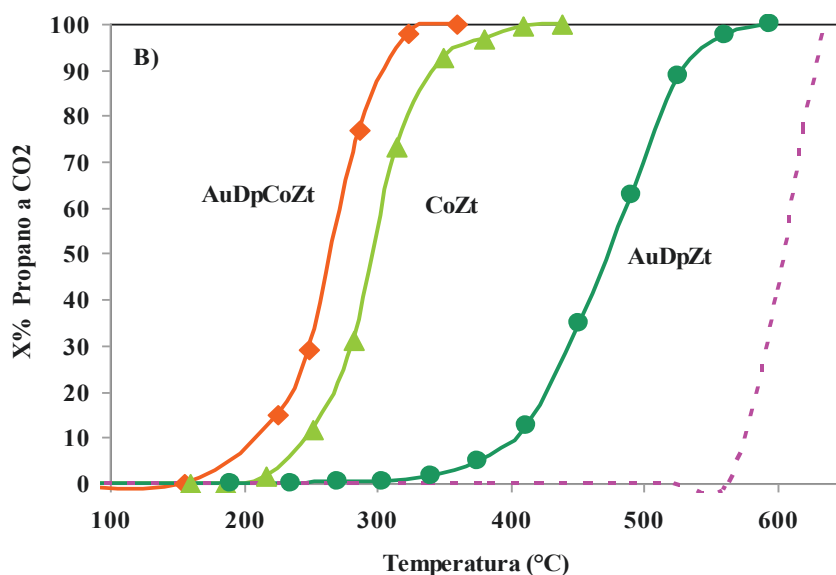
**Figura 6.15 B:** Resultados de conversión de propano a CO<sub>2</sub>. Masa catalizador = 100 mg, caudal=50ml/min; [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]=1000 ppm y [O<sub>2</sub>]= 5%, velocidad espacial= 30000 h<sup>-1</sup>.

Tal como puede observarse en la gráfica como en los valores resumidos en la Tabla 6.5 tanto los catalizadores monometálicos de oro como los catalizadores que contienen cobalto son activos para la reacción de combustión de propano. Siendo los más activos aquellos que contienen cobalto en su formulación. Los catalizadores, AuZ, AuZt, AuDpZ y AuDpZt presentan poca actividad para la reacción, sin embargo se puede observar que los catalizadores preparados a partir del hidrogel de zirconia, AuZt y AuDpZt presentan mayor actividad que los preparados sobre la zirconia monoclinica comercial, probablemente por su mayor área, dado que los tamaños de cristal de oro son similares. El agregado de oro mediante una técnica de impregnación tradicional sobre el catalizador CoZ no genera un aumento de actividad, es más la actividad disminuye, la curva completa se corre aprox. 40 °C hacia temperaturas mayores. Un efecto similar ocurre cuando se le agrega oro al catalizador CoZt sin embargo en este caso solo se modifica la T50.



**Figura 6.16 A:** Resultados de conversión de propano a CO<sub>2</sub>.

Masa catalizador = 100 mg, caudal=50ml/min; [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]=1000 ppm y [O<sub>2</sub>]=5%, velocidad espacial= 30000 h<sup>-1</sup>.



**Figura 6.16 B:** Resultados de conversión de propano a CO<sub>2</sub>.

Masa catalizador = 100 mg, caudal=50ml/min; [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]=1000 ppm y [O<sub>2</sub>]=5%, velocidad espacial= 30000 h<sup>-1</sup>.

El agregado de oro mediante una técnica de Depósito-precipitación sobre el catalizador CoZ no genera cambios sustanciales en la actividad del mismo. En cambio la presencia de nanopartículas de oro genera un aumento actividad del catalizador CoZt, la T50 disminuye 30°. En este caso el agregado metálico ha promovido la actividad.

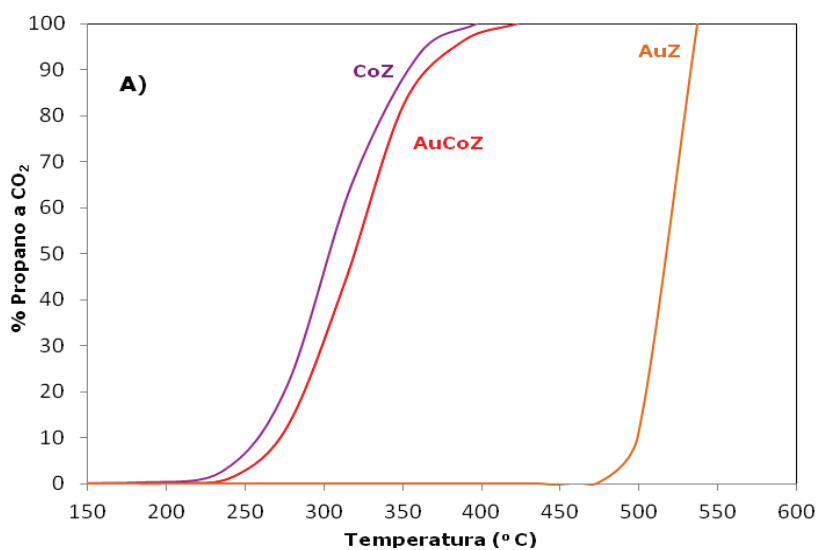
Tal como se expresó en los párrafos anteriores, el agregado de oro genera un efecto inhibitor en la mayoría de los catalizadores a excepción del catalizador preparado a partir de zirconia hidratada. Los resultados obtenidos mediante el análisis semicuantitativo SEM-EDAX indica que el agregado de oro ha originado una disminución en la concentración superficial de cobalto en los catalizadores promovidos con oro y también se han observado corrimientos de las señales de reducción hacia mayor temperatura, sobre todo en los catalizadores a los cuales se les agregó oro con el método tradicional. Una disminución de la concentración superficial del sitio activo (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y cambios en la naturaleza de los sitios redox puede explicar esta pérdida de actividad.

En el catalizador AuDpCoZt el agregado de oro genera un leve efecto promotor alcanzando una T50 a 265°C, la cual es una buena temperatura de combustión y comparable con las mejores temperaturas de combustión publicadas en bibliografía. En este catalizador el oro ha generado un efecto sinérgico beneficioso, puesto que a pesar de una disminución de la concentración superficial de cobalto, menor a la observada en el catalizador AuDpCoZ, la actividad aumenta. Por otro lado el sinergismo se observa con un notorio aumento en la reducibilidad del sistema.

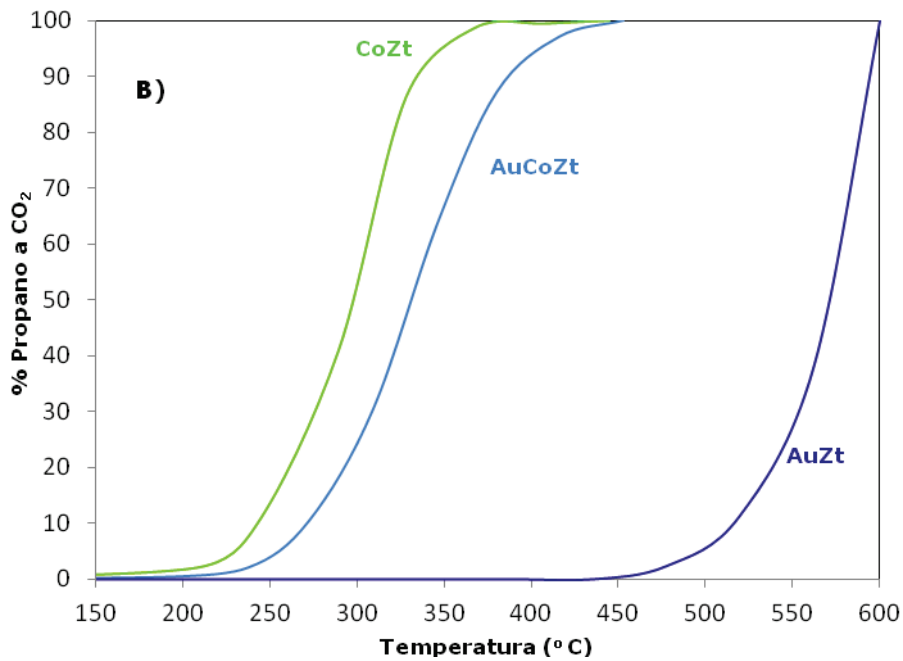
#### 6.5.2 Influencia del agregado de óxidos de nitrógeno (NOx) a la corriente de alimentación.

Dado que en las emisiones de las fuentes móviles es común hallar óxidos de nitrógeno se midió la actividad de los catalizadores en presencia de este contaminante.

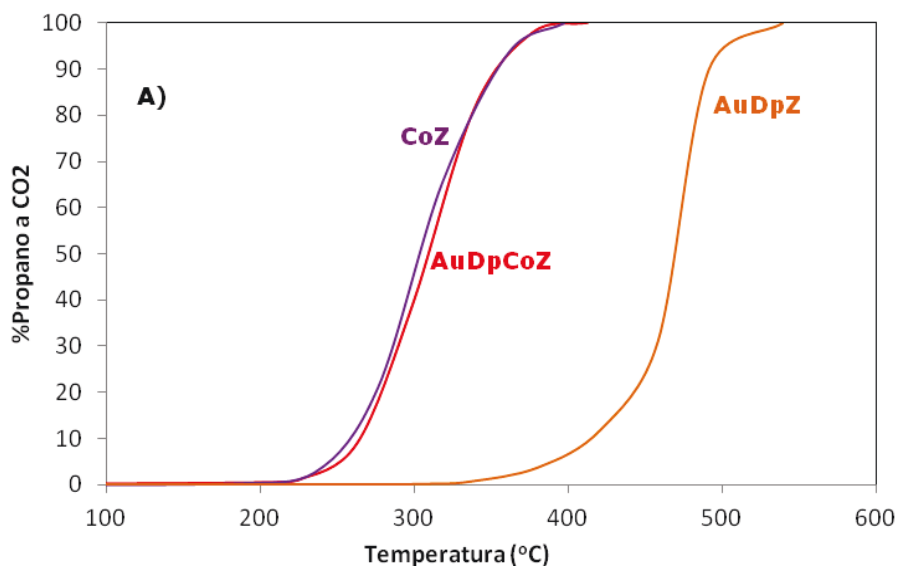
Los resultados obtenidos se muestran en las Figura 6.17 (A y B) y Figura 6.18 (A y B), los cuales se obtuvieron utilizando las mismas condiciones operativas descritas en la Figura 6. 15 y Figura 6.16 con el agregado de 1000 ppm de NO a la alimentación.



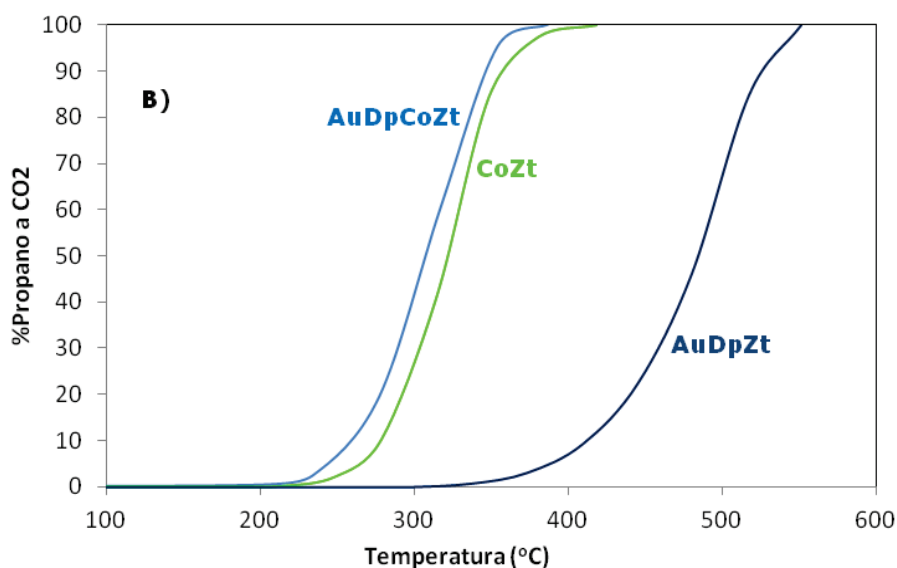
**Figura 6.17 A):** Combustión de propano utilizando como agente oxidante una mezcla de en presencia de NO, O<sub>2</sub> y He.



**Figura 6.17 B:** Combustión de propano utilizando como agente oxidante una mezcla de en presencia de NO, O<sub>2</sub> y He.



**Figura 6.18 A:** Combustión de propano utilizando como agente oxidante una mezcla de en presencia de NO, O<sub>2</sub> y He.



**Figura 6.18 B:** Combustión de propano utilizando como agente oxidante una mezcla de en presencia de NO, O<sub>2</sub> y He.

Cada serie de catalizadores fue presentada por separado en las figuras. Las tendencias observadas en las Figuras 6.17 y 6.18 que corresponden a una alimentación con NO son similares a las observadas en las figuras 6.15 y 6.16 respectivamente. Al utilizar una mezcla oxidante que contiene óxidos de nitrógeno, el único sistema que muestra un incremento leve de actividad ante el agregado de oro es el CoZt promovido con partículas de oro depositadas con el método Dp.

A continuación en la Tablas 6.6 y Tabla 6.7 se resumen los valores de T50 obtenidos con los catalizadores preparados los distintos soportes en la reacción de combustión de propano.

**Tabla 6.6:** T50 obtenidas con los catalizadores preparados con zirconia monoclinica en la reacción de combustión de propano.

	Combustión de propano		
	T50 sin NO <sup>d</sup>	T50 con NO	área
AuZ	550	520	8
AuDpZ	478	465	8
CoZ	300	305	8
AuCoZ	342	320	7
AuDpCoZ	300	308	8

Los resultados sobre los catalizadores soportados sobre Z muestran que el efecto del NO sobre catalizadores de oro solo aumenta la actividad y en los catalizadores de cobalto solo la disminuye 5 °C. Por lo tanto en los catalizadores de los dos elementos estos dos efectos opuestos pueden jugar en grado diferente conduciendo a un aumento o a una disminución de la actividad. En el catalizador obtenido por impregnación tiene mayor importancia el efecto positivo del oro conduciendo a un catalizador con incremento de actividad por la adición de No en la alimentación. En cambio en el catalizador preparado por Depósito-precipitación se impone el efecto depresor del cobalto conduciendo a un catalizador menos activo en presencia de NO.

**Tabla 6.7:** T50 obtenidas con los catalizadores preparados con zirconia hidratada en la reacción de combustión de propano.

	Combustión de propano		
	T50 sin NO <sup>d</sup>	T50 con NO	área
AuZt	457	515	58
AuDpZt	470	480	58
CoZt	295	320	37
AuCoZt	320	330	35
AuDpCoZt	265	305	34

En los catalizadores preparados sobre el gel el efecto del NO es negativo para la actividad tanto para los catalizadores monometálicos de oro como los de cobalto y este efecto se traslada a los catalizadores bimetálicos de oro cobalto independientemente del método de incorporación del oro.

Aún queda por dilucidar porque el oro sobre el soporte de zirconia monoclinica con cristales grandes incrementa la actividad en presencia del NO y el oro sobre zirconia tetragonal con cristales más pequeños tiene un efecto contrario.

### 6.5.3 Combustión de naftaleno.

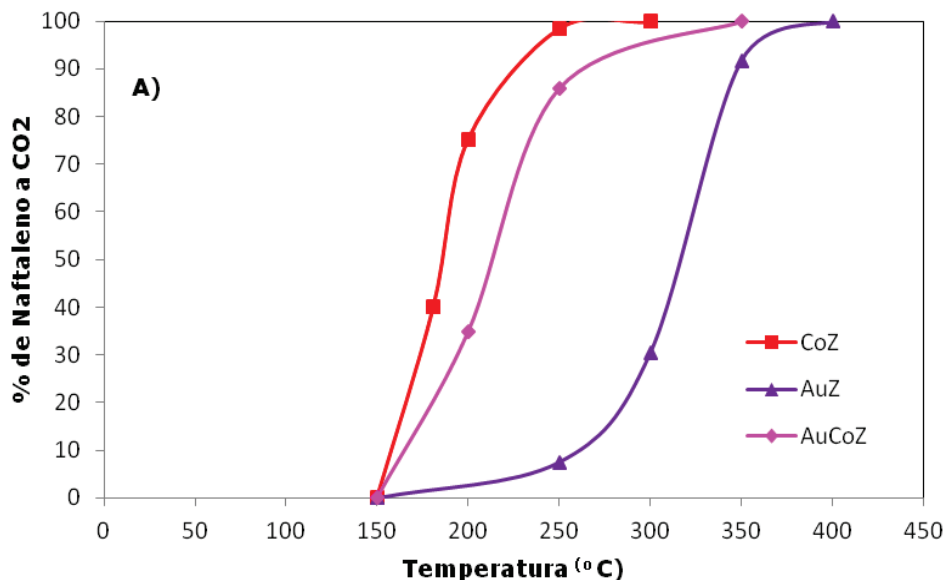
Las medidas de actividad de los catalizadores en las reacciones de combustión de naftaleno se muestran en la Tabla 6.8. Se presentan las temperaturas donde se alcanza el 50% (T50) y el 100% (T100) de conversión. Las curvas correspondientes para los catalizadores sintetizados por los métodos utilizados se muestran en la Figuras 6.19 (A y B) y en las Figuras 6.20(A y B).



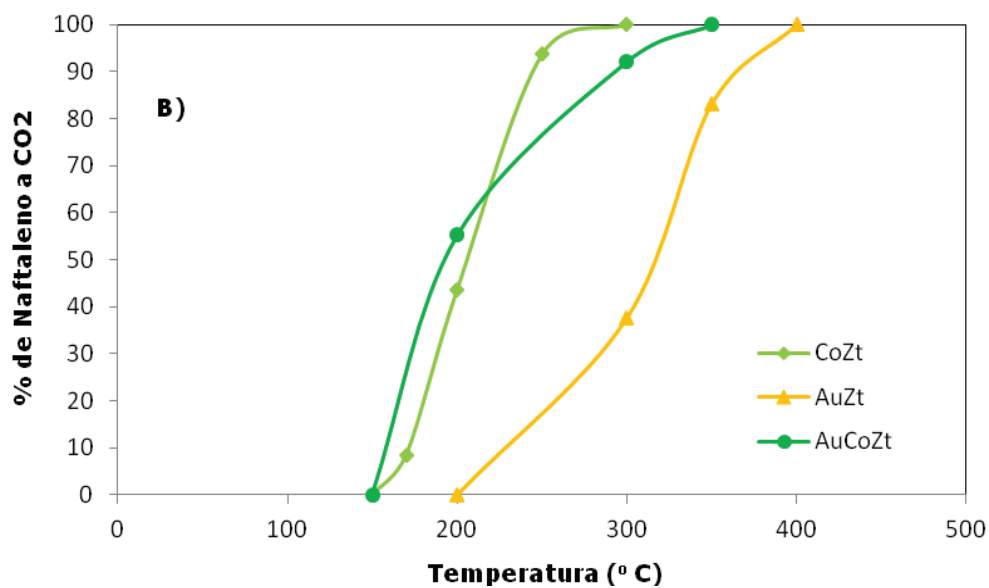
**Tabla 6.8:** Actividad en la combustión de naftaleno.

	Combustión de Naftaleno	
	T50	T100
Naftaleno sin cat.	440	490
AuZ	310	400
AuZt	300	370
AuDpZ	259	340
AuDpZt	230	300
CoZ	190	275
CoZt	205	300
AuCoZ	210	350
AuDpCoZ	210	340
AuCoZt	195	350
AuDpCoZt	195	260

El naftaleno se oxida a muy alta temperatura en ausencia de catalizadores con T50=440 y T100=490°C. Mientras que la temperatura disminuye considerablemente al utilizar estos catalizadores, lo que indica que los catalizadores presentados son activos para la combustión catalítica de este compuesto poliaromático.

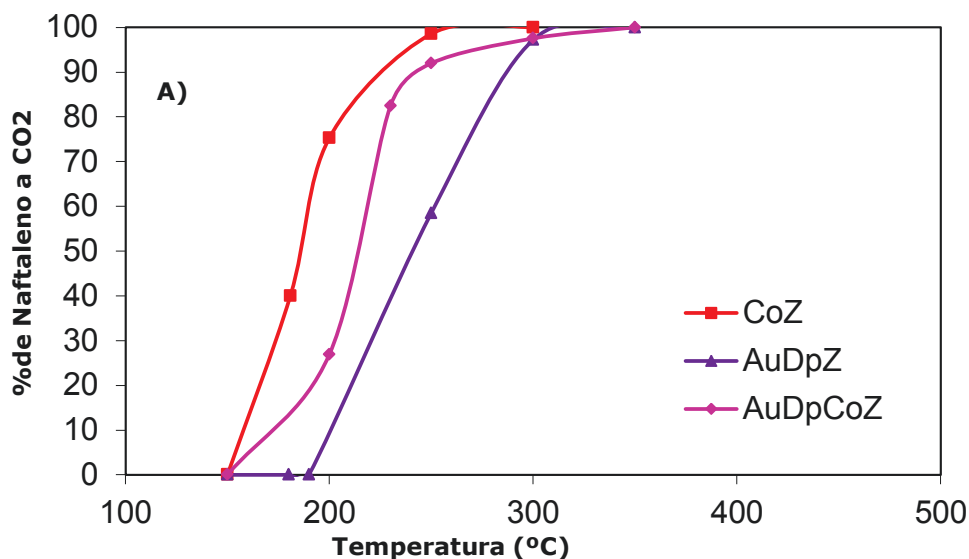


**Figura 6.19 A:** Resultados en la combustión de naftaleno. Masa de catalizador= 100 mg; caudal =30ml/min; [C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>]=150 ppm y [O<sub>2</sub>]= 10%.



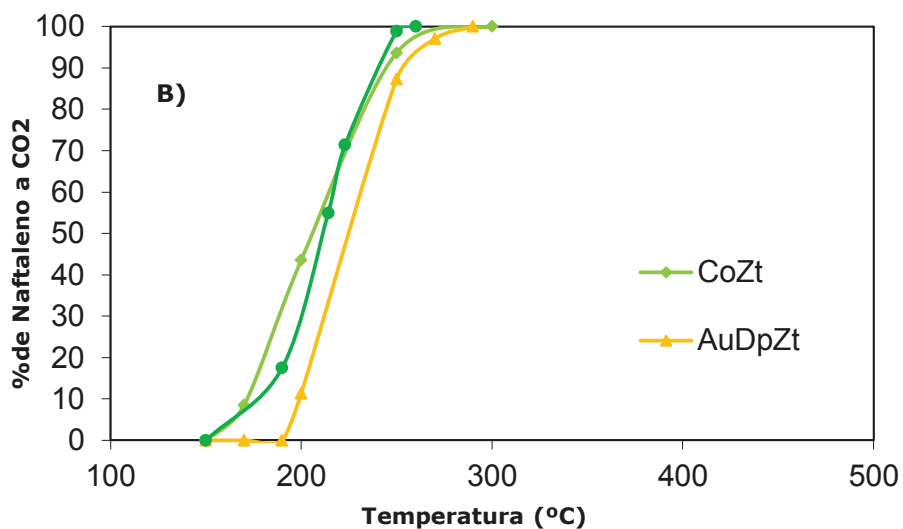
**Figura 6.19 B:** Resultados en la combustión de naftaleno. Masa de catalizador= 100 mg; caudal =30ml/min; [C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>]=150 ppm y [O<sub>2</sub>]= 10%.

En líneas generales el agregado de oro mediante un método tradicional no ha generado un aumento de la actividad de los catalizadores CoZ y CoZt



**Figura 6.20 A:** Resultados en la combustión de naftaleno. Masa de catalizador= 100 mg, caudal =30ml/min; [C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>]=150 ppm y [O<sub>2</sub>]= 10%.

El catalizador CoZ es muy activo y el agregado de oro no aumenta su actividad. Sin embargo llama la atención la alta actividad que presenta el oro depositado con la técnica DP en la zirconia monoclinica.



**Figura 6.20 B:** Resultados en la combustión de naftaleno. Masa de catalizador= 100 mg, caudal =30ml/min; [C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>]=150 ppm y [O<sub>2</sub>]= 10%.

En la figura 6.20 B se muestra que los tres catalizadores, los cuales fueron preparados a partir del hidrogel de zirconia, presentan muy buena actividad. En líneas generales, tanto al utilizar una corriente oxidante que contenga NO como aquella que no lo contiene, resulta interesante remarcar la buena actividad que muestran los catalizadores monometálicos de oro preparados por ambas técnicas (tradicional o D-P), sin embargo también es notorio que la modificación de método de preparación ha conducido a un mejor catalizador, los catalizadores DP presentan más actividad que los preparados por la técnica tradicional.

Por otro lado, los resultados obtenidos indican que los catalizadores que contienen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  son más activos que los que contienen oro únicamente.

El agregado de oro no genera un efecto promotor en la mayoría de los catalizadores, salvo en el caso del catalizador AuDpCoZt. En este material las especies activas presentan un leve efecto sinérgico, también observado en la reacción de combustión de propano, y promueven la actividad logrando la conversión total de naftaleno a  $\text{CO}_2$  a los  $260^\circ\text{C}$ , la cual es una muy buena temperatura de combustión.

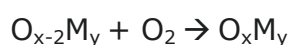
#### 6.5.4 Combustión de soot.

Las emisiones de los vehículos que utilizan diesel como combustible contienen contaminantes que ponen en riesgo al medio ambiente como también a la salud humana, dentro de estas emisiones se encuentra material particulado (MP), y los óxidos de nitrógenos entre otros contaminantes. Estas emisiones de MP son nocivas para la salud, porque el tamaño de las partículas es muy pequeño y pueden ingresar en los pulmones generando problemas de salud.

Las emisiones de material particulado (MP), cuyo componente principal es el carbón, se pueden disminuir mediante el uso de filtros catalíticos. Estos filtros poseen catalizadores en su superficie que aceleran la oxidación del MP a  $\text{CO}_2$  de modo que la combustión que normalmente se produce a temperaturas mayores a  $600^\circ\text{C}$  se produzca en el rango de temperatura en el que operan los caños de escape de los automóviles.

Existen numerosas publicaciones científicas acerca de formulaciones de catalizadores capaces de disminuir la temperatura de combustión del material particulado [62-77].

Algunos autores apoyan la hipótesis que considera que la combustión del soot ocurre vía un mecanismo redox, principalmente en catalizadores donde la fase active es un óxido [78-79].

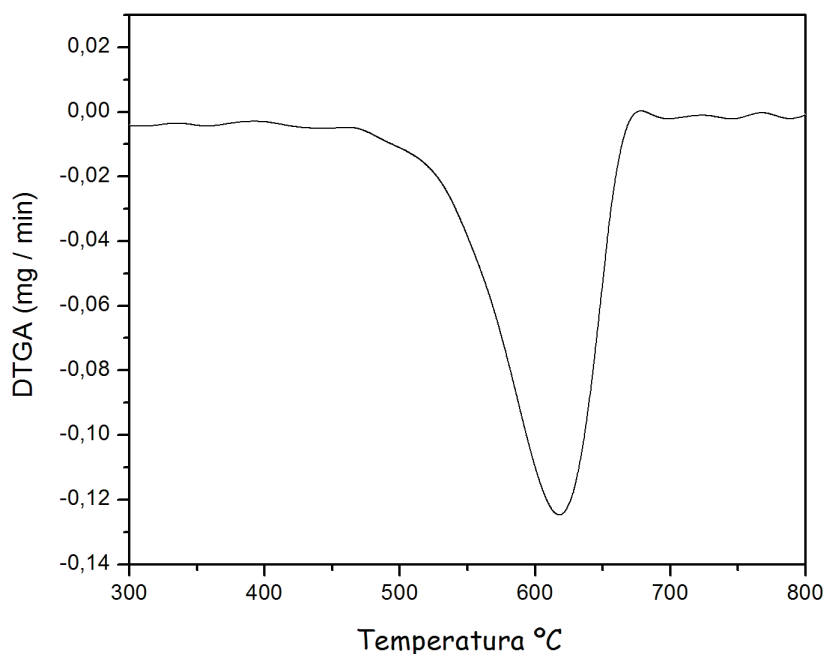


Además, existen numerosas investigaciones que apoyan la hipótesis que el paso limitante de la velocidad de reacción de la combustión de material particulado (soot) está relacionado con una mejora del contacto soot-catalizador mediante la utilización de fases fundibles, por ejemplo de nitratos alcalinos [80-83].

Dado que en recientes trabajos se ha demostrado que el oro es un metal activo para la oxidación de CO [84-87], y en un trabajo reciente se ha observado que el oro promueve la actividad de catalizadores de oxidación de material particulado [88], se ha considerado oportuno analizar la potencialidad de los catalizadores estudiados en esta tesis para la reacción de combustión de material particulado (soot). Para ello se diseñaron experiencias de oxidación a temperatura programadas en un reactor termogravimétrico alimentado con una corriente que contiene aire.

Las experiencias de oxidación a temperatura programada (TPO) se realizaron haciendo uso de la técnica termogravimétrica descrita anteriormente. Los TPO fueron obtenidos midiendo las pérdidas de peso de una mezcla de material particulado-catalizador 1/10, los mismos fueron molidos juntos en un mortero de ágata, de forma tal de lograr un buen contacto (high contact) entre los dos sólidos. La corriente gaseosa consistió de una mezcla de 40 ml.min<sup>-1</sup> de aire y 20 ml.min<sup>-1</sup> de nitrógeno, la temperatura se modificó linealmente con el tiempo, usando una velocidad de calentamiento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

En la Figura 6.21 se puede observar la gráfica de la combustión del material particulado modelizado Printex U en ausencia de catalizador, se grafica la derivada (DTGA) de la curva de pérdida de peso (TGA) en función de la temperatura en °C. En la figura puede observarse que el proceso de combustión comienza a una temperatura aproximada de 470°C, y la temperatura donde la velocidad de quemado es máxima (Tmax), la cual está dada por el mínimo en la curva de DTGA, se presenta a un valor aproximado de 610°C.



**Figura 6.21** Combustión de material particulado MP sin catalizador (DTGA)

Se midió la actividad de los catalizadores en la reacción de combustión de material particulado proveniente de motores Diesel. La Tabla 6.9 muestra los valores de temperatura de inicio de la reacción de combustión (Ti) y la temperatura de máxima velocidad de combustión (Tmax), tanto para los catalizadores como para el soot sin catalizar. En la tabla también se muestra la disminución de temperatura observada ( $\Delta T$ ).

**Tabla 6.9:** Resultados de actividad catalítica para la combustión de soot

Catalizador	Combustión de soot		
	Tinicial	Tmax	$\Delta T_{max}$
Soot sin catalizador	500	610	0
AuZ	446	584	26
AuZt	415	513	97
AuDpZ	429	576	34
AuDpZt	427	557	53
CoZ	356	477	133
CoZt	330	443	167
AuCoZ	372	457	153
AuDpCoZ	383	465	145
AuCoZt	346	452	158
AuDpCoZt	326	451	159

Los catalizadores presentados logran disminuir la temperatura de máxima velocidad de combustión del proceso de combustión con respecto al soot sin catalizar. La actividad de los catalizadores de oro es muy baja dado que se logra disminuir muy poco la Tmax.

Los catalizadores que contienen cobalto en su composición presentan una actividad aceptable. La especie  $Co_3O_4$ , con propiedades redox, sería la responsable de la actividad de los catalizadores en esta reacción de combustión.

Los catalizadores que son levemente más activos son los soportados en la zirconia denominada Zt, actividad que se analiza a partir de una disminución

de la Tini y de la Tmax. Probablemente debido a su mayor superficie específica.

El agregado de oro no genera un importante efecto promotor en la actividad de los catalizadores. Se propone como trabajo a futuro la preparación de nuevos catalizadores bimetálicos modificándolos con fases fundibles tales como  $\text{KNO}_3$ .



## **6.6 Conclusiones.**

A pesar de la diferencias estructurales y texturales de los soportes preparados, las fases activas oxídicas y metálicas soportadas tienen características similares en lo relativo a su tamaño y composición, propiedades que fueron evaluadas mediante distintas técnicas de caracterización. Si se comparan las concentraciones superficiales de los catalizadores que contienen únicamente soportadas las fases oxídicas de cobalto con los modificados con oro, se observa que la concentración de cobalto es mejor en estos últimos indicando que el oro puede depositarse sobre estos sitios activos. Aun así, cuando la disponibilidad de las especies cobalto disminuye, no se observa una pérdida tan notoria de la actividad indicando que el oro podría aportar actividad, es más hay un catalizador donde la presencia de oro ha generado un aumento de la actividad. Este es el catalizador AuDpCoZt, en esta muestra la única diferencia encontrada está asociada a la reducibilidad. El catalizador más reducible es el más activo en las reacciones de combustión de propano y naftaleno.

Por otro lado los catalizadores presentan una actividad aceptable en la reacción de combustión catalítica de material particulado (soot).

**Parte B: Efecto promotor del agregado de rodio a los catalizadores CoZt.**

## **6. Síntesis del catalizador de rodio cobalto soportado en zirconia.**

### **6.1 Antecedentes generales.**

El rodio junto con el platino y el paladio son los metales preciosos más utilizados en catálisis. Las nanopartículas de rodio tienen diversas aplicaciones en el área catalítica debido a que son activas y selectivas en la oxidación, en la hidrogenación de compuestos insaturados, en las reacciones de acoplamiento C-C, pero también tiene diversas aplicaciones en el área biológica.

Una de las aplicaciones en catálisis es el efecto de la adición de rodio a catalizadores en la actividad de Fischer-Tropsch [1].

Noronha y sus colaboradores [2] informaron que la adición de Rh en los catalizadores de cobalto provoca un aumento tanto de la actividad de FT, como de las selectividades a hidrocarburos C<sub>5+</sub> y oxígeno.

Por otro lado Becerra y sus colaboradores estudiaron el efecto promotor del rodio sobre catalizadores de níquel soportado en el reformado de metano [3]. Encontraron que el número de átomos metálicos reducidos expuestos sobre la superficie aumentó para los catalizadores promovidos con rodio, lo que se tradujo en un incremento de la actividad catalítica para la reacción.

En esta sección del capítulo 6 se analiza el efecto promotor del rodio sobre catalizadores de Co<sub>5</sub>Zr.

### **6.2 Preparación del catalizador que contienen rodio soportado en zirconia.**

#### **6.2.1 Método de impregnación a sequedad.**

Al igual que en la sección anterior se preparó una solución de rodio a partir de nitrato de rodio, Rh (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O Sigma Aldrich de concentración 3ppm. Esta solución se añade al soporte previamente calcinado durante 2 h a 600 °C el volumen necesario logrando una concentración de rodio nominal de 0,5% peso

en peso en el catalizador. Posteriormente se realizó el secado en platina durante 2 h a 80°C.

Para obtener el precursor promovido con el metal precioso se adiciono la cantidad necesaria de solución de rodio al catalizador Co<sub>5</sub>Zt preparado en el capítulo 5, luego se prosiguió al secado en platina a 80 °C.

Los precursores se calcinaron durante 2h a 600°C obteniéndose así lo siguientes catalizadores: RhZt, RhCoZt.

### **6.3 Caracterización Fisicoquímica.**

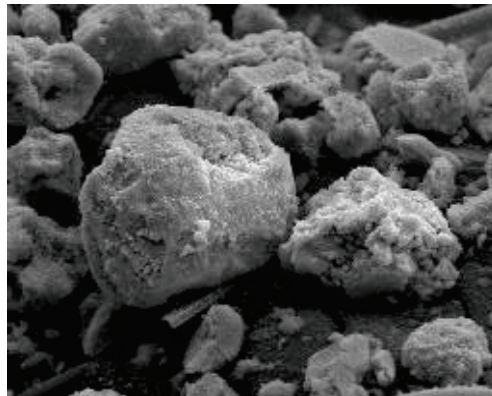
Para poder analizar los cambios en la estructura del material promovido con rodio, los mismos fueron caracterizados mediante: microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis químico por sonda de electrones (EDAX), difracción de rayos X (DRX) y reducción a temperatura programada (RTP).

### **6.4 Resultados y discusión.**

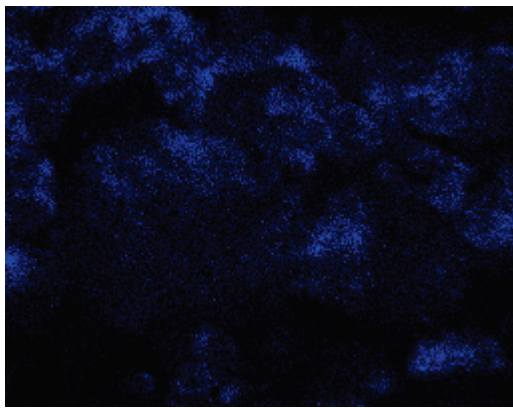
6.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis Químico por Sonda de Electrones (EDAX).

En la Figura 6.1 se muestra la micrografia del catalizador promovido con rodio.y se hicieron los mapeos de los elementos cobalto, rodio y zirconio, los cuales se muestran a continuación.

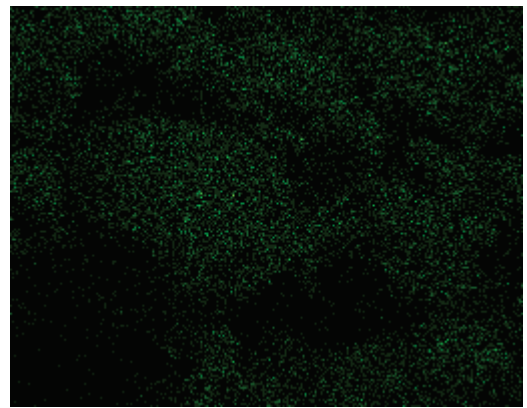
**Figura 6.1:**



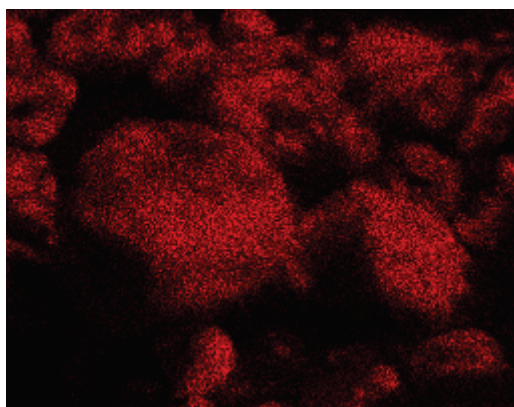
**RhCoZt**



a) Mapeo de cobalto



b) Mapeo de rodio



c) Mapeo de zirconio

La tabla 6.1 muestra las relaciones superficiales obtenidas con el agregado de rodio y recordando el valor colocado en el capítulo 5 del catalizador CoZt con fines comparativos.

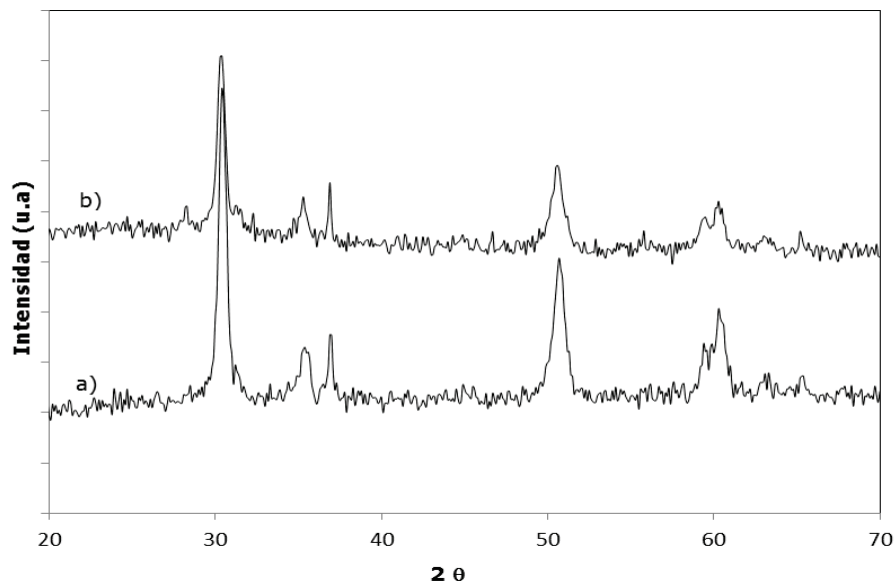
**Tabla 6.1:** Relaciones superficiales de cobalto y zirconia.

Catalizadores	Nominal Co/Z	EDAX Co/Z	Relación EDAX/Nominal
CoZt	0,109	0,24	2,20
RhCoZt	0,108	0,86	7,96

Al promover al catalizador CoZt con rodio resulta evidente que el agregado genera un aumento de la concentración superficial de cobalto.

#### 6.4.2 Difracción de Rayos X.

A continuación se presentan los difractogramas Figura 6.2 de los catalizadores con carga nominal del 5% de cobalto y al promovido con rodio.



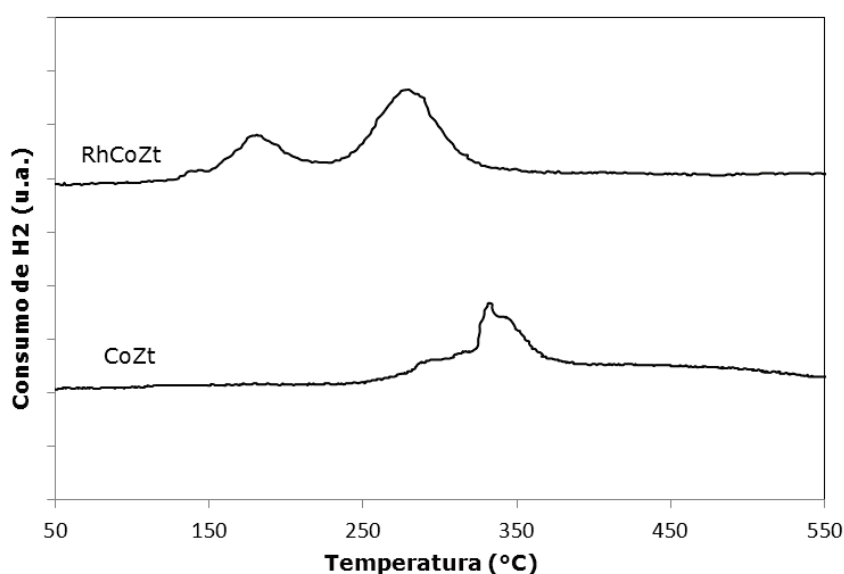
**Figura 6.2:** Diagrama DRX de los catalizadores a) CoZt, b) RhCoZt.

Del diagrama pueden observarse líneas de difracción correspondientes a la fase tetragonal metaestable (T) de la zirconia se ubican a  $2\theta = 30; 50$  y  $60^\circ$ , Los difractogramas de ambos catalizadores presentan líneas de difracción correspondientes a la especie  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ubicadas a  $2\theta = 36.8; 65.35; 31.2$  y  $59.35^\circ$  [4-5].

Las líneas de difracción del rodio metálico,  $\text{Rh}^\circ$ , se ubican a  $2\theta = 41.02; 47.78$  y  $69.8^\circ$  y corresponden a la estructura cúbica [6], la presencia de estas líneas de difracción no se ha podido detectar en el diagrama de DRX. Las líneas de difracción de la especie  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  aparecen a  $34,9; 32,76; 23,78$  y  $53,36^\circ$ . Si bien aparecen pequeñas señales en el diagrama del catalizador  $\text{RhCoZt}$  que podrían ser atribuidas a nuevas fases cristalina, la intensidad de esas señales no es clara como para poder realizar una designación. A futuro se deben realizar estudios más sofisticados, por ejemplo análisis XPS, con el fin de observar claramente el estado de oxidación del rodio.

#### 6.4.3 Reducción a Temperatura Programada.

Con el fin de analizar el efecto del rodio en la reducibilidad se realizaron experiencias de RTP. Los diagramas se muestran en la Figura 6.3.



**Figura 6.3:** Diagramas de RTP de CoZt y RhCoZt.

Los resultados muestran que los catalizadores poseen señales de reducción atribuidas a la reducción de la espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Con respecto a los perfiles de reducción de especies de rodio, Fornasiero y colaboradores consideran que los óxidos de rodio reducen a temperaturas menores a los  $227^\circ\text{C}$ . Donde la temperatura de reducción depende del tamaño de las partículas, en el caso de la especie  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  las partículas de menor tamaño y mayor dispersión reducen a menor temperatura que las más grandes [7].

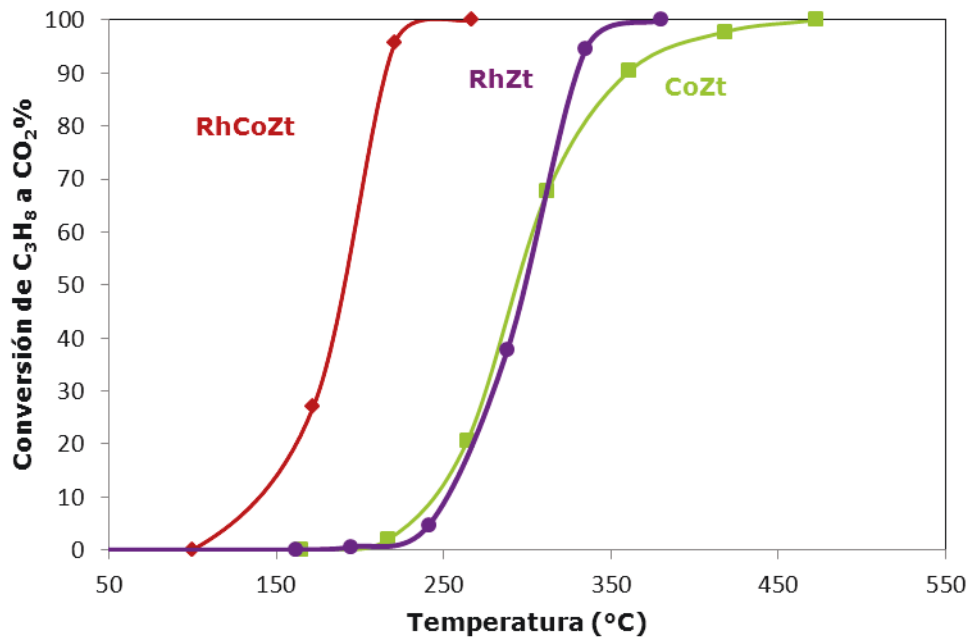
El catalizador que contiene rodio contiene una señal de reducción ubicada a proximadamente los  $170^\circ\text{C}$ , la cual se atribuye a la reducción de especies de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . En este mismo catalizador la señal asociada a la reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se ubica a menor temperatura. Rao y colaboradores proponen que el rodio metálico puede activar al  $\text{H}_2$  disociándolo [8]. En un trabajo muy reciente de Adamowska-Teyssier y colaboradores [6] han encontrado que la reducción de las fases oxídicas de rodio soportadas en un óxido mixto de cerio y zirconia generan una disminución de la temperatura de reducción de la ceria, se propone un mecanismo de spillover de  $\text{H}_2$  por la presencia del  $\text{Rh}^0$ .

## **6.5 Medidas de actividad de los catalizadores.**

### 6.5.1 Combustión de propano.

En la Figura 6.4 se presentan las curvas de conversión de propano a  $\text{CO}_2$  para los catalizadores preparados en esta sección, recordando cómo se enuncio en los capítulos anteriores, en ausencia de catalizador la combustión de propano presenta una T50 (temperatura a la cual se obtiene un 50% de conversión) de  $600^\circ\text{C}$ . Se trabajó con las siguientes condiciones: Masa catalizador = 100 mg, caudal=50ml/min;  $[\text{C}_3\text{H}_8]=1000$  ppm y  $[\text{O}_2]=5\%$ , velocidad espacial=  $30000\text{ h}^{-1}$ .





**Figura 6.4:** Resultados de Conversión de propano a CO<sub>2</sub>.

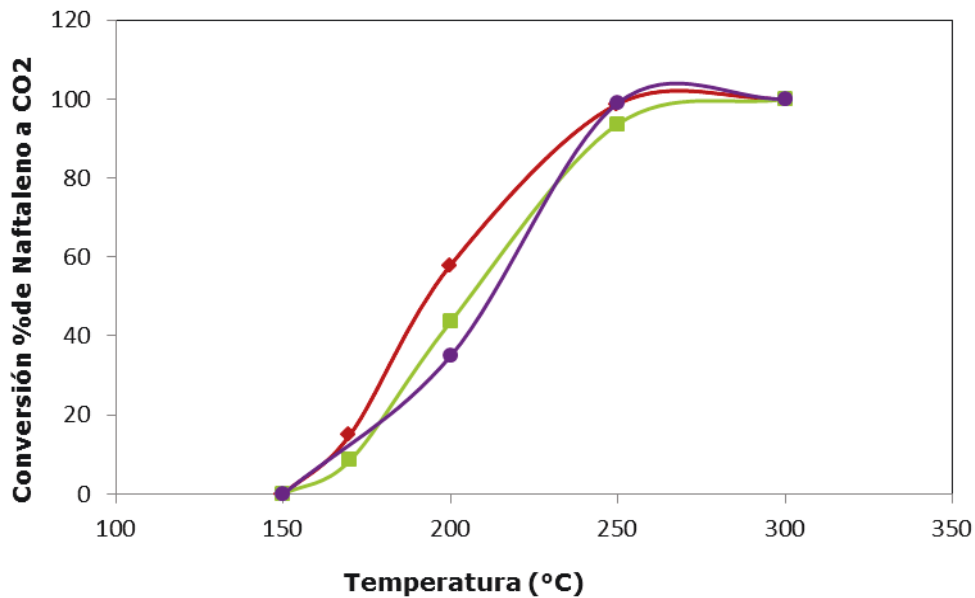
Los catalizadores presentan actividad para la reacción de combustión de este hidrocarburo. Los catalizadores RhZt y CoZt presentan una T100 de 350°C y de 450°C respectivamente. El catalizador promovido con rodio RhCoZt presenta una conversión total (T100) a los 235 °C la cual es una muy buena temperatura de combustión y la menor T50 hallada en esta tesis.

Los resultados indican que el agregado de rodio genera un fuerte efecto promotor acelerando la reacción de combustión.

#### 6.5.2 Combustión catalítica de naftaleno.

Las medidas de actividad de los catalizadores en las reacciones de combustión de naftaleno se muestran en la Figura 6.5.

Las condiciones utilizadas en la reacción son: masa de catalizador= 100 mg, caudal =30ml/min; [C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>]=150 ppm y [O<sub>2</sub>]= 10%.El naftaleno se oxida a en ausencia de catalizadores a T50= 440 y T100= 490°C.



**Figura 6.5:** Resultados en la combustión de naftaleno. ◆ RhCoZt, ● RhZt, ■ CoZt.

De las curvas puede verse que los catalizadores también son activos para la combustión catalítica de este poliaromático. El catalizador bimetálico presenta muy buena actividad, logrando bajar T50 de combustión del naftaleno más de 220°C aproximadamente.

El rodio y el cobalto presentan un efecto sinérgico y este catalizador, el RhCoZt, es el más activo, logrando la conversión total de naftaleno a CO<sub>2</sub> a los 250°C, la cual es una muy buena temperatura de combustión.

## **6.6 Conclusiones.**

El catalizador que contiene rodio-cobalto muestra muy buena actividad para la combustión de propano y ésta actividad se atribuye a un sinergismo entre las fases oxídicas de cobalto y las fases oxídicas de rodio, sin poder descartar totalmente la posibilidad de la existencia de nanopartículas de  $Rh^0$  o de especies  $Rh^{\delta+}$  dado que las técnicas de caracterización utilizadas no permiten ese tipo de análisis.

Para la combustión de naftaleno se encontró que el rodio también genera un leve efecto promotor en la reacción.

Se propone continuar estudiando estos materiales a fin de optimizar el efecto promotor del rodio dado que los sistemas hallados fueron muy activos tanto en la reacción de combustión de propano como en la de naftaleno.

---

## **Revisión Bibliográfica**

---

### **Parte A**

[1] Marie-Rose S.C., Belin T., Mijoin J., Fiani E., Taralunga M., Nicol F., Chaucherie X., Magnoux P. , Appl. Catal B 90 (2009) 489.

[2] Xia Q.-H., Hidajat K., Kawi S., Catal. Today (2001) 255.

[3] Varela-Gandía F.J., Berenguer-Murcia A., Lozano-Castelló D., Carzola-Amorós D., Sellick D. R., Taylor S.H., Appl.Cata.B 129 (2013) 98.

[4] Hosseini M., Siffert S., Cousin R., Aboukais A., Hadj-Sadok Z., B.-L. Su, C.R. Chimie 12 (2009) 654.

[5] Avila M.S., Apesteguía C. R., Garetto T.F, en las actas del XXII Congreso Iberoamericano de catálisis, Chile, (2010) MA-O-19.

[6] Garetto T.F., Rincón E. and Apesteguía C.R., Appl. Catal. B 73 (2007) 65.

[7] Demoulin O., Le Clef B., Navez M., Ruiz P., Appl. Catal. A 344, (2008) 1.

[8] Yoshida H., Yazawa Y., Hattori T., Catal. Today 87, (2003).19

[9] Hosseini M., Barakat T., Cousin R., Aboukais A., Su B.-L., De Weireld G., Appl. Catal B 111 (2012) 218.

[10] Morales M.R., Barbero B.P., Cadús L.E. , Appl. Catal.B, 67 (2006) 229.

[11] Tasca J.E., Quincoces C.E., Lavat A., Alvarez A.M., Gonzalez M.G., *Ceramics Inter* 37 (2011) 803.

[12] Okal J., Zqawadzki M., *Appl. Catal. B* 105 (2011) 182.

[13] Solsona B., Davies T., Garcia T., Vazquez I., Dejoz A., Taylor S., *Appl.Catal B* 84 (2008) 176.

[14] Baldi M., Sanchez Escribano V., Gallardo Amores J. M., Milella F., Busca G., *Appl. Catal B*, 17, (1998) L175.

[15] Milt V.G., Ulla M.A., Lombardo E.A., *J. Catal* 2000 (2001) 241.

[16] Sellick D. R., Aranda A., García T., López J. M., Solsona B., Mastral A.M., Morgan D. J., Carley A. F., Taylor S. H., *Appl. Cat B* 132 (2013) 98.

[17] Aranda A., Agouram S., Lopez J. M., Mastral A. M., Sellick D.R., Solsona B., Taylor S. H., Garcia T., *Appl. Cat B* 127(2012) 77.

[18] Ntainjua E. N., Davies T. E., Garcia T., Solsona B., Taylor S. H., *Catal Lett* 141 (2011)1732.

[19] Schmidbaur H., *Naturwiss. Rundsch.* 48 (1995) 443-451.

[20] Bond G. C., Sermon P. A., Webb G., Buchanan D. A., Wells P. B. J., *Chem. Soc. Chem. Commun.*( 1973) 444-445.

[21] Campo B.C., Volpe M.A, Ivanova S., Touroude R., *J. of Catalysis* 242 (2006) 162-171.

[22] Campo B.C., Ivanova S., Gigola C., Petit C., Volpe M.A., *Catal. Today* 133-135 (2008) 661-666.

- [23] Campo B.C., Petit C., Volpe M.A., *J. of Catalysis* 254 (2008) 71–78.
- [24] Campo B.C., Santori G., Petit C., Volpe M.A., *Appl. Catal. A: General* 359 (2009) 79–83.
- [25] Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N., *Chem. Lett.* 16 (1987) 405-408.
- [26] Sakurai H., Haruta M., *Catal. Today* 29 (1996) 361-365.
- [27] Haruta M., Ueda A., Tsubota S., Torres Sanchez R. M., *Catal. Today* 29 (1996) 443-447.
- [28] Valden M., Lai X., Goodman D. W., *Science* n°5383, 281 (1998) 1647-1650.
- [29] Abad A., Concepción P., Corma A., García H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 4066-4069.
- [30] Abad A., Almela C., Corma A., García H., *Chem. Commun.* (2006) 3178-3180.
- [31] Bond G.C., Thompson D.T., *Catal. Rev.Sci. Eng.*, 41 (1999) 319-338.
- [32] Zanella R., Giorgio S., Shin C.H., Henry C.R., Louis C., *J. Catal.* 222 (2004) 357.
- [33] Roldan-Cuenya B., *Thin Solid Films* 518 (2010) 3127 -3150.
- [34] Haruta M., *Chem. Record* 3 (2003) 75-87.

- [35] Akita T., Lu P., Ichikawa S., Tanaka K., Haruta M., Surface and Interface Analysis 31 (2001) 73-78.
- [36] Mavrikakis M., Stoltze P., Noskov J. K., Catal. Letters 64 (2000) 101-106.
- [37] Jin-nyeong Jo, Hong-Gi Lee, Yeon-Tae Yu, Electrochem. Solid-State Lett. 1(2011) B89-B91.
- [38] Waters R.D., Weimer J.J., Smith J.E., Catal. Lett. 30 (1995) 181.
- [39] Haruta M, Catalysis Surveys from Japan 1 (1997) 61.
- [40] Solsona B.E., García T., Agouram S., Hutchings G.J., Taylor S.H., Appl Catal. B 101 (2011) 388.
- [41] Gluhoi A.C., Bogdanchikova N., Nieuwenhuys B.E., Catal. Today 113 (2006) 178.
- [42] Solsona B.E., García T, Agouram S., Taylor S.H., Hutchings G.J., Makkee M., Appl. Catal. A 365 (2009) 222.
- [43] Solsona B.E., García T., Jones C., Taylor S.H., Carley A.F., Hutchings G.J, Appl. Catal. A 312 (2006) 67.
- [44] Gluhoi A.C., Nieuwenhuys B.E., Catal. Today 119 (2007) 305.
- [45] Choudhary V.R., Patil V.P., Jana P., Uphase B.S., Appl. Catal A 350 (2008) 186.

- [46] Solsona B., Perez-Cabero M., Vazquez I., Dejoz A., García T., Alvarez-Rodriguez J., El-Haskouri J., Beltran D., Amoros P., Chem. Eng. J 187 (2012) 391.
- [47] Gluhoi A.C., Lin S. D., Nieuwenhuys B.E., Catal. Today 90 (2004) 175.
- [48] Gluhoi A.C., Bogdanchikova N., Nieuwenhuys B.E., J.Catal. 232 (2005) 96.
- [49] Gluhoi A.C., Bogdanchikova N., Nieuwenhuys B.E., J.Catal. 229 (2005) 154.
- [50] Gluhoi A.C., Bogdanchikova N., Nieuwenhuys B.E., Catal. Today 113 (2006) 178.
- [51] Kim D.H., Kung M.C., Kozlova A., Yuan S.D., Kung H.H., Catal.Lett 98 (2004) 11.
- [52] Ousmane, Liotta L.F., DiCarlo G., Pataleo G., Venezia A., Deganello G., Retailleau L., Giroir-Fendler A., Catal. Today 176 (2011) 7.
- [53] Delannoy L., Fajerweg K., Lakshmanan P., Potvin C., Methivier C., Louis C., Appl. Catal B 94 (2010) 117.
- [54] Solsona B., Aylón E., Murillo R., Mastral A., Monzones A., Agouram S., Davies T., Taylor S., García T., J. Haz. Mat. 187 (2011) 544.
- [55] Solsona B., García T., Murillo R., Mastral A. M., Ndifor E. N., Hetrick C.E., Amiridis M.D., Taylor S.H., Topics in Catal 52 (2009) 492.
- [56] Sciré S., Liotta L., Appl.Catal B 125 (2012) 222-246.



[57] Turkevitch J., Stevenson P. C., Hillier J., Discuss. Faraday Soc. 11 (1951) 55-75.

[58] Zanella R., Mundo Nano vol. 5, N° 1( enero-junio, 2012).

[59] Toraya H., Yoshimura M., Somiya S., Commun. Am. Ceram. Soc. (1984) 119-121.

[60] Jaworski M. A., Lick I. D., Siri G.J., Casella M.L., Appl. Catalysis B: Environmental 156-157 (2014) 53-61.

[61] Solsona B., Aylón E., Murrillo R., Mastral A. M., Monzonís A., Agouram S., Davies T.E., Taylor S. H., García T., J. Haz. Mat. 187 (2011) 544-552.

[62] López-Fonseca R., Elizundia U., Landa I., Gutiérrez-Ortiz M.A., González-Velasco J.R., Appl. Catal.61 (2005) 150.

[63] Wei Y., Liu J., Zhao Z., Duan A., Jiang G., Xu C., Gao J., He H., Wang X., Energy Environ. Sci., 4 (2011) 2959-2970.

[64] Ciambelli P., Palma V., Russo P., Vaccaro S., Catal. Today 75 (2002) 471.

[65] Russo N.; Furfori S.; Fino D.; Saracco G.; Specchia V., Appl. Catal. B 83 (2008) 85.

[66] Bassou B., Guilhaume N., Emil Iojoiu E., Farrusseng D., Lombaert K., Bianchi D., Mirodatos C., Catal. Today 159 (2011) 138-143.

[67] Matarrese R., Castoldi L., Lietti L., Forzatti. P., Catal. Today 136 (2008) 11.

[68] Hleis D., Labaki M., Laversin H., Courcot D., Aboukaïs A., *Colloides and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 330 (2008) 193-200.

[69] Carrascull A., Lick I., Ponzi E., Ponzi M., *Catal. Communications* 4 (2003) 124-128.

[70] Ruiz M., Lick I., Ponzi M., Rodríguez Castellón E., Jiménez-López A., Ponzi E., *Thermochimica Acta* 499 (2010) 21-26.

[71] Bueno-López A., Krishna K., Makkee M., Moulijn J.A., *Catal. Lett.* 99 (2005) 203-205.

[72] Bueno-López A., Krishna K., Makkee M., Moulijn J.A., *J. Catal.* 230 (2005) 252-263.

[73] Krishna K, Bueno-López A., Makkee M., Moulijn J.A., *Appl. Catal., B* 75 (2007) 189-200.

[74]. Atribak I, Bueno-López A., García-García A., *Catal. Commun.* 9 (2008) 250-255.

[75] Lick I.D., Carrascull A. L., Ponzi M. I., Ponzi E. N., *Ind. Eng. Chem. Res.* 47(2008) 3834-3839.

[76] Setiabudi A., Chen J., Mul G., Makkee M., Moulijn J.A., *Appl. Catal. B* 51 (2004) 9-19.

[77] Sanchez B.S, Querini C., Miró E., *Appl. Catal. A* 366 (2009) 166-175.

[78] Mul G., Kapteijn F., Doornkamp C., Moulijn J. A., *J. Catal.* vol 179 (1998) 258-266.

[79] Saracco G., Serra V., Badini C., Specchia V., Ind. Eng. Chem.Res. vol 36 (1997) 2051-2058.

[80] Ito K., Kishikawa K., Watajima A., Ikeue K., Machida M., Catal. Comm. 8 (2007) 2176-2180.

[81] López-Fonseca R., Elizundia U., Landa I., Gutiérrez-Ortiz M.A., González-Velasco J.R., Appl. Catal.61 (2005) 150.

[82] Peralta M.A., Zanuttini M, Ulla M.A., Querini C., Appl. Catal. A 339 (2011) 161-171.

[83] Weng D., Li J., Wu X., Lin F., Catal. Comm. 9 (2008) 1898-1901.

[84] Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N., Chem. Lett. 16 (1987) 405-408.

[85] Masatake Haruta, The Chemical Record, 3, (2003) 75-87.

[86] Grisel R.J.H., Nieuwenhuys B.E., Catal. Today 64 (2001) 69-81.

[87]. Soares M.C, Bowker M., Appl. Catal. A 291 (2005) 136-144.

[88] Ruiz M. L., Lick I. D, Ponzi M. I., Rodriguez-Castellón E., Jiménez-López A., Ponzi E. N., Appl.Catal. A 392 (2011) 45-56.

## **Parte B**

[1] Yan Z., Bukur D. B, WayneGoodman D., Catal. Today 160 (2011) 39–43.

[2] Noronha F.B., Frydman A., Aranda D.A.G.,Perez C, Soares R.R., Morawek B., Castner D., Campbell C.T., Frety R., Schmal M.,Catal.Today 28 (1996)147–157

[3] Becerra A., Iriarte M. E, Dimitrijewits M., Castro-Luna A., Bol. Soc. Chil. Quím.v.47n.4, Concepción (2002).

[4] Jongsomjit B., Goodwin Jr J.G. ,Catal. Today 77 (2002) 191–204

[5] Jongsomjit B., Panpranot J. , Goodwin Jr. J. G., J. of Catalysis 204 (2001) 98–109.

[6] Adamowska M., Krzton A. , Najbar M., Camra J.,.Dje ´ga-Mariadassou G , Da Costa P., Appl. Catalysis B: Environmental 90 (2009) 535–544

[7] Fornasiero P, Di Monte R, Ranga Rao G, Kašpar J, Meriani S, Trovarelli, J Catal 151 (1995) 168-177.

[8] Ranga Rao G, Fornasiero P, Di Monte R, Kašpar J, Vlaic G, Balducci G, J Catal 162 (1996) 1-9.

### **Conclusiones generales:**

- En esta tesis se prepararon y caracterizaron mediante diversas técnicas fisicoquímicas catalizadores de fases oxídicas de cobalto soportadas sobre sílice, alúmina y zirconia.
- Todos estos catalizadores son activos para las reacciones de combustión de propano y naftaleno, logrando disminuir en mayor o menor manera la temperaturas de combustión de estos hidrocarburos, teniendo una importante dependencia la actividad de la concentración de las fases activas.
- En todos los casos se obtuvieron partículas oxídicas  $\text{Co}_3\text{O}_4$  soportadas cuyo tamaño es menor a los 22 nm, las cuales se consideran que son las responsables de la actividad.
- Entre los catalizadores monometálicos el más activo es el  $\text{Co}_5\text{Si}$  en la combustión de propano, tanto en presencia como en ausencia de óxido nítrico, NO, en la alimentación.
- Todos los catalizadores logran muy buenas temperaturas de combustión en la reacción del naftaleno, el catalizador con menor T50 es el CoZ.
- Se prepararon catalizadores monometálicos de oro, los cuales presentan muy buena actividad en la reacción de combustión de naftaleno, lo cual es un hallazgo muy bueno dado que esta reacción no ha sido muy estudiada. La actividad de estos catalizadores depende del método de preparación siendo los preparados mediante el método Depósito precipitación los más activos. Aun así, los catalizadores que contiene únicamente este

metal noble son menos activos que los catalizadores de cobalto soportado.

- El agregado de oro solo genera un aumento de actividad en un sólo catalizador de cobalto soportado, ese catalizador es el AuDpCoZt, es el más reducible y el más activo en las reacciones de combustión de propano y naftaleno. Los catalizadores presentan una actividad aceptable en la reacción de combustión catalítica de material particulado (soot).
- El agregado de rodio al catalizador CoZt aumenta la actividad para la combustión de propano y naftaleno. Siendo el catalizador RhCoZt el que ha presentado mayor actividad entre todos los materiales presentados en esta tesis.

### **Expectativas futuras:**

- ✓ Se plantea continuar con el estudio de las reacciones de combustión de hidrocarburos con nuevos materiales diseñados a partir de los conocimientos adquiridos.
- ✓ Preparación de soportes de óxidos simples y mixtos combinando: óxido de zirconia, óxido de cerio y óxido de sílice. Obtención de sistemas híbridos al modificar la superficie de alúminas de gran área con estos óxidos. Los soportes óxidos mixtos, por ejemplo  $ZrO_2-SiO_2$ ,  $ZrO_2-Al_2O_3$ ,  $CeO_2-SiO_2$ .
- ✓ Preparación de catalizadores con óxidos de metales de transición de Co y Cu, Ni, Rh y Au entre otros soportados sobre los sistemas oxídicos mixtos mencionados anteriormente:
  - i) Catalizadores del tipo  $MxOy$ /soporte (M: cobalto, cobre) y
  - ii) Catalizadores del tipo MN/soporte (MN: Au o Rh).
  - iii) Catalizadores del tipo  $MxOy$ /Au/soporte (M: cobalto, cobre)
  - iv) Catalizadores del tipo  $MxOy$ / Rh/soporte (M: cobalto, cobre).
- ✓ Se plantea continuar la caracterización de los materiales presentados en esta tesis, sobre todo de los catalizadores que contienen oro y rodio en su composición con técnicas de caracterización más sofisticadas como por ejemplo XPS o TEM con mapa químico. Estos ensayos se realizarán en la Universidad de Málaga, España.
- ✓ Se plantea agregar como técnica de caracterización la adsorción-desorción de  $NH_3$ , técnica disponible y puesta a punto recientemente en nuestro laboratorio, para analizar la cantidad de sitios ácidos totales presentes en los catalizadores.

- ✓ Se plantea estudiar la adsorción de hidrocarburos sobre los catalizadores con una celda DRIFT que se está poniendo en funcionamiento en la Fac. de Cs. Exactas.
- ✓ Realizar análisis Calorimétricos (DSC) para analizar procesos que involucran cambios de energía, tanto en los precursores como en los catalizadores (calor de fusión, calor de cristalización, calor de oxidación, etc). Fundamental para la preparación de nuevos soportes.