



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

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL SOPORTE EN LA ESTABILIDAD
TÉRMICA DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE COBRE-CERIO Y
SU EFECTO EN LA ACTIVIDAD EN LA OXIDACIÓN DE CO Y
DESCOMPOSICIÓN DE N₂O**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

PABLO ANDRÉS ÁLVAREZ HERRERA

PROFESOR GUÍA:

PAULO ARAYA FIGUEROA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

GONZALO ÁGUILA AVILÉS

RAÚL QUIJADA ABARCA

SANTIAGO DE CHILE

2017

Estudio de la influencia del soporte en la estabilidad térmica de catalizadores bimetálicos de cobre-ceria y su efecto en la actividad cinética en la oxidación de CO y descomposición de N₂O

Tanto la oxidación de CO con O₂ como la descomposición directa de N₂O son dos importantes reacciones de control medioambiental, las cuales son llevadas a cabo sobre catalizadores heterogéneos. Uno de los sistemas catalíticos más atractivos para dichas reacciones son los catalizadores basados de cobre debido a su alta actividad, bajo precio y mayor disponibilidad en relación a catalizadores basados en metales nobles. Entre dichos catalizadores, los catalizadores de CuO/CeO₂ son particularmente de interés debido a su alta actividad para ambas reacciones asociada principalmente a los sitios activos formados en la interface entre ambos óxidos metálicos. Sin embargo, poseen bajas áreas específicas y estabilidad térmica por lo que la utilización de un soporte que le brinde parcialmente sus propiedades estructurales resulta una buena opción para mejorar las propiedades catalíticas y estructurales de los catalizadores cobre-cerio. El presente trabajo tiene como objetivo estudiar la influencia del soporte en la estabilidad térmica de la interface formada entre las especies de cobre y cerio, y su efecto en la actividad catalítica en la oxidación de CO con O₂ y descomposición directa de N₂O. Para ello se sintetizaron por el método de impregnación húmeda catalizadores de cobre con carga de 2% p/p sobre el soporte y catalizadores de cobre-cerio por coimpregnación con carga de 2% p/p de Cu y 8% p/p de Ce sobre el soporte, evaluando tres tipos de soportes: Al₂O₃, SiO₂ y ZrO₂. Se caracterizaron los catalizadores sintetizados con las técnicas de TPR, XRD y área BET, y se testearon sus actividades para la oxidación de CO y descomposición directa de N₂O. Los resultados muestran que en los catalizadores que se forman especies de cobre altamente dispersas en contacto con CeO₂ muestran una gran actividad para ambas reacciones, mientras que en los catalizadores que se forman mayoritariamente clusters de CuO o CuO tipo bulk sin contacto con CeO₂ poseen una baja o nula actividad en las reacciones estudiadas. Además se encontró que la estabilidad térmica de la interface formada entre las especies de Cu y Ce depende del tipo de interacción que se desarrolla entre las partículas de cobre y el soporte. De este modo, al utilizar un soporte inerte como SiO₂ se obtiene una baja estabilidad térmica mientras que al utilizar Al₂O₃ y ZrO₂ en que las partículas de Cu se depositan en las vacancias de dichos soportes se obtiene una estabilidad térmica mayor. También se observó el importante rol promotor de la CeO₂ en la actividad cinética de catalizadores de cobre soportados en SiO₂ y Al₂O₃ en ambas reacciones, mientras que al utilizar ZrO₂ como soporte, el efecto de agregar CeO₂ es relativamente bajo en la actividad de oxidación de CO y descomposición de N₂O. Finalmente se concluyó que el soporte influye en la estabilidad estructural del catalizador y en el tipo de especies metálicas que se forman sobre él, lo que determina principalmente las actividades en ambas reacciones. También se concluye que los catalizadores soportados en circonia son los mejores candidatos para ser utilizados en las dos reacciones estudiadas debido a su mayor actividad y estabilidad térmica respecto a los catalizadores soportados en alúmina y sílica.

...Dedicado a mí mama, Ana María.

Agradecimientos

A mi profesor guía, Paulo Araya, por permitirme trabajar en sus proyectos por un año y medio, por las enseñanzas en el ámbito de la catálisis heterogénea y por la disponibilidad y simpatía con que siempre me recibió.

A mi profesor co-guía, Gonzalo Águila, por su gran ayuda en la elaboración y corrección de esta tesis, y por la amabilidad y buena disposición con que siempre aclaro mis dudas.

A Francisco Díaz, cariñosamente chanchito de tierra, por su gran ayuda en el desarrollo de los trabajos experimentales, por su robusto temple sinónimo de protección y armonía. Nunca olvidare tu cutis albugíneo con tonalidades carmesí que tanto deleite y admiración generaron en mí.

A Don Sergio Quintaros, no sé cómo agradecer a este individuo, ¿Es que los lirios del campo pueden agradecer al sol cuando crecen voluptuosos y faustos en el alba? Cuando este entre los asfódelos de las sombras yo siempre recordare: “En el rio hay peces, no calmao, espérate”

A mi camarada de labores, choro Isaac, porque a pesar de tus creencias hebreas compartimos tardes épicas en pequeñas calles del centro de Santiago y cuartos oscuros, donde aprendimos sobre moralidad cristiana y buenas costumbres mientras comíamos frutos secos. ! Soy una almendra mala ¡.

A la generación IQBT 2013, especialmente a mis camaradas de Barcetona FC, porque a pesar de que nunca salimos campeones y regularmente nos comíamos boletas de la gran flauta, siempre dejamos todo en la cancha.

A Dafna, por haber sido tan linda y cariñosa mujer, y a su prima también.

Tabla de Contenido

I.	Introducción	1
I.1	Catalizadores basados en cobre y cobre-ceria para la oxidación de CO	1
I.2	Catalizadores basados en cobre y cobre-ceria para la descomposición directa de N ₂ O	5
I.3	Influencia del soporte en la estabilidad térmica y área específica en catalizadores basados en cobre	10
I.2	Objetivos.....	12
I.2.1	Objetivo general.....	12
I.2.2	Objetivos específicos	12
II.	Metodología	13
II.1	Preparación de catalizadores	13
II.2	Caracterización de catalizadores	15
II.2.1	Área específica BET	15
II.2.2	Difracción de rayos X (XRD).....	15
II.2.3	Reducción por temperatura programada (TPR).....	16
II.3	Actividad de catalizadores.....	18
II.3.1	Oxidación de CO	18
II.3.2	Descomposición directa de N ₂ O	18
III.	Resultados y discusiones	19
III.1	Catalizadores monometálicos de Cu soportados	19
III.1.1	Caracterización de catalizadores.....	19
III.2	Catalizadores bimetálicos de Cu-Ce soportados.....	27
III.2.1	Caracterización de catalizadores.....	27
III.3	Actividad cinética de catalizadores	36
III.3.1	Oxidación de CO	36
III.3.2	Descomposición de N ₂ O	40
IV.	Conclusiones.....	45
V.	Bibliografía.....	47

I. Introducción

I.1 Catalizadores basados en cobre y cobre-cerio para la oxidación de CO

En la actualidad existen nuevos desafíos en el desarrollo de combustibles alternativos así como en el cuidado del medioambiente de modo de enfrentar las causas del calentamiento global y reducir las emisiones de sustancias tóxicas y agentes infecciosos.

El hidrógeno es una solución potencial para satisfacer las necesidades energéticas que actualmente requiere la sociedad, reduciendo al mismo tiempo (y eventualmente eliminando) las emisiones de CO₂ y otros gases de efecto invernadero [1]. En el presente, cerca del 95% del hidrógeno es generado por reformado de petróleo crudo, carbón, gas natural, madera, desechos orgánicos y biomasa [2]. El combustible reformado contiene un rango de 1-10 % de CO que tiene como efecto la degradación de los electrodos de platino utilizados en las celdas de combustible [3]. Así, para obtener hidrógeno limpio para las celdas de combustible y otras aplicaciones industriales, la reacción Water Gas Shift ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) y la oxidación de CO ($2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$) son procesos fundamentales para dicho propósito [2]. Para acelerar dichas reacciones, catalizadores heterogéneos son usualmente utilizados [4].

Por otro lado, el monóxido de carbono es un contaminante del aire emitido por muchas fuentes. La completa oxidación de este contaminante para convertirlo en CO₂ llevada a cabo sobre catalizadores ha sido ampliamente utilizada como forma de controlar las emisiones de CO hacia el medioambiente de una manera económica. Los metales preciosos como el platino y paladio son catalizadores bien conocidos por su uso en la total oxidación de CO, los cuales poseen una gran actividad y estabilidad, y han sido utilizados frecuentemente 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 encontrar catalizadores sustitutos.

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.

Hay muchos estudios en donde se utilizan catalizadores de cobre para realizar la oxidación de CO. Estos estudios consideran tanto el uso de catalizadores de cobre no soportados [5-13] como soportados [6,14-20]. Los estudios se han centrado en aspectos tales como la actividad del cobre teniendo diferentes estados de oxidación [7-11], el tipo de mecanismo de reacción en la oxidación de CO [10,11,15,21], el efecto del tipo de soporte, especialmente la existencia de vacancias de oxígeno [6,21-25] y la carga de cobre sobre el soporte [16,20].

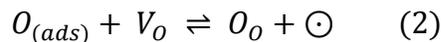
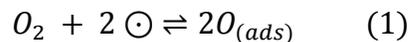
Estos estudios han demostrado que tanto el soporte como la carga de cobre poseen un considerable efecto en la actividad de los catalizadores.

Y.F. Yao y T.Kummer [6] estudiaron el efecto de soportar óxidos de cobre en ZrO_2 y $\gamma-Al_2O_3$ en la reacción de oxidación de CO. Concluyeron que el área específica del óxido de cobre puede ser aumentada soportándolo en un segundo óxido menos activo para la reacción y que el aumento de actividad en la oxidación de CO al soportar el CuO en comparación al CuO puro es superior al utilizar ZrO_2 que al utilizar $\gamma-Al_2O_3$ como soporte.

En el caso del efecto de la carga metálica, Severino y leane [16] reportaron que el máximo en la conversión de CO se alcanza con catalizadores soportados en alúmina para una carga cercana al 4% de Cu por cada 100 m²/g de soporte. De acuerdo a estudios de caracterización de CuO soportados en alúmina [26-27] bajo una carga de 4-5 % de Cu por 100 m²/g de soporte, el CuO está altamente disperso, y sobre ese porcentaje el CuO aparece en forma bulk. Estos autores proponen que la actividad de especies de Cu altamente dispersas es mayor que el CuO en estado bulk. Sin embargo, estos resultados han sido cuestionados por Park et al [20] quienes concluyeron que la fase activa de la oxidación de CO con O₂ es el CuO bulk.

Cuando la circonia es utilizada como soporte el óptimo de carga es cercano al 6% de Cu por cada 100 m²/g de soporte y este porcentaje está relacionado con la máxima carga de cobre que puede ser depositada sobre ZrO_2 para formar una capa monoatómica de átomos de cobre de modo de favorecer la interacción entre los óxidos de Cu y la vacancias de oxígeno del soporte.

Dow y Huang [22] han propuesto un mecanismo para el Cu soportado en circonia en donde resaltan la importancia que tienen las vacancias de oxígeno en el soporte para estabilizar los sitios activos que corresponde a Cu⁺¹. 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. Esta acción puede ser descrita por las siguientes ecuaciones:

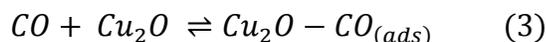


Donde \odot denota un sitio activo para la reacción, V_o una vacancia de oxígeno en el soporte y O_o un oxígeno en la red cristalina del soporte.

Se ha establecido que el sitio activo para la adsorción de CO es Cu⁺¹, es decir, Cu₂O. Esto debido a que al ser un óxido semiconductor tipo p puede aceptar el par de electrones libres del átomo del carbón perteneciente a la molécula de CO [28].

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

(a) El CO es adsorbido sobre Cu₂O:

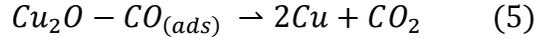


(b) El CO reacciona con un oxígeno de la red cristalina del soporte

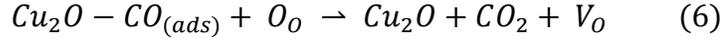


Si es que ocurre la reacción 3, una de las siguientes reacciones puede ocurrir:

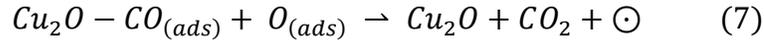
(c) Cu_2O es reducido por $\text{CO}_{(\text{ads})}$



(d) $\text{CO}_{(\text{ads})}$ reacciona con el oxígeno de la red cristalina del soporte:



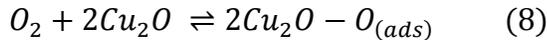
(e) $\text{CO}_{(\text{ads})}$ reacciona con un átomo de oxígeno adsorbido en un sitio metálico:



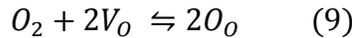
De esta forma, si el sitio activo Cu_2O está rodeado de vacancias de oxígeno, este no puede ser reducido fácilmente por CO debido a que el CO adsorbido en Cu_2O puede ser removido vía reacción (6) como por la reacción (7). De hecho, las reacciones (1) y (2) pueden ocurrir a bajas temperaturas, incluso bajo 250°C [29,30]. Esto sugiere que los átomos de oxígeno de la red cristalina del soporte pueden ser suministrados a baja temperatura. Por lo tanto, la reacción (6) la cual implica una fuerte interacción soporte-metal debería consumir la mayor cantidad de moléculas de CO adsorbidas, antes 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 :

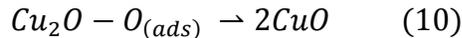


(g) El oxígeno es consumido por las vacancias del soporte:



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

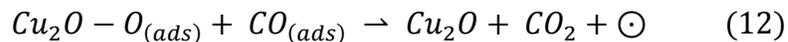
(h) Cu_2O es oxidado por un átomo de oxígeno adsorbido:



(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. Por lo tanto, el oxígeno adsorbido sobre Cu₂O puede ser fácilmente retirado por la reacción (11) a temperaturas bajo 250 °C así como por la reacción (12). Estudios de XRD han confirmado que la reacción (10) no procede fácilmente [31] y ocurre solamente a temperaturas igual o mayores a 400°C bajo una atmosfera oxidante [32]. Por otro lado, ha sido reportado que la reacción (12) puede ocurrir a temperaturas bajo 140 °C [33]. Así, cuando se forma el Cu₂O interfacial no puede ser oxidado fácilmente.

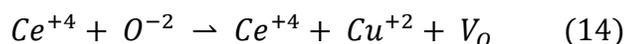
Dentro de los catalizadores basados en cobre, los catalizadores CuO/CeO₂ han demostrado excelentes propiedades para una serie de reacciones, incluyendo la oxidación de CO con O₂ [34] y la WGS [35]. Incluso, los catalizadores CuO/CeO₂ han probado ser más efectivos que los catalizadores de platino [36].

Los óxidos de cerio son bien conocidos por su alta capacidad de almacenaje de oxígeno [37,38], estabilización del área superficial de la alúmina como soporte e interacción con metales nobles como Rh, Pt y Pd. La fuerte interacción entre las partículas metálicas de Pd y CeO₂ incrementa la dispersión del metal y la capacidad de almacenaje del oxígeno en el óxido de cerio [39,40]. Como resultado la reducibilidad del óxido de cerio es aumentada reduciéndose a menores temperaturas [41].

Los óxidos de cerio, así como la circonia, son óxidos tipo fluorita los cuales tienen estructura cristalina centrada en las caras (FCC), 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 el óxido la capacidad de transportar iones de oxígeno. En muestras de CuO-CeO₂ hay dos formas en que se formen las vacancias de oxígeno 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 [42]:



Como Ce⁺³ es más grande que Ce⁺⁴, una simple reducción genera una expansión en el parámetro de celda. Por otro lado, el parámetro de celda del óxido de cerio se contrae ligeramente cuando un catión Cu⁺² reemplaza un catión Ce⁺⁴ generando una vacancia de oxígeno[42]:



La alta actividad de los catalizadores CuO/CeO₂ en la oxidación de CO con O₂ está relacionada con la fuerte interacción entre las partículas de CuO y CeO₂, lo que genera que ambos óxidos se reduzcan a bajas temperaturas. Así la adsorción de CO reduce fácilmente la superficie del catalizador produciendo CO₂ a baja temperatura. Se ha propuesto que en el mecanismo de reacción el CO reacciona con el oxígeno en la interface CuO-CeO₂ 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 O₂ desde la fase gas [43].

I.2 Catalizadores basados en cobre y cobre-cerio para la descomposición directa de N₂O

El óxido nitroso (N₂O) es un fuerte gas de efecto invernadero, el cual posee 310 y 21 veces más potencial en el calentamiento global que el CO₂ y el CH₄, respectivamente. Además contribuye a la destrucción del ozono en la estratosfera [44,45]. La concentración de N₂O en la atmosfera está aumentando en un 0,2-0,3 % por año, lo cual es causado principalmente por actividades antropogénicas tales como la industria manufacturera y la producción energética [45,46]. Como consecuencia, la mitigación de las emisiones de N₂O es uno de los desafíos medioambientales actuales más importantes. Diferentes métodos, tales como la reducción [47], descomposición térmica y catalítica [48] han sido estudiados recientemente. Entre dichos métodos, la descomposición catalítica de N₂O es considerada la más efectiva y económica.

Las principales fuentes de N₂O son los procesos de producción de ácido nítrico, ácido adípico y caprolactama, los que en conjunto acumulan emisiones de 2 millones de toneladas anuales en el planeta. Las emisiones de N₂O en la atmosfera son equivalentes a una acumulación de cerca de 400 millones de toneladas de CO₂ equivalentes anualmente [49]. Como consecuencia, muchos esfuerzos han sido llevados a cabo para desarrollar una tecnología eficiente para remover el N₂O de los gases de salida de los procesos industriales. Sin embargo, el desarrollo de un catalizador adecuado para la descomposición de N₂O a condiciones reales de operación es aún un desafío tecnológico.

La producción de ácido nítrico es la mayor fuente industrial de óxido nitroso, donde es producido como un indeseable subproducto de la oxidación catalítica del amoníaco. Actualmente la producción de ácido nítrico produce anualmente 400 kilo-toneladas de N₂O (125 millones de toneladas de CO₂ equivalentes por año) en el mundo. Hay tres posibles opciones de ubicación de los catalizadores para la descomposición catalítica del N₂O en una planta de ácido nítrico. Primero, los catalizadores pueden ser usados directamente en la cámara de oxidación del amoníaco justo debajo del lecho catalítico de Pt. La segunda opción consiste en remover el N₂O en los gases de salida de la columna de absorción antes del expansor y la tercera en descomponer el N₂O en los gases de salida del expansor[46,50-52]. La mayoría de los estudios presentados en literatura utilizan catalizadores para la descomposición de N₂O en las condiciones de la segunda y tercera opción, es decir, a temperaturas moderadas entre 100 y 500 °C, y presiones entre 1-12 bar. Para poder utilizar los catalizadores en la primera opción estos deben ser capaces de operar a temperaturas cercanas a 850 °C.

Hasta ahora diferentes tipos de catalizadores han sido probados en la descomposición de N₂O. 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 N₂O sobre CuO soportado en diferentes soportes tales como SiO₂ [53], Al₂O₃ [53-55], Carbón activado [53-56], ZrO₂ [57] y CeO₂ [58,59].

También, la aplicación de CeO₂ como soporte o aditivo para la descomposición catalítica de N₂O ha sido reportada. La mayoría de las publicaciones están relacionadas con catalizadores altamente activos en base a Rh [60-62]. Kim et al [60] reportaron que la adición de CeO₂ al soporte de alúmina puede aumentar significativamente la actividad de Rh/Al₂O₃. Parres-Esclapez et al [61] encontraron una actividad superior en Rh/CeO₂ en comparación a Rh/Al₂O₃ y lo relacionaron al efecto de la fuerte interacción entre las partículas de CeO₂ y Rh, así como a la participación del soporte CeO₂ en el mecanismo de reacción, mientras que el γ -Al₂O₃ actúa como un soporte inerte. También al usar CeO₂ dopada con La y Pr como soporte es posible disminuir T₅₀ para la descomposición de N₂O a 225 °C [62]. A pesar de las excelentes propiedades catalíticas de los materiales antes mencionados, es improbable que tengan una aplicación industrial debido al costo del Rh. 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.

Las propiedades catalíticas de diferentes catalizadores basados en cobre en la descomposición directa de N₂O se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Propiedades catalíticas de catalizadores basados en cobre para la descomposición directa de N₂O. * GHSV: Flujo volumétrico de los reactantes (cm³/h)/ volumen del reactor (m³). *T₅₀: Temperatura a la cual se alcanza un 50% de conversión.

<i>Catalizador</i>	T ₅₀ (°C)	<i>Condiciones Experimentales</i>	<i>Ref</i>
3,7 % p/p Cu/ZSM-5	380	GHSV= 30.000h ⁻¹ [N ₂ O]: 990 ppm	[63]
5 % mol CuO/CeO ₂	430	M _{cat} : 350 mg F _T : 30ml/min [N ₂ O]: 50.000 ppm	[58]
67 % mol CuO/CeO ₂	370	GHSV:19.000h ⁻¹ [N ₂ O]:2.600 ppm	[59]
0,5 % p/p pt/(Al ₂ O ₃ - CeO ₂ -La ₂ O ₃)	365	GHSV:10.000h ⁻¹ [N ₂ O]:1.000 ppm	[64]
0,5 % p/p Rh/CeO ₂	225	GHSV:12.000h ⁻¹ [N ₂ O]:1.000 ppm	[65]
1 % p/p Rh/CeO ₂	275	GHSV:60.000h ⁻¹ [N ₂ O]:1.000 ppm	[66]
40 % mol CuO/CeO ₂	430	GHSV:45.000 h ⁻¹ [N ₂ O]:2.500 ppm	[67]
10 % p/p CuO/CeO ₂	360	GHSV:45.000h ⁻¹ [N ₂ O]:2500 ppm	[68]

Los catalizadores basados en metales nobles demostraron la mayor actividad, pero su aplicación industrial es improbable debido a su alto precio. En cambio, los catalizadores de CuO soportados en CeO₂ muestran una actividad similar que el catalizador de 5 % de pt soportado en una mezcla de Al₂O₃, CeO₂ y La₂O₃. También muestran una

actividad mejor que los catalizadores de cobre soportado en zeolitas. Por lo tanto, los sistemas de CuO-CeO₂ muestran resultados promisorios para la descomposición de N₂O.

Adamski et al [58] estudiaron la influencia de los métodos de preparación (impregnación y co-precipitación) en la actividad de descomposición de N₂O con flujos húmedos y secos en catalizadores de CuO soportado en CeO₂. Concluyeron que los catalizadores preparados por impregnación que contuvieran cerca de 5 % mol de CuO son los más activos.

Zhou et al [59] investigaron catalizadores de CuO soportados en CeO₂ preparados por el método de síntesis vía citrato ("citrate method") con diferentes cargas de cobre. Observaron el importante efecto sinérgico entre las fases de CuO y CeO₂, el que consiste en que el sistema CuO-CeO₂ se reduce a una menor temperatura en comparación a CuO y CeO₂ debido a la fuerte interacción entre las fases de CuO y CeO₂, incrementando la actividad catalítica en la descomposición de N₂O. Además obtuvieron que la muestra con una carga de 67 % mol de Cu muestra la más alta conversión en la descomposición de N₂O. Sin embargo, estos catalizadores muestran una baja área específica, por lo que surge la necesidad de futuras optimizaciones.

También hay reportes para la descomposición de N₂O en catalizadores de cobre soportados en alúmina [69,70] y zirconia [71,72]. Yao et al [70] estudiaron la descomposición de N₂O sobre CuO/ γ -Al₂O₃. Concluyeron que los sitios correspondientes a Cu⁺² aislados son pobremente activos para la reacción, la cual necesita al menos dos átomos o iones que permitan la disociación de la molécula de N₂O y que esencialmente todos los iones de Cu podrían ser sitios activos en una capa completa, lo que explicaría la alta actividad de un catalizador con una monocapa. Genti et al [71] estudiaron la actividad y la naturaleza de los sitios activos de catalizadores soportados en circonia. Encontraron que 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. Además, señalan 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 N₂O, la adición de 1 % de Cu aumenta la conversión de N₂O 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/ZrO₂ 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 [69]. El mecanismo propuesto para los pares de iones de cobre se pueden observar en la Figura 1. Cada átomo metálico tiene un número de coordinación de dos. Un ion Cu⁺ puede ser oxidado por la quimioadsorción disociativa del N₂O (I-b). Luego la quimioadsorción de otra molécula de

N₂O genera la adsorción de otra molécula de O₂ (I-c). La desorción de O₂ libera dos electrones, los cuales reducen los dos iones de Cu²⁺ en dos iones de Cu⁺ (I-d).

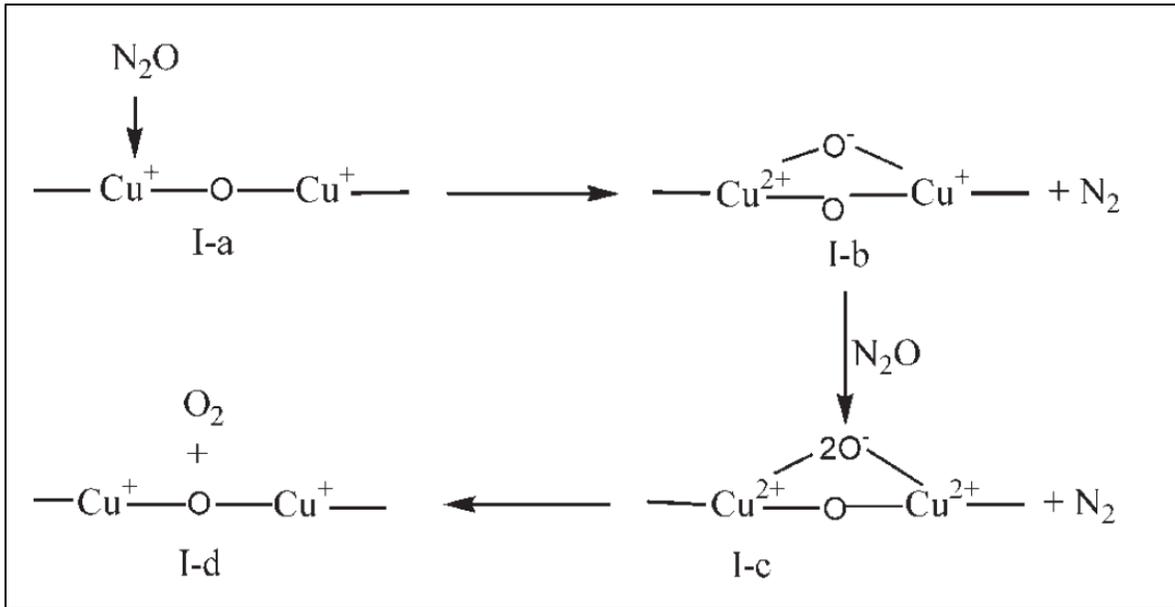


Figura 1: Esquema de mecanismo de reacción para descomposición de N₂O sobre par de iones de Cu²⁺ soportados en Al₂O₃ [69].

El mecanismo para los iones de Cu⁺ dispersos se muestra en la Figura 2. El oxígeno adsorbido está más débilmente retenido cuando uno de los iones de cobre es reemplazado por un ion de Al³⁺, esto genera que la liberación del O₂ sea más rápida y por lo tanto genera una mayor actividad [69].

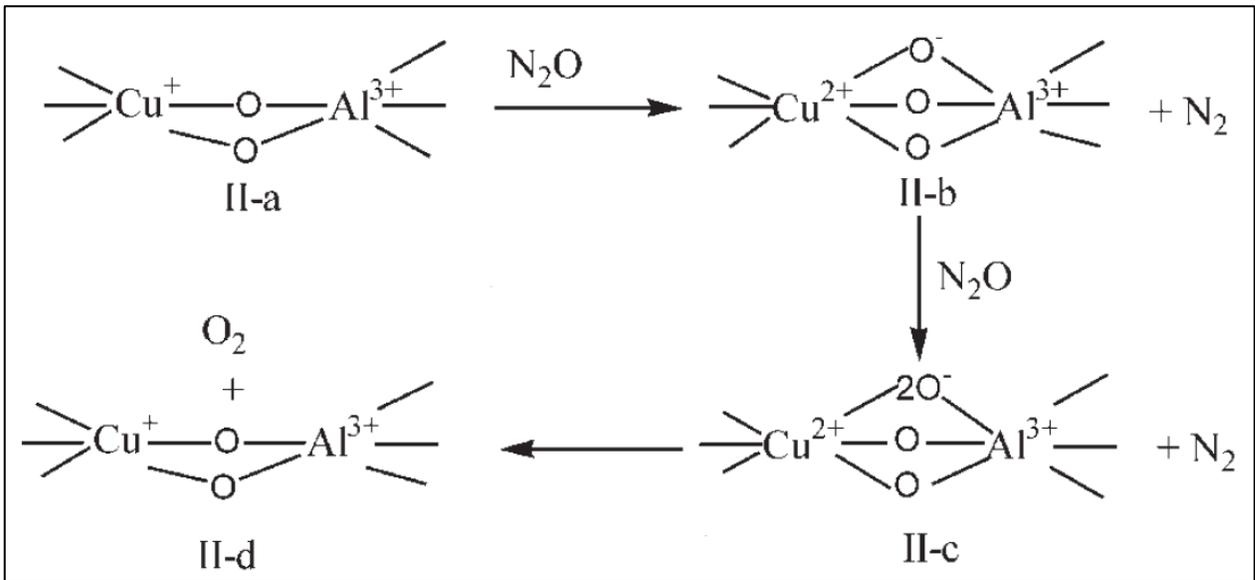
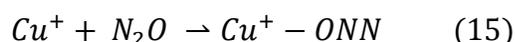


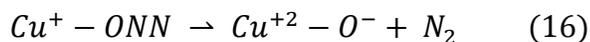
Figura 2: Esquema de mecanismo de reacción para descomposición de N₂O sobre par de iones de Cu²⁺ soportados en Al₂O₃ [69].

También se han propuesto mecanismos de reacción para los sistemas CuO-CeO₂, en donde la interface entre ambos metales juega un papel importante. La fuerte interacción entre cobre y cerio promueve la interacción entre Cu⁺² y Ce⁺³, es decir, Cu⁺² + Ce⁺³ → Cu⁺ + Ce⁺⁴. Así, este efecto enriquece 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 N₂O [73,74]. Así, el efecto sinérgico hace más débil el enlace entre el átomo de Cu y el átomo de oxígeno lo que aumenta la reducibilidad de CuO y además estabilizan los sitios Cu⁺ formados. La actividad catalítica está directamente relacionada con el número de centros Cu⁺ en los catalizadores.

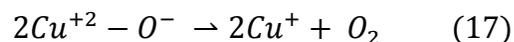
El bajo estado de valencia del ion Cu⁺ atrae la molécula de N₂O [74]. La molécula de N₂O se deposita sobre el sitio activo Cu⁺ solo con el átomo de O:



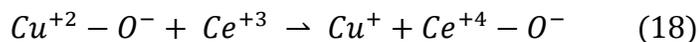
En la siguiente etapa, el enlace más débil en la molécula de N₂O entre el O y N se rompe, liberando una molécula de N₂ a la fase gas. Al mismo tiempo las especies activas Cu⁺ se oxidan a Cu⁺²:



Luego, si dos átomos de O están cercanos, podrían formar O₂ y liberarlo, regenerando el sitio activo Cu⁺.



Además, considerando la alta capacidad de alta capacidad de almacenamiento de oxígeno de CeO₂, el sitio activo oxidado se podría generar a través de la migración del oxígeno hacia un catión con bajo estado de oxidación:



Si el átomo de oxígeno adsorbido no puede ser removido ocurre la desactivación del catalizador. Así, la estabilidad y la regeneración de los centros Cu⁺ es clave en el mecanismo de la reacción.

I.3 Influencia del soporte en la estabilidad térmica y área específica en catalizadores basados en cobre

Una desventaja de los catalizadores de CuO/CeO₂ es que poseen áreas específicas relativamente bajas, bajo 100 m²/g, y más a menudo, áreas incluso más bajas que 50 m²/g [75,76]. La utilización de métodos especiales de síntesis, como el método de micro emulsión reversa [77] permiten alcanzar áreas entre 130 y 150 m²/g después de una calcinación de 500 °C. Además, el área específica de estos catalizadores disminuye fuertemente con el incremento de la temperatura de calcinación. Djinovic et al [78] muestra que el área específica de catalizadores CuO/CeO₂ preparados por coprecipitación disminuye de 40,2 m²/g al calcar a 450 °C hasta 8,3 m²/g al calcar a 550°C. En forma similar, el mismo autor preparo catalizadores de CuO/CeO₂ por coimpregnación y obtuvo una caída del área específica desde 52,4 m²/g al calcar a 400 °C hasta 4,7 m²/g al calcar a 750 °C.

Una forma de aumentar la estabilidad térmica del sistema CuO-CeO₂ es soportarlo sobre un material con una alta área específica y una gran estabilidad térmica, con el objetivo que el catalizador adquiera parcialmente las propiedades mecánicas del soporte. Pero, se debe considerar que el soporte puede sufrir sinterización y cambio de fase cuando es expuesto a muy altas temperaturas, ya sea durante la calcinación del catalizador, como en el proceso catalítico al interior del reactor. La sinterización del soporte genera una pérdida del área específica y el bloqueo de los poros, y por ende, una pérdida de la fase activa que queda atrapada al interior de los poros bloqueados. Por lo tanto, es necesario pre-calcinar el soporte a una temperatura igual o ligeramente superior a la máxima temperatura que el catalizador estará expuesto durante su operación, con el objetivo de prevenir el proceso de sinterización y el consecuente bloqueo de material activo de los poros. La sílica y alúmina son soportes con buena estabilidad térmica, los cuales no sufren pérdidas considerables en su área específica a temperaturas moderadas, sin embargo, a 900 °C podrían sufrir pérdidas irreversibles en su área específica [79]. En el caso de la alúmina los cambios pueden incluso ocurrir en su estructura cristalina desde γ -Al₂O₃ hacia α -Al₂O₃ a temperaturas cercanas a 1000 °C. La circonia por su parte, posee una menor estabilidad térmica que la sílica y la alúmina, por lo que los problemas de sinterización a 900 °C deberían ser mayores.

Pradhan et al. [80] preparando catalizadores por impregnación obtuvieron un área de 104 m²/g para CuO/CeO₂ calcinado a 500 °C mientras que al agregar circonia como soporte se obtiene un área de 171 m²/g calcinando a la misma temperatura. Por otro lado, independiente del tipo de soporte utilizado, es importante mantener la interacción entre CuO y CeO₂ sobre la superficie del soporte, de modo de obtener catalizadores altamente activos para la reacción de oxidación de CO y descomposición de N₂O. Se ha reportado que hay básicamente tres especies de cobre sobre la superficie de un catalizador bimetalico CuO-CeO₂ soportado: i) especies de Cu altamente dispersas que interaccionan fuertemente con partículas de CeO₂ (ii) clusters de Cu que también interaccionan 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 interaccionan con CeO₂ y por último las especies menos reducibles son los CuO bulk que no interaccionan 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 [81-83].

De este modo, para obtener catalizadores con una gran interface CuO-CeO₂ se debe considerar que la naturaleza química del soporte tiene una gran influencia en la estabilidad de la interface CuO-CeO₂. La sílica, conocida por no tener interacción con los metales cargados genera la mayor interface CuO-CeO₂, lo que se traduce en una alta actividad en la oxidación de CO [81]. Al utilizar Al₂O₃ y ZrO₂ como soporte se tiene una menor actividad en la oxidación de CO en comparación con SiO₂ pero debido a la fuerte interacción entre el soporte y las especies de cobre y ceria, se podría obtener un efecto positivo en la estabilidad térmica del soporte.

Mientras que el carácter inerte de la sílica es favorable para la formación de la interface CuO-CeO₂, la cual es altamente activa para la oxidación de CO, tiene la desventaja que dicha interface es poco estable térmicamente al ser expuesta a altas temperaturas. Por ejemplo, si un catalizador preparado por coimpregnación con 2 % Cu y 8 % Ce soportado en sílica es calcinado a 500°C, se obtiene un catalizador altamente activo para la oxidación de CO obteniendo una conversión completa a temperaturas bajo 140 °C. Sin embargo, si el mismo catalizador se calcina a 650°C se produce un drástico descenso en la actividad catalítica, siendo prácticamente inactivo cuando se calcina a 700 °C [83].

En el caso de la circonia cuando es utilizada como soporte, para bajas cargas de metal, los iones de Cu⁺² se pueden localizar en las vacancias de la superficie de la circonia, generando una gran dispersión del metal. El cobre sólo forma especies de Cu⁺² iónicas mientras no se exceda la capacidad de dispersión del cobre sobre ZrO₂ (4,5 % Cu/ por cada 100 m²/g de área superficial) [84]. Dichas especies no migran fácilmente sobre la superficie de la circonia, por lo tanto, mientras la carga de dispersión no sea superada, la interface CuO-CeO₂ poseería una mayor estabilidad térmica. En el caso de la alúmina, al igual que la circonia, ha sido reportado que los iones pueden acomodarse en sitios de vacancias sobre el soporte. Así, se podría esperar una alta estabilidad térmica cuando la fase CuO-CeO₂ se soporta sobre Al₂O₃ y ZrO₂ comparado al utilizar SiO₂ como soporte.

Por lo tanto, el soporte adquiere un papel fundamental en la estabilidad térmica de las características estructurales del catalizador que definen sus propiedades catalíticas, por lo que el estudio del efecto del tipo de soporte utilizado en dichas características es primordial para el objetivo de obtener catalizadores funcionales en diferentes condiciones de operación.

I.2 Objetivos

I.2.1 Objetivo general

Estudiar el efecto 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 N₂O.

I.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar catalizadores de cobre y cobre-cerio utilizando diferentes soportes por el método de impregnación húmeda.
- Caracterización estructural de los diversos catalizadores sintetizados utilizando las siguientes técnicas de caracterización: Área BET, XRD y TPR.
- Obtener la actividad de los catalizadores sintetizados para la oxidación de CO con O₂ y la descomposición directa de N₂O.
- Analizar el efecto del tipo de soporte utilizado en la estabilidad térmica de los catalizadores
- Analizar el efecto promotor de la CeO₂ en catalizadores de cobre soportado en diferentes soportes en la oxidación de CO con O₂ y la descomposición directa de N₂O.

II. Metodología

II.1 Preparación de 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). Todos los soportes fueron previamente calcinados a 500 °C en aire durante 3 horas antes de utilizarlos en la preparación de los catalizadores.

Para la síntesis de los catalizadores monometálicos, se utilizó la impregnación húmeda de las especies de cobre sobre el soporte. Para ello se disuelve el precursor de cobre, en este caso se utilizó $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck) en agua destilada. La cantidad de precursor disuelta es la necesaria para obtener una carga en peso de 2 % de cobre con respecto al soporte. Luego, la solución se agrega al soporte a impregnar y se agita sobre un plato calefactor a 70-80 °C el tiempo necesario para evaporar el agua de la solución.

La cantidad de agua destilada utilizada es sólo la necesaria para asegurar que el soporte que se impregnara se humidifique de manera completa y homogénea, y además el volumen de agua agregada exceda al volumen de los poros del soporte [85].

Luego los catalizadores impregnados son secados en estufa a 110 °C por 24 horas, en el mismo vaso precipitado que se realiza la impregnación.

Finalmente, se generaron tres tipos de catalizadores monometálicos dependiendo de la temperatura de calcinación a las que son expuestos: 500, 700 y 900 °C. Las rampas de calcinación utilizadas en la mufla se muestran en la Tabla 2 y Tabla 3. Los catalizadores son calcinados a dichas temperaturas para simular diferentes condiciones de envejecimiento dependiente del tipo de proceso en que sean utilizados dichos catalizadores.

Tabla 2: Rampa de temperatura para calcinar a 500°C y 700 °C

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

Tabla 3: Rampa de temperatura para calcinar a 900 °C

Temperatura(°C)	Tiempo(min)
0-100	20
100	20
100-150	20
150	20
150-400	60
400	0
400-900	120
900	180

El proceso de calcinación se realiza con los objetivos de lograr una estabilización térmica de la estructura cristalina del soporte, para estabilizar las especies formadas por impregnación y para eliminar los grupos nitratos provenientes de la sal de la fase activa utilizada para la impregnación. Al llevar a cabo las calcinaciones en una mufla con aire, se produce la oxidación de las especies activas y del soporte [85].

Para la síntesis de los catalizadores bimetálicos se utiliza impregnación húmeda al igual que en los monometálicos. En este caso, el precursor de cerio utilizado es $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) y el de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck). La cantidad de ambos precursores utilizados es la necesaria para obtener una carga en peso de 2 % de cobre y 8 % de ceria con respecto al soporte. Luego, el procedimiento para obtener los catalizadores es igual al utilizado en el caso de los monometálicos, generando tres tipos de catalizadores bimetálicos calcinados a 500, 700 y 900 °C respectivamente.

II.2 Caracterización de catalizadores

II.2.1 Área específica BET

La adsorción física de N₂ 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 contaminantes adsorbidos (principalmente H₂O 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 [86].

II.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una de las más antiguas y frecuentes técnicas aplicadas en la caracterización de catalizadores. Es comúnmente utilizada para identificar las fases cristalinas presentes en los catalizadores por medio de los parámetros estructurales de las celdas cristalinas de dichas fases y para estimar el tamaño de cristal.

La difracción de rayos X consiste en la dispersión elástica de rayos x al incidir sobre átomos que se encuentran en una disposición cristalina periódica. 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 [86]:

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

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

n es un numero entero denominado orden de reflexión.

Al medir los ángulos, 2θ , en que la interferencia constructiva ocurre en el cristal, la ecuación de Bragg entrega la correspondiente distancia interplanar, la cual es característica para cada compuesto.

Los patrones XRD de una muestra sólida en polvo es medida con una fuente estacionaria de rayos X (usualmente Cu K α) y un detector móvil, cuya función es medir la intensidad de la radiación reflectada en función del ángulo 2θ entre la radiación incidente y reflectada. Cuando se trabaja con muestras solidas en polvo, el patrón de difracción ocurre debido a que una 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)

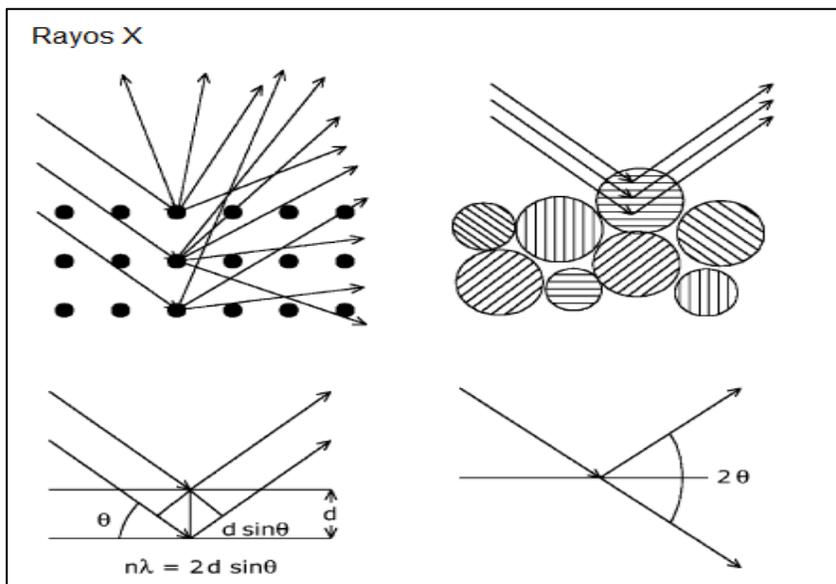


Figura 3: Rayos X difractados constructivamente por átomos en una red cristalina ordenada cuyas direcciones de difracción son fijadas por la ley de Bragg. Los ángulos de difracción de máxima intensidad permiten calcular el espaciamiento entre los diferentes planos y además permiten la identificación de fases cristalográficas [86].

Para determinar la estructura cristalina de los diferentes catalizadores se utilizó un difractómetro Siemens D-5000 usando radiación Cu K α con una velocidad de escaneo de 0,02 °/ min.

II.2.3 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. En esta técnica, un catalizador reducible es expuesto a un flujo de una mezcla de gases reductoras, típicamente nitrógeno o argón conteniendo un bajo porcentaje volumétrico de hidrógeno (H₂-TPR) o monóxido de carbono (CO-TPR) a medida que la temperatura va aumentando. La velocidad de reducción del catalizador es monitoreada a través de la medición continua de la composición (contenido de H₂) de la mezcla de gases reductores a la salida del reactor en donde se lleva a cabo el experimento. Esta técnica permite la determinación de la cantidad y tipo de especies reducibles presentes en la muestra y el estado de oxidación promedio de las mismas al final del experimento.

En la Figura 4 se muestra un esquema de un equipo estándar para la realización de un 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 reductora pasa a través por una celda de referencia del TCD. Luego el gas circula por el interior del reactor y a través de una trampa de frío (donde el agua producida es condensada). Finalmente el flujo gaseoso entra en la celda de medición del TCD. El consumo de H_2 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.

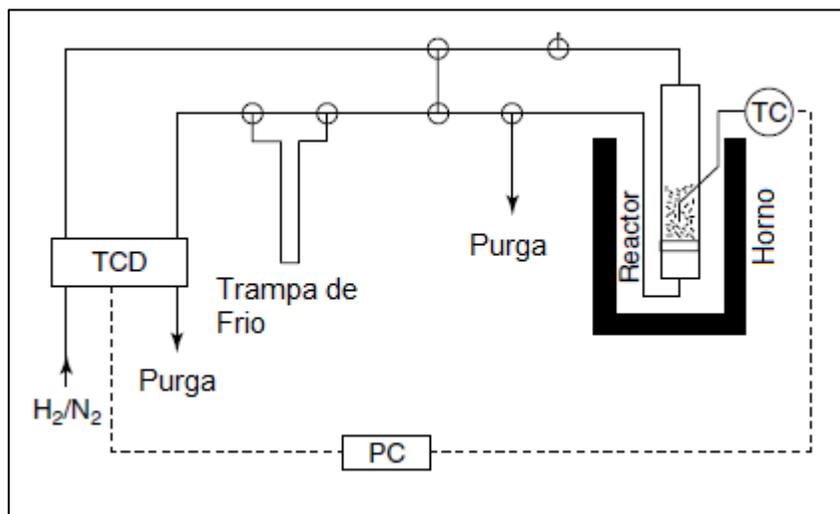


Figura 4 : Esquema del equipo utilizado en los experimentos TPR [86].

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 O_2 puro durante una hora. Luego el equipo se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente y se alimenta con una mezcla de 5% de H_2/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.

II.3 Actividad de catalizadores

II.3.1 Oxidación de CO

Los experimentos de cinética de oxidación de CO se realizaron en un reactor tubular de flujo pistón. Se cargan 0,1 g de catalizador el cual es pretratado a 300 °C con un flujo de O₂ puro durante 1 hora. Luego el equipo se enfría hasta temperatura ambiente y se cambia el flujo de alimentación por uno de 2 % de CO y 3 % de O₂ balanceados en He con un flujo total de 100 ml/min. El reactor es calentado utilizando una rampa de temperatura de 3 °C/min y se toman muestras cada 20 °C hasta alcanzar los 300 °C. Las muestras tomadas a la salida del reactor son analizadas en un cromatógrafo Perkin-Elmer modelo Autosystem equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). El volumen de inyección en el cromatógrafo es de 2 ml y se mide la cantidad de CO₂ en la muestra.

II.3.2 Descomposición directa de N₂O

Los experimentos de cinética de descomposición de N₂O se realizaron en un reactor tubular de flujo pistón. En el reactor se cargan 0,35 g de catalizador. Previo a la toma de muestras los catalizadores se someten a un pretratamiento que consiste en oxidar el catalizador con un flujo de 20 ml/min de O₂ puro a 400 °C durante 30 minutos, luego se cambia a un flujo de 50 ml/min de He durante 1 hora a 600 °C y finalmente el equipo se deja enfriar hasta los 350 °C. Se ingresa el flujo de alimentación que corresponde a 5000 ppm de N₂O balanceado en He con un flujo total de 100 ml/min. El reactor aumenta su temperatura desde 350 °C hasta 600 °C y se toman muestra cada 25 °C. Al igual que en la reacción de oxidación de CO, el equipo utilizado para analizar es un cromatógrafo Perkin-Elmer equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). El volumen de inyección en el cromatógrafo es de 2 ml y se mide la cantidad de N₂O en la muestra.

III. Resultados y discusiones

III.1 Catalizadores monometálicos de Cu soportados

III.1.1 Caracterización de catalizadores

En la Tabla 4 se muestran las áreas específicas de los catalizadores monometálicos de cobre para los tres diferentes soportes utilizados en función de la temperatura de calcinación. Para el caso de los catalizadores calcinados a 500 °C soportados en alúmina y circonia se ve una ligera disminución en el área específica respecto al área del soporte solo, asociada a la poca contribución (por unidad de masa) de las partículas de CuO en el área específica del catalizador. Por otro lado, el área específica del catalizador calcinado a 500 °C soportado en sílica es levemente superior a la del soporte, situación debida probablemente a un error experimental. De todos modos, en los tres tipos de soporte se ve que no hay una pérdida de área específica por parte del soporte al calcinar a 500 °C.

Tabla 4: Áreas específicas de catalizadores monometálicos

<i>Catalizador</i>	<i>Área Específica</i> ($\frac{m^2}{g}$)
Al_2O_3 CS500	134,9
2% Cu/ Al_2O_3 CS500 CC500	129,9
2% Cu/ Al_2O_3 CS500 CC700	111,1
2% Cu/ Al_2O_3 CS500 CC900	59,7
SiO_2 CS500	130,0
2% Cu/ SiO_2 CS500 CC500	130,3
2% Cu/ SiO_2 CS500 CC700	119,9
2% Cu/ SiO_2 CS500 CC900	109,2
ZrO_2 CS500	38,6
2% Cu/ ZrO_2 CS500 CC500	37,7
2% Cu/ ZrO_2 CS500 CC700	29,6
2% Cu/ ZrO_2 CS500 CC900	0,9

Al calcinar a 700 °C se ve una ligera disminución en el área específica en los tres soportes, siendo este efecto mayor en el catalizador soportado en circonia en donde se tiene una pérdida del 21,5 % del área superficial. Mientras que al calcinar a 900 °C se obtiene una considerable disminución en el área en todos los catalizadores. Al usar circonia como soporte se obtiene un área específica menor a 1 m²/g que tan solo representa un 2,4 % del área obtenida al calcinar a 500 °C. En el caso del catalizador soportado en alúmina el área específica disminuye un 45 % entre calcinar a 500°C y 900 °C. Finalmente el menor efecto se produce al usar sílica como soporte en que sólo hay un 16,2 % de disminución de área específica entre calcinar a 500 °C y 900 °C.

En la Tabla 5 se muestra el consumo de H₂ en los experimentos de TPR para todos los catalizadores monometálicos de cobre. Además se muestra la razón entre dicho consumo y el consumo de H₂ necesario para reducir todas las partículas de cobre cargadas. Los resultados obtenidos se analizarán a medida que se vayan describiendo los TPR obtenidos para cada tipo de catalizador. El consumo de H₂ necesario para reducir todo el cobre cargado se determinó como la cantidad teórica (estequiométrica) de H₂ para reducir todo el CuO cargado en el reactor de acuerdo a la reacción $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. Así, para 0,1 g de catalizador cargado, se necesitan $2,8 \cdot 10^{-5}$ moles H₂ para reducir todo el cobre.

Tabla 5: Consumo de H₂ de los catalizadores monometálicos en los TPR

<i>Catalizador</i>	<i>Consumo de H₂</i> <i>($\cdot 10^{-5}$ mol H₂)</i>	<i>consumo de H₂/ consumo de H₂</i> <i>para reducción completa de CuO</i>
2% Cu/Al ₂ O ₃ CS500 CC500	2,28	0,81
2% Cu/Al ₂ O ₃ CS500 CC700	1,67	0,60
2% Cu/Al ₂ O ₃ CS500 CC900	1,64	0,59
2% Cu/SiO ₂ CS500 CC500	2,78	0,99
2% Cu/SiO ₂ CS500 CC700	2,83	1,01
2% Cu/SiO ₂ CS500 CC900	3,02	1,08
2% Cu/ZrO ₂ CS500 CC500	2,83	1,01
2% Cu/ZrO ₂ CS500 CC700	2,95	1,05
2% Cu/ZrO ₂ CS500 CC900	2,57	0,92

III.1.1.1 CuO/Al₂O₃

En la Figura 5 se ve que el catalizador calcinado a 500 °C muestra un peak que está centrado en 280°C, el catalizador calcinado a 700 °C muestra un peak de consumo en 315°C mientras que el catalizador calcinado a 900 °C muestra un peak centrado en 285°C. Se ha observado que al utilizar bajas cargas de cobre sobre alúmina (1,3 - 3% Cu), los experimentos TPR muestra un peak alrededor de los 300°C, cuando la carga metálica aumenta a 6% este peak se desplaza hacia menores temperaturas. Este peak ha sido asignado a la reducción de iones Cu⁺² y óxidos de cobre altamente disperso [87]. Por lo tanto el peak identificado en los tres catalizadores se puede asociar a dichas especies altamente dispersas.

Por otro lado, la Tabla 5 muestra que las partículas de cobre soportadas en alúmina no presentan una reducibilidad completa, es decir, que no todo el cobre cargado se reduce. Esto ha sido atribuido a la fuerte interacción entre las especies de cobre y el soporte, en que las primeras forman especies del tipo aluminato, las cuales son difícilmente reducibles [26].

En la Figura 6 muestran los espectros XRD de los catalizadores monometálicos soportados en alúmina. En la figura se identifican la posición de 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 $2\theta = 35,5$ y $2\theta = 38,7$ respectivamente (JCPDS-05-0661).

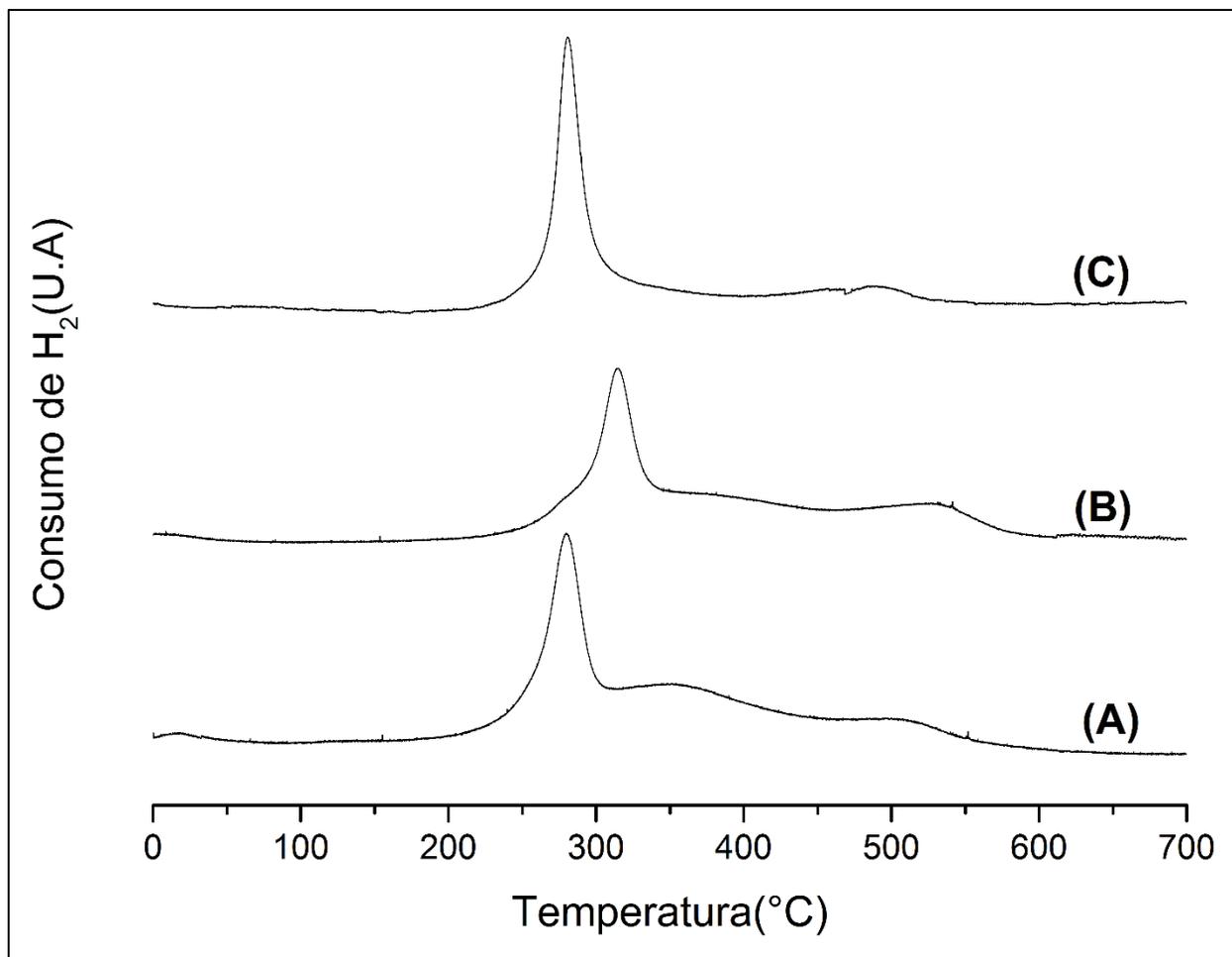


Figura 5: TPR catalizadores monometálicos de cobre soportados en alúmina. (A) 2%Cu/Al₂O₃ CC500 (B) 2%Cu/ Al₂O₃ CC700 (C) 2%Cu/ Al₂O₃ CC900.

Ninguno de los tres catalizadores muestra en su difractograma los peaks atribuidos a la formación de CuO bulk, indicando que a pesar de aumentar la temperatura de calcinación a 900°C el cobre se mantiene en estado altamente disperso. Esto se confirma considerando que el límite superior en que el cobre forma CuO bulk sobre alúmina es de aproximadamente 4 % de Cu sobre 100 m²/g [26,88]. Así, incluso al calcinar a 900 °C, en que se obtiene la menor área específica, se produce un límite superior de carga de cobre de aproximadamente 2,4 % de Cu, por lo que la carga de cobre es aun inferior a la necesaria para formar CuO bulk.

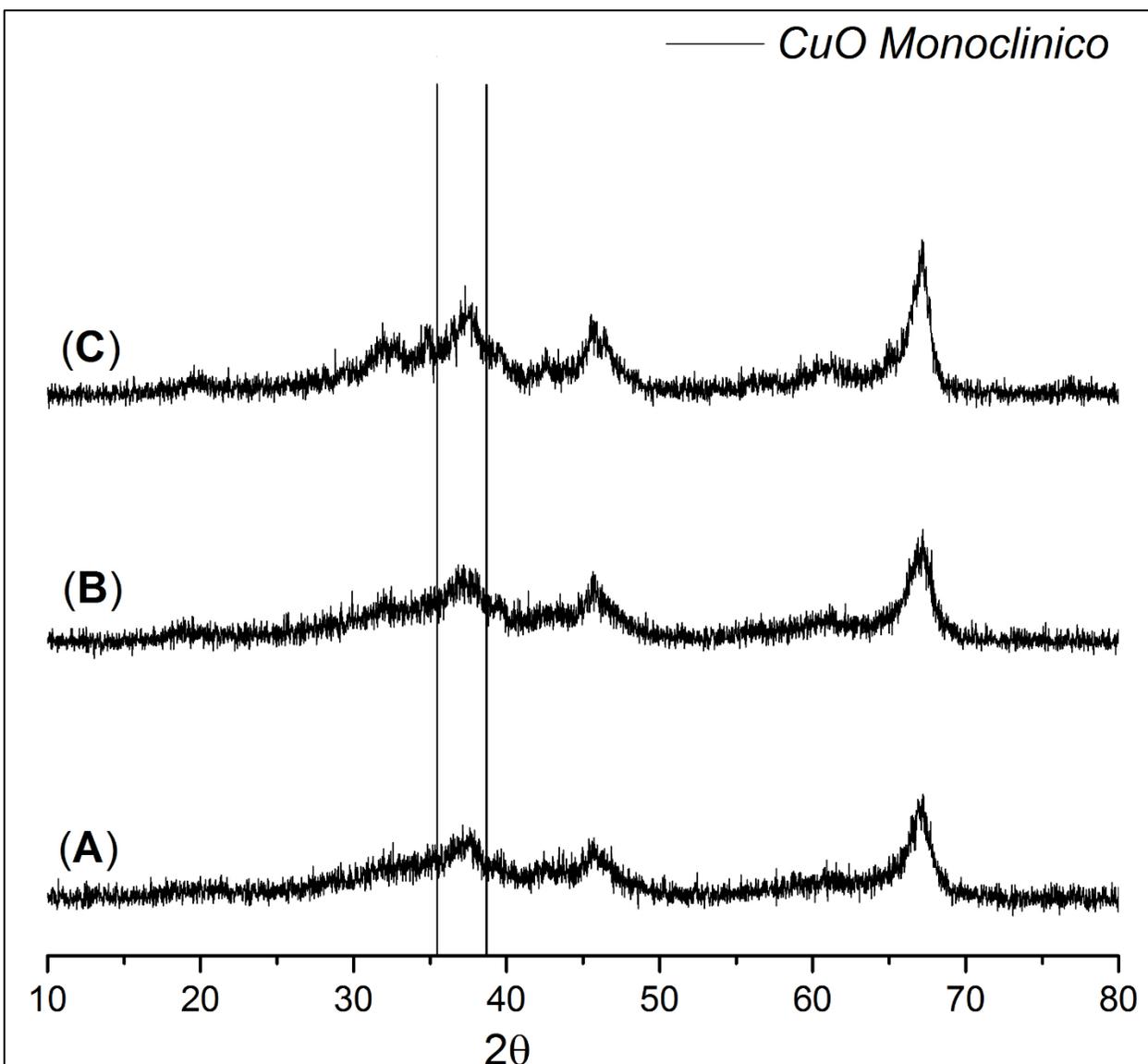


Figura 6: XRD catalizadores metálicos de cobre soportados en alúmina. (A) 2%Cu/Al₂O₃ CC500 (B) 2%Cu/Al₂O₃ CC700 (C) 2%Cu/Al₂O₃ CC900

III.1.1.2 CuO/SiO₂

En la Figura 7 se muestran los TPR de los catalizadores monometálicos soportados en sílica. Para el catalizador calcinado a 500°C se ve un peak centrado a 295°C con un pequeño hombro centrado a 470°C. En los catalizadores calcinados a mayores temperaturas se observa un pequeño desplazamiento de estos componentes hacia temperaturas mayores. Se ha reportado que en este sistema se observa un peak centrado entre 280 y 290 °C, el que representa la reducción de CuO tipo bulk [81,89]. Además se estima que ese peak representa la reducción completa del cobre soportado [81]. El desplazamiento hacia temperaturas mayores del peak asociado al CuO bulk al

augmentar la temperatura de calcinación se puede atribuir a un mayor estado de agregación de estas especies.

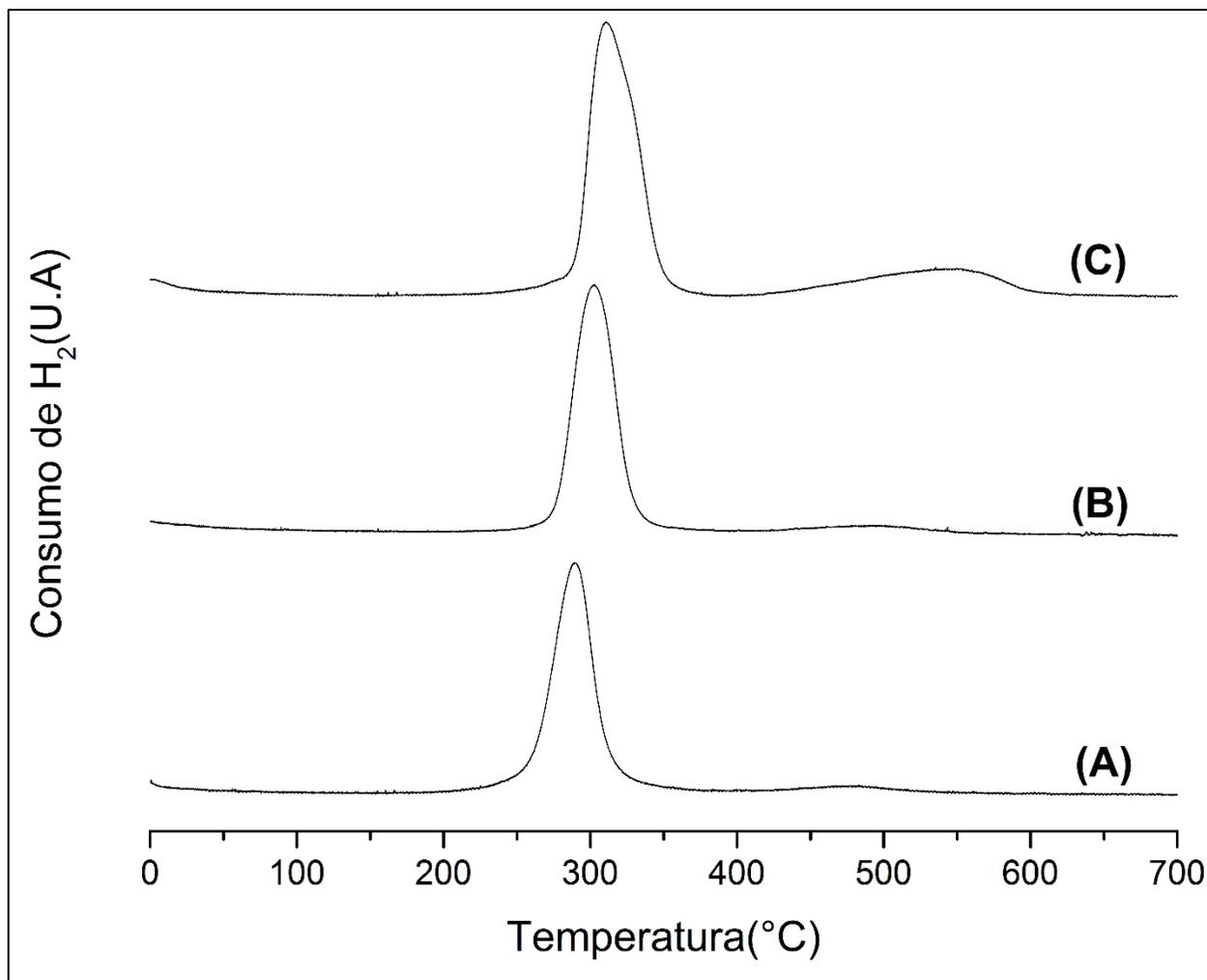


Figura 7: TPR catalizadores monometálicos de cobre soportados en sílica. . (A) 2%Cu/SiO₂ CC500 (B) 2%Cu/SiO₂ CC700 (C) 2%Cu/SiO₂ CC900.

El consumo de hidrogeno en estos experimentos (ver Tabla 5) confirma que todo el cobre cargado se reduce. Esto no es extraño si se toma en cuenta la inexistencia de interacción soporte-metal por lo que se espera que solo el metal se reduzca, provocando que todo el cobre cargado se reduzca. Además, la Figura 8 muestra claramente los peaks asociados a la formación de CuO bulk independiente de la temperatura de calcinación lo que confirma que el carácter inerte del soporte promueve la aglomeración de las especies de cobre cargadas.

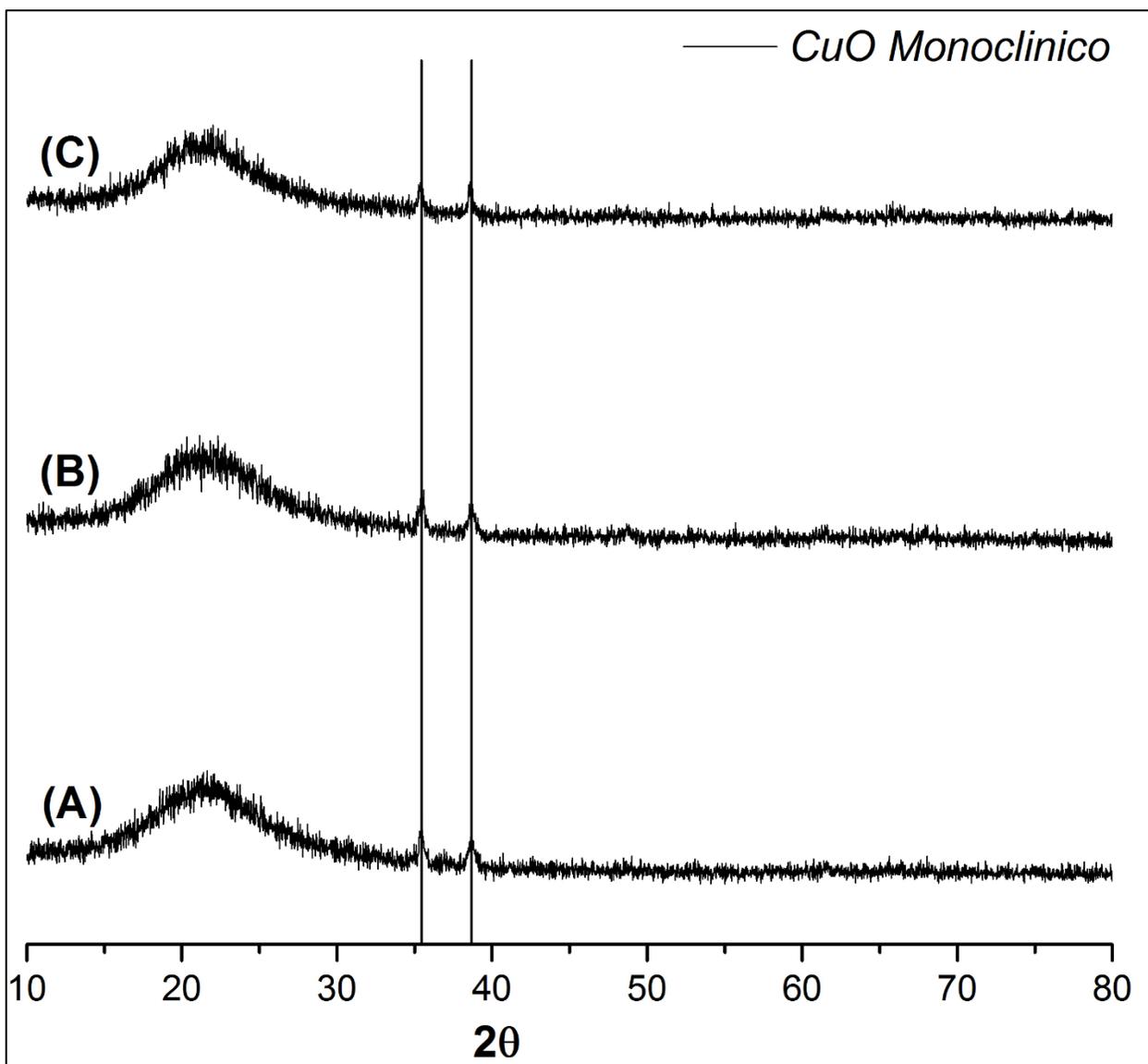


Figura 8: XRD catalizadores monometálicos de cobre soportados en sílica. (A) 2%Cu/SiO₂ CC500 (B) 2%Cu/SiO₂ CC700 (C) 2%Cu/SiO₂ CC900.

III.1.1.3 CuO/ZrO₂

En la Figura 9 se muestran los resultados de los TPR de los catalizadores monometálicos sobre circonia. Para los calcinados a 500°C y 700 °C se muestran 2 peaks superpuestos centrados aproximadamente en 180°C y 195°C, mientras que el catalizador calcinado a 900°C muestran un pequeño peak a 197°C y otro mayor centrado en 260 °C.

Para este tipo de sistema, se tiene que se desarrollan dos peaks característicos superpuestos en el rango 170°C y 210°C asociados a la reducción de iones de Cu⁺² altamente dispersos. El primero ha sido asociado a la reducción hacia Cu⁺¹ y el segundo hacia la reducción Cu⁰. También se tiene un tercer peak que se desarrolla a temperaturas mayores a 250°C debido a la reducción de CuO bulk [90]. Por lo tanto, de

acuerdo a los resultados obtenidos, al calcinar a 500°C y 700°C solo se forma cobre altamente disperso mientras que al calcinar a 900°C se forma cobre en estado bulk mayoritariamente. La capacidad de dispersión de la circonia se encuentra en un rango entre 4 y 5 % de Cu por 100 m²/g [89] .Por lo tanto, si se toman en cuenta las áreas específicas obtenidas a las distintas temperaturas de calcinación, se tiene que a al calcinar el catalizador a 500 °C el límite de dispersión del soporte se supera levemente (1,89 % de Cu sobre el soporte) mientras que al calcinar a 700°C el límite de dispersión se supera por un margen mayor (1,48 % de Cu sobre el soporte). Por consiguiente, el límite de dispersión del soporte obtenido es superior al reportado. Por otro lado, al calcinar a 900°C es donde el límite de dispersión obtenido corresponde a 0,05 % de Cu sobre el soporte, es esperable que el cobre forme mayoritariamente CuO bulk.

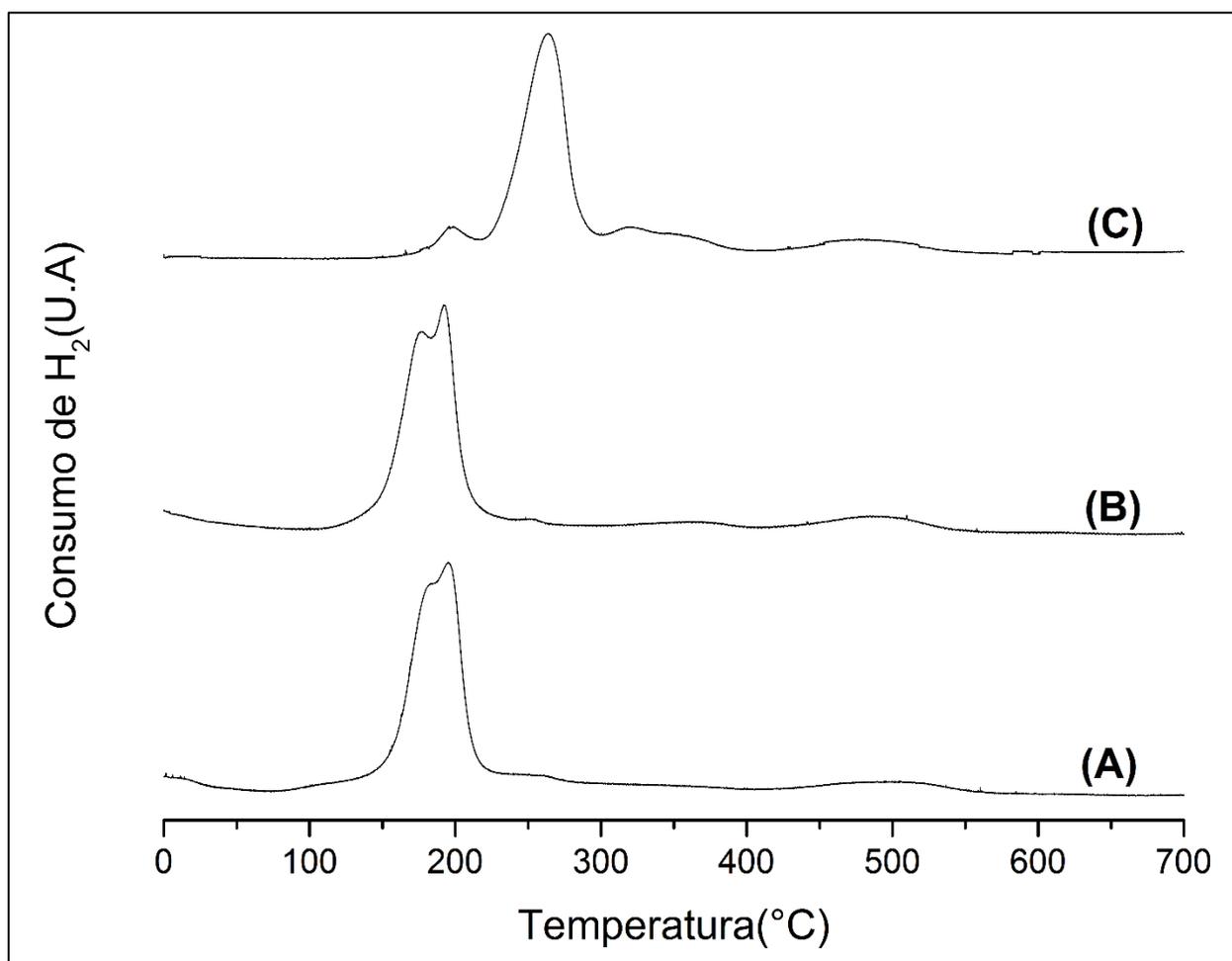


Figura 9: TPR catalizadores monometálicos de cobre soportados en circonia. (A) 2%Cu/ZrO₂ CC500 (B) 2%Cu/ ZrO₂ CC700 (C) 2%Cu/ ZrO₂ CC900

Los resultados del consumo de hidrogeno en los TPR muestra que todo el cobre cargado en los catalizadores calcinados a 500°C y 700°C se reduce, lo que demuestra la alta reducibilidad de las especies de cobre altamente dispersas que se forman en dichos catalizadores. Por otro lado se observa una leve disminución en el consumo de

hidrogeno al calcinar el catalizador a 900 °C debido a la formación de CuO bulk, las cuales presentan menor reducibilidad que las partículas de CuO altamente dispersas.

Los resultados XRD de los catalizadores de cobre sobre circonia de la Figura 10 están dominados por los peaks del soporte haciendo difícil la caracterización de los peaks asociados al CuO bulk sobre todo considerando lo cercano que están los peaks de ZrO₂ monoclinico $2\theta = 35,3^\circ/38,6^\circ$ y los peaks de CuO bulk ($2\theta = 35,5^\circ/38,7^\circ$). Sin embargo, si se observa en el difractograma los peaks en $2\theta = 35,5^\circ$ y $2\theta = 38,7^\circ$ para los catalizadores calcinados a 500 °C y 700°C, se ve que estos permanecen inalterables, pero en el difractograma del catalizador calcinado a 900 °C se ve que dichos peaks aumentan de intensidad por lo que se puede inferir la formación de CuO bulk a esta temperatura, concordando estos resultados con los obtenidos en el TPR.

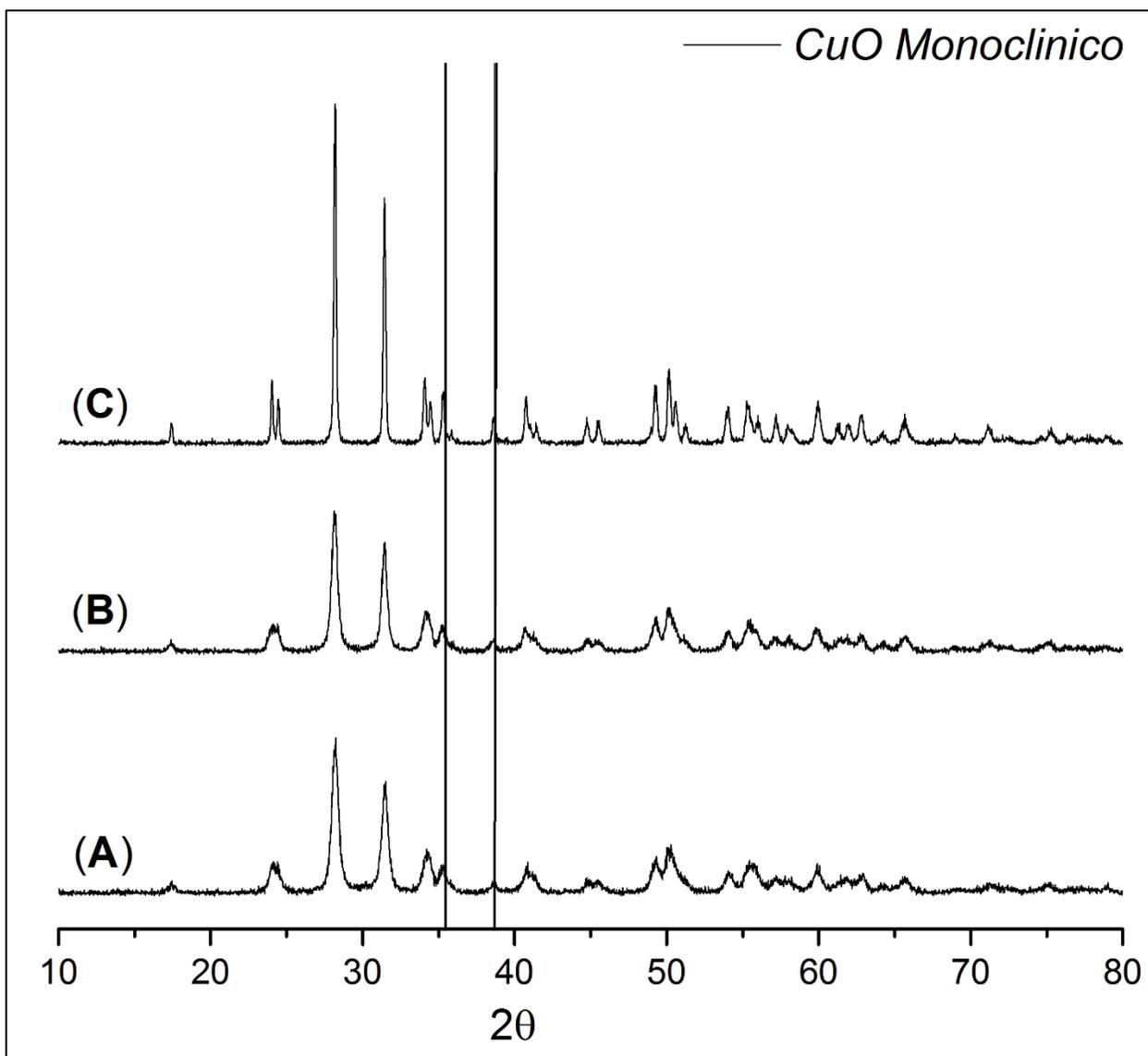


Figura 10: XRD catalizadores monometálicos de cobre soportados en circonia. (A) 2%Cu/ZrO₂ CC500 (B) 2%Cu/ ZrO₂ CC700 (C) 2%Cu/ ZrO₂ CC900.

Tanto al utilizar alúmina como circonia existe interacción metal-soporte en donde se obtiene una alta dispersión del cobre cargado, pero solo al utilizar circonia las partículas formadas son altamente reducibles. Esta diferencia se debe a la mayor área superficial obtenida cuando se utiliza alúmina como soporte en comparación al utilizar circonia, lo que provocaría una fuerte interacción entre las especies de cobre y el soporte, a pesar que ambos soportes tengan similar capacidad de dispersión del cobre, generando que las especies de cobre se reduzcan a mayor temperatura.

III.2 Catalizadores bimetálicos de Cu-Ce soportados

III.2.1 Caracterización de catalizadores

En la Tabla 6 se muestran las áreas específicas de los catalizadores bimetálicos en los tres tipos de soportes en función de la temperatura de calcinación. Además se calculó el tamaño de cristal del CeO₂, excepto para los catalizadores soportados en circonia debido a la dificultad de distinguir los peaks correspondientes a los óxidos metálicos y el soporte. Se observan resultados similares a los obtenidos con los catalizadores monometálicos (ver Tabla 4), en el sentido que hay una disminución del área específica al aumentar la temperatura de calcinación. Este efecto se observa en forma marcada sobre todo al soportar con circonia en que se producen importantes pérdidas de área al aumentar la temperatura de calcinación. Por el contrario, al utilizar sílica como soporte se producen las menores disminuciones, igual que en el caso de los monometálicos.

Al utilizar circonia y sílica como soporte, no se producen diferencias significativas en el área específica entre los catalizadores monometálicos y bimetálicos calcinados a una misma temperatura, por lo que la adición de óxido de cerio no afectaría en forma determinante la estabilidad térmica del catalizador. En cambio, al utilizar alúmina como soporte, se produce una leve disminución del área específica (de aproximadamente 20 m²/g) al adicionar óxido de cerio cuando el catalizador se calcina a 500 °C y 700 °C, mientras que al calcinar el catalizador a 900 °C, se obtienen áreas similares.

Tabla 6: Áreas específica y tamaño de cristal de CeO₂

<i>Catalizador</i>	<i>Área Específica</i> ($\frac{m^2}{g}$)	<i>Tamaño de cristal CeO₂</i> (nm)*
2% Cu 8% Ce/Al ₂ O ₃ CS500 CC500	109,5	6,8
2% Cu 8% Ce/Al ₂ O ₃ CS500 CC700	95,8	8,6
2% Cu 8% Ce/Al ₂ O ₃ CS500 CC900	58,3	9,4
2% Cu 8% Ce/SiO ₂ CS500 CC500	127,9	6,3
2% Cu 8% Ce/SiO ₂ CS500 CC700	127,5	6,6
2% Cu 8% Ce/SiO ₂ CS500 CC900	103,6	12,0
2% Cu 8% Ce/ZrO ₂ CS500 CC500	39,5	--
2% Cu 8% Ce/ZrO ₂ CS500 CC700	29,3	--
2% Cu 8% Ce/ZrO ₂ CS500 CC900	2,9	--

* Estimado con la ecuación de Scherrer utilizando el plano (2 0 0)

En la Tabla 7 están los consumos de H₂ en los TPR y la fracción de H₂ consumido y H₂ necesario para la reducción total del cobre cargado. Dichos resultados serán analizados a medida que se analizan los TPR de cada tipo de catalizador al igual que el tamaño de cristal obtenido para los catalizadores soportados en alúmina y sílica.

Tabla 7: Consumo de H₂ de catalizadores bimetalicos en los TPR

<i>Catalizador</i>	<i>Consumo de H₂ (· 10⁻⁵ mol H₂)</i>	<i>consumo de H₂/ consumo de H₂ para reducción completa de CuO</i>
2% Cu 8% Ce/Al ₂ O ₃ CS500 CC500	2,90	1,04
2% Cu 8% Ce/Al ₂ O ₃ CS500 CC700	1,93	0,69
2% Cu 8% Ce/Al ₂ O ₃ CS500 CC900	1,79	0,64
2% Cu 8% Ce/SiO ₂ CS500 CC500	3,72	1,33
2% Cu 8% Ce/SiO ₂ CS500 CC700	3,02	1,08
2% Cu 8% Ce/SiO ₂ CS500 CC900	2,71	0,97
2% Cu 8% Ce/ZrO ₂ CS500 CC500	3,54	1,26
2% Cu 8% Ce/ZrO ₂ CS500 CC700	3,14	1,12
2% Cu 8% Ce/ZrO ₂ CS500 CC900	3,11	1,11

III.2.1.1 CuO-CeO₂/Al₂O₃

En la Figura 11 se muestran los TPR de los catalizadores bimetalicos soportados en alúmina. Para el catalizador calcinado a 500 °C se observan 2 peaks superpuestos centrados en 220 °C y 250 °C. Al aumentar la temperatura de calcinación la posición de peaks se van desplazando a temperaturas superiores, sin embargo, el área del primer peaks disminuye notoriamente al aumentar la temperatura de calcinación, desapareciendo prácticamente al calcinar el catalizador a 900 °C. Por otro lado, el área del segundo peak aumenta a mayores temperaturas de calcinación. Los consumos de H₂ mostrados en la Tabla 7 muestran un sobreconsumo para el catalizador calcinado a 500°C mientras que para el calcinado a 700 °C y 900 °C dicho sobreconsumo desaparece, teniendo valores similares a los obtenidos para los catalizadores monometalicos. Esta tendencia se puede asociar que el sobreconsumo está dado por el área del primer peak que representa a las especies de cobre dentro de la estructura del CeO₂ y por ende a la reducción simultanea de las partículas de cobre y CeO₂ que están en contacto provocando un mayor consumo de H₂.

Se ha reportado que en estos sistemas se pueden ver tres tipos de peaks asociados a la reducibilidad de diferentes tipos de especies de cobre. Un peak se observa bajo los 200 °C debido a la reducción de especies de cobre altamente dispersas sobre CeO₂. Los otros dos están en el rango entre 200 °C y 300 °C en donde el de menor temperatura corresponde a cobre incorporado a la estructura cristalina del CeO₂ y el de mayor temperatura a partículas de cobre sobre alúmina sin contacto con las partículas de CeO₂. Los peaks dentro del rango 400-550 °C se deben a la reducción de partículas

de CeO_2 sobre el soporte [91,92]. Por lo tanto, al observarse los dos peaks en el rango 200-300 °C se ve que se forman tanto especies de cobre en contacto con CeO_2 , como especies que no están en contacto. Por otro lado, el desplazamiento de los peaks al aumentar la temperatura de calcinación indica un cambio en la dispersión de las partículas de cobre formándose especies más aglomeradas, las cuales son más difíciles de reducir. Además, la disminución del área del primer peak respecto al segundo al aumentar la temperatura de calcinación muestra la separación entre las partículas de cobre y ceria al aumentar la temperatura de calcinación.

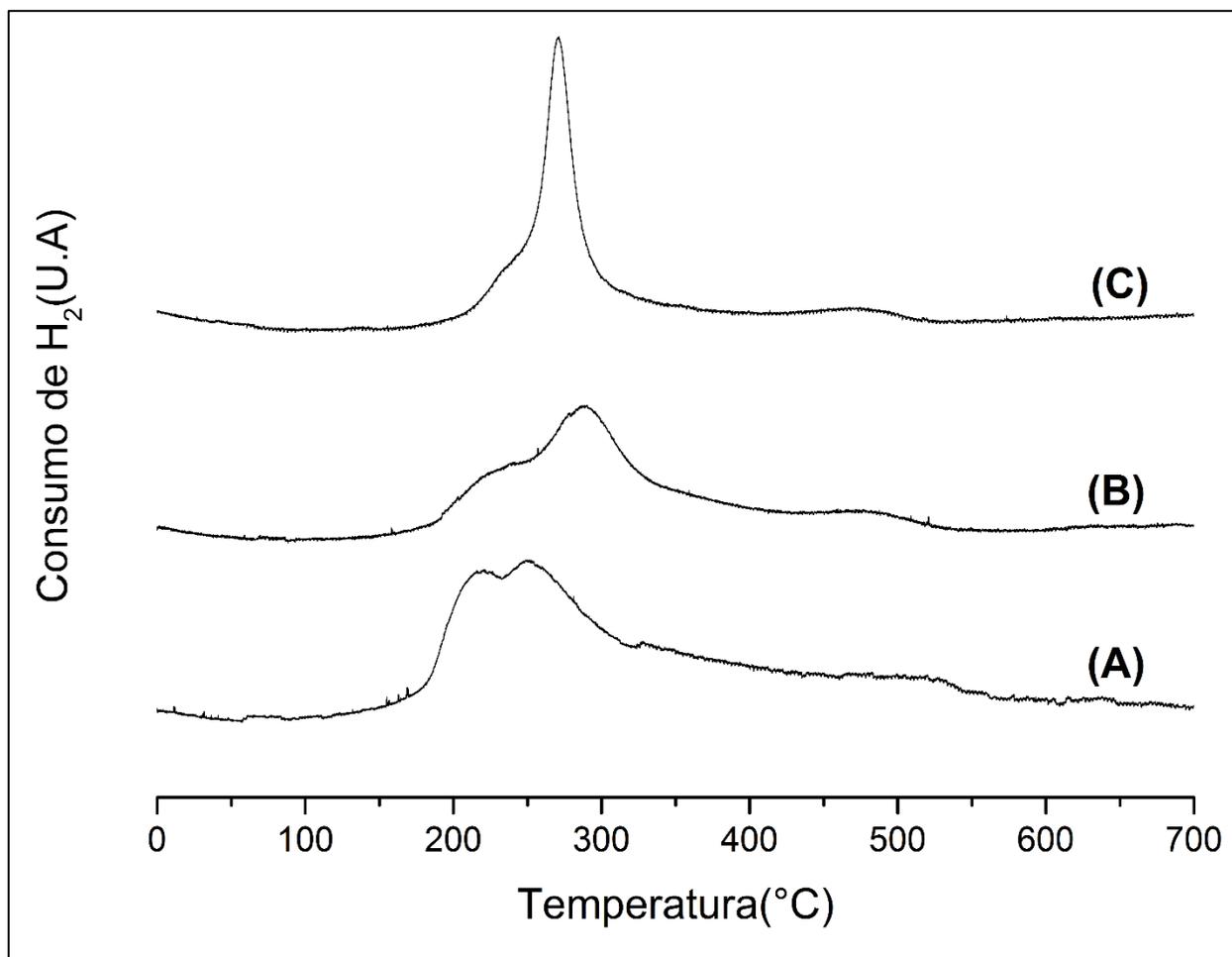


Figura 11: TPR catalizadores bimetalicos de cobre-cerio soportados en alúmina. (A) 2%Cu-8%Ce/ Al_2O_3 CC500 (B) 2%Cu-8%Ce/ Al_2O_3 CC700 (C) 2%Cu-8%Ce/ Al_2O_3 CC900

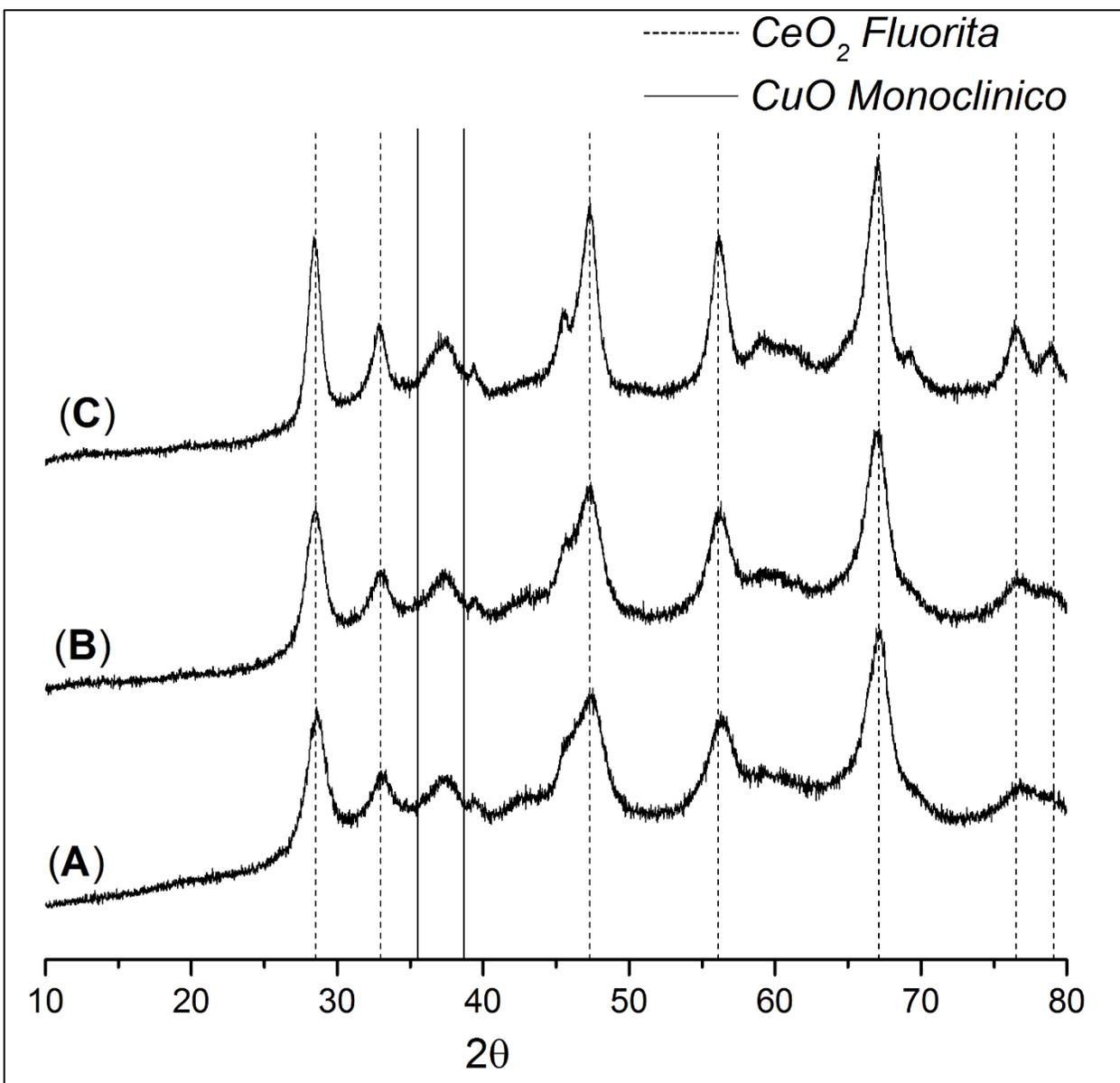


Figura 12: XRD catalizadores bimetalicos cobre-cerio soportados en alúmina. (A) 2%Cu-8%Ce/Al₂O₃ CC500 (B) 2%Cu-8%Ce/ Al₂O₃ CC700 (C) 2%Cu-8%Ce/ Al₂O₃ CC900

En la Figura 12 se muestran los XRD de los catalizadores bimetalicos. Ninguno de los catalizadores muestran los peaks asociados a la formación de CuO bulk, indicando la alta dispersión de las partículas de cobre. Por otro lado se pueden observar claramente los peaks asociados a CeO₂. El tamaño de cristal del CeO₂ para el catalizador calcinado a 500 °C es de 6.8 nm (ver Tabla 6), tamaño similar a lo encontrado en trabajos anteriores [81]. Al aumentar la temperatura de calcinación a 700 °C y 900 °C el tamaño de cristal de CeO₂ aumenta a 8,6 nm y 9,4 nm respectivamente, mostrando que el tamaño de cristal de CeO₂ aumenta progresivamente a medida que se aumenta la temperatura de calcinación.

III.2.1.2 CuO-CeO₂/SiO₂

En la Figura 13 se muestran los resultados de TPR para los catalizadores bimetálicos soportados en sílica. Para el catalizador calcinado a 500°C se observa dos peaks con máximos en 190°C y 210°C. Mientras que los catalizadores calcinados a 700°C y 900°C muestran un único peak centrados en 265°C y 310°C respectivamente.

En el caso del catalizador calcinado a 500°C, se tiene que el peak de menor temperatura corresponde a la reducción de especies de CuO altamente dispersas en contacto con las partículas de CeO₂, mientras que el de mayor temperatura corresponde a la reducción de clusters de CuO también en contacto con CeO₂ [93]. Por otro lado, se ha reportado que cuando en estos tipos de catalizadores se aumenta la carga de cobre por sobre 3 %p/p, o se calcinan a temperatura mayores o iguales a 700 °C, aparece un tercer peak centrado en 265-280 °C que representa la reducción de grandes clusters de CuO que no están en contacto con CeO₂ [82-83].

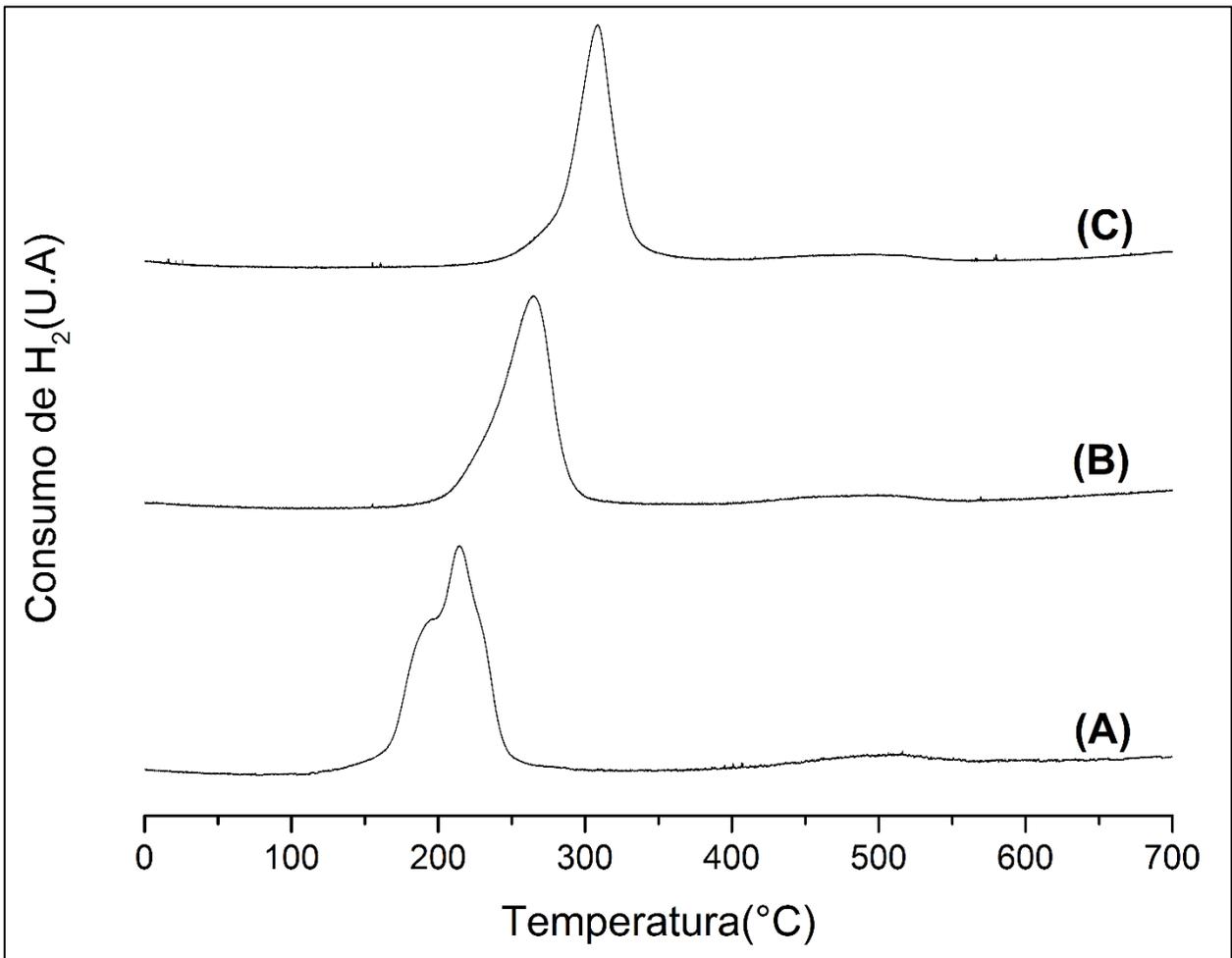


Figura 13: TPR catalizadores bimetálicos de cobre-cerio soportados en sílica. (A) 2%Cu-8%Ce/SiO₂ CC500 (B) 2%Cu-8%Ce/ SiO₂ CC700 (C) 2%Cu-8%Ce/ SiO₂ CC900

Por lo tanto, se observa que al calcinar los catalizadores a 700 °C desaparecen los peaks asociados a la reducción de especies de cobre en contacto con CeO₂ debido a la disminución en la interacción entre las fases de cobre y cerio. Sin embargo, no hay una separación completa entre dichas fases debido a que aún se observa una mayor reducibilidad de las partículas de cobre en el catalizador bimetalico respecto al monometalico. Por otro lado, al calcinar el catalizador a 900 °C, se observa que las partículas de cobre del catalizador bimetalico se reducen casi a la misma temperatura que las del catalizador monometalico, por lo que se puede desprender que en este caso efectivamente las fases de cobre y cerio se separan completamente.

Los resultados del consumo de H₂ en los TPR, que se muestran en la Tabla 7, indican que sólo el catalizador calcinado a 500 °C presenta un sobreconsumo de H₂ para reducir completamente el cobre, lo que confirma los espectros del TPR en que solo en el catalizador calcinado a 500 °C hay especies de cobre en contacto con CeO₂. También, para el caso de los calcinados a 700 °C y 900 °C se tiene un consumo de H₂ prácticamente igual al necesario para reducir todas las especies de cobre cargadas, resultados similares se obtienen para los monometalicos calcinados a la misma temperatura.

En la Figura 14 se muestran los XRD de los catalizadores bimetalicos soportados en sílica. En los tres catalizadores se observan nítidamente los peaks asociados al CeO₂. La mayor altura y menor ancho de los peaks a medida que aumenta la temperatura de calcinación denota un mayor grado de cristalización de las partículas de CeO₂. Los tamaños de cristal calculados muestran que entre calcinar a 500 °C y 700 °C estos no varían demasiado como muestra la Tabla 6 (6,3 nm y 6,6 nm respectivamente) mientras que al calcinar a 900 °C el tamaño de cristal aumenta prácticamente al doble. Por otro lado, sólo en el catalizador calcinado a 900°C se pueden observar los peaks asociados al CuO bulk, por lo tanto si bien en el TPR del catalizador calcinado a 700 °C se desarrolla solo un peak asociado a la reducción de CuO bulk, estos aun no son detectables por XRD. De todas formas, la coimpregnación de ambos metales mejora la dispersión de las partículas de cobre en comparación a los catalizadores monometalicos soportados en sílica, ya que en estos últimos en todos se desarrollan cristales de cobre detectables en el XRD.

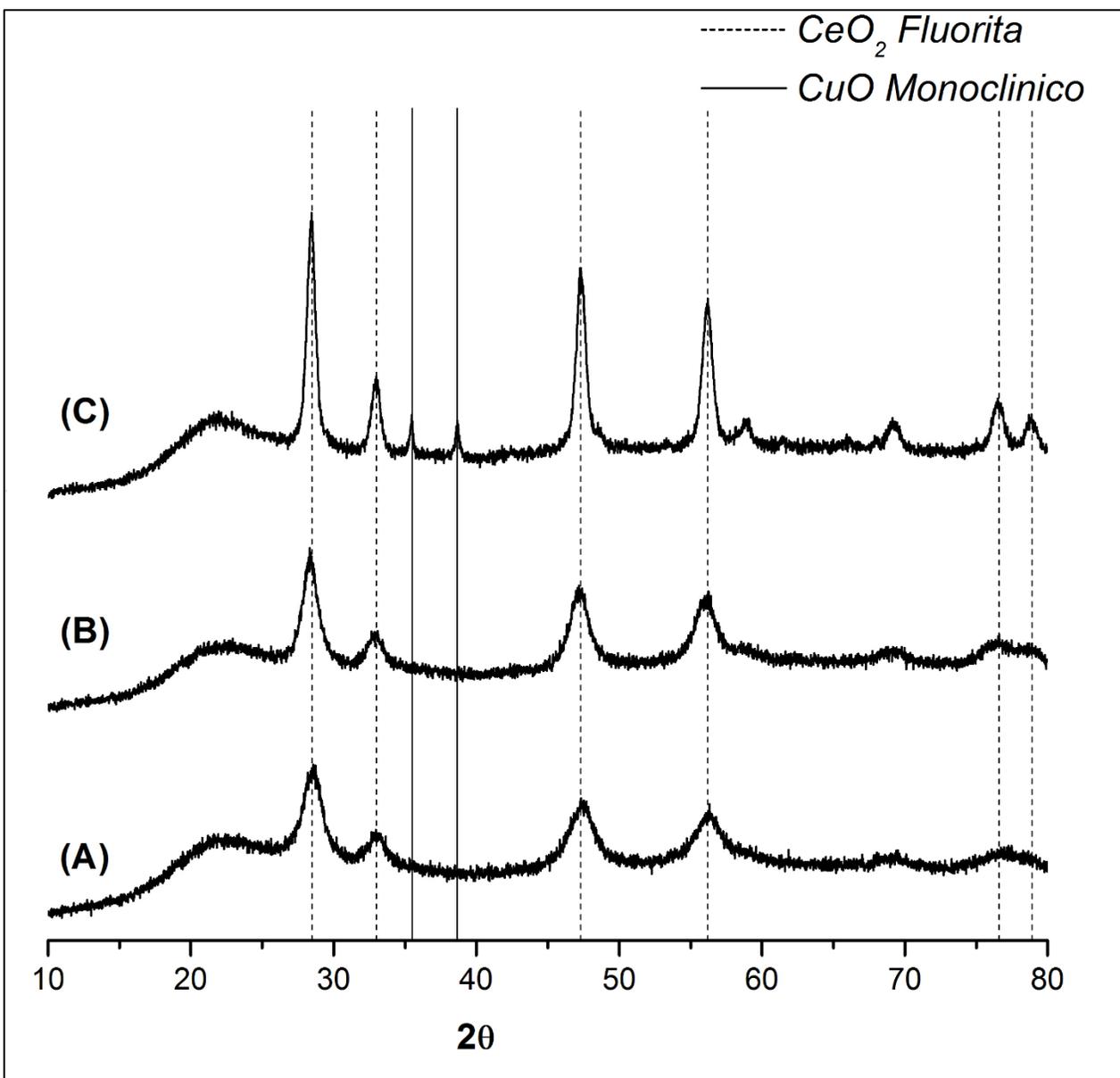


Figura 14: XRD catalizadores bimetalicos cobre-cerio soportados en sílica. (A) 2%Cu-8%Ce/SiO₂ CC500 (B) 2%Cu-8%Ce/ SiO₂ CC700 (C) 2%Cu-8%Ce/ SiO₂ CC900

III.2.1.3 CuO-CeO₂/ZrO₂

La Figura 15 muestra los TPR de los catalizadores bimetalicos soportados en circonia. El catalizador calcinado a 500°C tiene 2 peaks a 163°C y 193°C. El calcinado a 700°C tiene 2 peaks en 189 °C y 211 °C mientras que el calcinado a 900°C tiene 2 peaks en 200°C y 250°C. Para el caso de los catalizadores calcinados a 500 y 700°C el primer peak ha sido asignado a la reducción de cobre altamente disperso en contacto con CeO₂ y el segundo a la reducción de CeO₂ [81]. Sin embargo, al calcinar a 900°C el peak de menor temperatura desaparece y aparece otro de mayor temperatura en el

rango de reducción asociado a la reducción de cobre bulk. De este modo, se puede concluir que al calentar a 900°C las especies de cobre en contacto con CeO₂ migran y sinterizan en especies mayormente aglomeradas más difíciles de reducir.

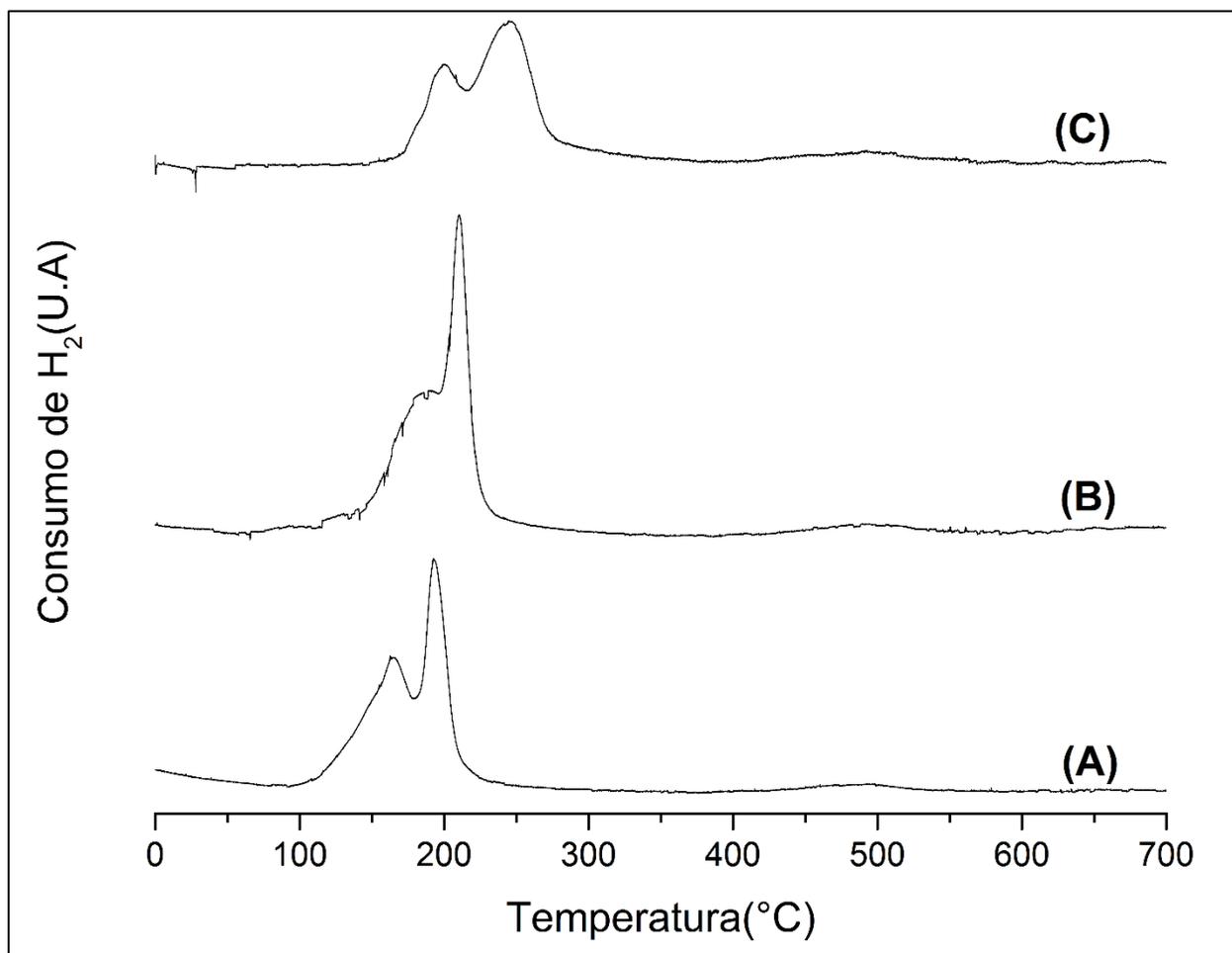


Figura 15: TPR catalizadores bimetalicos de cobre-cerio soportados en circonia. (A) 2%Cu-8%Ce/ZrO₂ CC500 (B) 2%Cu-8%Ce/ ZrO₂ CC700 (C) 2%Cu-8%Ce/ ZrO₂ CC900.

Finalmente, el difractograma XRD de este catalizador está dominado por los peaks asociados a las dos fases del soporte, por lo que no se puede desprender mayor información sobre el tamaño de cristal de los óxidos de cobre y cerio para las diferentes temperaturas de calcinación.

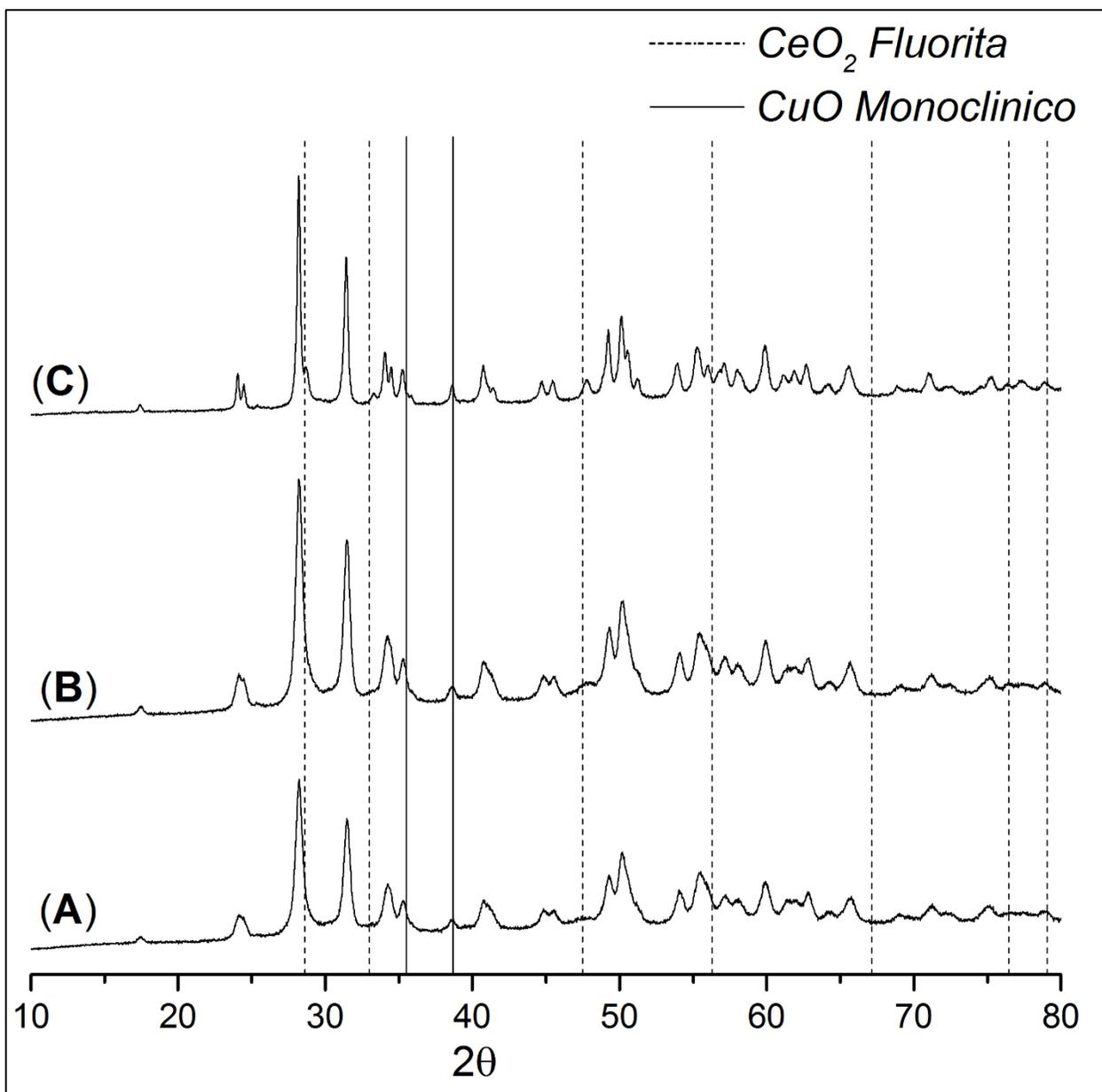


Figura 16: XRD catalizadores bimetalicos cobre-cerio soportados en circonia. (A) 2%Cu-8%Ce/ ZrO_2 CC500 (B) 2%Cu-8%Ce/ ZrO_2 CC700 (C) 2%Cu-8%Ce/ ZrO_2 CC900

III.3 Actividad cinética de catalizadores

III.3.1 Oxidación de CO

En la Figura 17 se muestra la actividad cinética en la oxidación de CO de los catalizadores soportados en alúmina para las diferentes temperaturas de calcinación. En primer lugar, se observa una clara promoción en la actividad cinética al agregar ceria. Por ejemplo, T_{50} para el catalizador bimetalítico calcinado a 500°C es de 115°C, mientras que para el monometalítico calcinado a la misma temperatura es de 270°C. Esta tendencia es similar para los demás catalizadores calcinados a temperaturas mayores. La baja actividad de los catalizadores $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ está asociada a la formación de especies de cobre del tipo “aluminato” [26], los cuales son difíciles de reducir y poseen una menor actividad catalítica que los clusters de CuO altamente dispersos formados a mayores cargas de cobre [94,95]. La promoción de la actividad 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 monometalíticos. Así, la menor actividad catalítica de los catalizadores bimetalíticos calcinados a temperaturas mayores está directamente relacionada con la menor concentración de especies de cobre en contacto con CeO_2 obtenidos en los TPR.

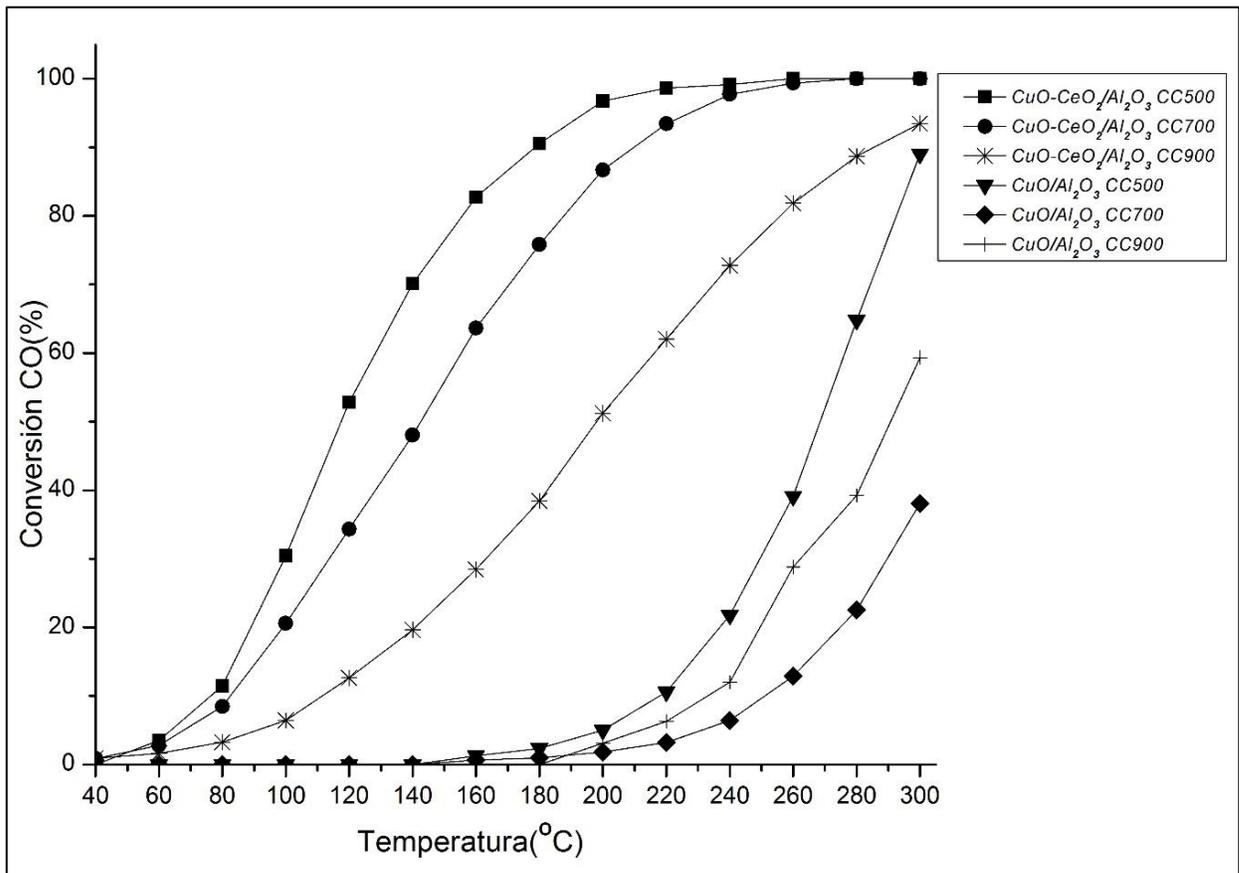


Figura 17: Cinética de catalizadores soportados en alúmina para la oxidación de CO

Es interesante observar la tendencia que se da en los catalizadores monometálicos respecto a su actividad en donde: $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CC500 > $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CC900 > $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CC700. A pesar que estos resultados no eran los esperados, esta tendencia está acorde a las temperaturas de reducción dadas en dichos catalizadores: el calcinado a 500°C empieza a reducirse a 280°C, el calcinado a 900°C empieza a reducirse a los 285°C mientras que el calcinado a 700°C comienza en 315°C. Por otro lado, los catalizadores monometálicos calcinados a 500°C y 700°C tienen casi el doble de área específica que el calcinado a 900°C, por lo que la actividad en estos tipos de catalizadores vendría dada principalmente por la reducibilidad de las especies de cobre formadas en el soporte en desmedro del área específica.

En la Figura 18 se muestra la actividad en la oxidación de CO de los catalizadores soportados en sílica. Se ve la gran actividad del catalizador bimetálico calcinado a 500 °C, el cual alcanza prácticamente una conversión de 100% a 120 °C. Sin embargo, al calcinar a 700°C la actividad decae fuertemente alcanzando una conversión cercana a 100% a los 300 °C. Este efecto es más drástico al calcinar a 900 °C, en donde no se alcanzan conversiones superiores a 5% a 300 °C.

En el caso de los monometálicos, solo al calcinar a 500 °C se observa una conversión apreciable a temperaturas mayores a 200°C, mientras que los calcinados a 700°C y 900°C son prácticamente inactivos en el rango de temperatura de estudio. Este hecho demuestra claramente el rol promotor que juega la ceria en catalizadores de cobre soportados en sílice para la oxidación de CO. De hecho, el mayor incremento en la actividad cinética al agregar CeO_2 se da al utilizar sílica como soporte.

La baja actividad de los catalizadores CuO/SiO_2 puede ser atribuida al carácter inerte del soporte lo que provoca que el cobre se aglomere formando cobre bulk, tal como lo indican la caracterización por TPR y XRD, lo que genera que se reduzcan a mayores temperaturas y por ende tengan baja o nula actividad catalítica en el rango de temperatura estudiado.

La mayor actividad del catalizador $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ calcinado a 500°C respecto a $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, y también a $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ como se verá posteriormente, calcinados a la misma temperatura se atribuye al carácter inerte de la sílica que facilita la movilidad de ambos óxidos metálicos, permitiendo la formación de una alta concentración de sitios de interface, específicamente sitios formados por CuO altamente disperso en contacto con partículas de CeO_2 [81]. Se ha propuesto que los sitios de mayor actividad catalítica en la oxidación de CO a bajas temperaturas corresponden a dichos sitios [96-98]. Así, son estas especies las que definen mayoritariamente la actividad obtenida por los catalizadores en desmedro de los clusters de cobre con o sin contacto con la ceria. De este modo, se justifica la alta actividad del catalizador bimetálico calcinado a 500°C ya que es el único en que se forma una alta concentración de especies de Cu dispersas en contacto con CeO_2 , cuyos peaks de reducción asociados se reducen a una temperatura de 75°C y 120°C, por lo cual se reducen a una menor temperatura que las especies de cobre formadas en los catalizadores calcinados a 700 y 900 °C.

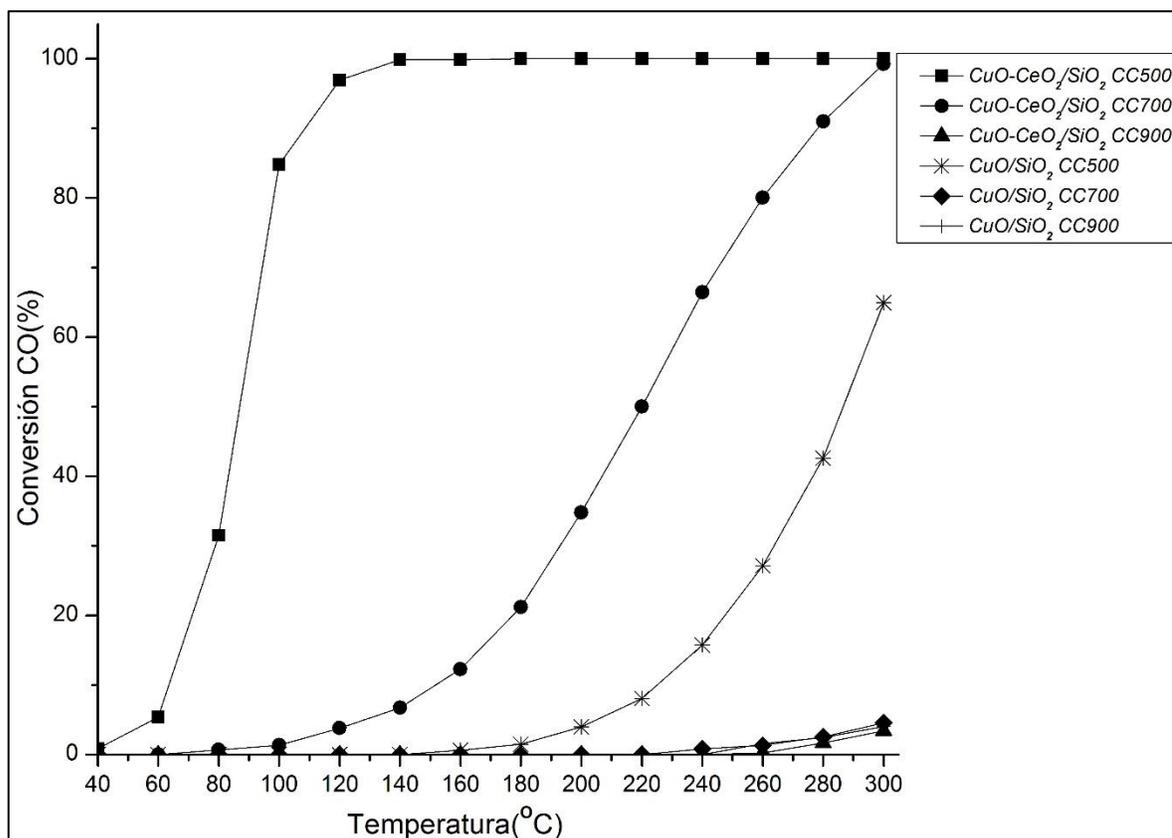


Figura 18: Cinética de catalizadores soportados en sílica en la oxidación de CO

Por otro lado, la especie de CuO bulk que no interactúan con CeO₂ tienen baja actividad catalítica [1,26], por lo tanto el decrecimiento en la actividad de los catalizadores bimetalicos al aumentar la temperatura puede ser explicada por la desaparición de la interface Cu-Ce y la predominancia de cobre en forma bulk. La disminución del área superficial al aumentar la temperatura de calcinación sólo afecta la concentración de CuO bulk con o sin contacto con CeO₂, pero no afecta la concentración de Cu altamente disperso [82], por lo que no tiene gran efecto en la variación de la actividad cinética.

En la Figura 19 se muestran la actividad en la oxidación de CO para los catalizadores soportados en circonia. Se observa un efecto promotor al agregar CeO₂ en la actividad independiente de la temperatura de calcinación, sin embargo, este efecto es relativamente menor en comparación a cuando se utiliza Al₂O₃ y SiO₂ como soporte debido a la alta actividad de los catalizadores monometálicos soportados en circonia.

Se ve que tanto en los bimetalicos como monometálicos las actividades al calcinar a 500 °C y 700 °C son prácticamente las mismas, atribuyéndose a las leves diferencias a errores experimentales. Estos resultados se pueden atribuir que en ambas temperaturas se forman las mismas especies con similar nivel de reducibilidad; en donde en el caso del catalizador monometálico corresponden a iones de Cu⁺² altamente dispersos y en el bimetalico corresponden a partículas de CuO en contacto con CeO₂. Además, se ve que los peaks asociados a los iones de Cu⁺² en los catalizadores monometálicos calcinados a 500 °C y 700 °C tienen la misma temperatura de reducción

y aproximadamente la misma cantidad de H_2 consumido por lo que se espera que posean la misma actividad. En el caso de los bimetálicos calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ y $700\text{ }^\circ\text{C}$, tanto las temperaturas de reducción de los peaks como el nivel de consumo de H_2 varían levemente, pero parecen no afectar en las actividades obtenidas.

Al calcinar el catalizador monometálico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ hay una disminución en la actividad en comparación a los calcinados a temperaturas inferiores, efecto asociado a la separación entre las fases de cobre y ceria y a la formación de cobre bulk, el cual es menos reducible y por ende posee menor actividad. Sin embargo, este catalizador sigue mostrando una actividad considerable en comparación a los monometálicos soportados en alúmina y sílica calcinados a la misma temperatura, sobre todo considerando que su área específica es inferior a $1\text{ m}^2/\text{g}$. Para el caso del catalizador bimetálico se observa un efecto similar, en donde las especies de cobre altamente disperso en contacto con CeO_2 sinterizan formando especies aglomeradas menos activas, pero al igual que en el caso del catalizador monometálico, sigue mostrando una actividad apreciable, alcanzando la conversión completa de CO a una temperatura de $260\text{ }^\circ\text{C}$ a pesar de su baja área específica.

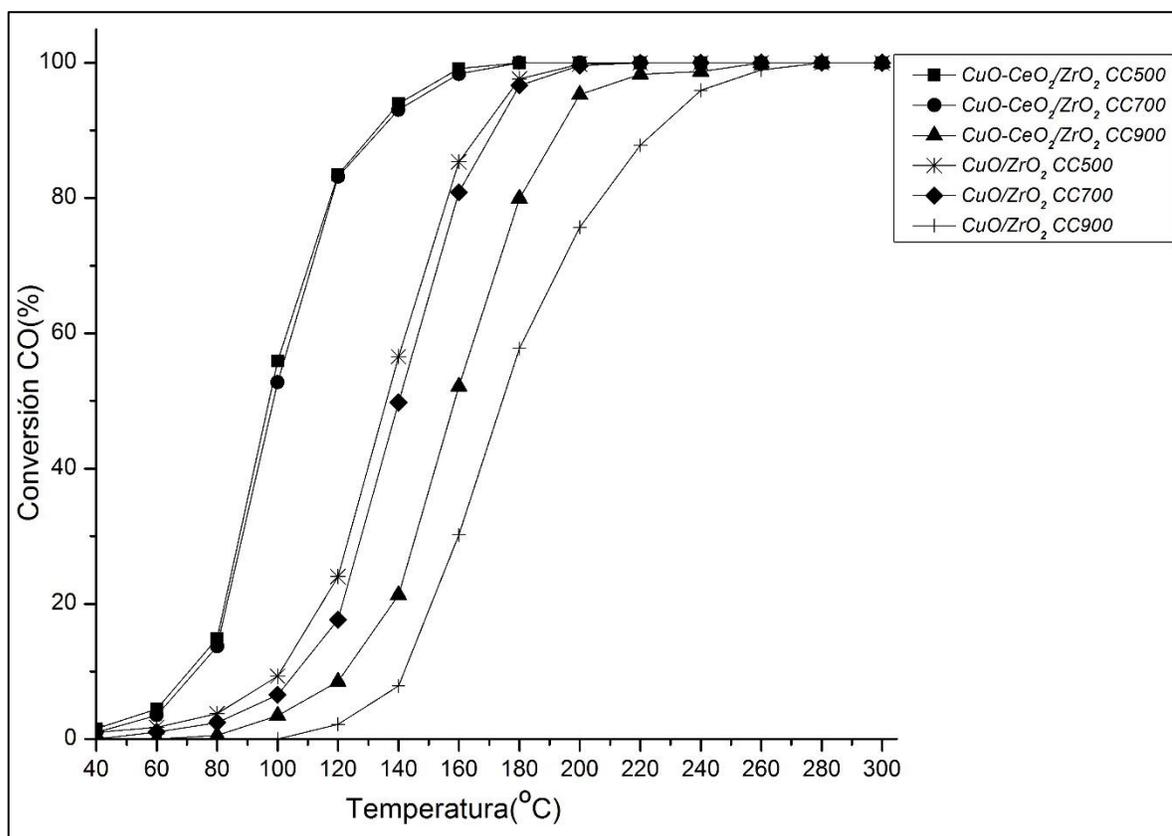


Figura 19: Cinética de catalizadores soportados en circonia en la oxidación de CO .

La alta actividad de los catalizadores de cobre soportados en circonia en comparación a los soportados en sílica y alúmina está claramente correlacionada con la menor de

temperatura de reducción de las especies de cobre que se forman y esto produce una mayor facilidad del ciclo redox $\text{Cu}^{+1} \rightarrow \text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^{+1}$ y una fácil desorción de las especies de oxígeno en la superficie del catalizador [81].

En términos generales, se puede apreciar que el rol promotor de la ceria en la actividad cinética de la oxidación de CO viene dado por su capacidad de generar vacancias de oxígeno, las cuales estabilizan al cobre en estado Cu^{+1} lo que permite la constante reactivación de los sitios activos de la reacción. De ahí se explica la necesaria utilización de CeO_2 cuando se utiliza sílica como soporte debido al carácter inerte de este último. De forma similar, el efecto promotor de CeO_2 es menor al utilizar circonia como soporte debido que este soporte posee también una alta concentración de vacancias de oxígeno por lo que desempeñaría un rol similar en el mecanismo de reacción. Por otro lado, si bien el catalizador bimetálico soportado en sílica calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ es el que presenta la mayor actividad, la magnitud en que disminuye la interacción entre las fases de cobre y cerio al ser expuesto a temperaturas mayores, y la consecuente disminución en la actividad, hacen que la utilización de la sílica como soporte no sea adecuado cuando el catalizador deba operar en condiciones de operación que impliquen temperaturas elevadas. La utilización de circonia como soporte produce catalizadores bimetálicos de gran actividad (los calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ y $700\text{ }^\circ\text{C}$ poseen una actividad levemente inferior al catalizador bimetálico soportado en sílica calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$) y además presentan una estabilidad térmica mayor en comparación a los otros dos soportes. Los catalizadores bimetálicos soportados en alúmina, por su parte, también presentan una estabilidad térmica superior en comparación a los soportados en sílica. Sin embargo, poseen una actividad inferior a sus equivalentes soportados en circonia. Por último, independiente del soporte utilizado, los catalizadores bimetálicos presentan una mayor actividad que los monometálicos calcinados a una misma temperatura. En consecuencia, los catalizadores bimetálicos soportados en circonia para la oxidación de CO son los que presentan las mejores características de operación.

III.3.2 Descomposición de N_2O

En la Figura 20 se muestra la actividad en la descomposición de N_2O para los catalizadores soportados en alúmina. En este caso, se ve claramente el efecto de la temperatura de calcinación y la adición de CeO_2 en la actividad catalítica. Un aumento de la temperatura de calcinación genera una disminución en la actividad tanto en los catalizadores monometálicos como bimetálicos. Pero cabe señalar que la disminución en la actividad no es demasiado pronunciada, sobre todo en los monometálicos calcinados a 700°C y 900°C en que poseen prácticamente la misma actividad.

En el caso de los catalizadores bimetálicos se ve una correlación entre la reducibilidad de las especies que se forman y la actividad cinética. Por lo que las especies con mayor reducibilidad que corresponden a las partículas de cobre en contacto con ceria serían las más activas para esta reacción, sin embargo, cuando estas especies de cobre

desaparecen al calcinar el catalizador a 900°C se sigue obteniendo una actividad no despreciable (conversión mayor a 50% a 600°C) lo que sigue que las partículas de cobre que sólo interaccionan con el soporte también son activas para la reacción. Este hecho se confirma con la actividad mostrada por los catalizadores monometálicos. Al igual que en el caso de la oxidación de CO, la actividad de los catalizadores no está influenciada mayormente por el área específica, sino más bien por el tipo de especies metálicas que se forman. El hecho que los catalizadores monometálicos calcinados a 700°C y 900°C tenga la misma actividad, y el primero posea el doble de área específica explica lo anterior señalado.

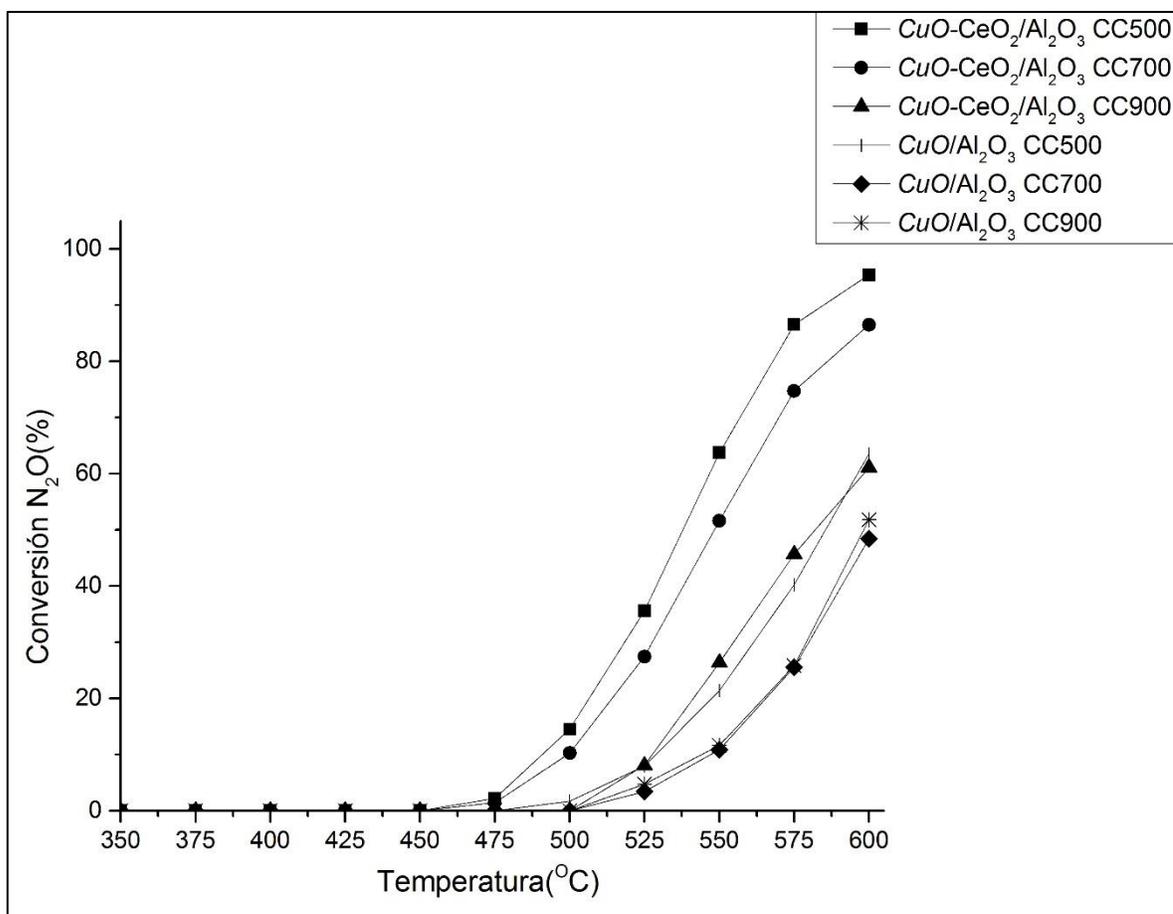


Figura 20: Cinética de catalizadores soportados en alúmina para la descomposición directa de N₂O

En la Figura 21 se muestra la actividad en la descomposición de N₂O para los catalizadores soportados en sílica. El único catalizador que muestra una actividad apreciable es el bimetálico calcinado a 500°C, teniendo una conversión de aproximadamente 90% a 600°C. Mientras que al calcinar a 700°C hay una marcada caída en la actividad del catalizador bimetálico y al calcinar a 900°C el catalizador es prácticamente inactivo. Los catalizadores monometálicos son inactivos en la descomposición de N₂O dentro del rango de temperaturas de estudio independiente de la temperatura de calcinación. Por lo tanto, al utilizar sílica como soporte el rol promotor de la ceria es fundamental para obtener catalizadores activos. Así, las especies

metálicas que definen principalmente la actividad cinética son las partículas de cobre dispersas en contacto con la CeO_2 , ya que los resultados cinéticos de los catalizadores monometálicos demuestran que las especies de cobre aisladas, como clusters de cobre o CuO bulk son inactivas para la reacción. Estos resultados sugieren que los sitios metálicos de cobre por si solos no son suficientes para la descomposición de N_2O , por lo que en el mecanismo de reacción es necesaria la participación de un óxido metálico activo ya sea estabilizando los sitios activos de la adsorción de N_2O y/o aportando vacancias de oxígeno que participen en el mecanismo de reacción.

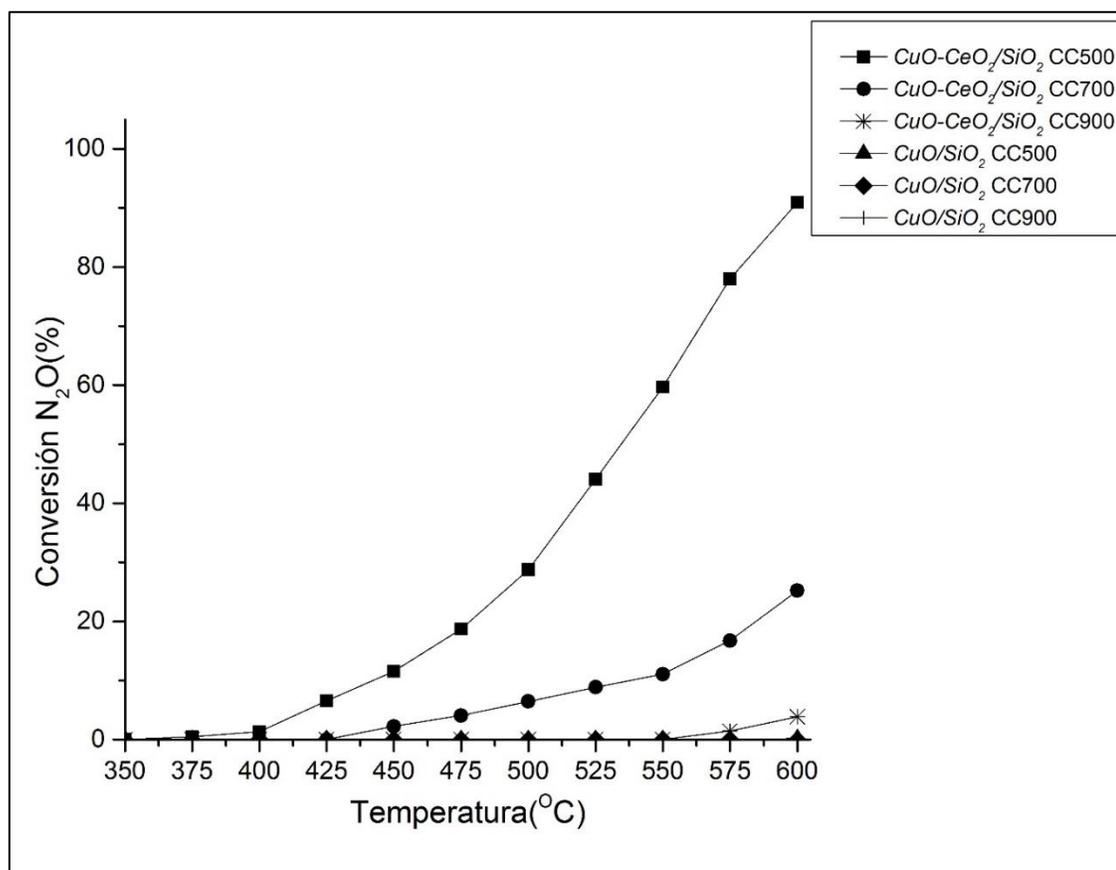


Figura 21: Cinética de catalizadores soportados en sílica para la descomposición directa de N_2O

En la Figura 22 se muestra la actividad cinética para la descomposición de N_2O para los catalizadores soportados en circonia. Dentro de los tres soportes testeados, al utilizar circonia se obtienen los mejores catalizadores, es decir, comienzan a mostrar actividades a temperaturas menores y alcanzan mayores conversiones a una cierta temperatura. Al calcinar a 500°C y 700°C las diferencias entre catalizadores mono y bimetálicos son despreciables. En ambos casos los catalizadores comienzan a mostrar actividad a 400°C , y se alcanza una conversión prácticamente completa para los calcinados a 500°C y de aproximadamente de 95% al calcinar a 700°C . Al calcinar a 900°C hay una caída en la actividad en ambos casos, siendo esta más pronunciada en

el caso de los catalizadores monometálicos. Los resultados experimentales sugieren que los sitios activos estarían entre la interface entre las especies de cobre dispersas y el soporte, ya sea porque los átomos de oxígeno adsorbidos en los sitios activos reaccionen mayoritariamente con las vacancias de oxígeno de la circonia o porque la recombinación de oxígenos atómicos para generar oxígeno molecular tome lugar principalmente en la interface cobre-soporte. Lo que explicaría el nulo efecto promotor en la actividad cinética de las partículas de CeO_2 . Sin embargo, al observar las diferentes actividades de los 2 catalizadores calcinados a 900°C se podría inferir que las partículas de CeO_2 tendrían un efecto en impedir la aglomeración de las especies de cobre al ser expuestas a altas temperaturas generando especies más activas al calcinar a 900°C .

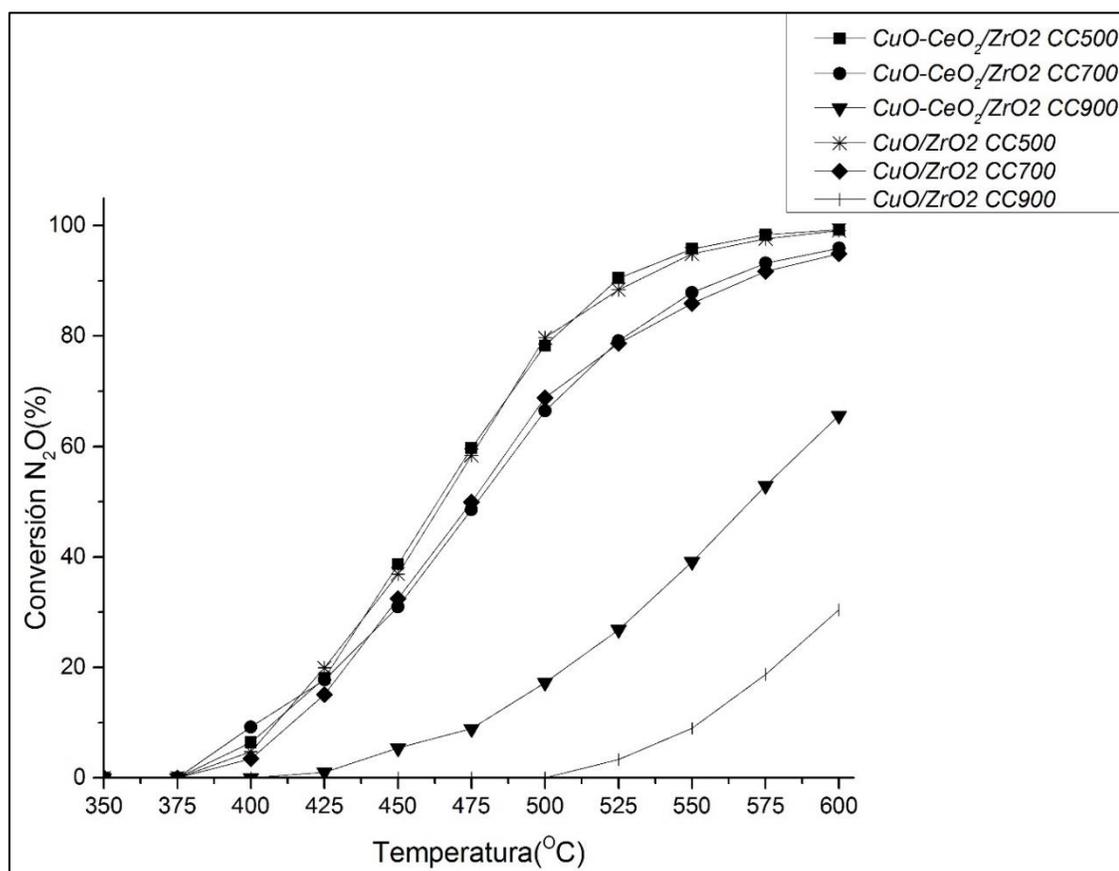


Figura 22: Cinética de catalizadores soportados en circonia para la descomposición directa de N_2O

Los catalizadores que presentan una mayor actividad entre los tres soportes utilizados, son los soportados en circonia, así como también la mejor estabilidad térmica en la descomposición de N_2O . Además, en este tipo de catalizadores la adición de CeO_2 no es necesaria para aumentar la actividad a temperaturas de calcinación igual o inferior a 700°C . Los catalizadores soportados en alúmina presentan una estabilidad térmica similar a los soportados en circonia, pero poseen actividades inferiores si se comparan

catalizadores con la misma carga metálica y temperatura de calcinación. Finalmente, los catalizadores bimetálicos soportados en sílica son los que tienen la menor actividad y estabilidad térmica al compararlos con catalizadores equivalentes soportados en alúmina y circonia. Además los catalizadores monometálicos son inactivos para la descomposición de N_2O por lo que la utilización de este soporte no sería adecuado para esta reacción.

IV. Conclusiones

El soporte utilizado en catalizadores de cobre y cobre-cerio influye en el tipo de especies metálicas formadas así como en la estabilidad estructural del catalizador al ser expuesto a altas temperaturas. La sílica debido a su carácter inerte promueve la formación de interfaces entre las especies de cobre y de cerio altamente activas para la oxidación de CO y descomposición de N₂O. Sin embargo, esta misma característica genera que las especies de cobre migren y se aglomeren cuando el catalizador es expuesto a altas temperaturas, perdiendo parcial o totalmente la actividad en dichas reacciones. A pesar que los catalizadores soportados en sílice son los que presentan mayor resistencia a la pérdida de área específica al ser expuesto a altas temperaturas, esto no influye en la actividad de los catalizadores obtenidos debido a que la actividad está definida principalmente por la reducibilidad de las especies metálicas formadas.

Al utilizar alúmina como soporte también se forma una interface activa cobre-cerio para las reacciones de oxidación de CO y descomposición de N₂O, pero a pesar de las interacciones de las especies metálicas y el soporte, esta interface desaparece cuando el catalizador es calcinado a altas temperaturas (900 °C) provocando una disminución en la actividad en ambas reacciones. Además, la fuerte interacción cobre-soporte genera especies relativamente difíciles de reducir lo que disminuye su actividad.

Al utilizar circonia se produce una desaparición de la interface al calcinar a altas temperaturas, sin embargo, los catalizadores siguen mostrando una actividad apreciable en las dos reacciones debido al tipo de interacción que se desarrolla entre las especies de cobre y el soporte. Esto, a pesar de las bajas áreas específicas obtenidas para dichos catalizadores lo que confirma que el área específica no posee un rol preponderante en la actividad de los catalizadores.

Por otro lado, se observa un rol promotor en la adición de ceria en los catalizadores de cobre soportados en sílica y alúmina, tanto en la oxidación de CO como en la descomposición de N₂O. Este efecto está asociado a la mayor dispersión y reducibilidad de las especies de cobre formadas en los catalizadores bimetálicos lo que aumenta su actividad. Sin embargo, en el caso de los catalizadores soportados en circonia, el rol promotor de la ceria es relativamente menor en la oxidación de CO y nulo en la descomposición de N₂O. Esto debido a que tanto la ZrO₂ y CeO₂ estabilizan a las especies de cobre como Cu⁺, no permitiéndoles oxidarse o reducirse fácilmente así como poseer una alta concentración de vacancias de oxígeno, por lo que la adición de CeO₂ no incrementaría significativamente las propiedades catalíticas del catalizador.

De los resultados cinéticos obtenidos se desprende que los catalizadores que presentan mejores características son los soportados en circonia debido a su mayor actividad en ambas reacciones así como también a su mayor estabilidad térmica, es decir, que mantienen una mayor actividad al ser expuestos a una temperatura de calcinación mayor. Esto es una propiedad importante principalmente para la descomposición N₂O, la cual posee una temperatura de operación elevada. Los catalizadores si bien presentan una estabilidad térmica similar a los catalizadores soportados en circonia, tienen actividades inferiores en comparación a los soportados

en circonia en ambas reacciones, por lo que son peores candidatos para ser utilizados en dichas reacciones. Los catalizadores soportados en sílica son los que presentan la peor estabilidad térmica, pues tanto los catalizadores monometálicos como bimetálicos presentan una marcada caída en la actividad en las dos reacciones estudiadas cuando son calcinados a temperaturas iguales o superiores a 700 °C (sin considerar el caso de los catalizadores monometálicos en la descomposición de N_2O , los cuales son inactivos).

V. Bibliografia

- [1] Jacobson,M.Z.; Colella,W.G; Golden,D.M. *Science* 2005, 308,1901.
- [2] Spivey,J.J.*Catal.Today* 2005,100 (1-2), 171.
- [3] Liu,Y.;Fu,Q.;Flytzani-Stephanopoulos,M.*Catal.Today* 2004,93,241.
- [4] Li,Y.; Fu,Q.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Appl.Catal, B* 2000, 27, 179.
- [5] N.Thomas,L.Caretto,K.Nobe,*Ind.Eng.Proc.Des.Dev.*8(1969) 282.
- [6] Y.Yao,J.Kummer,*J.Catal.*46(1977)388.
- [7] G.Jernigan,G.Somorjai,*J.Catal.*147(1994) 567.
- [8] Zhou.Ren-Xian,Jiang Xiao-Yuan,Mao Jian-Xin,Zheng Xiao-Ming. *Applied Catalysis A: General* 162(1997) 213-222.
- [9] W.Crew,R.Madix,*Surf.Sci.*356(1996) 1.
- [10] V.Sadykov,S.Tikhov,*J.Catal.*165(1997)279.
- [11] K.Nagase,Y.Zheng,Y.Kodoma,J.Kakuta,*J.Catal.*187(1999) 123.
- [12] R.Colen,M.Kolodziejczyk, B.Delmon,J.Block, *Surf.Sci.*412 (1998) 447.
- [13] K.Fujimoto,F.Ribeiro,M.Avalos-Borja,E.Iglesia, *J.Catal.*179 (1998) 431.
- [14] E.Pierron,J.Rashkin,J.Roth,*J.Catal.*9(1967) 38.
- [15] M.Shelef,K.Otto,H.Ghandi,*J.Catal.*12 (1968) 361.
- [16] F.Severino,J.Laine,*Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.*22(1983) 396.
- [17] Jacobson,M.Z.; Colella,W.G; Golden,D.M. *Science* 2005, 308,1901.
- [18] K.Choi,M.Vannice,*J.Catal.*131 (1991)22.
- [19] F.van Neer, B . van der Linden, A.Bliek,*Catal.Today* 38 (1997) 115.
- [20] P.Park, J. Ledford, *Appl. Catal. B : Environ.*15 (1998) 221.
- [21] N.Thomas,L.Caretto,K.Nobe,*Ind.Eng.Proc.Des.Dev.*8(1969) 282.
- [22] W.Dow,T.Huang,*J.Catal.*147 (1994) 322.
- [23] W.Dow,Y.Wang,T.Huang,*J.Catal.*160 (1996) 155.
- [24] C.Chien, J.Shi, T. Huang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1544.
- [25] T.Huang, K.Lee, H. Yang, W. Dow, *Appl. Catal. A* 174 (1998) 199.
- [26] R.Friedman,J.Freeman,*J.Catal.*55 (1978)10.
- [27] B.Strohmeier, D. Leyden, R. Field, D. Hercules, *J. Catal.*94 (1985) 514.
- [28] Doshi,R., Alcock,C.,Gunasekaran, N.,Carberry,J.J., *J.Catal.*140,557 (1993).

- [29] Okamoto, H., Kawamura, G., Kudo, T. *J. Catal.* 82, 332 (1983).
- [30] Saranteas, C., Stoukides, M., *J. Catal.* 93, 417 (1985).
- [31] Pierron, E.D., Rashkin, J.A., Roth, J.F., *J. Catal.* 9, 38 (1967).
- [32] Yanase, A., Komiyama, H., *Surf. Sci.* 248, 11 (1991).
- [33] Choi, K.I., Vannice, M.A., *J. Catal.* 131, 22 (1991).
- [34] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* 153, 304 (1995).
- [35] W. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Applied Catalysis B* 27, 179 (2000).
- [36] L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Applied Catalysis A* 171, 13 (1998).
- [37] S. Meriani, *Mater. Sci. Eng. A* 109 (1089) 121.
- [38] G. Balducci, P. Fornasiero, R. Di Monte, J. Kaspar, S. Meriani, M. Graziani, *Catal. Lett.* 33 (1995) 193.
- [39] A.I. Tarasov, I.K. Przhevalshaya, V.A. Shvets, V.B. Kazanskii, *Kinet. Katal.* 29(5) (1988) 1181.
- [40] C. Li, Y. Chen, W. Li, Q. Xin, *New Aspects of Spillover in Catalysis*, Elsevier Science, Amsterdam, 1993, p217.
- [41] H.C. Yao, Y.F. Yao, *J. Catal.* 86 (1984) 254.
- [42] Wang, X.; Rodriguez, J.A.; Hanson, J.C.; Gamarra, D.; Fernandez-Garcia, M.; Martinez-Arias, A. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 19595.
- [43] T. Tabakova, F. Bocuzzi, M. Manzoli, J. Sonczak, V. Idakiev, D. Adreeva, *Applied Catalysis A* 298, 127 (2006).
- [44] M.H. Thiemens, W.C. Trogler, *Science* 251 (1991) 932.
- [45] F. Kapteijn, J. Rodriguez Mirasol, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B-Environmental* 9 (1996) 25.
- [46] J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B-Environmental* 44 (2003) 117.
- [47] A. Dandekar, M.A. Vannice, *Applied Catalysis B-Environmental* 22 (1999) 179.
- [48] X.D. Xu, H.L. Xu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B-Environmental* 53 (2004) 265.
- [49] <http://www.state.gov/e/oes/rls/rpts/car4/90324.htm> (Consulta 13/06/2014)
- [50] 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.
- [51] Market analysis DeN₂O. Market potential for reduction of N₂O emissions at nitric acid facilities, Jacobs Engineering Nederland, Leiden, 2001.

- [52] J.Perez-Ramirez, F.Kapteijn, G.Mul, X.Xu, J.A. Moulijn, *Catal. Today* 76 (2002) 55.
- [53] A.Dandekar, M.A. Vannice, Decomposition and reduction of N₂O over copper catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 22 (1999) 179.
- [54] Z.H.Zhu, H.Y. Zhu, S.B. Wang, G.Q. Lu, *Catal. Lett.* 91 (2003) 73.
- [55] K.W. Yao, S. Jaenicke, J.Y.Lin,K.L.Tan,*Appl.Catal. B Environ.* 16 (1998) 291.
- [56] J.Ma, N.M.Rodriguez, M.A. Vannice, R.T.K. Baker,*Top.Catal.*10 (2000) 27.
- [57] C.Morterra,E.Giamello,G.Cerrato,G.Centi,S.Perathoner,*J.Catal.*179 (1998) 111.
- [58] A.Adamski, W.Zajac, F.Zasada,Z.Sojka,*Catal.Today* 191 (2012) 129.
- [59] H.Zhou,Z.Huang,C.Sun,F.Qin, D.Xiong, W. Shen, H.Xu, *Appl.Catal.B Environ.*125 (2012) 492.
- [60] S.S.Kim,S.J.Lee,S.C.Hong,*Chem.Eng.J.*169(2011)173.
- [61] S.Parres-Esclapez,I.Such-Basanez,M.J.Illan-Gomez,C.Salinas-Martinez de Lecea, A.Bueno-Lopez,*J.Catal.*276(2010)390.
- [62] A.Bueno-Lopez, I.Such-Basanez,C.Salinas-Martinez de Lecea, *J. Catal.*244(2006) 102.
- [63] Y.Li,J.N.Armor, *Appl.Catal. B Environ.*1 (1992)21.
- [64] M.Konsolakis, F.Aligizou,G.Goula,I.V.Yentekakis,*Chem.Eng.J.*230(2013)286.
- [65] A.Bueno-Lopez,I.Such-Basanez,C.Salinas-Martinez de lecea, *J.Catal.*244 (2006) 102
- [66] S.S.Kim,S.J.Lee,S.C.Hong,*Chem.Eng.J.*169(2011)173.
- [67] M.Zabilskiy,B.Erjavec,P.Djinovic,A.Pintar, *Chemical Engineering Journal* 254, 153(2014).
- [68] M.Zabilskiy, P.Djinovic, B.Erjavec, G.Drazic, A.Pintar, *Applied Catalysis B* 163,113(2015).
- [69] Z.Zhu,H.Zhu,S.Wang,G.Lu,*Catalysis Letters* 91,73(2003).
- [70] K.Yao, S.Jaenicke,J.Lin,K.Tan, *Applied Catalysis B* 16, 291 (1998).
- [71] G.Centi, G.Cerrato, S. Angelo, U. Finardi, E.Giamello, C. Morterra, S. Perathoner, *Catalysis Today* 27, 265 (1996).
- [72] C,Morterra, E. Giamello, G. Cerrato, G. Centi, S. Perathoner, *Journal of Catalysis* 179,111 (1998).
- [73] N.Pasha,N.Lingaiah, P.S.S.Prasad, *Catalysis Letters* 127 (2009) 101.
- [74] K.Asano, C.Ohnishi,S.Iwamoto,Y.Shioya, M.Inoue, *Applied Catalysis B-Environmental* 78(2008) 242.

- [75] P.Gunawardana, H.Lee, D.Kim, International Journal of Hydrogen Energy 34, 1336 (2009).
- [76] P.Djinovic, J.Levic, A.Pintar, Catalysis Today 138, 222 (2008).
- [77] X. Wang, J. Rodríguez, J. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J. Physical Chemistry B 110, 428 (2006).
- [78] P. Djinovic, J. Batista, A. Pintar, Applied Catalysis A 347, 23 (2008).
- [79] X. Chen, Y. Liu, G. Niu, Z. Yang, M. Bian, A. He, Applied Catalysis A 205, 159 (2001).
- [80] S. Pradhan, A. Reddy, R. Devi, S. Chilkuri, Catalysis Today 141, 72 (2009).
- [81] Aguila. Gonzalo, Gracia.Francisco,Araya.Paulo. Applied Catalysis A: General 343(2008)16-24.
- [82]Astudillo.Julian,Aguila.Gonzalo,Diaz.Francisco,Guerrero.Sichem,Araya.Paulo.Applie d Catalysis A:General 381(2010)169-176
- [83] Aguila.Gonzalo,Guerrero.Sichem,Araya.Paulo.Applied Catalysis A:General 462 (2013)56-63.
- [84] G. Aguila, F. Gracia, J. Cortés, P. Araya, Applied Catalysis B 77, 325 (2008).
- [85] 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.
- [86] Niemantsverdriet.J.W. Spectroscopy in Catalysis, An Introduction. 3ra edicion.Wiley-VCH.(2007) 345p.
- [87] C.Chien,J.Shi,T.Huang,Ind.Eng.Chem.Res.36(1997) 1544.
- [88] B.Strohmeier,D.Leyden,R.Field,D.Hercules,J.Catal.94(1985)514.
- [89] Aguila. Gonzalo, Gracia.Francisco,Cortes.Joaquin,Araya.Paulo. Applied Catalysis B: Environmental 77(2008)325-338
- [90] Zhou.Ren-Xian,Jiang Xiao-Yuan,Mao Jian-Xin,Zheng Xiao-Ming. Applied Catalysis A: General 162(1997) 213-222.
- [91] Gu.Chunlei, Lu.Suhong,Miao.Jie,Liu.Yuan,Wang.Yaquan.International Journal of hidrogen 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.
- [94] P.Park,J.Ledford,Appl.Catal.B:Environ.15 (1998) 221.

[95] W.Dow, T.Huang, *J.Catal.* 160(1996) 171.

[96] F.Mariño, C.Descormr, D.Duprez, *Appl.Catal.B* 58(2005) 175-183.

[97] C.Shiau, M.Ma, C.Chuang, *Appl.Catal.A* 301(2006) 89-95.

[98] M.Luo, J.Ma, J.Lu, Y.Song, Y.Wang, *J.Catal.* 246(2007) 52-59.