



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

**INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN Y RAZÓN DE CARGA Cu/Ce
EN EL SISTEMA CuO-CeO₂/SiO₂ PARA LA OXIDACIÓN DE CO**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MENCION QUÍMICA

RAFAEL NORBERTO CALLE CHUMO

PROFESOR GUÍA

PAULO ARAYA FIGUEROA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

GONZALO FRANCISCO ÁGUILA AVILÉS
JOAQUIN ALBERTO CORTES GARRIDO

SANTIAGO DE CHILE

2018

Resumen de la Tesis para optar al

Grado de: Magister en Ciencias de la Ingeniería, mención Química.

Por: Rafael Norberto Calle Chumo

Fecha: noviembre 2018

Profesor guía: Paulo Araya Figueroa

INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN Y RAZÓN DE CARGA Cu/Ce EN EL SISTEMA CuO-CeO₂/SiO₂ PARA LA OXIDACIÓN DE CO

El monóxido de carbono (CO) es un gas incoloro, inodoro y tóxico que resulta de la combustión de hidrocarburos, por ejemplo, en los procesos oxidativos en industrias químicas y en los motores de combustión interna de vehículos. Por lo tanto, para completar la oxidación de este contaminante se ha estudiado el uso de catalizadores soportados debido a su alta actividad catalítica para la oxidación de CO. Los catalizadores soportados con metales nobles como el platino y paladio poseen gran actividad y estabilidad, pero el costo de estos metales y el envenenamiento que sufren por los compuestos sulfurados ha motivado al estudio de catalizadores alternos. El uso de metales de transición es una alternativa, debido al bajo costo y alta actividad en la oxidación de CO.

Con la finalidad de establecer el mejor método de preparación, se estudia los catalizadores de cobre y cerio soportados sobre sílice (Aerosil 130) para determinar la carga óptima mediante ensayos catalíticos para evaluar la actividad y estabilidad de las muestras.

Los catalizadores se sintetizaron por el método de co-impregnación (CI) e impregnación secuencial (IS) con diferentes grados de interacción de las especies CuO y CeO₂ frente a tres temperaturas de calcinación: 500 °C, 700 °C y 900 °C. El análisis de los catalizadores se realiza por tres técnicas de caracterización: difracción de rayos x (XRD), reducción por temperatura programada (TPR) y adsorción física de N₂ (método BET).

Para ambos métodos, se fija una carga de 2%Cu variando la carga de cerio y al medir su actividad, por impregnación secuencial se alcanza 90% conversión de CO a los 100 °C. En el método de co-impregnación desaparece la interacción entre CuO-CeO₂ al aumentar la temperatura de calcinación, pero se logra una estabilidad de la interfaz al aumentar la carga de cerio al 24% evidenciando el rol promotor del cerio en estos catalizadores, pero a los 100 °C solo alcanza el 68% conversión de CO. Escogido el mejor método se fija una carga de 24%Ce variando la carga de cobre para determinar la relación óptima Cu/Ce a distintas temperaturas de operación. Como resultados tenemos que el catalizador IS 2%Cu-24%Ce presenta la mayor actividad a los 500 °C y el catalizador IS 10%Cu-24%Ce presenta la mayor actividad a los 700 °C.

Por lo tanto, se concluye que el método de impregnación secuencial (IS) afecta la concentración de las especies de CuO formadas, la interacción del CuO con el CeO₂ y mantiene la estabilidad de la interfaz CuO-CeO₂ del catalizador cuando es expuesto hasta los 700 °C, logrando altas conversiones en la oxidación de CO a bajas temperaturas.

Dedicatoria

A Dios, a mis padres, a mis hermanos y a mi esposa ya que sin ellos esto no hubiera sido posible. Me conocen por dentro y por fuera, son mis mejores amigos y los recuerdo a todos en cada paso que doy, porque lo dan conmigo. Por ser todo para mí, les dedico mi esfuerzo plasmado en este trabajo.

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a Dios por estar siempre a mi lado cuando lo necesito para superar cualquier dificultad y por las experiencias vividas en estos dos años que me sirvieron como formación personal.

A mis padres, Carlos Calle Jara y Fátima Chumo Figueroa les agradezco por darme su atención, fuerzas, su apoyo incondicional e inculcarme el interés del progreso constante.

A mi esposa, por su paciencia y por soportar el embargo del tiempo destinado a nuestra convivencia familiar, que de igual manera formó una valiosa experiencia para nuestras vidas.

Quiero agradecer al Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile por su grata acogida y buena preparación en los distintos periodos de formación.

De igual manera, hago extensivo mi más sincero agradecimiento a mi profesor guía, Paulo Araya Figueroa por sus excelentes enseñanzas como docente, por su simpatía y cordial disposición, pero principalmente por depositar su confianza en mí para el desarrollo de esta investigación.

También agradezco a Francisco Díaz y Sergio Quinteros por el apoyo brindado, que de una u otra forma contribuyeron en la realización de este trabajo.

Tabla de Contenido

1.	Introducción	1
1.1	Tipos de catalizadores heterogéneos sólidos.....	1
1.2	Catalizadores máxicos.....	2
1.3	Catalizadores soportados.....	2
1.3.1	Catalizadores soportados: sistema CuO–CeO ₂ /SiO ₂ para la oxidación de CO.....	2
1.3.2	Bases teóricas del mecanismo de reacción de CO.....	4
2.	Objetivos	6
2.1	Objetivo general.....	6
2.2	Objetivos específicos.....	6
3.	Metodología	7
3.1	Preparación de los catalizadores.....	7
3.1.1	Preparación: método de co-impregnación (CI).....	7
3.1.2	Preparación: método de impregnación secuencial (IS).....	7
3.2	Caracterización de los catalizadores.....	9
3.2.1	Difracción de Rayos X (XRD).....	9
3.2.2	Reducción por Temperatura Programada (TPR).....	11
3.2.3	Adsorción Física de N ₂ (método BET).....	11
3.3	Mediciones de actividad catalítica.....	12
4.	Resultados y discusiones	13
4.1	Actividad de catalizadores para la oxidación de CO: método de co-impregnación (CI) vs método de impregnación secuencial (IS).....	13
4.2	Caracterización de Catalizadores: método de co-impregnación (CI) vs método de impregnación secuencial (IS).....	17
4.2.1	Adsorción Física de N ₂ , (BET).....	17
4.2.2	Difracción de Rayos X (XRD) y Reducción por Temperatura Programada (TPR).....	19
4.3	Análisis del mejor método de preparación.....	25
4.4	Actividad de catalizadores: método de impregnación secuencial (IS) para determinar la razón de carga óptima Cu/Ce.....	26
4.5	Caracterización de catalizadores: método de impregnación secuencial (IS) para determinar la razón de carga óptima Cu/Ce.....	28
4.5.1	Adsorción Física de N ₂ (BET).....	28
4.5.2	Difracción de Rayos X (XRD) y Reducción por Temperatura Programada (TPR).....	30
4.5.3	Estudio adicional: cargas óptimas. Precursor de cerio pre-calcinado a 700 °C.....	34
5.	Conclusiones	37
6.	Bibliografía	38

1. Introducción.

Un catalizador es una sustancia que participa en una reacción permitiendo que ocurra un cambio en la velocidad de reacción. El catalizador sólo afecta la velocidad de una reacción, debido a que varía la energía de activación de las etapas elementales de la reacción. El catalizador es una especie activa que sufre transformaciones en las etapas del mecanismo de reacción, pero no se consume y al final de la reacción este regresa a su estado original (teóricamente) [3].

Las funciones termodinámicas de la reacción serán las mismas con o sin catalizador, debido a que las energías involucradas son funciones de estado y su variación no depende de la trayectoria sino del estado inicial y final [3].

Por ejemplo:

- ❖ El calor absorbido o liberado por una reacción será igual.
- ❖ La constante de equilibrio es la misma porque depende del ΔG (energía libre de Gibbs).

La selectividad del catalizador tiene un rol muy importante, ya que permite generar productos requeridos sin aparición de subproductos indeseables (algunos pueden ser tóxicos).

La catálisis se clasifica según el número de fases participantes en la reacción: catalizadores homogénea y heterogénea.

- ❖ Homogénea: el catalizador está en la misma fase que los reactivos (gas o líquida)
- ❖ Heterogénea: el catalizador está en una fase diferente a los reactivos (gas – sólido, líquido – sólido)

Este trabajo de tesis se enfoca en los catalizadores heterogéneos (catalizador sólido y reactante en fase gas).

1.1 Tipos de catalizadores heterogéneos sólidos.

La actividad catalítica se basa en su estructura física o cristalina por lo que su estudio se enfoca en la superficie de los sólidos. Existen dos tipos de catalizadores heterogéneos sólidos:

- ❖ catalizadores máscicos
- ❖ catalizadores soportados.

1.2 Catalizadores másicos.

Presentan una gran superficie y están formados sólo por el óxido catalítico. Algunos óxidos utilizados como catalizadores másicos son: Alúmina (Al_2O_3), Dióxido de Titanio (TiO_2), Zirconia (ZrO_2), entre otros.

1.3 Catalizadores soportados.

Consisten en cristales de metal dispersos sobre la superficie interna de los poros del soporte. Algunos óxidos inorgánicos como la alúmina (Al_2O_3), sílica (SiO_2) y zirconia (ZrO_2) son usados como soportes catalíticos. Los metales utilizados en estos tipos de catalizadores son metales nobles y metales de transición, por ejemplo: platino, paladio, cobre, níquel, titanio, entre otros [3]. A continuación, se muestra en la Figura 1 un esquema de los catalizadores soportados.

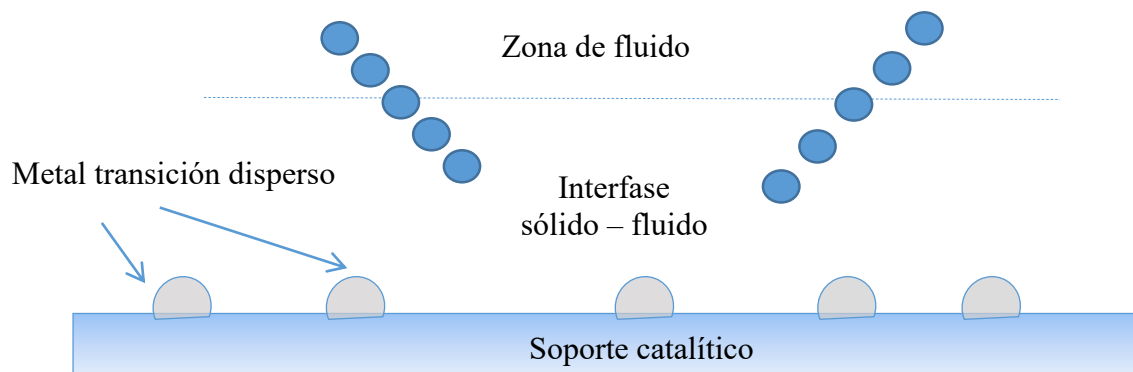


Figura 1: esquema de un soporte catalítico y el metal disperso [3].

Donde:

Zona de fluido: es donde se suministran los reactantes.

Interfase sólido - fluido: es donde ocurre la transformación química

1.3.1 Catalizadores soportados: sistema $\text{CuO-CeO}_2/\text{SiO}_2$ para la oxidación de CO.

El monóxido de carbono (CO) es un contaminante nocivo, inodoro e incoloro, emitido por la oxidación incompleta del carbono durante el proceso de combustión de distintas fuentes, como industrias químicas y motores de combustión interna.

El uso de catalizadores para la oxidación completa de CO ha sido estudiado como una forma de controlar las emisiones del monóxido de carbono hacia el medio ambiente. En los catalizadores soportados el uso de metales nobles presenta una gran actividad y estabilidad en la reacción de oxidación de CO, pero debido al costo de estos metales y la sensibilidad para el envenenamiento por sulfuros, se han buscado otras alternativas de uso como los metales de transición.

Algunos estudios han considerado catalizadores de cobre sin soporte [4] y catalizadores de cobre soportados [5]. El análisis de los diferentes catalizadores se enfoca en el tipo de mecanismo de reacción en la oxidación de CO, la influencia del soporte, y la carga de cobre [6].

El interés de este trabajo de tesis, se basa en los catalizadores soportados del sistema CuO–CeO₂/SiO₂, donde estudios previos muestran la influencia de la razón de carga Cu/Ce, el método de preparación y la temperatura de calcinación en la actividad de oxidación de CO [7,8].

A continuación, se detalla el uso de cada óxido del sistema CuO–CeO₂/SiO₂.

- a) El dióxido de silicio se usa como soporte en su forma comercial (Aerosil 130) es porosa, altamente pura (> 99,8% SiO₂), con estructura amorfa, con un área específica (BET) de 130 ± 25 m²/g, pérdida por secado ≤1,5 %, densidad aproximada de 50 g/L, pH entre 3,7 – 4,5. La sílica pura presenta un carácter inerte como catalizador [14].
- b) El óxido de cobre (CuO) tiene una estructura monoclinica y es usado como catalizador de la reacción de oxidación de CO. Se ha establecido que el sitio activo para la adsorción de CO es Cu¹⁺, es decir, Cu₂O [20]. Esto debido a que, al ser un óxido semiconductor tipo p, puede aceptar el par de electrones libres del átomo del carbono perteneciente a la molécula de CO.
- c) El óxido de cerio es un sólido iónico (enlace iónico) con estructura cúbica y se usa como promotor.
La incorporación de lantánidos a estos catalizadores soportados puede disminuir la velocidad de sinterización a altas temperaturas.

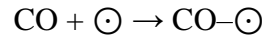
El cerio presenta las siguientes ventajas:

- ❖ Habilidad para almacenar oxígeno.
- ❖ Altera la cinética de reacción en la oxidación de CO.
- ❖ Mejora la dispersión de los metales.

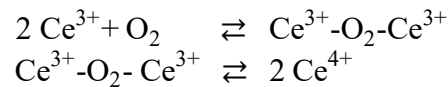
1.3.2 Bases teóricas del mecanismo de reacción de CO.

Los supuestos para plantear el mecanismo de reacción posible son:

- La correlación entre la actividad catalítica y reducibilidad del catalizador demuestra que el mecanismo es del tipo redox [9].
- Se sabe que el CO se adsorbe sobre un solo sitio activo (\odot) en forma lineal [10].



- El óxido de cerio presenta propiedades redox y capacidad para proveer oxígeno. Por lo tanto, la adsorción de oxígeno ocurre en el óxido de cerio y no en el óxido de cobre [11,15].



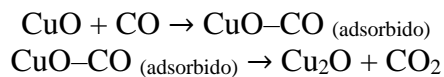
La reversibilidad de estas reacciones se debe a los procesos de intercambio isotópico, en donde se intercambia oxígeno entre la fase gaseosa y el sólido [16].

Como Ce^{3+} es más grande que Ce^{4+} , una simple reducción genera una expansión en el parámetro de celda. Por otro lado, el parámetro de celda del óxido de cerio se contrae ligeramente cuando un catión Cu^{2+} reemplaza un catión Ce^{4+} generando una vacancia de oxígeno [13].

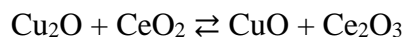


La fuerte interacción entre las partículas de CuO y CeO₂, genera que ambos óxidos se reduzcan a bajas temperaturas. Así la adsorción de CO reduce fácilmente la superficie del catalizador produciendo CO₂ a baja temperatura.

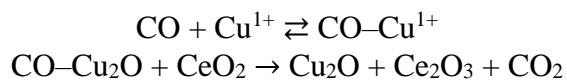
Otros estudios [17,18], señalan que si existe el par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ estabilizado por el par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, los pasos elementales serían:



Para luego, oxidar nuevamente el cobre:



Pero si el único par redox fuera el del óxido de cerio, entonces sería:



En la Figura 2, se muestra un esquema del mecanismo de reacción de CO.

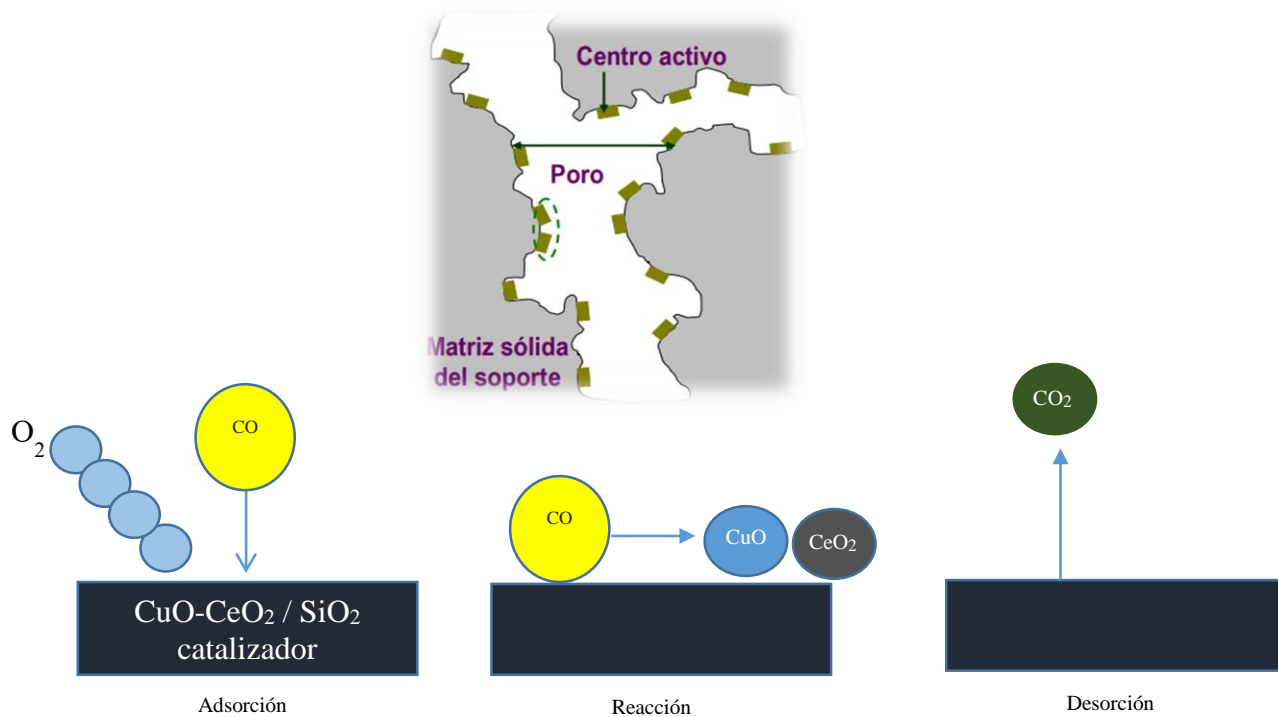


Figura 2: mecanismo catalítico del sistema CuO-CeO₂ / SiO₂

2. Objetivos.

2.1 Objetivo general.

- ❖ Determinar las características del soporte y el método de preparación de catalizadores de CuO-CeO₂/SiO₂ para maximizar la estabilidad térmica de la interfaz CuO-CeO₂, frente a condiciones de operación a alta temperatura en la oxidación de CO.

2.2 Objetivos específicos.

- ❖ Determinar la influencia del método de preparación en la estabilidad térmica de la interfaz CuO-CeO₂ del sistema CuO-CeO₂/SiO₂: co-impregnación vs impregnación secuencial con diferentes grados de interacción entre las especies CuO y CeO₂.
- ❖ Determinar la razón de carga óptima a distintas temperaturas de calcinación del sistema CuO-CeO₂/SiO₂ mediante su actividad catalítica para la oxidación de CO.
- ❖ Caracterizar los distintos catalizadores del sistema CuO-CeO₂/SiO₂ mediante Difracción de Rayos x (XRD), Reducción por Temperatura Programada (TPR) y Adsorción Física de N₂ (método BET) para identificar las fases cristalinas, reducción de óxidos y área superficial de los sólidos, respectivamente.

3. Metodología.

3.1 Preparación de los catalizadores.

Los catalizadores para el sistema CuO-CeO₂/SiO₂ se prepararon por dos métodos: el método de co-impregnación (CI) y el método de impregnación secuencial (IS), usando SiO₂ (Aerosil 130) como soporte.

3.1.1 Preparación: método de co-impregnación (CI).

Mediante impregnación húmeda, los precursores de Cu y Ce se impregnan simultáneamente. En este método, se mezcla el soporte Aerosil 130 (SiO₂) con una solución acuosa que contiene una cierta cantidad conocida de Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (Merck,) y Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O (Aldrick) disueltos en agua destilada. Se calienta en un plato calefactor hasta eliminar la humedad presente y quede en forma de polvo. El sólido resultante, se secó en una estufa a 105 °C durante 12 horas. Luego, se calcina en un horno de mufla durante 3 horas a tres temperaturas distintas: 500 °C, 700 °C y 900 °C para formar el óxido del metal y eliminar el anión. Empleando una carga de Cu constante, en este experimento, la carga de Cu y Ce sobre el soporte se define como el porcentaje en peso del metal con respecto a la masa de soporte.

Se ajustaron las concentraciones de ambos precursores para obtener distintas cargas:

CI 2%Cu–8%Ce/ SiO₂, CI 2%Cu–16%Ce/ SiO₂, CI 2%Cu–24%Ce/ SiO₂

3.1.2 Preparación: método de impregnación secuencial (IS).

Para la impregnación secuencial, se varía la secuencia de impregnación de los precursores. En este experimento, el soporte SiO₂ (Aerosil 130) se impregna primero con el precursor Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O (Aldrick) disuelto en agua destilada. Se seca a 105 °C durante 12 horas, se calcina a 500 °C para formar óxido de cerio soportado en SiO₂. Luego, se impregna con el precursor de Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (Merck) disuelto en agua destilada, se seca durante 12 horas a 105 °C y se calcina durante 3 horas en un horno de mufla a tres temperaturas distintas: 500 °C, 700 °C y 900 °C. Empleando una carga de cobre fija, se ajustan las concentraciones de ambos precursores referidos a la masa del soporte para obtener las mismas cargas que en el método anterior:

IS 2%Cu–8%Ce/ SiO₂, IS 2%Cu–16%Ce/ SiO₂, IS 2%Cu–24%Ce/ SiO₂

Por consiguiente, en el método de co-impregnación e impregnación secuencial se generan tres tipos de catalizadores con carga fija de cobre y distintas cargas de cerio. A continuación, se muestra en la Tabla 1 los catalizadores generados por ambos métodos.

Tabla 1: Catalizadores a distintas temperaturas de calcinación con carga fija de cobre variando la carga de cerio y carga total.

Método de co-impregnación (CI)	Método de impregnación secuencial (IS)
<ul style="list-style-type: none"> ▪ CI 2% Cu–8% Ce/ SiO₂, 500/3 ▪ CI 2% Cu–8% Ce/ SiO₂, 700/3 ▪ CI 2% Cu–8% Ce/ SiO₂, 900/3 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ IS 2% Cu–8% Ce/ SiO₂, 500/3 ▪ IS 2% Cu–8% Ce/ SiO₂, 700/3 ▪ IS 2% Cu–8% Ce/ SiO₂, 900/3
<ul style="list-style-type: none"> ▪ CI 2% Cu–16% Ce/ SiO₂, 500/3 ▪ CI 2% Cu–16% Ce/ SiO₂, 700/3 ▪ CI 2% Cu–16% Ce/ SiO₂, 900/3 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ IS 2% Cu–16% Ce/ SiO₂, 500/3 ▪ IS 2% Cu–16% Ce/ SiO₂, 700/3 ▪ IS 2% Cu–16% Ce/ SiO₂, 900/3
<ul style="list-style-type: none"> ▪ CI 2% Cu–24% Ce/ SiO₂, 500/3 ▪ CI 2% Cu–24% Ce/ SiO₂, 700/3 ▪ CI 2% Cu–24% Ce/ SiO₂, 900/3 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ IS 2% Cu–24% Ce/ SiO₂, 500/3 ▪ IS 2% Cu–24% Ce/ SiO₂, 700/3 ▪ IS 2% Cu–24% Ce/ SiO₂, 900/3

La rampa de temperaturas utilizada en el horno de mufla para la calcinación de los distintos catalizadores se muestra en la Tabla 2 y Tabla 3.

Tabla 2: Rampa de temperaturas para la calcinación de los catalizadores a 500 °C y 700 °C

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
0 – 100	20
100	20
100 – 150	30
150	30
150 – 500 (o 700)	120
500 (o 700)	180

Tabla 3: Rampa de temperaturas para la calcinación de los catalizadores a 900 °C

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
0 – 100	20
100	20
100 – 150	30
150	30
150 – 400	60
400	60
400 – 900	120
900	180

3.2 Caracterización de los catalizadores.

Los diferentes catalizadores se caracterizaron por Difracción de Rayos X (XRD), Reducción por Temperatura Programada (TPR) y Adsorción Física de N₂ (método BET), para obtener información sobre la estructura de las fases de óxido de metal, el tamaño promedio del cristal, la temperatura de reducción de las especies reducibles en la muestra y el área de superficie específica total del catalizador.

3.2.1 Difracción de Rayos X (XRD).

Permite caracterizar la estructura cristalina de un material, sus parámetros de red y tamaño promedio del cristal. Se debe tener en cuenta que, para ciertos materiales cristalinos como los aislantes, semiconductores y metales, estos pueden estar compuestos por un cristal o por un conjunto de cristales con diferente orientación. El tamaño de un cristal es el volumen del material donde es posible aplicar la operación de simetría de traslación (distancia más corta entre dos nudos contiguos en cada dimensión del espacio) en el sólido cristalino [1].

Esta técnica consiste en incidir un haz de rayos x sobre la muestra, generando una difracción de estos al encontrarse con los átomos que conforman el material. Si el sólido es ordenado se produce interferencia constructiva en un ángulo θ , el cual se relaciona con el espaciamiento entre las capas de los átomos según, la Ley de Bragg [1].

$$n \lambda = 2 d \sin(\theta) \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Donde:

n = es un número entero ($n = 1, 2, 3, \dots$)

λ = es la longitud de onda de los rayos x

d = distancia entre los planos de la red cristalina

θ = es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

Los difractogramas XRD de un sólido en polvo, son medidos con una fuente estacionaria de rayos x usando radiación Cu $k\alpha$ en un difractómetro Siemens D-5000 con una velocidad de escaneo de $0,02^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ y un detector móvil que mide la intensidad entre radiación incidente y radiación reflectada en función del ángulo 2θ .

A continuación, se muestra en la Figura 3, un esquema de funcionamiento del difractómetro.

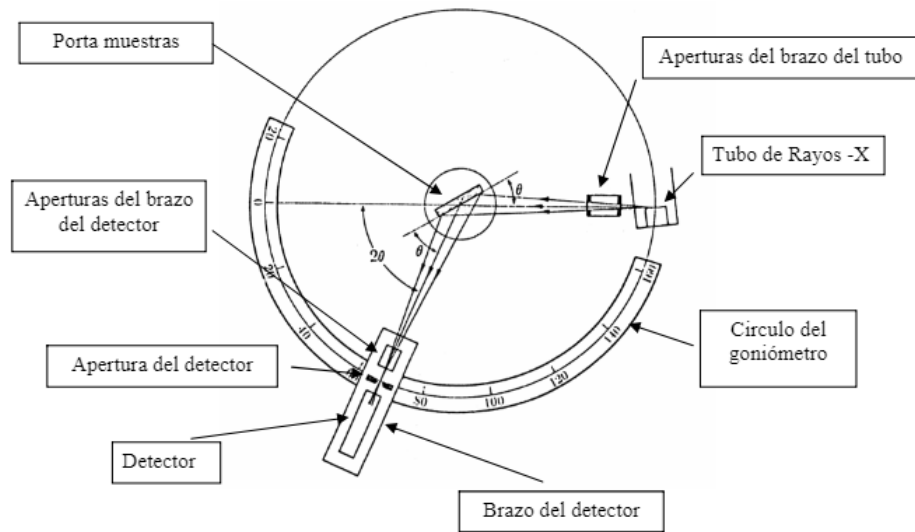


Figura 3: Esquema del goniómetro de un difractómetro [1].

Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo 2θ . Los peaks de difracción característicos para un cristal perfecto deberían ser líneas continuas. Pero a medida que el tamaño del cristal disminuye los peaks de difracción se ensanchan, debido a una interferencia destructiva incompleta. El ensanchamiento de los peaks de difracción permite determinar el tamaño promedio del cristal usando la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{K \lambda}{B_d \cos(\theta)} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Donde:

d = tamaño promedio del cristal (iguales o más pequeños al tamaño del grano)

K = constante de Scherrer

λ = es la longitud de onda de los rayos x

B_d = es el ancho del peak a la mitad de la intensidad máxima

θ = es el ángulo de Bragg

Mediante el software HighScore Plus se determinó el tamaño promedio de cristal de los distintos catalizadores obtenidos en ambos métodos [12].

3.2.2 Reducción por Temperatura Programada (TPR).

Esta técnica se utiliza para caracterizar óxidos mixtos u óxidos metálicos dispersados sobre un soporte. La técnica se lleva a cabo mediante reducción con una mezcla gaseosa que contiene H₂/Ar en función de la temperatura, obteniendo la reducibilidad del metal que se analiza. Este análisis determina la temperatura de reducción de las especies reducibles en el catalizador y las interacciones entre metal–soporte [2].

En este experimento se carga 0,1 g de catalizador en el reactor y luego es tratado con 20 cm³/min de O₂ puro a 300 °C durante 1 hora para eliminar impurezas y humedad. Luego, se deja enfriar hasta llegar a la temperatura ambiente y se purga con 20 cm³/min de Ar puro durante 10 minutos, luego se ingresa al reactor 20 cm³/min de una mezcla reductora que contiene 5% H₂ balanceado con Ar con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta llegar a los 700 °C. Mediante un detector de conductividad térmica (TCD) se determina el consumo de H₂.

3.2.3 Adsorción Física de N₂ (método BET).

Es una técnica no selectiva, es decir las moléculas se adsorben sobre toda la superficie sin distinguir la naturaleza química de las especies. Se utiliza para determinar la forma de poros, el volumen de poros, la distribución del tamaño de poros y el área específica total del catalizador, es decir, el área del metal más el soporte [2].

En este experimento, la adsorción física se realiza con un gas inerte (N₂), en un sorptómetro Quantachrome Nova Win 1000e, donde 0,15 g del catalizador es desgasificado a 200 °C durante 3 horas para eliminar las posibles impurezas adsorbidas (agua del ambiente) y luego se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente, para realizar las mediciones de presión relativa a la temperatura del N₂ líquido (-198 °C).

Se ajusta la isoterma de adsorción experimental al modelo linealizado de la ecuación BET (Ecuación 3).

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{(Ecuación 3)}$$

Donde:

P = es la presión de medición

P₀ = es la presión de vapor del N₂

V_{ads} = es el volumen adsorbido

V_m = es el volumen de la monocapa

C = es una constante de BET

Conocido el volumen de la monocapa, se calcula el área específica BET con la siguiente Ecuación 4:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m^S \cdot P^S \cdot N_{\text{av}} \cdot a}{R \cdot T^S \cdot \text{masa} \cdot 10^{20}} \quad \text{(Ecuación 4)}$$

Donde:

V_m^S = Volúmen monocapa en condiciones standard (cm^3). V_{ads} se mide en condiciones STP.

P^S = Presión Standard ($P=1$ atm)

T^S = Temperatura Standard ($T = 273,15$ K)

R = Cte. de los gases ($R= 82$ [$\text{atm} \cdot \text{cm}^3/\text{K mol}$])

N_{av} = N° de Avogadro

masa = masa del catalizador cargado [gramos]

a = área que proyecta una molécula de N_2 adsorbida sobre la superficie [Å^2]

10^{20} = factor para transformar (Å^2) a (m^2).

El Área BET, se define como el área superficial total por masa del sólido que está disponible para la dispersión del metal en el soporte [2].

3.3 Mediciones de actividad catalítica.

Se determina la actividad catalítica para la reacción de oxidación de CO de los distintos catalizadores preparados por ambos métodos.

La actividad de oxidación de CO se realiza en un reactor tubular de flujo pistón. Después de cargar el reactor con 0,1 g de catalizador, la muestra se trata previamente a 300 °C durante una hora en presencia de O_2 y el reactor se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente. Luego, ingresan los reactivos con una corriente de 2% de CO y 3% de O_2 balanceados en helio a una velocidad de flujo total de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, con velocidad de calentamiento a $3 \text{ °C}/\text{min}$ y tomando un volumen de 2 cm^3 de muestra cada 20 °C para determinar la concentración CO_2 en un cromatógrafo Perkin Elmer Autosystem con una columna CTR (Alltech) y un Detector de conductividad térmica TCD.

4. Resultados y discusiones.

A continuación, se muestran los resultados para determinar el mejor método de preparación y la razón de carga óptima Cu/Ce del sistema CuO-CeO₂/SiO₂, para la mayor estabilidad térmica de la interfase CuO-CeO₂ formada sobre la superficie del soporte, frente a altas temperaturas de calcinación.

4.1 Actividad de catalizadores para la oxidación de CO: método de co-impregnación (CI) vs método de impregnación secuencial (IS).

En la Figura 4, se muestra la actividad de los catalizadores para la oxidación de CO calcinados a 500 °C. Para ambos métodos se mantiene la carga de cobre en 2% y se varía su carga total con distintas concentraciones de cerio (8%, 16% y 24% Ce).

Para una carga de 2%Cu-8%Ce la influencia del método de preparación no es apreciable al observar que las actividades obtenidas se superponen sin marcar ninguna diferencia.

Luego, se aumenta la carga de cerio en estos catalizadores a 2%Cu-16%Ce, y ambos métodos presentan un incremento en su actividad. El método de co-impregnación a los 100 °C tiene una mejora en la actividad de un 30% y por impregnación secuencial un 20%. Esto se comprueba en los resultados de TPR donde ambos métodos obtienen temperaturas de reducción similares de especies Cu altamente dispersos, pero los catalizadores preparados por impregnación secuencial presentan menor concentración y tienden a formar especies CuO Bulk que no interactúan con CeO₂.

Al incrementar la carga del catalizador a 2%Cu-24%Ce el método de co-impregnación no tiene efecto porque las actividades de 16%Ce coinciden con 24%Ce, pero en impregnación secuencial a los 100 °C estos catalizadores alcanzan una conversión del 90%. Esto se evidencia en los resultados de TPR donde en IS existe una leve disminución en la temperatura de reducción de Cu altamente disperso y mayor concentración de especies CuO que interactúan con cerio. También, existe una formación de CuO Bulk, pero se ha reportado que este presenta baja actividad y no afecta la concentración de cobre altamente disperso [7].

Por lo tanto, como la sílice es un soporte inerte, este interactúa débilmente con el CeO₂ y la alta conversión que presentan estos catalizadores se debe al Cu altamente disperso en la superficie del catalizador y la interacción CuO-CeO₂. En estos resultados la oxidación de CO procede más fácilmente cuanto mayor es el contenido de cerio en los catalizadores.

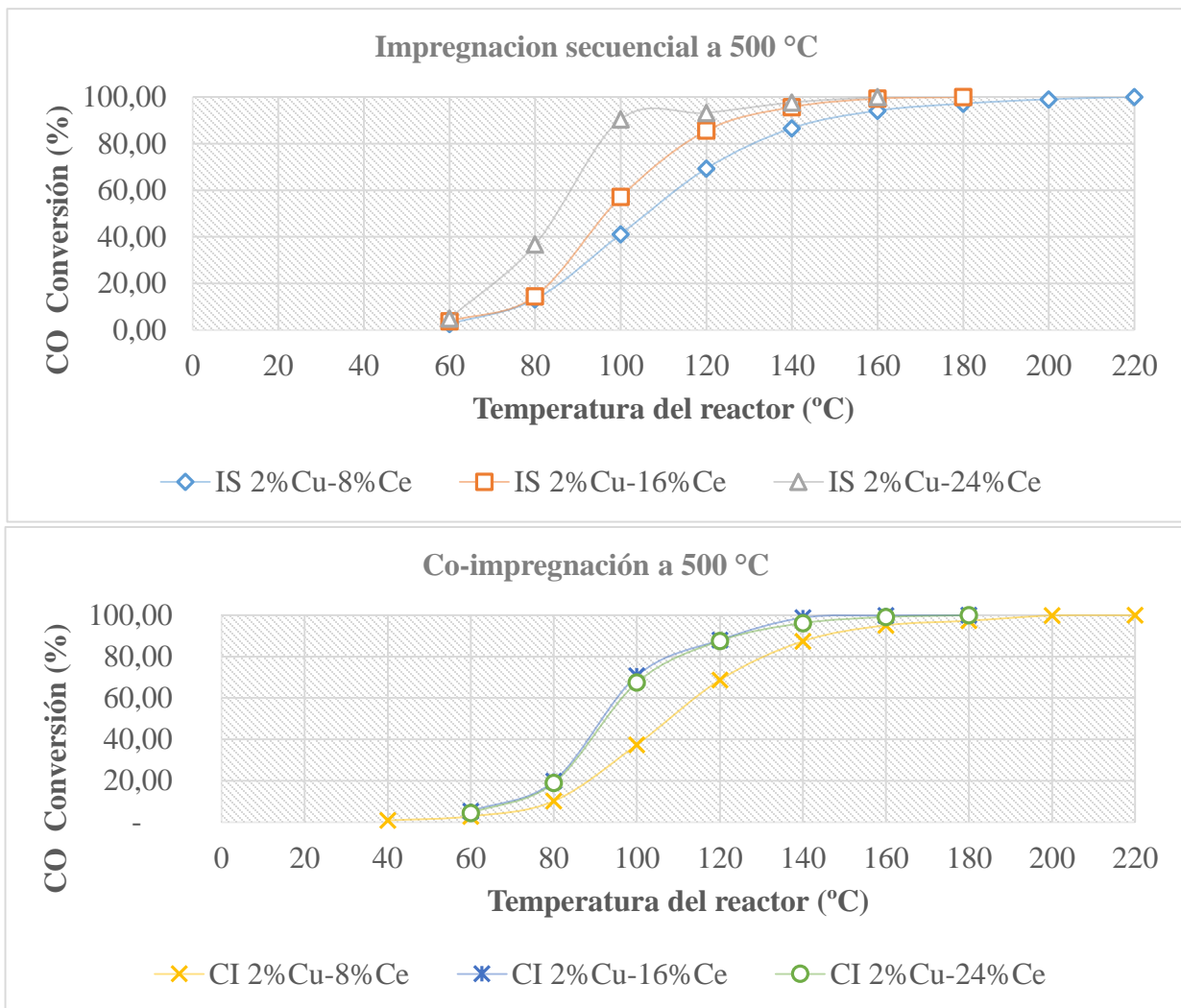


Figura 4: conversión de CO vs temperatura: (A) Impregnación secuencial vs (B) Co-impregnación, con carga fija 2%Cu variando la carga de cerio y la carga total, calcinados a 500 °C.

En la Figura 5, se mantienen las mismas cargas Cu/Ce, pero se aumenta la temperatura de calcinación a 700 °C.

Con cargas de 8%Ce y 16% Ce el comportamiento catalítico disminuye drásticamente para los catalizadores CI donde el incremento de temperatura provoca una desaparición de la interfaz CuO-CeO₂. La conversión del 100% alcanzada por estos catalizadores es casi a los 440 °C. Mientras que la síntesis por IS mantiene la estabilidad de la interfaz CuO-CeO₂ y consigue prácticamente una conversión del 100% a los 240 °C, promoviendo así el uso de este método de preparación.

Al incrementar la carga de cerio a 2%Cu-24%Ce se mantiene la estabilidad de la interfaz CuO–CeO₂ en ambos métodos. Este es el rol promotor que demuestra el cerio al aumentar su carga en estos catalizadores.

La diferencia en la conversión de estos catalizadores (2%Cu-24%Ce) se refleja más adelante en los resultados de TPR donde CI muestra mayor concentración de especies Cu altamente dispersos y CuO en interacción con CeO₂, en cambio IS presenta menor concentración y adicional a estas especies tiende a formar CuO Bulk.

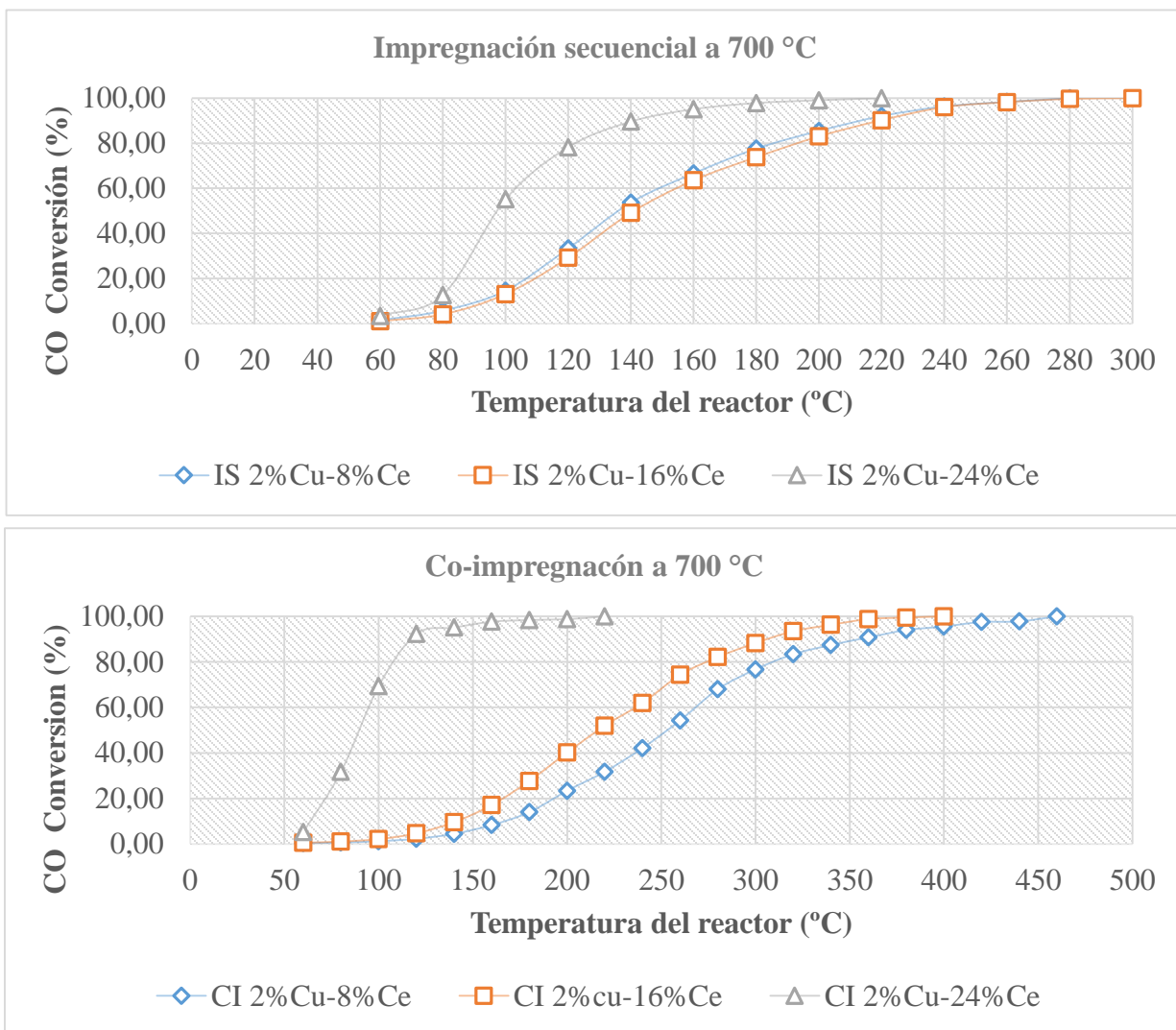


Figura 5: conversión de CO vs temperatura: (A) Impregnación secuencial vs (B) Co-impregnación, con carga fija 2%Cu variando la carga de cerio y la carga total, calcinados a 700 °C.

En la Figura 6, finalmente se eleva la temperatura de calcinación a 900 °C manteniendo las mismas cargas de Cu/Ce para los catalizadores CI e IS.

A esta temperatura los catalizadores IS presentan una conversión casi nula, alcanzando el 24% de conversión a los 500 °C. El aumento de la carga de cerio tiene un efecto negativo en la actividad de oxidación de CO y disminuye al 10% de conversión a los 500 °C. Los TPR muestran la desaparición de la interfaz CuO-CeO₂ y predomina la especie CuO Bulk debido a la sinterización del catalizador. Por este motivo, se observa una baja actividad catalítica para IS.

Para catalizadores CI el aumento de la carga de cerio a 24% tiene un efecto positivo logrando una conversión del 80% a los 500 °C. El TPR muestra formación de especies CuO Bulk, pero un ligero hombro en el peak de reducción que podría ser atribuido a especies CuO activas que interactúan con CeO₂.

Por lo tanto, en IS los catalizadores son prácticamente inactivos para oxidar el CO en el rango de temperatura de interés, mientras que en CI se alcanza el 80% de conversión con carga de 24% Ce.

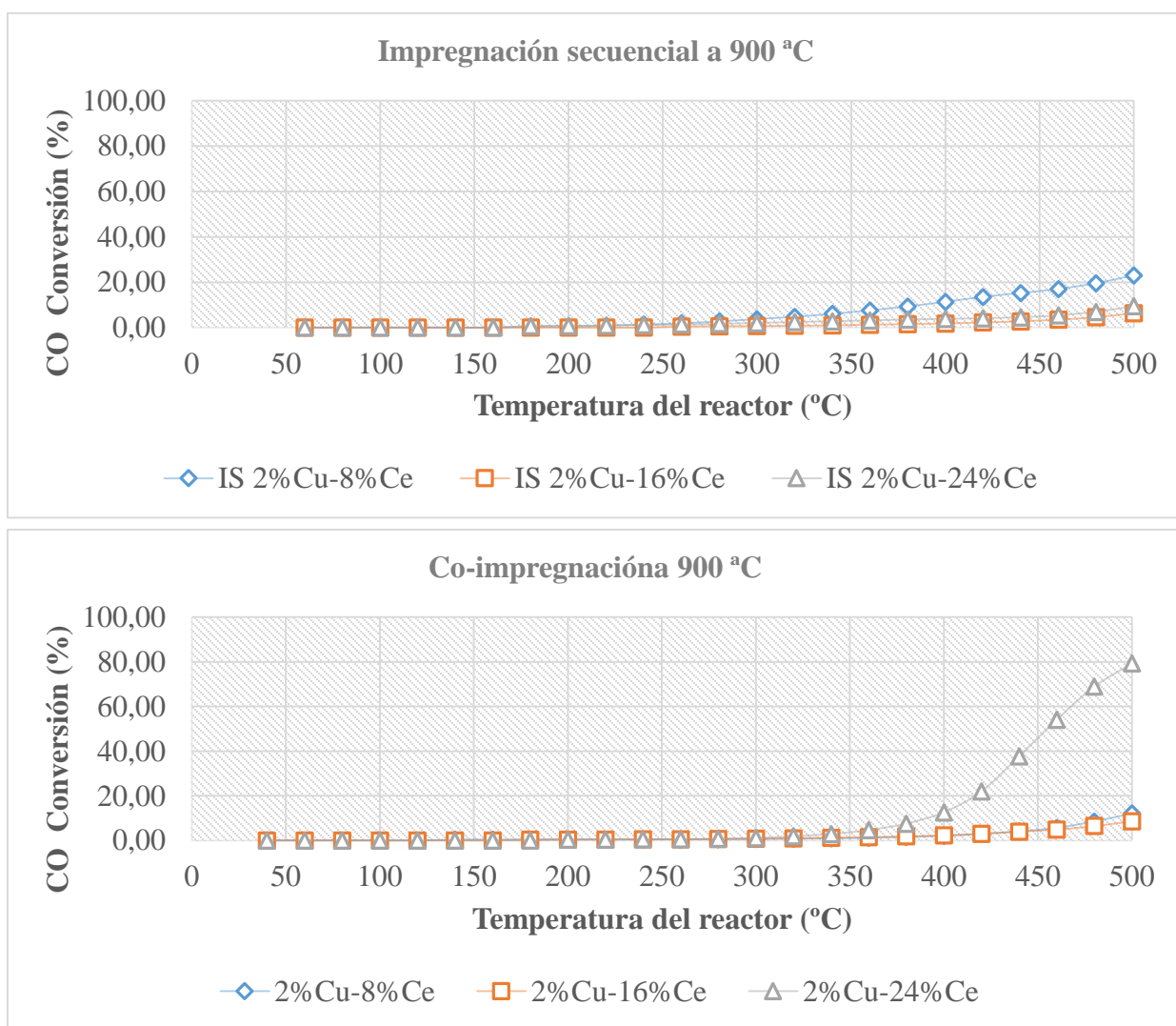


Figura 6: conversión de CO vs temperatura: (A) Impregnación secuencial vs (B) Co-impregnación, con carga fija 2%Cu variando la carga de cerio y la carga total, calcinados a 900 °C

4.2 Caracterización de Catalizadores: método de co-impregnación (CI) vs método de impregnación secuencial (IS).

4.2.1 Adsorción Física de N₂, (BET).

En la Tabla 4, se detallan las áreas de algunos catalizadores sintetizados por co-impregnación e impregnación secuencial, con cargas variables de cerio y distinta temperatura de calcinación.

En los resultados se puede observar que al variar la carga de cerio y el método de preparación el área específica BET de los catalizadores son muy similares y solo varían un 4,75% con respecto al soporte Aerosil 130. Se puede apreciar la disminución del área específica BET, al aumentar la temperatura de calcinación en ambos métodos a los 900 °C, debido a que se reduce el tamaño de los poros por cristalización de ambos óxidos.

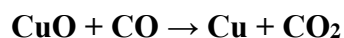
Por lo tanto, estos catalizadores sintetizados por ambos métodos a distintas cargas de cerio presentan una buena estabilidad térmica hasta intervalos de temperatura de 700 °C.

Tabla 4: Área superficial específica (BET) de algunos catalizadores preparados por ambos métodos.

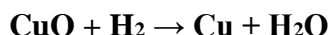
Catalizador	Área específica BET (m ² /g)
CI 2%Cu–8%Ce/ SiO ₂ , 500/3	127,9
CI 2%Cu–8%Ce/ SiO ₂ , 700/3	127,5
CI 2%Cu–8%Ce/ SiO ₂ , 900/3	103,6
CI 2%Cu–16%Ce/ SiO ₂ , 500/3	-----
CI 2%Cu–16%Ce/ SiO ₂ , 700/3	-----
CI 2%Cu–16%Ce/ SiO ₂ , 900/3	-----
CI 2%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 500/3	-----
CI 2%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 700/3	-----
CI 2%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 900/3	-----
IS 2%Cu–8%Ce/ SiO ₂ , 500/3	-----
IS 2%Cu–8%Ce/ SiO ₂ , 700/3	-----
IS 2%Cu–8%Ce/ SiO ₂ , 900/3	-----
IS 2%Cu–16%Ce/ SiO ₂ , 500/3	-----
IS 2%Cu–16%Ce/ SiO ₂ , 700/3	-----
IS 2%Cu–16%Ce/ SiO ₂ , 900/3	-----
IS 2%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 500/3	124,1
IS 2%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 700/3	102,7
IS 2%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 900/3	86,5

En la técnica de reducción por temperatura programada, el óxido de cobre, puede reducirse a cobre metálico por medio de las siguientes reacciones:

- Reacción 1: usando monóxido de carbono.



- Reacción 2: usando hidrógeno (H₂):



En este trabajo experimental para realizar la caracterización de TPR se usa hidrógeno como gas reductor. A partir de la estequiometría de esta reacción se determina el consumo de H₂ necesario para reducir completamente el óxido de cobre (CuO) a cobre metálico (Cu). Este consumo se determina por integración del área bajo la curva TPR en el rango de temperatura.

En la Tabla 5, se muestra en unidades arbitrarias el consumo de H₂ de los catalizadores soportados preparados por co-impregnación e impregnación secuencial, donde se nota que los catalizadores preparados por impregnación secuencial generan menor consumo de H₂ para la reducción de la especie cobre en las tres temperaturas de calcinación expuestas.

Tabla 5: Consumo de H₂ y tamaño promedio de cristal de los resultados obtenidos por TPR y XRD, respectivamente.

Catalizador	Consumo de H ₂ (u.a.)	Tamaño de cristal CeO ₂ (nm)	Tamaño de cristal CuO (nm)
CI 2%Cu–8%Ce/ SiO₂, 500/3	0,135	5,3	-----
CI 2%Cu–8%Ce/ SiO ₂ , 700/3	0,114	6,3	-----
CI 2%Cu–8%Ce/ SiO ₂ , 900/3	0,103	9,7	-----
CI 2%Cu–16%Ce/ SiO₂, 500/3	0,142	6,3	-----
CI 2%Cu–16%Ce/ SiO ₂ , 700/3	0,109	8,3	-----
CI 2%Cu–16%Ce/ SiO ₂ , 900/3	0,091	12,4	-----
CI 2%Cu–24%Ce/ SiO₂, 500/3	0,140	6,7	-----
CI 2%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 700/3	0,104	8,8	-----
CI 2%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 900/3	0,088	13,9	-----
IS 2%Cu–8%Ce/ SiO₂, 500/3	0,105	9,2	25,0
IS 2%Cu–8%Ce/ SiO ₂ , 700/3	0,101	10,0	24,0
IS 2%Cu–8%Ce/ SiO ₂ , 900/3	0,092	12,1	25,3
IS 2%Cu–16%Ce/ SiO₂, 500/3	0,116	10,0	25,9
IS 2%Cu–16%Ce/ SiO ₂ , 700/3	0,099	11,3	27,5
IS 2%Cu–16%Ce/ SiO ₂ , 900/3	0,082	17,3	28,2
IS 2%Cu–24%Ce/ SiO₂, 500/3	0,113	10,7	27,8
IS 2%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 700/3	0,103	12,0	27,0
IS 2%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 900/3	0,082	18,3	28,9

4.2.2 Difracción de Rayos X (XRD) y Reducción por Temperatura Programada (TPR).

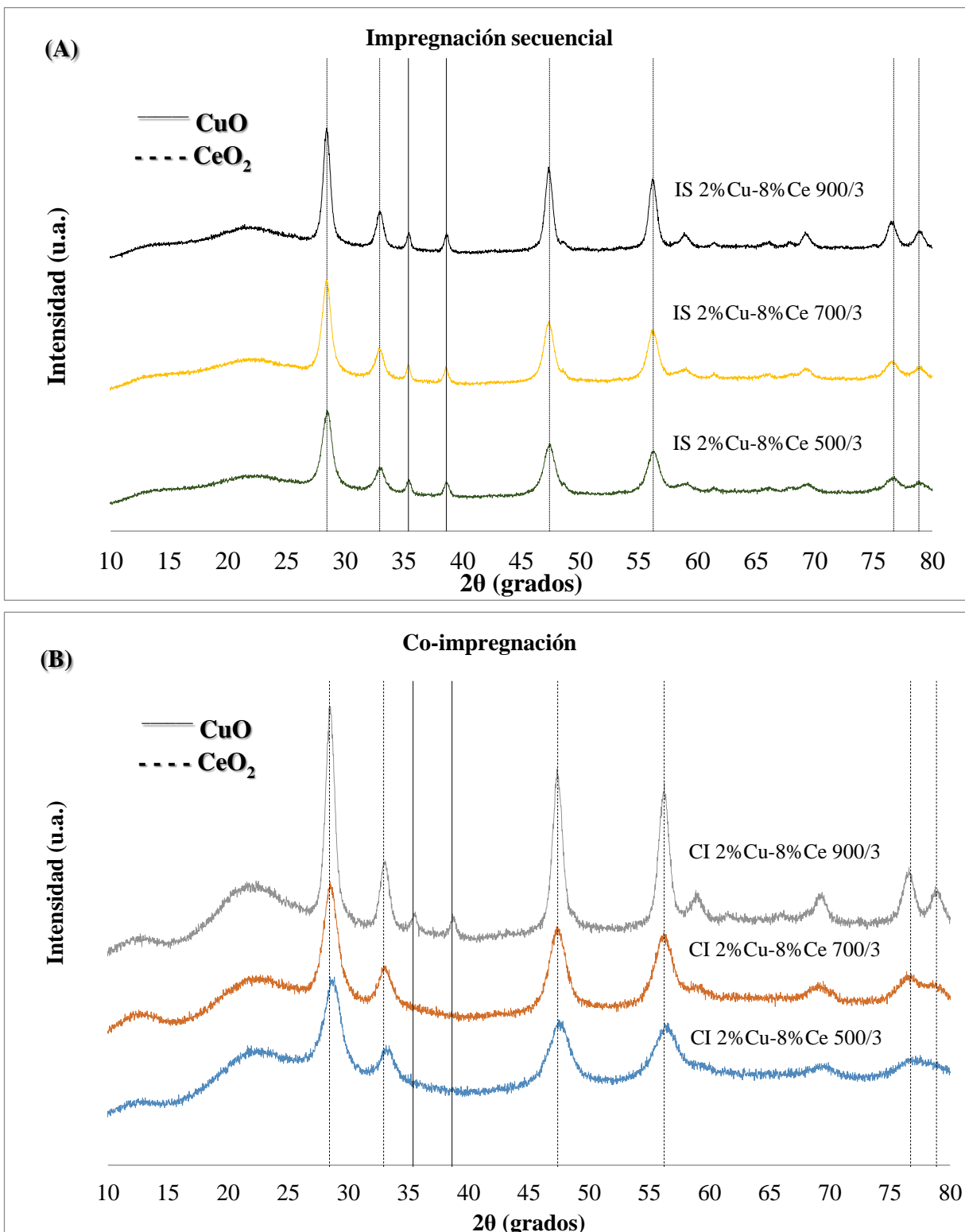


Figura 7: Caracterización XRD de catalizadores preparados por: (A) impregnación secuencial (IS) vs (B) co-impregnación (CI) del sistema CuO-CeO₂/SiO₂ con carga 2%Cu-8%Ce, calcinados a 500 °C, 700 °C y 900 °C.

En la Figura 7B, en los resultados XRD para el catalizador CI 2%Cu-8%Ce calcinado a 500 °C no es posible identificar la presencia de CuO Bulk, por lo tanto, se asume una buena dispersión de los metales sobre el soporte. Esto se comprueba en la Figura 8B, y mediante TPR se muestra dos peaks de reducción, el primero a 190 °C atribuido a CuO altamente disperso y el segundo a 210 °C atribuido a clusters CuO que interactúa con CeO₂ [19]. En cambio, el catalizador IS 2%Cu-8%Ce calcinado a 500 °C identifica por XRD especies CuO Bulk, que a su vez son verificadas por TPR, en un tercer peak de reducción a 270 °C que no afecta a las especies de cobre altamente dispersas y pueden mantener la misma actividad conseguida por co-impregnación.

Para el catalizador CI 2%Cu-8%Ce calcinado a 700 °C tampoco se detecta CuO Bulk en el XRD, pero el TPR si logra identificarlo entre 265 °C – 270 °C señalando a su vez la desaparición de las especies activas. En el catalizador IS 2%Cu-8%Ce calcinado a 700 °C es visible CuO Bulk en XRD y el TPR lo confirma, pero en este método aparece un peak de reducción atribuido a especies CuO altamente disperso a 195 °C. Por lo tanto, este método consigue mantener el cobre altamente disperso en la superficie del soporte mejorando la actividad del catalizador.

Por lo tanto, en impregnación secuencial es evidente la presencia de CuO Bulk independientemente de la temperatura de calcinación y los TPR muestran esta especie en los tres catalizadores.

En la Tabla 5, se muestra que al cambiar el método de preparación el tamaño de cristal CeO₂ crece en IS independientemente de la temperatura y el consumo de H₂ se mantiene igual, pero en comparación IS < CI.

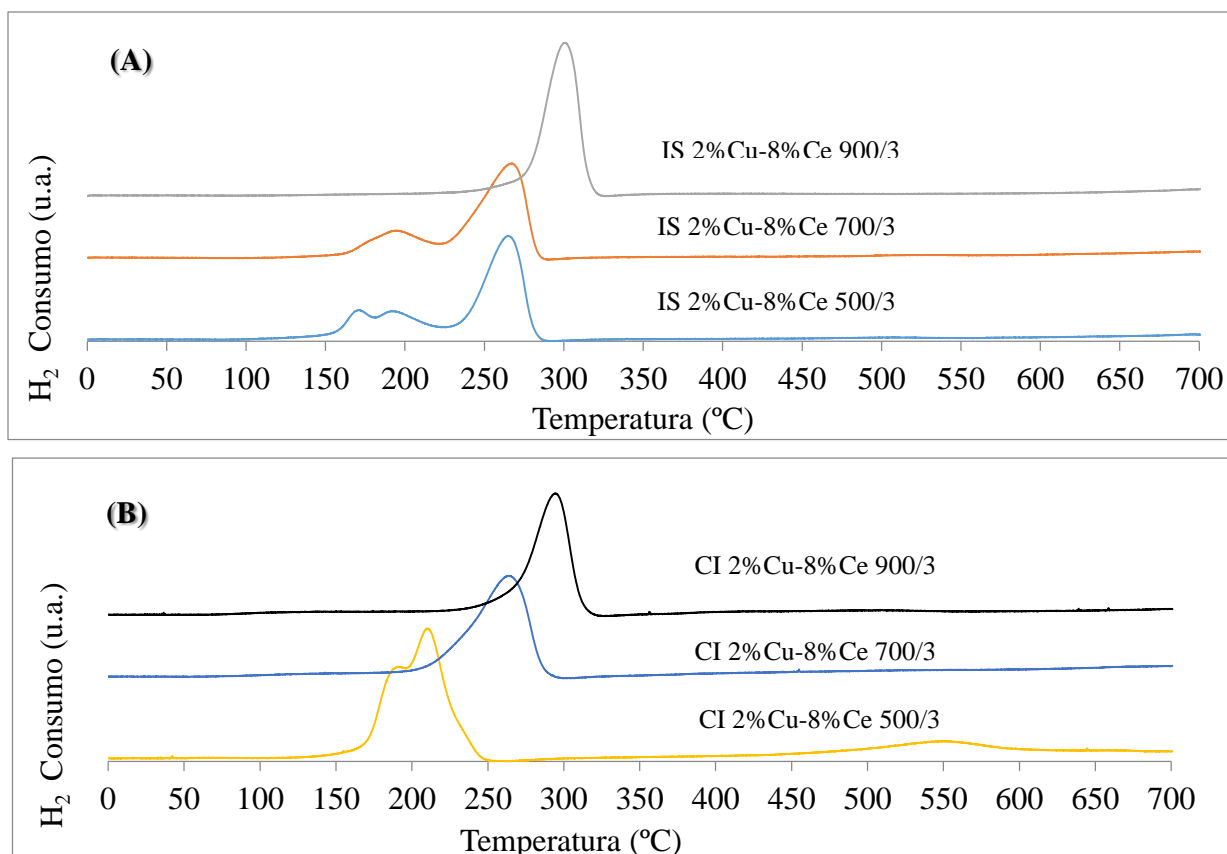


Figura 8: TPR de catalizadores preparados por: (A) impregnación secuencial (IS) vs (B) co-impregnación (CI) del sistema CuO-CeO₂/SiO₂ con carga 2%Cu-8%Ce, calcinados a 500 °C, 700 °C y 900 °C.

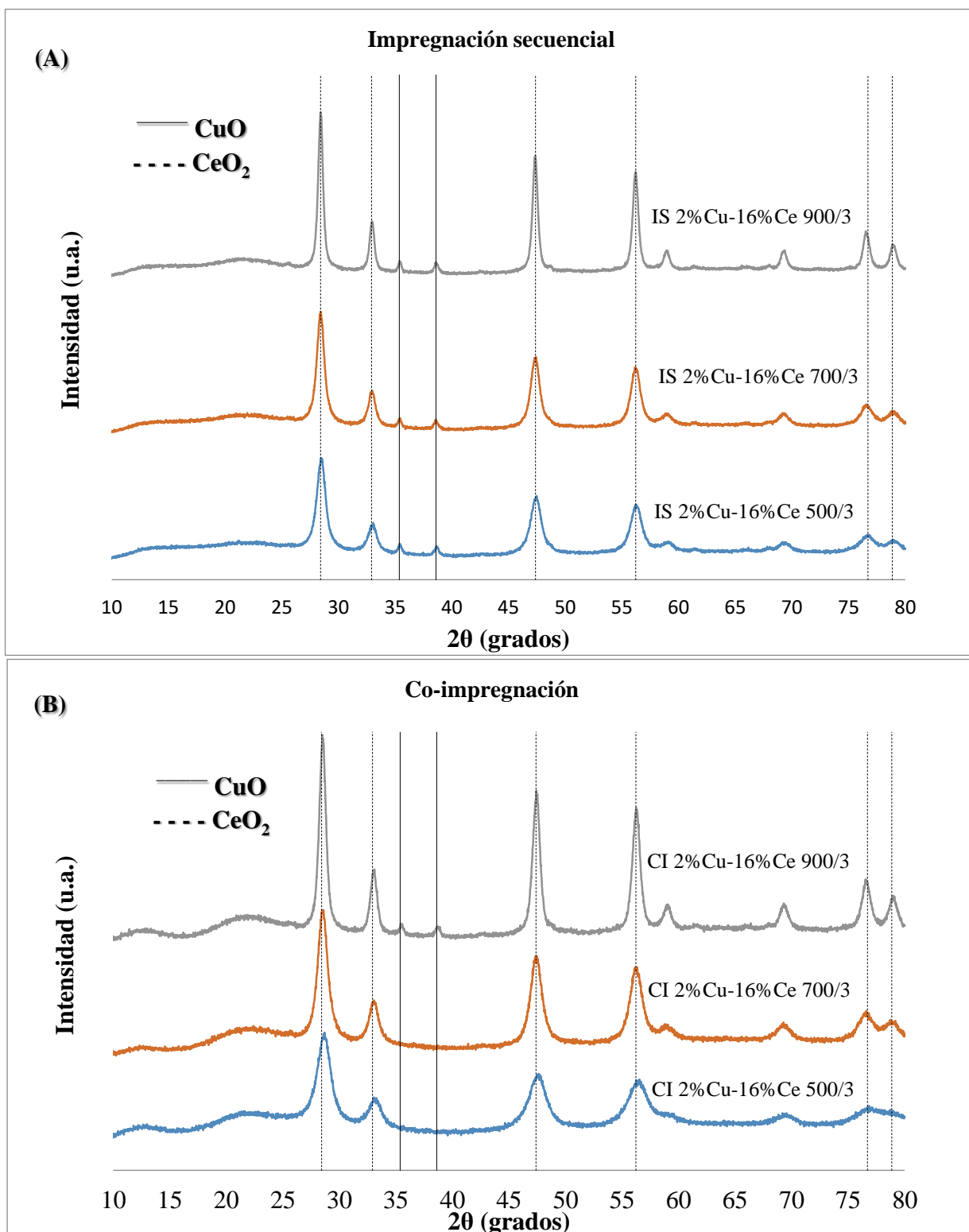


Figura 9: Caracterización XRD de catalizadores preparados por: (A) impregnación secuencial (IS) vs (B) co-impregnación (CI) del sistema CuO-CeO₂/SiO₂ con carga 2%Cu-16%Ce, calcinados a 500 °C, 700 °C y 900 °C.

En la Figura 9, el catalizador CI 2%Cu-16%Ce a 500 °C no se detecta CuO Bulk y en los resultados de TPR se observa que el aumento de la carga de cerio disminuye levemente la temperatura de reducción de las especies cobre altamente dispersas mejorando la actividad en la oxidación de CO. Por el contrario, el catalizador IS 2%Cu-16%Ce a 500 °C si detecta la formación de CuO Bulk y el TPR lo resalta en el tercer peak de reducción, pero este no afecta a las especies de CuO que interactúan con CeO₂ dispersas sobre el catalizador y consiguen mantener casi la misma actividad de oxidación de CO en comparación con el método de co-impregnación.

Para estos catalizadores por CI a 700 °C en el TPR es visible a 252 °C CuO Bulk, y la desaparición de especies activas disminuye violentamente su actividad. En cambio, en el catalizador IS a 700 °C si es observable en XRD y en TPR la especie CuO Bulk, pero en este peak de reducción aparece un hombro que puede ser considerado como especies que si interactúan aún con cerio. Este método aumenta a los 200 °C del 40% al 80% la conversión de CO, debido a la interacción presente de cobre-cerio.

Para todos los catalizadores se muestra por XRD que los peaks asociados al CeO₂ reducen su ancho y aumentan su altura, cuando se eleva la temperatura de calcinación. En estos catalizadores a 900 °C la actividad es casi nula (10% conversión CO a 500 °C) debido a la desaparición de la interfaz cobre y cerio, predominando la especie CuO Bulk.

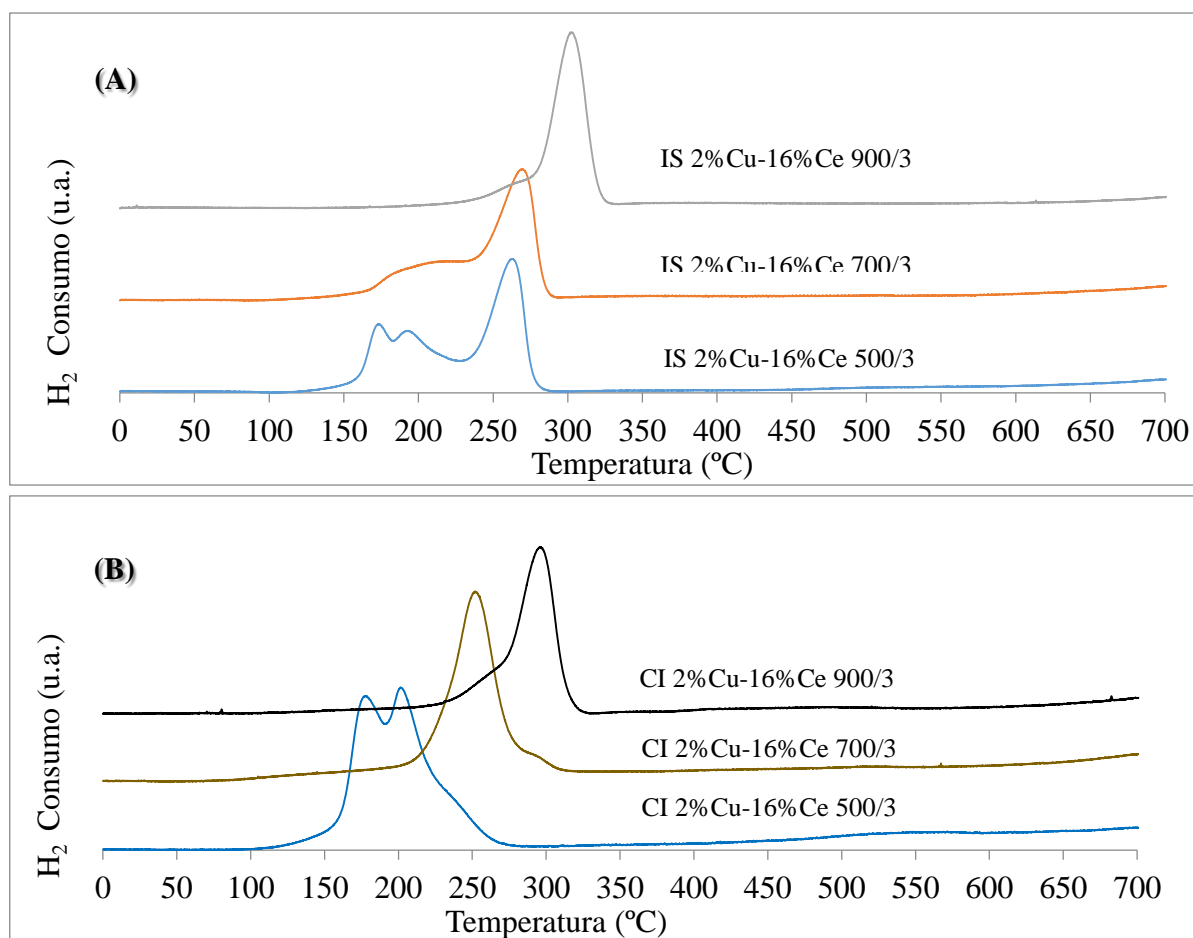


Figura 10: TPR de catalizadores preparados por: (A) impregnación secuencial (IS) vs (B) co-impregnación (CI) del sistema CuO-CeO₂/SiO₂ con carga 2%Cu-16%Ce, calcinados a 500 °C, 700 °C y 900 °C.

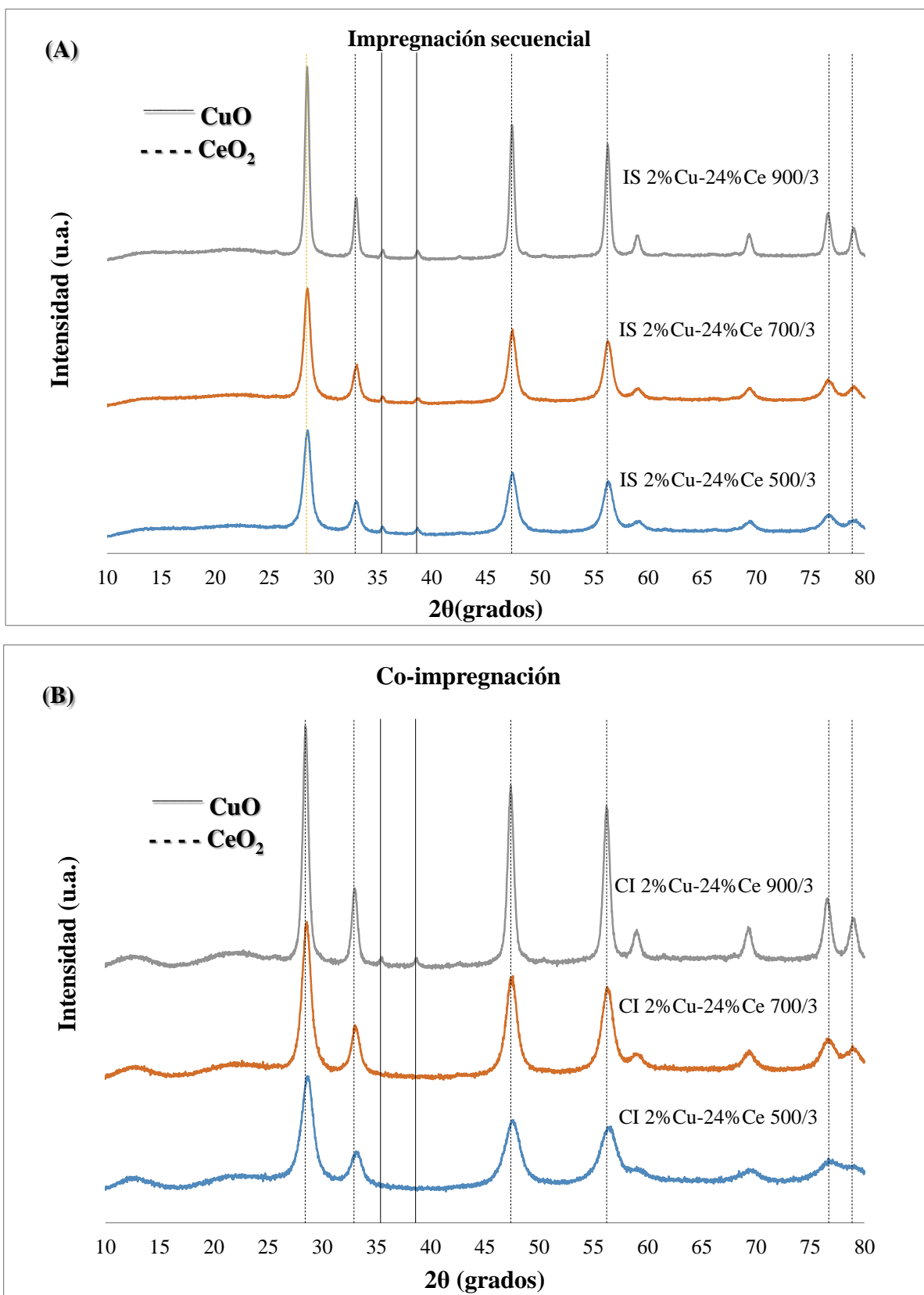


Figura 11: Caracterización XRD de catalizadores preparados por: (A) impregnación secuencial (IS) vs (B) co-impregnación (CI) del sistema CuO-CeO₂/SiO₂ con carga 2%Cu-24%Ce, calcinados a 500 °C, 700 °C y 900 °C.

En la Figura 12, el catalizador CI 2%Cu-24%Ce calcinado a 700 °C presenta una leve mejora en la actividad que los calcinados a 500 °C y esto se comprueba en el TPR obtenido, donde los dos peaks asociados a partículas de cobre altamente disperso se reducen a menor temperatura.

Para el catalizador IS 2%Cu-24%Ce aumentar la temperatura de calcinación de 500 °C a 700 °C disminuye la actividad en temperaturas bajas, pero a partir de los 140 °C los dos consiguen una conversión de CO \geq 90%.

La diferencia de ambos métodos es que en IS ocurre formación de especies CuO Bulk detectadas por TPR, pero estas especies no afectan la actividad de los catalizadores. Se ha reportado que a los 700 °C se reduce en un 12% la conversión de CO a los 120 °C, pero luego alcanzan conversiones similares de 95% a partir de los 160 °C.

Para ambos métodos los catalizadores 2%Cu-24%Ce calcinados a 900 °C se desactivan por sinterización, debido al crecimiento o aglomeración de los cristales.

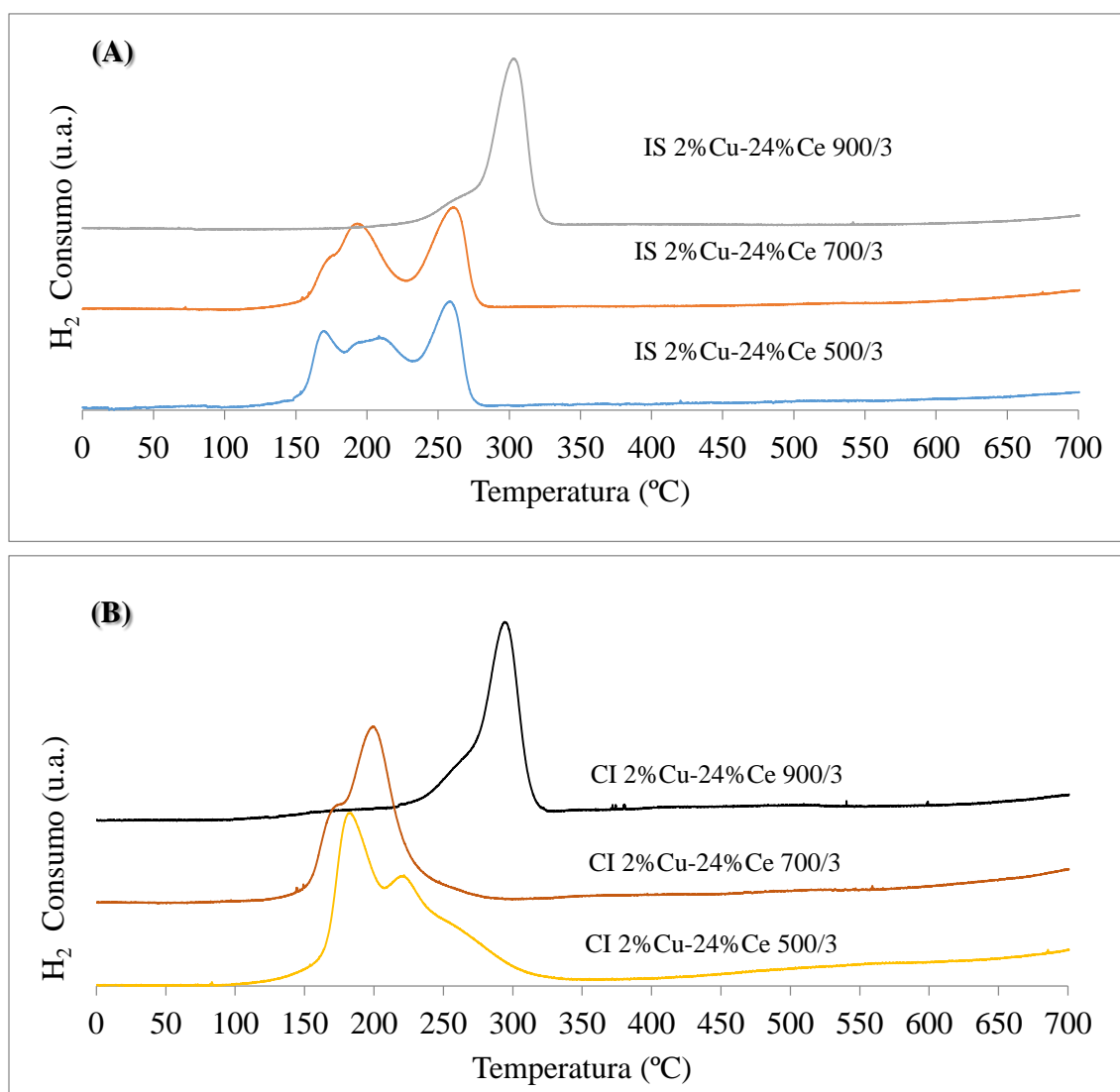


Figura 12: TPR de catalizadores preparados por: (A) impregnación secuencial (IS) vs (B) co-impregnación (CI) del sistema CuO-CeO₂/SiO₂ con carga 2%Cu-24%Ce, calcinados a 500 °C, 700 °C y 900 °C.

4.3 Análisis del mejor método de preparación.

Para determinar el mejor método de preparación y razón de carga Cu/Ce, se muestra en la Tabla 6, los catalizadores CI e IS de mayor a menor actividad de oxidación de CO frente a altas temperaturas de operación.

Tabla 6: Actividad para la oxidación de CO de mayor a menor de catalizadores CI e IS a tres temperaturas de calcinación y distintas concentraciones cobre – cerio.

Temperatura de calcinación (°C)	Método Co-impregnación (CI).
500 °C	CI 2%Cu-16%Ce > CI 2%Cu-24%Ce > CI 2%Cu-8%Ce
700 °C	CI 2%Cu-24%Ce > CI 2%Cu-16%Ce > CI 2%Cu-8%Ce
900 °C	CI 2%Cu-24%Ce > CI 2%Cu-8%Ce > CI 2%Cu-16%Ce
Temperatura de calcinación (°C)	Método Impregnación secuencial (IS).
500 °C	IS 2%Cu-24%Ce ≈ IS 2%Cu-16%Ce > IS 2%Cu-8%Ce
700 °C	IS 2%Cu-24%Ce > IS 2%Cu-8%Ce > IS 2%Cu-16%Ce
900 °C	IS 2%Cu-8%Ce > IS 2%Cu-24%Ce > IS 2%Cu-16%Ce

Se puede concluir que para ambos métodos la carga 2%Cu-24%Ce presenta mayor actividad para la oxidación de CO en las tres temperaturas de calcinación estudiadas.

Por esta razón, el catalizador que presenta mejor actividad en los ensayos realizados es 2%Cu-24%Ce, e individualmente a 500 °C es Impregnación Secuencial (IS), el cual también mantiene una estabilidad térmica de la interfaz CuO–CeO₂ hasta los 700 °C. Por lo tanto, el catalizador IS 2%Cu-24%Ce, será objeto de estudio para lograr una carga óptima Cu/Ce frente a las tres temperaturas de calcinación en la oxidación de monóxido de carbono.

4.4 Actividad de catalizadores: método de impregnación secuencial (IS) para determinar la razón de carga óptima Cu/Ce.

Para determinar la carga óptima a distintas temperaturas de calcinación del sistema CuO-CeO₂/SiO₂ para la oxidación de CO, se mantiene la carga de cerio en 24% variando la carga de cobre y carga total del catalizador. Se escoge esta carga debido a que en los ensayos catalíticos la evolución de la conversión se veía favorecida con el aumento del cerio.

En la Figura 13, se muestra el efecto de aumentar y disminuir la carga de cobre, lo que provoca una caída del 30% en la conversión de CO a los 100 °C. En consecuencia, variar la carga de cobre tiene un efecto negativo. Podemos concluir que la carga óptima para el sistema CuO-CeO₂/SiO₂ a 500 °C sigue siendo 2%Cu-24%Ce = 0,083.

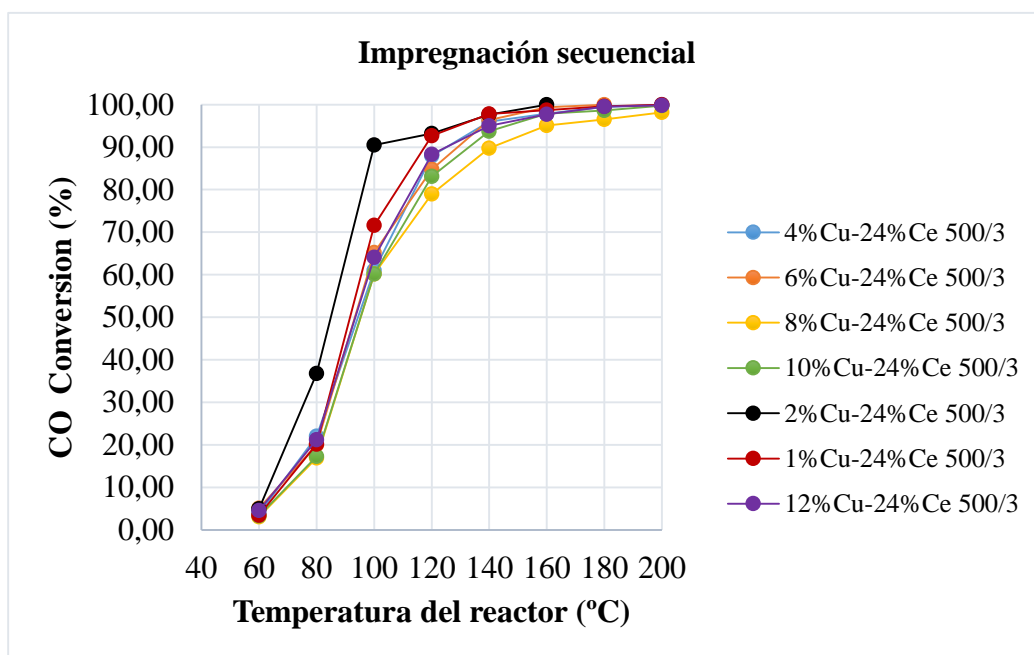


Figura 13: Conversión de CO vs temperatura: método impregnación secuencial del sistema CuO-CeO₂/SiO₂ con carga fija 24%Ce variando la carga de cobre y la carga total, calcinados a 500 °C.

En la Figura 14, se observa que al variar la carga de cobre ocurre una subida del 20% en la conversión de CO a los 100 °C. Por consiguiente, disminuir y aumentar la carga de cobre mejora los sitios activos en la superficie del catalizador y prolonga la estabilidad de la interfaz CuO-CeO₂ a los 700 °C. En estos catalizadores coexisten CuO, CuO clúster altamente disperso interactuando con ceria y CuO Bulk. El aumento de la actividad se debe a que las dos primeras especies tienen mayor actividad catalítica a los 700 °C.

De manera que la razón de carga óptima para el sistema CuO-CeO₂/SiO₂ a 700 °C es: 10%Cu-24%Ce = 0,417.

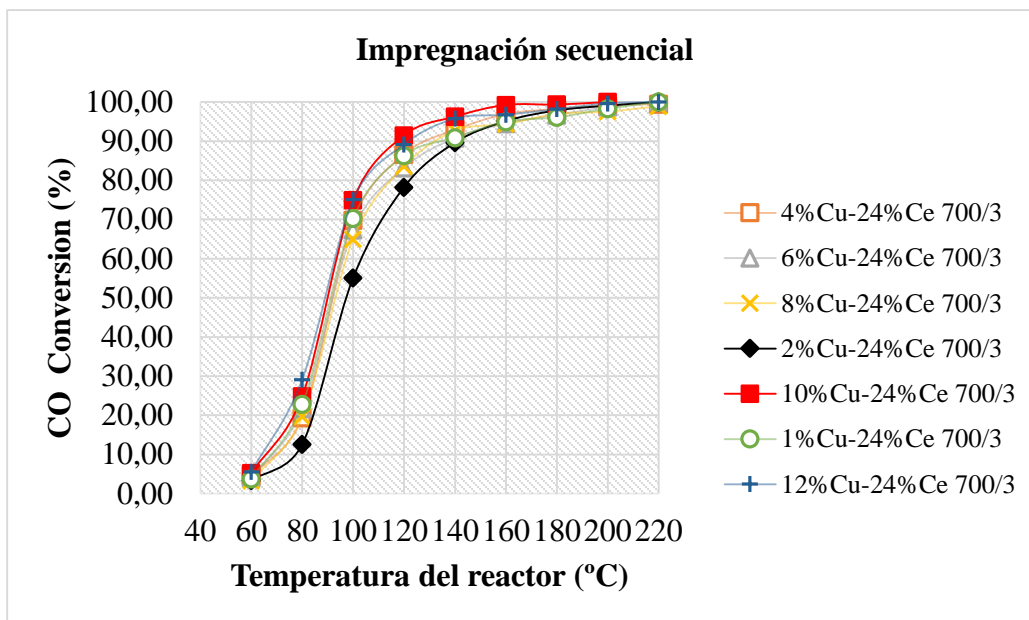


Figura 14: Conversión de CO vs temperatura: método impregnación secuencial del sistema CuO-CeO₂/SiO₂ con carga fija 24%Ce variando la carga de cobre y la carga total, calcinados a 700 °C.

Por último, variar la carga del cobre a los 900 °C presenta una desactivación de los catalizadores por aglomeraciones o incremento en el tamaño de los cristales de ambos óxidos precursores. El aumentar la carga a 10% Cu alcanza una conversión del 25% de CO a los 500 °C lo cual no es muy significativo para el uso de estos catalizadores.

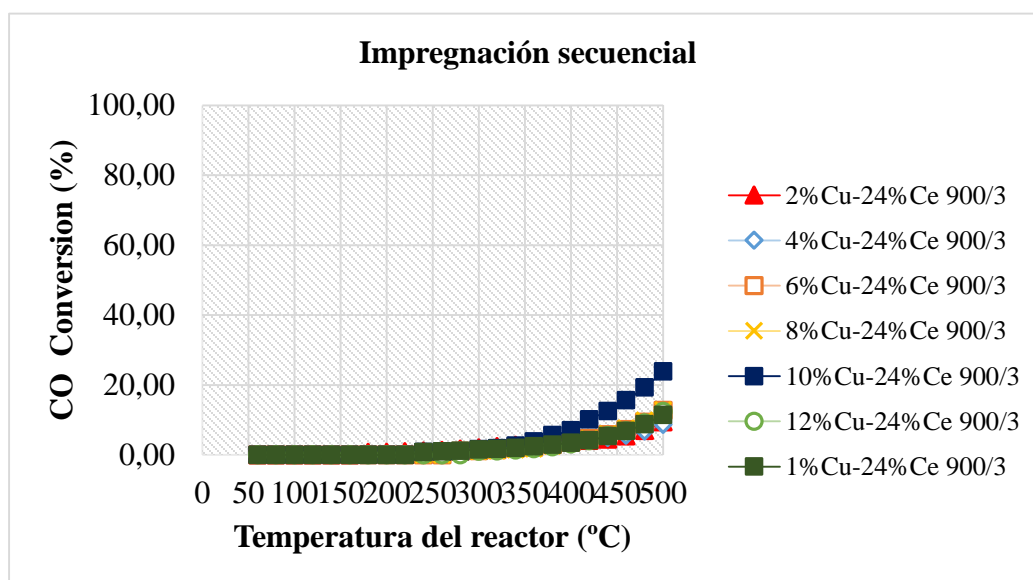


Figura 15: Conversión de CO vs temperatura: método impregnación secuencial del sistema CuO-CeO₂/SiO₂ con carga fija 24%Ce variando la carga de cobre y la carga total, calcinados a 900 °C.

4.5 Caracterización de catalizadores: método de impregnación secuencial (IS) para determinar la razón de carga óptima Cu/Ce.

4.5.1 Adsorción Física de N₂ (BET).

Por medio de esta técnica se detecta que al variar la carga de cobre ocurre una disminución del área específica, debido a la menor contribución por unidad de masa de las partículas de CuO y CeO₂ en comparación con la mayor contribución por unidad de masa del soporte SiO₂ (Aerosil 130).

Tabla 7: Área superficial específica (BET) de catalizadores preparados por impregnación secuencial con carga fija de cerio variando la carga de cobre y su carga total.

Catalizador	Área específica BET (m ² /g)
IS 1%Cu–24%Ce/A130, 500/3	108,5
IS 1%Cu–24%Ce/A130, 700/3	103,2
IS 1%Cu–24%Ce/A130, 900/3	92,9
IS 4%Cu–24%Ce/A130, 500/3	-----
IS 4%Cu–24%Ce/A130, 700/3	-----
IS 4%Cu–24%Ce/A130, 900/3	-----
IS 6%Cu–24%Ce/A130, 500/3	92,2
IS 6%Cu–24%Ce/A130, 700/3	98,9
IS 6%Cu–24%Ce/A130, 900/3	80,5
IS 8%Cu–24%Ce/A130, 500/3	-----
IS 8%Cu–24%Ce/A130, 700/3	-----
IS 8%Cu–24%Ce/A130, 900/3	-----
IS 10%Cu–24%Ce/A130, 500/3	105,2
IS 10%Cu–24%Ce/A130, 700/3	93,7
IS 10%Cu–24%Ce/A130, 900/3	90,3
IS 12%Cu–24%Ce/A130, 500/3	-----
IS 12%Cu–24%Ce/A130, 700/3	-----
IS 12%Cu–24%Ce/A130, 900/3	-----

En la Tabla 8, al disminuir la carga de cobre, se reporta un menor consumo de H₂, mientras que el aumento de esta carga hasta el 12% muestra siempre un mayor consumo en comparación con el catalizador de 2% Cu independientemente de la temperatura.

En esta Tabla se observa también, para intervalos de temperatura de 500 °C – 700 °C, el cristal de CeO₂ no varía significativamente su tamaño, pero a temperaturas de 900 °C aumenta casi en 1,7 veces su valor.

Esta leve diferencia entre 500 °C – 700 °C es lo que mantiene la estabilidad de la interfaz CuO-CeO₂ al sintetizar los catalizadores por impregnación secuencial.

En cambio, para los catalizadores preparados por co-impregnación en la Tabla 5, esta diferencia es un poco mayor, disminuyendo así la interacción entre las especies CuO y CeO₂ y la estabilidad de la interfaz, que se ve reflejada en la drástica caída en la conversión de CO.

Tabla 8: Consumo de H₂ y tamaño promedio de cristal obtenidos por TPR y XRD respectivamente preparados por IS, impregnando primero el precursor Ce.

Catalizador	Consumo de H ₂ (u.a.)	Tamaño de cristal CeO ₂ (nm)	Tamaño de cristal CuO (nm)
IS 1%Cu–24%Ce/ SiO₂, 500/3	0,098	10,8	-----
IS 1%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 700/3	0,075	11,1	-----
IS 1%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 900/3	0,042	17,3	-----
IS 2%Cu–24%Ce/ SiO₂, 500/3	0,113	10,7	27,8
IS 2%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 700/3	0,103	12,0	27,0
IS 2%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 900/3	0,082	18,3	28,9
IS 4%Cu–24%Ce/ SiO₂, 500/3	0,227	10,5	31,7
IS 4%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 700/3	0,201	11,1	30,3
IS 4%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 900/3	0,156	19,2	31,6
IS 6%Cu–24%Ce/ SiO₂, 500/3	0,316	10,3	28,0
IS 6%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 700/3	0,301	11,4	26,0
IS 6%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 900/3	0,294	20,0	28,5
IS 8%Cu–24%Ce/ SiO₂, 500/3	0,408	10,4	28,4
IS 8%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 700/3	0,624	11,7	25,9
IS 8%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 900/3	0,358	18,6	25,1
IS 10%Cu–24%Ce/ SiO₂, 500/3	0,623	10,7	24,5
IS 10%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 700/3	0,461	11,4	24,5
IS 10%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 900/3	0,435	18,1	25,3
IS 12%Cu–24%Ce/ SiO₂, 500/3	0,549	10,4	27,9
IS 12%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 700/3	0,519	11,2	28,2
IS 12%Cu–24%Ce/ SiO ₂ , 900/3	0,482	15,3	28,3

4.5.2 Difracción de Rayos X (XRD) y Reducción por Temperatura Programada (TPR).

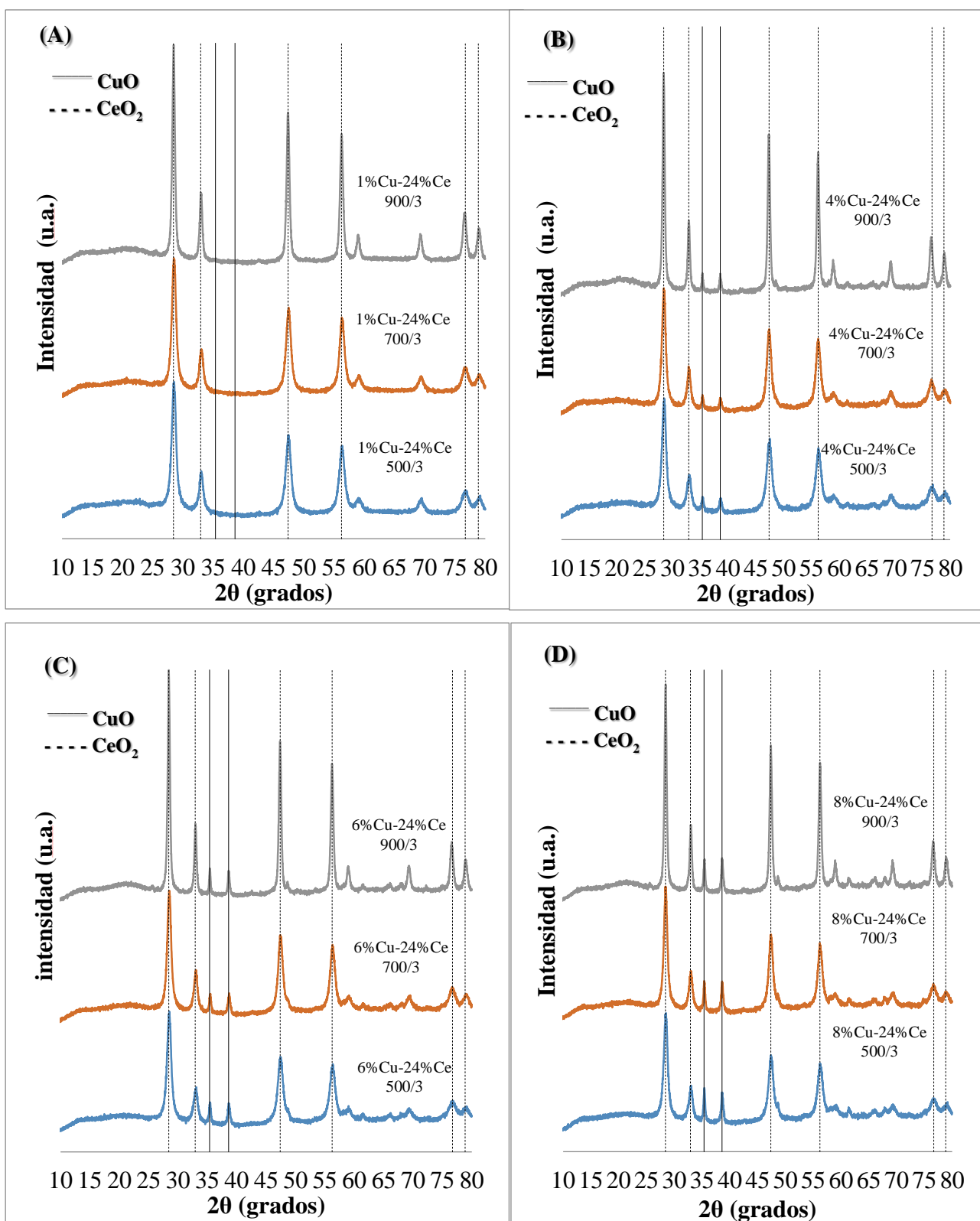


Figura 16: Caracterización XRD de catalizadores IS: (A) IS 1%Cu-24%Ce, (B) IS 4%Cu-24%Ce, (C) IS 6%Cu-24%Ce, (D) IS 8%Cu-24%Ce, calcinados a 500 °C, 700 °C y 900 °C.

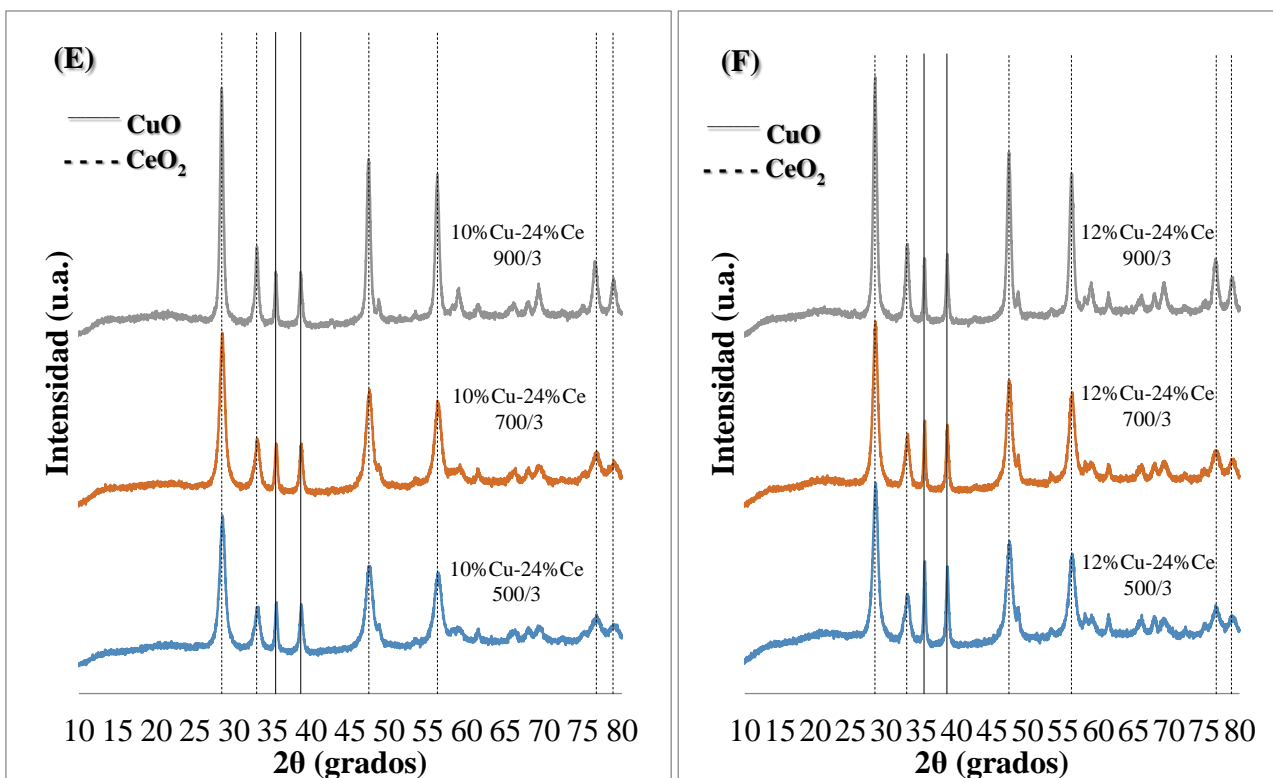


Figura 17: Caracterización XRD de catalizadores IS: (E) IS 10%Cu-24%Ce, (F) IS 12%Cu-24%Ce, calcinados a 500 °C, 700 °C y 900 °C.

Los patrones de difracción de rayos x mostrados en la Figura 16 y Figura 17, indican que en todas las proporciones de cobre y temperatura de calcinación es observable la formación de CuO Bulk. Luego, con los peaks de difracción de los catalizadores se estima con la ecuación de Scherrer el tamaño promedio del cristal CeO₂ y CuO. En la Tabla 8, se calcula un valor promedio en cada temperatura y proporción de cobre: 10,5 nm a los 500 °C, 11,3 nm a 700 °C y de 18,0 nm a los 900 °C.

En la Figura 18, los resultados de TPR para catalizadores con mayor carga de cobre, muestran las curvas de CuO Bulk entre los 270 °C – 300 °C para las tres temperaturas de calcinación. Para estas proporciones de cobre disminuye la interacción de especies CuO altamente dispersas y CuO clúster en contacto con cerio a los 500 °C, pero a los 700 °C se mantiene la interfaz CuO-CeO₂ y estas especies presentan mayor actividad catalítica debido al aumento de los peaks de reducción.

En proporciones de 1% y 10% cobre, calcinados a 700 °C el catalizador con baja carga presenta mayor concentración en los dos primeros peaks de reducción, mientras que en el catalizador con alta carga se reducen los dos primeros peaks y aumenta el peak de especie CuO Bulk, pero esto no afecta la conversión debido a que estas especies presentan mayor actividad catalítica para la oxidación de CO.

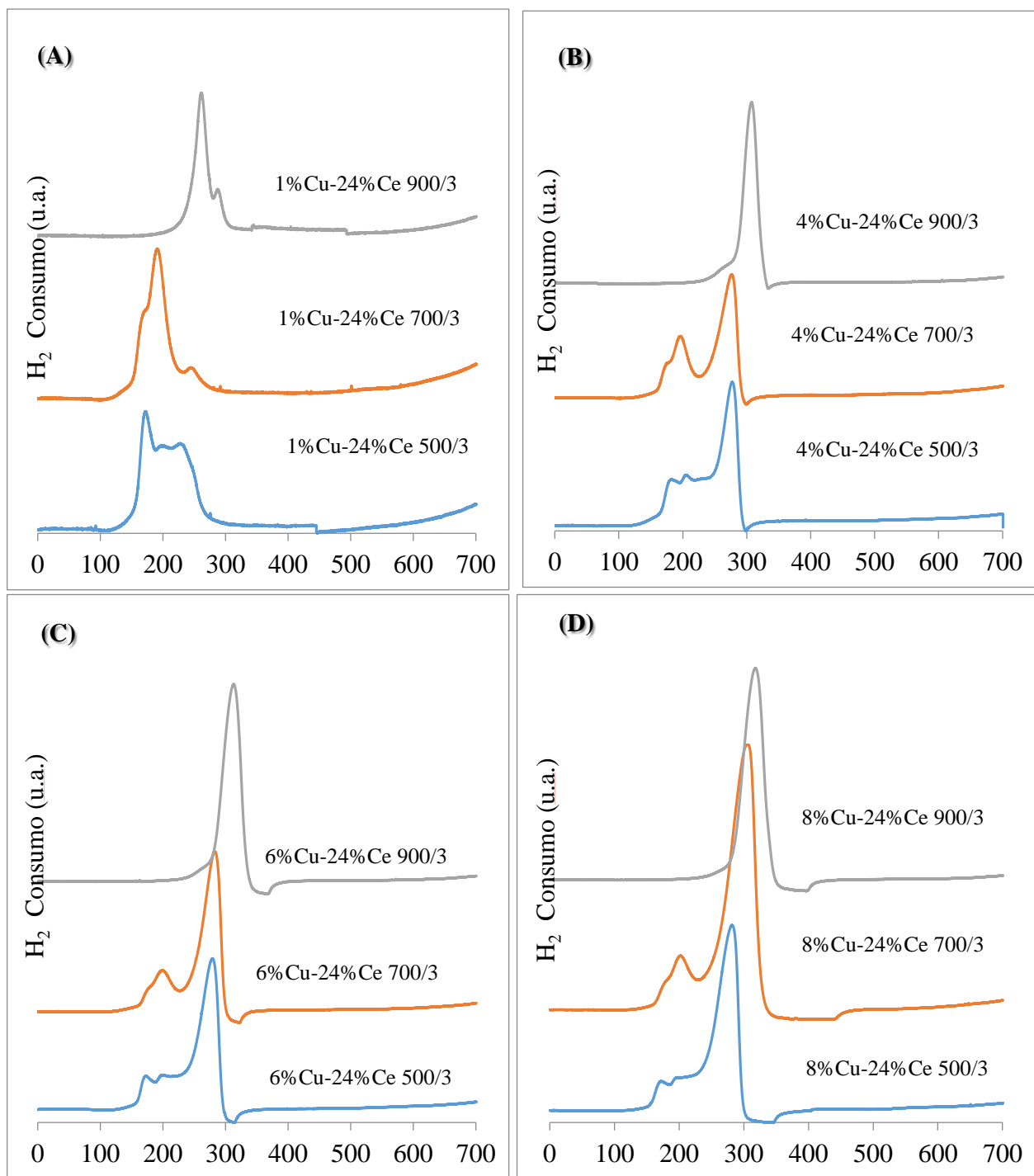


Figura 18: Caracterización TPR: (A) IS 1%Cu-24%Ce, (B) IS 4%Cu-24%Ce, (C) IS 6%Cu-24%Ce, (D) IS 8%Cu-24%Ce, calcinados a 500 °C, 700 °C y 900 °C.

En la Figura 18 y 19, se confirma nuevamente por TPR que al variar la proporción del cobre indistintamente de la temperatura existe el peak de reducción característico de la especie CuO Bulk. En la Tabla 8, para estos catalizadores se reporta un mayor consumo de H₂ a mayor carga de cobre. Por el contrario, al disminuir la carga de cobre se reduce el consumo de H₂ y este catalizador es uno de los que mantiene una buena conversión de CO cercana a las cargas óptimas alcanzadas tanto a 500 °C como a 700 °C.

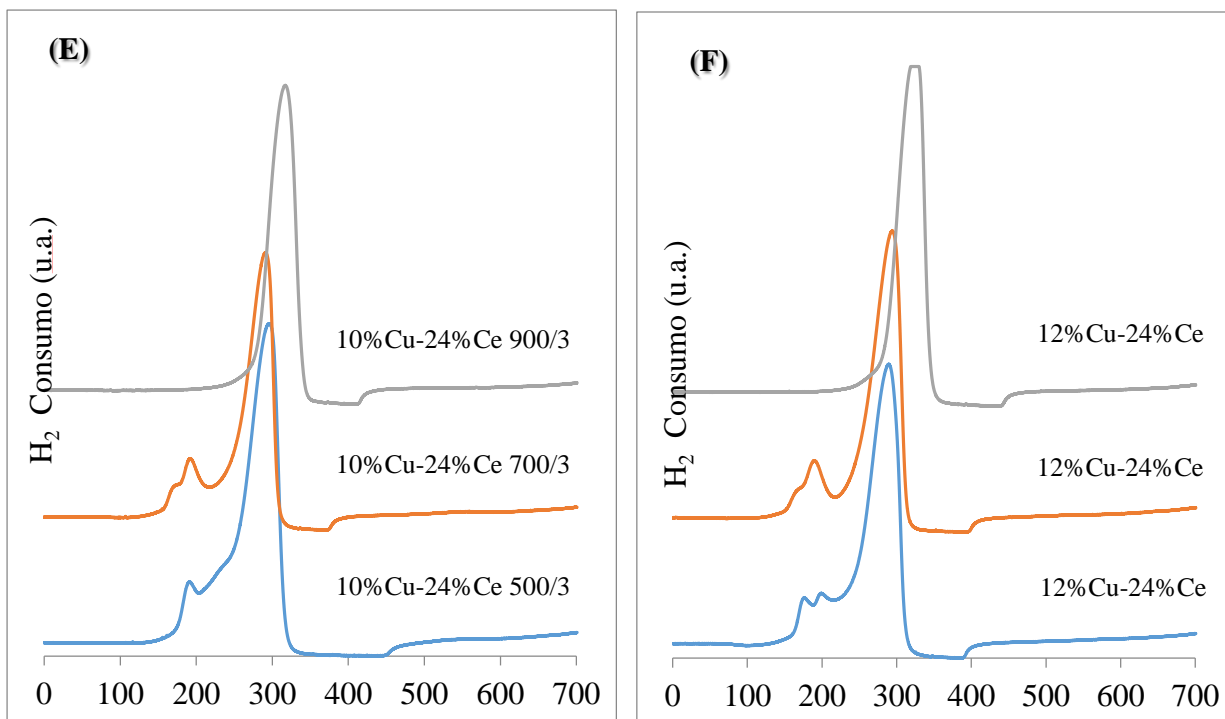


Figura 19: Caracterización TPR: (E) IS 10%Cu-24%Ce, (F) IS 12%Cu-24%Ce, calcinados a 500 °C, 700 °C y 900 °C.

Es evidente que el método de impregnación secuencial mantiene la estabilidad de la interfaz cobre-cerio en un intervalo de temperatura entre los 500 °C – 700 °C.

A continuación, se detalla la conversión de los catalizadores de mayor a menor, según el grado de interacción y temperatura de calcinación:

Temperatura de calcinación a 500 °C:

2% Cu > 1% Cu > 6% Cu > 12% Cu > 4% Cu > 10% Cu > 8% Cu

Temperatura de calcinación a los 700 °C:

10% Cu > 12% Cu > 1% Cu > 4% Cu > 6% Cu > 8% Cu > 2% Cu

Las primeras proporciones de cobre para cada temperatura, señalan la carga óptima del catalizador usando una carga fija de 24% Ce.

4.5.3 Estudio adicional: cargas óptimas. Precursor de cerio pre-calcinado a 700 °C.

Se preparan los catalizadores con carga óptima: IS 2%Cu-24%Ce e IS 10%Cu-24%Ce, mediante el mismo procedimiento de impregnación secuencial.

En este experimento se varía la temperatura de pre-calcinación del cerio. El soporte SiO₂ (Aerosil 130) se impregna primero con una cantidad del precursor Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O (Aldrick) disuelto en agua destilada. Se seca a 105 °C durante 12 horas y se calcina a 700 °C para formar óxido de cerio soportado en SiO₂. Luego, se impregna con una cantidad del precursor de Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (Merck) disuelto en agua destilada, se seca durante 12 horas a 105 °C y se calcina durante 3 horas en un horno de mufla a 700 °C. Empleando una carga fija de 24%Ce, y variando la carga en 2% y 10 % cobre se ajustan las concentraciones de ambos precursores referidos a la masa del soporte.

Se obtienen los siguientes catalizadores:

IS 2%Cu-24%Ce 700/3, 700/3 IS 10%Cu-24%Ce 700/3, 700/3

La primera temperatura corresponde a la calcinación del precursor cerio y la segunda temperatura la calcinación de ambos precursores.

En la Figura 20, se compara la actividad de los catalizadores al subir la temperatura de pre-calcinación del precursor cerio de 500 °C a 700 °C.

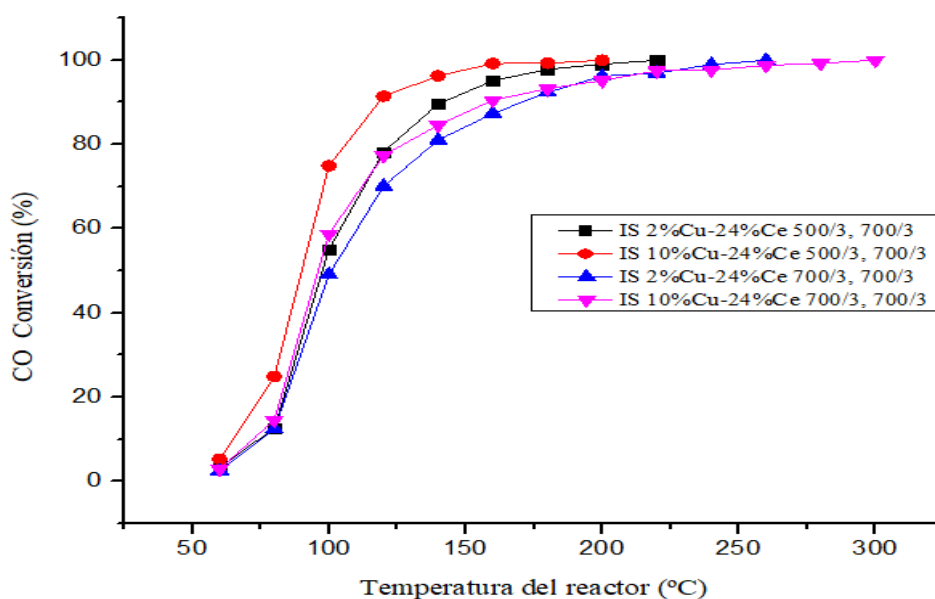


Figura 20: Conversión de CO vs temperatura, para catalizadores preparados por impregnación secuencial variando la temperatura de pre-calcinación del precursor cerio a 500 °C y 700 °C.

Los catalizadores por impregnación secuencial calcinados a 700 °C presentaron buena actividad para la oxidación de CO a bajas temperaturas por lo que se esperaba que al variar la temperatura de pre-calcinación del precursor cerio a 700 °C este tuviera un cambio positivo en la conversión.

Como resultado para ambas cargas es observable una reducción en la actividad de los catalizadores debido a que al aumentar la temperatura de pre-calcinación el óxido de cerio formado puede disminuir los sitios activos para la dispersión del cobre.

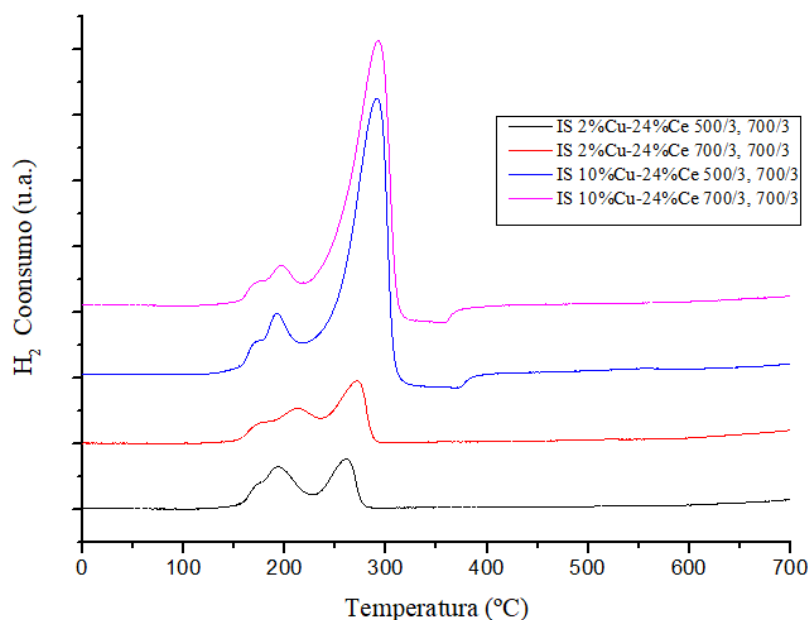


Figura 21: Consumo de H₂ de catalizadores pre-calcinando precursor de cerio a 500 °C y a 700 °C.

En la Figura 21, cuando ambas cargas se pre-calcinan a 700 °C, los peaks de reducción se desplazan levemente a mayor temperatura y se reducen las alturas de los dos primeros peaks atribuidos a especies CuO altamente dispersas y clusters CuO interactuando con cerio.

Por consiguiente, pre-calcinar el catalizador a esta temperatura con un incremento de la carga de cobre no produce una mejora en la conversión de CO, mientras que en los anteriores catalizadores pre-calcinados a 500 °C se apreciaba una mayor conversión.

Por ello, se confirma que una pre-calcinación a 500 °C para el precursor de cerio permite una mejor estabilidad de la interfaz CuO-CeO₂.

Tabla 9: Consumo de H₂ y área BET de catalizadores pre-calcinando el precursor Ce a 500 °C y 700 °C.

Catalizador	Consumo de H₂ (u.a.)	Área BET (m²/g)
IS 2%Cu–24%Ce 500/3, 700/3	0,103	102,7
IS 2%Cu–24%Ce 700/3, 700/3	0,124	107,6
IS 10%Cu–24%Ce 500/3, 700/3	0,461	93,7
IS 10%Cu–24%Ce 700/3, 700/3	0,448	102,0

En la Tabla 9, se reportan los consumos obtenidos al variar la pre-calcinación del precursor cerio. A bajas cargas de cobre aumenta el consumo de H₂ debido a que una mayor fracción de cobre no interactúa con cerio formando mayor concentración de especies CuO Bulk, en cambio a altas cargas de cobre disminuye su consumo de H₂, pero las especies activas presentan menor actividad catalítica.

5. Conclusiones.

- ❖ Se ha propuesto que los principales factores que controlan la actividad y selectividad de los óxidos metálicos soportados son: las estructuras moleculares, los estados de oxidación y la estabilidad de la fase superficial del óxido metálico, y la interacción óxido soporte.
- ❖ En el método de co-impregnación al aumentar la temperatura de calcinación a 700 °C desaparece la interacción entre CuO-CeO₂ en cargas del 8% Ce y 16% Ce pero se logra una estabilidad de la interfaz al aumentar la carga de cerio al 24% evidenciando el rol promotor del cerio para estos catalizadores.
- ❖ El método de impregnación secuencial (IS) afecta la concentración de las especies de CuO formadas, la interacción del CuO con el CeO₂ y mantiene la estabilidad de la interfaz CuO-CeO₂ del catalizador cuando es expuesto hasta los 700 °C.
- ❖ Para los catalizadores por impregnación secuencial, se logra una carga óptima de 2%Cu-24%Ce calcinados a 500 °C y una carga óptima de 10%Cu-24%Ce calcinados a 700 °C.
- ❖ Para los catalizadores soportados en SiO₂ (Aerosil 130) el área específica BET, no varía significativamente al aumentar la temperatura, de manera que, esto no influye en las actividades de los catalizadores debido a que esta solo depende de la temperatura de reducción de las especies metálicas que se generan.
- ❖ Los resultados de TPR y XRD indican que las especies CuO Bulk formadas en los catalizadores sintetizados por impregnación secuencial no lograron afectar la conversión de CO, debido a la buena actividad catalítica de las especies de CuO altamente disperso y CuO clúster en contacto con ceria.

6. Bibliografía.

- [1] Cruz Gandarilla F., Cabañas Moreno G., Ortega Avilés M. “Aplicaciones de la difracción de rayos-X a materiales policristalinos, Sociedad Mexicana de cristalografía, A. C. 2005.
- [2] Niemantsverdriet.J.W. Spectroscopy in Catalysis, An Introduction. 3ra edición.Wiley-VCH.(2007) 345p.
- [3] Luis M. Carballo Suarez, 2002 “Introducción a la catálisis heterogénea”.
- [4] N. Thomas, L. Caretto, K. Nobe, Ind.Eng. Proc.Des. Dev.8(1969) 282.
- [5] Y. Yao, J. Kummer, J. Catal. 46(1977)388.
- [6] F. Severino, J. Laine, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22 (1983) 396.
- [7] Julián Astudillo, Gonzalo Águila, Francisco Díaz, Sichem Guerrero, Paulo Araya. “Study of CuO–CeO₂ catalysts supported on SiO₂ on the low-temperature oxidation of CO”. Elsevier. 2010 April.
- [8] Gonzalo Águila, Sichem Guerrero, Paulo Araya. “Effect of the preparation method and calcination temperature on theoxidation activity of CO at low temperature on CuO–CeO₂/SiO₂ catalysts”. Elsevier. 2013 April.
- [9] M.F. Luo, Y.J. Zhong, X.X. Yuan, X.M. Zheng, Appl. Catal. A 162 (1997) 121-131.
- [10] M.A. Vannice. Kinetics of Catalytic Reactions. Ed. Springer, USA, 2005.
- [11] A. Holmgren, B. Andersson, D. Duprez, Appl. Catal. B 22 (1999) 215-230.
- [12] The HighScore suite, T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert; Powder Diffraction / Volume 29 / Supplement S2 / December 2014, pp S13-S18.
- [13] Wang, X; Rodriguez, J. A.; Hanson, J. C.; Gamarra, D.; Fernandez-Garcia, M.; Martinez-Arias, A. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 19595.
- [14] Anderson, J. R. Structure of Metallic Catalysts. London, New York, San Francisco: Academic Press INC, 1975.
- [15] M. Zhao, M. Shen, J. Wang, J. Catal 248 (2007) 258-267.
- [16] D. Duprez, Catal. Today 112 (2006) 17-22.
- [17] A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, G.J. Soria, J. C. Conesa, J. Catal. 182 (1999) 367-377.
- [18] W. Shan, W. Shen, C. Li, Chem. Mater. 15 (2003) 4761-4767.
- [19] P. Djinojic, J. Batista, A. Pintar, Appl. Catal. A 347 (2008) 23–33.
- [20] Doshi, R., Alcock, C., Gunasekaran, N., Carberry, J.J., J. Catal. 140, 557 (1993).