



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

**EFFECTO DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD TÉRMICA
DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE COBRE-CERIO Y SU
INFLUENCIA EN LA OXIDACIÓN DE CO Y DESCOMPOSICIÓN
DE N₂O.**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

MAXIMILIANO ANTONIO RUBIO HERNÁNDEZ

PROFESOR GUÍA
PAULO ARAYA FIGUEROA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN
FRANCISCO GRACIA CAROCA
JOAQUÍN CORTÉS GARRIDO

SANTIAGO DE CHILE
2020

Efecto del soporte sobre la estabilidad térmica de catalizadores bimetálicos de Cobre-Cerio y su influencia en la oxidación de CO y descomposición de N₂O.

Una de las estrategias para enfrentar el cambio climático, es la reducción de gases de efecto invernadero mediante reacciones de control medioambiental, las cuales pueden ser catalizadas efectivamente con catalizadores heterogéneos. Para disminuir los efectos del CO y N₂O, una alternativa atractiva es el reemplazo de metales nobles por catalizadores basados en cobre debido a su alta actividad, disponibilidad y su bajo precio. Entre dichos catalizadores, los catalizadores de CuO/CeO₂ son particularmente de interés debido a su alta actividad para ambas reacciones. Sin embargo, estos metales poseen bajas áreas específicas y mala estabilidad térmica por sí solos, es decir, tienen una importante pérdida de área específica al calcinarlos a alta temperatura. Una forma de aumentar su estabilidad térmica es soportar el CuO y el CeO₂ sobre un soporte que permita mejorar estas propiedades estructurales.

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar el efecto de la temperatura de calcinación del soporte, previo a la impregnación con los precursores de cobre y cerio, y su naturaleza química sobre la estabilidad térmica de la interfase entre CuO y CeO₂ formada y su efecto en la actividad catalítica en la oxidación de CO y en la descomposición directa de N₂O. Para esto se calcina el soporte a alta temperatura (900 °C) y se comparan los resultados con un trabajo previo a este estudio. Se utilizaron catalizadores monometálicos con una carga de 2% p/p de Cu sobre el soporte y catalizadores bimetálicos de cobre-cerio, preparados por co-impregnación con una carga de 2% p/p de Cu y una carga de 8% p/p de Ce sobre distintos soportes. Los soportes seleccionados fueron SiO₂, Al₂O₃ y ZrO₂. Los catalizadores fueron posteriormente calcinados a 500 °C, 700 °C y 900 °C, y caracterizados por las técnicas de TPR, XRD y área BET. Finalmente, sus actividades fueron evaluadas para la oxidación de CO y descomposición de N₂O. En literatura, se recomienda que los soportes sean calcinados a una temperatura igual o superior a la temperatura de reacción para estabilizarlos así evitar la oclusión de poros. Los resultados de este trabajo muestran que el efecto de la temperatura de precalcinación del soporte es dependiente del soporte utilizado y no siempre es recomendable precalcinarse a una temperatura superior a la temperatura de reacción. Para el SiO₂, el aumento de la temperatura de calcinación del soporte a 900 °C, no afecta mayormente el área específica del catalizador final, pero produce una fuerte disminución en su actividad catalítica de oxidación de CO, especialmente en los catalizadores calcinados entre 500 °C y 700 °C. Mientras que al utilizar Al₂O₃ y ZrO₂ como soporte, la precalcinación a 900 °C del soporte genera una disminución importante del área específica de los catalizadores, pero genera catalizadores levemente más activos que al precalcinarse el soporte a 500 °C. Estos diferentes comportamientos, pueden estar relacionados con la mayor o menor interacción entre el soporte y las partículas de CuO y CeO₂, pero resulta claro que no hay un efecto importante de oclusión del material activo durante la reacción, aunque el soporte no sea precalcinado.

Para ti, lector.

Agradecimientos

A mi familia, que siempre me ha ayudado y apoyado. No estaría aquí sin ustedes, gracias por estar siempre conmigo ❤️.

A los fans de Traslov, por crear hermosos momentos... ¿Trasla cayéndose?, un clásico. Ebita, te quiero mucho ❤️, gracias por existir. Tito, Richard, *watitís*. *WA titis*. A los del tecito, por ver y vivir Steven Universe conmigo. Al coro, por ser espacio maravilloso. Bica, eres un ser hermoso, espero seguir compartiendo vivencias contigo ❤️. Pablito, Nacho, “¿Qué onda?”, los quiero mucho, a todos ❤️, gracias por ser :)

A mi Profesor Guía y a los de la comisión, por siempre ayudarme cuando las cosas se veían difíciles. A Gina, no lo hubiese logrado sin tu ayuda, gracias por todo ❤️.

Alan, gracias por apoyarme, soportarme y estar conmigo todo este tiempo, te amo.

Y finalmente, quiero agradecer a mis mascotas, al Donnie, por ser la mascota más mañosa que he visto ❤️, a la Violeta, por ser tan nerviosa ❤️ y a la Lana, por ser tan relajada ❤️.

TABLA DE CONTENIDO

Introducción	1
Estado del Arte	2
Catalizadores basados en cobre y cobre-cerio para la oxidación de CO	2
Catalizadores basados en cobre y cobre-cerio para la descomposición directa de N_2O	6
Influencia del soporte en la estabilidad térmica en catalizadores basados en cobre.....	11
Objetivos.....	13
Objetivo general.	13
Objetivos específicos.	13
Metodología experimental.....	14
Preparación de los catalizadores.....	14
Síntesis de catalizadores	14
Caracterización de catalizadores.....	15
Área específica BET	15
Difracción de rayos X (XRD)	15
Reducción por temperatura programada (TPR)	16
Actividad de catalizadores.....	18
Oxidación de CO	18
Descomposición directa de N_2O	18
Resultados y discusiones	19
Caracterización de catalizadores: Análisis BET.....	19
Catalizadores monometálicos de Cu soportados.....	21
CuO/Al_2O_3	21
CuO/ZrO_2	23
CuO/SiO_2	25
Catalizadores bimetálicos de $Cu-Ce$ soportados.....	26
$CuO-CeO_2/Al_2O_3$	26
$CuO-CeO_2/ZrO_2$	28
$CuO-CeO_2/SiO_2$	30
Actividad cinética de Catalizadores	33
Oxidación de CO	33
Descomposición de N_2O	37

Conclusiones	41
Bibliografía.....	43
Anexo A.....	48

Introducción

Hoy en día, debido al uso de combustibles fósiles y diferentes industrias manufactureras entre otros se emiten gases nocivos para la salud y el ambiente, estas cifras han aumentado de 0,57 a 1,33 Gg de NO_2 a nivel nacional entre los años 1984 al 2006 y de 742,24 a 1612,51 Gg de CO entre el mismo periodo de tiempo [1]. En particular se abordarán en este trabajo el tratamiento de los gases nocivos CO y N_2O principalmente originados en combustión de materiales fósiles. Una de las alternativas para solucionar este problema es el uso de combustibles alternativos. El Hidrógeno es una de las soluciones más ampliamente investigadas [2], esto debido principalmente a su potencial para satisfacer las necesidades energéticas que actualmente requiere la sociedad, siendo capaz de reducir y eventualmente eliminar las emisiones de CO_2 y otros gases de efecto invernadero.

Otra de las soluciones en investigación es el uso de mejores catalizadores capaces de reducir los gases nocivos (CO y N_2O) a gases que se presentan naturalmente en el medio (CO_2 y N_2). El monóxido de carbono (CO) es un contaminante emitido por muchas fuentes mediante una combustión incompleta, la completa oxidación de este contaminante es llevada a cabo en catalizadores heterogéneos [3], transformando el CO en CO_2 . El óxido nitroso (N_2O) es uno de los principales focos a combatir cuando se menciona la batalla por el medioambiente. Este gas posee un índice de contaminación de 310 veces el CO_2 y 21 veces el CH_4 [4] [5]. Por lo general, metales como platino o paladio son catalizadores que poseen una gran estabilidad y actividad, siendo frecuentemente utilizados para el control de emisiones de gases. Sin embargo, el alto costo de estos metales y su sensibilidad para el envenenamiento por sulfuros ha motivado la investigación para desarrollar nuevos catalizadores sustitutos [5].

Hasta ahora diferentes tipos de catalizadores han sido probados en la descomposición de N_2O . Entre estos, los catalizadores basados en cobre poseen una gran ventaja debido a su costo y excelente actividad. Diferentes estudios han sido efectuados para la descomposición de N_2O sobre CuO soportado en diferentes soportes tales como SiO_2 [6], Al_2O_3 [7, 8, 6], carbón activado [6, 9, 10, 7], ZrO_2 [11] y CeO_2 [12, 13], trabajando temas como la estabilidad térmica del soporte y la actividad catalítica de este.

Es con este motivo que fue realizado un estudio mostrando el comportamiento de catalizadores mono metálicos de óxido cobre (CuO) y bimetálicos de óxidos de cobre y cerio ($CuO - CeO_2$) soportados en sílica (SiO_2), alúmina (Al_2O_3) y zirconia (ZrO_2) [14]. El presente trabajo pretende observar y evaluar las diferencias que se generan, en contraste al estudio previamente nombrado, al modificar la temperatura de calcinación del soporte con respecto a la actividad y caracterización del mismo.

Estado del Arte

Con el objetivo de contextualizar el problema a tratar en el siguiente estudio, se desarrollará el marco conceptual de los catalizadores para la oxidación de CO y la reducción de N_2O , asimismo se presentará la influencia del soporte en la estabilidad térmica del catalizador, y la importancia del área específica del soporte con respecto al catalizador.

Catalizadores basados en cobre y cobre-cerio para la oxidación de CO

El monóxido de carbono (CO) es un contaminante emitido por muchas fuentes mediante una combustión incompleta, la completa oxidación de este contaminante es llevada a cabo en catalizadores heterogéneos [3], transformando el CO en CO_2 . Por lo general, metales como platino o paladio son catalizadores que poseen una gran estabilidad y actividad, siendo frecuentemente utilizados para el control de emisiones de gases. Sin embargo, el alto costo de estos metales y su sensibilidad para el envenenamiento por sulfuros ha motivado la investigación para desarrollar nuevos catalizadores sustitutos [8].

Dentro de las alternativas más factibles se encuentran los catalizadores en base a metales de transición, especialmente los de cobre, debido a su menor costo, mayor disponibilidad y alta actividad.

Existen variados estudios en donde se utilizan catalizadores de cobre para realizar la oxidación de CO . Estos estudios contemplan el uso de catalizadores de cobre no soportados [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23] como soportados [16, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30]. Los estudios se centran principalmente en actividades del cobre en distintos estados de oxidación [17, 18, 19, 20, 21], el mecanismo de reacción en la oxidación de CO [20, 21, 25, 31], el efecto del soporte utilizado, analizando la existencia de vacancias de oxígeno en el mismo [16, 31, 32, 33, 34, 35] y la carga de cobre sobre el soporte [26, 30].

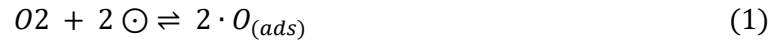
Estos estudios han demostrado que tanto el soporte como la carga de cobre poseen un considerable efecto en la actividad de los catalizadores.

Estudios sobre el efecto de soportar óxidos de cobre en ZrO_2 y $\gamma-Al_2O_3$ en la reacción de oxidación de CO [16] concluyeron se puede aumentar el área específica del óxido de cobre soportando este óxido en un segundo óxido menos activo para la reacción dando como resultado una mayor actividad que en el caso del óxido de cobre puro soportado tanto en ZrO_2 y $\gamma-Al_2O_3$.

Estudios con respecto a la conversión de CO alcanzada con catalizadores soportados en alúmina muestran que se alcanza un máximo para cargas de cobre de aproximadamente 4% de Cu por cada 100 [m^2/g] de soporte [26, 35, 36]. Además, se tiene que bajo este porcentaje el CuO está altamente disperso y sobre este porcentaje, se forma *bulk* de cobre.

Cuando el soporte utilizado es la circonia (ZrO_2) el óptimo de carga es cercano al 6% de Cu por cada 100 [m^2/g] de soporte, esto debido a la formación de una monocapa de cobre que permite favorecer la interacción entre los óxidos de cobre y las vacancias de oxígeno del soporte.

Un mecanismo de reacción ha sido propuesto para el cobre soportado en circonia con el fin de resaltar la importancia de las vacancias de oxígeno en el soporte para estabilizar sitios activos [32]. Las vacancias de oxígeno en el soporte pueden adsorber átomos de oxígeno que han sido adsorbidos primeramente sobre un sitio metálico vecino incorporándolo de esta forma a la red cristalina del soporte. El mecanismo esta descrito por las siguientes ecuaciones:

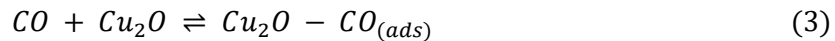


Donde \odot denota un sitio activo para la reacción, V_O una vacancia de oxígeno en el soporte y O_O un oxígeno en la red cristalina del soporte.

El sitio activo para la adsorción de CO se ha establecido como Cu^{+1} , es decir, Cu_2O . Esto se debe principalmente a que el Cu_2O es un oxido semiconductor tipo p , capaz de aceptar el par de electrones libres del átomo de carbono perteneciente a la molécula de CO [37].

Para la adsorción de CO , una de las siguientes etapas podría ocurrir:

(a) El CO es adsorbido sobre Cu_2O :

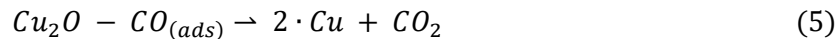


(b) El CO reacciona con un oxígeno de la red cristalina del soporte:

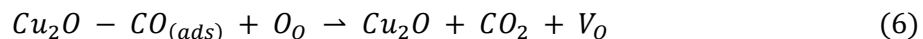


Si es que ocurre la reacción 3, una de las siguientes reacciones puede ocurrir:

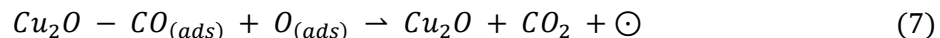
(c) Cu_2O es reducido por $CO_{(ads)}$



(d) $CO_{(ads)}$ reacciona con el oxígeno de la red cristalina del soporte:



(e) $CO_{(ads)}$ reacciona con un átomo de oxígeno adsorbido en un sitio metálico:

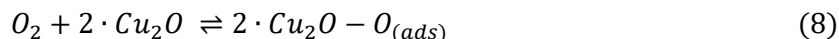


De esta manera, si el sitio activo Cu_2O esta rodeado de vacancias de oxígeno, este no podrá ser reducido fácilmente por CO debido a que este, al estar adsorbido en Cu_2O puede ser removido vía reacción (6) o (7). Las reacciones (1) y (2) pueden ocurrir a bajas temperaturas, incluso a menos de 250 [°C] [38], esto sugiere que el suministro de átomos de oxígeno para la red cristalina puede ser realizado a bajas temperaturas. Por lo tanto, la

reacción (6) debiese consumir la mayor cantidad de moléculas de CO adsorbidas, dado que representa una interacción fuerte soporte-metal, antes de que el Cu_2O sea reducido por CO.

De forma similar, en la oxidación de Cu_2O por parte de O_2 , las siguientes etapas podrían ocurrir:

(f) El oxígeno es adsorbido sobre Cu_2O :

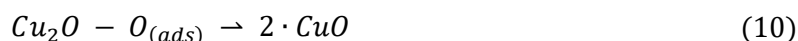


(g) El oxígeno es consumido por las vacancias del soporte:

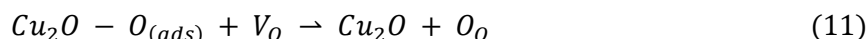


Si la reacción (8) ocurre, una de las siguientes etapas podría ocurrir:

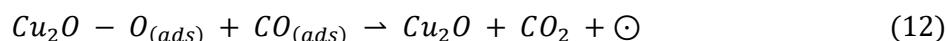
(h) Cu_2O es oxidado por un átomo de oxígeno adsorbido:



(i) El átomo de oxígeno es consumido por una vacancia de oxígeno en la vecindad de una partícula de Cu_2O :



(j) EL átomo de oxígeno reacciona con un CO adsorbido en un sitio metálico:



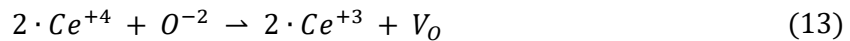
Las reacciones (11) y (12) son similares a las reacciones (2) y (7) respectivamente. Se puede asumir entonces que el oxígeno adsorbido sobre Cu_2O puede ser fácilmente retirado tanto por la reacción (11) como la reacción (12) a temperaturas bajas (<250[°C]). Estudios de XRD [39] han confirmado que la reacción (10) no procede fácilmente, requiriendo una atmosfera oxidante y temperaturas sobre los 400 [°C] [40]. Así también, se ha reportado que la reacción (12) puede ocurrir temperaturas bajo 140 [°C], lo que implica que el Cu_2O interfacial no puede ser oxidado fácilmente.

Dentro de los catalizadores basados en cobre, los catalizadores CuO/CeO_2 han demostrado excelentes propiedades para una serie de reacciones, incluyendo la oxidación de CO con O_2 [41] y la WGS [42]. Incluso, los catalizadores CuO/CeO_2 han probado ser más efectivos que los catalizadores de platino [43].

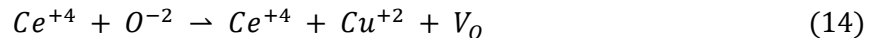
Por otro lado, los óxidos de cerio son conocidos por su alta capacidad de almacenaje de oxígeno, estabilidad del área superficial de la alúmina como soporte y alta interactividad con metales nobles [44, 45]. Estudios muestran que la interacción entre las partículas metálicas de Pd y CeO_2 incrementa la dispersión del metal y la capacidad de almacenaje del oxígeno en el óxido de cerio [46, 47, 48]. Como resultado, el límite de la reducibilidad del óxido de cerio es aumentada, reduciéndose a menores temperaturas.

La estructura cristalina de los óxidos de cerio, así como de la circonia, son centradas en las caras (FCC), son óxidos tipo fluorita en que cada ion metálico tetravalente está rodeado por 8 iones O^{-2} formando los vértices de un cubo. Las vacancias de oxígeno son creadas cuando el óxido es dopado con un ion di o trivalente como impureza, adquiriendo la capacidad del transporte de iones de oxígeno.

En muestras de $CuO - CeO_2$ hay dos formas en que se unen las vacancias de oxígeno: Reducción de Ce^{+4} y reemplazo de un ion de Ce^{+4} por un ion Cu^{+2} . En el proceso de reducción, 2 cationes de Ce^{+4} son reducidos a 2 cationes de Ce^{+3} con la respectiva formación de una vacancia de oxígeno [49].



Dado que el ion Ce^{+3} es más grande que el ion 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 [49]:



La alta actividad de los catalizadores CuO/CeO_2 en la oxidación de CO con O_2 está relacionada con la fuerte interacción entre las partículas de CuO y CeO_2 , lo que genera que ambos óxidos se reduzcan a bajas temperaturas. Así la adsorción de CO reduce fácilmente la superficie del catalizador produciendo CO_2 a baja temperatura. Se ha propuesto que en el mecanismo de reacción el CO reacciona con el oxígeno en la interface $CuO - CeO_2$ generando sitios de Cu^{+1} y Ce^{+3} y dejando una vacancia de oxígeno en la interface. Otra molécula de CO puede adsorberse en Cu^{+1} . La re-oxidación de la superficie ocurre por la adsorción de O_2 desde la fase gas [50].

Catalizadores basados en cobre y cobre-cerio para la descomposición directa de N_2O

Existen diferentes métodos de eliminación de N_2O , tales como la reducción [51] con la descomposición térmica y la descomposición catalítica [52]. Entre dichos métodos, la descomposición catalítica de N_2O es considerada la más efectiva y económica.

La producción de ácido nítrico es la mayor fuente industrial de óxido nitroso, siendo este un subproducto de la oxidación catalítica de amoníaco. Actualmente la producción de ácido nítrico produce anualmente 400.000 toneladas de N_2O en el mundo (siendo estas un análogo a 125 millones de toneladas de CO_2 por año) [53]. Como consecuencia, muchos esfuerzos han sido llevados a cabo para desarrollar una tecnología eficiente para remover el N_2O de los gases de salida de los procesos industriales. Sin embargo, el desarrollo de un catalizador adecuado para la descomposición de N_2O a condiciones reales de operación es aún un desafío tecnológico.

Dentro de una planta de ácido nítrico, existen 3 posibles ubicaciones para los catalizadores capaces de realizar una descomposición del N_2O . En primera instancia, se pueden usar directamente en la cámara de oxidación del amoníaco, debajo de un lecho catalítico de platino (*Pt*). La segunda instancia consiste en remover el N_2O en los gases de salida de la columna de adsorción antes del expansor y la tercera opción es descomponer N_2O en los gases de salida del expansor [54, 55, 56, 57].

Hay que considerar que las temperaturas de operación para los dos últimos casos son entre 100 y 500 [°C] con presiones de operación entre 1-12 bar y para el primer caso se necesitan catalizadores capaces de soportar temperaturas de operación por sobre los 850 [°C].

Hasta ahora diferentes tipos de catalizadores han sido probados en la descomposición de N_2O . Entre estos, los catalizadores basados en cobre poseen una gran ventaja debido a su costo y excelente actividad. Diferentes estudios han sido efectuados para la descomposición de N_2O sobre CuO soportado en diferentes soportes tales como SiO_2 [6], Al_2O_3 [6, 9, 10], carbón activado [6, 9, 10, 7], ZrO_2 [11] y CeO_2 [12, 13].

El rol del CeO_2 como soporte para la reacción o como aditivo para la misma para la descomposición catalítica ha sido documentada, estando en su mayoría relacionadas con catalizadores altamente activos en base a rodio [58, 59, 60]. Al igual que en la reacción de oxidación de CO , el óxido de cerio permite aumentar significativamente la actividad del rodio en alúmina (Rh/AlO_3) [58]. También se estudió el efecto de soportar el rodio en un soporte de óxido de cerio en comparación a la alúmina como soporte, encontrándose una mayor actividad cuando el rodio interactúa con partículas de CeO_2 en comparación al soporte $\gamma-Al_2O_3$ que es inerte ante esta reacción. Sin embargo, a pesar de la alta actividad del Rh , es improbable que este sea utilizado en reacciones de descomposición de óxido nitroso debido principalmente al costo asociado al material. Por lo tanto, se refuerza la necesidad del desarrollo de catalizadores en base a materiales de transición debido a su bajo costo y alta disponibilidad.

En la literatura se especifican las propiedades catalíticas de diferentes catalizadores basados en cobre en la descomposición directa de N_2O , las cuales se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Propiedades catalíticas de catalizadores basados en cobre para la descomposición directa de N_2O

Catalizador	T_{50} [°C]	Condiciones Experimentales	Ref
3,7 % p/p Cu/ZSM – 5	380	$GHSV = 30.000 h^{-1}$ [N_2O]: 990 ppm	[61]
5% mol CuO/CeO ₂	430	M_{cat} : 350 mg F_T : 30ml/min [N_2O]: 50.000 ppm	[13]
67% mol CuO/CeO ₂	370	$GHSV = 19.000 h^{-1}$ [N_2O]: 2.600 ppm	[12]
0,5% p/p Pt/(Al ₂ O ₃ -CeO ₂ -La ₂ O ₃)	365	$GHSV = 10.000 h^{-1}$ [N_2O]: 1.000 ppm	[62]
0,5 % p/p Rh/CeO ₂	225	$GHSV = 12.000 h^{-1}$ [N_2O]: 1.000 ppm	[63]
1% p/p Rh/CeO ₂	275	$GHSV = 60.000 h^{-1}$ [N_2O]: 1.000 ppm	[64]
40% mol CuO/CeO ₂	430	$GHSV = 45.000 h^{-1}$ [N_2O]: 2.500 ppm	[65]
10% p/p CuO/CeO ₂	360	$GHSV = 45.000 h^{-1}$ [N_2O]: 2.500 ppm	[66]

Donde $GHSV$ es el flujo volumétrico de los reactantes (cm^3/h)/ volumen del reactor (m^3) y T_{50} corresponde a la temperatura a la cual se alcanza un 50% de conversión.

De la tabla se desprende que los metales nobles soportados demuestran una mayor actividad, pero también se puede argumentar que su aplicación industrial se ve dificultada debido a su alto precio, mientras que los catalizadores de CuO soportados en CeO_2 muestran una actividad similar que el catalizador de 5 % de Pt soportado en una mezcla de Al_2O_3 , CeO_2 y La_2O_3 . También estos últimos muestran una actividad mejor que los catalizadores de cobre soportados en zeolitas. Por lo tanto, los sistemas de $CuO-CeO_2$ muestran resultados promisorios para la descomposición de N_2O .

Para la preparación de estos catalizadores, un estudio [13] concluyó que los catalizadores preparados por el método de impregnación con 5% mol de CuO son los más activos

Otro estudio [12] investigó catalizadores de CuO soportados en CeO_2 preparados por el método de síntesis vía citrato ("*citrate method*") con diferentes cargas de cobre. En este estudio se observó el efecto sinérgico que ocurre entre las fases del óxido de Cobre y el óxido de cerio, reduciéndose a una menor temperatura en comparación a CuO y CeO_2 por separado, debido a la fuerte interacción entre las fases de CuO y CeO_2 , incrementándose así la actividad catalítica en la reacción de descomposición de N_2O . Estos estudios también indican que el óptimo para la conversión en la reacción de descomposición de N_2O ocurre con una carga de 67 % mol de Cu . Sin embargo, esto se traduce en una baja área específica, por lo que se propone seguir optimizando el sistema.

Con respecto a otros soportes, se han realizado estudios de la reacción de descomposición de N_2O de óxido de cobre sobre alúmina [67, 68] y la zirconia [69, 70]. Se concluyó que los sitios correspondientes a Cu^{+2} aislados son poco activos para la reacción, dado que se

necesita al menos dos átomos o iones que permitan la disociación de la molécula de N_2O y que ante una monocapa de cobre, cada átomo de cobre es un sitio activo, lo que implicaría una alta actividad en la reacción [68].

Se estudió además la actividad y la naturaleza de los sitios activos de catalizadores soportados en circonia. El máximo en la actividad se alcanza para una carga de cobre equivalente a un cuarto de lo necesario para completar el cubrimiento de una monocapa [69]. Además, se señala que la alta actividad de los catalizadores soportados en circonia en comparación al utilizar sílice o alúmina es que la circonia estabiliza el cobre como Cu^{+1} , no permitiendo su oxidación o reducción. Por otro lado, aunque la circonia es en sí activa para la descomposición de N_2O , la adición de 1 % de Cu aumenta la conversión de N_2O de 11 % a 62 % mientras que la adición de 4 % Cu aumenta la conversión hasta 96 %. Esto claramente demuestra que la actividad catalítica de los catalizadores de Cu/ZrO_2 está principalmente relacionada con la presencia de iones de Cu .

Se han propuestos mecanismos de reacción para los catalizadores de cobre soportado en alúmina dependiendo si las especies metálicas están aglomeradas pudiendo formar pares, o si están altamente dispersas como iones [67].

El mecanismo propuesto para los pares de iones de cobre se aprecia en la Figura 1.

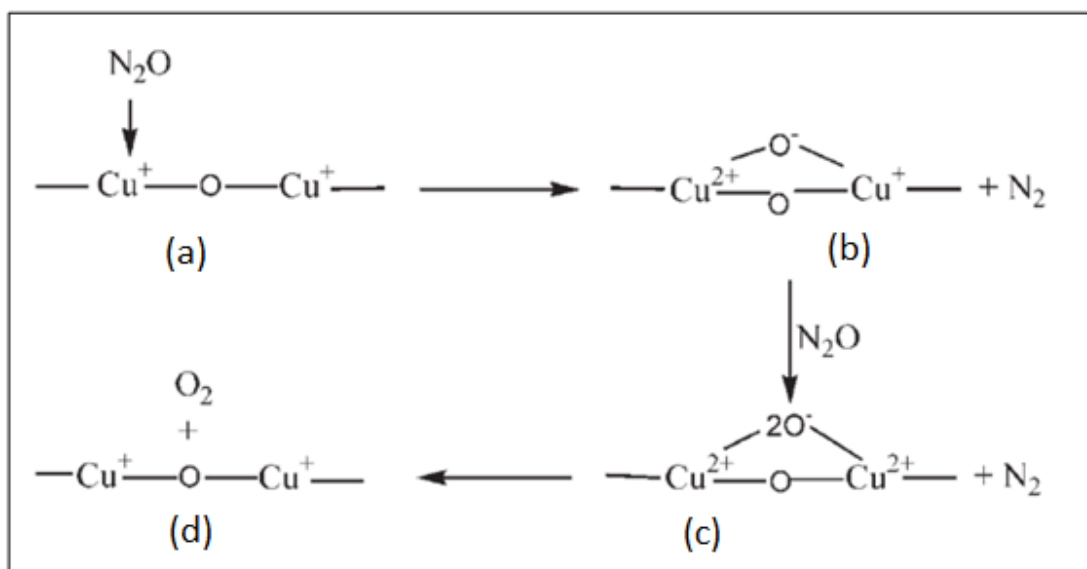


Figura 1: Esquema de mecanismo de reacción para descomposición de N_2O sobre par de iones de Cu^{+2} soportados en Al_2O_3 [69]

Se aprecia de la imagen que el número de coordinación de los átomos metálico es de dos, donde un ion de Cu^+ se oxida mediante quimioadsorción disociativa del N_2O (Figura 1 modelo b), posteriormente la quimioadsorción de otra molécula de N_2O genera la adsorción de otra molécula de oxígeno (Figura 1 modelo c). La desorción del O_2 libera dos electrones, los cuales reducen dos iones de Cu^{+2} en dos iones de Cu^+ (Figura 1 modelo d).

El mecanismo para los iones de Cu^+ dispersos se muestra en la Figura 2.

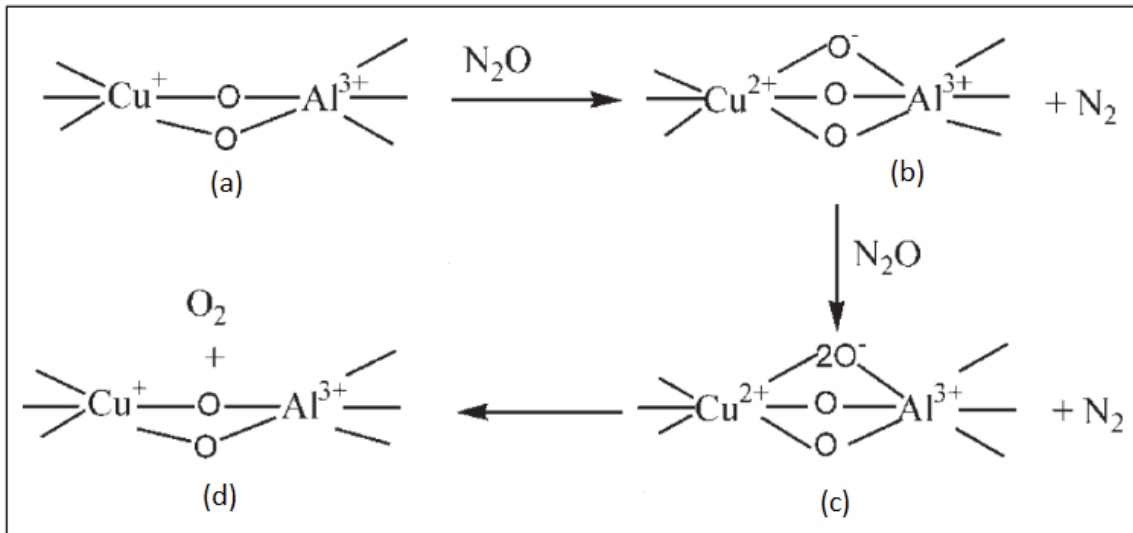


Figura 2: Mecanismo de reacción para descomposición de N_2O sobre par de iones de Cu^{+2} soportados en Al_2O_3 [69]

El oxígeno adsorbido está más débilmente retenido cuando uno de los iones de cobre es reemplazado por un ion de Al^{+3} , esto genera que la liberación del O_2 sea más rápida y por lo tanto genera una mayor actividad [67].

Además, para los sistemas $CuO-CeO_2$, se han propuesto mecanismos de reacción donde la interface entre los metales juega un papel importante. La fuerte interacción entre cobre y cerio promueve la interacción entre los iones de cobre (Cu^{+2} y Ce^{+3}), reduciendo el cerio enriqueciendo así la densidad electrónica del cobre en los óxidos metálicos.

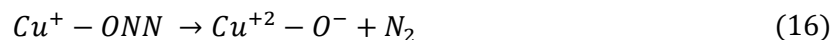
Ha sido reportado que el incremento en la reducibilidad de los óxidos metálicos puede efectivamente promover la actividad catalítica en la descomposición de N_2O [71, 72].

De esta manera, se debilita el enlace entre el átomo de Cu y el átomo de oxígeno, incrementando la reducibilidad del CuO y además esto estabiliza los sitios de Cu^+ formados. La actividad catalítica está directamente relacionada con el número de centros Cu^+ en los catalizadores.

El bajo estado de valencia del ion Cu^+ atrae la molécula de N_2O [72]. La molécula de N_2O se deposita sobre el sitio activo Cu^+ solo con el átomo de oxígeno:



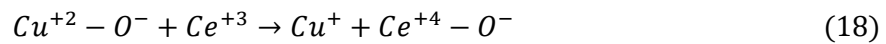
A continuación, el enlace más débil en la molécula de N_2O entre el oxígeno y el nitrógeno se rompe, liberando una molécula de N_2 a la fase gas. En conjunto a esto, la especie activa Cu^+ se oxida a Cu^{+2} :



En el caso de que existan 2 átomos de O cercanos, se forma O_2 y se libera como gas, regenerando el sitio activo Cu^+ :



Además, considerando la alta capacidad de almacenaje de oxígeno de CeO_2 , el sitio activo oxidado se podría generar a través de la migración del átomo de oxígeno hacia un catión con bajo estado de oxidación:



Observando este mecanismo, se recalca en la importancia de la estabilidad y regeneración de los centros Cu^+ , dado que si el átomo de oxígeno adsorbido no puede ser removido ocurre la desactivación del catalizador.

Influencia del soporte en la estabilidad térmica y área específica en catalizadores basados en cobre

Como se mencionó anteriormente, el uso de catalizadores basados en CuO y CeO₂, aparece como alternativa para reemplazar catalizadores basados en metales nobles de alto costo, tanto en la reacción de oxidación de CO con O₂, como en la descomposición de directa de N₂O en N₂ y O₂.

Si bien la reacción de oxidación de CO con O₂, puede ser catalizada eficientemente por CuO y CeO₂ a temperaturas bajas, inferiores a 200 °C, la reacción de descomposición de N₂O, requiere catalizadores, que dependiendo del lugar de ubicación en la planta, deben resistir temperaturas entre 500 °C y 900 °C. En este sentido, el uso directamente de catalizadores de CuO soportados sobre CeO₂ es poco factible en la reducción de N₂O a alta temperatura. De hecho, se ha reportado que el área específica de CuO/CeO₂ es típicamente de 50 m²/g [73, 74] al calcinarlo a 400 °C y se requiere de métodos especiales para incrementar su área específica, como el método de micro emulsión reversa [75], que permite aumentar estas áreas a rangos entre 130 y 150 m²/g calcinando el catalizador a 500 °C. Pero lo que complica más su uso en la reducción de N₂O, es que la exposición a altas temperaturas genera una fuerte caída en el área específica, pudiendo llegar a perder cerca de un 90% de su área específica ante un aumento de temperatura desde los 400°C a los 750°C [76].

Una forma de aumentar la estabilidad térmica del sistema *CuO-CeO₂* es soportarlo sobre un tercer material (soporte) con una alta área específica e, idealmente, una gran estabilidad térmica. En principio, el objetivo del soporte es que sirva como superficie sobre la cual se dispersan las sustancias activas, pero también sirven para que el catalizador adquiera parcialmente las propiedades mecánicas del soporte.

La estabilidad térmica del soporte es un tema crucial para generar catalizadores factibles de ser usado en reacciones a alta temperatura, como la descomposición de N₂O que requiere de temperaturas cercanas a 900 °C. A altas temperaturas de reacción, incluso el soporte puede sufrir una sinterización cerrándose los poros y ocluyendo material activo como CuO y CeO₂ en su interior, con la consiguiente pérdida de actividad del catalizador. Los soportes tradicionales para el sistema CuO-CeO₂ reportados en literatura y que se han estudiado previamente en nuestro laboratorio son SiO₂, Al₂O₃ y ZrO₂. Si bien SiO₂ es muy estable térmicamente, y no sufre sinterización a 900 °C, el soporte alúmina podría sufrir pérdidas irreversibles en su área específica [77] y cambios en su estructura cristalina desde γ -Al₂O₃ hacia α -Al₂O₃ a temperaturas cercanas a 1000 °C. Por otra parte, la circonia posee una menor estabilidad térmica que la sílice y la alúmina, por lo que los problemas de sinterización a los 900°C debiesen ser mayores, aun cuando se ha reportado que la presencia de Zr puede estabilizar parcialmente al sistema CuO/CeO₂ [78].

En la literatura de catalizadores soportados, es muy conocido que una forma de evitar que la sinterización del soporte pueda generar la oclusión del material activo soportado sobre su superficie, es calcinar el soporte a una temperatura superior a la temperatura a la cual se llevará a efecto la reacción química catalítica. De esta forma, el posible colapso de la estructura porosa ocurrirá antes de soportar la fase activa, lo que evitará un posible efecto

de oclusión por el cierre de poros durante la reacción. Así, la solución al problema de la estabilidad del soporte puede ser fácilmente superado.

Adicional al tema de la estabilidad del soporte utilizado, está la estabilidad de las especies de CuO y CeO₂ sobre la superficie del soporte. Se ha reportado que hay básicamente tres especies de cobre sobre la superficie de un catalizador bimetálico CuO-CeO₂ soportado: i) especies de Cu altamente dispersas que interactúan fuertemente con partículas de CeO₂ (ii) clusters de Cu que también interactúan con CeO₂ (iii) partículas CuO tipo bulk que no interactúan con CeO₂. La reducibilidad es mayor para las especies de Cu altamente dispersas en contacto con CeO₂, seguida por los clusters que interactúan con CeO₂ y por último las especies menos reducibles son los CuO bulk que no interactúan con la CeO₂. La reducibilidad de las especies de cobre tiene directa correlación con su actividad en la oxidación de CO, es decir, a menor temperatura de reducción mayor actividad [79, 80, 81], por lo que la formación de una interfase de Cu altamente disperso en contacto con CeO₂ es fundamental para obtener catalizadores de alta actividad. La formación de la interfase CuO-CeO₂ es, obviamente, función de la fuerza de interacción entre CuO y CeO₂ con el soporte.

De este modo, además de la estabilidad térmica del soporte, se debe considerar su naturaleza química al momento de intentar obtener catalizadores con una alta interfase CuO-CeO₂, debido a la influencia que tiene en la estabilidad de la misma interfase. La sílica es conocida por ser un soporte altamente estable, pero que interactúa débilmente con los metales cargados, lo que genera una alta concentración de sitios de la interfase CuO-CeO₂ [79]. Al utilizar alúmina (Al₂O₃) o circonia (ZrO₂) como soporte, se tiene una menor estabilidad térmica, pero una mayor interacción entre CuO y CeO₂ con el soporte, lo que podría generar un efecto positivo en la estabilidad térmica de la interfase CuO-CeO₂.

A pesar que el soporte SiO₂ genera una alta concentración de sitios interfaciales Cu altamente disperso-CeO₂, y por lo tanto una altísima actividad en catalizadores calcinados a 500 °C, tiene la desventaja de ser no estable a altas temperaturas. Un ejemplo encontrado práctico encontrado en bibliografía [81] es para un catalizador preparado por co-impregnación con 2% cobre y 8% cerio soportado en sílica calcinado a 500°C muestra conversión completa de CO en CO₂ a temperaturas bajo 140°C, el mismo catalizador es prácticamente inactivo cuando se calcina a 700°C, por la separación de las fases de CuO y CeO₂ sobre la superficie del soporte. Para el caso de la circonia como soporte, cuando se trabaja un catalizador de cobre, los iones Cu⁺² se pueden localizar en sitios específicos de la superficie de la circonia, generando una alta dispersión del metal. Se formarán especies de Cu⁺² iónicas mientras no se exceda la capacidad de dispersión del cobre sobre la circonia (4,5 % Cu por cada 100 m²/g de área superficial) [82], por lo que existe una alta probabilidad de generar la interfase Cu altamente disperso en contacto con CeO₂. Algo similar ocurre en el caso de alúmina, ya que también ha sido reportado que los iones pueden acomodarse en sitios específicos sobre el soporte. Así, se podría esperar una alta estabilidad térmica de la interfase CuO-CeO₂ cuando es soportada sobre Al₂O₃ y ZrO₂, comparado con su estabilidad al utilizar SiO₂ como soporte.

Así, es claro que para obtener catalizadores activos a alta temperatura, tanto la estabilidad del soporte como la estabilidad de la interfase CuO-CeO₂ son fundamentales, Por lo anterior, en este trabajo, se abordarán ambos efectos sobre la actividad final de los catalizadores de CuO-CeO₂ soportados

Objetivos

Objetivo general.

Estudiar el efecto de la temperatura de precalcinación (500 °C y 900 °C) y la naturaleza química del soporte, en la estabilidad térmica de la interface cobre-cerio formada en catalizadores bimetálicos soportados y su efecto en la actividad en la oxidación de CO y descomposición directa de N_2O . Para el estudio del efecto de la temperatura de precalcinación del soporte se utilizarán datos obtenidos en catalizadores preparados sobre el soporte calcinado a 500 °C [14] y los datos obtenidos en el presente trabajo precalcinando el soporte a 900 °C, mientras que el efecto de la naturaleza del soporte será considerado utilizando un soporte inerte como SiO_2 , y dos soportes con mayor interacción con las especies de CuO y CeO_2 , como son alúmina y circonia.

Objetivos específicos.

- Sintetizar catalizadores de cobre y cobre-cerio utilizando 3 tipos de soportes distintos mediante el método de impregnación húmeda.
- Realizar una caracterización estructural de los múltiples catalizadores sintetizados utilizando 3 tipos de técnicas de caracterización (Área BET, XRD y TPR).
- Estudiar la actividad de los catalizadores sintetizados tanto para la oxidación de CO con O_2 y la descomposición directa de N_2O .
- Analizar el efecto que ejerce el tipo de soporte sobre la estabilidad térmica de los catalizadores.
- Analizar la interacción de la CeO_2 en los catalizadores de cobre.

Metodología experimental

Preparación de los catalizadores

En el presente trabajo se sintetizaron seis diferentes tipos de catalizadores: Catalizadores monometálicos de cobre y bimetálicos de cobre y cerio, los cuales son soportados en alúmina (Sigma-Aldrich), sílica (Aerosil 130, Degussa) y circonia (MEI Chemical Corporation).

Se somete a los soportes de alúmina, sílica y circonia a una calcinación en aire durante 3 horas a 900°C. Esto con motivo de estudiar el comportamiento de los catalizadores ante superficies con menos área específica que en el estudio previo en el tema [14].

El proceso de calcinación se logra mediante un uso de rampas de temperaturas con motivo de generar una estabilización térmica de la estructura cristalina del soporte. Para esto se ocupa la siguiente rampa de temperatura.

Tabla 2: Rampa de temperatura para calcinación del soporte.

Temperatura [°C]	Tiempo [min]
0-100	20
100	20
100-150	20
150	20
150-400	60
400	0
400-900	120
900	180

Síntesis de catalizadores

Se procede a generar el catalizador sobre el soporte ya calcinado utilizando el método de impregnación húmeda, se crean en primera instancia soluciones que contengan un contenido 2% en peso de cobre con respecto al soporte, utilizado precursor de cobre $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Merck), una vez disuelto el precursor, se realiza una mezcla con el soporte y se agita sobre un plato calefactor a 70°C el tiempo que sea necesario para evaporar completamente el agua de la solución.

Asimismo, se genera la síntesis de los catalizadores bimetálicos, diluyendo un precursor de cobre $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Merck) al 2% peso con respecto al soporte y un precursor de cerio $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich) al 8% peso con respecto al soporte en agua destilada. Al igual que en la síntesis de catalizadores monometálicos, se procede a mezclar la dilución con el soporte y a eliminar el agua mediante una agitación sobre un plato calefactor a 70°C.

Una vez eliminada el agua se almacenan los catalizadores impregnados en estufa a 110 [°C] por un periodo de 24 horas.

Finalmente, los catalizadores ya impregnados son re-calcinados en la mufla a 500,700 y 900 [°C]. El proceso de calcinación a 900°C es el mismo apreciado en la Tabla 1 y para calcinaciones de 500 y 700 °C, se utiliza la rampa de temperatura mostrada en la Tabla 3.

Tabla 3: Rampa de temperatura para calcinar a 500[°C] y a 700 [°C].

Temperatura [°C]	Tiempo [min]
0-100	20
100	20
100-150	30
150	30
150-500 (700)	120
500 (700)	180

El proceso de calcinación se realiza para lograr una estabilidad térmica en la estructura cristalina del soporte, para estabilizar además las especies formadas por la impregnación (los catalizadores) y para la eliminación de compuestos no deseados, en particular grupos nitratos provenientes de la sal de la fase activa utilizada en la impregnación (los precursores). Al llevar a cabo las calcinaciones en una mufla con aire, se produce la oxidación de las especies activas y del soporte [83, 84].

Caracterización de catalizadores

Área específica BET

La adsorción física de N_2 es una técnica analítica utilizada para obtener el área específica (área superficial/ masa de muestra), y la distribución de poros de los soportes y catalizadores.

Las mediciones se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Las muestras son inicialmente desgasificadas a 200°C en vacío por aproximadamente 1 hora de modo de eliminar componentes contaminantes adsorbidos del ambiente, luego se enfría hasta temperatura ambiente y se procede a la medición a la temperatura de licuefacción del nitrógeno (-196 °C).

Esta técnica de caracterización permite determinar el volumen, la forma y la distribución de tamaño de poros de un sólido, y conocer su área específica a partir de la isoterma de adsorción y a través del método BET [83, 85].

Difracción de rayos X (XRD)

Este método es uno de los más frecuentes técnicas de caracterización de catalizadores. Comúnmente utilizada para la identificación de fases cristalinas en los catalizadores, consiste en la dispersión elástica de rayos X al incidir sobre átomos que se encuentran en una disposición cristalina periódica. Esta identificación de fases cristalinas se realiza mediante parámetros estructurales y sirven para estimar los tamaños de cristal.

Los rayos X monocromáticos dispersados que están en fase producen una interferencia constructiva. La Figura 3 ilustra como la difracción de rayos X por planos cristalinos permite determinar la distancia entre planos cristalinos utilizando la ecuación de Bragg [85]:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta); \quad n = 1,2,\dots \quad (19)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre dos planos cristalinos, θ es el ángulo entre los rayos X incidentes y la normal del plano y n en la orden de reflexión (n° entero)

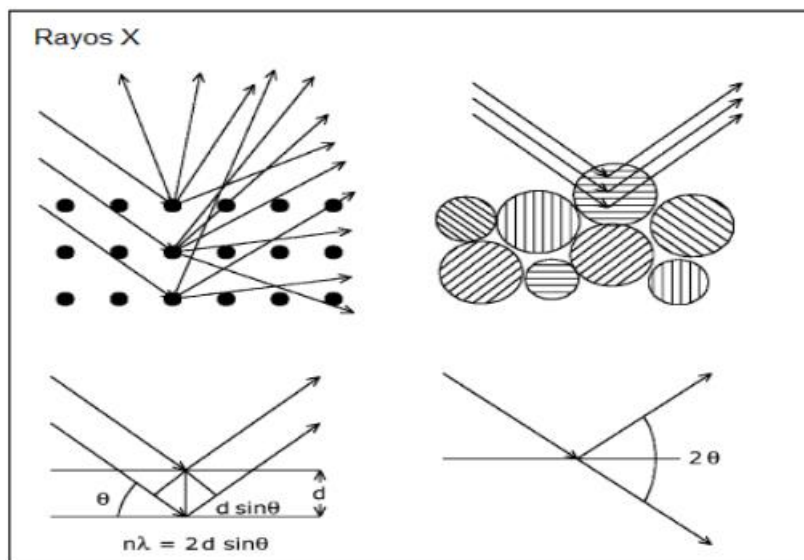


Figura 3: Difracción de rayos X en redes cristalinas, los ángulos de difracción de máxima intensidad permiten calcular el espaciamiento entre los planos, permitiendo además la identificación de fases cristalográficas.

La ecuación de Bragg entrega, al ser medido el ángulo (2θ) que corresponde a la interferencia constructiva en el cristal, la distancia interplanar, la cual caracteriza cada compuesto.

Los patrones XRD de una muestra sólida es medida mediante una emisión de rayos X (usualmente $Cu K\alpha$) y un detector móvil, que mide la intensidad de la radiación reflejada en función del ángulo 2θ entre la radiación incidente y reflejada.

Cuando se trabaja con las muestras, el patrón de difracción ocurre debido a que pequeña fracción de las partículas de la muestra está de tal manera que un cierto plano cristalino está en el correcto ángulo θ con la radiación incidente para la interferencia constructiva (ver Figura 3).

El equipo utilizado en la realización de estas pruebas fue un difractor Siemens D-5000 usando radiación $Cu K\alpha$ con una velocidad de $0,02^\circ/min$.

Reducción por temperatura programada (TPR)

La reducción por temperatura programada es un tipo de técnica termo-analítica ampliamente utilizada para la caracterización de las propiedades y reactividades de materiales sólidos catalíticos.

El catalizador a reducir es expuesto a una mezcla de gases, por lo general nitrógeno o argón con un bajo porcentaje de hidrógeno (H_2 -TPR) o monóxido de carbono (CO -TPR), los cuales son capaces de reducir al catalizador a medida que se va aumentando la

temperatura. La velocidad de reducción del catalizador es monitoreada a través de la medición continua de la composición de la mezcla de gases reductores a la salida del reactor en donde se lleva a cabo el experimento. El tipo, la cantidad y el estado promedio de especies reducibles en la muestra es determinado según el previo experimento.

La Figura 4 [14] presenta un esquema de un equipo estándar de TPR. Este consiste en un reactor de lecho fijo acoplado a un horno que puede ser programado y un detector de conductividad térmica (TCD) para la determinación de la composición del gas. El flujo de gas es estabilizado a través de controladores de flujo másico. La mezcla de gases que reducirán al catalizador pasa a través de una celda de referencia. Luego el gas circula por el interior del reactor y a través de una trampa de frío. Finalmente, el flujo gaseoso entra en la celda de medición del TCD.

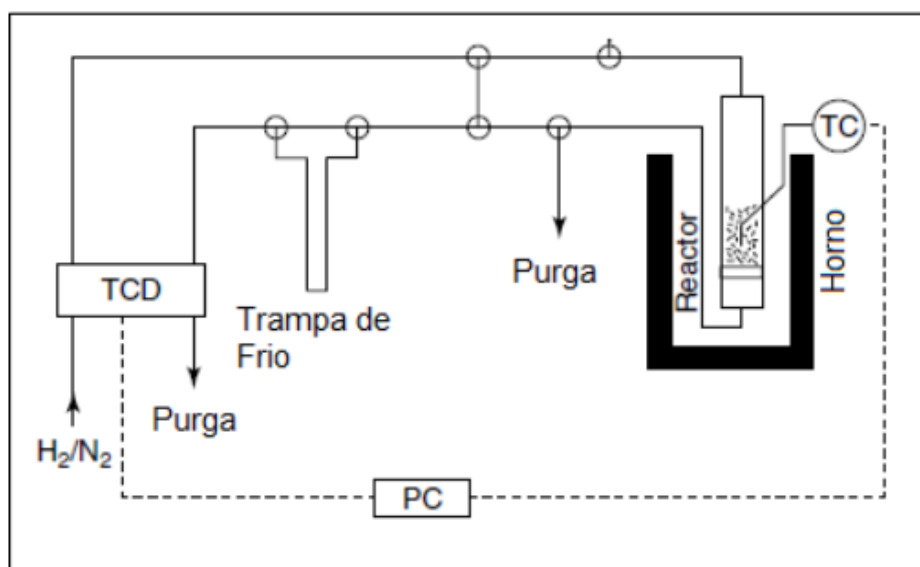


Figura 4: Esquema del equipo utilizado en experimentos TPR [14]

El consumo de H₂ es monitoreado y registrado simultáneamente con la temperatura a que está expuesta la muestra a través de la termocupla ubicada en el interior del reactor.

Para la realización de los experimentos se cargaron 0,1 g de catalizador en el reactor y se oxidan a 300 °C con un flujo de 15 ml/min de O₂ puro durante una hora. Luego el equipo se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente y se alimenta con una mezcla de 5% de H₂/Ar con un flujo total de 100 ml/min. El reactor se calienta con una rampa de 10°C/min hasta alcanzar los 700 °C.

Actividad de catalizadores.

Oxidación de CO

Los experimentos cinéticos de oxidación de CO fueron realizados en un reactor tubular de flujo pistón. Se cargan 0,1 g de catalizador en el reactor, y se tratan con un flujo de O_2 puro durante una hora a $300\text{ }^\circ C$. Luego se enfría el reactor a temperatura ambiente, y se cambia el flujo de alimentación por una mezcla de 2% CO y 3% O_2 balanceado en He con un flujo total de 100 ml/min . El reactor es calentado con una rampa de temperatura de $3^\circ C/min$ y se toman muestras cada $20\text{ }^\circ C$ hasta alcanzar la temperatura de $300\text{ }^\circ C$. Las muestras tomadas son analizadas en un cromatógrafo Perkin-Elmer Modelo Autosystem equipado con detector de conductividad térmica (TCD). El volumen de la muestra es de 2 ml y se mide la cantidad de CO_2 en la muestra.

Descomposición directa de N_2O

Los experimentos cinéticos para la descomposición de N_2O fueron realizados también en un reactor flujo pistón. En el reactor se cargan 0,35 g de catalizador, el cual es sometido a un pretratamiento que consiste en oxidar al catalizador en una corriente de O_2 puro a $400^\circ C$ durante 30 min (20 ml/min). Posteriormente, se somete al catalizador a una corriente de He durante 1 hora a $600^\circ C$ y finalmente el equipo se deja enfriar hasta los $350\text{ }^\circ C$.

La reacción de descomposición de N_2O se realiza con una corriente de 5000 ppm de N_2O balanceado con He (100 ml/min). El reactor aumenta la temperatura desde los $350^\circ C$ hasta $600^\circ C$ y se toman muestras cada $25^\circ C$.

Las muestras, al igual que en la reacción de oxidación de CO , son analizadas en un cromatógrafo Perkin-Elmer, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna de Hayasep. El volumen de la muestra es de 2 ml y se mide la cantidad de N_2O en la muestra.

Resultados y discusiones

Caracterización de catalizadores: Análisis BET.

A continuación, se discutirán los resultados obtenidos a partir de las distintas caracterizaciones mencionadas en la metodología de caracterización.

La Tabla 4 presenta las áreas específicas de los catalizadores monometálicos de cobre para los tres diferentes soportes utilizados, en función a la temperatura de calcinación tanto del soporte como del catalizador. Los resultados de los catalizadores con soporte calcinado a la temperatura de 500°C corresponden a los resultados obtenidos por P. Álvarez [14] trabajo previo al presente trabajo de memoria, donde CC corresponde a la temperatura de calcinación del catalizador y CS a la temperatura de calcinación del soporte. Se incluye también el área específica del soporte no impregnado, calcinado a 500 °C y 900 °C.

Tabla 4: Áreas específicas de catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados en alúmina, zirconia y sílica.

Soporte	Catalizador	T° CC [°C]	Área específica [m ² /g]		Tamaño Cristal CeO ₂ [nm]		
			CS500[14]	CS900	CS500	CS900	
Al ₂ O ₃	No impregnado	-	144,0	72,5	-	-	
	2% Cu	500	129,9	80,2	-	-	
		700	111,1	97,8	-	-	
		900	59,7	76,4	-	-	
	2% Cu 8% Ce	500	109,5	67,3	6,8	5,9	
		700	95,8	73,1	8,6	6,1	
		900	58,3	62,8	9,4	9,0	
	ZrO ₂	No impregnado	-	38,6	6,8	-	-
		2% Cu	500	37,7	6,1	-	-
700			29,6	6,0	-	-	
900			0,9	2,0	-	-	
2% Cu 8% Ce		500	39,5	18,9	--	--	
		700	29,3	16,7	--	--	
		900	2,9	4,6	--	--	
SiO ₂		No impregnado	-	130,0	129,9	-	-
		2% Cu	500	130,3	140,2	-	-
	700		119,9	134,1	-	-	
	900		109,2	116,0	-	-	
	2% Cu 8% Ce	500	127,9	136,3	6,3	4,9	
		700	127,5	128,6	6,6	6,3	
		900	103,6	119,7	12,0	11,3	

De acuerdo con los datos expuestos en la Tabla 4, se aprecia que al calcinar el soporte a mayor temperatura existe una pérdida general del área específica de los catalizadores soportados en alúmina y zirconia en el caso de calcinaciones a 500 y 700°C, mientras que la sílica, al tener una mayor resistencia a la sinterización no se tiene cambio significativo. En otros aspectos, a medida que la temperatura de calcinación del soporte aumenta, el proceso de sinterización del soporte se acentúa, disminuyendo el área efectiva del catalizador [86]. En otros términos, existe un porcentaje mayor de catalizador perdido al interior del soporte al momento de calcinar los catalizadores a 900°C en comparación al estudio anterior [14] generando una menor área superficial en comparación al presente trabajo.

Por otra parte, la precalcinación del soporte a 900 °C, genera un catalizador de mayor estabilidad frente a los tratamientos a alta temperatura. En efecto, se observan disminuciones del 4,74% y del 6,69% para los catalizadores de cobre y cobre-cerio soportados en alúmina en este estudio al aumentar la temperatura de calcinación del catalizador de 500 a 900°C, los cuales son drásticamente inferiores a las disminuciones del 54% y 46,76% de los mismos catalizadores ante una calcinación previa del soporte de alúmina a 500°C, esto se explicaría debido a la migración de los metales sobre la superficie del soporte [87], además del hecho de la menor superficie debido al efecto de la calcinación en los poros [86]. Ocurre un efecto similar al comparar los otros soportes con los mismos catalizadores, un 67,21% y 75,67% de disminución para los catalizadores soportados en zirconia en comparación con el 96,61% y 92,66% del estudio anterior. En el caso de la sílica, la pérdida porcentual de área superficial permanece relativamente constante para ambos estudios, esto se debe al carácter altamente inerte del soporte en sí.

En resumen, los datos expuestos en la Tabla 4, muestran que si bien la precalcinación del soporte a 900 °C, genera, en general, catalizadores de menor área específica que cuando el soporte es precalcinado a 500 °C, se obtiene una notable mayor estabilidad del catalizador frente a calcinaciones a alta temperatura. Se podría, por lo tanto, esperar que un posible efecto de oclusión de material activo por sinterización del soporte debiera ser menos severo al precalcinar el soporte a 900 °C que al precalcinarlo a 500 °C. El efecto de oclusión prácticamente no existiría al utilizar SiO₂ como soporte, por lo que la temperatura de calcinación del soporte sería irrelevante.

Finalmente, se aprecia en la Tabla 4 los tamaños de formación de cristal de CeO₂ para ambos estudios, exceptuando los catalizadores soportados en zirconia debido a la dificultad de distinguir los *peaks* correspondientes a los óxidos metálicos y al soporte en sí. Se puede apreciar que el área específica del soporte, y por lo tanto, la temperatura de precalcinación del soporte, no afectan en forma importante el tamaño de las partículas de CeO₂ formadas en la superficie del catalizador.

Resultados de reducción con H_2 (TPR) y difracción de rayos X (XRD) de los catalizadores monometálicos de Cu soportados

CuO/Al_2O_3

En la Tabla 5 se muestra el consumo de H_2 en los experimentos de TPR para los catalizadores monometálicos soportados en alumina, con la razón de la eficiencia teórica que se logra. El consumo de H_2 necesario para reducir todo el cobre presente en los catalizadores se determinó como la cantidad estequiométrica de H_2 necesario para reducir el cobre en su totalidad de acuerdo a la reacción $H_2 \rightarrow Cu + H_2O$. Así, para 0,1 g de catalizador cargado, es necesario $2,8 \cdot 10^{-5}$ moles de H_2 para reducir la totalidad del cobre.

Tabla 5: Consumo de H_2 de los catalizadores monometálicos soportados en alúmina en los TPR.

Catalizador	Consumo de H_2 (mol H_2)		Consumo de H_2 / Consumo de H_2 para reducción completa de CuO	
	CS500	CS900	CS500	CS900
2% Cu/Al_2O_3 CC500	$2,28 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-5}$	0,81	0,47
2% Cu/Al_2O_3 CC700	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$2,03 \cdot 10^{-5}$	0,60	0,73
2% Cu/Al_2O_3 CC900	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^{-5}$	0,59	0,58

En la Figura 5 se aprecian que los *peaks* se van desplazando a mayores temperaturas a medida que las temperaturas de calcinación de los catalizadores aumenta, aumentando desde los 249°C a los 275°C y finalmente a los 283°C. Si bien la temperatura de reducción sobre 250 °C podría deberse a la formación de CuO bulk, los resultados de XRD que se presentan a continuación descartan la presencia de esa especie, por lo que debería corresponder a partículas de CuO de tamaño pequeño o pobremente cristalinas. También se desprende de la Tabla 5 que las partículas de cobre soportadas en alúmina no presentan reducibilidad completa, esto se explica mediante la alta interactividad entre el cobre y el aluminio del soporte, que da paso a formación de aluminatos [35], los cuales inhiben la reducción de las especies de cobre en el catalizador.

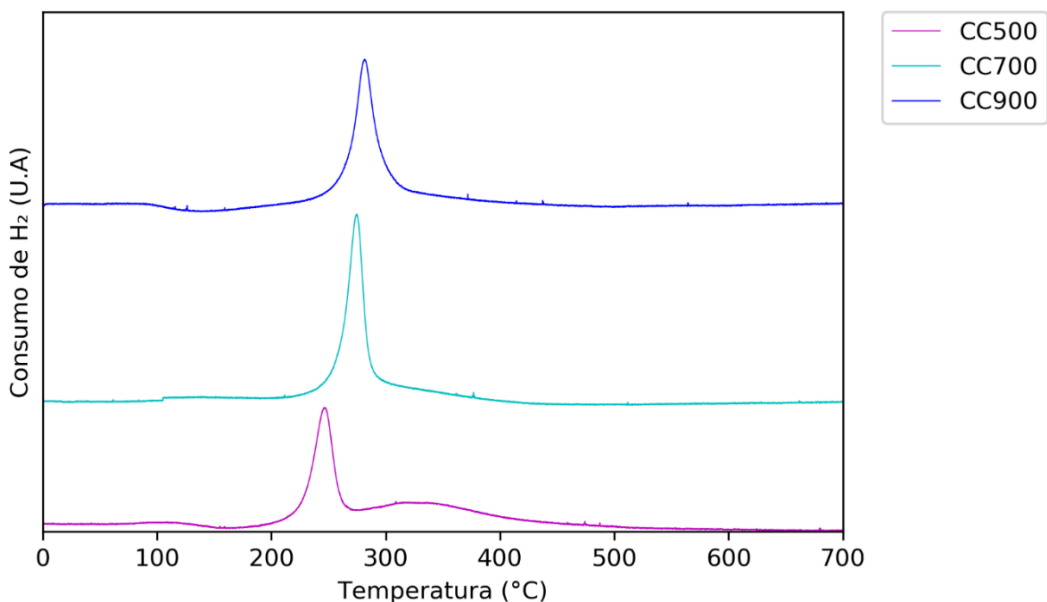


Figura 5: TPR de catalizador metálico de cobre al 2% p/p soportado en alúmina a diferentes temperaturas de calcinación

En la Figura 6 se muestran los espectros XRD de los catalizadores monometálicos de cobre al 2% soportados en alúmina. Los *peaks* atribuidos a la difracción de los planos $(\bar{1} 1 1)$ y $(1 1 1)$ del óxido de cobre monoclinico con ángulos de difracción en $2\theta = 35,5^\circ$ y $2\theta = 38,7^\circ$ respectivamente.

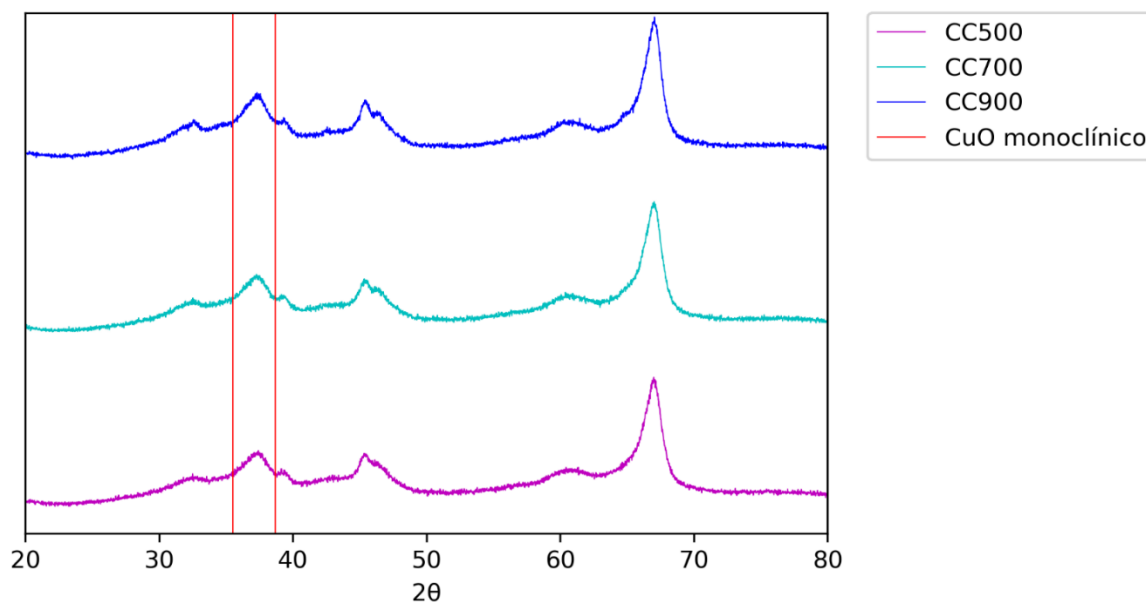


Figura 6: XRD de catalizador metálico de cobre al 2% p/p soportado en alúmina a diferentes temperaturas de calcinación

Cabe notar, asimismo, el hecho de que en ningún de los 3 catalizadores genera aglomeración de cobre (*bulk*) correspondiente a los *peaks* previamente nombrados, esto

señala una alta dispersión del cobre, a pesar de las altas temperaturas a lo cual es sometido. Estudios [35, 88] respaldan lo previamente expuesto aseverando que la formación de *bulk* de cobre se genera a partir de concentraciones del 4% sobre $100\text{m}^2/\text{g}$. Mientras que el límite superior de carga de cobre es aproximadamente 2,5% para el caso del catalizador calcinado a 900°C .

CuO/ZrO_2

Los resultados de los TPR's presentados en la Tabla 6, muestran que cuando el soporte es precalcinado a 900°C , el consumo de H_2 es notablemente inferior al observado por Alvarez, cuando el soporte es precalcinado a 500°C . No existe una clara explicación a este fenómeno, y podría suponerse que se forman algunas especies de Cu^{+2} no reducibles en el rango de temperatura del TPR.

Tabla 6: Consumo de H_2 de los catalizadores monometálicos soportados en zirconia en los TPR.

Catalizador	Consumo de H_2 (mol H_2)		Consumo de H_2 / Consumo de H_2 para reducción completa de CuO	
	CS500	CS900	CS500	CS900
2% Cu/ZrO_2 CC500	$2,83 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-5}$	1,01	0,67
2% Cu/ZrO_2 CC700	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$	1,05	0,55
2% Cu/ZrO_2 CC900	$2,57 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$	0,92	0,52

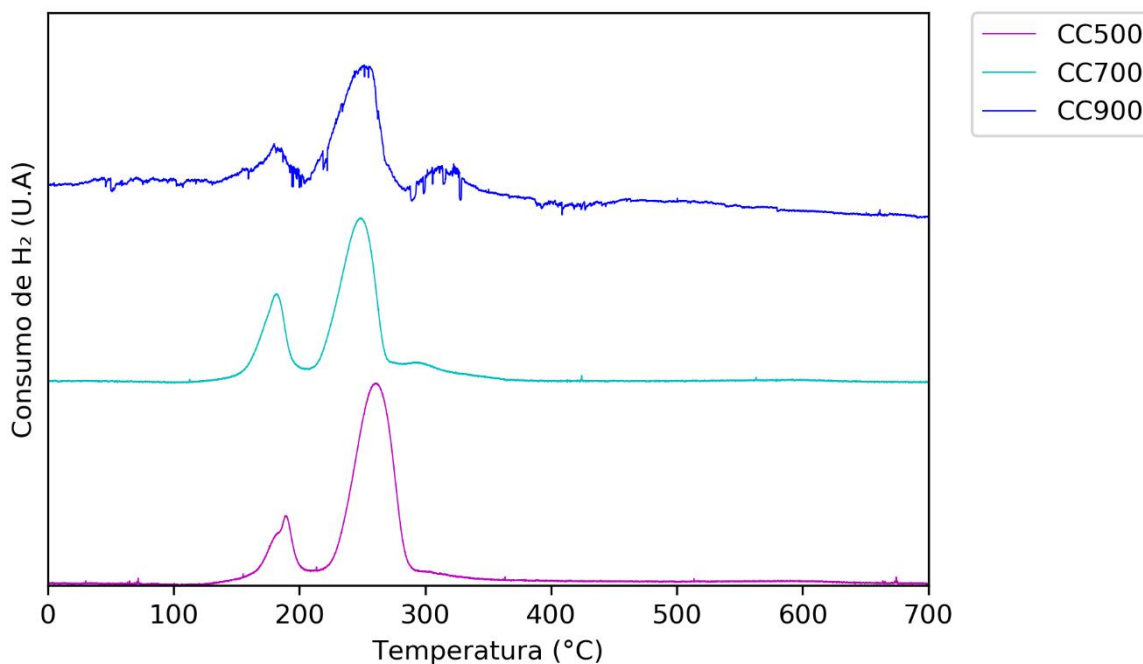


Figura 7: TPR de catalizador metálico de cobre al 2% p/p soportado en zirconia a diferentes temperaturas de calcinación

También se aprecia en la figura 7 que se generan 2 *peaks* característicos en cada TPR, centrándose en los 185°C y en los 250°C para el caso de los catalizadores calcinados a 500 y 700°C. Para el caso del catalizador monometálico de cobre calcinado a 900°C, se tienen *peaks* en 187°C y 265°C. Los *peaks* cercanos a 250°C están asociados a la generación de *CuO bulk* [89], mientras que los *peaks* que alrededor de 170°C, se asocian a la reducción del cobre Cu^{+2} a Cu^{+1} . También existe otro *peak* asociado a reducción del ión cobre Cu^{+2} que no se presenta en este trabajo, que ronda los 210°C, reduciéndose a Cu^0 [89]. Además se tiene que la capacidad de dispersión de la zirconia es de entre 4 a un 5% de *Cu* por cada 100 m^2/g [90]. Lo cual para el caso de los tres catalizadores preparados en el presente estudio, es ampliamente superada, lo que explica la formación de *CuO bulk* [14].

Los resultados XRD de los catalizadores de cobre soportados en zirconia se presentan en la Figura 8. El difractograma es dominado por los *peaks* del soporte ZrO_2 y no es posible distinguir los *peaks* *CuO bulk* ($2\theta = 35,5^\circ/38,7^\circ$), debido a la superposición con los *peaks* de ZrO_2 monoclinico ($2\theta = 35,3^\circ/38,6^\circ$) [14]. Aun así, podemos asegurar, mediante una combinación de ambas caracterizaciones, tanto del TPR como del XRD, que se presentan *bulks* de óxido de cobre en todos los catalizadores.

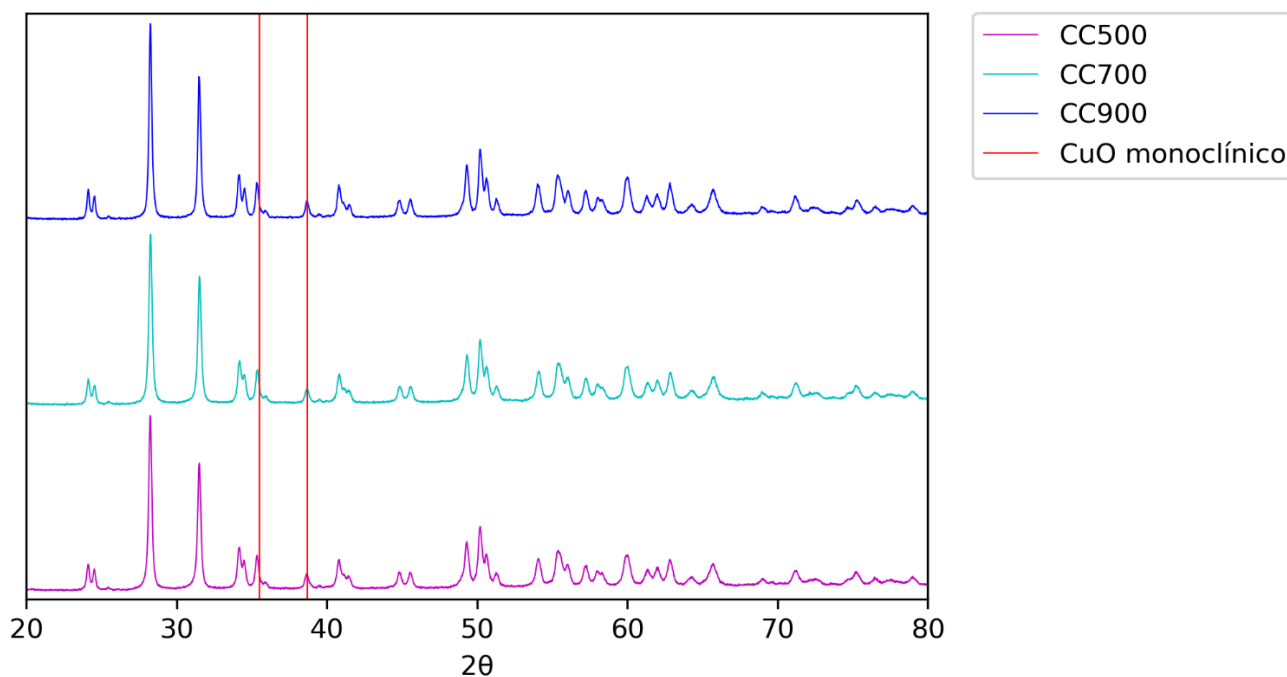


Figura 8: XRD de catalizador metálico de cobre al 2% p/p soportado en zirconia a diferentes temperaturas de calcinación

CuO/SiO₂

Como se puede observar en la Tabla 7, el consumo de H₂ es nuevamente inferior al observado por Alvarez, cuando el soporte es precalcinado a 500 °C. Este fenómeno no es esperable, ya que no deberían generarse especies no reducibles de CuO sobre un soporte inerte como SiO₂, por lo que debe ser estudiado para encontrar una explicación adecuada.

Tabla 7: Consumo de H₂ de los catalizadores monometálicos soportados en sílica en los TPR.

Catalizador	Consumo de H ₂ (mol H ₂)		Consumo de H ₂ / Consumo de H ₂ para reducción completa de CuO	
	CS500	CS900	CS500	CS900
2% Cu/SiO ₂ CC500	2,78 · 10 ⁻⁵	2,33 · 10 ⁻⁵	0,99	0,83
2% Cu/SiO ₂ CC700	2,83 · 10 ⁻⁵	1,70 · 10 ⁻⁵	1,01	0,65
2% Cu/SiO ₂ CC900	3,02 · 10 ⁻⁵	1,81 · 10 ⁻⁵	1,08	0,61

Por otra parte, las curvas de consumo de H₂ de los experimentos TPRs que se entregan en la Figura 9, muestran que se genera un *peak* centrado alrededor de los 290-300°C en los 3 tipos de catalizadores, con la aparición de un pequeño *peak* extra a los 310°C, para el catalizador calcinado a los 900°C. Se ha reportado que en este sistema se observa un *peak* de CuO *bulk* entre los 280 y 290°C [79, 90], estimándose además que este *peak* representa la reducción completa del cobre soportado [79]. La posición de los *peaks* de reducción es muy similar a la reportada por Alvarez, que también observó *peaks* de reducción atribuibles a CuO *bulk* en sus catalizadores monometálicos soportados sobre SiO₂. En el estudio del XRD (Figura 10) para estos catalizadores se puede apreciar claramente los *peaks* asociados a la formación de CuO *bulk* lo que coincidiría con la asignación dada a las especies de CuO observadas en los experimentos TPR.

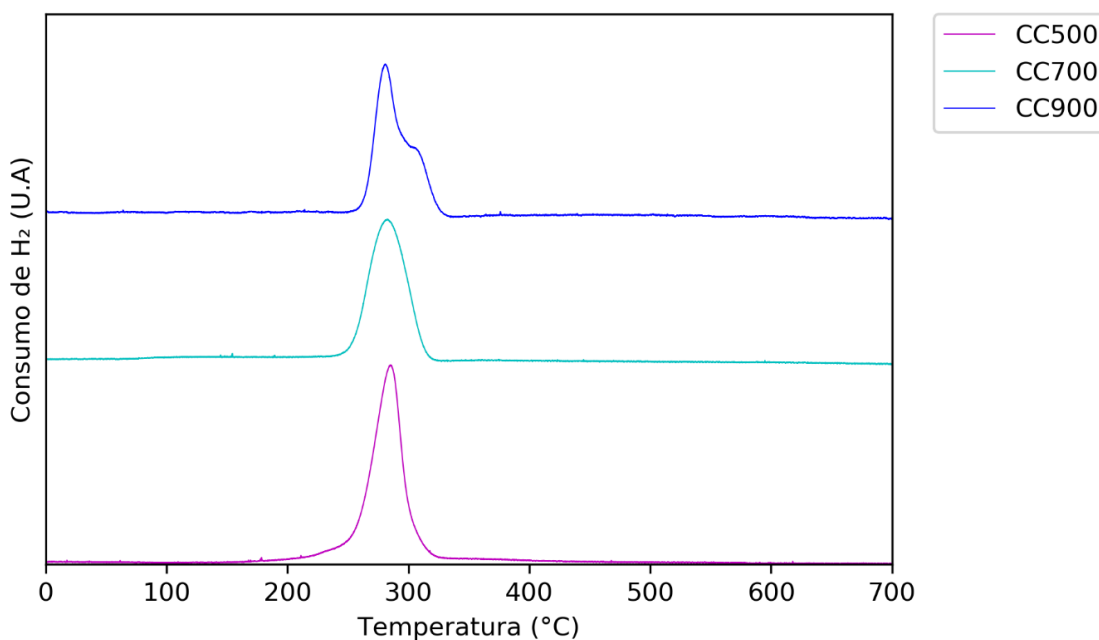


Figura 9: TPR de catalizador metálico de cobre al 2% p/p soportado en sílica a diferentes temperaturas de calcinación

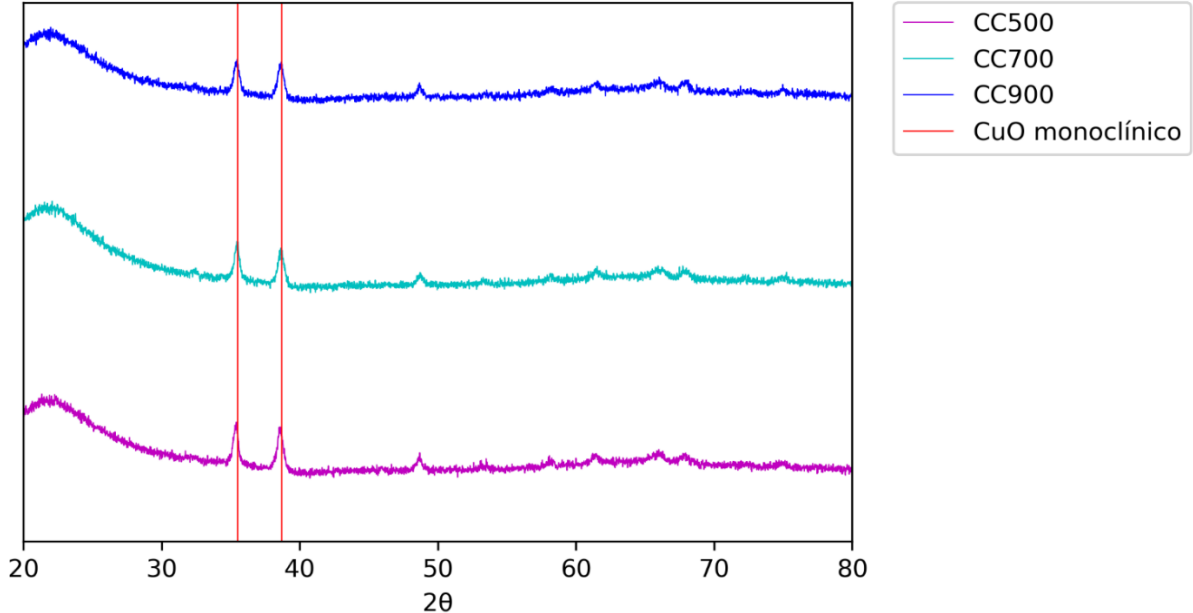


Figura 10: XRD de catalizador metálico de cobre al 2% p/p soportado en sílica a diferentes temperaturas de calcinación.

Catalizadores bimetalicos de Cu-Ce soportados



Se puede apreciar en la Tabla 8, que se tienen comportamientos similares a los observados con los catalizadores monometálicos, es decir, menores consumos que los reportados por Alvarez, para los catalizadores preparados sobre el soporte precalcinado a 500 °C. En el caso del soporte alúmina, la fuerte interacción entre el Cu y la superficie del soporte, puede ser responsable del menor consumo de H₂ que el requerido para la reducción de todo el CuO presente en los catalizadores.

Tabla 8: Consumo de H₂ de los catalizadores bimetalicos de cobre y ceria soportados en alúmina en los TPR.

Catalizador	Consumo de H ₂ (mol H ₂)		Consumo de H ₂ / Consumo de H ₂ para reducción completa de CuO	
	CS500 [14]	CS900	CS500 [14]	CS900
2% Cu-8%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ CC500	2,90 · 10 ⁻⁵	1,24 · 10 ⁻⁵	1,04	0,43
2% Cu-8%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ CC700	1,93 · 10 ⁻⁵	1,52 · 10 ⁻⁵	0,69	0,53
2% Cu-8%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ CC900	1,79 · 10 ⁻⁵	0,87 · 10 ⁻⁵	0,64	0,31

Por otra parte, en la Figura 11, se presentan las curvas de consumo de H₂ de los diferentes catalizadores. De acuerdo a la literatura, en este tipo de sistemas se pueden apreciar tres tipos de peaks asociados a la reducibilidad de las especies de cobre. El primer peak (bajo los 200°C) se debe a la reducción de especies de cobre dispersas en contacto con CeO₂. El de mayor temperatura (cercano a 300°C) se debe a partículas de cobre sobre alúmina sin interactuar con CeO₂ y el peak intermedio, corresponde a especies de cobre tipo clusters

incorporados o interactuando con la partículas de CeO_2 [14, 91, 92]. Por lo tanto, claramente los TPRs muestran la formación de la interfase CuO-CeO₂ en todos los catalizadores, y que los sitios interfaciales disminuyen al aumentar la temperatura de calcinación, generando CuO aislado.

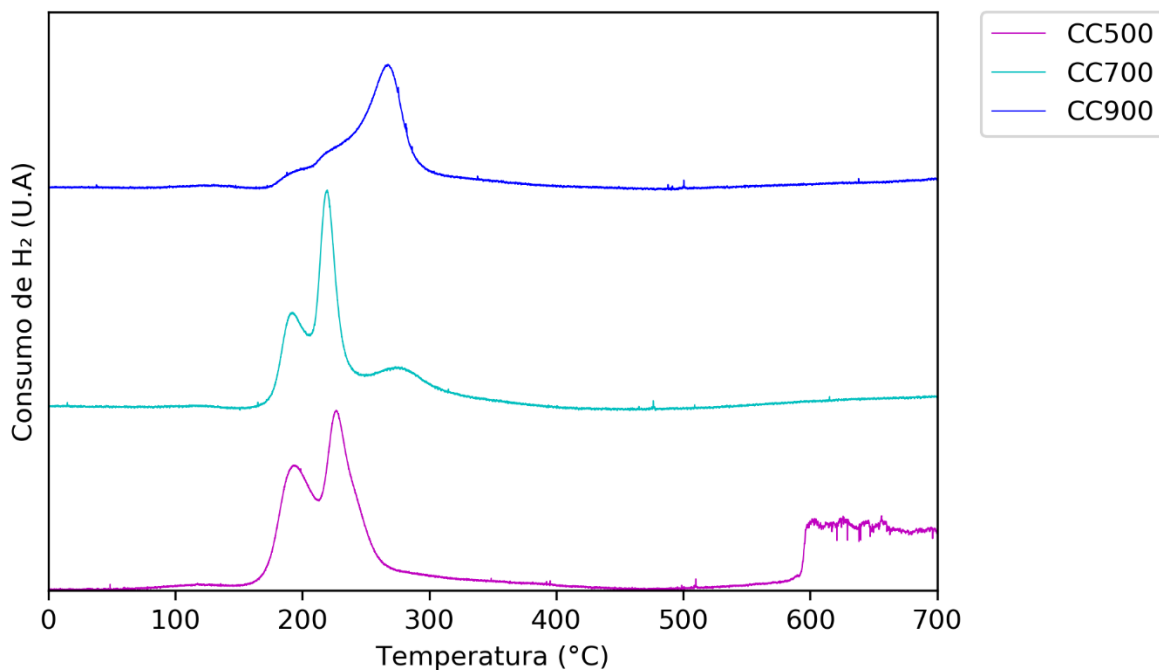


Figura 11: TPR de catalizador bimetálico de cobre al 2% y cerio al 8% p/p soportado en alúmina a diferentes temperaturas de calcinación

En la Figura 12 se muestra los resultados de la caracterización XRD. Como puede observarse, ninguno de los catalizadores muestran peaks asociados a la formación de *CuO bulk*, indicando o una alta dispersión del cobre, o la combinación del cobre ya sea con el soporte o con la ceria. Por otro lado, se aprecia claramente la formación de los *peaks* asociados a CeO_2 , los cuales se hacen más agudos al aumentar la temperatura, debido al crecimiento del tamaño de cristal (ver Tabla 4).

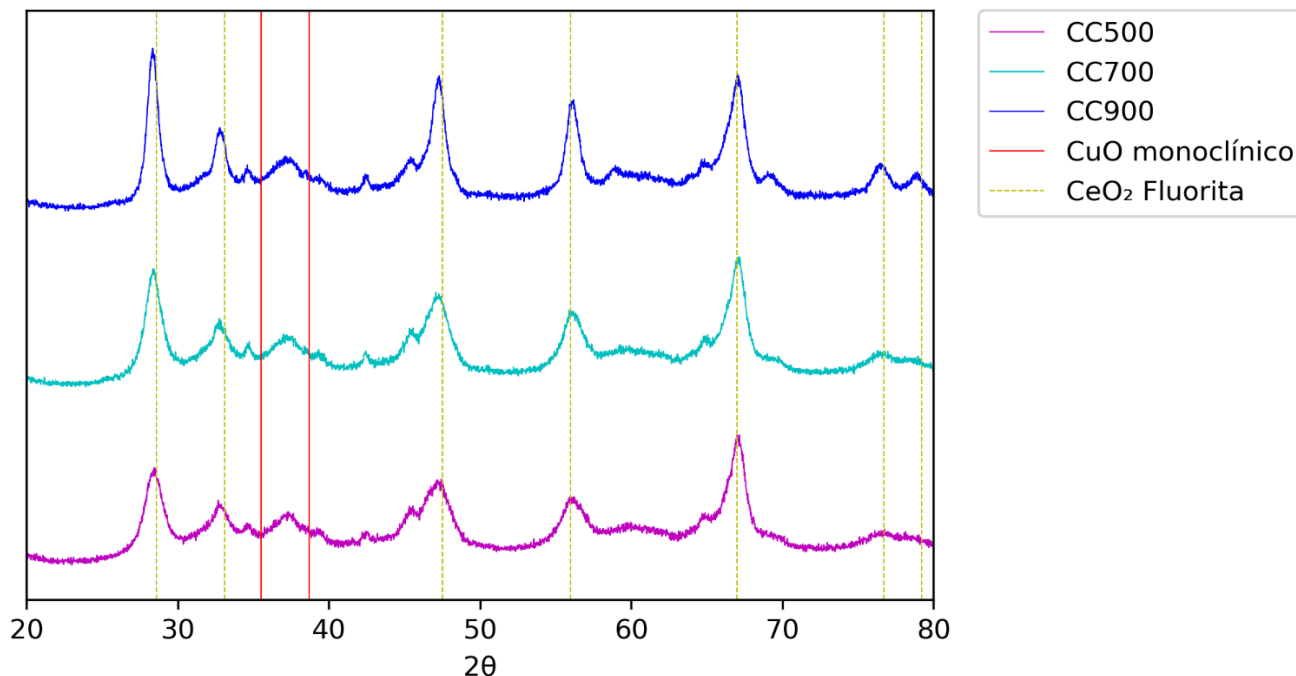


Figura 12: XRD de catalizador bimetalico de cobre al 2% y cerio al 8% p/p soportado en alúmina a diferentes temperaturas de calcinación

$CuO-CeO_2/ZrO_2$

Los datos de consumo de H₂ entregados en la Tabla 9, muestran que existe un sobre consumo de H₂ en los catalizadores bimetalicos calcinados a 500 °C y 700 °C, lo que demuestra la existencia de la interfase CuO-CeO₂ y la reducción de parcial del CeO₂. Por el contrario, en el catalizador calcinado a 900 °C, no existe sobre consumo de H₂, y el H₂ consumido es muy similar al observado en el catalizador monometálico CuO/ZrO₂. Por otra parte, en la Figura 13, se observa que mientras los catalizadores calcinados a 500°C y 700°C muestran 2 *peaks* a los 190°C y a los 200°C, el *peak* de menor temperatura disminuye su área y se forma un *peak* amplio centrado en 195 °C. De acuerdo a la literatura, los *peaks* sobre los 200°C se atribuirían a la reducción de cobre *bulk*, y los cercanos a a 170 °C a cobre altamente disperso en contacto con el CeO₂ [14]. No es fácil, por lo tanto, afirmar en base a la curva TPR la formación de CuO bulk aislado, pero los resultados de la Tabla 9 son claros en mostrar la formación de esa especie en el catalizador calcinado a 900 °C.

Tabla 9: Consumo de H_2 de los catalizadores bimetalicos de cobre y ceria soportados en zirconia en los TPR.

Catalizador	Consumo de H_2 (mol H_2)		Consumo de H_2 / Consumo de H_2 para reducción completa de CuO	
	CS500 [14]	CS900	CS500 [14]	CS900
2% Cu-8%CeO ₂ /ZrO ₂ CC500	$3,54 \cdot 10^{-5}$	$3,96 \cdot 10^{-5}$	1,26	1,40
2% Cu-8%CeO ₂ /ZrO ₂ CC700	$3,14 \cdot 10^{-5}$	$3,59 \cdot 10^{-5}$	1,12	1,27
2% Cu-8%CeO ₂ /ZrO ₂ CC900	$3,11 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	1,11	0,59

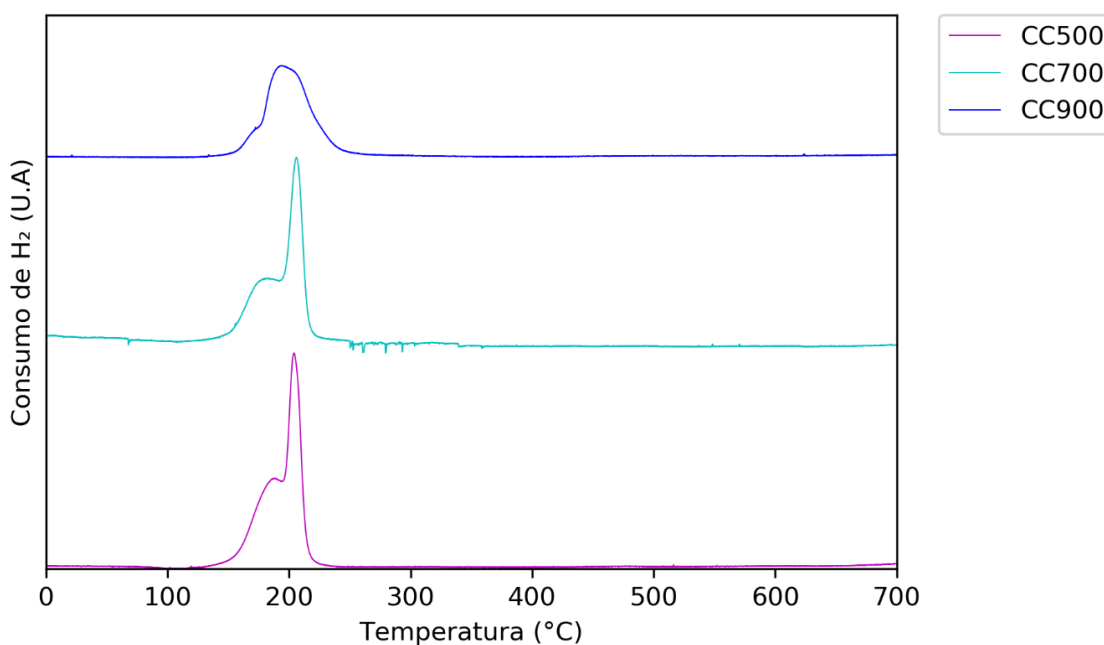


Figura 13: TPR de catalizador bimetalico de cobre al 2% y cerio al 8% p/p soportado en zirconia a diferentes temperaturas de calcinación

Finalmente, los resultados de difracción de rayos X de estos catalizadores, se entregan en la Figura 14. Debido a la superposición de *peaks* que ocurren entre el CuO y circonia monoclinica, no se puede observar la formación de CuO cristalino, y no se puede obtener mayor información a partir de este análisis. Solamente es posible asegurar la existencia de circonia monoclinica cristalina, la que domina el difractograma de estos catalizadores [14]. La formación de CeO₂ cristalina es solo detectable en forma clara en el catalizador calcinado a 900 °C, por lo que se podría asumir que está relativamente bien dispersa en los catalizadores calcinados a menor temperatura.

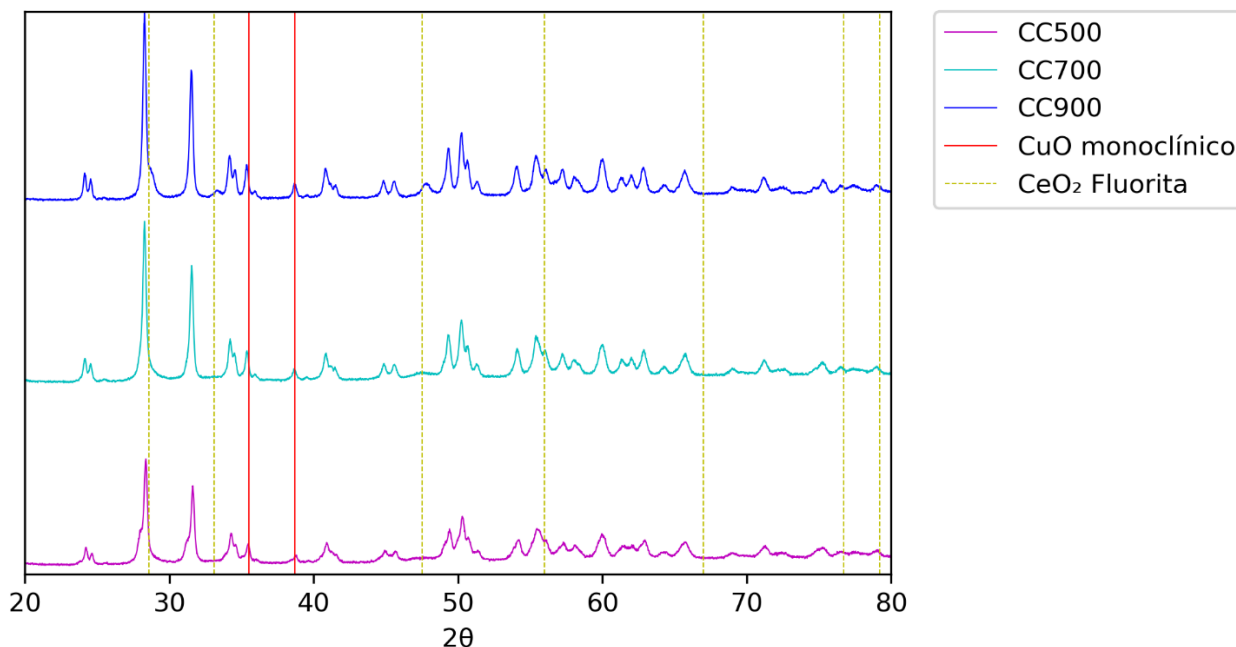


Figura 14: XRD de catalizador bimetalico de cobre al 2% y cerio al 8% p/p soportado en zirconia a diferentes temperaturas de calcinación

CuO-CeO₂/SiO₂

En la Tabla 10 se muestran los resultados del consumo de H₂ para los catalizadores bimetalicos soportados en sílica. Nuevamente, el consumo de H₂ es sustancialmente menor que el observado por Alvarez, al precalcinarse el soporte a 500 °C. De hecho, en contraste con lo reportado por Alvarez, no se observa sobreconsumo de H₂ en ninguno de los catalizadores generados sobre el soporte precalcinado a 900 °C. Por otra parte, en la Figura 15, se puede apreciar, para el catalizador calcinado a 500°C, *peaks* superpuestos de 192°C y 224°C, y, a medida que la temperatura de calcinación de los catalizadores aumenta, también lo hace la temperatura de los *peaks*. El *peak* de menor temperatura corresponde a la reducción de cobre altamente disperso en contacto con CeO₂, mientras que el más alto corresponde a la reducción de *cluster* de CuO también en contacto con CeO₂ [93]. Al aumentar la temperatura de calcinación, el *peak* de menor temperatura prácticamente desaparece y el *peak* de mayor temperatura se desplaza a 255°C para el catalizador calcinado a 700 °C, y a 295 °C, para el catalizador calcinado a 900 °C. Los *peaks* sobre 250 °C, se asocian a partículas de CuO con débil o nula interacción con CeO₂, lo que muestra que la especie de CuO y CeO₂ se segregan en la superficie al calcinar a altas temperaturas.

Tabla 10: Consumo de H_2 de los catalizadores bimetalicos de cobre y ceria soportados en sílica en los TPR.

Catalizador	Consumo de H_2 (mol H_2)		Consumo de H_2 / Consumo de H_2 para reducción completa de CuO	
	CS500 [14]	CS900	CS500 [14]	CS900
2% Cu-8%CeO ₂ /SiO ₂ CC500	$3,72 \cdot 10^{-5}$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	1,33	0,64
2% Cu-8%CeO ₂ /SiO ₂ CC700	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$1,77 \cdot 10^{-5}$	1,08	0,63
2% Cu-8%CeO ₂ /SiO ₂ CC900	$2,71 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$	0,97	0,61

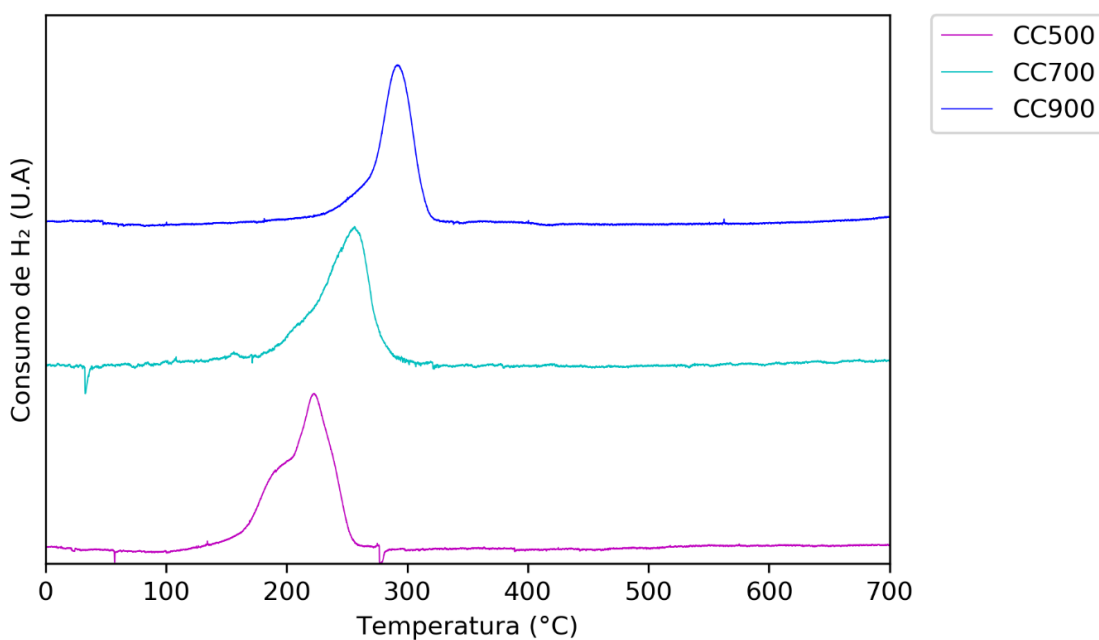


Figura 15: TPR de catalizador bimetalico de cobre al 2% y cerio al 8% p/p soportado en sílica a diferentes temperaturas de calcinación

En la figura 16 se muestran los XRD correspondientes a los catalizadores bimetalicos de cobre y ceria soportados sobre sílica. En todos los catalizadores se observa claramente los *peaks* asociados al CeO_2 y en el caso del catalizador calcinado a 900°C, se puede apreciar la formación de cristales de cobre tipo *bulk*. Así, los resultados XRD confirman lo observado en los TPRs, en el sentido que las partículas de CuO y CeO₂ crecen y tienden a separarse en la superficie del soporte al aumentar la temperatura de calcinación.

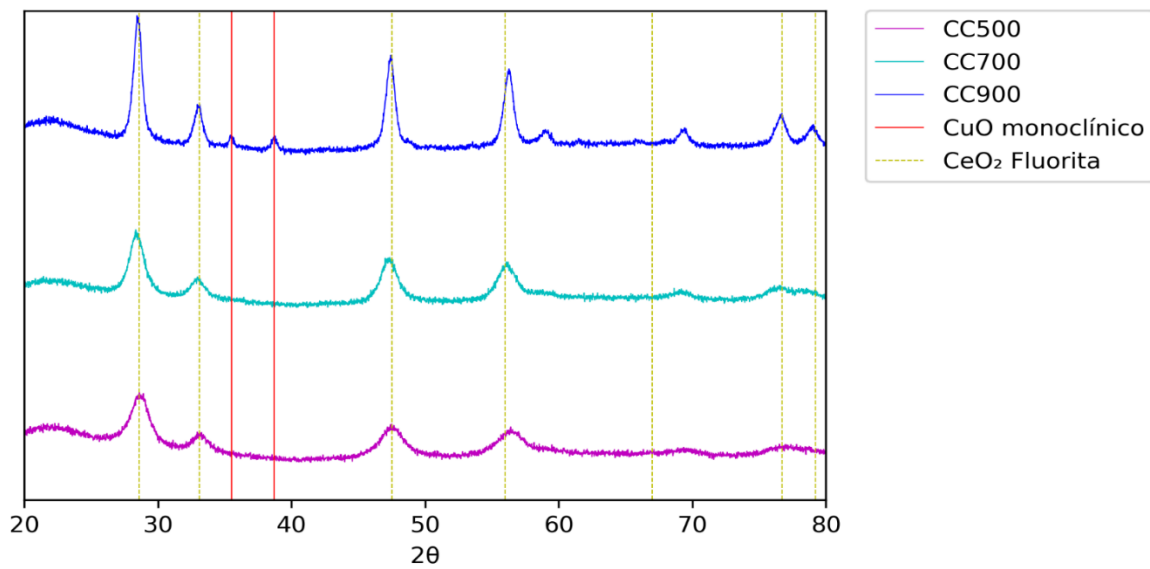


Figura 16: XRD de catalizador bimetalico de cobre al 2% y cerio al 8% p/p soportado en sílica a diferentes temperaturas de calcinación

Actividad cinética de Catalizadores

A continuación, se muestran los resultados de la actividad catalítica en la oxidación de CO y en la descomposición de N₂O de los diferentes catalizadores considerados en el presente estudio, en que el soporte es precalcinado a 900 °C. Para comparación, en el Anexo 1, se incluyen los resultados obtenidos en el estudio de Álvarez [14], en el cual el soporte es precalcinado a 500 °C.

a) Oxidación de CO

Soporte alúmina

En la Figura 17, se muestra la actividad cinética en la oxidación de CO de los catalizadores monometálicos y bimetalicos soportados en alúmina en un rango de temperatura de 40°C a 300°C.

Se puede apreciar claramente la influencia positiva de la ceria sobre la actividad del conjunto de catalizadores. La mejora en la actividad en catalizadores con cerio, se atribuye a la mayor reducibilidad (menor temperatura de reducción) de las especies de cobre en contacto con el óxido de cerio en comparación a las especies de cobre formada en los catalizadores de monometálicos. Así, el oxígeno de la interfase CuO-CeO₂ reacciona fácilmente con CO adsorbido sobre el Cu, para generar CO₂. Es de esta manera, que la menor actividad catalítica de los catalizadores bimetalicos calcinados a temperaturas mayores está ligado con la menor concentración de especies de cobre en contacto con el óxido de ceria, lo cual se aprecia en los TPR.

Cabe mencionar que los catalizadores de cobre-cerio calcinados a 500 °C y 700°C poseen una curva de conversión similar. Probablemente, esto se debe a que la sinterización previa del soporte a alta temperatura, lo hace muy estable en ese rango de temperatura, y a que la concentración de especies de Cu altamente disperso interactuando con CeO₂ no varía es forma importante, como se observó en los experimentos TPR [87].

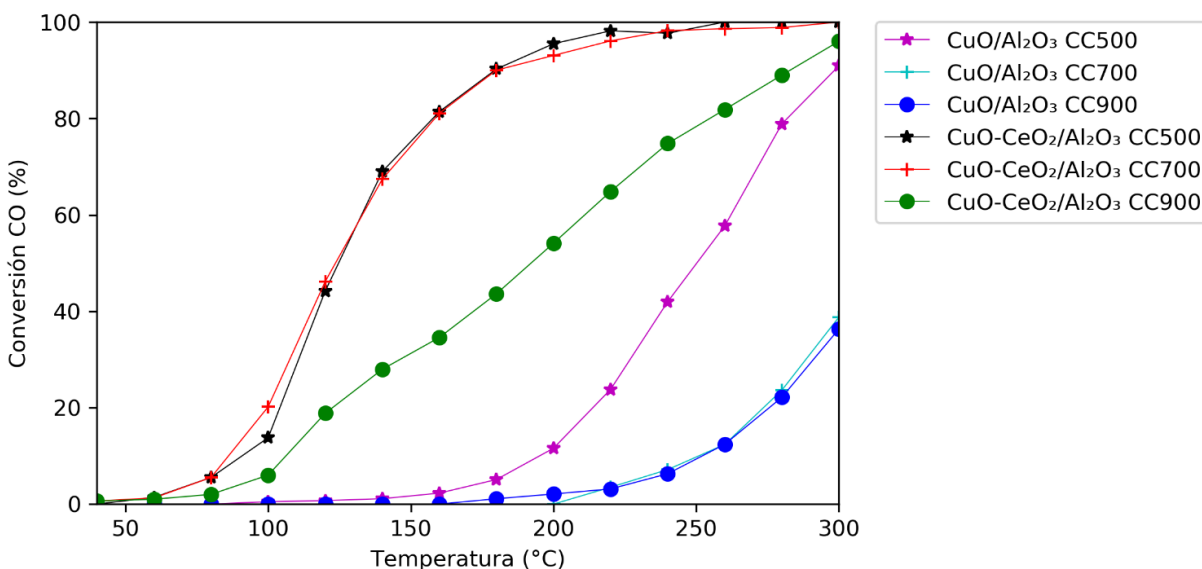


Figura 17: Cinética de catalizadores soportados en alúmina para la oxidación de CO

Lo más interesante, desde el punto de vista del objetivo de esta memoria, es comparar la actividad de los catalizadores generados sobre el soporte calcinado a 500 °C (trabajo de Alvarez [14]) y a 900 °C (trabajo actual). En la Figura 17 del Anexo 1, se muestra la curva de conversión de la reacción de oxidación de CO para los catalizadores generados en el estudio previo [14]. Si bien, se pueden observar algunas diferencias de actividad entre los catalizadores preparados sobre el soporte precalcinado a 900 °C y 500 °C, estas diferencias son menores, y en general, se puede afirmar que la temperatura de calcinación previa del soporte alúmina, no es un factor que afecte en forma significativa la actividad de los catalizadores bimetálicos. Se podría concluir, por lo tanto, que la sinterización del soporte que puede ocurrir en los catalizadores preparados por Alvarez [14], en que los catalizadores son calcinados a temperaturas superiores a la de precalcinación del soporte, no generan una oclusión importante de material al perder porosidad y área específica el catalizador. Por otra parte, si bien los TPRs muestran algunas diferencias en la concentración de las diferentes especies de Cu al precalcinar el soporte a 500 °C y 900 °C, en ambos casos se observa la formación de la interfase CuO-CeO₂ que es la responsable de la alta actividad de los catalizadores.

Soporte circonia

En la Figura 18 se aprecia la actividad de oxidación de CO de los catalizadores soportados en circonia, si bien se observa la mejora en la actividad que conlleva la incorporación de CeO₂ en los catalizadores, esta mejora es relativamente menor en comparación a los otros soportes, principalmente debido a la alta actividad que poseen los catalizadores monometálicos soportados en la circonia.

En esta ocasión se aprecia que las conversiones de los catalizadores bimetálicos se encuentran relativamente en distinto orden al caso de alúmina, con actividades que disminuye en el orden CC700 > CC500 > CC900. Estos resultados concuerdan con los resultados TPRs, que muestran una mayor reducibilidad del catalizador calcinado a 700 °C, que del catalizador calcinado a 500 °C.

Al calcinar a 900 °C, se aprecia una disminución de la actividad, efecto asociado a la separación entre las fases de cobre y ceria y a la formación de CuO *bulk*, el cual es menos reducible y posee menos actividad que la interfase CuO-CeO₂.

La alta actividad de los catalizadores de cobre soportados en circonia en comparación al resto está claramente relacionada con la menor temperatura de reducción de las especies de cobre que se forman y esto produce una mayor facilidad en el ciclo redox $Cu^{+1} \leftrightarrow Cu^{+2}$ y una fácil desorción de las especies de oxígeno en la superficie del catalizador [14, 79].

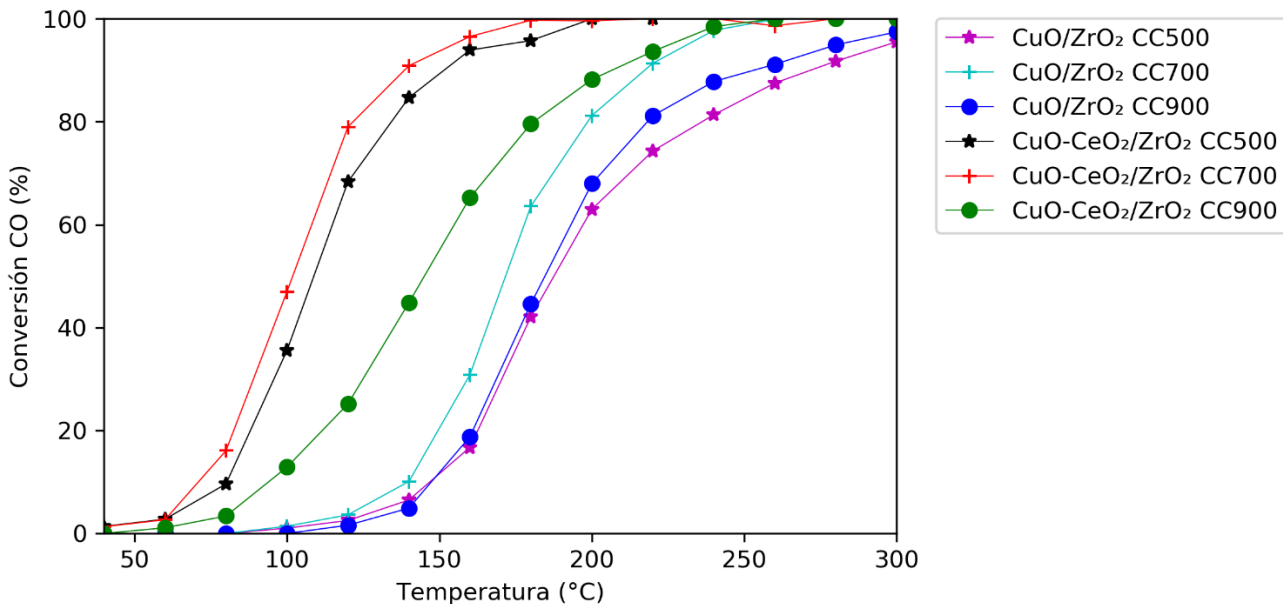


Figura 18: Cinética de catalizadores soportados en zirconia para la oxidación de CO

Finalmente, al comparar la actividad de estos catalizadores, preparados sobre el soporte precalcinado a 900 °C, con la de los catalizadores preparados por Alvarez [14], ver Figura 18 del Anexo 1, se aprecia que las actividades de los catalizadores bimetalicos calcinados a 500 °C y 700 °C, es levemente superior en el caso del soporte precalcinado a 500 °C. Sin embargo, al calcinar el catalizador a 900 °C, la actividad de los catalizadores preparados sobre el soporte precalcinado a 900 °C es levemente superior. En resumen, la temperatura óptima de precalcinación del soporte circonia, dependerá de la temperatura final a la cual se calcinará el catalizador.

Soporte sílica

La figura 19 corresponde a la actividad en la oxidación de CO de los catalizadores soportados en sílica. Se aprecia una alta conversión en el catalizador bimetalico calcinado a 500°C, llegando prácticamente 100% de conversión a 200 °C. La actividad cae bruscamente en los catalizadores bimetalicos calcinados a 700 y 900°C, los que alcanzan un 57% y un 18% de conversión respectivamente a los 300°C. Los experimentos TPRs y XRD muestran claramente que la perdida de actividad se origina en la aglomeración y separación de las partículas de CuO y CeO₂ al aumentar la temperatura de calcinación, con la disminución de los sitios interfaciales CuO-CeO₂ responsables de la actividad de estos catalizadores.

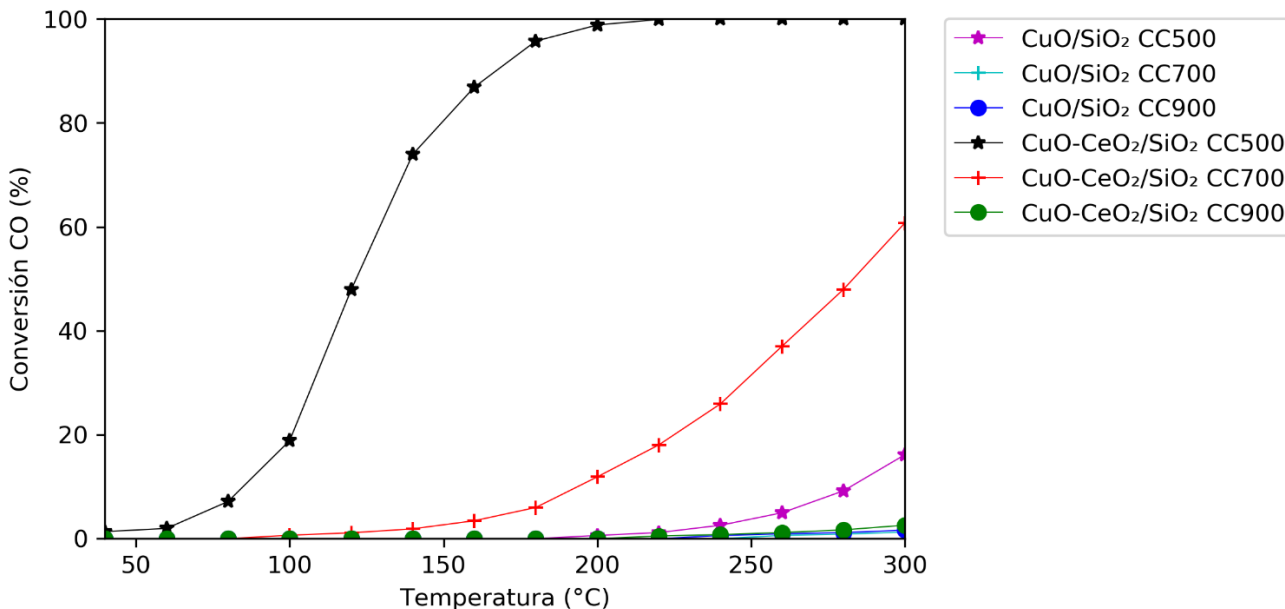


Figura 19: Cinética de catalizadores soportados en sílice para la oxidación de CO

En el caso de los catalizadores monometálicos solo el catalizador calcinado a 500°C demostró un grado de actividad sobre los 200°C, esto demuestra el rol de la ceria como precursor de la catálisis de estas reacciones.

Al comparar los catalizadores de este estudio con los del estudio previo [14], se aprecia que el efecto de pre-calcinar el soporte a 900 °C, genera una disminución importante de la actividad de los catalizadores, en especial, si el catalizador es calcinado a 500 °C. En efecto, en la Figura 18 del Anexo 1, se observa que el catalizador calcinado a 500 °C, alcanza 100% de conversión a 140 °C, es decir, a una temperatura 60 °C inferior a la requerida en el caso del catalizador preparado sobre el soporte precalcinado a 900 °C. Como en el caso del soporte sílice, se puede descartar cualquier efecto de oclusión del material activo por colapso de la estructura de la sílice, este efecto debería estar relacionado con diferencias en la superficie de la sílice que favorecen la formación de la interfase CuO-CeO₂ en el soporte precalcinado a 500 °C. Es probable que los grupos OH de la superficie tengan influencia en la formación de la interfase y en la actividad del catalizador. Este es un tema que requiere de mayor estudio en el futuro.

b) Descomposición de N_2O

Soporte alúmina.

La figura 20 corresponde a la actividad en la descomposición de N_2O para catalizadores soportados en alúmina. En el gráfico se observa que si bien los catalizadores bimetálicos son levemente mejores que los monometálicos existe una diferencia menos marcada que en el caso expuesto cuando el soporte está calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ ^[14], esta diferencia se puede explicar con la similitud de los valores de área específica de los catalizadores basados en alúmina cuando se precalcina el catalizador a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (ver Tabla 4).

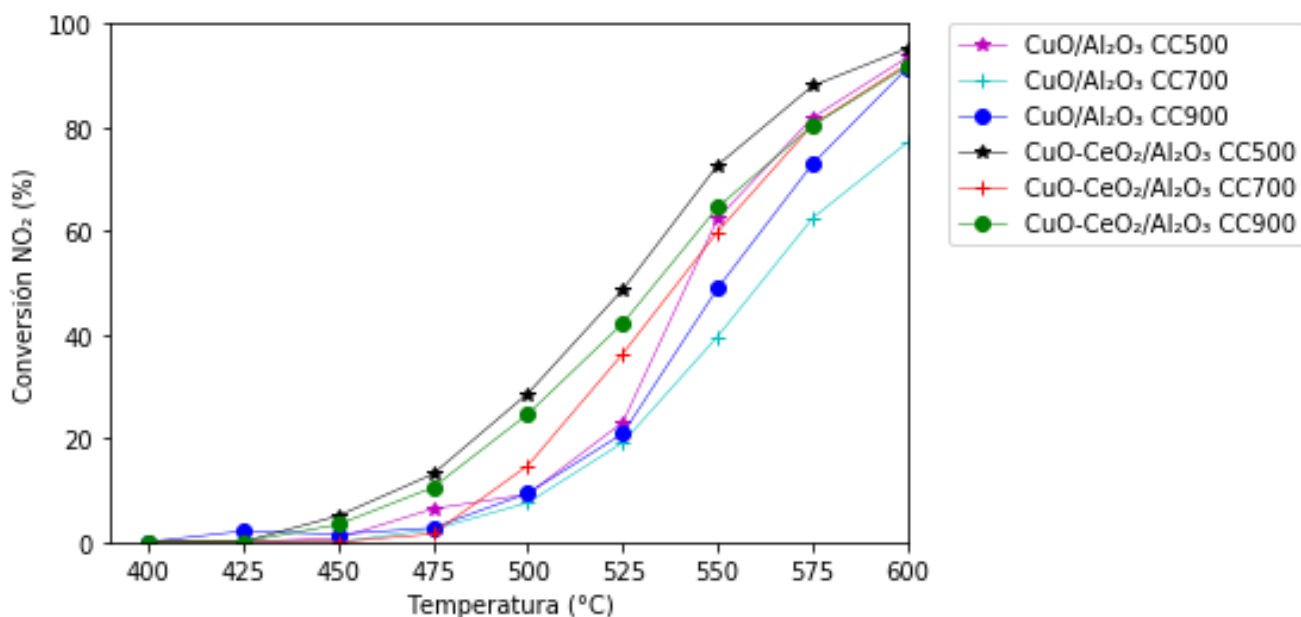


Figura 20: Cinética de catalizadores soportados en alúmina para reducción de NO_2

Al comparar los datos de la Figura 20, con los obtenidos en el trabajo de Alvarez, Figura 20 del Anexo 1, se puede concluir que los catalizadores preparados sobre el soporte alúmina precalcinada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ son siempre más activos que los obtenidos al precalcinarse el soporte a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Esto es especialmente notorio cuando el catalizador se calcina a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Lo anterior sugiere que los sitios activos no son exactamente los mismos en ambas reacciones, ya que en la reacción de oxidación de CO no existían diferencias de actividad importantes. Sin embargo, lo que es claro, es que en ambas reacciones participan sitios de la interfase. El hecho de que los catalizadores monometálicos sean también activos en la descomposición de N_2O , hace más complicado aislar el efecto de los sitios interfaciales. Sin embargo, se puede concluir que, en esta reacción, en contraste a lo observado con la oxidación de CO, es claramente positivo precalcinarse el soporte a mayor temperatura, con el objetivo de generar un catalizador activo y estable para la descomposición de N_2O a alta temperatura.

Soporte circonia.

En la Figura 21 se muestra la actividad en la descomposición de N_2O de los catalizadores soportados en circonia. Lo más interesante con este soporte, a diferencia de lo observado con alúmina, es que la actividad de los catalizadores bimetalógicos calcinados a 500 °C y 700 °C, es muy similar a la que presentan los catalizadores monometalógicos. En otras palabras, la adición de Ce no modifica significativamente la actividad de los catalizadores para la descomposición de N_2O . La similitud existente entre la cinética de los catalizadores monometalógicos y bimetalógicos calcinados a 500 y 700°C de este estudio sugieren que la influencia del óxido de cerio pasa a estar en un segundo plano, sugiriendo que los sitios activos sean los óxidos de cobre en la interfase $CuO-ZrO_2$ o bien las vacancias de oxígeno de la circonia en sitios vecinos al cobre. Así, los sitios activos en la interfase $Cu-ZrO_2$ parecen ser los responsables de la actividad de descomposición de N_2O de todos estos catalizadores. Podría ocurrir también, que los sitios de la interfase $CuO-CeO_2$ posean también actividad, pero ella sería muy similar a la que presentan los sitios de la interfase $CuO-ZrO_2$, por lo que no es posible diferenciar la influencia de cada uno de estos sitios en la actividad de los catalizadores bimetalógicos. Solo cuando cuando el catalizador se calcina a 900 °C, la actividad del catalizador bimetalógico es algo superior a la del catalizador monometalógico, lo que refleja un posible efecto de los sitios de la interfase $CuO-CeO_2$. Sin embargo, el hecho de que el catalizador bimetalógico tenga casi el doble de área que el monometalógico (ver Tabla 4), podría también explicar este fenómeno.

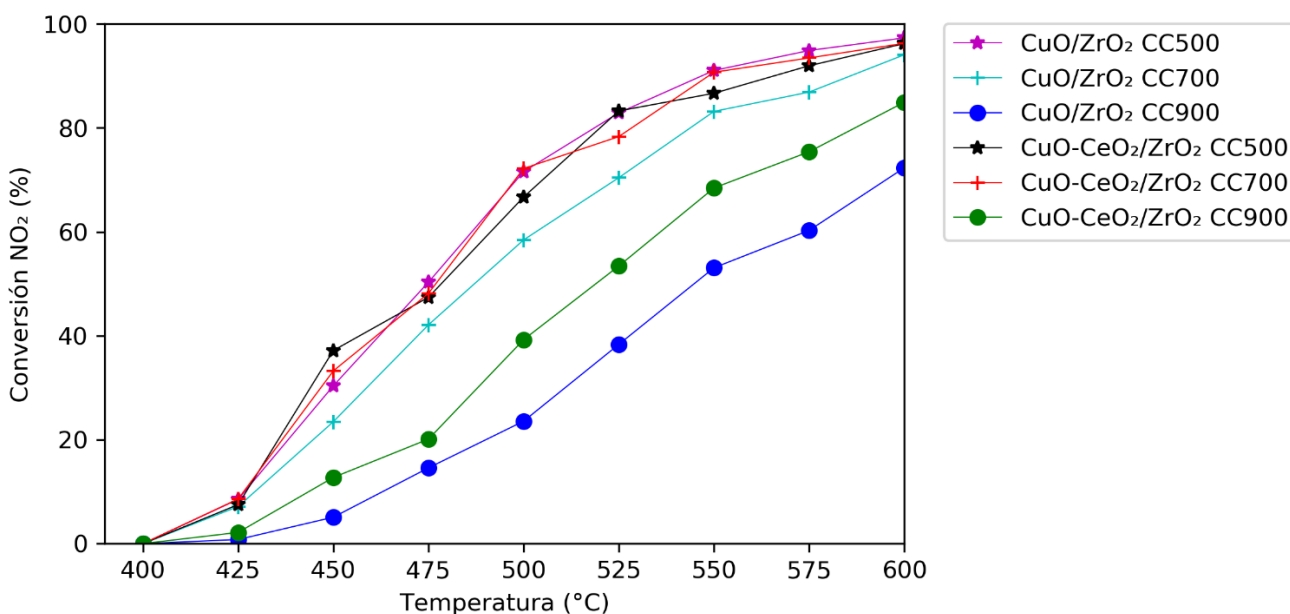


Figura 21: Cinética de catalizadores soportados en zirconia para reducción de NO_2

Al comparar la actividad de estos catalizadores con los obtenidos por Álvarez, que se muestran en la Figura 21 del Anexo 1, se observa que el comportamiento de los catalizadores calcinados a 500 °C y 700 °C, es muy similar, independiente de la temperatura de precalcinación del soporte. En el caso de los catalizadores calcinados a 900 °C, el

catalizador preparado sobre el soporte precalcinado a 900 °C es más activo que el preparado sobre el soporte precalcinado a 500 °C. Nuevamente, el efecto del área específica del catalizador podría explicar lo anterior. En efecto, en la Tabla 4, se observa que el área del catalizador bimetálico preparado sobre el soporte precalcinado a 900 °C es 4,6 m²/g, mientras el preparado sobre el soporte precalcinado a 500 °C es 2.9 m²/g. Debido a que la interfase CuO-ZrO₂ es activa, es razonable que la mayor área del catalizador que, esencialmente es el área del soporte ZrO₂, explique la mayor actividad del catalizador al formar mayor cantidad de sitios interfaciales CuO-ZrO₂. Así, el efecto de la adición de Ce podría ser positivo no tanto por generar sitios interfaciales CuO-CeO₂, sino por generar una mayor estabilidad del soporte al calcinar a 900 °C. Mayores estudios son necesarios para clarificar este punto. En resumen, la precalcinación del soporte a 900 °C, es conveniente para generar catalizadores de mayor actividad cuando los catalizadores se calcinan a alta temperatura en la

Soporte sílice.

La Figura 22 corresponde a la actividad en la descomposición de N₂O para catalizadores soportados en sílica. Para este soporte, se observa que los catalizadores monometálicos son poco activos en la descomposición de N₂O, en contraste de los otros 2 soportes observados en este estudio. Solo el catalizador bimetálico de cobre-cerio calcinado a 500°C, presenta conversión por sobre el 90% a los 600°C, demostrando que es la interfase CuO-CeO₂ la que posee alta actividad catalítica. Al aumentar la temperatura de calcinación de los catalizadores bimetálicos, la interfase disminuye por la aglomeración de las partículas de CuO y CeO₂, como muestran los TPRs y XRD de estos catalizadores, y la actividad decae bruscamente. El carácter inerte del soporte favorece la aglomeración de ambos óxidos al aumentar la temperatura de calcinación.

Al comparar estos catalizadores con los preparados por Álvarez, que se muestran en la Figura 22 del Anexo 1, se observa que los catalizadores presentados en este estudio demuestran una leve mayor actividad, pero no existe, en general, un efecto significativo de la temperatura de calcinación del soporte, como si era observable en la reacción de oxidación de CO. Así, se reafirma la idea de que los sitios activos de oxidación de CO no serían los mismos sitios de descomposición de N₂O, aun cuando en ambos casos, se ubican en la interfase CuO-CeO₂.

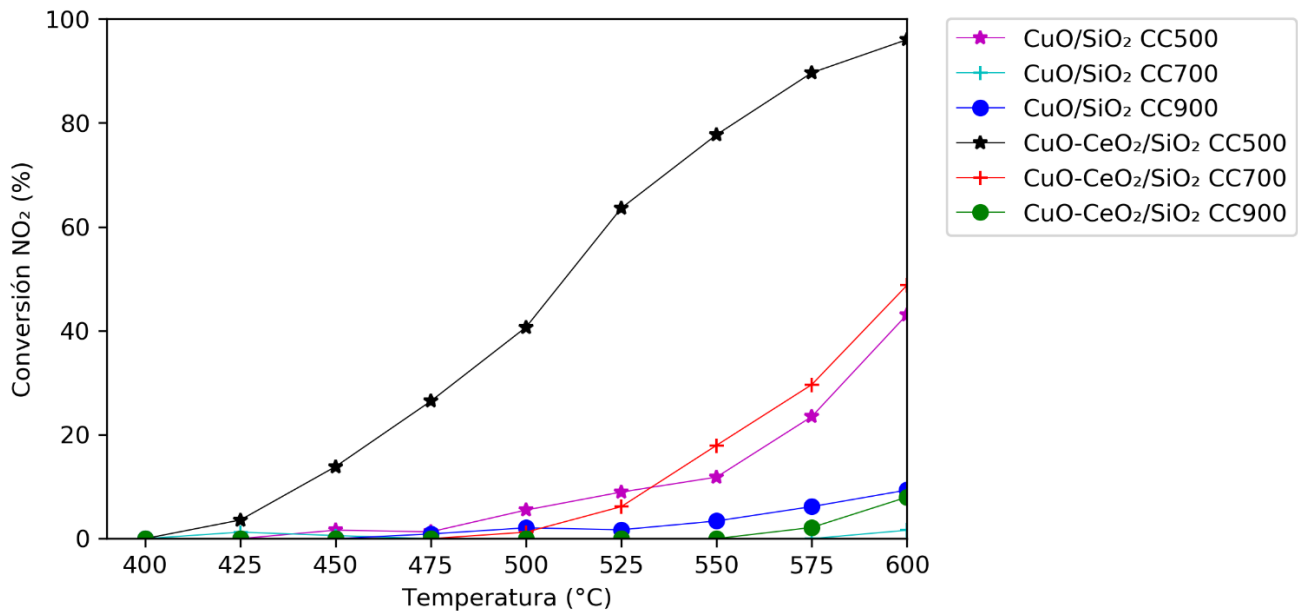


Figura 22: Cinética de catalizadores soportados en sílica para reducción de NO_2

Como resumen de lo observado en la reacción de descomposición de N_2O , se puede decir que los catalizadores soportados en circonia poseen la mayor actividad en la reacción de descomposición de N_2O , además de una mejor estabilidad térmica, obteniendo actividades a partir de los 425°C , mientras que los catalizadores soportados en alúmina poseen una estabilidad térmica similar a la circonia pero con una actividad menor. Asimismo, los catalizadores soportados en sílica son los que presentan peor actividad, llegando a ser casi inactivo para los catalizadores monometálicos.

Conclusiones

En base a los resultados y a la bibliografía analizada se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- La adición de CeO_2 a los catalizadores de cobre soportados sobre Al_2O_3 , ZrO_2 y SiO_2 , genera, en general, una mayor dispersión del metal de cobre y una mayor reducibilidad de las especies formadas por este metal en la interfase CuO-CeO_2 , lo que conduce a un importante aumento de la actividad de los catalizadores. Este efecto se observa en particular para la reacción de oxidación de CO de los catalizadores soportados en alúmina y sílica. Para el caso de la zirconia, el efecto es menos importante, dado que la interfase CuO-ZrO_2 es también activa.

- El rol del soporte utilizado en los catalizadores de este estudio tiene influencia en la formación y estabilidad térmica de la interfase CuO-CeO_2 y, por lo tanto, en su actividad catalítica. La sílica, en particular, al ser altamente inerte, promueve la formación de interfase entre cobre y cerio, pero favorece la migración y aglomeración de las especies metálicas al aumentar la temperatura, con la consiguiente destrucción de la interfase CuO-CeO_2 . La estabilidad de la interfase CuO-CeO_2 , y por lo tanto la actividad de los catalizadores bimetalicos, es mayor en los soportes alúmina y circonia, que el soporte sílice.

- El soporte circonia es el que genera el catalizador más activo al ser calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$, a pesar de las bajas áreas específicas obtenidas para dichos catalizadores. La mayor actividad de estos catalizadores al ser calcinados a alta temperatura, se debe a que la interfase CuO-ZrO_2 es también activa, y por lo tanto la actividad del catalizador es menos sensible a la desaparición de la interfase CuO-CeO_2 por la calcinación a alta temperatura.

- En el caso de los catalizadores soportados sobre Al_2O_3 y SiO_2 , se observa claramente la formación de la interfase CuO-CeO_2 y su influencia positiva en la actividad de oxidación de CO y descomposición de N_2O . Los resultados obtenidos, sin embargo, sugieren que los sitios activos de oxidación de CO no son los mismo sitios activos que para la descomposición de N_2O , aún cuando se ubican en la interfase CuO-CeO_2 .

- El efecto de precalcinarse el soporte a $500\text{ }^\circ\text{C}$ o $900\text{ }^\circ\text{C}$ sobre la actividad de los catalizadores, depende de la reacción que cataliza, del soporte utilizado, y de la temperatura de calcinación del catalizador. En el caso de la oxidación de CO , la temperatura de precalcinación del soporte tiene muy poca influencia sobre la actividad de los catalizadores al utilizar como soportes alúmina y circonia, independiente de la temperatura de calcinación final del catalizador. Sin embargo, sobre el soporte SiO_2 , la actividad del catalizador bimetalico calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ es sustancialmente mayor en el caso de precalcinarse el soporte a $500\text{ }^\circ\text{C}$ que a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Al aumentar la temperatura de calcinación del soporte, las diferencias tienden a desaparecer.

- En el caso de la descomposición de N_2O , sobre el soporte alúmina, la precalcinación a $900\text{ }^\circ\text{C}$ genera catalizadores más activos, independiente de la temperatura final de calcinación del catalizador. Sobre el soporte circonia, la actividad es muy similar si las temperaturas de calcinación son $500\text{ }^\circ\text{C}$ y $700\text{ }^\circ\text{C}$, pero es superior si el soporte es precalcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ y el catalizador es también calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente, sobre el

soporte sílice, la temperatura de precalcificación del soporte tiene un efecto marginal en la actividad de descomposición de N_2O , independiente de la temperatura final de calcificación del catalizador.

- Como conclusión global, se puede afirmar que no se observa un efecto de oclusión importante de material activo y pérdida de actividad catalítica durante el proceso de sinterización del soporte que ocurre al precalcificar el soporte a 500 °C y calcinar los catalizadores a 900 °C.

Bibliografía

- [1] POCH AMBIENTAL S.A. Inventario nacional de emisiones de gases efecto invernadero. Santiago, 2008.
- [2] Jacobson, M.Z.; Colella, W.G; Golden, D.M. *Science* 2005, 308, 1901.
- [3] Li, Y.; Fu, Q.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Appl. Catal., B* 2000, 27, 179.
- [4] M.H.Thiemens, W.C.Trogler, *Science* 251 (1991) 932.
- [5] F.Kapteijn, J. RodriguezMirasol, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B-Environmental* 9(1996) 25.
- [6] A.Dandekar, M.A. Vannice, Decomposition and reduction of N₂O over copper catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 22 (1999) 179.
- [7] J.Ma, N.M.Rodriguez, M.A. Vannice, R.T.K. Baker, *Top.Catal.* 10 (2000) 27.
- [8] N.Thomas, L.Caretto, K.Nobe, *Ind.Eng.Proc.Des.Dev.* 8(1969) 282.
- [9] Z.H.Zhu, H.Y. Zhu, S.B. Wang, G.Q. Lu, *Catal. Lett.* 91 (2003) 73.
- [10] K.W. Yao, S. Jaenicke, J.Y.Lin, K.L.Tan, *Appl.Catal. B Environ.* 16 (1998) 291.
- [11] C.Morterra, E.Giamello, G.Cerrato, G.Centi, S.Perathoner, *J.Catal.* 179 (1998) 111.
- [12] H.Zhou, Z.Huang, C.Sun, F.Qin, D.Xiong, W. Shen, H.Xu, *Appl.Catal.B Environ.* 125 (2012) 492.
- [13] A.Adamski, W.Zajac, F.Zasada, Z.Sojka, *Catal.Today* 191 (2012) 129.
- [14] P.Alvarez. Estudio de la influencia del soporte en la estabilidad térmica de catalizadores bimetálicos de cobre-creio y su efecto en la actividad en la oxidación de CO y la descomposición de N₂O. Santiago, Chile. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y matemáticas, 2010, 107p.
- [15] Y.Yao, J.Kummer, *J.Catal.* 46(1977)388
- [16] G.Jernigan, G.Somorjai, *J.Catal.* 147(1994) 567.
- [17] Zhou.Ren-Xian, Jiang Xiao-Yuan, Mao Jian-Xin, Zheng Xiao-Ming. *Applied Catalysis A: General* 162(1997) 213-222.
- [18] W.Crew, R.Madix, *Surf.Sci.* 356(1996) 1.
- [19] V.Sadykov, S.Tikhov, *J.Catal.* 165(1997)279.
- [20] K.Nagase, Y.Zheng, Y.Kodoma, J.Kakuta, *J.Catal.* 187(1999) 123.

- [21] R.Colen,M.Kolodziejczyk, B.Delmon,J.Block, Surf.Sci.412 (1998) 447.
- [22] K.Fujimoto,F.Ribeiro,M.Avalos-Borja,E.Iglesia, J.Catal.179 (1998) 431.
- [23] E.Pierron,J.Rashkin,J.Roth,J.Catal.9(1967) 38.
- [24] M.Shelef,K.Otto,H.Ghandi,J.Catal.12 (1968) 361.
- [25] F.Severino,J.Laine,Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.22(1983) 396.
- [26] Jacobson,M.Z.; Colella,W.G; Golden,D.M. Science 2005, 308,1901.
- [27] K.Choi,M.Vannice,J.Catal.131 (1991)22.
- [28] F.van Neer, B . van der Linden, A.Bliek,Catal.Today 38 (1997) 115.
- [29] P.Park, J. Ledford, Appl. Catal. B : Environ.15 (1998) 221.
- [30] N.Thomas,L.Caretto,K.Nobe,Ind.Eng.Proc.Des.Dev.8(1969) 282.
- [31] W.Dow,T.Huang,J.Catal.147 (1994) 322.
- [32] W.Dow,Y.Wang,T.Huang,J.Catal.160 (1996) 155.
- [33] C.Chien, J.Shi, T. Huang, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 1544.
- [34] T.Huang, K.Lee, H. Yang, W. Dow, Appl. Catal. A 174 (1998) 199.
- [35] R.Friedman,J.Freeman,J.Catal.55 (1978)10.
- [36] B.Strohmeier, D. Leyden, R. Field, D. Hercules, J. Catal.94 (1985) 514.
- [37] Okamoto,H.,Kawamura,G.,Kudo,T. J.Catal.82,332(1983).
- [38] Saranteas, C.,Stoukides,M., J.Catal.93,417(1985).
- [39] Pierron, E.D., Rashkin,J.A.,Roth,J.F., J.Catal. 9, 38 (1967).
- [40] Yanase,A.,Komiyama,H.,Surf.Sci.248,11 (1991).
- [41] W.Liu,M.Flytzani-Stephanopoulos, J.Catal.153,304(1995).
- [42] W.Li, Q.Fu,M.Flytzani-Stephanopoulos, Applied Catalysis B 27, 179 (2000).
- [43] L.Kundakovic,M.Flytzani-Stephanopoulos,Applied Catalysis A 171, 13 (1998).
- [44] S.Meriani, Mater. Sci.Eng. A109 (1089)121.
- [45] G.Balducci,P.Fornasiero,R.Di Monte, J. Kaspar, S. Meriani, M.Graziani, Catal.Lett.33(1995) 193.

- [46] A.I.Tarasov, I.K.Przhevalshaya, V.A. Shvets, V.B. Kazanskii, *Kinet.Katal.*29(5)(1988) 1181.
- [47] C.Li,Y.Chen,W.Li,Q.Xin, *New Aspects of Spillover in Catalysis*, Elsevier Science,Amsterdam, 1993, p217.
- [48] H.C.Yao,Y.F.Yao,*J.Catal.*86 (1984) 254.
- [49] Wang,X.;Rodriguez,J.A.;Hanson,J.C.;Gamarra,D.;Fernandez-Garcia,M.;MartinezArias,A. *J.Phys.Chem.B* 2005,109,19595.
- [50] T.Tabakova,F.Bocuzzi,M.Manzoli,J.Sonczak, V.Idakiev,D.Adreeva, *Applied Catalysis A* 298, 127 (2006).
- [51] A.Dandekar, M.A.Vannice, *Applied Catalysis B-Environmental* 22 (1999) 179.
- [52] X.D.Xu,H.L.Xu, F.Kapteijn,J.A.Moulijn, *Applied Catalysis B-Environmental* 53(2004) 265.
- [53] <http://www.state.gov/e/oes/rls/rpts/car4/90324.htm> (Última Consulta 13/02/2018)
- [54] J.Perez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schoffel, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis BEnvironmental* 44(2003) 117.
- [55] R.W. van den Brink, S.Booneveld, J.R. Pels, D.F. Pels, D.F. Bakker, M.J.F.M.Verhaak, *Appl.Catal.B* 32(2001) 73.
- [56] Market analysis DeN2O. Market potential for reduction of N2O emissions at nitric acid facilities, Jacobs Engineering Nederland, Leiden, 2001.
- [57] J.Perez-Ramirez, F.Kapteijn, G.Mul, X.Xu, J.A. Moulijn, *Catal. Today* 76 (2002) 55.
- [58] S.S.Kim,S.J.Lee,S.C.Hong,*Chem.Eng.J.*169(2011)173.
- [59] S.Parres-Esclapez,I.Such-Basanez,M.J.Illan-Gomez,C.Salinas-Martinez de Lecea, A.Bueno-Lopez,*J.Catal.*276(2010)390.
- [60] A.Bueno-Lopez, I.Such-Basanez,C.Salinas-Martinez de Lecea, *J. Catal.*244(2006) 102.
- [61] Y.Li,J.N.Armor, *Appl.Catal. B Environ.*1 (1992)21.
- [62] M.Konsolakis, F.Aligizou,G.Goula,I.V.Yentekakis,*Chem.Eng.J.*230(2013)286.
- [63] A.Bueno-Lopez,I.Such-Basanez,C.Salinas-Martinez de lecea, *J.Catal.*244 (2006) 102
- [64] S.S.Kim,S.J.Lee,S.C.Hong,*Chem.Eng.J.*169(2011)173.
- [65] M.Zabilskiy,B.Erjavec,P.Djinovic,A.Pintar, *Chemical Engineering Journal* 254, 153(2014).

- [66] M.Zabilskiy, P.Djinovic, B.Erjavec, G.Drazic, A.Pintar, Applied Catalysis B 163,113(2015).
- [67] Z.Zhu,H.Zhu,S.Wang,G.Lu,Catalysis Letters 91,73(2003).
- [68] K.Yao, S.Jaenicke,J.Lin,K.Tan, Applied Catalysis B 16, 291 (1998).
- [69] G.Centi, G.Cerrato, S. Angelo, U. Finardi, E.Giamello, C. Morterra, S. Perathoner, Catalysis Today 27, 265 (1996).
- [70] C,Morterra, E. Giamello, G. Cerrato, G. Centi, S. Perathoner, Journal of Catalysis 179,111 (1998).
- [71] N.Pasha,N.Lingaiah, P.S.S.Prasad, Catalysis Letters 127 (2009) 101.
- [72] K.Asano, C.Ohnishi,S.Iwamoto,Y.Shioya, M.Inoue, Applied Catalysis BEnvironmental 78(2008) 242.
- [73] P.Gunawardana, H.Lee, D.Kim, International Journal of Hydrogen Energy 34, 1336 (2009).
- [74] P.Djinovic, J.Levic, A.Pintar, Catalysis Today 138, 222 (2008).
- [75] X. Wang, J. Rodríguez, J. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. FernándezGarcía, J. Physical Chemistry B 110, 428 (2006).
- [76] P. Djinovic, J. Batista, A. Pintar, Applied Catalysis A 347, 23 (2008).
- [77] X. Chen, Y. Liu, G. Niu, Z. Yang, M. Bian, A. He, Applied Catalysis A 205, 159 (2001).
- [78] S. Pradhan, A. Reddy, R. Devi, S. Chilkuri, Catalysis Today 141, 72 (2009).
- [79] Aguila. Gonzalo, Gracia.Francisco,Araya.Paulo. Applied Catalysis A: General 343(2008)16-24.
- [80] Astudillo.Julian,Aguila.Gonzalo,Diaz.Francisco,Guerrero.Sichem,Araya.Paulo.Applie d Catalysis A:General 381(2010)169-176
- [81] Aguila.Gonzalo,Guerrero.Sichem,Araya.Paulo.Applied Catalysis A:General 462 (2013)56-63.
- [82] G. Aguila, F. Gracia, J. Cortés, P. Araya, Applied Catalysis B 77, 325 (2008).
- [83] Guzman Olivares,Igor Alfredo. Estudio de Sistema catalítico para adsorción de NO con O2, basado en catalizadores de Na-Cu/TiO2.Tesis(Magister en ciencias de la ingeniera mención química) Santiago, Chile. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y matemáticas, 2010,107p.

- [84] Niemantsverdriet.J.W. Spectroscopy in Catalysis, An Introduction. 3ra edicion.Wiley-VCH.(2007) 345p.
- [85] C.Chien,J.Shi,T.Huang,Ind.Eng.Chem.Res.36(1997) 1544.
- [86] I. Savaj. Efecto del soporte sobre la actividad y selectividad de catalizadores soportados de cobalto en la reacción de reformado de etanol con vapor. Tesis (Magister en ciencias de la ingeniería con mención química) Santiago, Chile. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias físicas y matemáticas, 2010, 17p.
- [87] I. Savaj. Efecto del soporte sobre la actividad y selectividad de catalizadores soportados de cobalto en la reacción de reformado de etanol con vapor. Tesis (Magister en ciencias de la ingeniería con mención química) Santiago, Chile. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias físicas y matemáticas, 2010, 18p.
- [88] B.Strohmeier,D.Leyden,R.Field,D.Hercules,J.Catal.94(1985)514.
- [89] Zhou.Ren-Xian,Jiang Xiao-Yuan,Mao Jian-Xin,Zheng Xiao-Ming. Applied Catalysis A: General 162(1997) 213-222.
- [90] Aguila. Gonzalo, Gracia.Francisco,Cortes.Joaquin,Araya.Paulo. Applied Catalysis B: Environmental 77(2008)325-338
- [91] Gu.Chunlei, Lu.Suhong,Miao.Jie,Liu.Yuan,Wang.Yaquan.International Journal of hydrogen energy 35(2010) 6113-6122.
- [92] Ge.Chengyan,Liu.Lichen,Liu.Zhuotong,Yao.Xiaojiang,Cao.Yuan,Changjin.Tang,Gao .Fei,Dong.Dong.Catalysis Communications 51(2014)95-99.
- [93] W.Shan,W.Shen,C.Li,Chem.Mater. 15(2003)4761-4767.

Anexo A

Tabla de Imágenes estudio previo (realizado por Pablo Álvarez [14])

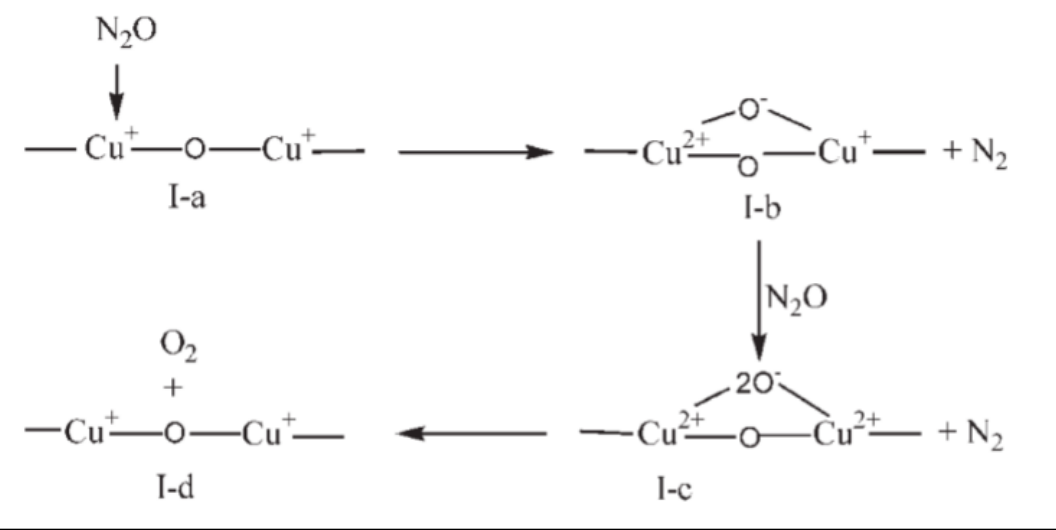
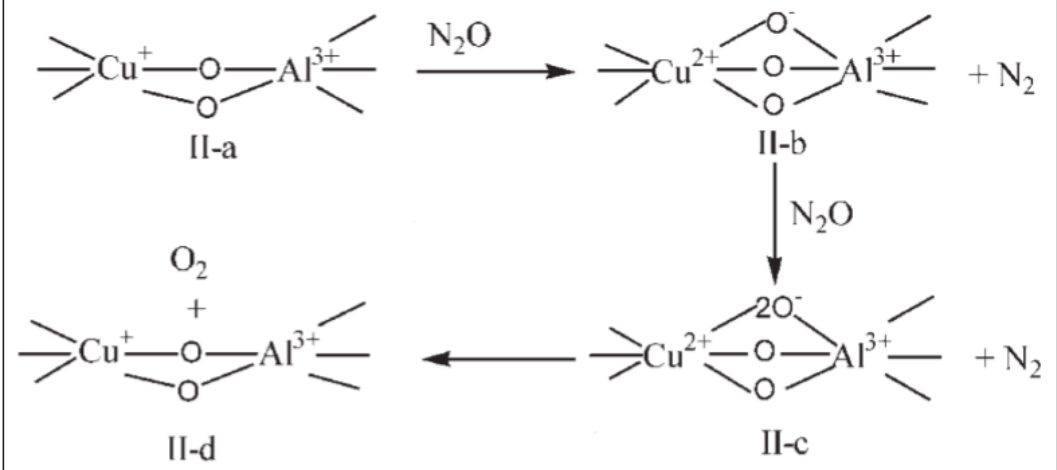
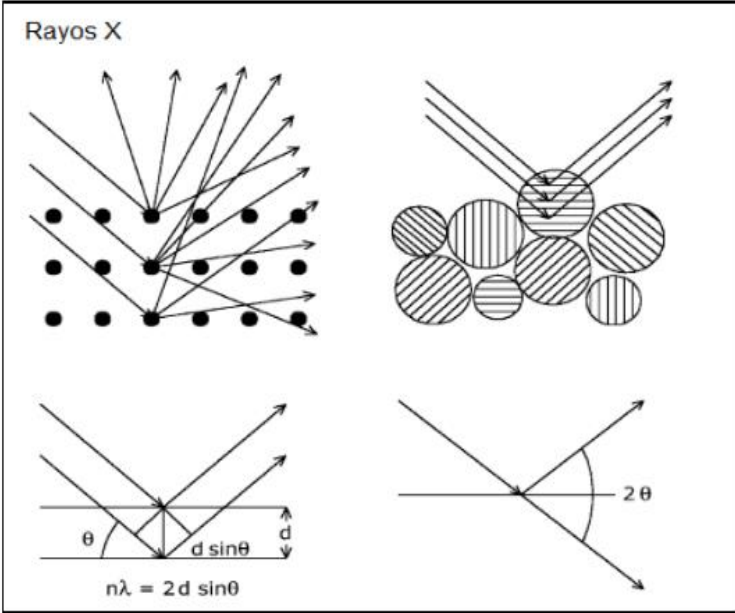
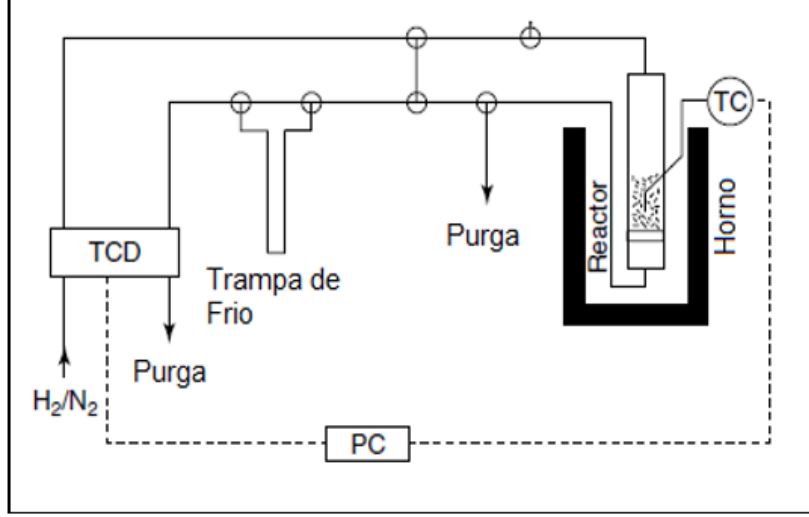
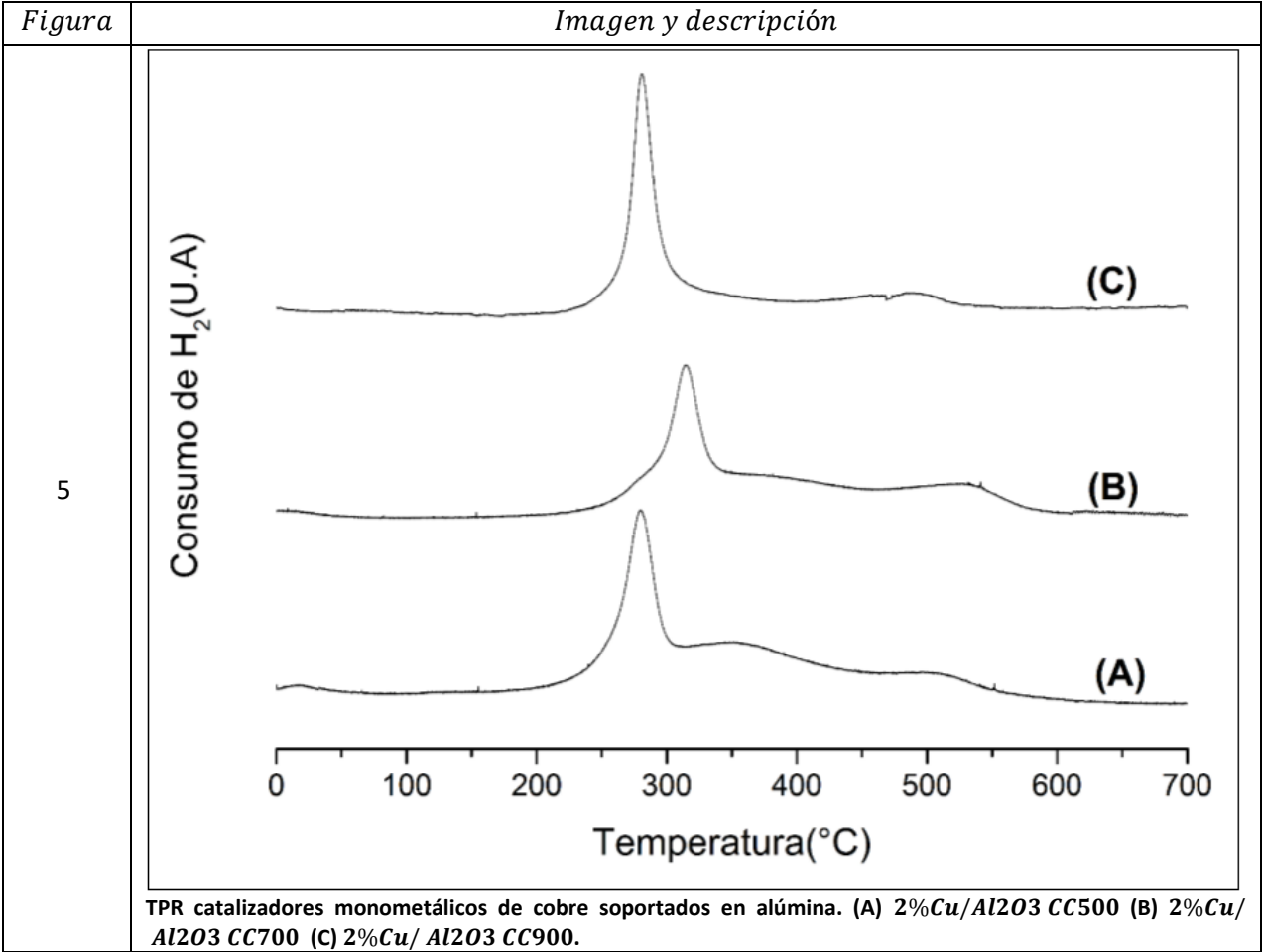
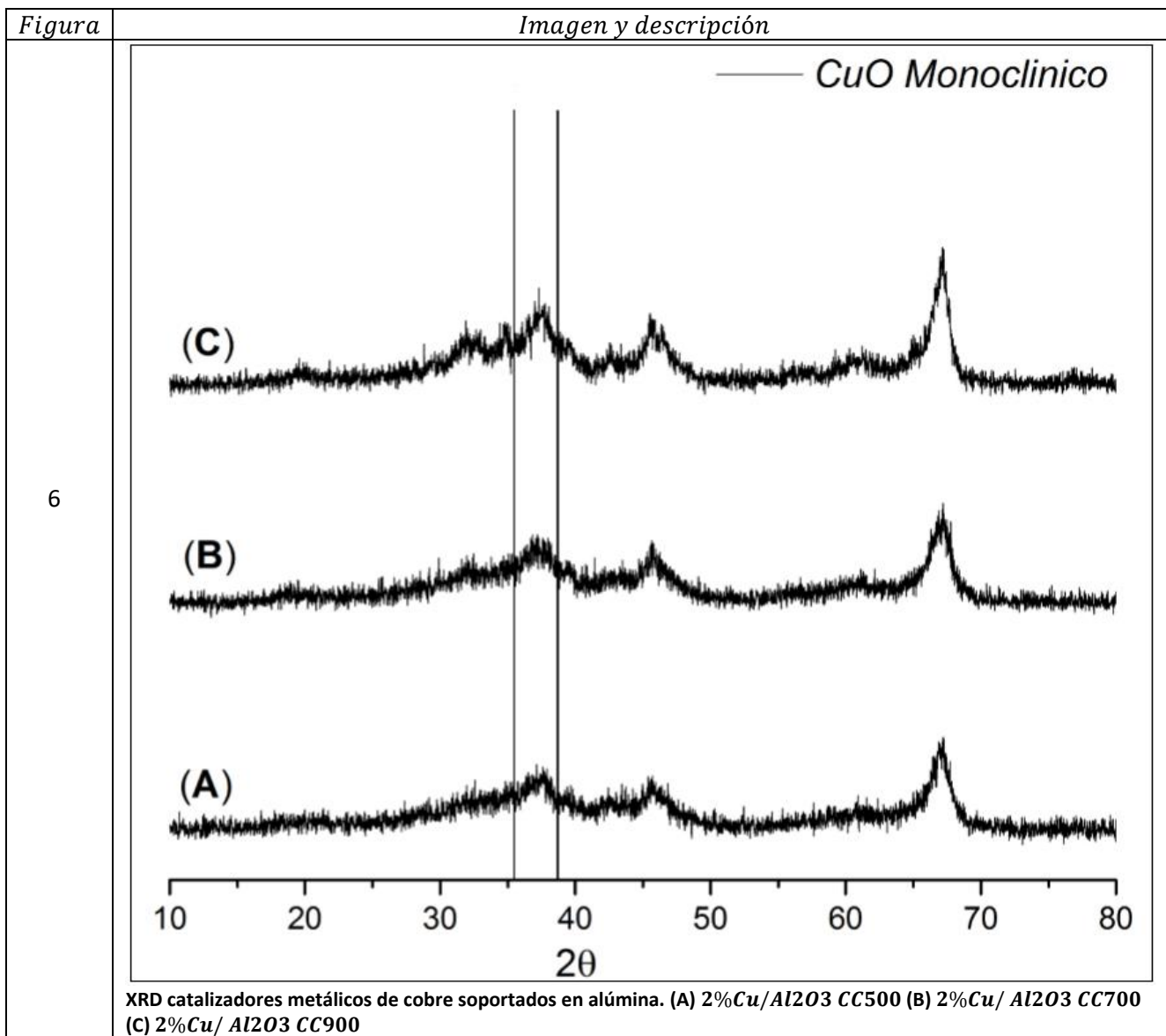
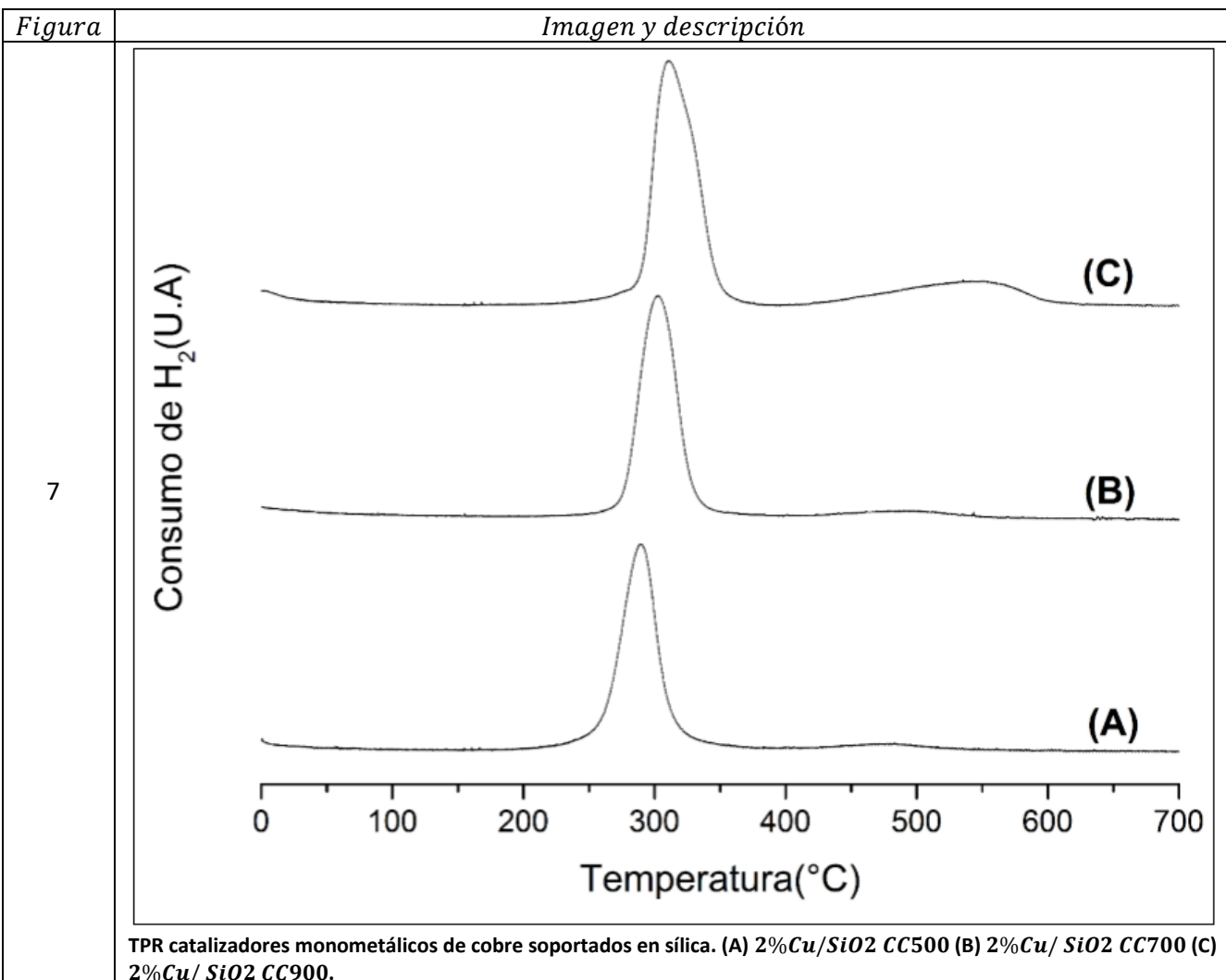
Figura	Imagen y descripción
1	 <p data-bbox="367 951 1471 1010">Esquema de mecanismo de reacción para descomposición de N_2O sobre par de iones de Cu^{+2} soportados en Al_2O_3</p>
2	 <p data-bbox="367 1539 1446 1598">Esquema de mecanismo de reacción para descomposición de N_2O sobre par de iones de Cu^{+2} soportados en Al_2O_3</p>

Figura	Imagen y descripción
3	 <p>Rayos X difractados constructivamente por átomos en una red cristalina ordenada cuyas direcciones de difracción son fijadas por la ley de Bragg. Los ángulos de difracción de máxima intensidad permiten calcular el espaciamiento entre los diferentes planos y además permiten la identificación de fases cristalográfica</p>
4	 <p>Esquema del equipo utilizado en los experimentos TPR</p>



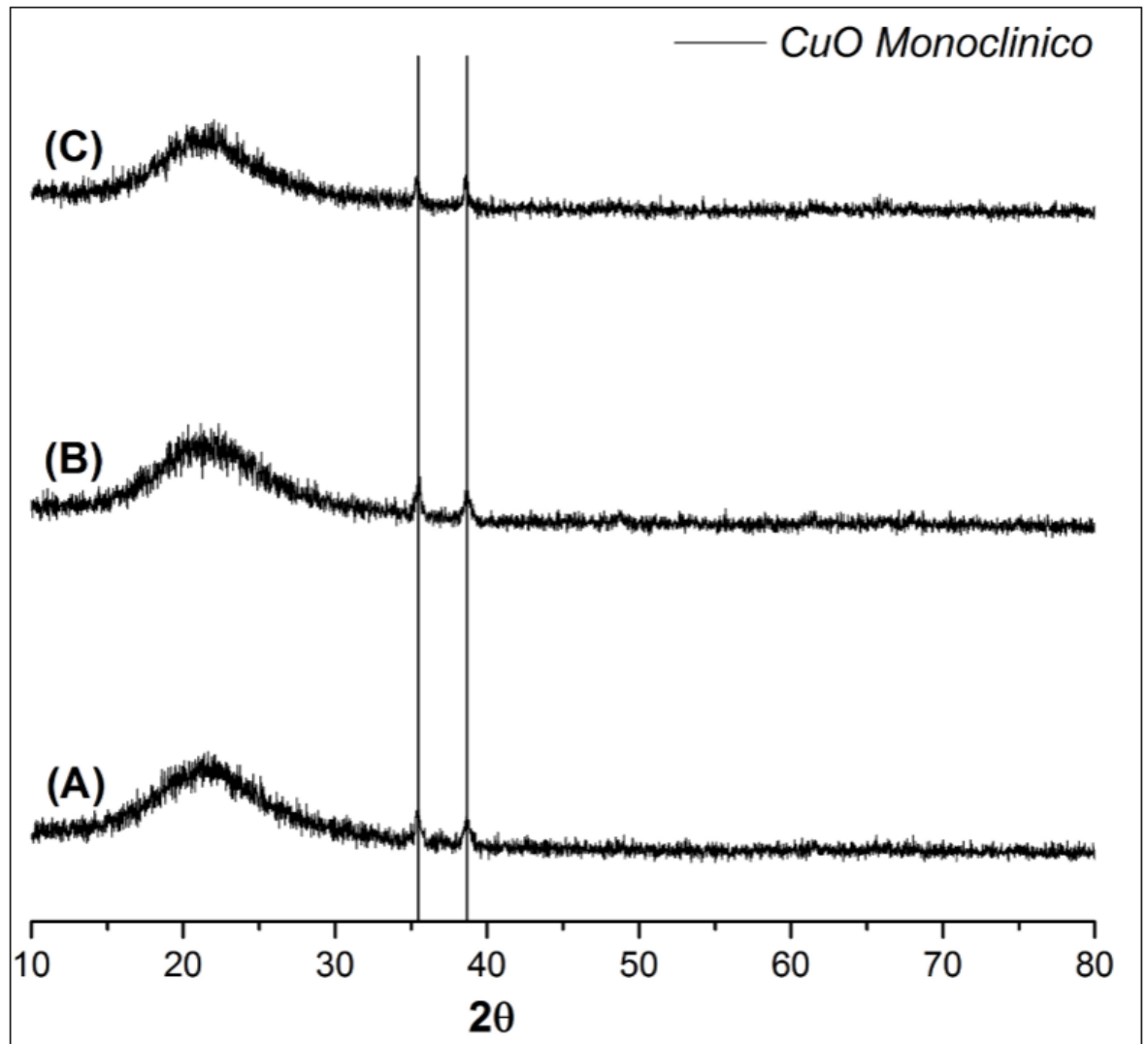




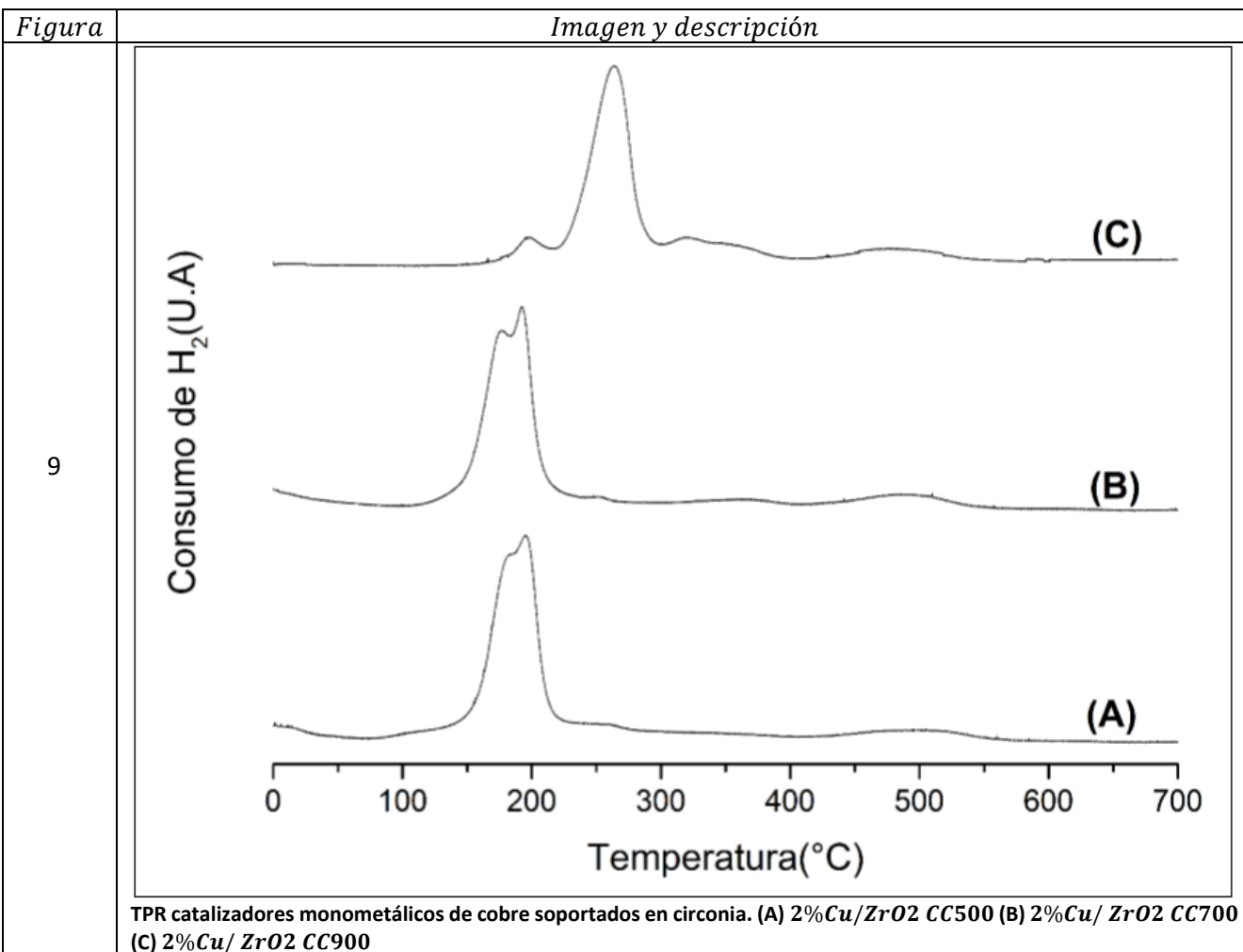
Figura

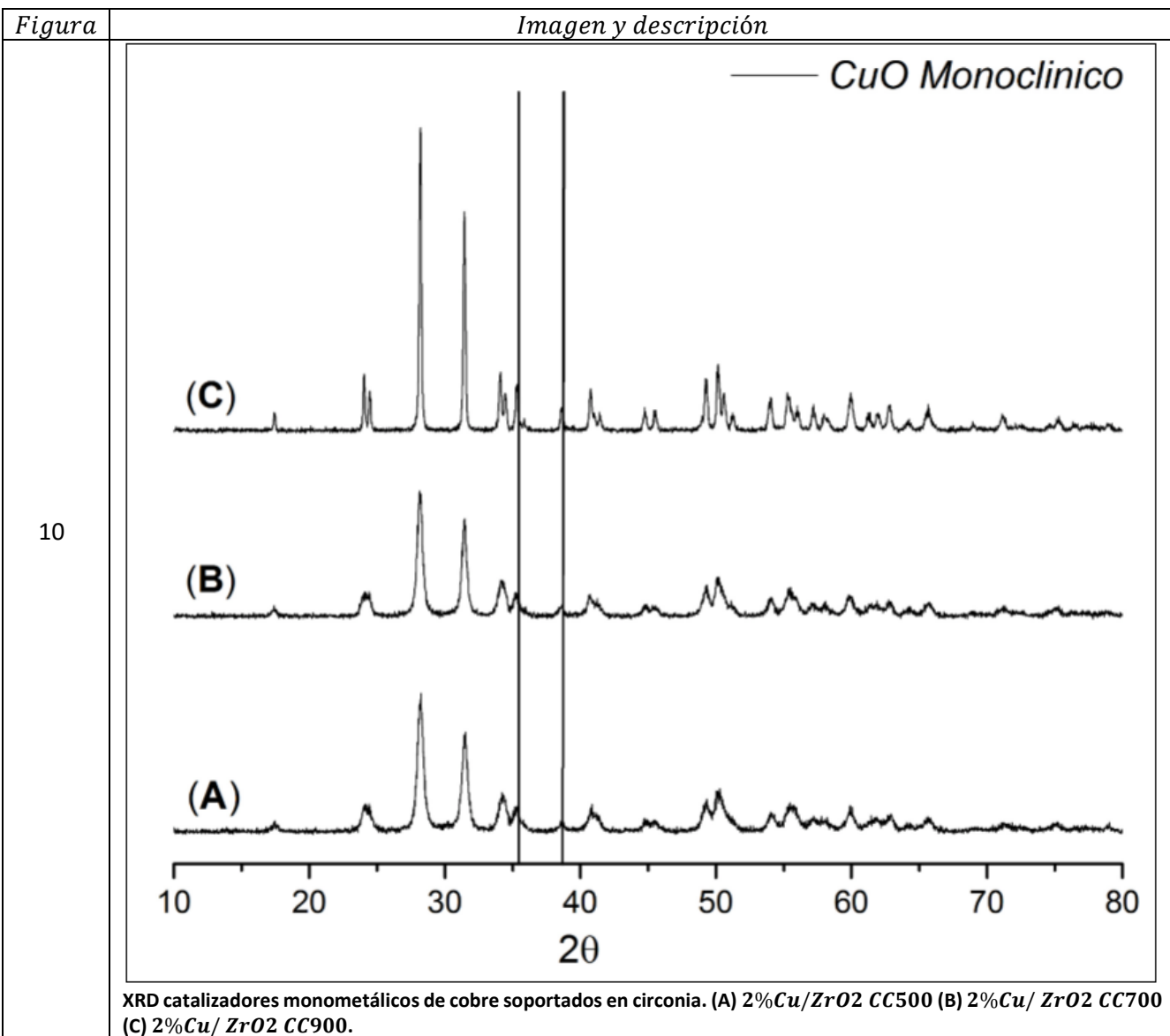
Imagen y descripción

8



XRD catalizadores monometálicos de cobre soportados en sílica. (A) 2%Cu/SiO₂ CC500 (B) 2%Cu/ SiO₂ CC700 (C) 2%Cu/ SiO₂ CC900.



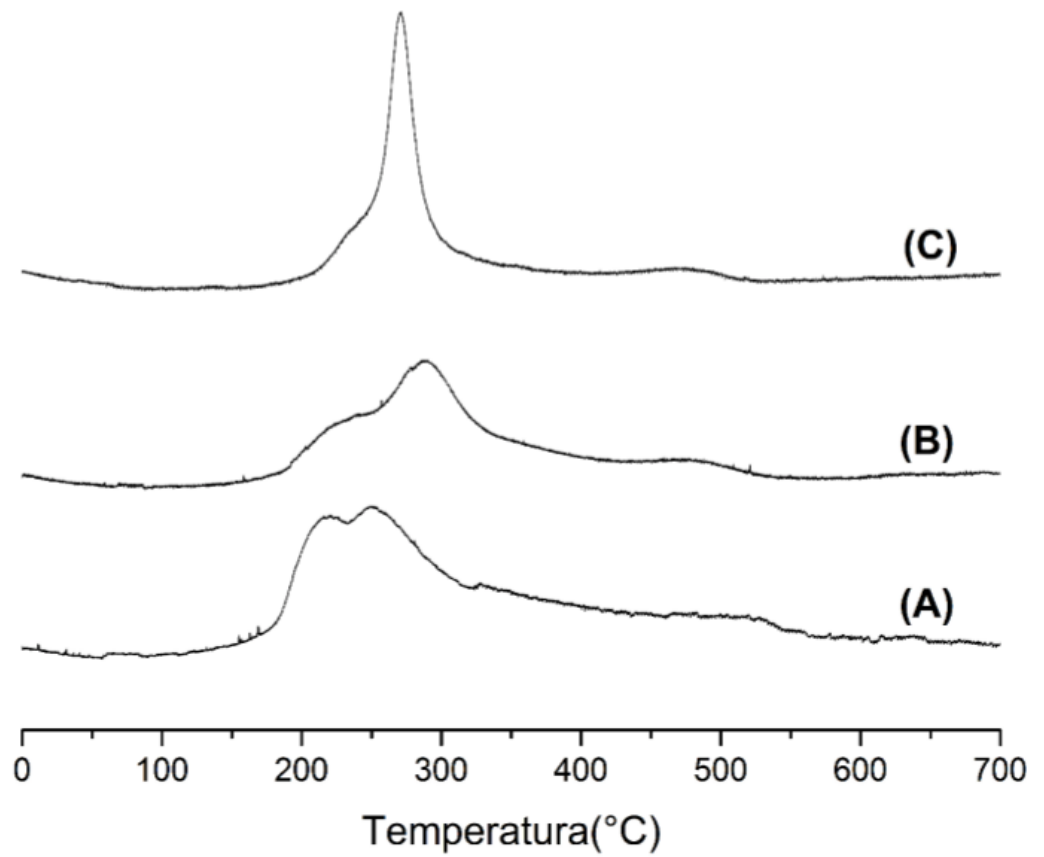


Figura

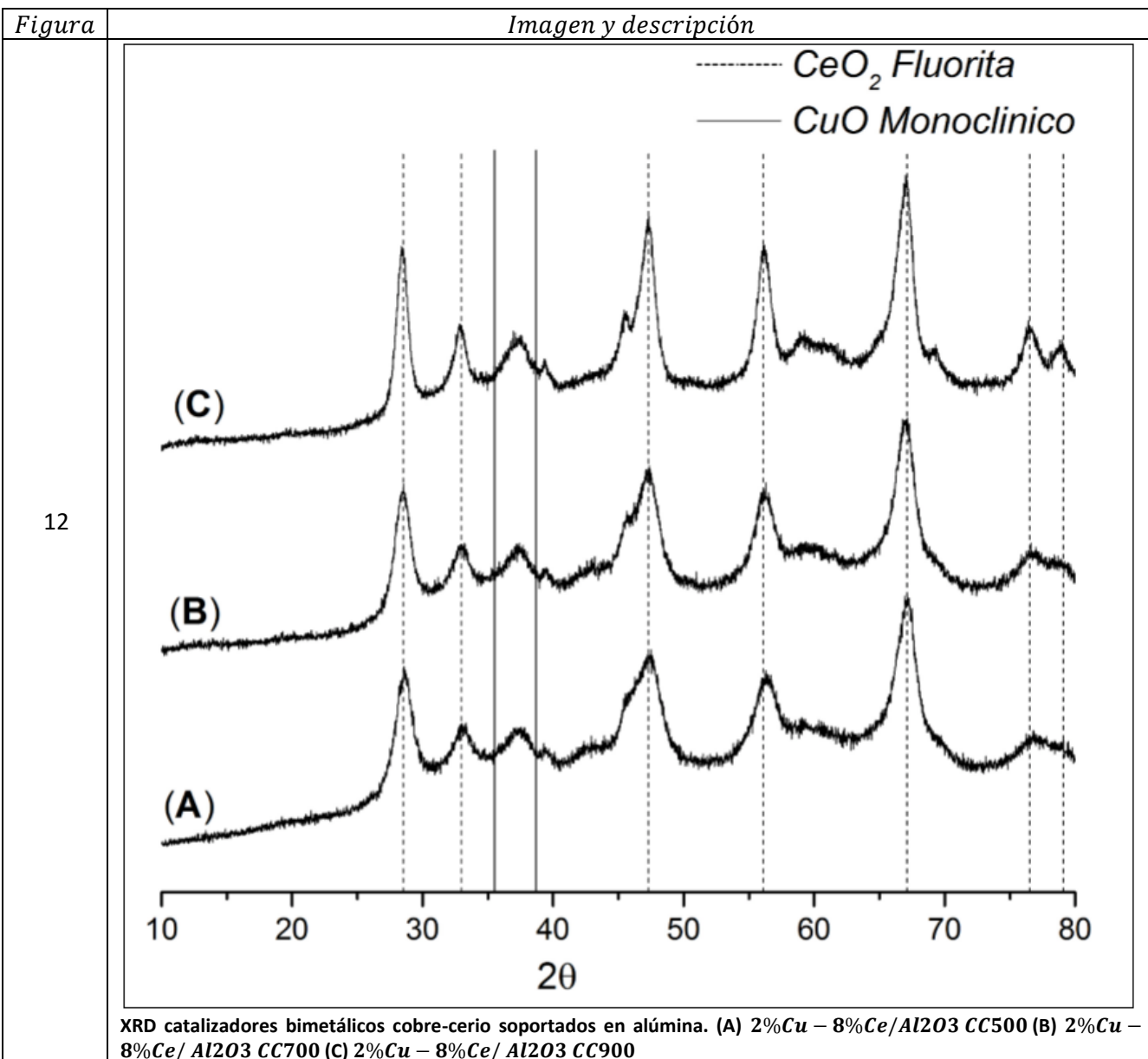
Imagen y descripción

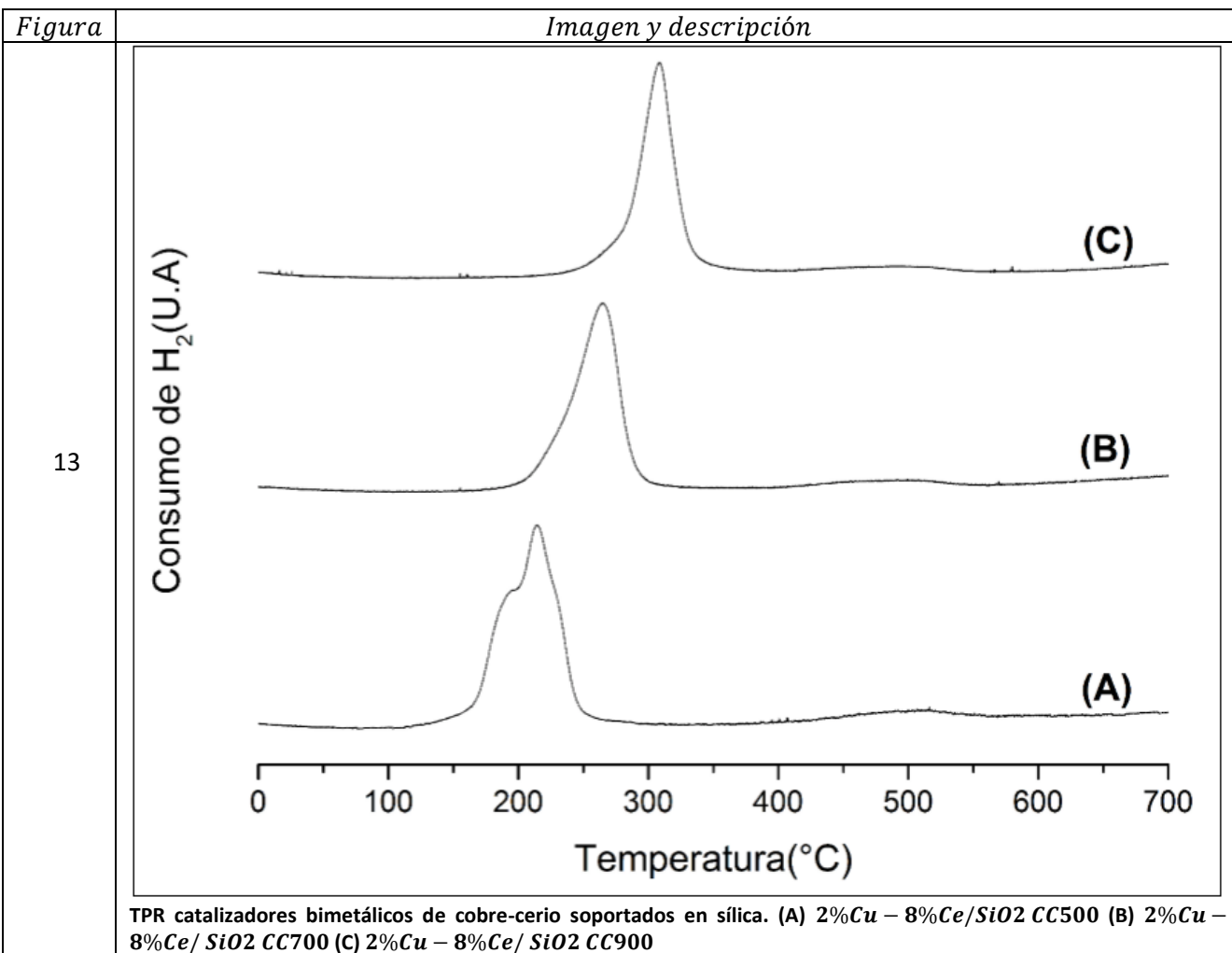
11

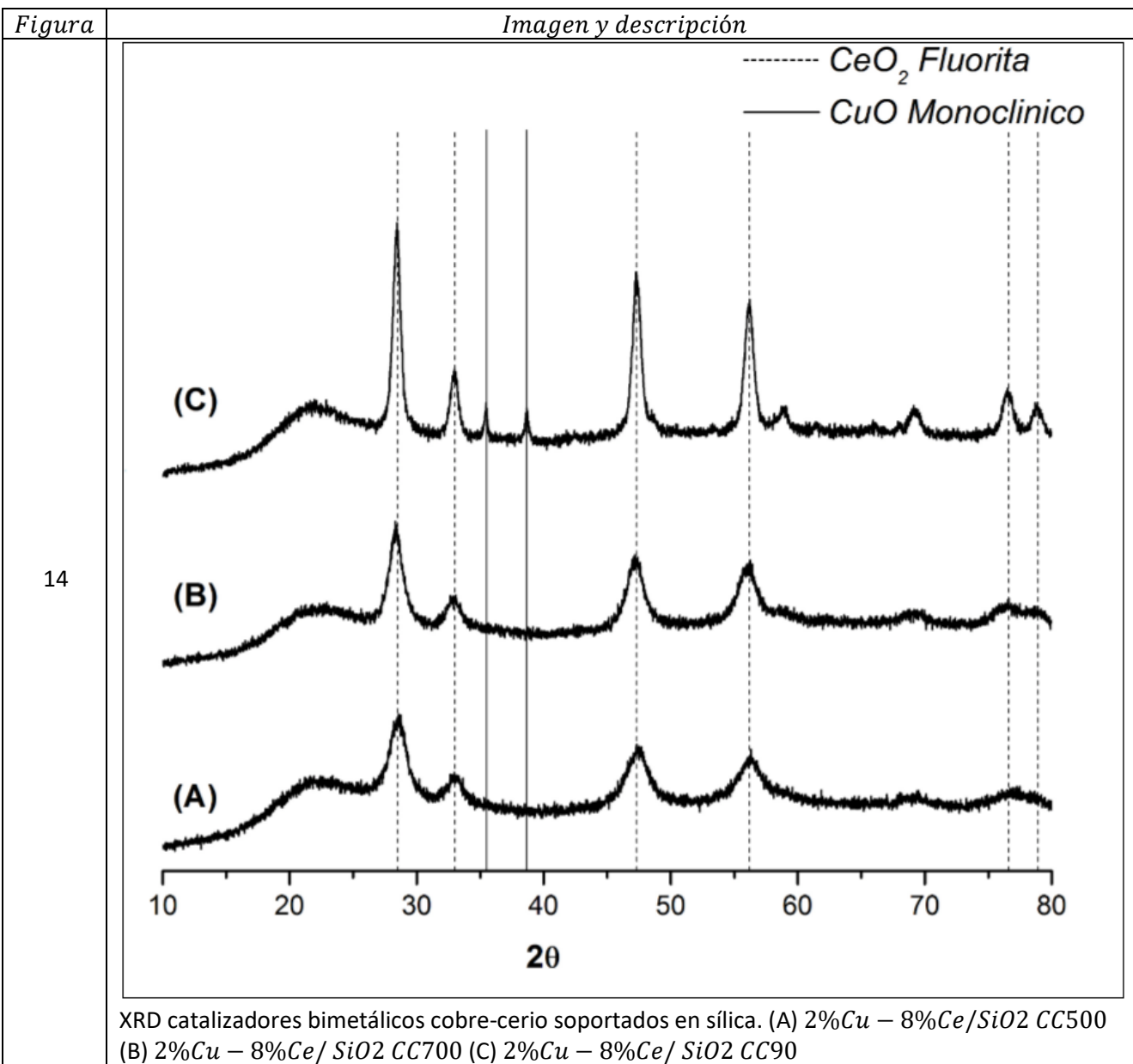
Consumo de H₂(U.A)

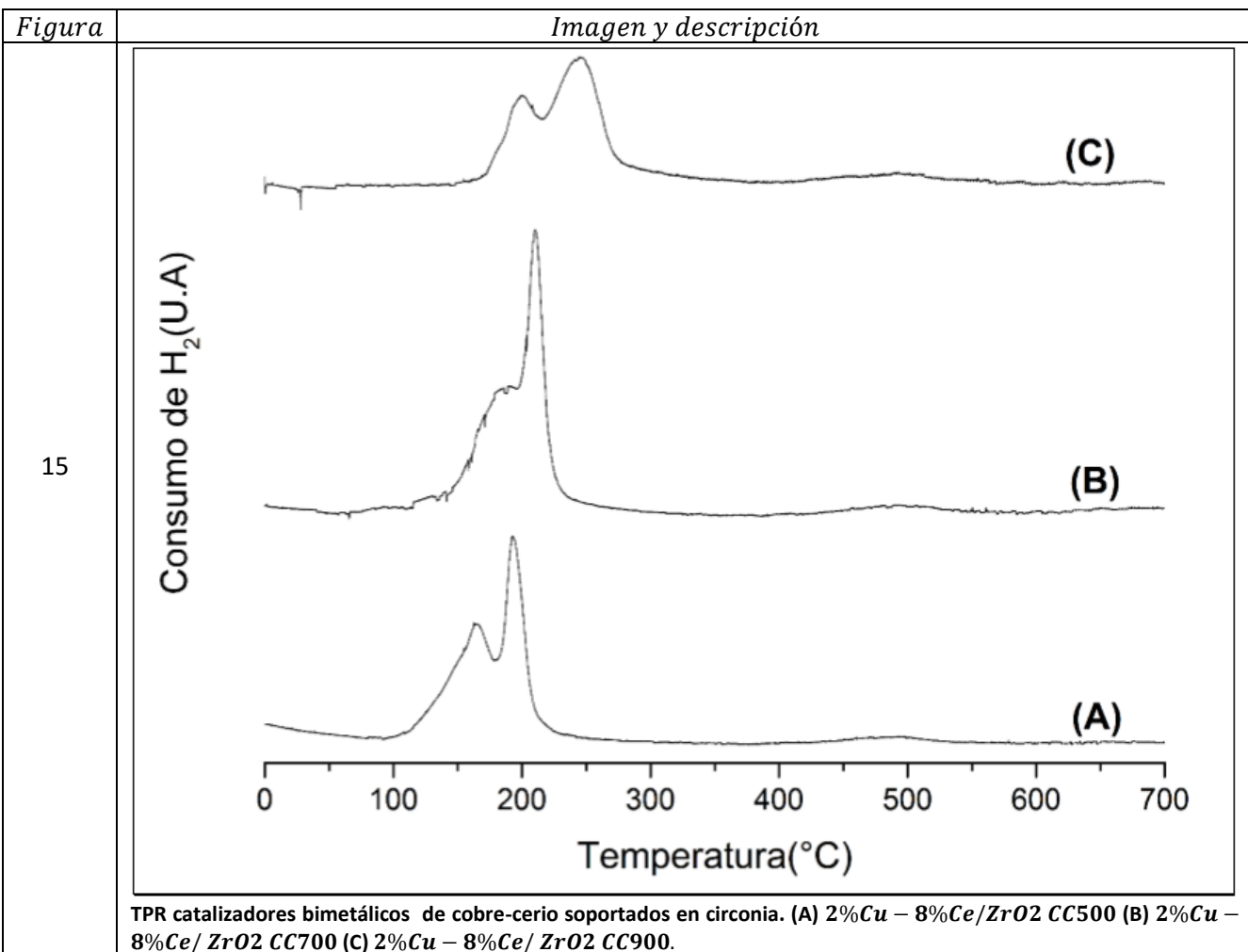


TPR catalizadores bimetalicos de cobre-cerio soportados en alúmina. (A) 2%Cu – 8%Ce/Al₂O₃ CC500 (B) 2%Cu – 8%Ce/ Al₂O₃ CC700 (C) 2%Cu – 8%Ce/ Al₂O₃ CC90





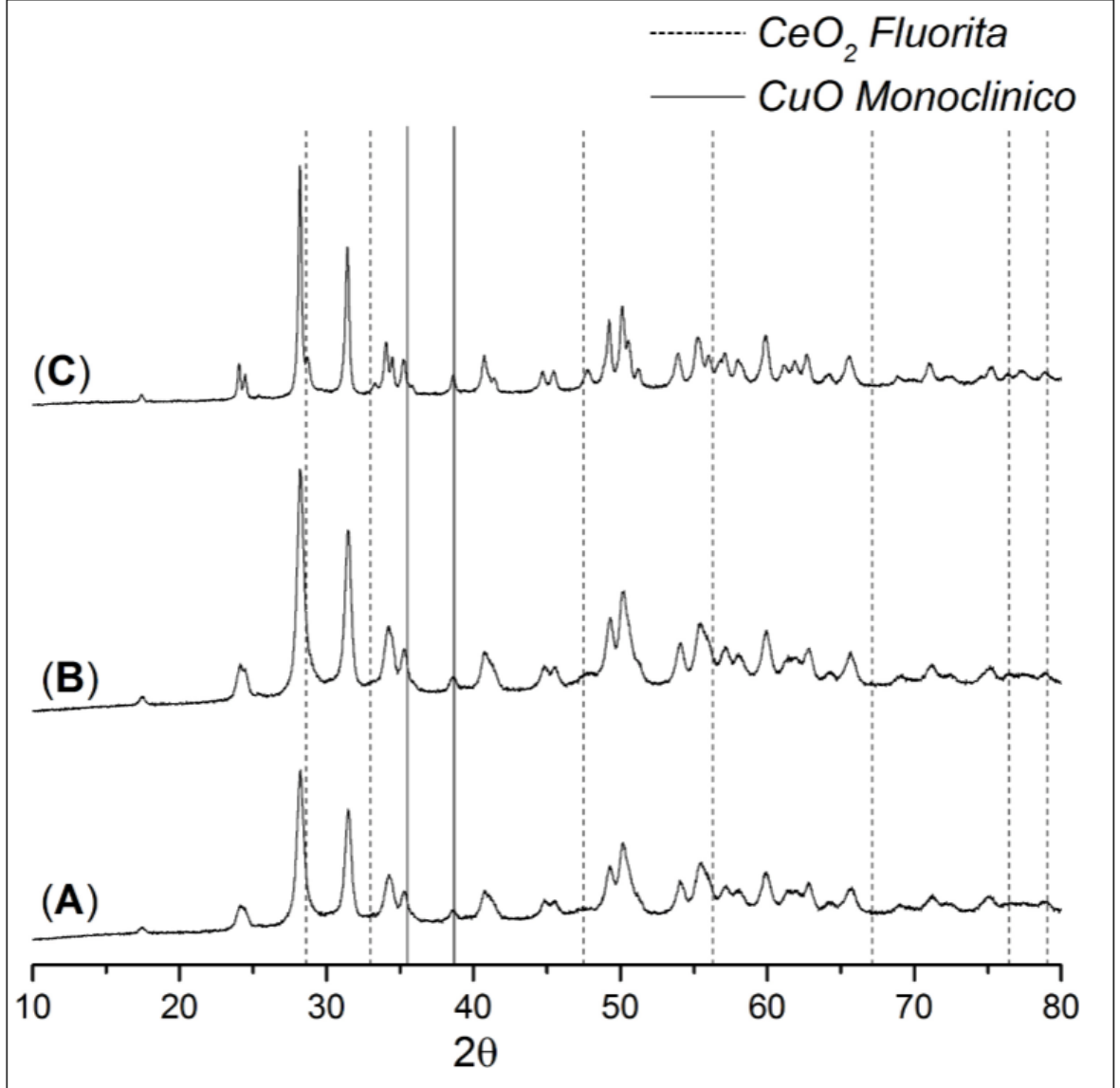




Figura

Imagen y descripción

16

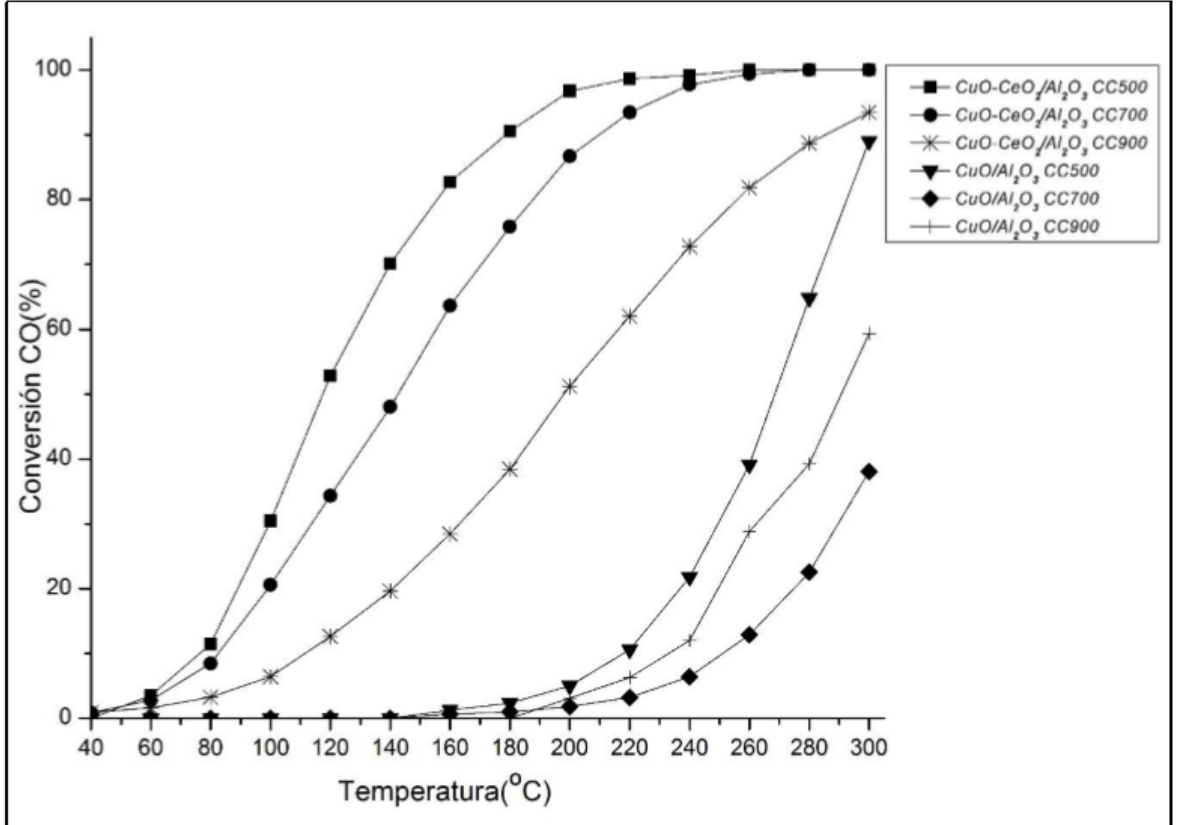


XRD catalizadores bimetalicos cobre-cerio soportados en circonia. (A) 2%Cu - 8%Ce/ZrO2 CC500 (B) 2%Cu - 8%Ce/ ZrO2 CC700 (C) 2%Cu - 8%Ce/ ZrO2 CC900

Figura

Imagen y descripción

17

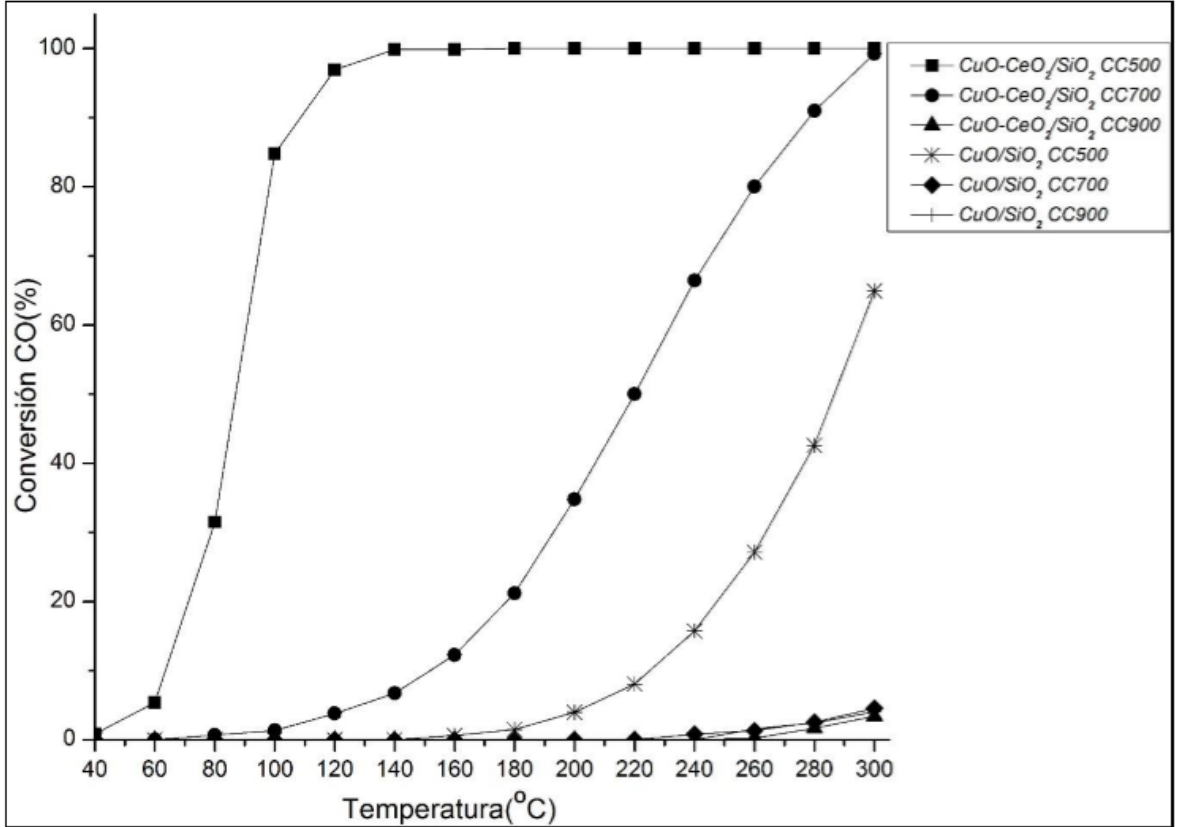


Cinética de catalizadores soportados en alúmina para la oxidación de CO

Figura

Imagen y descripción

18

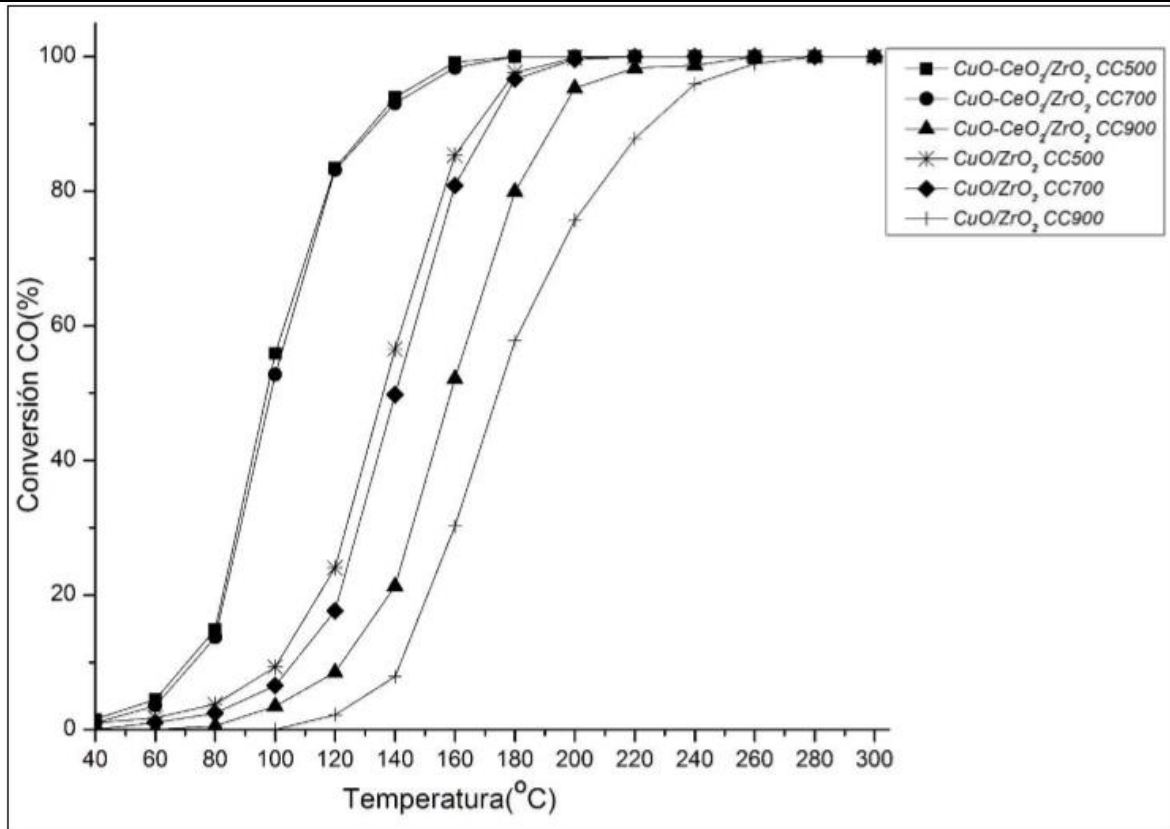


Cinética de catalizadores soportados en sílica en la oxidación de CO

Figura

Imagen y descripción

19

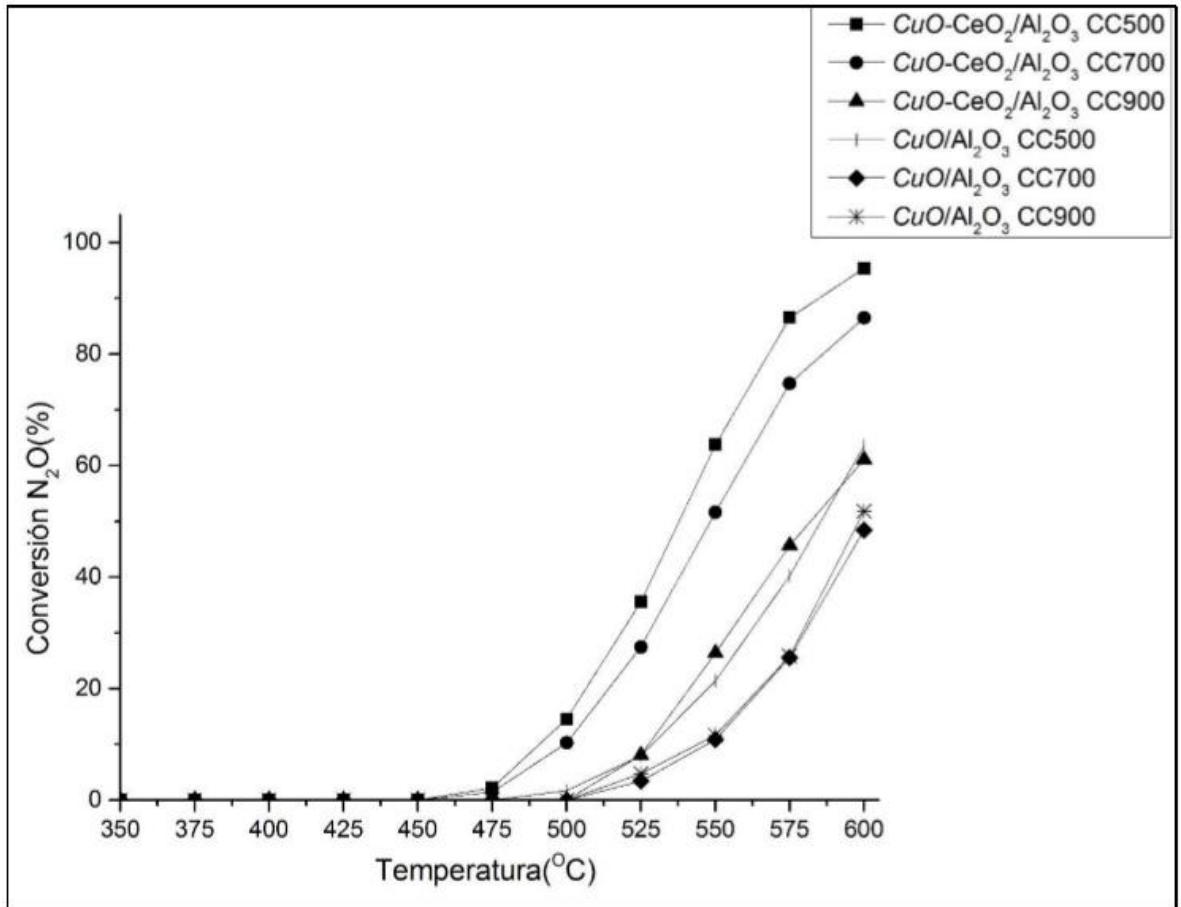


Cinética de catalizadores soportados en circonia en la oxidación de CO.

Figura

Imagen y descripción

20

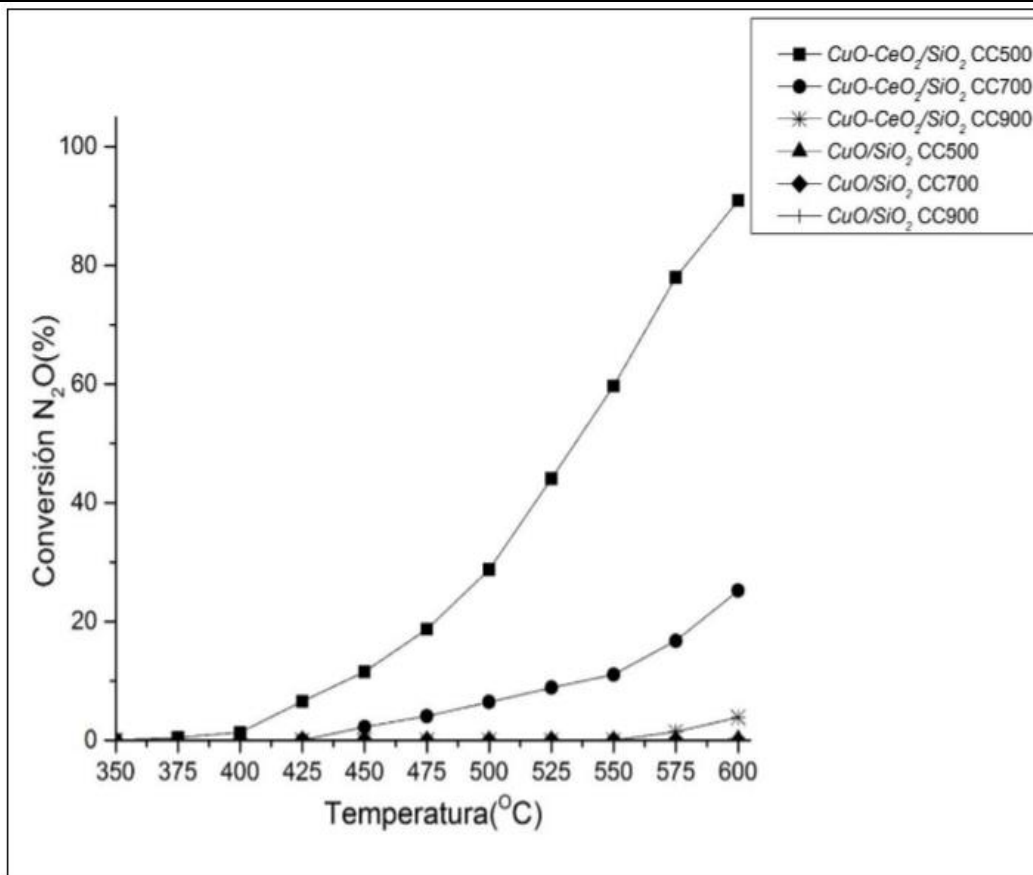


Cinética de catalizadores soportados en alúmina para la descomposición directa de N_2O

Figura

Imagen y descripción

21

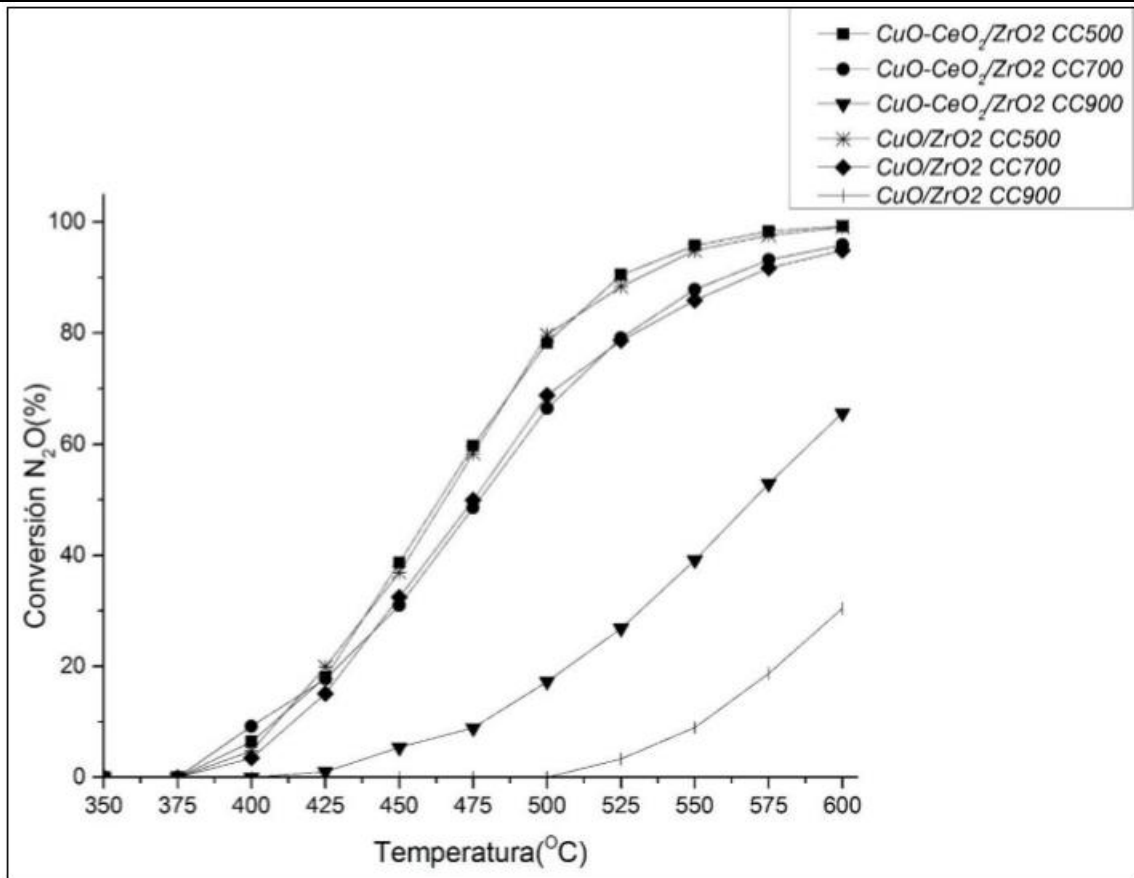


Cinética de catalizadores soportados en sílica para la descomposición directa de N_2O

Figura

Imagen y descripción

22



Cinética de catalizadores soportados en circonia para la descomposición directa de N_2O