



UNIVERSIDAD DE CHILE -FACULTAD DE CIENCIAS -ESCUELA DE PREGRADO

**“CATALIZADOR DE COBRE SOPORTADO EN
NANOESFERAS DE $M\text{CeO}_2@T\text{IO}_2$ (M= Sm,Y) PARA LA
ELIMINACIÓN DE GASES DE COMBUSTIÓN”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento
parcial de los requisitos para optar al Título de

Química Ambiental

Naima López Urzúa

Director del Seminario de Título:
Dr. Sichem Guerrero Ruz

Director Patrocinante:
Dr. Paul Jara

Marzo 2018
Santiago – Chile



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por la Sr(ta).

Naima Elena López Urzúa

**“CATALIZADOR DE COBRE SOPORTADO EN NANOESFERAS DE
M₂CeO₂@TiO₂ (M= Sm,Y) PARA LA ELIMINACIÓN DE GASES DE
COMBUSTIÓN”**

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental.

Director de Seminario de título : Dr. Sichem Guerrero Ruz _____

Profesor Patrocinador: Dr. Paul Jara Vergara _____

Comisión revisora y evaluadora:

Presidente Comisión: Dra. Marcela Urzúa Acevedo _____

Evaluador: Dr. Antonio Galdámez Silva _____

Biografía



Naima Elena López Urzúa nació un 14 de octubre de 1989 como segunda hija de Sole y Raúl, y hermana de Ismael. Hasta los 7 años vivió en Santiago junto a su hermano, padres y abuelos. Luego la familia se traslada a Coquimbo, específicamente al balneario la Herradura donde Naima crece felizmente siempre en contacto con la naturaleza y los amigos. Completa su enseñanza escolar en la cuarta región en la cual descubre el interés por el conocimiento, la música, la pintura, la lectura y la ciencia. Pero, dentro de todas estas actividades sintió que su vocación era contribuir en las posibles soluciones a las problemáticas medio ambientales y ser protagonista en defender y aportar al desarrollo social y ambiental de Chile.

Es por esto que decide estudiar Química Ambiental en la Universidad de Chile, un proceso desconocido y no exento de dificultades y frustraciones surgidas por la elección de la carrera, la que hoy felizmente termina su ciclo.

Dedicatoria

Con mucho cariño dedico este trabajo a todos quienes me han apoyado en este largo proceso. Primero dedico este trabajo a mi familia Chilena-Australiana, por acompañarme en todos los momentos pasados en mis estudios de Química Ambiental. A mis padres Sole y Raúl quienes con amor y muchísimo esfuerzo permitieron el término de este ciclo. Gracias por todos sus consejos, por repetirme día a día que lo importante en la vida es ser feliz, los amo. A la comunidad del 1306 por tantas sonrisas al final del día, a mi hermano Ismael por su apoyo y palabras que nos permitieron momentos de ciencia y filosofía “de la puerta para adentro”.

A mis abuelos que no están hoy, pero son parte de cada uno de mis pasos y pensamientos.

A Vicente mi compañero, mi mejor amigo, mi nueva familia. Por tu infinita paciencia y amor con quien he formado un “equipo compartido”, sin ti nada de esto hubiera sucedido.

A mis amigas y amigos quienes me acompañaron en las mil y una historias de “la tesis” y a Claris por esperarme con sus ronroneos.

Por último, quisiera dedicar especialmente este trabajo a Soledad Urzúa mi Madre, la que en un gesto puro de amor me traspasa su oportunidad de estudiar por medio de la beca Valech. Este trabajo es para ti y mis ancestras, mujeres independientes y valientes, a quienes admiro profundamente.

Agradecimientos

Difícil es nombrar a todos los que han sido parte de este proceso llamado “LA TESIS”, sin embargo no puedo dejar de mencionar principalmente al Dr. Sichem Guerrero, por darme la oportunidad de realizar este seminario de título en el laboratorio de catálisis, ya que sin sus consejos, apoyo y confianza depositada en mí, no hubiera logrado encontrar las herramientas que me hacen hoy, terminar este ciclo.

También agradezco al Dr. Paul Jara quien me apoyo incondicionalmente, a la Dra. Paulina Morales y a cada uno de mis compañeros del laboratorio, con quienes compartí muy agradables momentos, llenos de risas e infaltables tecitos.

Al Dr. Pedro Oyola y amigos del Centro Mario Molina, con quienes redescubrí la Química Atmosférica y por último al Proyecto Fondecyt Regular 1160721, por permitir la realización de esta investigación.

Lo cierto es que yo ignoraba mis capacidades, sin embargo, hoy estoy firme con más confianza y optimismo, a todos ustedes: ¡Infinitas Gracias!

Índice de contenidos

BIOGRAFÍA	II
DEDICATORIA.....	III
AGRADECIMIENTOS	IV
ÍNDICE DE CONTENIDOS	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS	XI
RESUMEN.....	XII
ABSTRACT	XIV
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 ANTECEDENTES GENERALES	1
1.2 ANTECEDENTES ESPECÍFICOS	5
1.2.1 UTILIZACIÓN DEL COBRE Y PAPEL DEL SOPORTE.....	5
1.2.2 TEORÍA PARA LA PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES	7
1.2.3 MECANISMO DE REACCIÓN DE LA REDUCCIÓN DE NO CON CO	9
1.3 HIPÓTESIS.....	12
1.3.1 OBJETIVO GENERAL.....	12
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
II. MATERIALES Y MÉTODOS	14
2.1 REACTIVOS UTILIZADOS	14
2.2 UNIDAD DE REACCIÓN.....	15
2.3 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	18
2.3.1 PREPARACIÓN DEL SOPORTE $Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ O $Y_2O_3CeO_2@TiO_2$ POR EL MÉTODO DE MICELA INVERSA	19
2.3.2 ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS DESDE EL SOPORTE MEDIANTE EXTRACCIÓN POR SOLVENTE	21
2.3.3 CALCINACIÓN.....	22
2.3.4 IMPREGNACIÓN CON COBRE SOBRE EL SOPORTE.....	24
2.3.5 IMPREGNACIÓN CON POTASIO SOBRE EL SOPORTE	24
2.4 NOTACIÓN DE CATALIZADORES.....	25
2.5 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	26
2.5.1 REDUCCIÓN POR TEMPERATURA PROGRAMADA TPR.....	26
2.5.2 ADSORCIÓN DE NITRÓGENO PARA DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL BET Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PORO.	28
2.5.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	29
2.5.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	30
2.5.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	30
2.5.6 REFLECTANCIA DIFUSA (DRIFTS) IN- SITU	30
2.6 ACTIVIDAD DE CATALIZADORES	31
2.6.1 REDUCCIÓN DE NO CON CO.....	31
2.6.2 OXIDACIÓN DE CO	32
2.6.3 OXIDACIÓN DE NO.....	33
2.6.4 ADICIÓN DE H_2O Y CO_2 POR SEPARADO Y SIMULTÁNEAMENTE	33
III. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	35

3.1 REDUCCIÓN POR TEMPERATURA PROGRAMADA TPR.....	35
3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	40
3.3 ÁREA ESPECÍFICA POR ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE NITRÓGENO (BET).....	42
3.4 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA SEM Y TEM	49
3.5 ACTIVIDAD EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE CO	51
3.6 ACTIVIDAD DE ADSORCIÓN DE NO	54
3.7 ACTIVIDAD EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE NO CON CO	60
3.8 ACTIVIDAD EN LA ADICIÓN DE CO ₂ , H ₂ O Y AMBOS EN SIMULTÁNEO EN LA REDUCCIÓN DE NO CON CO.....	67
3.9 REFLEXIÓN DIFUSA DE INFRARROJO DRIFTS.....	72
3.9.1 ADSORCIÓN DE NO EN PRESENCIA DE O ₂ , EN CONDICIONES OPERANDO	72
3.9.2 OXIDACIÓN DE CO EN CONDICIONES OPERANDO	76
3.9.3 REDUCCIÓN DE NO CON CO EN PRESENCIA DE OXÍGENO	78
3.9.4 ESTIMACIÓN DEL COSTO DEL FILTRO EN UNA ESTUFA DE DOBLE COMBUSTIÓN	84
3.9.5 MECANISMO DE ADSORCIÓN Y DISCUSIÓN FINAL	86
IV. CONCLUSIONES.....	92
V. BIBLIOGRAFÍA	94
ANEXOS.....	101
A. EXTRACTOR GREGAR.....	101
B. REDUCCIÓN POR TEMPERATURA PROGRAMADA	103
C. ADSORCIÓN DE NITRÓGENO PARA DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL BET Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PORO.....	104
D. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	108
E. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	110
F. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	111
G. ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO Y REFLECTANCIA DIFUSA (DRIFTS) IN- SITU.....	112
H. ISOTERMAS OBTENIDAS POR ANÁLISIS BET	114
I. ESTIMACIÓN DEL COSTO DEL PRETRATAMIENTO DEL CATALIZADOR REDUCIDO A 500°C.....	116
J. ESPECTROS DRIFTS DURANTE UNA RAMPA DE TEMPERATURA DESPUÉS DE LA ADSORCIÓN SIMULTÁNEA DE CO Y O ₂ ESTABILIZADO EN HE.....	117
K. PUBLICACIONES.....	118

Índice de tablas

Tabla 1: Rampa de temperaturas para la calcinación de los catalizadores.	23
Tabla 2: Programa de temperaturas de oxidación del catalizador para TPR.	26
Tabla 3: Programa de temperatura para TPR.	27
Tabla 4: Programa de temperatura de calcinación antes de prueba de actividad.	32
Tabla 5: Áreas superficiales y volumen de poro de los soportes y catalizadores	43
Tabla 6: Asignación de especies sobre $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$	82
Tabla 7: Asignación de especies sobre $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$	82
Tabla 8: Asignación de especies sobre $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ oxidado a 500°C	83
Tabla 9: Asignación de especies sobre $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ reducido a 500°C	83
Tabla 10: Costo del catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$	85

Índice de figuras

Figura 1: Esquema de una estufa de doble combustión con filtro catalítico.....	3
Figura 2: Esquema del soporte del catalizador tipo (core-shell).....	7
Figura 3: Figura esquemática de la síntesis del soporte.....	9
Figura 4: Mecanismo propuesto en la reacción de NO con CO (Shelef, 1975).....	10
Figura 5: Modelo propuesto en la reacción de NO con CO (Yao, y col., 2013).....	11
Figura 6: Horno, reactor y catalizador del sistema de reacción.....	16
Figura 7: Celda de reacción Pike.....	17
Figura 8: Sistema de reacción.....	18
Figura 9: Adición de solución 1 a solución 2.....	20
Figura 10: Separación de las fases.....	21
Figura 11: Extracción Gregar.....	22
Figura 12: Muestras calcinadas.....	23
Figura 13: Esquema del análisis de TPR. Las flechas verdes corresponden al flujo de H_2/Ar que ingresa al reactor y las flechas azules al flujo de salida del reactor.....	28
Figura 14: Equipo NOVA 1000e.....	29
Figura 15: A) Celda Diffus IR marca Pike, cargada con el catalizador, B) celda instalada en el espectrómetro.....	31
Figura 16: Experimentos de TPR para los catalizadores 2.5%Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ , 5%K/2.5%Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ y soporte Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	36
Figura 17: Experimentos de TPR para el catalizador 2.5% Cu/Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ , 5% K/2.5% Cu/Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ y soporte Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	38
Figura 18: Perfiles de difracción XRD para: K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ , Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ y Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ . Para referencia se incluyen los espectros de CeO ₂ y TiO ₂	42
Figura 19: Distribución de poros del soporte Sm ₂ O ₃ @TiO ₂	45
Figura 20: Distribución de poros de Cu/Sm ₂ O ₃ @TiO ₂	46
Figura 21: Distribución de poros de K/Cu/Sm ₂ O ₃ @TiO ₂	46
Figura 22: Distribución de poros del soporte Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	47
Figura 23: Distribución de poros de Cu/Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	48
Figura 24: Distribución de poros de K/Cu/Y ₂ O ₃ @TiO ₂	48
Figura 25: Micrografía SEM para el catalizador K/Cu/Sm ₂ O ₃ @TiO ₂	49
Figura 26: Micrografías TEM para el catalizador K/Cu/Sm ₂ O ₃ @TiO ₂	50
Figura 27: Comparación de actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO para los catalizadores. Curva negra el soporte, curva roja Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ y curva azul K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	51
Figura 28: Comparación de actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO para el catalizador dopado en yttria. Curva negra soporte, curva roja Cu/Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ y curva azul K/Cu/Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	53

Figura 29: Comparación de actividad catalítica en la adsorción de NO para el catalizador dopado en samario. Curva negra soporte, curva roja Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ y curva azul K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	55
Figura 30: Producción de NO ₂ en la adsorción de NO para el catalizador de Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ y K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	56
Figura 31: Comparación de actividad catalítica en la adsorción de NO para el catalizador dopado en itrio. Curva negra soporte, curva roja Cu/Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ y curva azul K/Cu/Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	58
Figura 32: Producción de NO ₂ en la adsorción de NO para el catalizador de Cu/Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ y K/Cu/Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	59
Figura 33: Comparación de actividad en la reacción de reducción de NO con CO en el soporte A) Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ , en el soporte incluyendo el metal B) Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ y el catalizador completo C) K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	60
Figura 34: Producción de NO ₂ en la reacción de NO + CO para el catalizador de Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ y K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	61
Figura 35: Comparación de actividad en la reacción de reducción de NO con CO en el soporte A) Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ , en el soporte incluyendo el metal B) Cu/Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ y el catalizador completo C) K/Cu/Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	62
Figura 36: Producción de NO ₂ en la reacción de NO + CO para el catalizador de Cu/Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ y K/Cu/Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	63
Figura 37: Catalizador completo K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ reducido a 500°C en la reacción de NO + CO y producción de NO ₂ en la reacción	65
Figura 38: Mecanismo propuesto por (Nolan y col., 2006) en la reducción de NO con CO *CeO _{2x} : superficie reducida de CeO ₂	66
Figura 39: A) Catalizador completo K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ reducido a 500°C en la reacción de NO + CO a alta temperatura (200-600°C) y B) producción de NO ₂ en la reacción.	67
Figura 40: Sistema de adición de vapor de agua al reactor	68
Figura 41: Ingreso de gases hacia el reactor, en rojo el flujo de gases seco, en azul flujo de gases húmedos, junto a la entrada y salida correspondiente del vapor de H ₂ O ..	69
Figura 42: Sistema de reacción con la incorporación de la línea húmeda	69
Figura 43: Efecto del H ₂ O en el catalizador K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ reducido a 500°C en condiciones de reacción. 1% de H ₂ O, 1% CO, 500 ppm NO, 10% O ₂ , balanceado en He	70
Figura 44: Efecto del CO ₂ en el catalizador K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ reducido a 500°C en condiciones de reacción. 1% de H ₂ O, 1% CO, 500 ppm NO, 10% O ₂ , balanceado en He	71
Figura 45: Efecto sinérgico del H ₂ O y el CO ₂ en el catalizador K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ reducido a 500°C en condiciones de reacción. 1% de CO ₂ , 1% de H ₂ O, 1% CO, 500 ppm NO, 10% O ₂ , balanceado en He	72
Figura 46: Evolución en el tiempo de la adsorción de NO con O ₂ en los catalizadores dopados con samario a 330°C. A) Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ , B) Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ , y C) K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	73

Figura 47: Evolución en el tiempo de la oxidación de CO en los catalizadores dopados con samario a 330°C. A) $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, B) $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, y C) $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$	76
Figura 48: Espectro DRIFT de la reducción selectiva de NO con CO en presencia de oxígeno a 330°C, sobre A) $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, B) $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, C) $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y D) $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ reducido a 500°C.....	78
Figura 49: Esquema del filtro.....	84
Figura 50: Sistema de extracción Gregar.....	102
Figura 51: Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.	105
Figura 52: Representación esquemática de los cuatro tipos de histéresis.....	107
Figura 53: Difracción de Rayos X: a) constructiva, b) destructiva.....	108
Figura 54: Esquema de un equipo SEM.....	110
Figura 55: Esquema de un espectrofotómetro infrarrojo	112
Figura 56: Isothermas obtenidas para los catalizadores $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$	114
Figura 57: Isothermas obtenidas para los catalizadores: $\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Cu}/\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{K}/\text{Cu}/\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{Cu}/\text{K}/\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$	115
Figura 58: DRIFT del Catalizador $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ previamente calcinado por 1 hora en una corriente de O_2 (10cc/min) a 300°C, flujo total: 50cc/min (1% CO, 1% O_2 , balanceado en He), catalizador/ KBr 1:6	117
Figura 59: DRIFT del Catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ previamente reducido por 1 hora en una corriente de H_2/Ar (10cc/min) a 300°C, flujo total: 50cc/min (1% CO, 1% O_2 , balanceado en He), catalizador/ KBr 1:6.....	117

Lista de abreviaturas

XRD: Difracción de rayos X

TEM: Transmission electron microscope o microscopía electrónica de transmisión

SEM: *ScanningEletronicMicroscope* o microscopía de barrido electrónico

TPR: Reducción por temperatura programada

DRIFTS: Reflectancia difusa de infrarrojo

FT-IR: *InfraRed Fourier Transformate* o Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

BET: Brunauer, Emmet y Teller

T(°C): Temperatura en grados Celsius

Tensoactivo: Sustancias que influyen en la superficie de contacto de un material, por medio de la tensión superficial de este.

Adsorción: proceso por el cual iones, átomos y moléculas de gases, líquidos o sólidos disueltos son retenidos en una superficie

Desorción: Lo contrario a adsorción

Adsorbato: Sustancia que se adsorbe en la superficie

Adsorbente: Superficie sobre la que sucede la adsorción

Fisorción: adsorción física que se debe a débiles fuerzas atractivas (Van der Waals)

Catalizador: sustancia que permite aumentar la velocidad de una reacción química

RESUMEN

La combustión residencial de biomasa es una fuente de energía común de calefacción y cocina en Chile especialmente en las ciudades del centro y sur. Sin embargo, al mismo tiempo produce importantes cantidades de contaminantes perjudiciales para la salud.

El presente trabajo de seminario de título se enfoca en la preparación y caracterización de catalizadores de cobre y potasio soportados en partículas tipo núcleo-carcasa: $Y_2O_3CeO_2@TiO_2$ y $Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$, y su posterior aplicación a la eliminación de contaminantes provenientes de la combustión de leña, en particular NO y CO. El soporte que consiste de un núcleo (TiO_2) y carcasa (CeO_2 estabilizado con itrio o samario) fue sintetizado por un método de micela inversa y posteriormente impregnado con precursores de cobre y potasio. Asimismo, con el fin de determinar y relacionar las características superficiales de los catalizadores con su actividad, se utilizaron diversas técnicas de caracterización (TEM, SEM, área BET, XRD, DRIFTS, TPR).

En las condiciones estudiadas, los resultados muestran que el catalizador previamente reducido a $500^\circ C$ ($K/Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$) es altamente activo en la reducción selectiva de NO con CO en presencia de oxígeno. De hecho, presenta conversión completa de CO desde los $255^\circ C$ y un 97% de conversión de NO a partir de los $330^\circ C$. Las especies de cobre altamente dispersas en interacción con la fase de potasio son capaces de reducir NO generando una variedad de especies superficiales de nitratos y nitritos, posteriormente reducidos a N_2 . Este catalizador basado en cobre y

libre de metales nobles posee un alto potencial comercial para su utilización en la eliminación de NO con CO en condiciones oxidantes.

ABSTRACT

Residential combustion of biomass is a common source of energy for heating and cooking in Chile, especially in central and southern cities. However, at the same time it produces important amounts of pollutants that are harmful to health.

The present seminar thesis is focused in the preparation and characterization of copper and potassium based catalysts supported on particles of a core-shell type: $\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, and its subsequent use in the elimination of pollutants originated from the combustion of firewood, specifically NO and CO. The support consisting of a core (TiO_2) and shell (CeO_2 stabilized with yttrium or samarium) were synthesized by a reverse micelle method and thereafter impregnated with copper and potassium precursors. In the same way, in order to determine and relate the activity and surface characteristics of the catalysts, a variety of characterization techniques were used (TEM, SEM, BET area, XRD, DRIFTS, TPR).

Under the conditions used in this study, the results show that the catalyst previously reduced at 500°C ($\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$) is highly active in the selective reduction of NO with CO in the presence of oxygen. In fact, it shows full conversion of CO from 255°C and 97% conversion of NO from 330°C . The highly dispersed copper species interacting with the potassium phase are able to reduce NO, further generating a variety of surface nitrite and nitrate species, which are then reduced to N_2 . This copper-based catalyst, free of noble-metals, possesses a high commercial potential for being used in the elimination of NO with CO under oxidizing conditions.

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes generales

La biomasa, en particular la leña y desechos de la agricultura, constituye una significativa fuente de energía renovable en el mundo entero, representando cerca de un 10% del total. En los países en vías de desarrollo, tales como Chile, cerca del 90% de la biomasa es usada para la calefacción de hogares y como combustible para cocinar (Naeher y col., 2007), de los cuales el 75% corresponde a sistemas a pequeña escala, tales como estufas de madera y pellets (Bindis y col., 2012).

La tradición que tilda a las emisiones provenientes de la quema de leña como inocuas, debido a su origen natural, ha ido perdiendo peso conforme lo han demostrado las evidencias científicas. De hecho, se ha establecido que las estufas que usan leña y lugares de quema como incendios forestales y quemas controladas emiten significativas cantidades de contaminantes perjudiciales para la salud. Entre estos contaminantes se incluyen compuestos carcinogénicos tales como hidrocarburos policíclicos aromáticos y compuestos orgánicos volátiles (COVs), además de material particulado, monóxido de carbono (CO), óxidos nitrogenados (NO_x) e hidrocarburos livianos (Naeher y col., 2007).

El mercado de la leña en Chile no está regulado, lo cual incide en un producto de gran variabilidad de origen y nivel de calidad. De hecho, la intensa utilización de leña húmeda, junto con la antigüedad de los equipos de combustión, son factores que se

repite estacionalmente y que van de la mano de niveles elevados de contaminación principalmente en las zonas centro y sur del país. Para controlar y reducir las emisiones de estos gases, el Ministerio de Medio Ambiente del Gobierno de Chile, ha realizado iniciativas tales como: programas de recambio de calefactores (www.calefaccionsustentable.cl), subsidios para mejorar la utilización de madera seca como combustible (Programa más leña seca, 2016) y programas para el mejoramiento de la aislación térmica en hogares, entre otras. Adicionalmente, se ha comenzado a implementar normativas que regulan el mercado y las emisiones de los calefactores a leña, y otros derivados de madera, que tengan potencia menor o igual a 25 kilowatts (Decreto Supremo N° 39). Sin embargo, el consumo de energía en calefacción entre las regiones de O'Higgins y Aysén proviene en un 81% de la combustión de leña (Ministerio de Energía, 2015), lo cual, junto a la mencionada ausencia de regulación del mercado de la leña, hacen prever que los problemas por contaminación permanecerán por largo tiempo en el sur del país.

Desde el punto de vista técnico, han surgido distintos tipos de soluciones para controlar y reducir las emisiones provenientes de estos contaminantes. Entre estas alternativas, la catálisis heterogénea resulta ser un enfoque muy interesante. Ésta consiste en la utilización de materiales sólidos sobre los cuales los contaminantes reaccionan a alta temperatura convirtiéndose en compuestos inertes. La mayoría de los estudios en catálisis para el abatimiento de contaminantes de combustión de biomasa, están basados en metales nobles. Un ejemplo de esto ocurre en Alemania, donde la reducción de emisiones de estufas a leña utilizan catalizadores basados en

combinaciones de paladio y platino dispersos sobre un soporte metálico, con una temperatura necesaria de inicio de la reacción de 177°C (moreCat, 2011). Del mismo modo, Estados Unidos utiliza catalizadores de paladio, platino y rubidio soportados en un panel de cerámica, con una temperatura necesaria de inicio de la reacción de alrededor de 257°C y 300°C (chimCat, 2011). Estos metales nobles son de alto costo y por ende, elevan el precio final de venta de la estufa. De hecho, este tipo de estufa no se comercializa en el Chile, no solo por su alto precio (US\$1500-2500), sino también porque su desempeño y durabilidad dependen de un usuario entrenado que sea capaz de regular variables tales como flujo de aire, combustible y temperatura, las cuales en condiciones óptimas aseguran la durabilidad del catalizador.

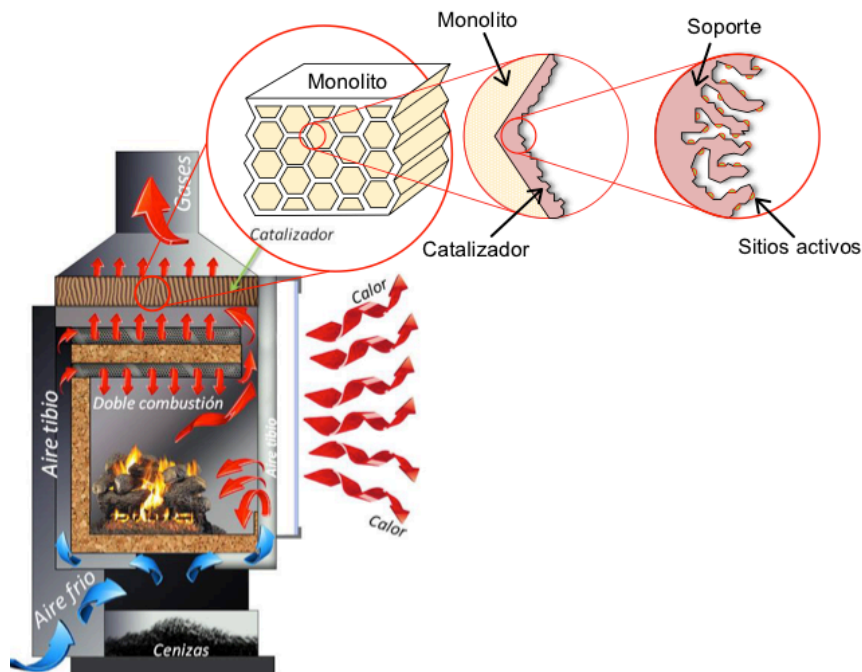


Figura 1: Esquema de una estufa de doble combustión con filtro catalítico

Derivado de lo anterior, para una masificación de esta tecnología es crucial el desarrollo de catalizadores más económicos y activos en la reducción de contaminantes provenientes de una estufa a leña.

Otro factor importante a considerar es que los estudios reportados en literatura se centran en un contaminante en particular o en una mezcla simplificada de ellos, aún cuando los compuestos provenientes de un efluente real de combustión corresponden a una compleja mezcla de compuestos. No obstante esto, la simplificación de la mezcla de reacción facilita el entendimiento de los fenómenos de superficie asociados al desempeño del catalizador.

En los últimos años, debido a su bajo costo y excelente rendimiento catalítico en diversas reacciones, los catalizadores basados en cobre han atraído considerablemente la atención. Se han investigado ampliamente reacciones de oxidación de CO (Gamarra y col., 2007), adsorción de NO (Guerrero y col., 2012), reformación de vapor de metanol, reducción de NO con CO (Chen y col., 2009; Sierra-Pereira y Urquieta-González, 2014), solo por mencionar algunas. La reacción de NO con CO, en particular, es muy importante en los procesos de combustión, pues ambos contaminantes están presentes en el efluente gaseoso. Sin embargo, la mayor parte de los estudios de literatura consideran la reacción de reducción de NO con CO en ausencia de oxígeno, lo que no representa los procesos de combustión, donde existen grandes cantidades de aire involucrado y por ende, condiciones altamente oxidantes en la reacción (como en la combustión de leña).

Al realizar la reducción de NO con CO en oxígeno, se produce la oxidación del CO hacia CO₂, siendo preferible que el CO actúe de reductor del NO. Por lo tanto, el

desafío del presente estudio es ocupar selectivamente el CO para la reducción de NO, en lugar de ser directamente oxidado a CO₂. Para ello, se plantea la síntesis de un catalizador con un soporte tipo núcleo-carcasa de óxido de titanio y óxido de cerio, respectivamente, posteriormente impregnado con cobre y potasio.

1.2 Antecedentes Específicos

1.2.1 Utilización del Cobre y papel del soporte

Como se mencionó anteriormente, la utilización de cobre como fase activa conlleva a la producción de catalizadores activos y estables. Sin embargo, lo anterior está sujeto a la naturaleza del soporte usado, pues la interacción metal-soporte juega un rol crucial en el comportamiento catalítico final.

Los catalizadores de óxido de cobre (CuO) soportados o dopados con ceria (CeO₂) han demostrado ser activos en una variedad de reacciones catalíticas. En oxidación de CO, los catalizadores basados en CuO y CeO₂ han mostrado rendimientos sobresalientes, comparables a los exhibidos por catalizadores de metales preciosos (Hornés y col., 2009; Gamarra y col., 2007).

En muchos de estos trabajos los precursores de cobre y cerio son depositados en un soporte, frecuentemente de óxido de aluminio Al₂O₃ (Shiau y col., 2006), óxido de zirconio ZrO₂ (Manzolia y col., 2005), óxido de titanio TiO₂ (Shutilova y col., 2012) entre otros. La alta actividad de los catalizadores de CuO-CeO₂ está asociada con la formación de sitios en la interfase entre ambos óxidos, en la cual el oxígeno puede ser fácilmente abstraído por el CO para formar CO₂. La vacante de oxígeno es luego llenada

por oxígeno de la fase gas, lo que permite la continuación del ciclo (Tsai y Huang, 2002). En cuanto a la naturaleza de las especies activas de cobre, se acepta generalmente que están relacionadas a fases de cobre bien dispersadas en contacto con el soporte (Martínez-Arias y col., 2003).

Con relación a la adsorción de NO_x , esta se produce principalmente por la adsorción de NO_2 , por lo que antes es necesaria la oxidación de NO a NO_2 . Esta última molécula es fácilmente adsorbida formando complejos nitro, nitritos y nitratos superficiales. Al parecer, el rol de la fase de cobre es oxidar el NO a NO_2 siendo esta última molécula mucho más reactiva. Conjuntamente, los catalizadores de cobre van acompañados de un metal alcalino el cual cumple la función de adsorber el NO_2 formando especies de nitritos y nitratos (Bormann y col., 2016). Los cuales son posteriormente convertidos a compuestos inertes por el mismo catalizador, preferentemente a N_2 gaseoso.

Finalmente, en la reducción de NO con CO también se informa el potencial del cobre (Martínez-Arias y col., 2003; Chen y col., 2009). Nuevamente el CeO_2 jugaría un rol importante en conjunto al CuO y se ha sugerido que el movimiento de oxígeno desde el cerio hacia el cobre superficial inducen a la aparición de vacantes de oxígenos, lo cual mejora la conversión de NO . Asimismo la presencia de bajos estados de oxidación del cobre, favorecen la alta actividad, siendo estas especies más activas (Yao, y col., 2013).

El catalizador de este estudio consistirá de un soporte de alta área superficial, con un núcleo de óxido de titanio (nanopartículas ~ 10 nm) cubierto por una capa de óxido de cerio (IV) de 2.5 nm de espesor, la cual además se encuentra estabilizada con óxido de samario (III) o Ytrio (III) (soporte tipo "core-shell", Figura 2). La inclusión de samario o

Ytrio, ayudará a la estabilidad térmica del óxido de cerio y facilitará la movilidad de especies de oxígeno superficial durante la reacción (Sriubas y Laukaitis, 2015). Por otra parte, el cobre y el potasio son añadidos posteriormente por impregnación húmeda. Estas especies participarán en la transformación de los contaminantes hacia compuestos inocuos.

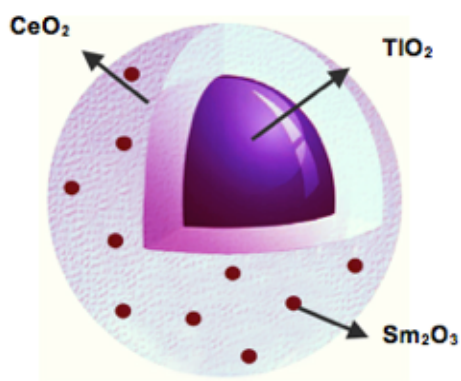


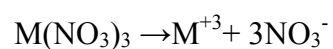
Figura 2: Esquema del soporte del catalizador tipo (core-shell)

1.2.2 Teoría para la preparación de los soportes

Una microemulsión o micela inversa son mezclas macroscópicamente estables conformadas por una fase acuosa, una fase orgánica y un tensoactivo, siendo dicho sistema una solución ópticamente isotrópica y estable. En escala macroscópica la microemulsión parece ser homogénea, pero molecularmente es heterogénea (Eriksson y col., 2004).

La síntesis del catalizador se realizará por micela inversa, la cual estará conformada por una fase acuosa (interior de la micela), mientras que el medio corresponde a la mezcla de una fase orgánica isooctano (C_8H_{18}) y un tensoactivo

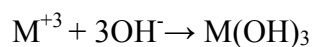
comercial (Tomadol 91-6). Este tensoactivo corresponde a una cadena de alcohol polietoxilado, con un promedio de 6 unidades de óxido de etileno por mol de alcohol (cadena de hidrocarburos de longitud media de 10 carbonos). Asimismo, se incluye un alcohol de cadena corta (pentanol) para favorecer la estabilidad de la emulsión (Zarur y col., 2000). En el interior acuoso de la micela ocurre la hidrólisis de los precursores de los sólidos (nitratos metálicos):



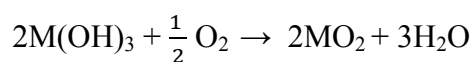
Posteriormente, la precipitación se logra mediante la adición de una segunda solución de micela inversa que contiene amoniaco en solución



Con lo cual se obtiene el hidróxido del metal:



Este último se recupera de la solución y se calcina en aire para lograr el óxido final



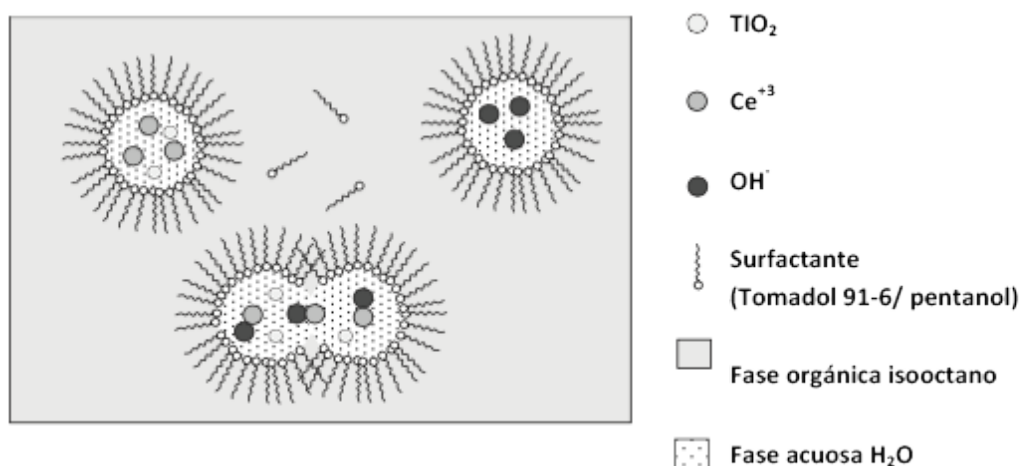


Figura 3: Figura esquemática de la síntesis del soporte

1.2.3 Mecanismo de reacción de la reducción de NO con CO

Para elaborar catalizadores más activos, es necesario poseer conocimientos del mecanismo en que este proceso ocurre. Existen varios estudios sobre la forma en que el NO reacciona con el CO sobre la superficie de los catalizadores.

Shelef, propuso un mecanismo general para la misma reacción, en el cual el paso inicial es la reducción de la superficie de la fase activa del catalizador por el CO seguida por una reoxidación con NO formando N_2O y/o N_2 como productos de reacción (Shelef, 1975).

Además, el mismo autor encuentra que el O_2 inhibe la reacción debido a que esté compite con el NO por lo sitios de adsorción. Buccuzzi y colaboradores observaron por espectroscopia infrarroja (FTIR) en catalizadores de Cu/TiO₂ la aparición de especies de isocianato en $Cu^+(Cu^+ NCO)$, sugiriendo primero la adsorción disociativa del NO, junto con la formación de N_2O y N_2 (Buccuzzi y col., 1997).

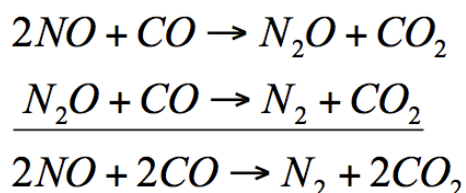


Figura 4: Mecanismo propuesto en la reacción de NO con CO (Shelef, 1975)

En catalizadores de CuO-CeO Yao, y col., proponen un posible modelo de reacción de reducción de NO con CO que se observa en la Figura 5 (Yao y col., 2013).

Las moléculas de NO se adsorben preferentemente en la superficie del catalizador debido a su electrón desapareado para inhibir la adsorción de especies de CO. Se ha informado en literatura además, que las vacantes superficiales de oxígenos son beneficiosas para la disociación de NO (Martínez-Arias y col., 2003). Por lo tanto, estas especies de NO adsorbidas se pueden disociar con el aumento de la temperatura para exponer los sitios activos y posteriormente adsorber especies de CO. Simultáneamente, el contacto del CO adsorbido con CuO-CeO₂ puede dar como resultado la reducción del catalizador para formar más vacantes de oxígenos. Por otro lado, el Cu⁺¹ es un sitio adecuado para adsorber moléculas de CO (Martínez-Arias y col., 2003; Yao y col., 2013). Estas especies, seguidamente pueden reaccionar con radicales O resultantes de las especies de NO y formar CO₂. El N₂O producido como subproducto de la reacción puede reducirse y formar finalmente N₂. En resumen el efecto sinérgico entre especies de Cu⁺¹ y las vacantes de oxígenos formadas en la superficie del catalizador promueven la ocurrencia de la reducción de NO por la reacción del CO, mejorando sustancialmente la actividad de ambos compuestos.

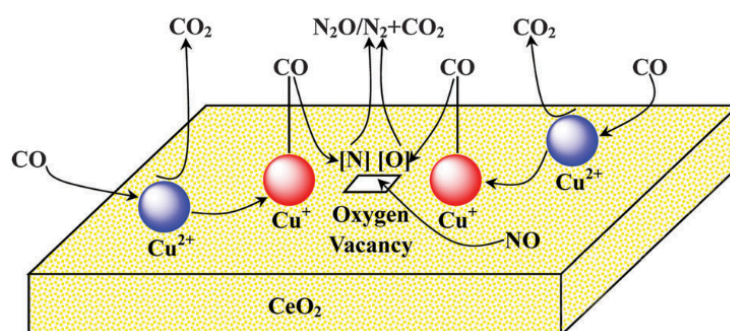


Figura 5: Modelo propuesto en la reacción de NO con CO (Yao, y col., 2013)

1.3 Hipótesis

El uso de catalizadores basados en nanoesferas de $\text{MCeO}_2@\text{TiO}_2$ ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$) combinados con iones de cobre II y potasio puede llevar a la eliminación simultánea de monóxido de carbono y monóxido de nitrógeno en presencia de oxígeno.

1.3.1 Objetivo General

El objetivo de este estudio es evaluar la reducción selectiva de óxido nítrico (NO) utilizando monóxido de carbono como agente reductor en presencia de oxígeno. Para ello, se llevará a cabo la preparación y caracterización de catalizadores basados en cobre, soportado en óxido de titanio IV (TiO_2) y óxido de cerio III (Ce_2O_3).

1.3.2 Objetivos Específicos

- Preparación de un soporte adecuado mediante el método de micela inversa con su posterior impregnación en nitrato de cobre II ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) e hidróxido de potasio (KOH).
- Determinar la actividad de los catalizadores en distintas etapas, adsorción de NO, oxidación de CO y finalmente, la reducción de NO con CO, para evaluar las posibles diferencias en los mecanismos de reacción.
- Analizar las características morfológicas de los catalizadores preparados para comprender las propiedades fisicoquímicas del catalizador. Para ello se emplearán las siguientes técnicas: determinación de isothermas de adsorción de N_2 , difracción de rayos X, reducción programada con temperatura, microscopía de transmisión de electrones, y microscopía electrónica de barrido.

- Determinar el efecto de la incorporación de H_2O y CO_2 presentes en la combustión, para evaluar la estabilidad de la actividad del catalizador durante la reducción de NO con CO.
- Identificar especies adsorbidas sobre el catalizador realizando mediciones de infrarrojo por reflectancia difusa en condiciones de reacción, y en conjunto con los datos de medición de actividad, proponer un posible mecanismo de reacción.
- Estimar el incremento del costo final de una estufa de doble combustión que utilice el catalizador desarrollado en este estudio.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos utilizados

A continuación, se describen los reactivos utilizados (líquidos, sólidos y gaseosos) para la preparación de los catalizadores.

Compuestos líquidos:

- 91-6 Tomadol (surfactante), Air Products.
- 1-pentanol 98,5% ($C_5H_{12}O$), Merck.
- Isooctano 99,5% (C_8H_{18}) Merck.
- Solución de amonio 25% Merck.
- N-hexano 96% $CH_3(CH_2)_4CH_3$ Merck.
- Acetona para análisis (CH_3COCH_3), Merck.
- Agua destilada.

Compuestos sólidos:

- Óxido de Titanio (IV) anatasa (TiO_2) < 25 nm, Sigma- Aldrich.
- Nitrato de Cerio (III) hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$), Sigma-Aldrich.
- Nitrato de Samario (III) hexahidratado ($Sm(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$), Sigma-Aldrich.
- Nitrato de Cobre (II) hidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$), Sigma-Aldrich.
- Bromuro de Potasio (KBr), PIKE Technologies.
- Hidróxido de Potasio (KOH), Merck.

Compuestos gaseosos:

- Argón (Ar), LINDE.
- Oxígeno (O_2), LINDE.
- Helio (He), LINDE.
- Mezcla de monóxido de carbono (CO) balanceado en helio (5% CO), LINDE.
- Mezcla de hidrogeno con argón (5% H_2/Ar), LINDE.
- Mezcla de óxido nítrico con helio (NO/He, 2500 ppm de NO), LINDE

2.2 Unidad de reacción

La unidad de reacción consiste en los siguientes componentes (ver Figura 8):

- a) Sistema de control de flujos: este sistema cuenta con 5 controlados de flujo másico, los cuales son de marca HoribaStec, cada uno programado para el uso de los siguientes gases: He, Ar, Ar/H₂ (0-50 cm³), O₂ (0-10 cm³), SO₂, CO₂ (0-50 cm³), NO (0-50 cm³) y CO (0-100 cm³).
- b) Reactor y unidad de calentamiento: el sistema de reacción, cuenta con un reactor tubular de cuarzo de 1 cm de diámetro interno y 56 mm de alto. Hendiduras en la mitad del reactor permiten sostener un lecho de lana mineral, sobre la cual se localiza el catalizador (ver Figura 6). Un horno eléctrico tipo Split (Applied Test Systems) permite aumentar la temperatura del lecho catalítico por medio de un controlador de temperatura. Este último, permite programar las rampas de temperaturas requeridas para cada reacción en particular.

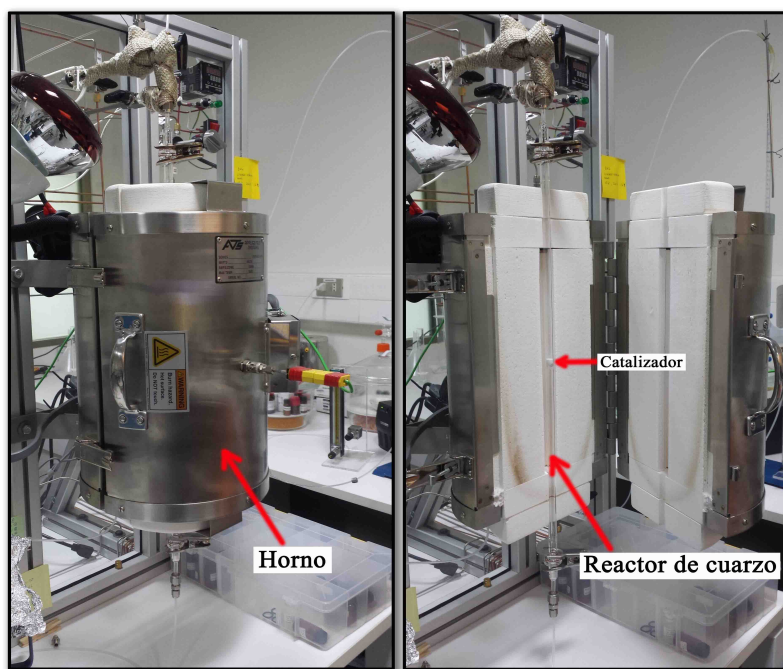


Figura 6: Horno, reactor y catalizador del sistema de reacción

- c) Condensador de vidrio tipo espiral: se utiliza con el fin de retener elementos condensables en la corriente de salida del reactor.
- d) Sistema de cintas calefactoras: para evitar la condensación del agua, la unidad cuenta con un sistema de cintas calefactoras que operan a 110°C y que cubren las cañerías por la entrada-salida de la vía húmeda hacia el reactor. La temperatura se mantiene constante mediante un controlador BTC, modelo 9090 .
- e) Sistema de análisis: el espectrómetro de infrarrojo marca SHIMADZU, modelo IRPRESTIGE-21, analiza los gases que salen del reactor a través de una celda de medición de gases de acero inoxidable, marca Pike (Figura 7). El haz de infrarrojo que entra a la celda rebota múltiples veces en espejos internos recubiertos en oro, en un largo de recorrido equivalente a 2.4 m. Esto permite

incrementar la sensibilidad del equipo a concentraciones muy bajas de los compuestos gaseosos. La celda se mantiene conectada a una manta calefactora a 80°C para prevenir condensación de compuestos específicos.

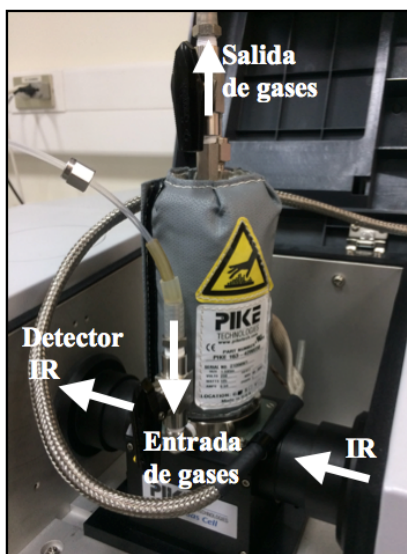


Figura 7: Celda de reacción Pike

Por otra parte, la unidad de reacción se encuentra equipada con un detector de conductividad térmica con cuatro filamentos de oro-tungsteno marca Gow-Mac conectados en un puente de Wheatstone, el cual se utiliza para realizar los análisis de TPR.

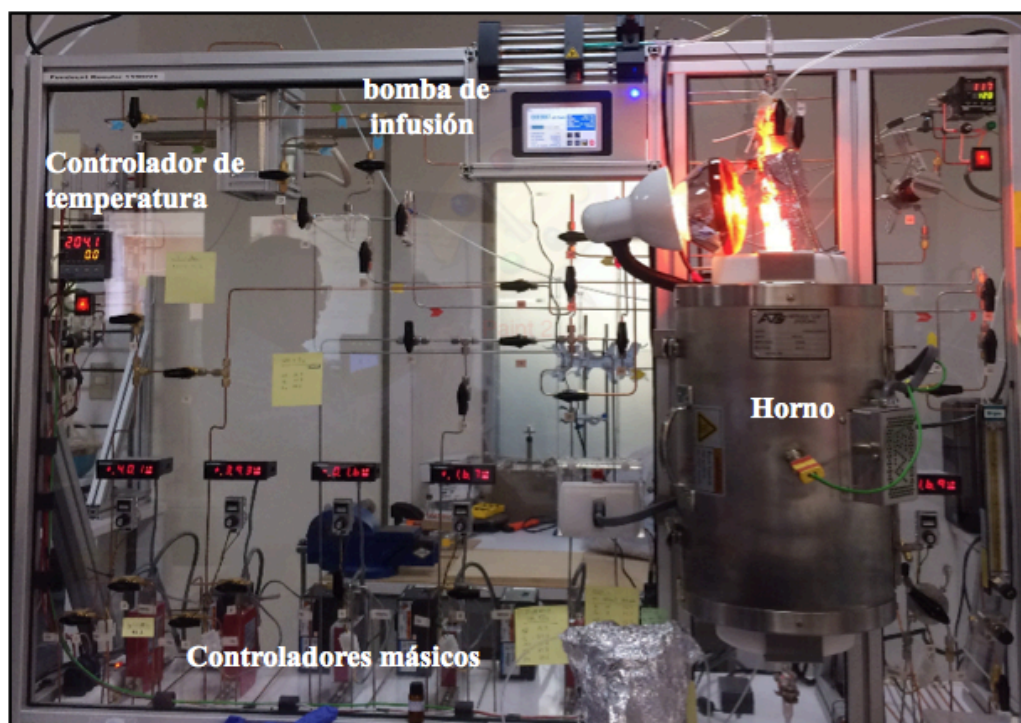


Figura 8: Sistema de reacción

2.3 Preparación de los catalizadores

A continuación se describen las etapas en la preparación de los catalizadores de cobre y potasio soportados en nanoesferas de TiO_2 , recubiertas con cerio y dopado con samario o itrio. En cada caso la estructura núcleo-carcasa (core-shell) corresponderá a un núcleo de TiO_2 y a una carcasa de óxido de cerio estabilizado con samario o itrio: $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ o $\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (el signo @ es utilizado convencionalmente para denotar una estructura core-shell).

2.3.1 Preparación del soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ o $\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ por el método de micela inversa

En un matraz de 500 ml se adicionó una cantidad de surfactante (Tomadol, Air Products) y pentanol al 98,5%. A esta solución se le denomina en adelante “solución madre”, la cual fue utilizada para la preparación de dos soluciones de micela inversa descritas a continuación.

En un balón de 500 ml se realizó una mezcla conteniendo isooctano al 99,5%, “solución madre”, agua destilada y una cantidad de amoníaco (NH_3) al 25%. A esta solución de micela inversa se le denominó “*solución 1*” y se traspasó a un embudo de adición. Esta mezcla de carácter básica será utilizada posteriormente en la precipitación de los nitratos que constituyen el producto sólido.

Separadamente, una cantidad de TiO_2 se mezcló con una solución conteniendo los precursores de cerio y samario. Esta mezcla se agregó a un balón de 500 ml en cuyo interior se diluyó previamente “solución madre”, isooctano al 99.5% y agua destilada. A esta mezcla de micela inversa se le denominó “*solución 2*”.

Posteriormente, se adicionó lentamente por goteo la “*solución 1*” sobre la “*solución 2*” bajo intensa agitación y a temperatura ambiente (Figura 9). Lo anterior, fue generando gradualmente la aparición de precipitado sólido en la solución. Al terminar la adición se dejó en agitación lenta y constante durante toda la noche también a temperatura ambiente.



Figura 9: Adición de solución 1 a solución 2.

Al día siguiente se adicionó acetona en agitación intensa por una hora para inducir la desagregación de las fases. Luego se dejó reposar (sin agitación) por dos días para permitir la separación de las fases observándose la deposición del sólido en el fondo del balón (Figura 10). El procedimiento en ambos soportes fue el mismo.

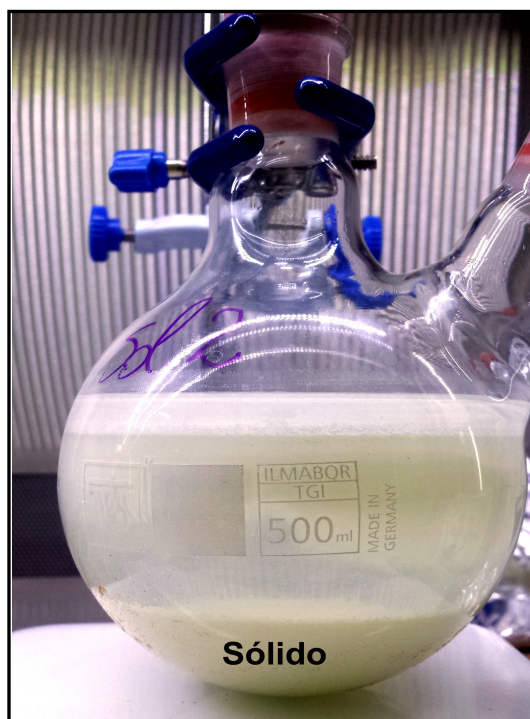


Figura 10: Separación de las fases.

2.3.2 Eliminación de compuestos orgánicos desde el soporte mediante extracción por solvente

Todos los soportes preparados fueron sometidos a extracción por solvente utilizando un extractor Gregar. A continuación de la separación de las fases se extrajo cuidadosamente el sobrenadante, aproximadamente unos 300 ml, con una pipeta de aforo de 50 ml, cuidando de no arrastrar el sólido. Consecutivamente se vació el contenido del matraz en un dedal de fibra de vidrio, y se dejó reposar por unos minutos, permitiendo escurrir el resto de sobrenadante desde el interior del dedal. Cuando el líquido en el dedal de vidrio estuvo por debajo de la mitad, se procedió a introducirlo en el interior del extractor.

La extracción se llevó a cabo utilizando n- hexano en su punto de ebullición a 69 °C por 7 horas (Figura 11).

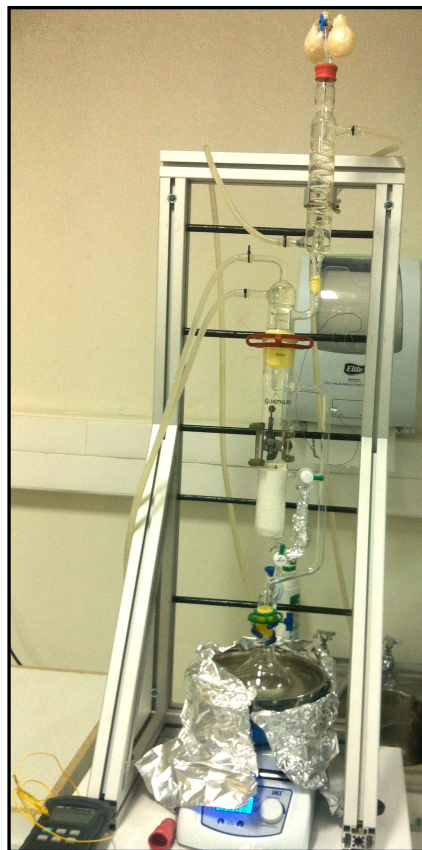


Figura 11: Extracción Gregar

El uso del extractor Gregar permite eliminar los compuestos orgánicos remanentes en el soporte que provienen del tensoactivo (tomadol 91-6), pentanol, isooctano y acetona.

2.3.3 Calcinación

Todos los soportes preparados fueron secadas en estufa por 24 horas a 110°C. Al día siguiente se pulverizan cada una de las muestras en distintos crisoles y se introducen en una mufla para su calcinación por 3 horas aproximadamente.

La calcinación se realiza con los objetivos principales de lograr una estabilización térmica de la estructura cristalina del soporte, para estabilizar las especies formadas por impregnación y también para eliminar los grupos nitratos provenientes de las sales de la fase activa utilizadas para la impregnación.

Tabla 1: Rampa de temperaturas para la calcinación de los catalizadores.

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
0 – 100	30
100	30
100-150	60
100-500	60

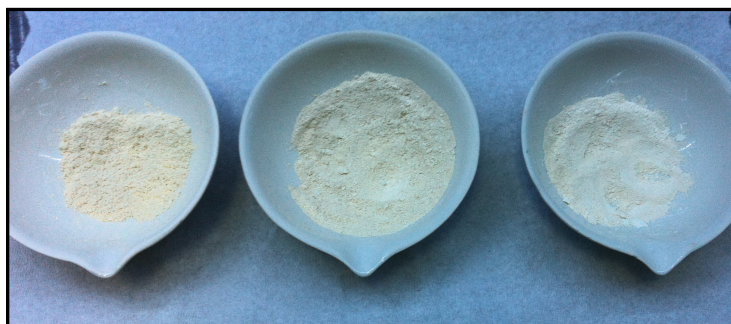


Figura 12: Muestras calcinadas

Los soportes tipo núcleo-carcasa conteniendo cerio estabilizado con samario o itrio, ya calcinados, se denotarán en adelante como $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ o $\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, respectivamente.

2.3.4 Impregnación con cobre sobre el soporte

Se impregna el soporte ($\text{SmCeO}_2@\text{TiO}_2$) con una carga de cobre equivalente al 2.5% p/p respecto a la masa del soporte. Para esto se utiliza el precursor $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) disuelto en una pequeña cantidad de agua destilada para proceder según el método de impregnación húmeda (Hubbard, 2002).

En una primera etapa, el método de impregnación húmeda consiste en disolver el precursor del metal que se impregnará en un pequeño volumen de agua destilada. Para esto se utiliza un vaso de 100 ml y una baqueta para agitar, asegurándose que todo el precursor se disuelve en la solución. Luego, el soporte a impregnar se agrega a la solución anterior y se agita durante 15 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla se mantiene en agitación bajo calefacción en un plato calefactor a 55°C hasta evaporar el agua destilada utilizada. Luego, los catalizadores así impregnados son secados en estufa a 110°C toda la noche, en el mismo vaso en que se realizó la impregnación.

Para finalizar, los catalizadores secos son calcinados en una mufla según el protocolo descrito en la Tabla 1. El soporte impregnado se denota en adelante como $(\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2)$ y $(\text{Cu}/\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2)$.

2.3.5 Impregnación con potasio sobre el soporte

Al catalizador previamente impregnado con cobre ($\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$) se le añade un 5% p/p de potasio respecto a la masa del soporte. Para esto nuevamente se utiliza el método de impregnación húmeda descrito en el párrafo 2.3.4, con la salvedad que el precursor del material a impregnar no se disuelve en un vaso precipitado de 100

ml, sino que se prepara una solución acuosa de KOH (0.67 M) en un matraz aforado de 100 ml. Una cantidad adecuada de la solución de KOH se agrega en un vaso precipitado, al cual luego se agrega el material a impregnar ($\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$). Como se describió antes, se evapora el sobrenadante y luego de secar en estufa, el material resultante se calcina en una mufla utilizando el protocolo descrito en la Tabla 1. El catalizador en adelante se denotará como ($\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$).

2.4 Notación de catalizadores

Para la identificación de los distintos catalizadores preparados (todos calcinados en mufla), se utilizará la siguiente notación:

- $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$: soporte consistente en semiesferas de TiO_2 cubiertas por CeO_2 estabilizado en samario.
- $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$: catalizador conteniendo 2.5% de cobre y soportado en $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (porcentaje másico respecto al soporte).
- $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$: catalizador conteniendo 5% de potasio y soportado en $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.5% p/p de cobre).
- $\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$: soporte consistente en semiesferas de TiO_2 cubiertas por CeO_2 estabilizado en itrio.
- $\text{Cu}/\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$: catalizador con 2.5% de cobre soportado en $\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (porcentaje másico respecto al soporte).
- $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$: catalizador con 5% de potasio soportado en $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.5% p/p de cobre).

Todos los catalizadores han sido calcinados según el protocolo indicado en la Tabla 1.

Asimismo, en adelante se referirá al CeO_2 y TiO_2 como **ceria** y **titanía** respectivamente.

2.5 Caracterización de Catalizadores

A continuación, se describen los métodos utilizados para caracterizar los distintos materiales utilizados. Cabe mencionar que cada técnica de análisis demuestra solo una característica particular de la muestra, y por lo tanto es necesario una combinación de éstas para obtener una descripción total del material.

2.5.1 Reducción por temperatura programada TPR

El procedimiento de reducción programada por temperatura utilizado en este trabajo consistió en los siguientes pasos. Se cargan 0.1 g de catalizador sobre lana mineral, en un reactor tubular de cuarzo y se oxida en un flujo de $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ de O_2 puro a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2.5 hora según el protocolo descrito en la Tabla 2. Luego el reactor es enfriado a temperatura ambiente y se cambia el flujo de O_2 por un flujo de $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ de argón (Ar). Este último se utiliza para purgar el catalizador por 10 min y así eliminar oxígenos lábiles desde la superficie del catalizador.

Tabla 2: Programa de temperaturas de oxidación del catalizador para TPR.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tiempo (minutos)
0 - 100	30

100	30
100-300	30
300	60

Posteriormente se realiza una segunda purga de argón por la línea que se realizará el TPR por 5 minutos. Transcurrido este tiempo se deja fluir 25 cm³/min de un gas de composición volumétrica de 5% de H₂, balanceado en Ar como gas reductor (H₂/Ar) por 5 minutos (Figura 13). Transcurrido ese tiempo, se deja fluir 25 cm³/min de un gas reductor de composición volumétrica 5% de H₂ balanceado en Ar por 5 minutos para ambientar la línea. Paralelamente, se programa el control de temperaturas del horno para realizar una rampa de calentamiento de 10°C/ min desde aproximadamente 25 °C hasta 650 °C.

Tabla 3: Programa de temperatura para TPR.

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
0 - 650	65
650	30

El consumo de hidrogeno (H₂) durante el proceso de reducción es determinado utilizando una celda de conductividad térmica (TCD), equipada con un trampa de H₂O antes de llegar al detector.

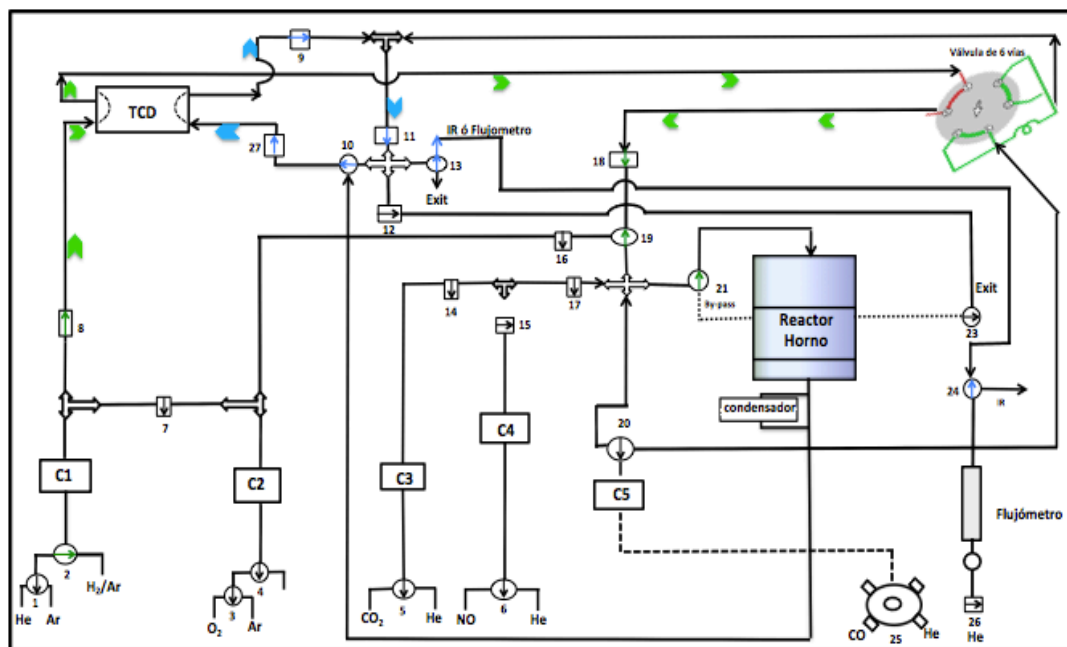


Figura 13: Esquema del análisis de TPR. Las flechas verdes corresponden al flujo de H₂/Ar que ingresa al reactor y las flechas azules al flujo de salida del reactor

2.5.2 Adsorción de nitrógeno para determinación del área superficial BET y distribución de tamaños de poro.

El equipo utilizado para la determinación del área BET y la distribución de tamaño de poro de los catalizadores fue un Quantachrome NovaWin, modelo Nova 1000e (Figura 14). Todas las muestras fueron desgasificadas a 200°C antes de la determinación de las isotermas de adsorción, con el fin de eliminar contaminantes adsorbidos, principalmente agua en la superficie de la muestra.

La isoterma de adsorción de N₂ se utilizó para calcular el área BET, mientras que la isoterma de desorción con el mismo gas en conjunto del método BJH permitió calcular la distribución de tamaño de poros de los catalizadores. Mediante este procedimiento es posible medir superficies específicas de 0,025 m²/g con un error máximo del 10%.

Las mediciones se realizaron en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, con un tiempo de análisis por muestra de 6 horas aproximadamente.

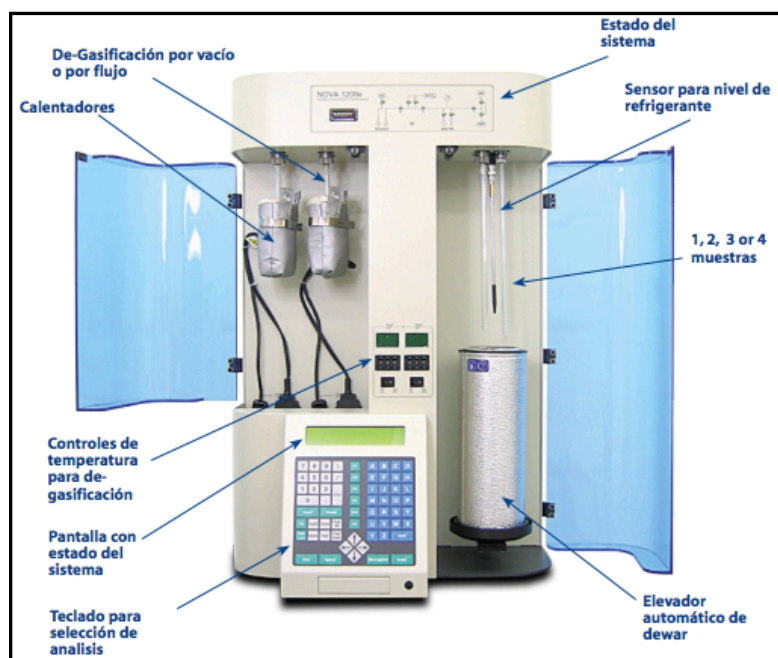


Figura 14: Equipo NOVA 1000e.

2.5.3 Difracción de Rayos X (XRD)

La estructura cristalina de los diferentes catalizadores calcinados fue determinada por un difractómetro Advance D8 marca Bruker, usando $\text{Cu K}\alpha$ como radiación, a una velocidad de barrido de $0.02^\circ\text{C}/\text{min}$ y a temperatura ambiente. Los catalizadores analizados fueron molidos y calcinados a 500°C por 3 horas antes de realizar el análisis. Las pruebas se realizaron en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, Departamento de Física.

2.5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para la caracterización de la morfología de los catalizadores, se utilizó un equipo FEI Quanta 250. Los análisis fueron realizados en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, en el laboratorio de Microscopía y Microanálisis Electrónico.

2.5.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La caracterización TEM se llevó a cabo en un microscopio de transmisión de alta resolución modelo Tecnai ST F20, marca FEI-2005, el cual permite observar características estructurales de hasta 0.23 nm de resolución.

Estos ensayos se realizaron en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, en el Laboratorio de Microscopía y Microanálisis Electrónico.

2.5.6 Reflectancia difusa (DRIFTS) in- situ

Para este análisis, se masaron 0.01 g de muestra y se diluyeron en 0.1 g de KBr, ambos compuestos se mezclaron y molieron hasta formar un polvo fino. En una celda de acero inoxidable y alta temperatura, DiffusIR marca PIKE (Figura 15 A)), se cargó una cantidad de esta mezcla y se introdujo en el espectrofotómetro de infrarrojo.

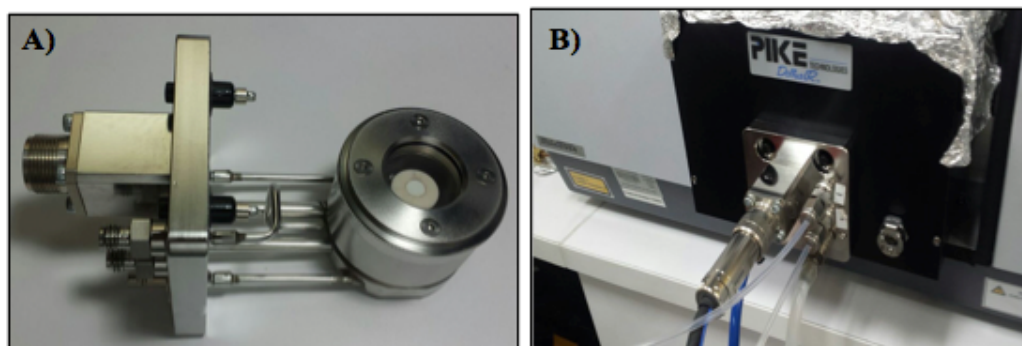


Figura 15: A) Celda Diffus IR marca Pike, cargada con el catalizador, B) celda instalada en el espectrómetro

La muestra ya situada en el espectrómetro fue calcinada o reducida, dependiendo del caso, a 500°C por 30 minutos con exposición a O₂ o H₂/Ar a 10 cm³/min. Luego se elevó la temperatura a 330°C y se expuso la muestra en 10% de O₂, 500 ppm de NO y 1% de CO balanceados en helio, con un flujo total de 50 cm³/min. En casos particulares se agregó un 1% CO₂ y 1% de vapor de agua al flujo total.

Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se tomaron espectros cada 5 min por 2 horas para su posterior análisis.

2.6 Actividad de Catalizadores

En esta sección se detallan las pruebas de actividad catalítica que se realizaron a presión atmosférica en la unidad de reacción descritas en el párrafo 2.2

2.6.1 Reducción de NO con CO

La actividad catalítica para la reducción de CO con NO se determinó utilizando el reactor tubular descrito anteriormente, donde se cargaron 0.42 g de catalizador sobre lana mineral. Luego, el reactor con el catalizador en su interior se dispuso en el horno para su calcinación de acuerdo a la siguiente rampa.

Tabla 4: Programa de temperatura de calcinación antes de prueba de actividad.

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
0 – 100	30
100	30
100-500	60
500	60

Con el fin de eliminar impurezas y/o humedad y oxidar completamente al catalizador, éste se expuso a un flujo de 10 cm³/min de O₂ puro mientras ocurrió la calcinación. Al terminar este proceso, el reactor se enfrió hasta los 50°C, para luego introducir los flujos de reactantes. La mezcla gaseosa correspondió a 10% de O₂, 500 ppm de NO y 1% de CO, todo balanceado en helio, con un flujo total de 50 cm³/min. El reactor es calentado utilizando una rampa de temperatura de 1°C/min, tomando muestras del efluente del reactor cada 5 minutos hasta los 350°C. Para ello, los gases a la salida del reactor fueron dirigidos hacia el espectrómetro de infrarrojo, equipado con la celda de gases (Pike) descrita más arriba. Esto permitió determinar la composición de los gases después de la exposición al catalizador. Este proceso fue idéntico para todas las mediciones de actividad, si no se especifica lo contrario.

2.6.2 Oxidación de CO

Los experimentos de cinética en la oxidación de monóxido de carbono se realizan de la misma manera descrita en el punto anterior, también utilizando el reactor

tubular de cuarzo con una masa de 0.42 g de catalizador. Al igual que antes, el catalizador es oxidado in-situ con 10 cm³/min de O₂ puro a 500°C por 3 horas (Tabla 4). A continuación, el reactor es enfriado a temperatura ambiente y expuesto a la mezcla reaccionante consistente en 10% de O₂ y 1% de CO, todo balanceado en He, con un flujo total de 50 cm³/min. El reactor es calentado utilizando una rampa de temperatura de 1°C/ min y se toman muestras cada 5°C hasta los 350°C. Al igual que antes el efluente gaseoso es analizado por infrarrojo usando la celda de gases.

2.6.3 Oxidación de NO

La actividad catalítica realizada en la oxidación de monóxido de nitrógeno, se realiza de la misma manera que en la oxidación de CO. La diferencia es que sus flujos asociados a la mezcla son de un 10% de O₂ y 500 ppm de NO, todo balanceado en He, con un flujo total de 50 cm³/min. El reactor es calentado utilizando una rampa de temperatura de 1°C/ min y se toman muestras cada 5°C, hasta los 350°C. Nuevamente se usó la celda de gases para analizar el efluente por infrarrojo.

2.6.4 Adición de H₂O y CO₂ por separado y simultáneamente

Para estudiar la incorporación de H₂O y CO₂ a la reacción, se cargan 0.42 g en el reactor al igual que en las mediciones anteriores de actividades. Previa a la reacción de interés el catalizador es activado bajo un flujo de 10 cm³/min de un gas compuesto por un 5% de H₂ en Ar. La finalidad de esta etapa es reducir las especies superficiales del catalizador. La rampa de temperatura asociada a la reducción, es la misma utilizada en la calcinación Tabla 1.

Luego se enfría el reactor, bajo las mismas condiciones de flujo, para luego estudiar la actividad desde los 200°C hasta los 350°C.

Una vez alcanzado los 200°C, se procede a la toma de un espectro *background* en el espectrómetro de infrarrojo en presencia de He y O₂. Este espectro se usa como referencia para luego sustraer automáticamente las contribuciones del medioambiente (CO₂ y humedad) en cada una de las mediciones subsiguientes.

Luego se comienza el experimento fluyendo un flujo total de 50cm³/min, compuesto de 500 ppm de NO, 10% de O₂, 1% de CO, 1% de CO₂, 1% de H₂O, y el resto balanceado en He. El equipo fue modificado para proveer de la alimentación de agua, la cual es adicionada a través de una bomba de infusión digital Legato 100, marca Kd Scientific y con una jeringa de 1 ml de la misma marca, la cual ingresa un flujo de 1.84 μL/h a través de una vía húmeda, la cual conecta al reactor. Esta vía se encuentra cubierta por una cinta calefactora a 110°C y es apoyada por una lámpara infrarroja para evitar condensaciones en la parte superior del reactor.

Se puede observar el sistema de reacción en la Figura 8 y un esquema de este en la Figura 42.

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Reducción por temperatura programada TPR

La Figura 16 y la Figura 17 muestran las curvas de consumo de H_2 en función de la temperatura durante los ensayos de reducción de temperatura programada (TPR). Con el fin de hacer una deconvolución de los principales componentes en aquellos perfiles de reducción con múltiples especies, se realizó un ajuste de tipo gaussiano/lorentziano, los cuales son indicados en curvas punteadas bajo los perfiles de reducción (Bormann y col., 2016).

En la Figura 16 se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de TPR utilizando el catalizador impregnado con cobre: $2.5\%Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$, el catalizador conteniendo potasio y cobre: $5\%K/2.5\%Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$, como también el análisis del soporte sin cobre ni potasio $Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$.

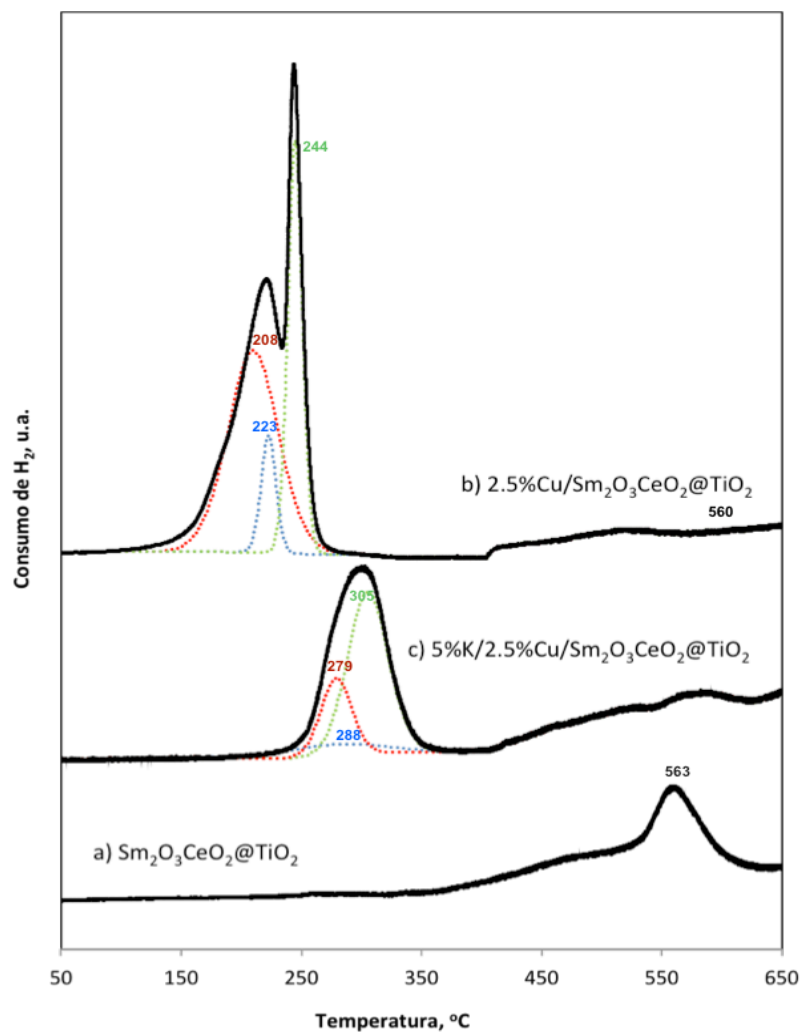


Figura 16: Experimentos de TPR para los catalizadores $2.5\%\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, $5\%\text{K}/2.5\%\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$.

Se puede observar que el soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (curva a), muestra un amplio rango de reducción entre los 400°C - 600°C , el cual que se ha atribuido a la reducción de especies de oxígeno lábiles (Xiaoyuana y col., 2004). La alta temperatura a la que esto ocurre se puede explicar en base a que el sistema necesita una gran energía para poder retirar los oxígenos que se almacenaron previamente en el proceso de calcinación. No obstante lo anterior, el perfil de la curva es de baja intensidad, lo que

indica que su reducción es baja. Se puede deducir que la cantidad de oxígenos lábiles es limitada en la superficie y que los perfiles de reducción observados a baja temperatura corresponden a los metales en el catalizador.

Por otra parte, al añadir 2.5% de cobre al soporte, 2.5%Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂, Figura 16, curva b), se observan intensos *peaks* de reducción entre 150-250°C. Este perfil de reducción es frecuentemente atribuido en literatura a la reducción de las diferentes especies de cobre presentes en el catalizador.

Como se puede observar, el catalizador 2.5%Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ presenta un *peak* doble solapado intenso. Luego de hacer la deconvolución, se observan 3 *peaks* asociados a la reducción de diferentes especies de cobre a 208°C, 223°C y 244°C. Estos tres *peaks* de reducción han sido atribuidos a: i) especies de CuO altamente disperso en interacción con la ceria y titania (curva roja, máximo a 208°C), ii) el segundo *peak* (curva azul, máximo a 223°C) se puede asociar a la reducción de pequeños y dispersos cluster de CuO sin formación de cristalitos y por último iii) a la reducción de pequeños cristalitos de CuO (curva verde, máximo a 244°C) (Guerrero y col., 2009; Guerrero y col., 2012).

Además existe un leve consumo de H₂ a alta temperatura, sobre los 400 °C , el cual se puede atribuir a la interacción de CuO, TiO₂, y oxígeno reducido de la superficie del soporte (Xiaoyuana y col., 2004).

Por otra parte, para el catalizador conteniendo potasio y cobre, 5%K/2.5%Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂, Figura 16 curva c), la temperatura de reducción se ha desplazado a temperaturas más altas, específicamente 279°C, 288°C y 305°C. De igual manera se observa un *peak* de reducción intenso, lo que verifica la reacción de

hidrógeno con oxígenos pertenecientes a la especie alcalina (K). Esto coincide con datos bibliográficos (Yuan y col., 1994), en que el potasio actúa como promotor del catalizador desplazando las temperaturas de reacción y aumentando el ancho del peak de reducción. Al parecer, este corrimiento a mayores temperaturas de reducción se debe a interacciones entre el óxido de cobre y el metal alcalino, lo cual da como resultado especies de cobre menos reducibles y estables (Guerrero y col., 2009).

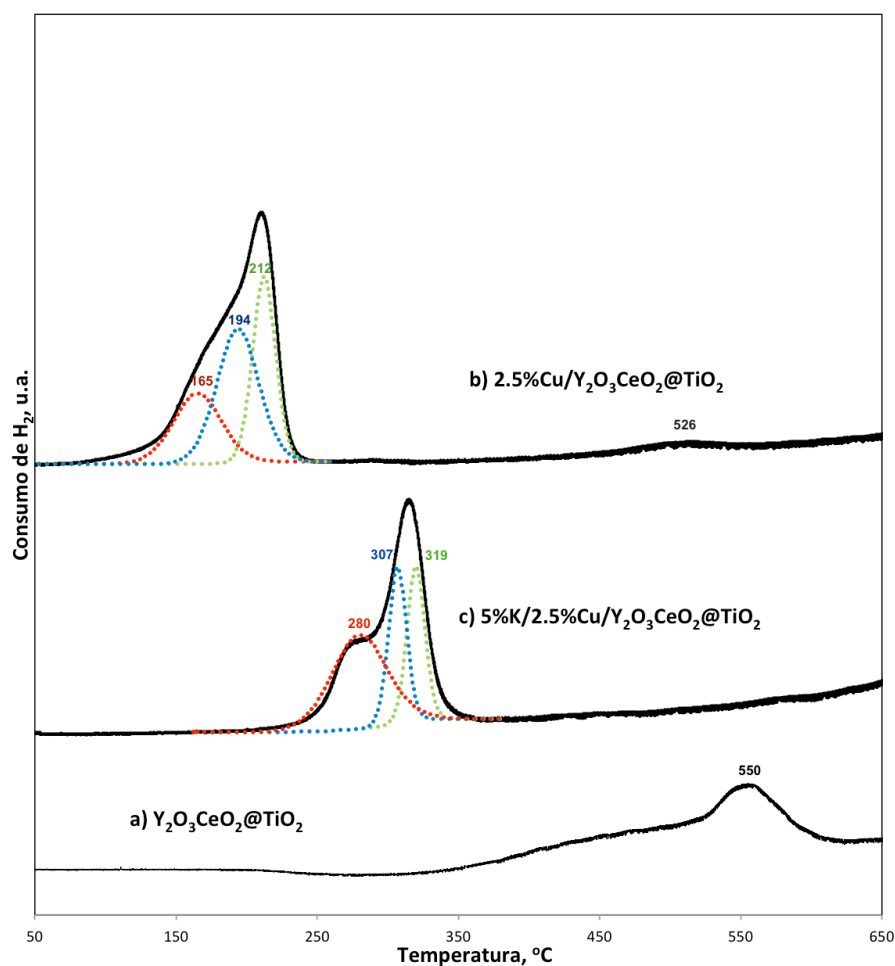


Figura 17: Experimentos de TPR para el catalizador 2.5% Cu/Y₂O₃CeO₂@TiO₂, 5% K/2.5% Cu/Y₂O₃CeO₂@TiO₂ y soporte Y₂O₃CeO₂@TiO₂.

En la Figura 17 curva a), se observa la capacidad de reducción del soporte ahora dopado con itrio, $Y_2O_3CeO_2@TiO_2$. De la misma forma que el catalizador anterior, se observa un *peak* ancho con un bajo consumo de H_2 correspondiente a la reducción del soporte entre los 400-600 °C. Cuando se agrega Cu al soporte, $2.5\%Cu/Y_2O_3CeO_2@TiO_2$, Figura 17 curva b), se muestra una leve disminución en las temperaturas de reducción comparado al catalizador dopado con samario. Esto se podría relacionar con la adición de itrio que conduce a un ligero desplazamiento de los *peaks*, debido a que favorece la presencia de sustancia altamente dispersables, las cuales permiten la reducción de las especies de CuO más fácilmente (She y col., 2009).

Al igual que en el catalizador anterior el perfil de reducción muestra un *peak* compuesto, en el que se solapan tres *peaks* de reducción atribuibles a la reducción gradual de la superficie de las distintas especies de cobre. Mientras que a alta temperatura se observa un pequeño *peak* de reducción a los 526°C, el cual se puede atribuir a la reducción del soporte.

Por último, en la Figura 17, curva c), se observa un *peak* doble solapado, que se descompone en tres *peaks* de reducción 280°C, 307°C y 319°C específicamente. La interacción del álcali (K) con el metal (Cu) generaría un mayor consumo de hidrógeno en la oxidación de oxígenos superficiales del K y el Cu. En otras palabras, la presencia de K hace que sea más difícil reducir el oxígeno superficial, pues se debe vencer la interacción simultánea del oxígeno con el cobre y el potasio, lo cual se refleja en una reducción a mayor temperatura.

3.2 Difracción de rayos X (XRD)

Las características microestructurales del sistema soportado en $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, se investigaron por difracción de rayos X (XRD) verificando el cambio de fase cristalina del soporte y el catalizador. En la

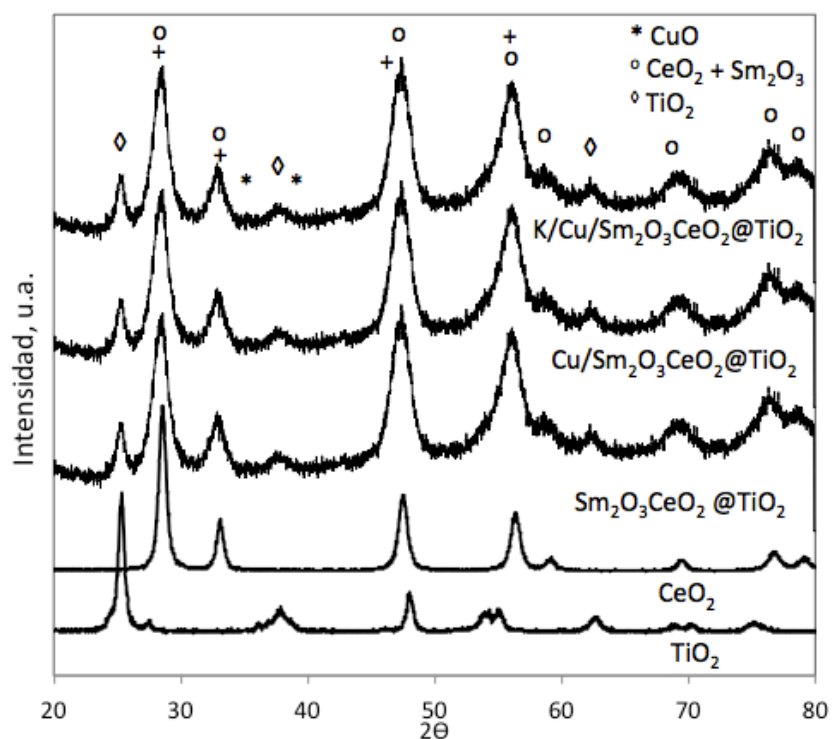


Figura 18, se muestran los patrones de XRD correspondientes al soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y los catalizadores ($2.5\%\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$) y $5\%\text{K}/2.5\%\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$. Para fines de comparación también se incluyen los espectros de TiO_2 y CeO_2 .

Todos los difractogramas fueron obtenidos entre valores de 2θ de 20° y 80° . Se puede observar que los *peaks* de difracción, correspondientes a la especie TiO_2 , se localizan en 25° y 48° , los cuales corresponden a los planos cristalinos (101) y (200) de la fase anatasa, con estructura mayoritariamente tetragonal de acuerdo a la carta JCPD

n°: 84-1286 y (Weerachawanasak y col., 2008). Esto coincide con la fase de TiO_2 utilizada en la preparación del soporte, la cual correspondió a TiO_2 comercial en fase anatasa de la marca Sigma Aldrich.

En el caso del CeO_2 , se pueden apreciar cuatro difracciones principales en $29,2^\circ$, $33,1^\circ$, $47,5^\circ$ y $57,6^\circ$, las cuales corresponden a los planos cristalinos (111), (200), (220) y (311) de la estructura de tipo fluorita del CeO_2 (JCPDS # 34-0394).

Al observar el espectro del soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, éste revela similitudes entre los *peaks* característicos del CeO_2 y TiO_2 , no obstante los *peaks* de mayor intensidad observados corresponden preponderantemente a la fase CeO_2 . Esto se explica, nuevamente en base a la preparación del catalizador, el cual al ser de tipo *core-shell*, con centro compuesto por TiO_2 y superficie de CeO_2 , es esta última fase la que queda preferentemente más expuesta mostrando una difracción más intensa.

Asimismo, la

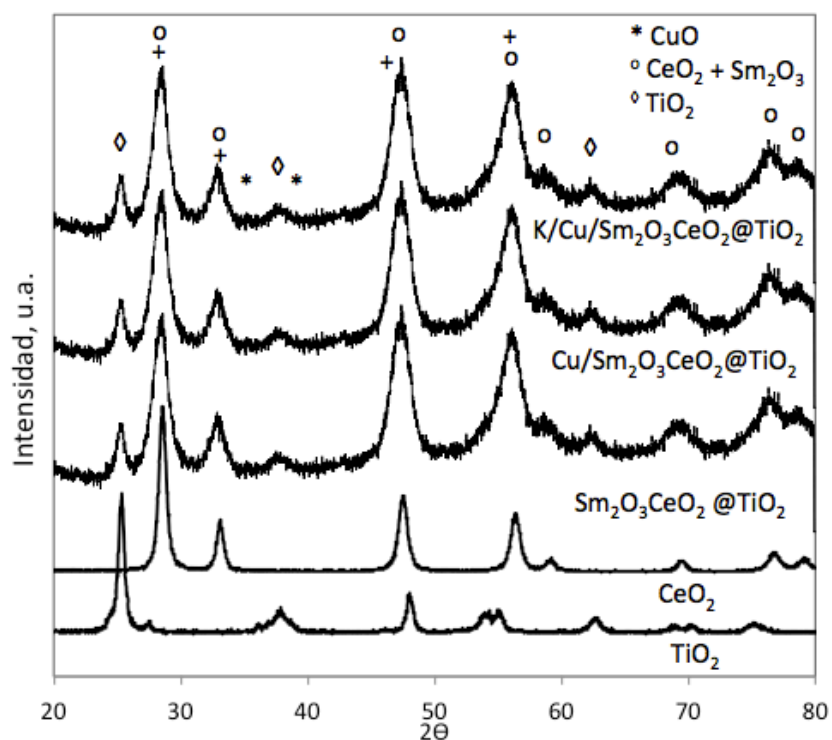


Figura 18 muestra el espectro de difracción del catalizador después de añadir cobre, $2.5\%Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$. En este caso, las líneas de difracción corresponden en su mayoría a la fase CeO_2 , similar al soporte anteriormente comentado. En general estos resultados confirman los resultados de los experimentos de TPR anteriormente discutidos, lo cuales muestran fases de cobre altamente dispersas en el catalizador. De hecho, en ninguno de los experimentos TPR se observó la aparición de la señal característica del CuO cristalino o *bulk* ($35,5^\circ$ y $38,7^\circ$), el cual podría dar lugar a difracción. Por lo tanto, se puede afirmar que la muestra contiene solamente grupos de CuO finamente dispersados en la superficie, los cuales no producen líneas de difracción por análisis XRD. Aunque no es posible cuantificar el tamaño de partícula del cobre, la reducción del cobre por debajo de los $200^\circ C$ es una indicación cualitativa de que esta fase se encuentra altamente dispersa en el soporte (Xiaoyuana y col., 2004).

Finalmente, no se identifica formación de cristales que contengan átomos de potasio en su estructura por lo que se infiere que el potasio depositado se encuentra altamente disperso o que son fases amorfas sobre el soporte. El depósito de especies de potasio en el interior de los poros se respalda en los resultados de área BET (sección 3.3), en que al agregar un 5% de carga de potasio disminuye notablemente el área superficial de los catalizadores.

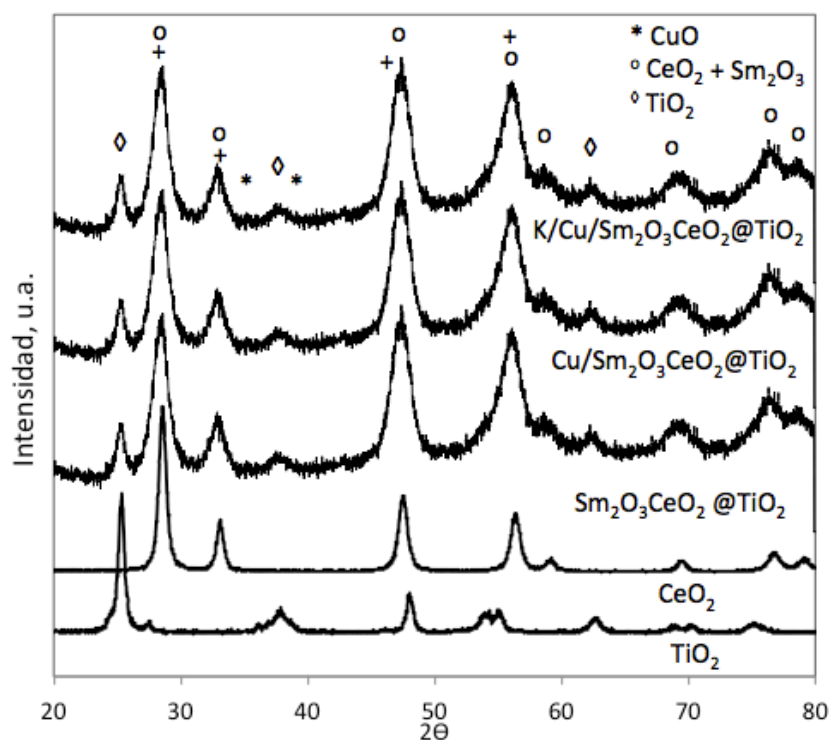


Figura 18: Perfiles de difracción XRD para: K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂, Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ y Sm₂O₃CeO₂@TiO₂. Para referencia se incluyen los espectros de CeO₂ y TiO₂.

3.3 Área específica por adsorción y desorción de Nitrógeno (BET)

Con el fin de dilucidar si las capacidades de adsorción están influenciadas por una mayor área disponible como adsorbente, se ha determinado el área superficial BET de los soportes y catalizadores. Los resultados se detallan en la Tabla 5 en términos de área BET y volumen de poro disponible.

Tabla 5: Áreas superficiales y volumen de poro de los soportes y catalizadores

Muestra	Área BET (m ² /g)	Volumen de Poro (×10 ⁻¹) cm ³ /g
Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	101	2,4
Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	78	2,0
K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	45	1,9
Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	125	2,1
Cu/Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	108	1,5
K/Cu/Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	61	1,4
Cu/K/Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	53	1,5

En la **Tabla 5**, se puede apreciar que la incorporación de cobre en los soportes, causó una ligera disminución en el área específica. De igual modo, el volumen de poro no fue fuertemente afectado por la adición de esta especie. Este comportamiento puede ser atribuido al bloqueo de una fracción de los poros del soporte por parte del CuO, pero la tendencia en el área superficial se mantiene (Gutiérrez y Pérez, 2006).

Por otro lado, se aprecia un efecto pronunciado en la disminución del área al agregar potasio en los catalizadores. Ésta disminuye aproximadamente a la mitad con respecto al área observada en los soportes. Por su parte, el volumen de poro también se vió afectado disminuyendo considerablemente con la carga de potasio. Es posible que esta reducción de volumen de poro se deba a que la fase de potasio impregnada bloquea gradualmente los poros (Salinas y col., 2010).

La adición de samario e itrio en los catalizadores tuvo el objetivo de aumentar la estabilidad térmica del óxido de cerio (Sriubas y Laukaitis, 2015). Pruebas anteriores realizadas por este equipo de investigación, en catalizadores soportados en óxido de cerio. Demostraron que la adición de Sm e Y fueron capaces de evitar, en parte, la pérdida de área ante el tratamiento térmico del catalizador (Carla Bormann, 2015). En nuestro estudio se puede observar que el catalizador dopado con itrio es capaz de lograr un área superficial más alta en comparación con $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$. Este aumento en el área se puede deber a que el itrio ocupa las imperfecciones de la estructura cristalina del soporte, lo que impide el crecimiento del óxido de cerio y el colapso del área al momento de la calcinación (Bormann y col., 2016).

En la Figura 56 del anexo H se muestran las isotermas de todos los catalizadores dopados con samario. Las isotermas tienen curvas similares y serían del tipo III, la cual se asocia con materiales macroporosos o no porosos. En esta situación el adsorbato ocupa sitios libres interactuando con el adsorbente o se une a otro adsorbato, esto produce un recubrimiento desigual con partes limpias, partes de monocapa y de multicapa. También se puede observar en la figura el grado de histéresis, el cual corresponde al tipo H3.

En la Figura 57 del anexo H se muestran las isotermas de los catalizadores dopados con itrio, Del mismo modo que el catalizador anterior las curvas se ajustan a las de tipo III, con una leve diferencia entre A) y B). El grado de histéresis para este catalizador corresponde al tipo H3, la cual se asocia a distribuciones amplias de poros.

En la Figura 19 se observa la distribución de poros del soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$. La curva celeste, indica que el soporte tiene una amplia distribución de tamaño de poros, desde poros muy pequeños centrado en 17 Å hasta poros de mayor tamaño centrados en 100 Å, aunque con contribución de distintos tamaños en todo el rango de medición.

Si bien se tiene una distribución amplia de tamaños de poros, se puede observar que la mayor parte de la contribución viene dada por dos *peaks* compuestos: un *peak* intenso y agudo a los 17 Å acompañado de un menor *peak* a los 21 Å. A mayor tamaño de poro se observa una distribución amplia entre los 57 Å y 120 Å aproximadamente, los cuales corresponden a mesoporos.

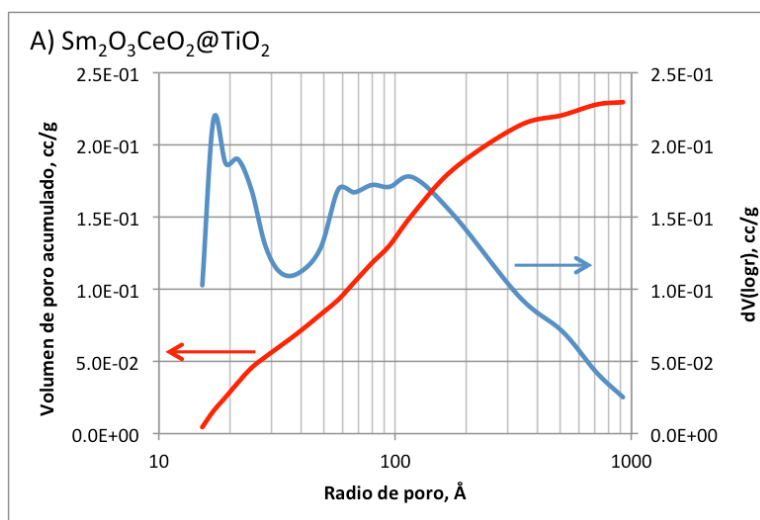


Figura 19: Distribución de poros del soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$.

Al añadir cobre al soporte, **Figura 20**, se observa que los radios de poro menores de 100 Å aumentan su contribución (mesoporos, nuevamente). De hecho, el comportamiento es muy similar a la distribución de poros del soporte mostrado anteriormente. En resumen, se observan cuatro *peaks* dentro de la distribución, tres de ellos ubicados en radios menores a 100 Å, y un *peak* menos intenso que contribuye a los radios de poros de alrededor de 400 Å.

La cantidad ligeramente superior de poros de 90 Å, puede atribuirse al efecto estabilizador del cobre, que evita que los poros se colapsen después de la calcinación.

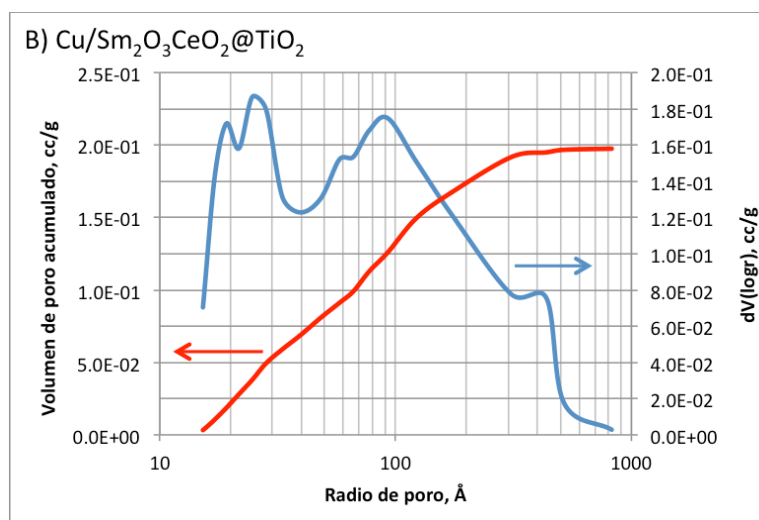


Figura 20: Distribución de poros de Cu/Sm₂O₃@TiO₂.

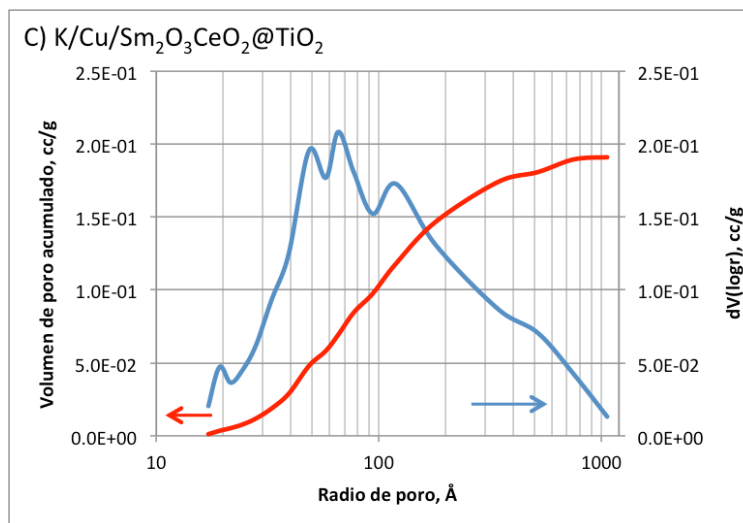


Figura 21: Distribución de poros de K/Cu/Sm₂O₃@TiO₂.

En el caso del catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂, Figura 21, la distribución de tamaños de poro obtenido muestra ciertas diferencias. Se produjo una leve disminución de poros de mayor tamaño dentro del intervalo de 100 Å a 1000 Å. Los radios de poro de 19 Å muestran un *peak* agudo de menor intensidad en comparación al catalizador anterior. Los poros de 24 Å disminuyeron con la adición de potasio, mientras que los poros a 90 Å aproximadamente se mantuvieron, generando un *peak* compuesto. Claramente la presencia de potasio elimina los poros más pequeños, posiblemente por bloqueo al formarse el óxido de potasio durante la calcinación.

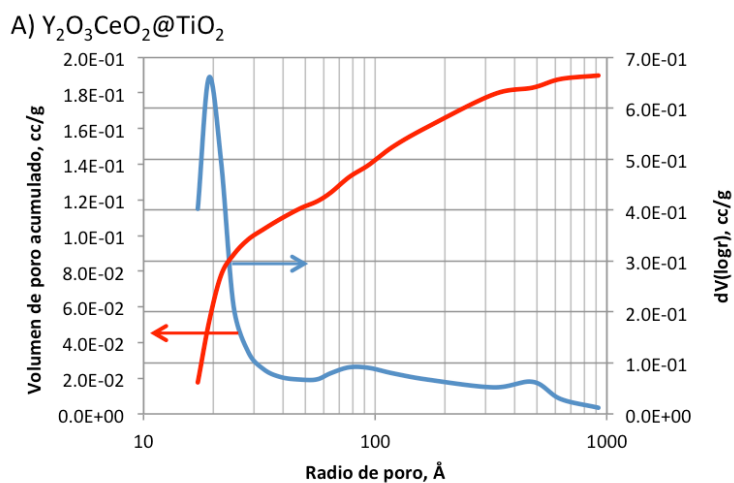


Figura 22: Distribución de poros del soporte $Y_2O_3CeO_2@TiO_2$.

En la Figura 22 se observa el soporte dopado con itrio. La curva celeste nos muestra una distribución de poros con un *peak* intenso a los 19 Å, el que luego disminuye progresivamente hasta los 33 Å. Seguidamente se mantiene en valores bajos de volúmenes de poro, con la aparición de dos *peaks* poco intensos entre 100-1000 Å.

Los poros mayores de 22 Å proporcionan la mayor parte de la contribución al volumen de poro. Esto se puede observar con la distribución de la curva de color rojo, la cual muestra el volumen de poro acumulado.

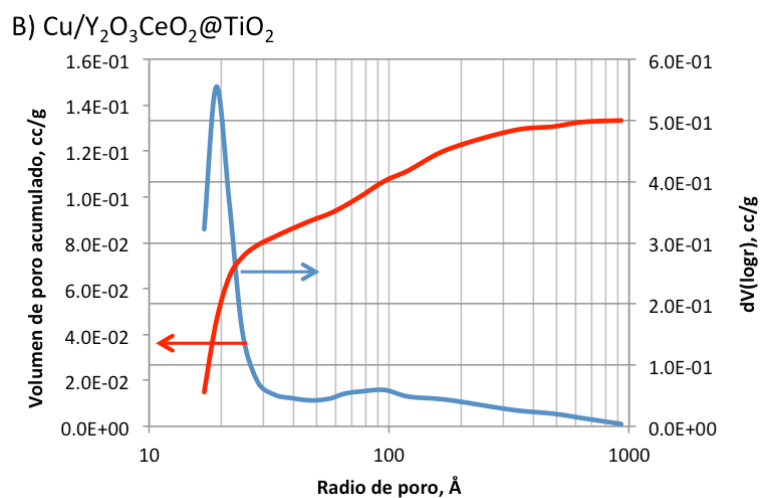


Figura 23: Distribución de poros de $\text{Cu}/\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$.

En el caso del catalizador de $\text{Cu}/\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, Figura 23, la distribución del tamaño de poros obtenido es similar a aquella del soporte $\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$. Sin embargo, en este caso no existe el *peak* a los 479 Å.

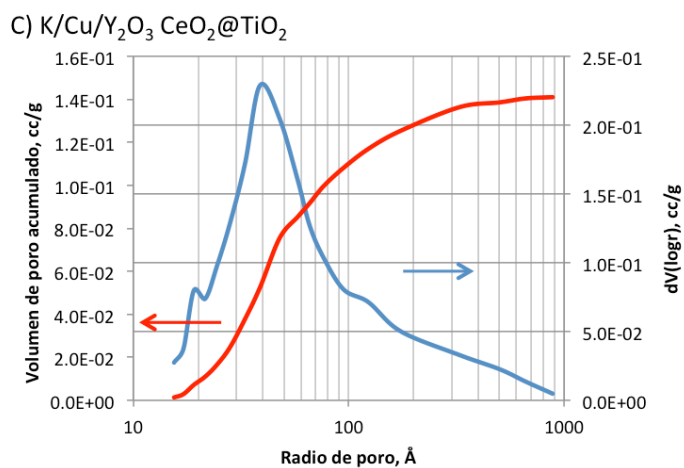


Figura 24: Distribución de poros de $\text{K}/\text{Cu}/\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$.

Al añadir K al catalizador anterior, Figura 24, se observa que la distribución de tamaños de poros sufre ciertas variaciones. Primero, se observa un *peak* leve a 19 Å y un

peak bien definido a los 39 Å. Mientras que la distribución de poros de mayor tamaño sufre una disminución en el intervalo de 100-1000 Å. Además, se observa que la contribución de los radios de poro menores de 100 Å proporcionan la mayor parte del volumen de poro, lo cual difiere de los catalizadores de $\text{Cu}/\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$. Esto se puede atribuir a la impregnación de la fase de potasio, la cual bloquea gradualmente los poros de mayor tamaño, recubriendo sus paredes y transformándolos en poros de menor tamaño, lo cual disminuye el volumen de poro disponible y aumenta el volumen de poro con menores radios.

3.4 Microscopía electrónica SEM y TEM

Con el fin de obtener información sobre la morfología de la muestra se realizaron análisis SEM y TEM al catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$.

En la micrografía SEM de la Figura 25, se puede apreciar que el catalizador está compuesto por una acumulación de partículas semiesféricas distribuidas de manera uniforme, con estructura regular en todo el sólido. Además, se observan combinaciones de agregados pequeños y grandes de manera compacta.

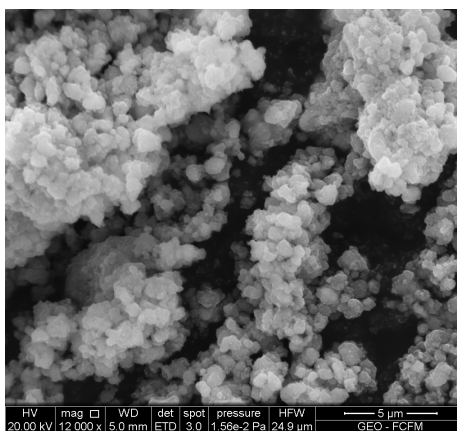


Figura 25: Micrografía SEM para el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$

Las imágenes TEM de alta resolución, Figura 26, no mostraron signos de partículas más pequeñas que correspondieran a Cu o K, lo que indica que estas fases están bien dispersas en los catalizadores lo que es coherente con los análisis de TPR y XRD discutidos anteriormente. Por otro lado, se puede observar que el soporte corresponde a partículas semiesféricas de alrededor de 5 nm. El tamaño tan pequeño de las partículas no permite apreciar con claridad la estructura *core-shell* del soporte, aunque los resultados de XRD muestran un cubrimiento preferencial de óxido de cerio sobre las partículas de óxido de titanio.

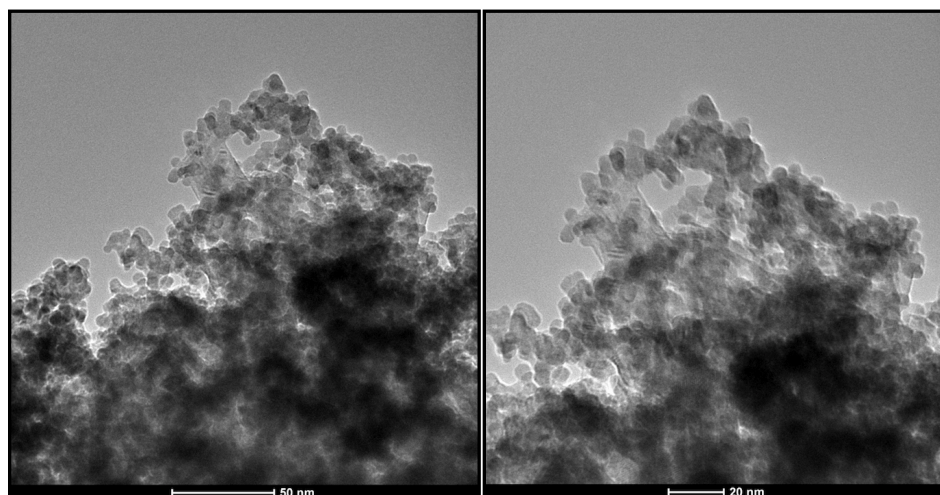


Figura 26: Micrografías TEM para el catalizador K/Cu/Sm₂O₃@TiO₂

3.5 Actividad en la reacción de oxidación de CO

La Figura 27 muestra las curvas de conversión de CO en función de la temperatura de reacción para los catalizadores: impregnado con cobre $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, para el catalizador completo $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, como también para el soporte del catalizador $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$.

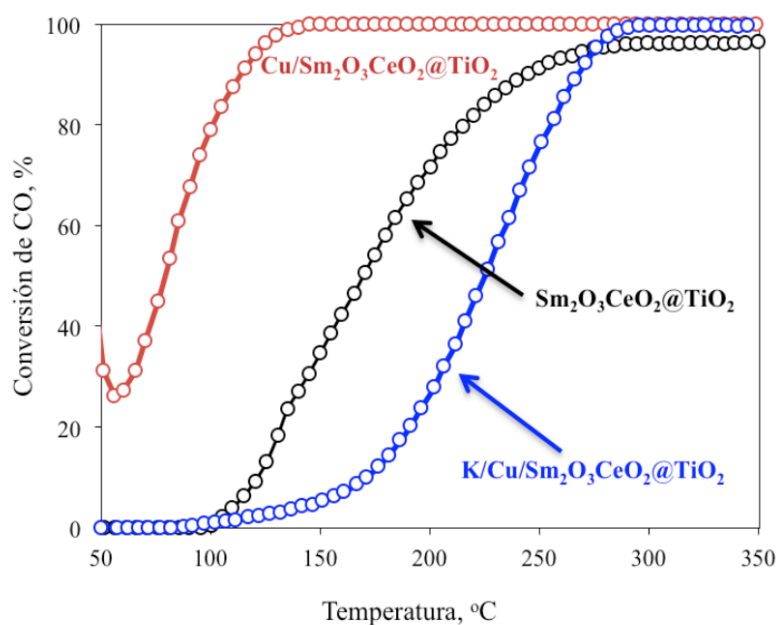


Figura 27: Comparación de actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO para los catalizadores. Curva negra el soporte, curva roja $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y curva azul $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$

Se puede observar que el soporte no es capaz de convertir CO a bajas temperaturas entre (50-100°C). Sin embargo, al aumentar la temperatura, la conversión de CO crece progresivamente hasta un máximo de 96%. El catalizador impregnado en Cu ($\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$), por su parte, es la muestra más activa. Su conversión comienza a los 50°C a un 30% y aumenta hasta un 100% de conversión a una temperatura de 150°C la cual se mantiene durante todo el rango de estudio. La alta

actividad de este catalizador concuerda bien con la mayor reducibilidad de las especies de CuO dispersas en los resultados de TPR. Tal como propone Martínez-Arías, y colaboradores la mayor facilidad de reducción de las especies de cobre que interactúan con ceria en la superficie favorecen la actividad catalítica en la oxidación de CO (Martínez-Arías, y col., 1998). Estos sitios encontrados en la interfase CuO-CeO₂ son los responsables tanto del inicio del proceso de reducción de CO, como de la alta actividad de este catalizador, al facilitar el ciclo redox de los metales en presencia de CO y O₂ (Wang y col., 2006).

Recordando las curvas TPR mostradas anteriormente, este catalizador presenta especies de cobre con temperaturas de reducción menores a las especies de cobre formadas en el catalizador completo K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂. Luego, esta menor reducibilidad del catalizador de Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ se relaciona perfectamente con la mayor actividad en la reacción de oxidación de CO.

Para el catalizador completo, puede observarse que la incorporación de potasio conlleva a una conversión completa de CO solo a altas temperaturas en el rango de 270-350°C.

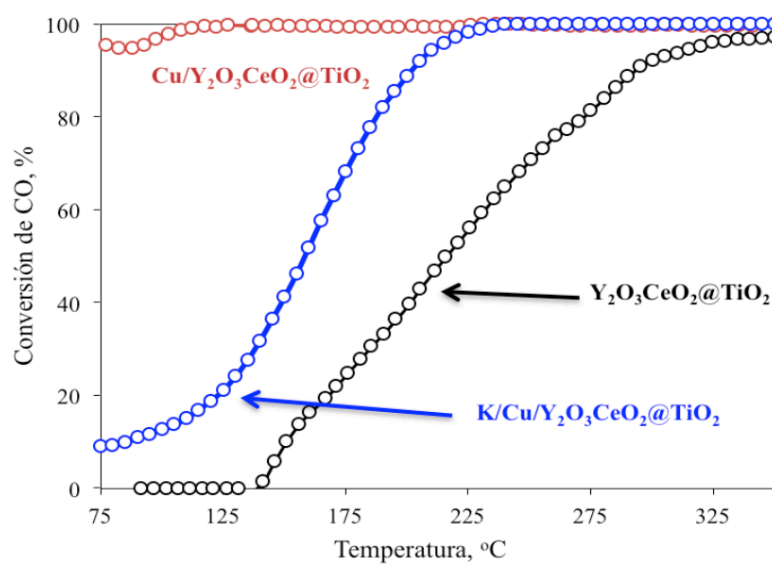


Figura 28: Comparación de actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO para el catalizador dopado en yttria. Curva negra soporte, curva roja Cu/Y₂O₃CeO₂@TiO₂ y curva azul K/Cu/Y₂O₃CeO₂@TiO₂

En la Figura 28 se observa la conversión de CO para el catalizador ahora dopado con itrio. De igual modo que el catalizador anterior, el soporte no es capaz de adsorber CO a bajas temperaturas entre 50-130°C. Sin embargo, al aumentar la temperatura de reacción esta alcanza una conversión máxima de un 97%. Un 1% mayor que el catalizador anterior. Por otra parte, al añadir cobre al soporte Cu/Y₂O₃CeO₂@TiO₂ se observa un considerable aumento en la actividad catalítica, que comienza a bajas temperaturas y persiste en un 100% de conversión en el resto del rango de estudio.

Por último, la incorporación de potasio al catalizador K/Cu/Y₂O₃CeO₂@TiO₂ disminuye la conversión de CO a bajas temperaturas pero a pesar de eso, sigue presentando una alta actividad al aumentar la temperatura.

Quia y colaboradores proponen que el uso del precursor de Ce(NO₃)₃ puede promover el equilibrio redox: $\text{Cu}^{+2} + \text{Ce}^{+3} \rightarrow \text{Cu}^{+1} + \text{Ce}^{+4}$ desplazando el equilibrio

hacia la derecha (Qia y col., 2012). En consecuencia, la formación de una gran cantidad de especies de Cu^{+1} y vacantes de oxígenos son responsables de la reducibilidad y actividad mejorada en la oxidación de CO. De los resultados obtenidos en esta parte del trabajo, es claro que los catalizadores son capaces de alcanzar un máximo de conversión de CO a altas temperaturas de manera muy estable. Lo que es importante para su posterior aplicación en una estufa de doble combustión, en la cual las temperaturas alcanzadas son mayores a 300°C (Kjällstrand y Olsson, 2004).

3.6 Actividad de adsorción de NO

Este grupo de trabajo ha demostrado con anterioridad que tanto la titania como la ceria conteniendo cobre y metales alcalinos, poseen actividad en la adsorción y reducción de NO (*NO Storage and Reduction*, reacción NSR). La Figura 29 muestran los resultados de medición de actividad en los catalizadores $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, así como también del soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ en la reacción de adsorción de NO. Todas las curvas muestran completa conversión de NO a bajas temperaturas, la cual más bien corresponde a la adsorción física del NO en la superficie del catalizador. Una vez saturada la superficie, dicha adsorción decae gradualmente. A mayores temperaturas y como se explica más adelante, la conversión de NO está relacionada con la capacidad del cobre para oxidar el NO hacia NO_2 .

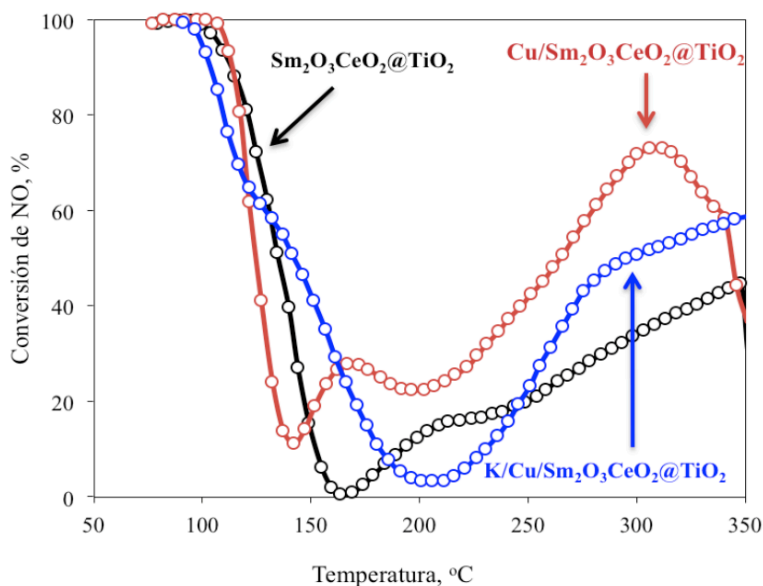


Figura 29: Comparación de actividad catalítica en la adsorción de NO para el catalizador dopado en samario. Curva negra soporte, curva roja Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ y curva azul K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂

La Figura 29 (curva en negro), muestra que el soporte es capaz de adsorber NO en un 100% a bajas temperaturas. Sin embargo, este se desactiva progresivamente hasta los 159°C. Seguidamente la capacidad de adsorción del soporte se activa nuevamente, en simultáneo con el aumento de la temperatura hasta alcanzar un 40% de conversión.

Por otro lado, la actividad del catalizador impregnado en cobre Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂, Figura 29 (curva en rojo), comienza con una conversión de NO de un 100% la cual decae en el rango entre 112°C-137°C. Posteriormente se produce un aumento en la conversión de NO a los 160°C, el que prontamente se desactiva, y activa alcanzado una conversión máxima de un 73% a los 311°C. Este catalizador presenta la mayor actividad sobre la adsorción de NO, pero también produce un aumento en la producción de NO₂ como se observa en la Figura 30.

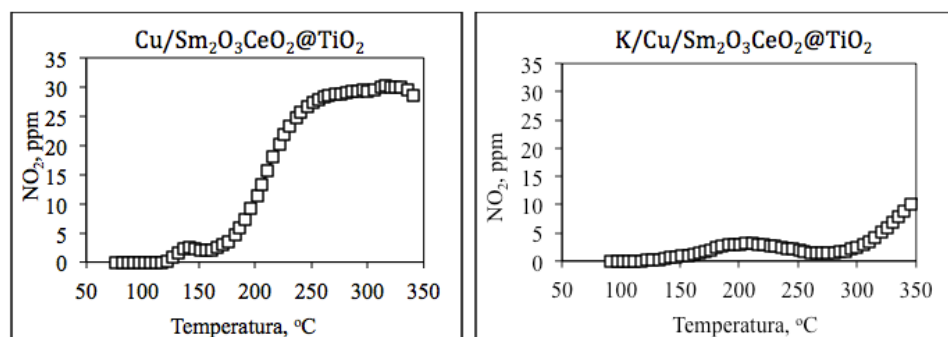


Figura 30: Producción de NO₂ en la adsorción de NO para el catalizador de Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ y K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂

Esto último, concuerda con resultados de varios estudios (Valyon & Hall, 1993; Guerrero, y col., 2012; Bormann, y col., 2016), en los cuales catalizadores a base de cobre tienen una alta actividad como adsorbente de NO. Bajo estas condiciones se produce la oxidación de NO a NO₂ sobre el cobre. Al ser esta última molécula más reactiva, se adsorbe fácilmente formando distintas especies de nitro, nitritos y nitratos. Se opera en este régimen hasta alcanzar un cierto grado de saturación del catalizador.

Cabe notar también, en la Figura 30, que mientras no se detecta presencia de NO a bajas temperaturas (conversión en un 100%), tampoco se detecta presencia de NO₂. Por lo que se puede decir que hasta el momento en que se genera el punto de quiebre (donde la adsorción de NO deja de ser 100%) aproximadamente a los 100°C, existe adsorción completa de óxidos de nitrógeno en la superficie del catalizador. Los cuales son adsorbidos físicamente por la superficie formando nitratos y nitritos (Guerrero y col., 2012). Como la temperatura aumenta estas especies se desorben y el efecto de adsorción de NO es menor.

Por último, para el catalizador completo $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, Figura 29 (curva azul), muestra un 100% de adsorción a bajas temperaturas con un punto de ruptura a los 101°C. Este comportamiento es similar al soporte, pero su disminución en la conversión es más lenta. Luego la conversión del catalizador aumenta hasta los 350°C alcanzando una conversión máxima de un 60% aproximadamente. Este catalizador resulta ser activo y es capaz de mantener la adsorción de NO a altas temperaturas.

Se mencionó anteriormente, que el cobre oxida fácilmente el NO a NO₂ (López-Suárez y col., 2008), siendo esta última molécula fácilmente adsorbida, posiblemente en los sitios de potasio adyacentes Figura 30. Esto explicaría el posterior aumento de la actividad del catalizador a altas temperaturas y la disminución de NO₂ por parte del catalizador. La fase alcalina y el cobre deben interactuar estrechamente para que la adsorción de NO aumente. En trabajos anteriores realizados por este equipo de investigación, mencionan que el NO₂ producido en sitios de cobre son fácilmente adsorbidos en sitios alcalinos contiguos (Guerrero y col., 2009). Adicionalmente en literatura, se informa que la inclusión de potasio puede mejorar la capacidad de almacenamiento de oxígeno, y a su vez, aumentar la difusión de la superficie de oxígeno (Weng y col., 2008). Por lo tanto, no se puede ignorar que el aumento de la actividad del catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ podría basarse en factores tales como procesos redox o también almacenamiento y difusión de oxígeno favorecidos por samario o itrio.

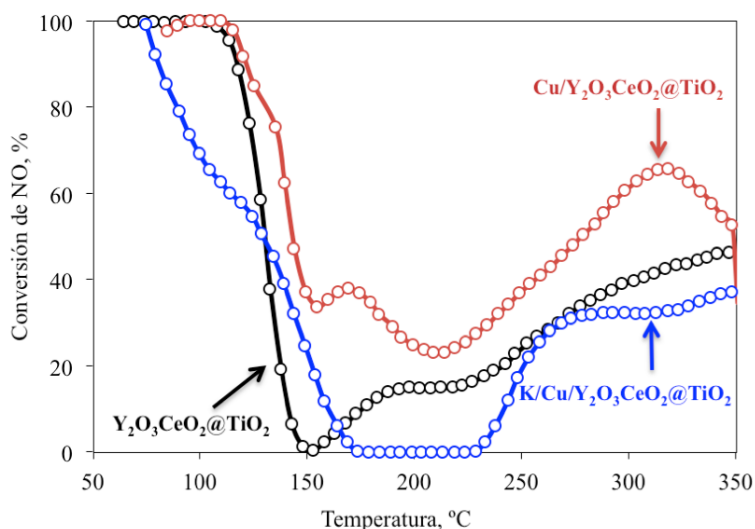


Figura 31: Comparación de actividad catalítica en la adsorción de NO para el catalizador dopado en itrio. Curva negra soporte, curva roja Cu/Y₂O₃CeO₂@TiO₂ y curva azul K/Cu/Y₂O₃CeO₂@TiO₂

En la Figura 31 (curva en negro), se observa la actividad del soporte en la adsorción de NO. El soporte comienza con una conversión de NO de un 100% hasta los 104°C, luego esta disminuye progresivamente hasta los 150°C. Seguidamente la conversión y la temperatura aumentan alcanzando una conversión máxima de un 35%. Un 5% menor comparado al soporte dopado en samario.

Por otro lado, la actividad del catalizador ahora impregnado en cobre Cu/Y₂O₃CeO₂@TiO₂, Figura 31 (curva roja), comienza con una conversión de NO de un 100% de conversión hasta los 100°C. Posteriormente su conversión decae en el rango comprendido entre 110-150°C. Luego ocurre un leve aumento en la conversión de NO a los 165°C, la que nuevamente decae y vuelve a aumentar alcanzando una conversión máxima de un 65.5% a los 310°C. Finalmente, a mayores temperaturas la conversión de NO vuelve a disminuir. Este comportamiento es bastante similar al catalizador de cobre

dopado en samario, en el cual también se observan fluctuaciones en la conversión de NO. Aún así, son los que presentan la mayor conversión de los seis catalizadores observados, los que a su vez aportan con la mayor proporción de NO_2 como se observa en la Figura 32.

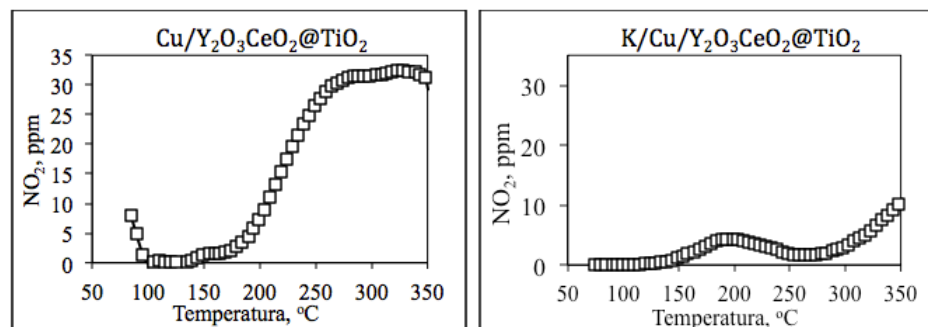


Figura 32: Producción de NO_2 en la adsorción de NO para el catalizador de $\text{Cu/Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{K/Cu/Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$

Por último, en la Figura 29 (curva azul), se observa el catalizador completo $\text{K/Cu/Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$. Inicialmente la conversión de NO disminuye de manera progresiva en el rango de 100-160°C y este comportamiento se mantiene hasta los 240°C con un 0% de conversión. Seguidamente comienza un aumento en la actividad del catalizador logrando una estabilidad de conversión a los 300°C. En las temperaturas posteriores se observa una leve tendencia al aumento de la conversión, pero esta no excede el 35%.

Para todos los catalizadores impregnados con cobre dopados en itria se observa una adsorción total de NO a temperaturas bajas. Lo que indica que todo el NO está siendo adsorbido en la superficie del catalizador, hasta su respectivo punto de ruptura.

Al aumentar la temperatura, el NO adsorbido se desorbe lo cual se refleja en una disminución de la conversión de NO.

3.7 Actividad en la reacción de reducción de NO con CO

A continuación, se muestran los resultados de las mediciones de actividad, en la reacción de reducción de NO con CO en presencia de oxígeno, para el catalizador completo $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, el soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y el soporte incluyendo cobre $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$. Todos los catalizadores fueron previamente calcinados de acuerdo a la Tabla 4.

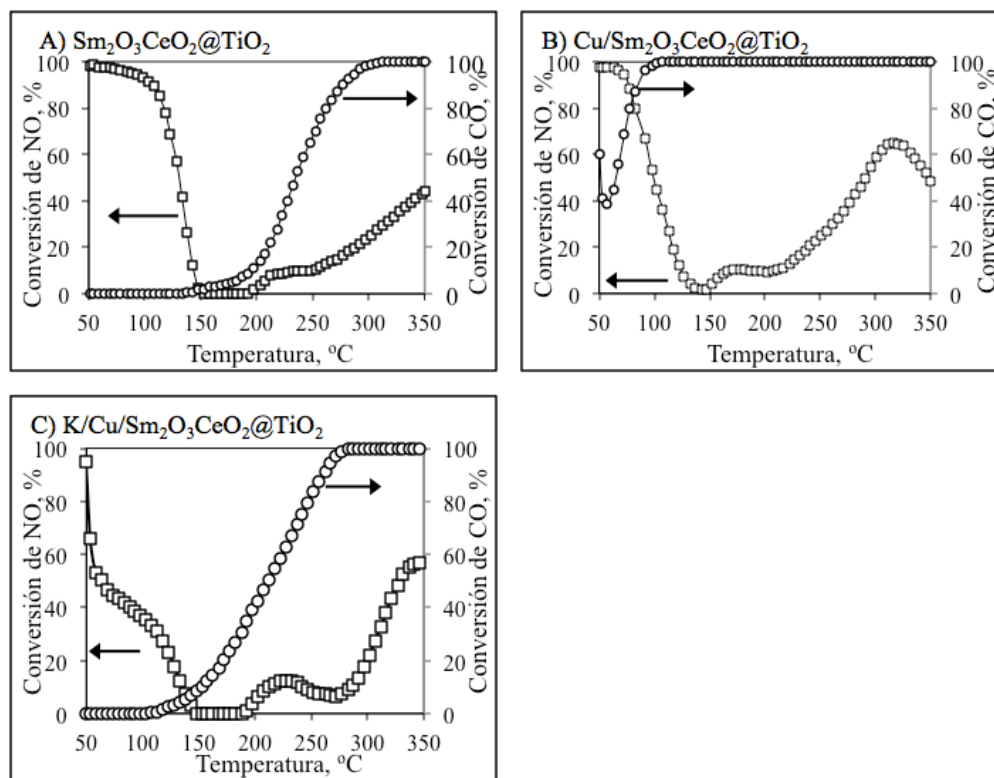


Figura 33: Comparación de actividad en la reacción de reducción de NO con CO en el soporte A) $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, en el soporte incluyendo el metal B) $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y el catalizador completo C) $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$

La Figura 33 A) muestra que la actividad del soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ alcanza la conversión completa de CO a los 310°C , en cambio la conversión de NO solo logra alcanzar un máximo de 43% a los 350°C , presentando una leve tendencia al alza. Pero mayoritariamente oxida CO.

Al agregar cobre al soporte, Figura 33 B), la conversión completa de CO se logra a baja temperatura, específicamente a los 105°C y mantiene esta alta actividad hasta el término del análisis a los 350°C .

Por otro lado, la conversión de NO también mejora con respecto al soporte alcanzado un máximo de un 64% de conversión a los 310°C . Sin embargo, la actividad del catalizador vuelve a disminuir con el aumento de la temperatura.

Finalmente, el catalizador completo $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, Figura 33 C), presenta un comportamiento similar al observado en el soporte, alcanzando la conversión completa de CO a los 290°C . La conversión de NO, no obstante, alcanza un máximo de 60% a los 350°C observándose una tendencia al aumento de la conversión.

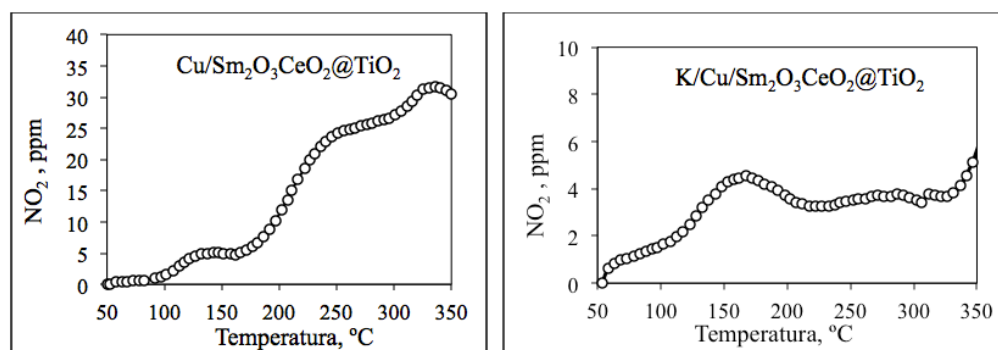


Figura 34: Producción de NO_2 en la reacción de $\text{NO} + \text{CO}$ para el catalizador de $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$

En la Figura 34, se muestra la presencia de NO_2 en el efluente gaseoso de la reacción (efecto indeseado), el cual es mayor el catalizador impregnado en cobre $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, que para el catalizador completo $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$.

Como se discute más adelante, la actividad del catalizador completo $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, se ve favorecida por la alta dispersión de las especies de cobre en las proximidades de los sitios alcalinos, los cuales actúan reteniendo el NO_2 producido en la reacción.

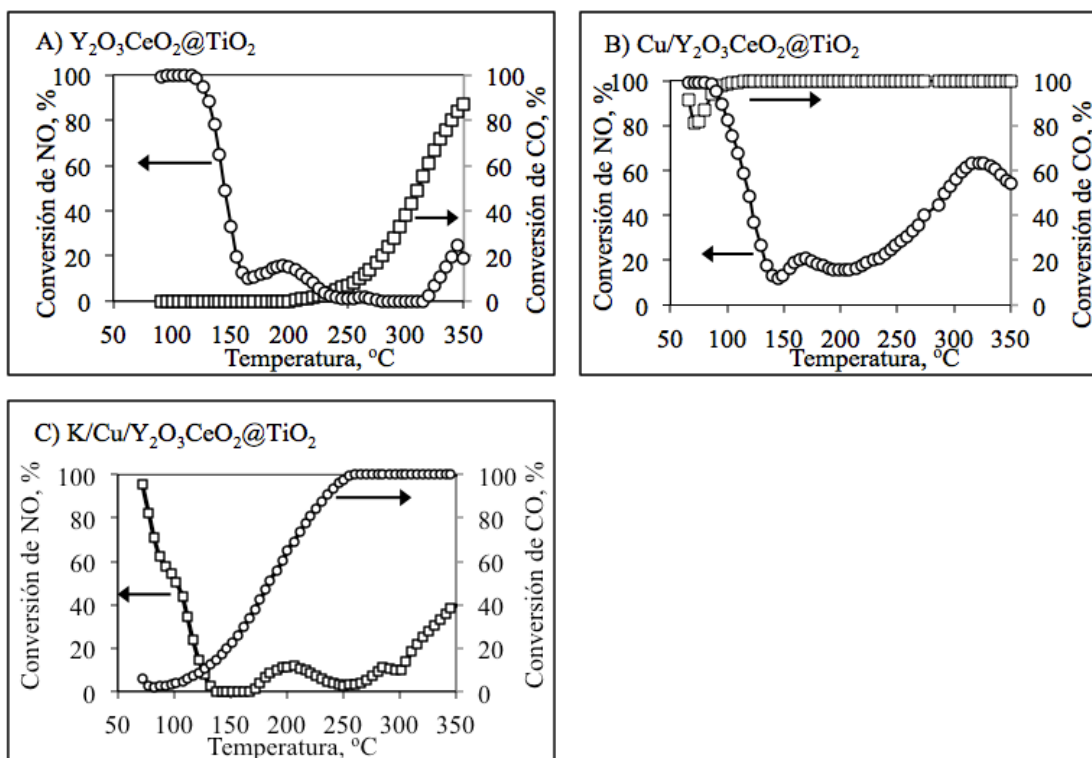


Figura 35: Comparación de actividad en la reacción de reducción de NO con CO en el soporte A) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, en el soporte incluyendo el metal B) $\text{Cu}/\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y el catalizador completo C) $\text{K}/\text{Cu}/\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$

En la Figura 35 A), se observa los resultados de actividad en la reacción de reducción de NO con CO en presencia de oxígeno para el soporte dopado en itria. La formación de CO_2 a partir de la oxidación de CO, se observa a temperaturas mayores de

200°C, alcanzado un máximo de 90% de conversión a los 350°C. En cambio, la conversión de NO solo logra alcanzar un 20% de conversión a los 350°C., lo cual es menor a lo observado en el soporte dopado en samario $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, (Figura 33 A). Al agregar cobre al soporte Figura 35 B), la conversión completa de CO se logra a baja temperatura (100°C) y mantiene esta actividad hacia mayores temperaturas. Por otra parte, la conversión de NO alcanzó un máximo de 60% a los 350°C con tendencia a la disminución.

Finalmente el catalizador completo $\text{K/Cu/Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, Figura 33 C), presenta una conversión completa de CO desde los 250°C. También se observa que la conversión de NO solo alcanza un máximo de 40% a los 350°C.

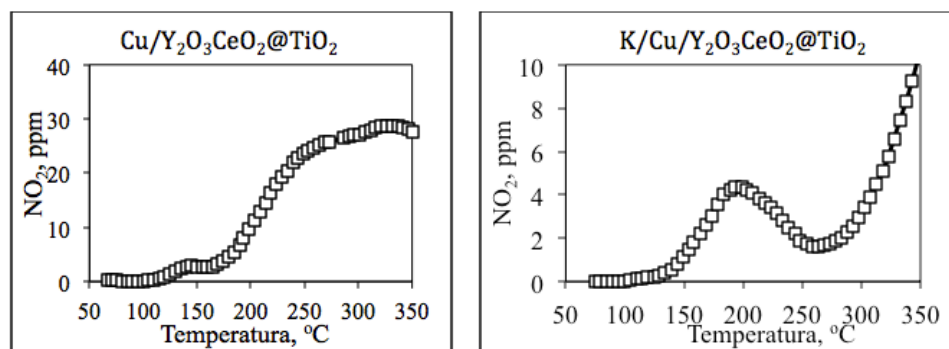


Figura 36: Producción de NO_2 en la reacción de $\text{NO} + \text{CO}$ para el catalizador de $\text{Cu/Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{K/Cu/Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$

De los resultados obtenidos en esta parte del trabajo, se puede observar en la Figura 33 y Figura 35 que no existe un periodo de adsorción total de NO para ninguno de los catalizadores y que además la adsorción de NO decae rápidamente. Posteriormente las curvas de actividad de los catalizadores, presentan un aumento de la conversión a partir de los 200°C aproximadamente, alcanzando un máximo de 60% en

los catalizadores de $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{Cu}/\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$.

Además, en las Figura 34 y Figura 36, se observa la detección de NO_2 en mayor proporción en los catalizadores impregnados por cobre. Esta formación de NO_2 se atribuye a la oxidación favorecida de NO a NO_2 en los sitios de cobre, puesto que NO_2 es una molécula mucho más reactiva es fácilmente adsorbida formando nitratos y nitritos. La presencia de NO_2 en el efluente gaseoso es un efecto no deseado, pues todo el NO_2 debiera reaccionar en el soporte para producir N_2 . En los casos anteriores, el catalizador conteniendo potasio es capaz de producir menos NO_2 en el efluente gaseoso.

Cabe notar también, que mientras no se detecta presencia de NO a baja temperatura tampoco se detecta presencia de NO_2 , por lo que se puede inferir que este comportamiento corresponde más bien, a la adsorción física en la superficie del catalizador permitiendo la formación de nitratos y nitritos (Guerrero y col., 2012). Además, con el aumento de la temperatura, estas especies se desorben y el efecto de adsorción de NO es menor. También se debe considerar que la selectividad hacia NO_2/N_2 en todos los catalizadores fue bastante alta y en ninguna temperatura observamos la formación de N_2O como subproducto de la reacción. Aún cuando la generación de NO_2 se produce de la reacción de NO con O_2 , las concentraciones de NO_2 a la salida del reactor son muy bajas.

La formación de CO_2 a partir de la oxidación de CO con NO en presencia de O_2 , se observa en la Figura 33 y Figura 35 a temperaturas mayores de 200°C . Se puede apreciar también que los catalizadores conteniendo solamente cobre son altamente activos en la oxidación de CO desde bajas temperaturas.

De manera complementaria, se realizó la actividad en la reacción de NO+CO en el catalizador completo dopado en samario $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, esta vez reducido a 500°C antes del análisis.

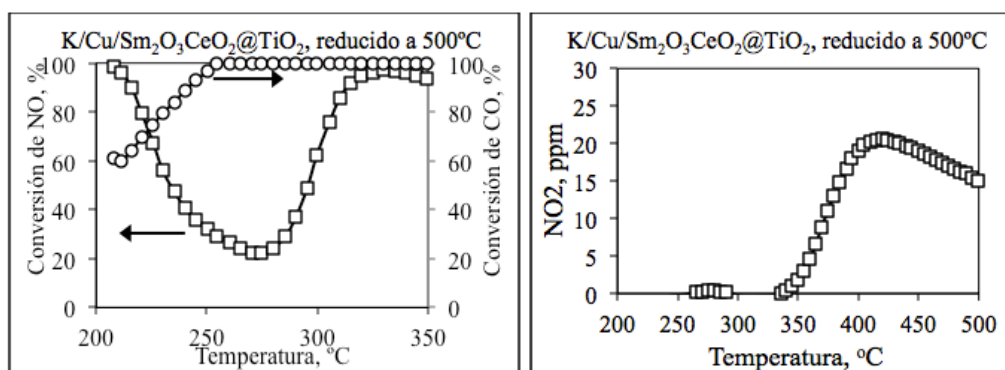


Figura 37: Catalizador completo $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ reducido a 500°C en la reacción de NO + CO y producción de NO_2 en la reacción

Se observa en la Figura 37 que el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ alcanza la conversión completa de CO a los 255°C y mantiene la misma actividad constante en todo el intervalo de temperaturas siguientes. Por otro lado, la conversión de NO alcanza el 97% alrededor de 330°C y persiste hasta el término de la reacción a los 350°C . La alta actividad de este catalizador concuerda bien en literatura. Wang y colaboradores, reportaron un catalizador de Pt/TiO_2 con mejores resultados cuando este se reducía antes de la reacción en la actividad de NO+CO, debido a que las interacciones entre el metal y el soporte eran relativamente débiles comparadas al catalizador oxidado y la actividad. por lo tanto, más alta (Wang, y col., 2004).

Otros autores, proponen que la reducción de ceria puede proporcionar átomos de oxígeno al monóxido de carbono para su posterior oxidación a CO_2 . La superficie reducida de ceria, consecutivamente puede ser reoxidada, permitiéndole extraer oxígeno

del NO_2 , el cual seguidamente se disocia sobre una superficie de ceria esta vez reducida, liberando N_2 . Es importante mencionar que en este mecanismo no se considera la incorporación de oxígeno en la reacción (Nolan y col., 2006).

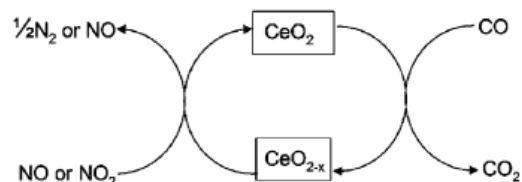


Figura 38: Mecanismo propuesto por (Nolan y col., 2006) en la reducción de NO con CO * CeO_{2-x} : superficie reducida de CeO_2

Como se observó anteriormente, el catalizador que presentó mayor actividad corresponde al catalizador completo ($\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$) reducido a 500°C $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$. Por lo tanto, se estudió la influencia de la temperatura a un rango más alto ($200\text{-}600^\circ\text{C}$) de manera de simular con mayor precisión la temperatura dentro del caño de la estufa.

Es posible apreciar en los resultados de la Figura 39 A), una conversión máxima de CO desde los 300°C que se mantiene estable hasta el final del experimento a los 600°C . La conversión de NO por su parte, muestra un 100% de actividad desde los 330°C . Sin embargo, a partir de los 400°C su actividad disminuye abruptamente y no logra sobreponerse al aumento de la temperatura. Esto se debe a que la relación de NO y NO_2 en presencia de O_2 cambia y por lo tanto el equilibrio termodinámico de estas especies sobre los 400°C se ve limitado (Gómez-García y col., 2005). Es por esto que a partir de esa temperatura la concentración de NO_2 comienza a aumentar (Figura 39 B)) y por consiguiente la conversión de NO disminuye sin volver a recuperar su actividad.

Es importante considerar esta información en una fase posterior de la investigación, ya que el catalizador solo funcionará óptimamente (para ambos gases) en un rango de temperaturas que van desde los 200 a 400°C.

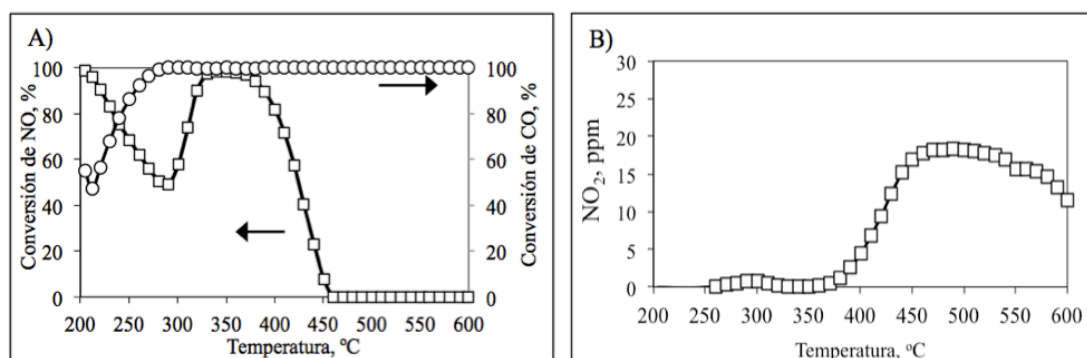


Figura 39: A) Catalizador completo K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ reducido a 500°C en la reacción de NO + CO a alta temperatura (200-600°C) y B) producción de NO₂ en la reacción.

3.8 Actividad en la adición de CO₂, H₂O y ambos en simultáneo en la reducción de NO con CO

Como el vapor de agua y CO₂ están presentes en efluentes de combustión de biomasa, se estudió la estabilidad del catalizador reducido a 500°C (K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂), durante la reducción de NO con CO en O₂, y además en presencia de CO₂ y/o vapor de H₂O (o ambos simultáneamente).

Para llevar a cabo estas actividades se debió realizar una modificación en la unidad de reacción. Para esto se diseñó una entrada de gases húmedos independiente a la entrada de gases que ya existía anteriormente. Mediante el uso de líneas de flujo de gases, se procedió a instalar 4 válvulas extras en la unidad. Las cuales permitieron un control independiente del vapor de agua.

Como se observa en la Figura 40, el agua fue adicionada a la línea a través de una bomba de infusión digital, marca KD Scientific (Legato 100), provista de una

jeringa de 1ml de la misma marca a un flujo constante de $1.84 \mu\text{L/h}$ equivalente a un 1% de vapor de agua en la mezcla de reacción.

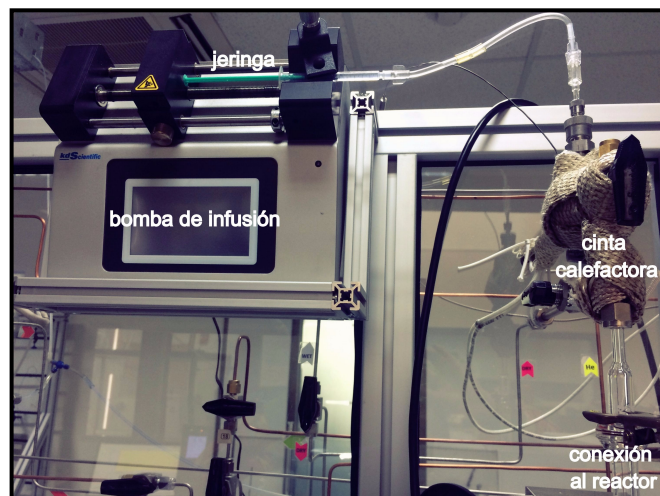


Figura 40: Sistema de adición de vapor de agua al reactor

Adicionalmente se instaló un control de temperatura conectado a una cinta calefactora alrededor de líneas y válvulas, y así evitar la condensación antes de la entrada al reactor. Antes de su ingreso, se aseguró el flujo estacionario de vapor de agua fluyendo He a la misma tasa de la mezcla de reacción por una línea independiente.

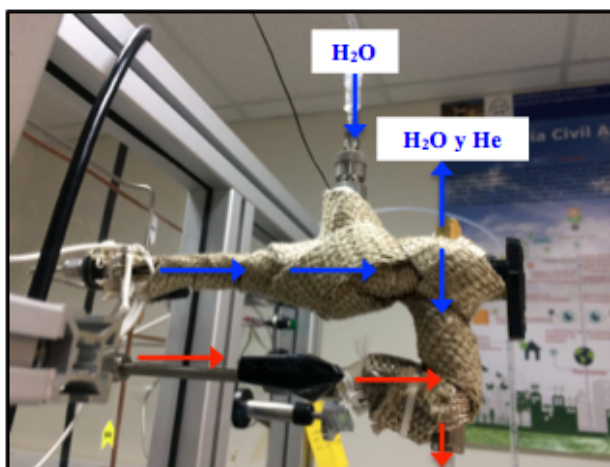


Figura 41: Ingreso de gases hacia el reactor, en rojo el flujo de gases seco, en azul flujo de gases húmedos, junto a la entrada y salida correspondiente del vapor de H_2O

Se puede observar el sistema de reacción completo en la Figura 8 y un esquema del nuevo sistema en la Figura 42.

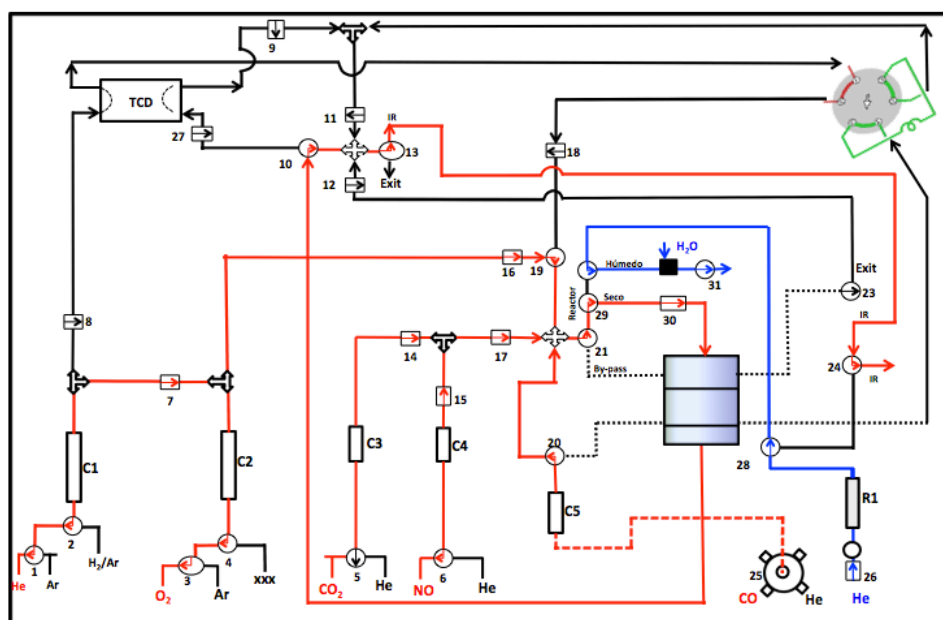


Figura 42: Sistema de reacción con la incorporación de la línea húmeda

Como se observa en la Figura 43, cuando se añade un 1% de H_2O a la reacción anteriormente mencionada, la conversión de NO a N_2 , disminuye a altas temperaturas

(sobre los 300°C). El máximo de la conversión de NO fue de un 80% contra un 97% en ausencia de agua (Figura 37). Esto podría correlacionarse con el hecho, de que el vapor de H₂O compite con el NO en la adsorción sobre de sitios activos de Cu en la superficie del catalizador (Pârvulescu y col., 1998). No obstante, el catalizador sigue presentando una alta estabilidad catalítica en presencia de vapor de agua.

Chen y colaboradores, por su parte, han reportado catalizadores de Co-Cu apoyados en nano partículas de TiO₂, los cuales han presentado altas conversiones (92%), inclusive con la incorporación de vapor de agua en la reacción de NO con CO en O₂ (Chen y col., 2009). Por otro lado, la conversión de CO no se ve afectada por la incorporación de H₂O, todo lo contrario, permanece en su máxima conversión desde bajas temperaturas hasta los 350°C. Esto sugiere una mayor capacidad de interacción del CO con los sitios activos de cobre que aquella que posee el NO.

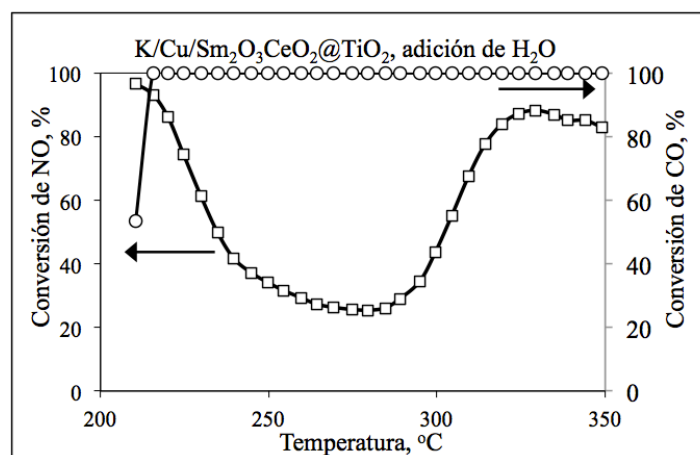


Figura 43: Efecto del H₂O en el catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ reducido a 500°C en condiciones de reacción. 1% de H₂O, 1% CO, 500 ppm NO, 10% O₂, balanceado en He

Como se puede ver en la **Figura 44**, cuando se añade CO_2 a la reacción, la conversión de NO en el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ mantiene el mismo comportamiento que en la **Figura 37**. En cambio, la conversión de CO a CO_2 disminuye a bajas temperaturas. Esto podría ocurrir por la formación de especies de carbonatos en la superficie del catalizador a baja temperatura, los cuales bloquean sitios activos y por consiguiente disminuyen la conversión de CO. Al aumentar la temperatura estas especies se desorben y por consiguiente la conversión aumenta. Por otro lado, la conversión de NO mantiene el mismo comportamiento presentado en la figura anterior, lo que significa que el ingreso de CO_2 a la reacción no produce cambios notorios en relación a la capacidad de interacción del NO con los sitios activos.

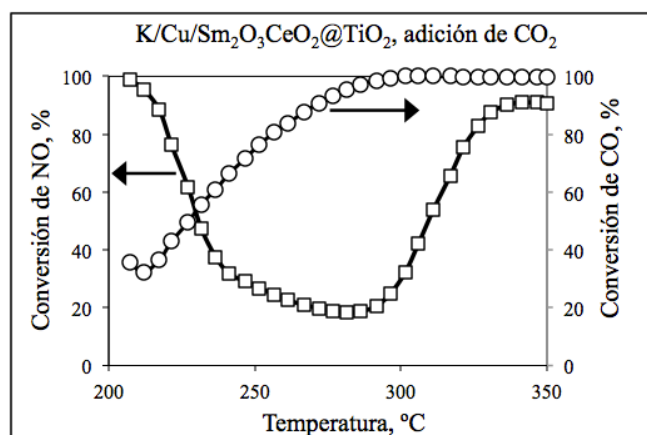


Figura 44: Efecto del CO_2 en el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ reducido a 500°C en condiciones de reacción. 1% de H_2O , 1% CO , 500 ppm NO , 10% O_2 , balanceado en He

Por su parte, la presencia simultánea de H_2O y CO_2 en la reducción de NO con CO en presencia de oxígeno fue estudiada desde los 200°C (Figura 45). Se observa que la conversión de NO disminuye y permanece con una baja conversión (20%) en un intervalo amplio de temperaturas. Luego, a partir de los 300°C esta actividad aumenta

alcanzando un máximo de conversión de 80% a los 340°C. En cambio, la conversión de CO alcanzó una conversión máxima solo a altas temperaturas a partir de los 300°C.

Claramente, prevalece el efecto del CO₂ en la reacción como se comentó anteriormente.

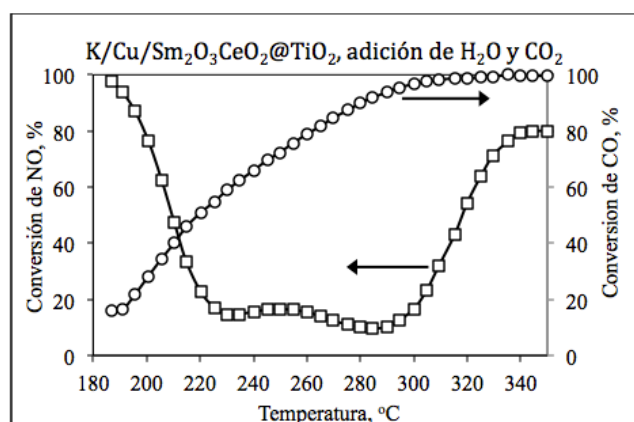


Figura 45: Efecto sinérgico del H₂O y el CO₂ en el catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ reducido a 500°C en condiciones de reacción. 1% de CO₂, 1% de H₂O, 1% CO, 500 ppm NO, 10% O₂, balanceado en He

3.9 Reflexión difusa de infrarrojo DRIFTS

A continuación, se muestran los resultados de espectros DRIFTS tomado a los distintos catalizadores en condiciones operando (en reacción). Esta técnica permite caracterizar las especies formadas en la superficie de los catalizadores mientras ocurre el proceso de adsorción de NO, oxidación de CO y reducción de NO con CO en presencia de oxígeno.

3.9.1 Adsorción de NO en presencia de O₂, en condiciones operando

En literatura se reporta que en experimentos de adsorción de NO_x, las especies detectadas en la superficie corresponden principalmente a nitritos y nitratos, donde los

múltiples modos de vibración de las distintas especies, se producen principalmente en el rango de $1000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ (Guerrero y col., 2012).

La asignación de cada especie es controversial debido al gran solapamiento que existe en los distintos modos de vibración.

De manera de determinar las especies adsorbidas en la superficie de los catalizadores oxidados a 500°C , se realizaron mediciones de adsorción de infrarrojo, como se describió en la sección experimental 2.5.6.

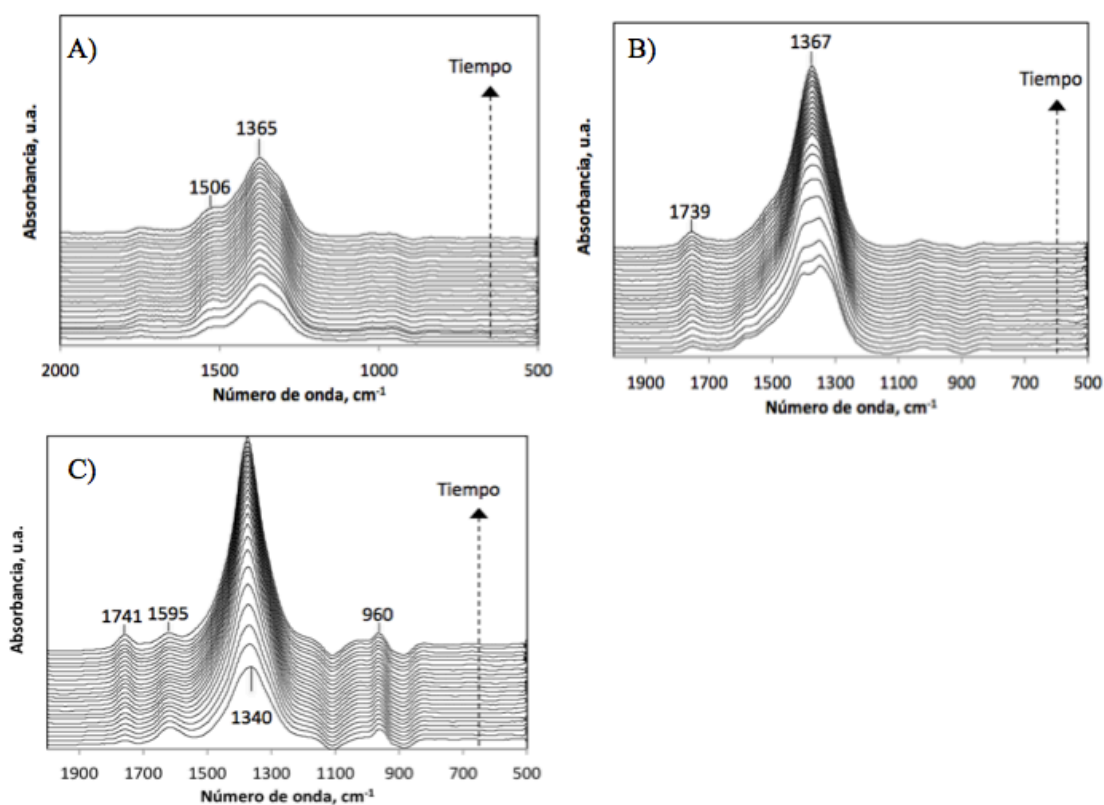


Figura 46: Evolución en el tiempo de la adsorción de NO con O₂ en los catalizadores dopados con samario a 330°C . A) $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, B) $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, y C) $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$

En la Figura 46 se muestra la evolución de las especies adsorbidas en el tiempo en la reacción de adsorción de NO del catalizador completo K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂, como también del soporte y del soporte con cobre a una temperatura fija de 330°C. Seleccionamos esta temperatura porque para ambas especies CO y NO se presenta la mayor conversión (Figura 37). Una primera medición de especies adsorbidas se realizó sobre el soporte utilizado Sm₂O₃CeO₂@TiO₂. (Pérez-Hernández y col., 2008) han atribuido las bandas observadas en 1582 cm⁻¹ y 1589 cm⁻¹ a especies nitrato bidentadas y a especies nitro en 1342 cm⁻¹ sobre catalizadores de TiO₂. Mientras que (Chien y col., 2004) atribuyen las bandas en 1600cm⁻¹ y 1580cm⁻¹ a especies nitrato bidentadas y la banda a 1735 cm⁻¹ a especies lineales de NO en sitios próximos al metal en catalizadores de Pt/TiO₂.

Por otro lado, Lei, y colaboradores en catalizadores de Ba/CeO₂ atribuyen bandas de nitrato monodentado a 1367 cm⁻¹ y 1396 cm⁻¹ en los sitios de cerio. (Lei y col., 2013). En experimentos sobre CuO₂, (London & Bell, 1973), asignan las bandas en 1575 cm⁻¹ y 1510 cm⁻¹ a nitratos monodentados y bidentados adsorbidos en sitios metálicos. En cuanto a la banda en 1740 cm⁻¹ corresponde a especies de óxido de nitrógeno (IV) (N₂O₄).

Con los antecedentes anteriores, se puede ver en la Figura 46A), dos pequeñas bandas amplias que corresponderían a especies nitrato bidentado y nitrato monodentado sobre el soporte (1506 cm⁻¹ y 1365 cm⁻¹), cuando se fluye NO con O₂.

La presencia de cobre Figura 46 B), desplaza levemente el *peak* correspondiente a las especies adsorbidas en el soporte en 1367 cm⁻¹ y aumenta su tamaño considerablemente. Esto podría deberse a las interacciones de NO sobre los sitios activos

de CuO que forman nitratos libres en su mayoría (London y Bell, 1973), como también a especies $\text{Cu}^{+2}(\text{NO}_3^-)_2$ en 1365 cm^{-1} sobre catalizadores de CuO/Al₂O₃ (Chi y Chuang, 2000).

Además, el *peak* que anteriormente se observa a 1506 cm^{-1} en el soporte, está ahora ocluido por el *peak* mayor centrado en 1367 cm^{-1} . Por otra parte, el *peak* en 1739 cm^{-1} , corresponde a interacciones del NO con átomos metálicos superficiales en este caso de cobre (Peri, 1974).

Al incorporar el álcali (Figura 46 C), se ve una gran agrupación y superposición de *peaks* en el rango vibracional de $1600\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ con un máximo en 1340 cm^{-1} . La asignación de los *peaks* desarrollados en esta zona, como se mencionó anteriormente, no es directa debido a las variadas especies que poseen modos de vibración en este rango de frecuencia.

De todas formas, con los antecedentes antes mencionados se podría asociar: el *peak* de 1340 cm^{-1} a especies nitro, el *peak* en 1595 cm^{-1} a especies nitrato bidentadas, el *peak* a 1741 cm^{-1} a especies N₂O₄ y por último la banda a 960 cm^{-1} correspondería a especies hiponitrito (Mihaylov y col., 2015). Se menciona que estas especies son fácilmente oxidadas en presencia de oxígeno y que todas las especies formadas en el tiempo son estables en las condiciones que se opera.

3.9.2 Oxidación de CO en condiciones operando

En la Figura 47 se muestra la evolución de las especies adsorbidas en el tiempo en la reacción de oxidación de CO del soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, del soporte impregnado con cobre $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, y del catalizador completo $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$.

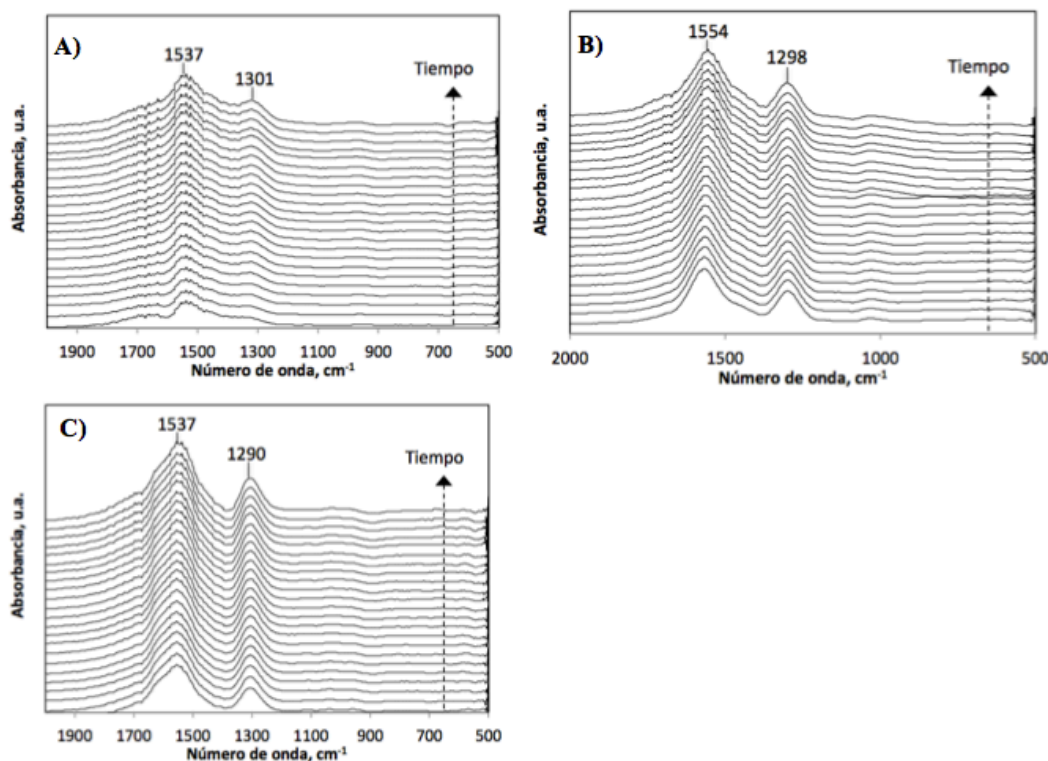


Figura 47: Evolución en el tiempo de la oxidación de CO en los catalizadores dopados con samario a 330°C. A) $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, B) $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, y C) $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$

En el caso del soporte puro Figura 47 A), se observa un *peak* a los 1537 cm^{-1} que correspondería a especies de carbonatos libres en concordancia con lo reportado por Watanabe y colaboradores en catalizadores de Pt/Fe (Watanabe y col., 2000). Además, se observa una banda de baja intensidad a los 1301 cm^{-1} , el cual podría ser atribuido a carbonatos bidentados. Luo y colaboradores estudiaron catalizadores de CuO/CeO_2 y

Pt/CeO₂ asignando especies de carbonatos bidentados en bandas correspondientes a 1568 cm⁻¹, 1294 cm⁻¹, 1284 cm⁻¹ y 1587 cm⁻¹ (Luo, y col., 2008). Por otro lado Ho y Yeung, estudiaron catalizadores de Au/ TiO₂ en la oxidación de CO determinando bandas a 1356 cm⁻¹, 1323cm⁻¹, 1530 cm⁻¹ y 1539 cm⁻¹ a especies de carbonatos monodentados (Ho y Yeung, 2007). Además, (Gamarra y col., 2007) realizaron estudios en catalizadores de CuO/CeO₂ en la oxidación preferencial de CO, asignando diversas especies entre ellas carbonatos bidentados a la frecuencia de 1297 cm⁻¹ y 1583 cm⁻¹.

Al agregar cobre al soporte Figura 47 B), ambos *peak* que se encontraban en el soporte aumentan de intensidad considerablemente. Se observa la formación de un hombro a 1554 cm⁻¹ junto a un *peak* de menor intensidad a los 1298 cm⁻¹ los cuales podrían ser atribuidos a especies de carbonatos bidentados.

Por último al observar las bandas correspondientes al catalizador completo Figura 47 C). Se desarrollan las mismas bandas anteriormente vistas en la Figura 47 B), con un leve desplazamiento de los *peaks*, atribuidos al igual que el caso anterior a especies de carbonatos bidentados.

Como no se detecta variaciones importantes de estas señales asignadas a estas especies, se presume que estas se forman mayormente en la superficie del soporte y no sobre las especies activas.

3.9.3 Reducción de NO con CO en presencia de oxígeno

En la Figura 48 se muestran los resultados obtenidos aplicando DRIFTS al catalizador de $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ calcinado y reducido a 500°C , como también al soporte calcinado a 500°C y al soporte impregnado con cobre calcinado a 500°C .

Con el fin de observar las especies adsorbidas durante la reacción, el experimento se realizó a una temperatura fija de 330°C , donde se obtiene la conversión máxima de ambos gases.

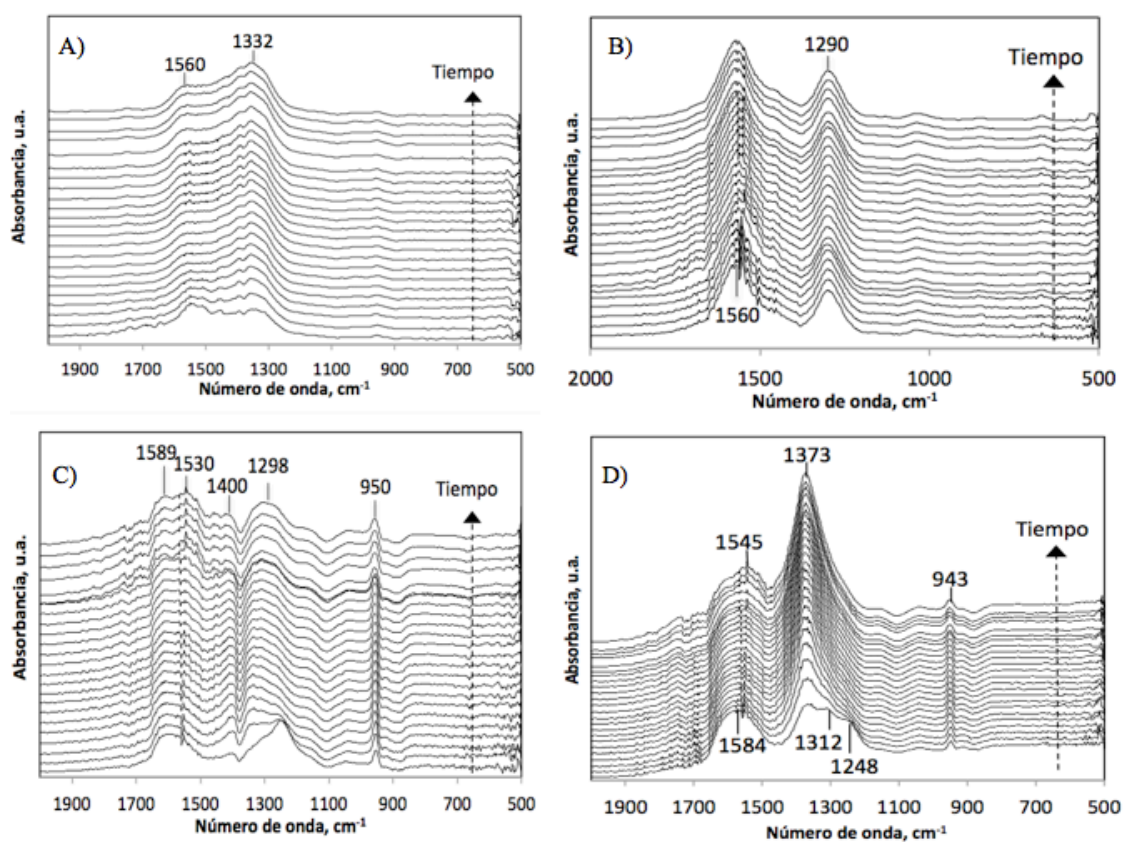


Figura 48: Espectro DRIFT de la reducción selectiva de NO con CO en presencia de oxígeno a 330°C , sobre A) $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, B) $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, C) $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y D) $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ reducido a 500°C

Es bien sabido que la presencia de NO y CO presenta tendencia a poblar la superficie del catalizador con diversas especies (Drouet y col., 2001). Entre estos compuestos la mayoría corresponde a diferentes tipos de nitritos y nitratos, que frecuentemente se solapan formando una variedad de *peaks* infrarrojos en el rango $1000\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ (Guerrero y col., 2012).

En el soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, Figura 48 A), se pueden observar dos bandas predominantes a distinta frecuencia. Una banda de intensidad leve a 1560 cm^{-1} , la cual podría ser atribuida a especies de NO_3^- libres, en concordancia a un estudio expuesto por (Solymosi y Raskó, 1980) en soportes de Al_2O_3 . Asimismo, pueden corresponder a especies de nitratos bidentados quelantes tal como lo muestran los experimentos realizados por (Say y col., 2013) sobre CeO_2 .

Además, se observa un *peak* a 1332 cm^{-1} , el cual podría ser atribuido a especies nitratos monodentados según lo reportado por Sedlmair y colaboradores, en catalizadores de BaO térmicamente estable (Sedlmair y col., 2003). Aunque los carbonatos usualmente aparecen en este rango, específicamente, entre $1560\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. Estos fácilmente reaccionan con NO desplazando las moléculas preadsorbidas por CO a especies de nitratos, que finalmente terminan poblando toda la superficie del catalizador (Drouet y col., 2001).

Por otra parte, los espectros del catalizador de $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, Figura 48 B), corresponden a la formación de nitratos bidentados quelantes o nitratos libres sobre el soporte (Solymosi y Raskó, 1980; Say y col., 2013), que fueron de mayor intensidad que los observados previamente en el soporte.

Para el catalizador completo oxidado a 500°C (Figura 48,C)), se puede apreciar un comportamiento distinto al descrito anteriormente. Se observa una gran agrupación y superposición de *peaks* en el rango vibracional de 1589 cm^{-1} a 1298 cm^{-1} . La formación de nitratos bidentados ocurre en 1589 cm^{-1} (Drouet y col., 2001) y en 1298 cm^{-1} (Chi y Chuang , 2000).

Las bandas detectadas en las inmediaciones de 1530 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} se han atribuido a especies del tipo nitro/nitrito siendo posible que se trate de solapamiento de tipo mono y bidentadas. Se ha reportado la formación de estas especies en distintos trabajos, asignado a las bandas señaladas lo siguiente: se asocia a los peaks 1550-1480 cm^{-1} a especies de tipo nitrato monodentadas adsorbidas en el soporte y fase alcalina (Guerrero y col., 2012; Chi y Chuang ,2000), 1450-1400 cm^{-1} a especies nitro monodentadas (Guerrero y col., 2012; Sedlmair y col., 2003), como también podría tratarse de especies nitrito monodentadas 1500-1400 cm^{-1} (Hadjiivanov, 2000).

De los resultados obtenidos en este rango, se puede descartar que exista adsorción de especies en el soporte que contribuyan a la señales detectadas, debido a que no hay indicios de la formación de éstas en los experimentos realizados en el soporte y en el catalizador impregnado con cobre Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (Figura 48A) y B)).

Por último, se observa una leve banda a los 950 cm^{-1} , la cual podría ser atribuida a especies nitrito quelantes adsorbidas en el soporte en concordancia con el trabajo realizado por (Mihaylov y col., 2015) sobre CeO₂.

Por otro lado, los resultados obtenidos en el catalizador reducido a 500°C (K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂) se observan en la Figura 48 D). Nuevamente se observa una

gran agrupación y superposición de *peaks* en el rango de vibraciones de 1584-1248 cm^{-1} con la aparición de una banda de alta intensidad a 1373 cm^{-1} .

La formación de *peaks* en 1248 cm^{-1} y 1312 cm^{-1} fueron asignados a especies nitratos bidentados puente (Chi y Chuang, 2000) y a especies nitrito bidentado puente (Guerrero y col., 2012). Esta última banda se asocia a la adsorción en sitios alcalinos que con el tiempo evolucionan a especies de nitratos iónicos en 1373 cm^{-1} sobre la superficie del potasio (Guerrero y col., 2012; Sedlmair y col., 2003; Chi y Chuang, 2000). La aparición de nitratos iónicos cuando el potasio esta presente en el catalizador reducido, indica que es probable que esta especie esté adsorbida en sitios alcalinos contiguos a los sitios de cobre.

De acuerdo al trabajo realizado por Guerrero y colaboradores, las bandas presentadas a 1584 cm^{-1} corresponde a nitratos bidentados quelantes sobre el soporte, mientras que la banda presentada a 1545 cm^{-1} corresponde a nitratos monodentados también adsorbidos en el soporte (Guerrero y col., 2012).

Por último y al igual que en el catalizador oxidado a 500°C, el *peak* observado a baja frecuencia específicamente en 943 cm^{-1} corresponderá a especies nitrito quelantes (Mihaylov y col., 2015).

Los resultados mostraron que la adsorción de NO como nitratos iónicos en el soporte, en el catalizador con cobre y el catalizador completo oxidado a 500°C fue bastante baja comparado al catalizador completo reducido a 500°C. Esto concuerda con la pobre actividad del soporte como adsorbente mostrada en la conversión de NO.

La designación de especies realizada en los experimentos realizados en esta sección se resume en las siguientes tablas:

Tabla 6: Asignación de especies sobre $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$

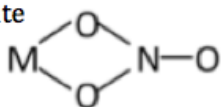
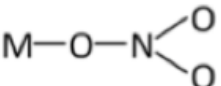
Especies	Frecuencia cm^{-1}	Referencia
Nitratos libres NO_3^-	1560	(Solymosi y Raskó, 1980)
Nitrato bidentado quelante 	1560	(Say y col., 2013)
Nitrato monodentado 	1332	(Sedlmair y col., 2003).

Tabla 7: Asignación de especies sobre $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$

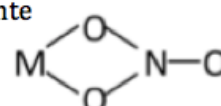
Especies	Frecuencia cm^{-1}	Referencia
Nitratos libres NO_3^-	1560	(Solymosi y Raskó, 1980)
Nitrato bidentado quelante 	1560, 1590	(Say y col., 2013) (Solymosi y Raskó, 1980)

Tabla 8: Asignación de especies sobre K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ oxidado a 500°C

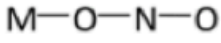
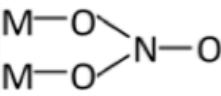
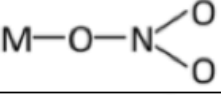
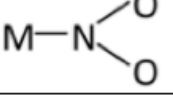
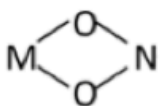
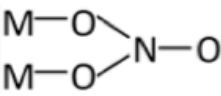
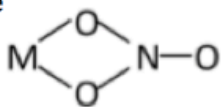
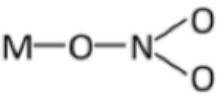
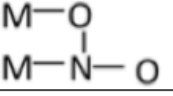
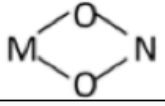
Especies	Frecuencia cm ⁻¹	Referencia
Nitrito monodentado 	1500-1400	(Hadjiivanov, 2000)
Nitrato bidentado puente 	1590-1570 1300-1200	(Drouet y col., 2001) (Chi y Chuang, 2000)
Nitrato monodentado 	1550-1480	(Guerrero y col., 2012) (Chi y Chuang, 2000)
Nitro monodentado 	1450-1400	(Guerrero y col., 2012) (Sedlmair y col., 2003)
Nitrito quelante 	950	(Mihaylov y col., 2015)

Tabla 9: Asignación de especies sobre K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ reducido a 500°C

Especies	Frecuencia cm ⁻¹	Referencia
Nitrato bidentado puente 	1290-1200	(Chi y Chuang, 2000) (Guerrero y col., 2012) (Sedlmair y col., 2003)
Nitrato bidentado quelante 	1590-1570	(Guerrero y col., 2012) (Chi y Chuang, 2000) (Sedlmair y col., 2003) (Hadjiivanov, 2000)
Nitrato iónico $M^+ NO_3^-$	1373	(Guerrero y col., 2012) (Sedlmair y col., 2003) (Chi y Chuang, 2000)
Nitrato monodentado 	1550-1480	(Guerrero y col., 2012) (Sedlmair y col., 2003)
Nitrito bidentado puente 	1450-1400	(Guerrero y col., 2012) (Hadjiivanov, 2000)
Nitrito quelante 	943	(Mihaylov y col., 2015).

3.9.4 Estimación del costo del filtro en una estufa de doble combustión

Considerando los buenos resultados de actividad obtenidos anteriormente, es pertinente hacer una estimación del costo de un convertidos catalítico en una estufa de doble combustión y que contenga uno de los catalizadores estudiados en este trabajo. El catalizador final sería incorporado en un soporte tipo monolito de cordierita, el cual facilita el flujo de gases por sus micro-canales y así minimizar efectos de pérdida de carga (en caso que se usara un lecho con polvo de catalizador). Las paredes de los micro-canales están completamente impregnadas por los metales del catalizador, los cuales actuarán como sitios activos para la transformación de contaminantes.

Este dispositivo estaría inserto dentro de la cámara de combustión de la estufa, de manera de asegurar altas temperaturas (200-400°C) para el quemado del hollín y flujo homogéneo de los gases contaminantes.

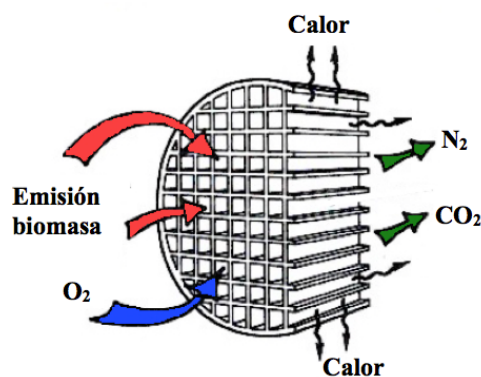


Figura 49: Esquema del filtro

En primer lugar, se asumen las dimensiones del monolito, las cuales serán de (10cm x 10cm x 10cm) con un peso referencial de 680 g (Elaiter, 2017). Seguidamente

se obtienen los precios de las sales de los metales que componen el catalizador (Infomine, 2017).

Estos metales son incorporados al monolito por impregnación, formando una fina capa a través del método “*washcoat*”. Este método permite aumentar el área de contacto con los gases de reacción y constituye entre un 5-15% del peso final del monolito cerámico (Yan, 2015). Para el análisis presentado en la Tabla 10 se considerará solo un 5% del peso final del monolito.

Tabla 10: Costo del catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂

Metales	Metal (g)	Metal en el monolito (g)	Sal en el monolito (g)	Valor de la sal en el monolito (\$)
Ce	3	14.91	46.20	31597
Ti	3	14.91	24.87	5760
Sm	0.36	1.78	5.25	21122
Cu	0.16	0.79	2.89	373
K	0.33	1.62	2.32	11
Total	6.84	34	81.53	\$ 58864

En la Tabla 10 se puede observar, los metales que conforman el catalizador, los gramos de cada metal, gramos de metal considerando la masa del monolito (5%), la sal del metal en el monolito y por último el precio de cada sal del catalizador. Finalmente, en la tabla obtenemos el valor del catalizador estimado de CLP\$58.864 pesos. Es importante mencionar que no se considera el precio del monolito en la suma, ya que su valor en escala de producción es despreciable con respecto al costo de los metales.

Además, se realizó un cálculo adicional del proceso de reducción del catalizador a 500°C, ya que en esta condición, el catalizador presentó mayor actividad en ambos gases. Para esto se realizó una estimación a nivel de laboratorio del gasto en el uso del horno y gas (H₂/ Ar) con un gasto determinado aproximado de CLP\$ 606,97.

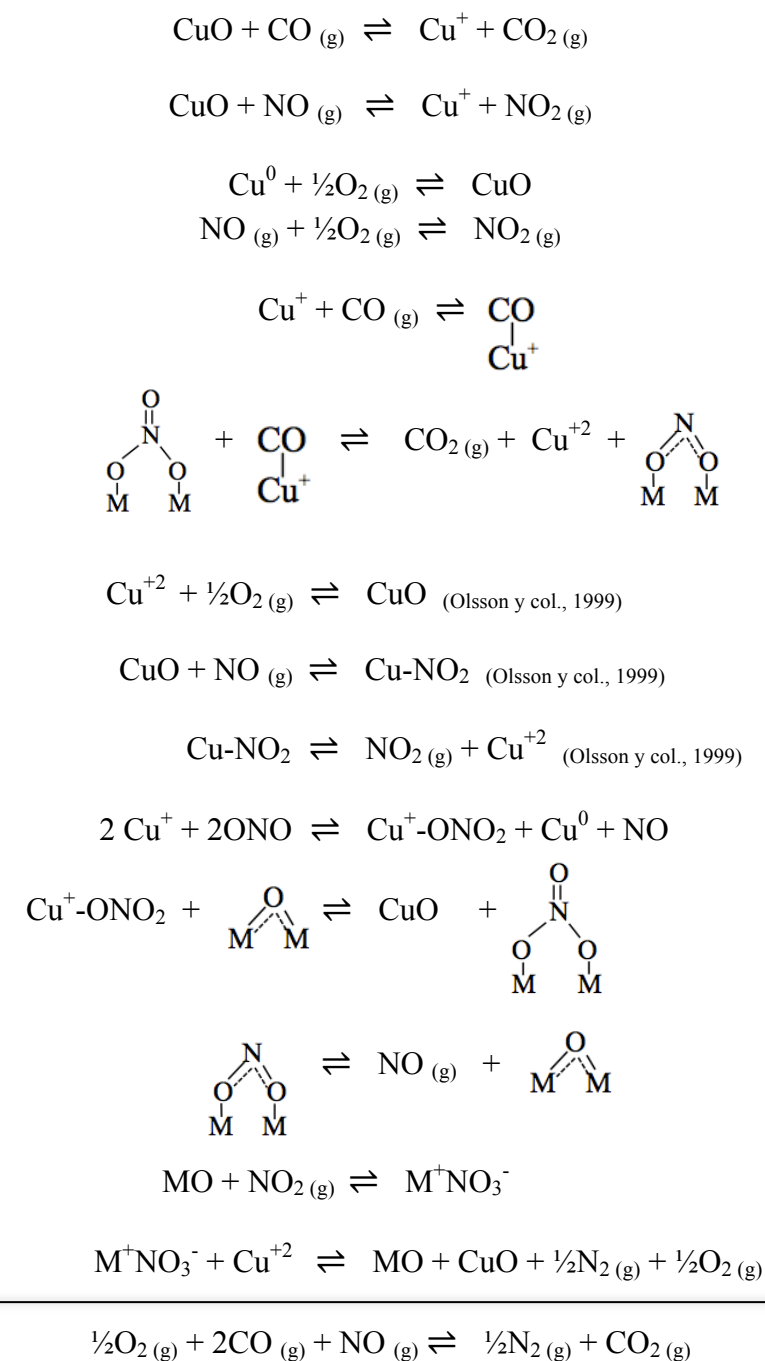
Por lo tanto, el valor estimado del filtro en estas condiciones, corresponde a CLP\$59.470,97. Si adicionamos el costo de una estufa de doble combustión del mercado (Bosca, 2017) el precio final aproximado es de CLP\$260.000. Mientras que una estufa catalítica de paladio/ platino en Estados Unidos está en el rango de precios de US\$1500-3000 (catalytic, 2017), el costo de una estufa catalítica con un catalizador $K/Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ costaría solo el **28%** respecto a una estufa de paladio/platino. Lo cual nos llevaría a un ahorro sustancial, asociado a la transformación de gases contaminantes a gases inertes.

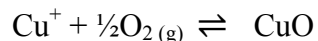
3.9.5 Mecanismo de adsorción y discusión final

Los resultados obtenidos en análisis DRIFT no son concluyentes, pero se pueden realizar algunas especulaciones acerca del mecanismo de reacción de $NO + CO$ en condiciones oxidantes. La interacción entre el soporte y los metales que actúan como sitios activos pueden ser muy fuertes al encontrarse oxidados, lo que finalmente puede reducir la capacidad de quimisorción y actividad catalítica. Sin embargo, al reducir el catalizador antes de la reacción, se asegura que la interacción entre el metal-soporte sea relativamente menor y por lo tanto potenciamos que la actividad catalítica sea mayor al exponer los metales a las fases gaseosas reaccionantes. La participación de CuO altamente disperso es el principal protagonista en el proceso de oxidación de NO y CO , como también es el responsable de facilitar el almacenamiento de especies. Esto se sustenta a partir de los resultados de TPR y XRD en que el cobre altamente disperso es más fácil de reducir, es decir, facilitaría la formación de especies NO_2 en estas especies

de cobre (por oxidación directa del NO), estas últimas serán más reactivas y facilitarán la formación de especies nitrogenadas adsorbidas que luego reaccionarían con el CO.

En base a los resultados obtenidos se propone un posible mecanismo de reacción asociado a las siguientes reacciones:

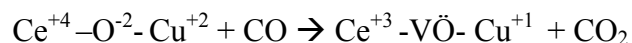




Donde, M es igual a K⁺ y/o soporte.

Por otro lado, la interacción entre el potasio y el cobre es evidente. Los análisis TPR mostraron, una fase de cobre más difícil de reducir en presencia del álcali. Aún más, la impregnación de la fase de potasio sobre el cobre ya impregnado condujo a un catalizador mucho más activo, tanto para el catalizador oxidado y reducido. La disponibilidad de sitios de Cu⁺¹ en la superficie de la muestra, en contacto con el óxido de cerio resulta fundamental en el mecanismo propuesto.

De acuerdo a Martínez-Arias y col., 2003, la reducción y oxidación del catalizador (CuO/CeZrO₄) es fácilmente logrado con la interacción a baja temperatura de CO y O₂. Mediante la interacción entre el par redox Cu⁺²/Cu⁺ y Ce⁺³/Ce⁺⁴ y la presencia de vacantes de oxígenos (V_O) generadas en la interfaz del óxido de cobre y ceria:



Para sustentar lo anterior, se realizaron experimentos para probar la presencia de Cu⁺¹ en los catalizadores. Efectivamente, se observa la formación de especies de CO-Cu⁺ (ver resultados DRIFTS, ANEXO J, Figura 58 y Figura 59) que dan bandas en el rango 2123-2009 cm⁻¹ (Baidya y Bera, 2015). Específicamente se observan bandas a 2104 cm⁻¹, con una alta intensidad en el catalizador de Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (Figura 58). La asignación de esta banda, se basó en la alta estabilidad de esta especie durante toda la reacción, desde temperatura ambiente hasta los 250°C.

Asimismo, las especies de nitratos bidentadas observadas en los análisis DRIFT del catalizador completo (Figura 48D)), reaccionan fácilmente con las especies de CO-Cu⁺¹ que se generan de la interfaz entre CuO/CeO₂ formando CO₂ y especies de Cu⁺². Al realizarse la reacción en condiciones oxidantes, estas especies de Cu⁺² reaccionarán con O₂ generando cobre oxidado, CuO. Por otra parte, se ha informado en literatura, que el NO se adsorbe selectivamente en los sitios de Cu⁺² y que CO se adsorbe selectivamente en sitios de Cu⁺¹ cuando NO y CO coexisten en la fase gaseosa (Fu y col., 1991), lo cual concuerda con lo observado por DRIFTS en este trabajo. Luego, las especies de CuO que fueron anteriormente formadas, aceleran la oxidación de NO generando nuevamente NO₂, a través del mecanismo de Eley-Rideal (Olsson y col., 1999). Al ser el NO₂ una molécula más reactiva que el NO, se puede adsorber en sitios de oxígeno formando nitratos, lo cual también se observó en este trabajo usando infrarrojo.

De los resultados de actividad podemos inferir que la superficie del catalizador nunca se encuentra saturada de nitratos y que los sitios de cobre, por su parte, nunca se encuentran ocluidos por los productos de reacción. Lo anterior basado en la alta conversión de CO a CO₂ en un amplio rango de temperatura (200-600°C) (Figura 39 A)).

Sin embargo, es probable que exista una competencia por los sitios activos entre CO y NO y posiblemente, una restricción cinética entre las especies de NO/NO₂ a temperaturas mayores de 400°C, lo cual está dado por la termodinámica de equilibrio entre ambas especies (Gómez-García y col., 2005). Esto último se refleja en una menor conversión de NO a mayores temperaturas, lo cual va acompañado de la generación de NO₂ a la salida del reactor (Figura 39 A)). No obstante, está claro que se requiere la

presencia de K y Cu para favorecer la reducción de NO, ya que en ausencia de especies de nitratos iónicos, la actividad catalítica disminuye considerablemente.

De acuerdo a lo anterior, la influencia de la temperatura en la capacidad de reducción de NO es un punto importante a considerar en un trabajo futuro. Para que las condiciones del catalizador sean las óptimas, las temperaturas se deben encontrar bajo los 400°C.

Otro punto a considerar a futuro es la caracterización completa de los catalizadores, sobre todo lo que respecta a información estructural de sitios superficiales y de especies adsorbidas en condiciones de reacción. Por medio de esta información será posible obtener un mayor detalle del mecanismo de reacción propuesto.

Ya que en condiciones reales de combustión, se generan importantes cantidades de material particulado, se sugiere complementar el estudio con la incorporación de este contaminante en los estudios de actividad catalítica.

En resumen, se ha llevado a cabo un estudio de catalizadores en base a combinaciones de óxidos metálicos obteniendo promisorios resultados de actividad, los cuales, junto con la caracterización de su superficie utilizando múltiples técnicas físicas y espectroscópicas, se han publicado en una revista de divulgación científica (*Catalysis Communications* 104 (2018) 17-21). Este trabajo demuestra, en una primera aproximación, que el uso de un catalizador de bajo costo incorporado en una estufa de doble cámara tiene el potencial de bajar los índices de contaminación por combustión de biomasa.

IV. CONCLUSIONES

Se sintetizaron por la técnica de micela inversa soportes de $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, los cuales fueron impregnados con cobre y potasio respectivamente para su funcionamiento como catalizadores.

Al estudiar la morfología de los catalizadores a través de Área BET, SEM y TEM se determinó lo siguiente:

- Tanto el soporte de $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ disminuyen su área cuando se impregna con cobre y esta disminución es aún más abrupta con la incorporación de potasio, el cual afecta negativamente a las propiedades estructurales de los catalizadores.
- Por XRD se identificaron fases cristalinas bien definidas para el catalizador dopado en samario. Las fases presentes fueron principalmente CeO_2 y TiO_2 . Las fases de cobre y potasio no fueron observadas, evidenciando que estos elementos se encuentran altamente dispersos en el soporte, lo que se corrobora a través de SEM y TEM.
- Analizando los resultados de TPR, los catalizadores impregnados con cobre muestran un perfil de reducción secuencial típico correspondiente a la reducción de especies de cobre altamente dispersas. Al añadir potasio, la reducción de cobre ocurrió a temperaturas mayores. Lo que se ha atribuido a una mayor interacción entre el álcali y la fase de cobre.

Realizando las distintas pruebas de actividad se estableció que:

- Los experimentos en pruebas catalíticas mostraron claramente que los catalizadores soportados en $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ son más activos que los catalizadores soportados en $\text{Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$.
- Respecto a la oxidación catalítica de CO y adsorción de NO, los máximos de actividad fueron obtenidos con la incorporación de óxido de cobre en el soporte.

- El catalizador que muestra mayor conversión en la reacción de NO+CO en condiciones oxidantes fue el catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ reducido a 500°C como pretratamiento. Con una conversión completa de CO desde los 255°C y un 97% de conversión de NO a partir de los 330°C.
- Las especies de cobre altamente dispersas en interacción con el potasio pueden reducir el NO formando una mezcla de nitratos y nitritos adsorbidos en la superficie del catalizador. La adsorción de estas especies proceden principalmente del soporte, con nitratos iónicos adsorbidos en los sitios alcalinos.

Los resultados obtenidos en este trabajo son de gran importancia, ya que contribuyen al desarrollo de catalizadores de bajo costo para la eliminación de CO y NO en condiciones oxidantes.

V. BIBLIOGRAFÍA

Bosca (2016). *Bosca*. Bosca precio estufa de doble combustión: <http://www.bosca.cl/>. Recuperado el 15 de Octubre 2016.

Baidya , T., & Bera , P. (2015). Investigation of support effect on CO adsorption and CO + O₂ reaction over Ce^{1-x-y}MxCu^{yO₂-δ} (M =Zr,Hf and Th) catalysts by in situ DRIFTS. *Catalysis, Structure & Reactivity* (1), 110-119.

Bindis, R., Butt, S., Hartmann, I., Matthes, M., & Thiel, C. (2012). Application of heterogeneous catalysis in small-scale biomass combustion systems. *Catalysts* (2), 223-243.

Bormann, C. (2015). Optimización de catalizador de cobre soportado en óxido de cerio para la reducción y oxidación de óxido nítrico en un reactor de flujo pistón (tesis de pregrado).Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile, 56.

Bormann, C., Rodríguez, N., Araya, P., & Guerrero, S. (2016). Highly active Rb/Cu/YCeO₂ catalyst for the storage of nitric oxide under lean conditions. *Catalysis Communications* , 76, 76-81.

Chen, X., Zhang, J., Huang, Y., Tong, Z., & Huang, M. (2009). Catalytic reduction of nitric oxide with carbon monoxide on copper-cobalt oxides supported on nano-titanium dioxide. *Journal of Environmental Sciences* , 21, 1296-1301.

Chi , Y., & Chuang , S. (2000). Infrared and TPD Studies of Nitrates Adsorbed on Tb₄O₇, La₂O₃, BaO, and MgO/γ-Al₂O₃ . *J. Phys. Chem. B* , 104, 4673-4683.

Chi, Y., & Chuang, S. (2000). The effect of oxygen concentration on the reduction of NO with propylene over CuO/g-Al₂O₃. *Catalysis Today* (62), 303-318.

Chien, S.-H., Kuo, M.-C., Lu, C.-H., & Lu, K.-N. (2004). Spectroscopic studies of NO reduction on Pt/TiO₂ catalysts. *Catalysis Today* , 97, 121-127.

Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido.(Revista Elementos) Universidad de América, Colombia, Bogotá, 3, 138.

Dow, W., Wang, Y., & Huang, T. (1996). Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst: I. Effect of Oxygen Vacancy of Support on Copper Oxide Reduction. *Journal of Catalysis* , 160, 155-170.

Dow, W., Wang, Y., & Huang, T. (2000). TPR and XRD studies of yttria-doped ceria/alumina-supported copper oxide catalyst. *Applied Catalysis A: General* , 190, 25-34.

Drouet, C., Alphonse, P., & Rousset, A. (2001). IR spectroscopic study of NO and CO adsorptions on nonstoichiometric nickel–copper manganites . *Phys. Chem. Chem. Phys* (3), 3826-3830.

Elaiter. (2017). Alibaba. Obtenido de Honeycomb ceramic catalytic converter substrate catalyst monolith : <https://www.alibaba.com/>. Recuperado el 31 de Agosto de 2016.

Eriksson, S., Nylén, U., Rojas, S., & Boutonnet, M. (2004). Preparation of catalyst from microemulsions and their application in heterogeneous catalysis. *Catalysis* , 265, 207-219.

Fu, Y., Tian, Y., & Lin, P. (1991). A low-temperature IR spectroscopic study of selective adsorption of NO and CO on CuO/ γ -Al₂O₃. *Journal of Catalysis* , 132, 85-91.

Gamarra, D., Munuera, G., Hungría, A., Fernández-García, M., Conesa, J., Midgley, P., y otros. (2007). Structure-Activity Relationship in Nanostructured Copper-Ceria-Based Preferential CO Oxidation Catalysts. *J. Phys. Chem. C* , 111, 11026-11038.

Gómez-García , M., Pitchon , V., & Kiennemann , A. (2005). Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials . *Environment International* (31), 445-467.

Guerrero, S., Guzmán, I., Aguila, G., & Araya, P. (2009). Sodium-promoted NO adsorption under lean conditions over Cu/TiO₂ catalysts. *Catalysis Communications* , 38-42.

Guerrero, S., Guzmán, I., Aguila, G., Chornik, B., & Araya, P. (2012). Study of Na/Cu/TiO₂ catalysts for the storage and reduction of NO. *Applied Catalysis B: Environmental* , 282-295.

Gutiérrez, A., & Pérez, R. (2006). REDUCCIÓN DE NO CON CO EN CATALIZADORES CuO/TiO₂-CeO₂ . *REVISTA MEXICANA DE INGENIERÍA QUÍMICA* , 5 (3), 203-209.

Hadjiivanov, K. I. (2000). Identification of Neutral and Charged NxO y Surface Species by IR Spectroscopy. *Catalysis review* , 42, 71-144.

Hill, T. (1955). Corresponding States in Multilayer step adsorption. *J.Phys.Chem* , 59, 1065.

Ho, K., & Yeung, K. (2007). Properties of TiO₂ support and performance of Au/TiO₂ Catalyst for Co oxidation. *Gold Bull* , 40, 15-30.

Hornés, A., Bera, P., Antonio, L. C., Gamarra, D., Munuera, G., & Martínez-Arias, A. (2009). CO-TPR-DRIFTS-MS in situ study of CuO/Ce_{1-x}Tb_xO_{2-y} (x = 0, 0.2 and 0.5) catalysts: Support effects on redox properties and CO oxidation catalysis. *Journal of Catalysis* (268), 367-375.

Hubbard, A. T. (2002). Encyclopedia Of Surface And Colloid Science (Vol 1, pp.1367) CRC, Santa Barbara, California, USA.

Infomine. (Octubre de 2016). infomine. Obtenido de metal prices. Recuperado el 15 de Octubre de 2016, de <http://www.infomine.com/investment/metal-prices>

J. Gregar, K. A. (2010). Chemglass Life Sciences, Teoría extractor Gregar. Recuperado el 31 de Agosto de 2016, de <https://www.chemglass.com/pages>

Jacobs, G., Ji, Y., Davis, B., Cronaver, D., Kropf, A., & Marshall, C. (2007). Fischer–Tropsch synthesis: Temperature programmed EXAFS/XANES investigation of the influence of support type, cobalt loading, and noble metal promoter addition to the reduction behavior of cobalt oxide particles. *Applied Catalysis A: General* , 333, 177-191.

Kjällstrand, J., & Olsson, M. (2004). Chimney emissions from small-scale burning of pellets and fuelwood—examples referring to different combustion appliances. *Biomass and Bioenergy* , 27, 557-561.

Lei , W., Rui, R., Xiaodong , W., Min, L., & Duan, W. (2013). In situ DRIFTS study of NO_x adsorption behavior on Ba/CeO₂ catalysts. *Journal of rare earths* , 31 (11), 1074.

Lin, F., Wu, X., & Weng, D. (2011). Effect of barium loading on CuO_x–CeO₂ catalysts: NO_x storage capacity, NO oxidation ability and soot oxidation activity. *Catalysis Today* , 124-132.

London, J., & Bell, A. (1973). A Simultaneous Infrared and Kinetic Study of the Reduction of Nitric Oxide by Carbon Monoxide over Copper Oxide. *JOURNAL OF CATALYSIS* , 31, 96-109.

London, J., & Bell, A. (1973). Infrared spectra of carbon monoxide, carbon dioxide, nitric oxide, nitrogen dioxide, nitrous oxide, and nitrogen adsorbed on copper oxide. *Journal of Catalysis* , 32-40.

López-Suárez, F., Bueno-López, A., & Illán-Gómez, M. (2008). Cu/Al₂O₃ catalysts for soot oxidation: Copper loading effect. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 651-658.

Luo, J.-Y., Meng, M., Zha, Y.-Q., & Guo, L.-H. (2008). Identification of the Active Sites for CO and C₃H₈ Total Oxidation over Nanostructured CuO-CeO₂ and Co₃O₄-CeO₂ Catalysts. *J. Phys. Chem*, 112 (23), 8694-8701.

Manzolia, M., DiMonte, R., Boccuzzia, F., Coluccia, S., & Kašpar, J. (2005). CO oxidation over CuO_x-CeO₂-ZrO₂ catalysts: Transient behaviour and role of copper clusters in contact with ceria. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61 (3-4), 192-205.

Martínez-Arías, A., Cataluña, R., Conesa, J., & Soria, J. (1998). Effect of Copper-Ceria Interactions on Copper Reduction in a Cu/CeO₂/Al₂O₃ Catalyst Subjected to Thermal Treatments in CO. *J. Phys. Chem*, 102, 809-817.

Martínez-Arias, A., Fernández-García, M., Hungría, A., Iglesias-Juez, A., Gálvez, O., Anderson, J., y otros. (2003). Redox interplay at copper oxide-(Ce, Zr)O_x interfaces: influence of the presence of NO on the catalytic activity for CO oxidation over CuO/CeZrO₄. *Journal of Catalysis* (214), 261-272.

Mihaylov, M., Ivanova, E., Aleksandrov, H., Petkov Georgi, P., & Konstantin, V. (2015). FTIR and density functional study of NO interaction with reduced ceria: Identification of N₃⁻ and NO₂⁻ as new intermediates in NO conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177, 107-119.

Naeher, L., Brauer, M., Lipsett, M., Zelikoff, J., Simpson, C., Koenig, J., y otros. (2006). Woodsmoke Health effects a review. *Inhal. Toxicol.*, 19: 67-106.

Nolan, M., Parker, S., & Watson, G. (2006). CeO₂ catalysed conversion of CO, NO₂ and NO from first principles energetics. *Physical Chemistry Chemical Physics* (8), 216-218.

Olsson, L., Westerberg, B., Persson, H., Fridell, E., Skoglundh, M., & Andersson, B. (1999). A Kinetic Study of Oxygen Adsorption/Desorption and NO Oxidation over Pt/Al₂O₃ Catalysts. *J. Phys. Chem. B* (103), 10433-10439.

Pârvulescua, V., Grangeb, P., & Delmonb, B. (1998). Catalytic removal NO. *Catalysis Today*, 46, 233-316.

Peréz-Hernández, R., Mendoza-Anaya, M., Fernández, M., & Gómez-Cortés, A. (2008). Synthesis of mixed ZrO₂-TiO₂ oxides by sol-gel: Microstructural characterization and infrared spectroscopy studies of NO_x. *Journal of Molecular Catalysis* (281), 200-206.

- Peri, J.** (1974). Infrared Study of Nitric Oxide and Carbon Monoxide Adsorbed on Chromia/Alumina. *The Journal of Physical Chemistry*, , 78 (6).
- Qia, L., Yua, Q., Daia, Y., Tang , C., Liua, L., Zhanga, H., y otros.** (2012). Influence of cerium precursors on the structure and reducibility of mesoporous CuO-CeO₂ catalysts for CO oxidation . *Applied Catalysis B: Environmental* , 119-120, 308-320.
- Quantocrome, I. (2008-2012). *Gas sorption system operating manual, Nova win 25 modelo 1000e*. Florida, USA: Quantocrome instruments.
- Sabaj, I.** (2010). Efecto del soporte sobre la actividad y selectividad de catalizadores soportados de cobalto en la reacción de reformado de etanol con vapor (tesis de magister). Universidad de Chile,Santiago,Chile, 42-43.
- Sadykov , V., Baron , S., Matyshak , V., Alikina , G., Bunina , R., Rozovskii , A., y otros.** (1996). A role of surface nitrite and nitrate complexes in NOx selective catalytic reduction by hydrocarbons under oxygen excess. *Catalysis Letter* , 37, 157-162.
- Salinas, D., Guerrero, S., & Araya, P.** (2010). Transesterification of canola oil on potassium-supported TiO₂. *catalysis communication* , 773-777.
- Say, Z., Vovk, E. I., Bukhtiyarov, V. I., & Ozensoy, E.** (2013). Influence of ceria on the NOx reduction performance of NOx storage reduction catalysts . *Applied Catalysis B: Environmental* , 89-100.
- Sedlmair , C., Seshan , K., Jentys , A., & Lercher , J.** (2003). Elementary steps of NOx adsorption and surface reaction on a commercial storage–reduction catalyst . *Journal of Catalysis* , 214, 308-316.
- SHE, Y., Li, L., ZHAN, Y., LIN, X., Zheng, Q., & Wei, K.** (2009). Effect of yttrium addition on water-gas shift reaction over CuO/CeO₂ catalysts. *Journal of Rare Earths* , 411-417.
- Shelef, M.** (1975). Nitric Oxide: Surface Reactions and Removal from Auto Exhaust. *Catalysis review* , 11 (1).
- Shiau, C.-Y., Ma, M., & Chuang, C.** (2006). CO oxidation over CeO₂-promoted Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst: Effect of preparation method. *Applied Catalysis A: General* , 301 (1), 89-95.
- Shutilova, A., Zenkovetsa, G., Tsybulyaa, S., Gavrilova, V., & Kryukova, G.** (2012). Effect of the Microstructure of the Supported Catalysts CuO/TiO₂ and CuO/(CeO₂–TiO₂) on Their Catalytic Properties in Carbon Monoxide Oxidation. *Kinetics and Catalysis* , 53 (3), 409-418.

Sierra-Pereira , C., & Urquieta-González , E. (2014). Reduction of NO with CO on CuO or Fe₂O₃ catalysts supported on TiO₂ in the presence of O₂, SO₂ and water steam. *Fuel* (118), 137-147.

Sing, K., Everett, D., HAUL, R., Moscou, L., Pierotti, R., Rouquérol, J., y otros. (1985). Reporting Physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure, Appl.Chem* , 57 (4), 603-619.

Solymosi, F., & Raskó, J. (1980). An infrared Study of CO and NO Adsorption on Alumina-Supported Iridium Catalyst. *Journal of Catalysis* ,62, 253-263.

Sriubas, M., & Laukaitis, G. (2015). The influence of the technological parameters on the ionic conductivity of samarium doped ceria thin films. *Materials Science* , 21, 105-110.

Tsai, D.-H., & Huang, T.J. (2002). Activity behavior of samaria-doped ceria-supported copper oxide catalyst and effect of heat treatments of support on carbon monoxide oxidation. *Applied Catalysis A: General* , 223 (1-2), 1-9.

Valyon, J., & Hall, W. (1993). Studies of the surface species formed from NO on copper zeolites. *Journal of Physical Chemistry* , 97, 1204-1212.

Wang, J., Cuan, A., Salmones, J., Nava, N., Castillo, S., Morán-Pineda, M., y otros. (2004). Studies of sol-gel TiO₂ and Pt/TiO₂ catalysts for NO reduction by CO in an oxygen-rich condition. *Applied Surface Science* , 230, 94-105.

Wang, X., A. Rodriguez, J., C. Hanson, J., Gamarra, D., Martínez-Arias, A., & Fernández-García, M. (2006). In Situ Studies of the Active Sites for the Water Gas Shift Reaction over Cu-CeO₂ Catalysts: Complex Interaction between Metallic Copper and Oxygen Vacancies of Ceria. *J. Phys. Chem. B* , 110, 428-434.

Watanabe, M., Zhu, Y., & Uchida, H. (2000). Oxidation of CO on a Pt-Fe Alloy Electrode Studied by Surface Enhanced Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* , 104, 1762-1768.

Weerachawanasak, P., Praserttham, P., Arai, M., & Panpranot , J. (2008). A comparative study of strong metal-support interaction and catalytic behavior of Pd catalysts supported on micron- and nano-sized TiO₂ in liquid-phase selective hydrogenation of phenylacetylene. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* (279), 133-139.

Weng, D., Li, J., Wu, X., Li, F. (2008). Promotional effect of potassium on soot oxidation activity and SO₂-poisoning resistance of Cu/CeO₂ catalyst. *Catalysis Communication*, 9, 1898-19001.

Xiaoyuana, J., Guanghuia, D., Lipingb, L., Yingxub, C., & Xiaoming, Z. (2004). Catalytic activities of CuO/TiO₂ and CuO-ZrO₂/TiO₂ in NO + CO reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* , 218, 187-195.

Yan, J. (2015). *Handbook of Clean Energy Systems, 6 Volume Set, Volume 5.* Wiley.
Yao, X., Gao, F., Yu, Q., Qi, L., Tang, C., Dong, L., y otros. (2013). NO reduction by CO over CuO–CeO₂ catalysts: effect of preparation methods. *Catal. Sci. Technol.* (3), 1355-1366.

Yao, X., Yua, Q., Jia, Z., Lv, Y., Cao, Y., Tang, C., y otros. (2013). A comparative study of different doped metal cations on the reduction, adsorption and activity of CuO/Ce_{0.67}M_{0.33}O₂ (M = Zr⁴⁺, Sn⁴⁺, Ti⁴⁺) catalysts for NO + CO reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* , 130-131, 293-304.

Yuan, S., Mériaudeau, P., & Perrichon, V. (1994). Catalytic combustion of diesel soot particles on copper catalysts supported on TiO₂. Effect of potassium promoter on the activity. *Applied Catalysis B* , 319-333.

Yusheng , S., Lei, L., Yingying , Z., Xingyi, L., Qi, Z., & Kemei, W. (2009). Effect of yttrium addition on water-gas shift reaction over CuO/CeO₂ catalysts. *JOURNAL OF RARE EARTHS* , 27 (3), 411-417.

Zarur, A., Neville, Z., Mehenti, A., Heibel, & Ying, J. (2000). Phase Behavior, Structure, and Applications of Reverse Microemulsions Stabilized by Nonionic Surfactants. *Langmuir* , 16 (24), 9168-9176.

ANEXOS

A. Extractor Gregar

El extractor Gregar inventado por Argonne de Joe Gregar y Ken Anderson representa un avance importante en la extracción química. Este permite acortar los tiempos de extracción del tipo líquido-líquido y líquido-sólido (J. Gregar, 2010).

El proceso de extracción comienza cuando un solvente es calentado a ebullición y en estado gas comienza ascender por el brazo lateral externo, este brazo, se encuentra conectado en la parte superior por dos condensadores que tienen en su interior, líquido refrigerante (agua), tal como lo indica la Figura 50. Posteriormente, el solvente comienza a caer en gotas desde la parte superior, pasando por el dedal de vidrio, y por la muestra a extraer. Cuando el brazo lateral interno se llena de solvente, el líquido rebalsa de manera continua hacia el brazo lateral externo filtrando el solvente hacia el balón de destilación. De esta manera, el solvente realiza la extracción de las fases orgánicas de la muestra de forma continua a través de la recirculación constante del solvente (J. Gregar, 2010).

Dos válvulas se pueden observar en la Figura 50, una válvula inferior que permite controlar el paso del solvente que retorna al balón de destilación y una válvula superior que permite controlar el paso del solvente desde el dedal al brazo lateral (J. Gregar, 2010).

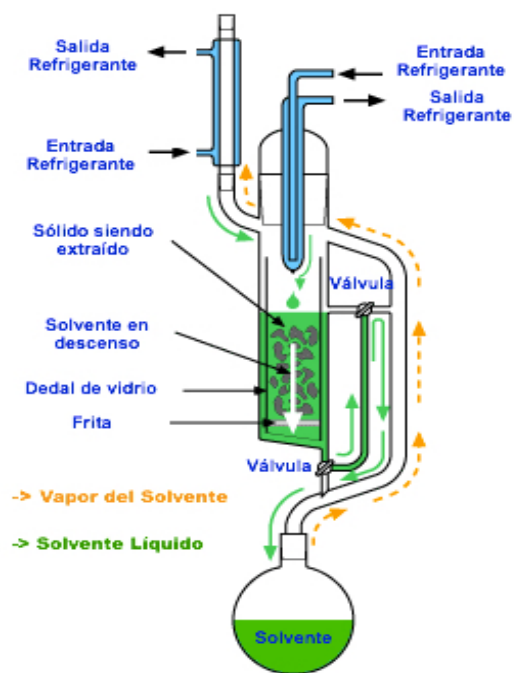
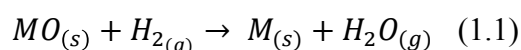


Figura 50: Sistema de extracción Gregar.

B. Reducción por temperatura programada

La reducción por temperatura programada es un tipo de caracterización que entrega información importante sobre la reducibilidad de las especies metálicas presentes (óxidos metálicos), la cual se utiliza para correlacionar la actividad de los catalizadores. En términos generales un catalizador es sometido a un incremento lineal de temperatura en presencia de una mezcla gaseosa conteniendo un reductor, en este caso H₂/Ar. A medida que aumenta la temperatura, el reductor reacciona con oxígenos superficiales, reduciendo aquellos metales previamente oxidados:



Aún cuando la reducción de ciertos metales ocurre a temperaturas específicas, la literatura muestra que la interacción entre la especie metálica y el tipo de soporte tiene una gran influencia en la reducibilidad de las especies superficiales (Jacobs y col; 2007; Dow y col; 2000; Dow y col; 1996), lo cual lleva a desplazamientos en las temperaturas de reducción de los metales. Por otra parte, se ha reportado que otros factores (sal precursora de los metales, temperatura de calcinación, y metodología de impregnación) también influyen en la posterior reducción de los catalizadores.

El comportamiento de reducibilidad de estos catalizadores se realiza comparando perfiles de TPR obtenidos experimentalmente con aquellos recopilados de información bibliográfica.

C. Adsorción de nitrógeno para determinación del área superficial BET y distribución de tamaños de poro.

El método se basa en el principio de adsorción y desorción de una monocapa de gas (nitrógeno). La adsorción controlada de este gas a distintas presiones relativas permite construir una isoterma de adsorción-desorción, a partir de la cual se puede inferir el área superficial de un material. Este proceso de adsorción-desorción no forma enlaces químicos a diferencia de la quimisorción. La cantidad de gas adsorbido depende de la presión del equilibrio, la temperatura y las características del sistema de estudio.

La teoría desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller (BET) es esencialmente una extensión del modelo de adsorción de Langmuir (la cual se aplica a la formación de una monocapa mediante quimisorción) a la formación de multicapas, mediante fisisorción. La expresión para la isoterma de adsorción BET es:

$$\frac{P}{v(P - P_o)} = \frac{C - 1}{v_m C} \frac{P}{P_o} + \frac{1}{v_m C}$$

donde P es la presión del gas (nitrógeno), v el volumen del gas adsorbido a la presión P, expresado a 0°C y 1 atm, P_o la presión de saturación del adsorbato puro a la temperatura de adsorción (77.4K), v_m el volumen de gas requerido para cubrir la superficie del sólido con una monocapa de moléculas y C una constante asociada a los calores de adsorción y licuefacción del gas. Haciendo un ajuste lineal de la ecuación se obtiene el valor de v_m y C.

Adicionalmente la constante C es:

$$C = e^{\frac{(E_a/E_L)}{RT}}$$

donde E_a corresponde a la energía de activación de la monocapa y E_L es el calor de licuefacción del gas (N₂).

Sí C > 50, el sólido tiene poder de adsorción y si C > 100, el sólido es un muy buen adsorbente. El modelo BET se ajusta bien cuando E_a > E_L.

Esta ecuación es válida dentro de las regiones de presiones parciales 0.05 < P/P_o < 0.3 (Quantochrome, 2008-2012).

Para obtener el valor del área superficial BET del sólido, una vez conocido el volumen de la monocapa (v_m), se utiliza la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{v_m * N_A * \sigma}{V_M} \text{ (m}^2\text{/g)}$$

Donde S_{bet} corresponde al área superficial del sólido, N_A es el número de Avogadro ($6.02 \cdot 10^{23}$ molec \cdot mol $^{-1}$), σ corresponde a la sección transversal de una molécula adsorbida (0.162 nm 2 para N $_2$), V_M es el volumen molar, en condiciones estándares del mismo gas (22.4 L \cdot mol $^{-1}$).

Al adsorber el gas a una temperatura específica a presión variable, se forman gráficos llamados “isotermas de adsorción”, las cuales permiten clasificar los poros en 3 rangos de tamaños, reconocidos en la IUPAC como: macroporos (50 nm), mesoporos (2-50nm) y microporos (2 nm) (Sing y col., 1985).

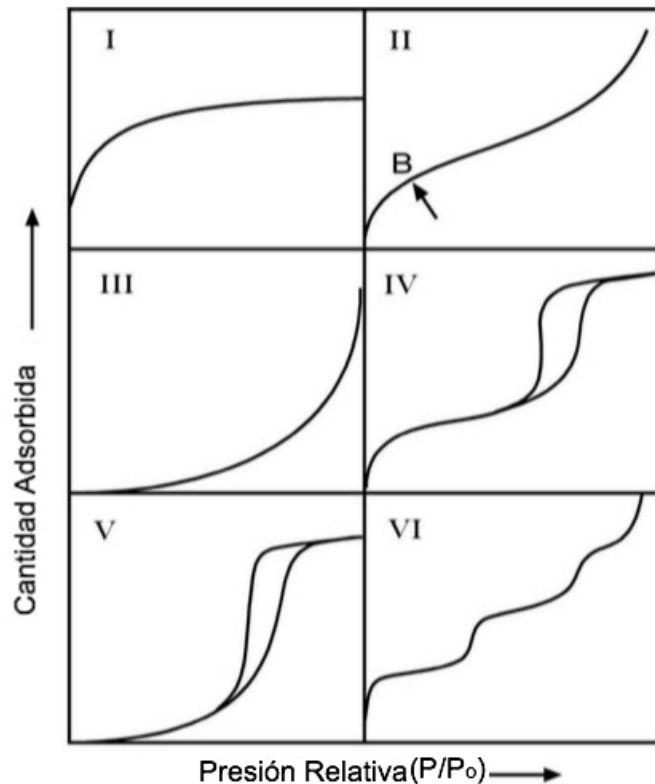


Figura 51: Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción.

En la Figura 51 se muestran los seis tipos de isotermas de adsorción. Para la isoterma tipo I, la cantidad adsorbida aumenta con la presión relativa hasta alcanzar un valor límite, el cual corresponde al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es un proceso característico únicamente de quimisorción y de sólidos microporosos.

En cambio, la isoterma tipo II es característica de los sólidos macroporosos o no porosos, en los cuales se produce una adsorción multicapa. El punto de inflexión B indicado en la Figura 51 II), señala la etapa en que se forma la monocapa a una presión relativa y comienza a producirse la adsorción en multicapa.

La isoterma tipo III ocurre en materiales macroporosos o no porosos. En esta situación el adsorbato ocupa un sitio libre interactuando con el adsorbente o se une a otro adsorbato, lo que produce un recubrimiento desigual, con partes limpias, partes de monocapa y partes con multicapas (no existe punto B).

La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias. Parte formando una monocapa, para luego mostrar un crecimiento en multicapas alcanzando un espesor máximo a una presión máxima (P_0). Difiere del tipo II por la presencia de saturación y por un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). El ciclo de histéresis es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares (Quantocrome, 2008-2012).

La isoterma tipo V también es característica de materiales mesoporosos pero con interacciones adsorbato-adsorbente débiles, donde al terminar forman multicapas a una presión máxima lo cual se debería a un adsorbente rugoso. La última clasificación, isoterma tipo VI, es un caso especial representa la adsorción escalonada sobre una superficie uniforme y no porosa (Hill, 1955).

Por otro lado, una clasificación de ciclos de histéresis fue definida por la IUPAC (Sing y col., 1985), la cual se observa en la Figura 52:

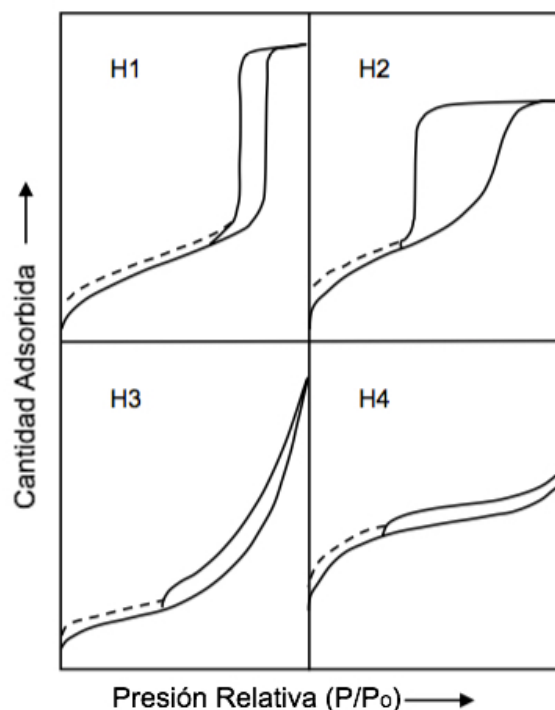


Figura 52: Representación esquemática de los cuatro tipos de histéresis.

El tipo H1 se asocia a menudo a materiales que consisten en canales de poros cilíndricos bien definidos o en aglomerados compactos de esferas aproximadamente uniformes dispuestas de manera bastante regular y que, por tanto, tienen distribuciones estrechas de poro (microporos). Por otra parte, se encontró que los materiales que dan lugar a la histéresis H2 están a menudo desordenados y su distribución de tamaño y forma de poros no se encuentra bien definida. Las de tipo H3 no presentan ninguna adsorción limitante a presiones relativas altas. Además se observan agregados de partículas en forma de placas que dan lugar a poros en forma de rendija. De modo similar, el ciclo tipo H4 se asocia frecuentemente a poros estrechos en forma de rendija pero, en este caso, el carácter tipo 1 de la isoterma indica la existencia de microporos (Quantochrome, 2008-2012).

D. Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X es un método utilizado principalmente para detectar la presencia de distintas fases cristalinas presentes en los catalizadores y determinar tamaños de cristales.

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X, (con intensidad I_0 y longitud de onda λ_0) con una sustancia cristalina. Cuando el haz de rayos X incide sobre el sólido, la onda se dispersa en cada uno de los átomos conformados por el cristal produciendo fenómenos de interferencia (tanto constructivos como destructivos) ya que las distancias entre los centros de dispersión, tienen el mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación (Figura 53).

Normalmente, la mayor parte de las direcciones serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido al perfecto orden de los átomos conformados por el cristal, puede ocurrir, que las ondas dispersadas elásticamente estén en fase y se refuercen mutuamente, generando una nueva onda resultante cuya amplitud es la suma de ambas (Figura 53).

La interferencia es completamente constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π (Sabaj, 2010).

Esta condición se expresa mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

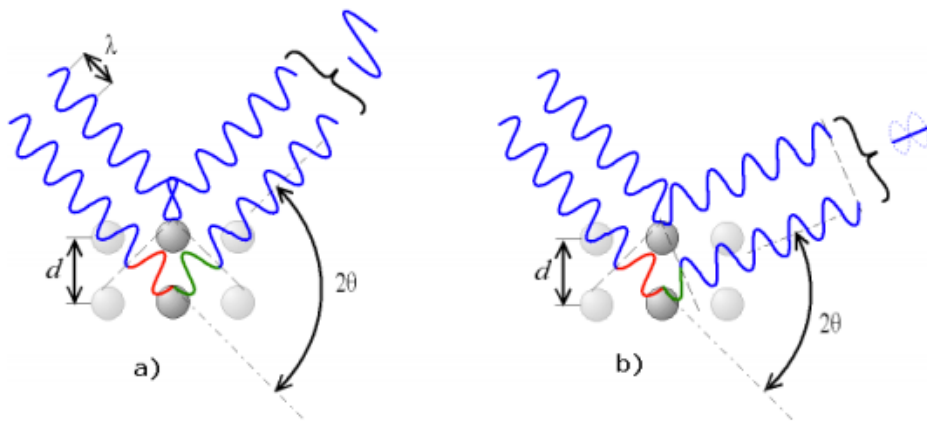


Figura 53: Difracción de Rayos X: a) constructiva, b) destructiva

Donde n corresponde al orden de las difracciones (número entero), λ longitud de onda de los rayos X, d a la distancia interplanar de la estructura de la muestra y θ al ángulo de incidencia de los rayos X.

Los rayos difractados interfieren constructivamente (tal como lo muestra Figura 53a) y el receptor del difractómetro capta un *peak* energético, El conjunto de estos *peaks*, es conocido como diagrama de difracción, y es único para cada estructura cristalina. De esta forma y en comparación de diagramas tabulados, se puede determinar las fases cristalinas presentes en la muestra.

E. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido, también conocido como SEM (*Scanning Electron Microscopy*), es un microscopio que usa un haz de electrones en vez de un haz de luz para obtener una imagen de la morfología superficial de una muestra a altas magnificaciones.

En términos generales el funcionamiento del equipo se basa en un cañón, que emite un haz de electrones de alta energía como se presenta en la Figura 54. Los cuales pasan a través de una columna, al vacío (del orden de 10^{-5} Torr). En ella el haz es enfocado por una serie de lentes electromagnéticas (condensador, objetivo) incidiendo sobre toda la superficie de la muestra.

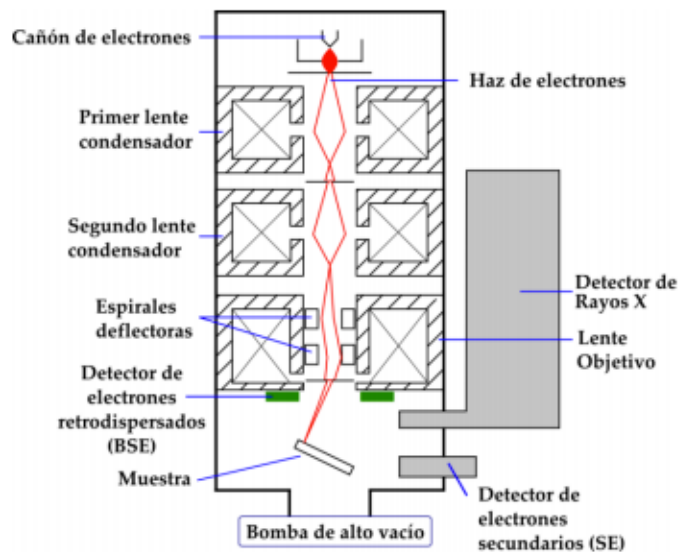


Figura 54: Esquema de un equipo SEM

La muestra a su vez, generará electrones en respuesta al impacto electrónico (electrones secundarios), los cuales son detectados a través de un dispositivo que convierte la señal a digital y posteriormente es interpretada como intensidad de color (en la escala de grises) a través de un software.

La preparación de la muestra, por su parte, es relativamente sencilla pues la técnica de SEM sólo requiere que sean muestras conductoras. En el caso que las

muestras sean no conductoras, previo al análisis éstas son recubiertas con materiales conductores a través de un método denominado *sputtering*.

La principal característica del SEM es su gran profundidad de campo, la cual permite una percepción tridimensional de la superficie de la muestra (punto por punto). También produce imágenes de alta resolución (hasta 3nm en condiciones de alto vacío), que permiten conocer las características más detalladas de un material tales como su estructura cristalina, porosidad, morfología superficial entre otras (Clavijo, 2013).

F. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio de transmisión electrónico, conocido como TEM (del inglés, “*transmission electron microscope*”) funciona esencialmente como un SEM, pero la señal que utilizamos para formar la imagen es la que proviene de los electrones transmitidos a través de la muestra. Esto último es posible debido a la mayor intensidad del haz de electrones en el análisis TEM.

A través de esta técnica se puede observar la morfología y estructura de los catalizadores preparados utilizando para ellos una alta magnificación, obteniéndose los tamaños promedio y formas de las partículas y su tendencia a la aglomeración.

Un aspecto importante para lograr imágenes TEM de buena calidad es la preparación de las muestras. Para ello existen varios métodos, aunque la mayor parte de estos se basa en el adelgazamiento homogéneo de la muestra. En caso de muestras en forma de polvo, se realiza una suspensión en etanol, de la cual se toma una gota y se deposita en una grilla de carbón. Una vez evaporado el alcohol se procede al análisis.

G. Espectroscopía de infrarrojo y reflectancia difusa (DRIFTS) in- situ

El análisis por espectroscopia infrarroja (IR) evalúa la interacción de la radiación infrarroja con una muestra, y permite entre otros reconocer la presencia de grupos funcionales en ésta.

El espectro infrarrojo como indica la Figura 55, se compone de: una fuente de radiación que emite en toda la región infrarroja, un interferómetro de Michelson que recibe el haz de radiación proveniente de la fuente. El interferómetro divide el haz mediante un espejo (*beamsplitter*) en dos haces parciales que se reflejan en un espejo fijo y en otro móvil. Luego los haces vuelven al *beamsplitter* y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia de tipo constructiva o destructiva.

Finalmente, el haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda que por último llegan al detector.

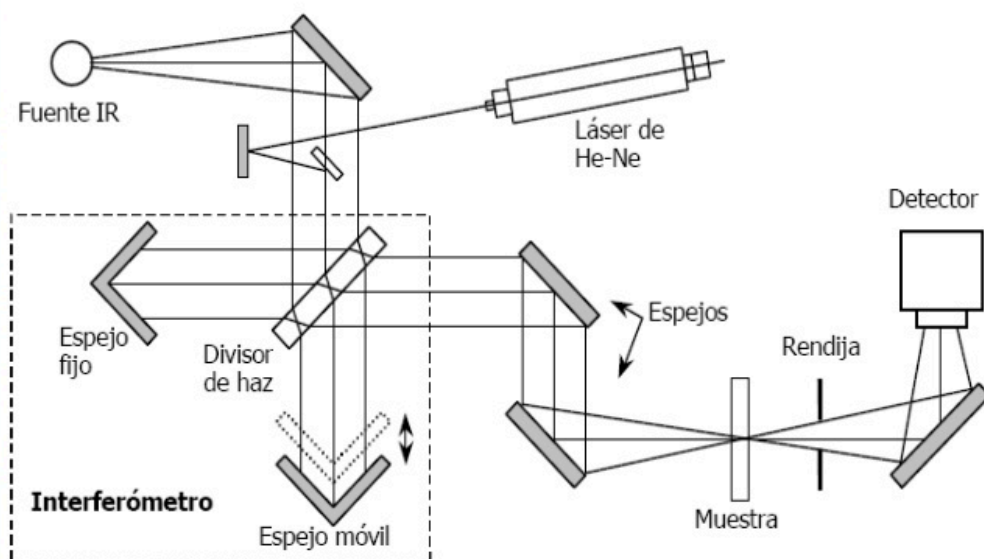


Figura 55: Esquema de un espectrofotómetro infrarrojo

La información recabada por el detector se utiliza para obtener el interferograma, a través del cálculo de la transformada de Fourier que realiza el computador.

Existen diferentes accesorios que se acoplan al espectrómetro, generalmente en el lugar del portamuestra, que permiten obtener espectros por absorción (celda de gases de

trayecto largo), por transmisión (celda de transmisión) y por reflexión (reflectancia difusa).

Por su parte, la técnica de reflectancia difusa de infrarrojo (DRIFT) se utiliza para analizar sólidos en forma de polvo que son poco transparentes al análisis en modo de transmisión. La técnica DRIFT consiste en irradiar la muestra pulverizada con un haz de infrarrojo. Para ello, la radiación penetra a través de la superficie, excitando los modos de vibración de las distintas especies presentes. Durante este proceso, se dispersa la radiación en todas las direcciones. Un set de espejos elipsoidales reciben esta radiación difusa y la concentran, para luego dirigirla hacia el detector del instrumento. Como resultado, se obtiene un espectro de reflectancia que dependerá de las especies adsorbidas en la muestra. Un punto clave en el uso de la reflectancia es la preparación de la muestra, la cual debe ser molida y mezclada correctamente con bromuro de potasio, la cual actúa como una matriz transmisora de radiación infrarroja. La muestra se diluye en esta matriz entre 1% a 5%, lo cual ayuda a maximizar la señal detectada.

H. Isotermas obtenidas por análisis BET

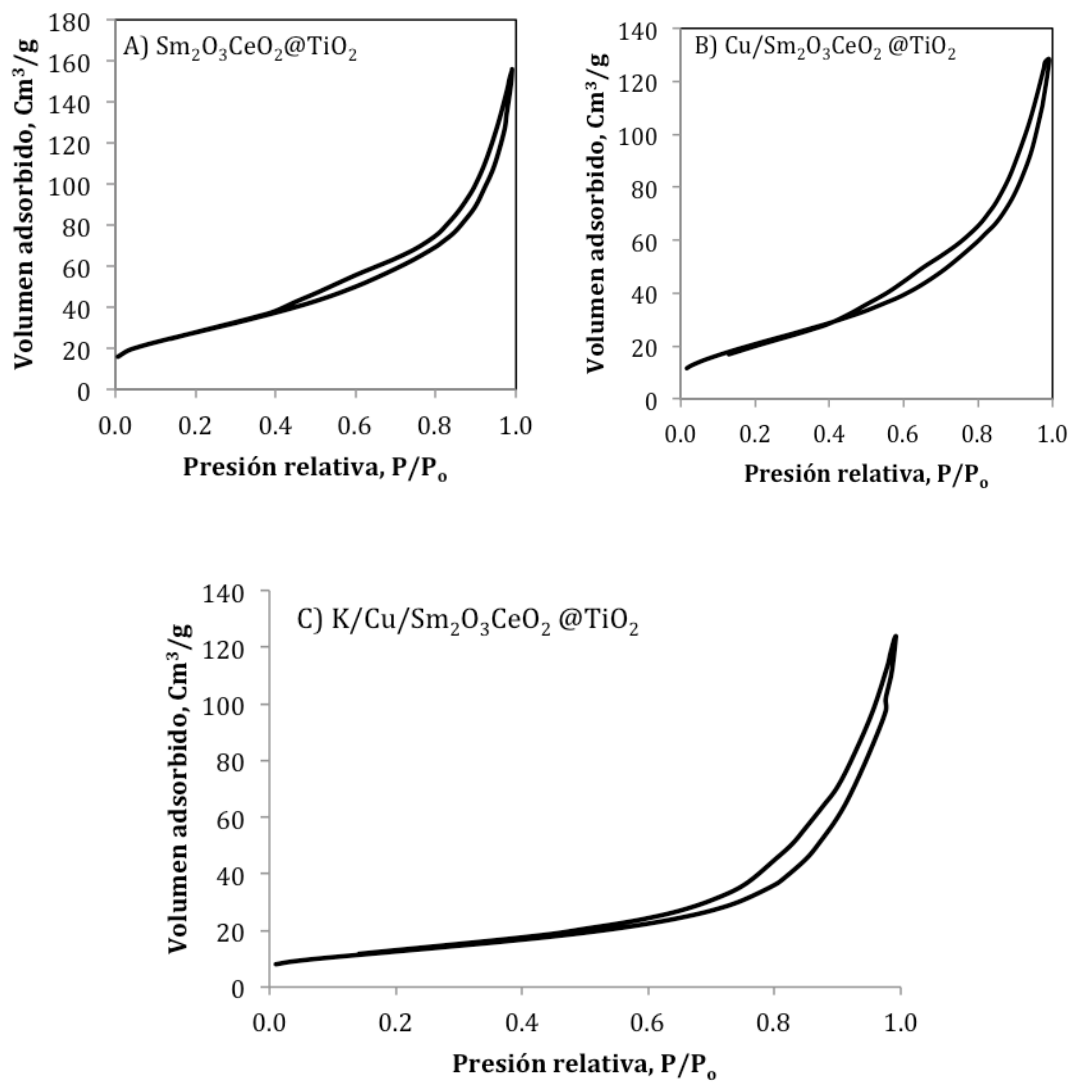


Figura 56: Isotermas obtenidas para los catalizadores Sm₂O₃CeO₂@TiO₂, Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ y K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂.

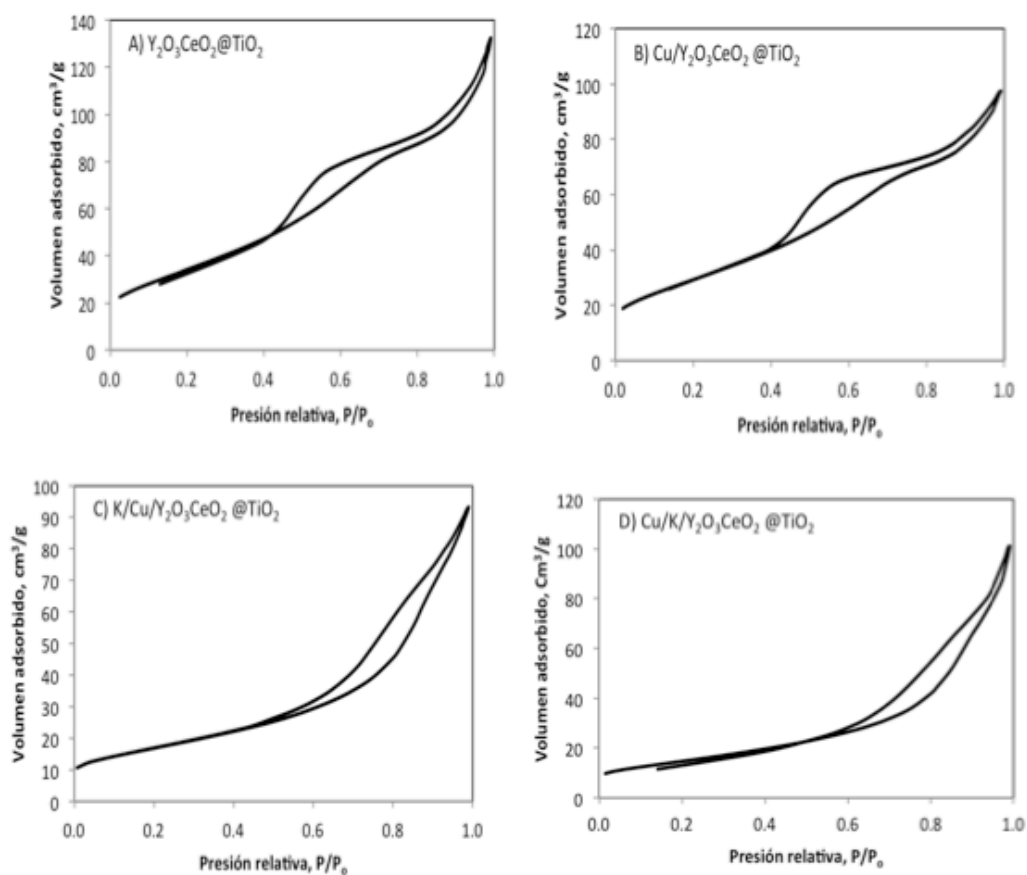


Figura 57: Isothermas obtenidas para los catalizadores: $Y_2O_3CeO_2@TiO_2$, $Cu/Y_2O_3CeO_2@TiO_2$, $K/Cu/Y_2O_3CeO_2@TiO_2$ y $Cu/K/Y_2O_3CeO_2@TiO_2$.

I. Estimación del costo del pretratamiento del catalizador reducido a 500°C

Se realizó una estimación a nivel de laboratorio del gasto en el uso del horno y del gas utilizado para la reducción del catalizador (H₂/ Ar).

El gasto energético del horno es de 1800 watts por hora, con el precio del kW hora (CLP\$112.4) (ENEL, 2017).

$$112,4 \rightarrow 1\text{kW}$$

$$202,25 \rightarrow 1,8\text{kW}$$

Por lo tanto, el gasto asociado a 3 horas de uso del horno en el pretratamiento es de CLP\$606,74.

Además, se determinó el costo asociado al uso del gas (H₂/ Ar) en la reducción del catalizador, la presión de llenado del cilindro corresponde a 148,5 atm y el costo del cilindro es de CLP\$111.600 (LINDT, 2017).

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$$

Reemplazando en la ecuación anterior determinamos un volumen de 891 m³ a 1 atm de presión. Como la reducción ocurre a un flujo de 10cc/min se calcula el flujo utilizado en las 3 horas de reacción, el que es igual a $1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.

Con un análisis simple obtenemos el gasto asociado al uso del cilindro de H₂/Ar:

$$\begin{array}{l} 891 \text{ m}^3 \rightarrow \$111.6000 \text{ H}_2/\text{Ar} \\ 1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \rightarrow X \end{array} \quad X = \$ 0,23$$

Valor bastante despreciable respecto al costo final del catalizador.

J. Espectros DRIFTS durante una rampa de temperatura después de la adsorción simultánea de CO y O₂ estabilizado en He.

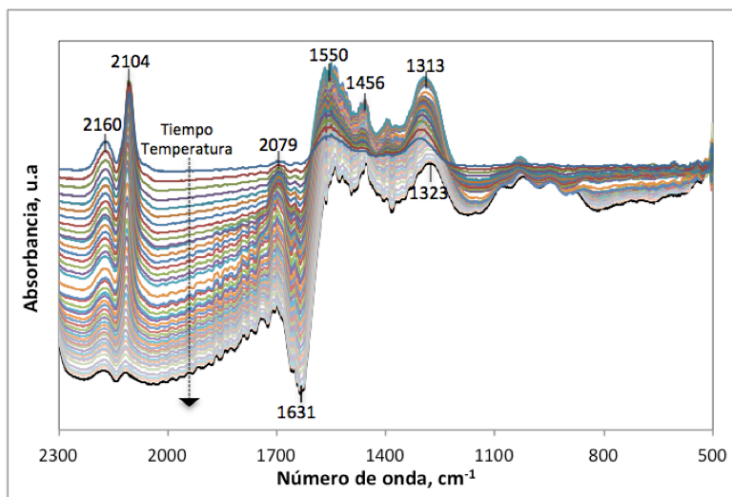


Figura 58: DRIFT del Catalizador Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ previamente calcinado por 1 hora en una corriente de O₂ (10cc/min) a 300°C, flujo total: 50cc/min (1% CO, 1% O₂, balanceado en He), catalizador/ KBr 1:6

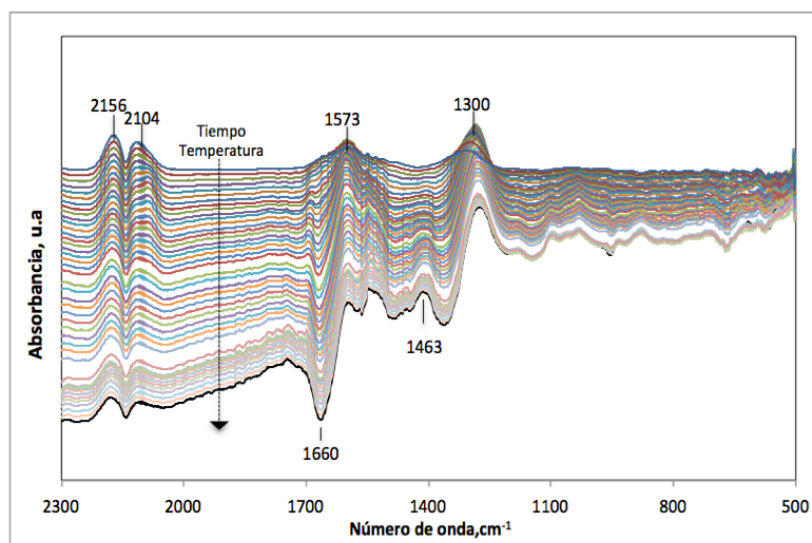


Figura 59: DRIFT del Catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ previamente reducido por 1 hora en una corriente de H₂/Ar (10cc/min) a 300°C, flujo total: 50cc/min (1% CO, 1% O₂, balanceado en He), catalizador/ KBr 1:6

K. Publicaciones

El trabajo de seminario de título ha generado la siguiente publicación:

N. López, G. Águila, P. Araya, S. Guerrero, Highly active copper-based Ce@TiO₂ core-shell catalysts for the selective reduction of nitric oxide with carbon monoxide in the presence of oxygen, *Catalysis Communications* 104 (2018) 17-21

Catalysis Communications 104 (2018) 17-21



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/catcom



Short communication

Highly active copper-based Ce@TiO₂ core-shell catalysts for the selective reduction of nitric oxide with carbon monoxide in the presence of oxygen



Naima López^{a,d}, Gonzalo Aguila^b, Paulo Araya^c, Sichem Guerrero^{a,*}

^a Green Technology Research Group, Facultad de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad de los Andes, Monseñor Álvaro del Portillo 12455, Las Condes, Santiago, Chile

^b Departamento de Ciencias de la Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad Andrés Bello, 8031015, Chile

^c Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Universidad de Chile, Casilla 2777, Santiago, Chile

^d Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile

ARTICLE INFO

Keywords:

Core-shell catalysts
CeO₂
TiO₂
Copper
Potassium
Cu
H₂-TPR
DRIFTS

ABSTRACT

A novel core-shell K/Cu/SmCe@TiO₂ catalyst is here reported being highly active on the selective reduction of nitric oxide with carbon monoxide under oxidizing conditions. It was found that the reaction proceeds with the generation of nitrates and nitrites adsorbed on the support and ionic nitrates adsorbed on alkaline sites. Full conversion of CO was achieved from 255 °C and 97% NO conversion was reached at 330 °C.

1. Introduction

The increasing regulations on the emission of pollutants and the high prices of noble metals impose new challenges in terms of finding low cost formulations of catalysts capable of reducing gaseous contaminants. From a practical point of view, the selective reduction of NO with CO is an interesting alternative of transforming both pollutants into inert compounds. Both components are usually present in the combustion gases, CO acts as the reducing agent to react with NO, and the whole reaction occurs under an oxidizing atmosphere.

The literature reports several noble metals studied in the selective reduction of NO with CO [1], with the most active catalyst being based on iridium [2]. On the other hand, given the increasing prices of noble metals and the uncertainties on their future availability, great efforts are currently been put in finding alternative catalytic systems active in this reaction and containing no noble metals. However, most transition metals poorly behave in this reaction and generally the reducing agent, CO, is fully converted into CO₂. The latter occurs due to the oxidizing conditions in which this reaction takes place. Thus, the challenge is to be able to selectively occupy the reductant, CO, to reduce the nitric oxide instead of being directly oxidized into CO₂. In previous works, we have shown that copper based catalysts are able to either store-and-reduce NO or oxidize CO [3,4]. The present study applies a novel

potassium-copper-based Ce@TiO₂ core-shell catalyst to the reduction of NO with CO under a highly oxidizing atmosphere.

2. Experimental

A reverse micelle method was used to prepare the Ce@TiO₂ core-shell support, with the core being TiO₂ nanoparticles and the shell corresponding to CeO₂ (nominal thickness: 2 nm). A mixture of a commercial surfactant (Tomadol 91-6, Air Products) and n-amyl alcohol (Merck), 62 wt% and 38 wt%, respectively was added to 56 ml isooctane and 80 ml distilled water under stirring and at room temperature, obtaining a clear and stable solution. The added water contained dissolved cerium (III) nitrate hexahydrate and Samarium (III) nitrate hexahydrate (Sigma Aldrich). The latter compound was added to increase the thermal stability of the final support. The as-received TiO₂ nanoparticles (Sigma Aldrich) were added to the previous microemulsion. A second microemulsion was prepared containing only the surfactant, n-amyl alcohol, isooctane and water, with the latter diluting 6.5 ml of NH₃ (25%, Merck). This latter solution was dropwise added to the first microemulsion under strong stirring. The resulting precipitate was subjected to solvent extraction using hexane in a Gregar extractor for 6 h. The obtained SmCe@TiO₂ support was then dried and calcined at 500 °C for 3 h. Then the active phases were added by wet

* Corresponding author.

E-mail address: sguerrero@uandes.cl (S. Guerrero).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2017.10.011>

Received 19 July 2017; Received in revised form 6 October 2017; Accepted 8 October 2017

Available online 13 October 2017

1566-7367 / © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.