

Catálisis

heterogénea en fase sólida:

aplicaciones para la descontaminación de CO y N₂O

*Rafael Norberto Calle Chumo
Diego Alejandro Calle Chumo*

CATÁLISIS HETEROGÉNEA EN FASE SÓLIDA:

**APLICACIONES PARA LA
DESCONTAMINACIÓN DE CO Y N₂O**



CATÁLISIS HETEROGÉNEA EN FASE SÓLIDA:

Aplicaciones para la descontaminación de CO y N₂O



Autores

Rafael Norberto Calle Chumo

Diego Alejandro Calle Chumo

**Catálisis heterogénea en fase sólida:
aplicaciones para la descontaminación de CO y N₂O**

Reservados todos los derechos. Está prohibido, bajo las sanciones penales y el resarcimiento civil previstos en las leyes, reproducir, registrar o transmitir esta publicación, íntegra o parcialmente, por cualquier sistema de recuperación y por cualquier medio, sea mecánico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o por cualquiera otro, sin la autorización previa por escrito al Centro de Investigación y Desarrollo Ecuador (CIDE).

DERECHOS RESERVADOS

Copyright © 2022
Centro de Investigación y Desarrollo Ecuador
Guayaquil, Ecuador
Tel.: + (593) 04 2037524
<http://www.cidecuador.com>

ISBN 978-9942-844-65-1

Impreso y hecho en Ecuador

Dirección editorial: Lic. Pedro Naranjo, MSc.
Coordinación técnica: Lic. María J. Delgado
Diseño gráfico: Lic. Danissa Colmenares
Diagramación: Lic. Alba Gil
Fecha de publicación: febrero, 2022



Guayaquil – Ecuador

Comité Académico

Dra. Elisa Inés Benítez

Universidad Tecnológica Nacional y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina

Dr. Fernando Del Vecchio

Universidad de las Américas, Ecuador

Dr. Grether Real Pérez, Ing.

Universidad Técnica de Manabí, Ecuador

Dr. David Ernesto Marón Domínguez

Centro de Estudios Matemáticos, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría”, Cuba

Ing. Jorge Luis Martínez Valencia

Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia

Dra. Carmen Luisa Vásquez Stanescu

Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre, Venezuela.

Este libro ha sido revisado por pares externos

Catalogación en la fuente

Catálisis heterogénea en fase sólida: aplicaciones para la descontaminación de CO y N₂O/ Rafael Norberto Calle Chumo y Diego Alejandro Calle Chumo.
-- Ecuador: Editorial CIDE, 2022

68 p.: 21 x 29, 7 cm.

ISBN 978-9942-844-65-1

1. Ingeniería

Semblanza de los autores



Rafael Norberto Calle Chumo, profesor de Química, cursó sus estudios de Licenciatura Fisicomatemática e Ingeniería Química en la Universidad de Guayaquil. Posteriormente, realizó estudios en la Universidad de Chile, donde obtuvo su Maestría en Ciencias de la Ingeniería Química en el área de Catálisis Heterogénea, bajo la dirección del profesor Paulo Araya, hacia el final de la carrera académica de este último. Seguidamente, culminó con éxitos el programa de Maestría en Educación con énfasis en Innovaciones Educativas en la línea de Didáctica de Ciencias Experimentales. Su carrera se ha centrado en la Industria Química, específicamente en el área de Control Químico y Control de Calidad. Paralelamente, fue profesor ocasional en la Universidad de Guayaquil para las carreras de Ingeniería Ambiental, Geológica, Química y Civil. Ha escrito publicaciones sobre catálisis, mecánica de fluidos y metodologías activas tanto como autor y coautor para revistas indexadas. Hoy en día, dedica su tiempo a la docencia e investigación, registrando una acreditación y categorización como Investigador en el RNI de la SENESCYT.



Diego Alejandro Calle Chumo, profesor de Física. Realizó sus estudios de grado en la Universidad de Guayaquil, obteniendo de manera simultánea dos títulos: Ingeniero Químico y Licenciado en Ciencias de la Educación mención Físico-Matemática. Llevó a cabo su postgrado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería mención Química en la Universidad de Chile, especializándose en Catálisis Heterogénea. Efectuó estudios de Metanación de CO_2 sobre catalizadores de Ni/CaTiO_3 . Se ha desempeñado en Industrias Alimenticias en el área de Calidad y Producción, contando con un Diplomado en Inocuidad Alimentaria y certificado como Auditor BRCCGS. Actualmente, se desenvuelve con éxito, como profesor de Física y Matemáticas con una larga trayectoria.

A Dios, a mis padres y a mi familia les dedico mi esfuerzo plasmado en este trabajo.

Rafael Calle Chumo

A Dios y a la Santísima Virgen María, a mis padres Carlos Calle y Fátima Chumo, a mi hermana Margarita, y en especial a mi hermano Rafael, que con su gran labor realizamos este libro.

Diego Alejandro Calle Chumo

Contenido

Semblanza de los autores	7
Dedicatoria	8
Prólogo	11

Capítulo 1

Aspectos introductorios

Catalizadores heterogéneos sólidos	14
Catalizadores soportados: Sistema CuO–CeO ₂ /SiO ₂ para la Oxidación de CO	14
Mecanismos de reacción de Monóxido de Carbono CO	16

Capítulo 2

Catalizadores heterogéneos

Catalizadores basados en Cobre y Cerio	18
Catalizadores de Cu y CuO – CeO ₂ para la Oxidación del Monóxido de Carbono (CO) ...	20
Catalizadores de Cu y CuO – CeO ₂ para la descomposición de N ₂ O	23
Catalizadores de CuO – CeO ₂ soportados	26

Capítulo 3

Técnicas y procedimientos de análisis

Preparación de los catalizadores	30
Determinación de área específica (BET)	31
Determinación Difracción de Rayos-x (XRD)	32
Determinación de la Temperatura Programada para la Reducción del Catalizador (TPR)	33
Mediciones de actividad de oxidación de CO y N ₂ O	33
Conclusiones	34

Capítulo 4

Resultados y análisis

Caracterización de los catalizadores	36
Actividad de los catalizadores para la Oxidación de Monóxido de Carbono, CO	47
Actividad de los catalizadores para la Descomposición de Óxido Nitroso (N ₂ O)	55
Conclusiones	61
Reflexiones finales,,,,,,.....	64
Referencias	65

Prólogo

Hoy en día, la oxidación de CO y la descomposición directa de N₂O son reacciones importantes en el control medio ambiental. Actualmente, para la reducción de las emisiones de estos compuestos se usan metales nobles como catalizadores de paladio y platino. Sin embargo, estos son caros y escasos, lo que motiva el descubrimiento de materiales con actividades catalíticas similares. Por otra parte, el sistema de cobre y cerio surge como gran candidato para llevar a cabo estas reacciones, dado su alta actividad catalítica, bajo costo y gran disponibilidad comparado con los metales nobles.

El objetivo de este trabajo es determinar la composición óptima de cobre y cerio soportados en óxido de sílice que optimice la estabilidad térmica del catalizador con el fin de lograr una mayor actividad en las reacciones de oxidación de CO y descomposición de N₂O.

Con la finalidad de establecer el mejor método de preparación, se estudian los catalizadores de cobre y cerio soportados sobre sílice, para determinar la carga óptima mediante ensayos catalíticos para evaluar la actividad y estabilidad de las muestras. Los catalizadores se sintetizaron por el método de co-impregnación (CI) e impregnación secuencial (IS) con diferentes grados de interacción de las especies CuO y CeO₂ frente a tres (3) temperaturas de calcinación: 500, 700 y 900 °C.

El análisis de los catalizadores se realiza por tres (3) técnicas: difracción de rayos x (XRD), reducción por temperatura programada (TPR) y adsorción física de N₂ (método BET). Se hicieron pruebas cinéticas para medir su actividad sobre las reacciones de descomposición de CO y descomposición directa de N₂O.

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

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

Dr. Antonio Caravacas
UNEXPO, Venezuela

1

Aspectos introdutorios

CAPÍTULO 1

Aspectos introductorios

Un catalizador es una sustancia que participa en una reacción permitiendo que ocurra un cambio en la velocidad de reacción. El catalizador sólo afecta la velocidad de una reacción, debido a que varía la energía de activación de las etapas elementales de la reacción. El catalizador es una especie activa que sufre transformaciones en las etapas del mecanismo de reacción, pero no se consume y al final de la reacción este regresa a su estado original (Konsolakis, 2015).

La selectividad del catalizador tiene un rol muy importante, ya que permite generar productos requeridos sin aparición de subproductos indeseables; como el monóxido de carbono y/o el dióxido de nitrógeno.

La catálisis se clasifica según el número de fases participantes en la reacción: En catálisis homogénea y heterogénea. En catálisis homogénea el catalizador está en la misma fase que los reactivos (gas o líquida) y, en cambio, en la heterogénea este está en una fase diferente a los reactivos (gas – sólido, líquido– sólido). Esta investigación nos enfocaremos en los catalizadores heterogéneos (catalizador sólido y reactante en fase gas).

Catalizadores heterogéneos sólidos

Para los catalizadores heterogéneos sólidos, la actividad catalítica se basa en su estructura física o cristalina, por lo que su estudio se enfoca en la superficie de los sólidos. Existen dos (2) tipos de catalizadores heterogéneos sólidos: máscicos y soportados.

Los catalizadores máscicos presentan una gran superficie y están formados sólo por el óxido catalítico. Algunos óxidos utilizados como catalizadores máscicos son: Alúmina (Al_2O_3), Dióxido de Titanio (TiO_2) o Zirconia (ZrO_2), entre otros. Los catalizadores soportados consisten en cristales de metal dispersos sobre la superficie interna de los poros del soporte. Algunos óxidos inorgánicos como la alúmina (Al_2O_3), sílica (SiO_2) y Zirconia (ZrO_2) son usados como soportes catalíticos. Los metales utilizados en estos tipos de catalizadores son metales nobles y metales de transición, por ejemplo: platino, paladio, cobre, níquel o titanio, entre otros (Konsolakis, 2015).

Catalizadores soportados: Sistema $\text{CuO-CeO}_2/\text{SiO}_2$ para la Oxidación de CO

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

El uso de catalizadores para la oxidación completa de CO ha sido estudiado como una forma de controlar las emisiones del monóxido de carbono hacia el medio ambiente. En los catalizadores soportados el uso de metales nobles presenta una gran actividad y estabilidad en la reacción de oxidación de CO, pero debido al costo de estos metales y la sensibilidad para el envenenamiento por sulfuros, se han buscado otras alternativas de uso como los metales de transición. Así, algunos estudios han considerado catalizadores de cobre sin soporte (Hermes, 2015) y soportados (Tnag, 2005). El análisis de los diferentes catalizadores se enfoca en el tipo de mecanismo de reacción en la oxidación de CO, la influencia del soporte y la carga de cobre (Uzunoglu, 2015).

El interés de este trabajo, se basa en los catalizadores soportados del sistema CuO–CeO₂/SiO₂, donde estudios previos muestran la influencia de la razón de carga Cu/Ce, el método de preparación y la temperatura de calcinación en la actividad de oxidación de CO (Wang, 2005).

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

- a) El dióxido de silicio se usa como soporte en su forma comercial (Aerosil 130) es porosa, altamente pura (> 99,8% SiO₂), con estructura amorfa, con un área específica (BET) de 130. $\pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$, pérdida por secado $\leq 1,5 \%$, densidad aproximada de 50 g/L, pH entre 3,7 – 4,5. La sílica pura presenta un carácter inerte como catalizador (Konsolakis, 2014).
- b) El óxido de cobre (CuO) tiene una estructura monoclinica y es usado como catalizador de la reacción de oxidación de CO. Se ha establecido que el sitio activo para la adsorción de CO es Cu¹⁺, es decir, Cu₂O [20]. Esto debido a que, al ser un óxido semiconductor tipo p, puede aceptar el par de electrones libres del átomo del carbón perteneciente a la molécula de CO.
- c) El óxido de cerio es un sólido iónico (enlace iónico) con estructura cúbica y se usa como promotor. La incorporación de lantánidos a estos catalizadores soportados puede disminuir la velocidad de sinterización a altas temperaturas. El cerio presenta las siguientes ventajas: habilidad para almacenar oxígeno, altera la cinética de reacción en la oxidación de CO y mejora la dispersión de los metales.

Mecanismos de reacción de Monóxido de Carbono CO

Los supuestos para plantear el mecanismo de reacción posible son:

- a) La correlación entre la actividad catalítica y reducibilidad del catalizador demuestra que el mecanismo es del tipo redox (Yang, 2014).
- b) Se sabe que el CO se adsorbe sobre un sólo sitio activo (\odot) en forma lineal (Luo, 2007).
- c) El óxido de cerio presenta propiedades redox y capacidad para proveer oxígeno. Por lo tanto, su adsorción ocurre en el óxido de cerio y no en el óxido de cobre (Sun, 2015).

La reversibilidad de estas reacciones se debe a los procesos de intercambio isotópico, en donde se intercambia oxígeno entre la fase gaseosa y el sólido (Colussi, 2014). Así, 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 vacante de oxígeno (Konsolakis, 2013).

La fuerte interacción entre las partículas de CuO y CeO_2 genera que ambos óxidos se reduzcan a bajas temperaturas. Así la adsorción de CO reduce fácilmente la superficie del catalizador produciendo CO_2 a baja temperatura. El objetivo general es determinar las características del soporte y el método de preparación de catalizadores de CuO- CeO_2/SiO_2 para maximizar la estabilidad térmica de la interfaz CuO- CeO_2 , frente a condiciones de operación a alta temperatura en la oxidación de CO.

Para ello se va a determinar la influencia del método de preparación en la estabilidad térmica de la interfaz CuO- CeO_2 del sistema CuO- CeO_2/SiO_2 : co-impregnación vs impregnación secuencial con diferentes grados de interacción entre las especies CuO y CeO_2 . Posteriormente, se determina la razón de carga óptima a distintas temperaturas de calcinación del sistema CuO- CeO_2/SiO_2 mediante su actividad catalítica para la oxidación de CO.

Finalmente, se caracterizarán los distintos catalizadores del sistema CuO- CeO_2/SiO_2 mediante Difracción de Rayos x (XRD), Reducción por Temperatura Programada (TPR) y Adsorción Física de N_2 (método BET) para identificar las fases cristalinas, reducción de óxidos y área superficial de los sólidos, respectivamente.

2

Catalizadores heterogéneos

CAPÍTULO 2

Catalizadores heterogéneos

El catalizador es una sustancia que participa en una reacción permitiendo que ocurra un cambio en la velocidad de reacción, afectando la energía de activación de las etapas elementales. El catalizador es una especie activa que sufre transformaciones en las etapas del mecanismo de reacción, pero no se consume y al final de la reacción este regresa a su estado original.

En este trabajo nos enfocaremos en los catalizadores heterogéneos, donde este está en una fase diferente a los reactivos, en este caso: gas – sólido. En este tipo de la catálisis heterogénea, donde los catalizadores son óxidos de metales.

Catalizadores basados en Cobre y Cerio

Hoy en día los materiales elaborados de cobre y cerio son usados en un gran número de aplicaciones de producción de energía y control medioambiental, dado las características catalíticas que poseen estos metales, además de su bajo costo y alta abundancia, comparado con metales nobles.

En particular, los catalizadores bimetálicos basados en CuO/CeO₂ han mostrado actividades específicas similares o hasta mejores que los metales nobles frente a algunas reacciones, tales como oxidación preferencial de monóxido de carbono en presencia de exceso de hidrogeno, H₂ (Wang, 2015), oxidación de CO a bajas temperaturas (Senanayake, 2013) y descomposición de N₂O (Konsolakis, 2015) entre otras, generando así un atractivo en este tipo de catalizadores como potenciales sustitutos para las reacciones anteriormente mencionadas.

En un principio, la gran reactividad de este tipo de catalizadores ha sido correlacionada con los efectos sinérgicos que se asocian a las fuertes interacciones entre el cobre y cerio. Sin embargo, se han considerado varios factores para justificar este efecto de sinergia, tales como la facilitación de interacción de los pares redox Cu⁺/Cu⁺² y Ce⁺³/Ce⁺⁴ (Hermes, 2015), presencia de defectos como vacancias de oxígeno, reductibilidad superior de los compuestos de CuO CeO₂ (Tang, 2005), comparado con sus contrapartes individuales, efecto geométrico o ligando inducido por la interacción del cobre con cerio y la reactividad que es mejorada por la interfase bimetálica (Hermes, 2015).

Factores como la ruta de síntesis, el precursor de cobre y la temperatura de calcinación pueden llevar modificaciones significativas en la dispersión, y por ende cambios en la interacción de las especies de CuO y CeO₂. Por ejemplo, tres (3) especies de CuO han sido identificadas en

catalizadores nanométricos de CuO/CeO₂: CuO disperso, CuO bulk y CuO en la estructura de CeO₂. Las especies dispersas, son las que favorecen en mayor medida el efecto sinérgico de las interacciones Cu-Ce a altas temperaturas de calcinación o bajo condiciones de reacción; hacia la formación de especies de Cu⁺ altamente activas (Luo, 2007).

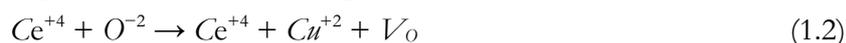
En la mayoría de los estudios relacionados a los catalizadores CuO/CeO₂, se suelen tomar en cuenta uno o más de los factores anteriormente expuestos; con el fin de justificar el aumento de la actividad sin probar el mecanismo subyacente a estos efectos. Esto debido a la complejidad de las interacciones Cu-Ce y por la limitada disponibilidad de técnicas espectroscópicas in-situ para observaciones a nivel atómico (Stacchiola, 2015).

Los óxidos de cerio son de tipo fluorita de estructura cristalina centrada en las caras (FCC) en donde los iones metálicos tetravalentes están rodeados por ocho (8) iones de O²⁻ ubicados en los vértices de las celdas unitarias. Las vacantes de oxígeno se generan cuando se dopa al óxido con iones di o trivalentes como impurezas produciendo en el óxido la capacidad de transportar iones de oxígeno. Existen dos reacciones de formación de vacantes de oxígeno para muestras de CuO/CeO₂ (Wang, 2005):

1. Reducción de Ce⁺⁴ en donde dos cationes de Ce⁺⁴ son reducidos a Ce⁺³ formando una vacante de oxígeno (V_O).



2. Reemplazo de un ion de Ce⁺⁴ por un ion Cu⁺².



En la primera reacción, ocurre un aumento en el radio iónico del cerio producto de la reducción de este generando un aumento en el parámetro de celda. Por otro lado, en la segunda reacción al sustituir el Ce⁺⁴ se produce en una ligera contracción en el parámetro de celda teniendo como principal consecuencia la formación de una vacante de oxígeno.

Estudios hechos por Konsolakis (2014) dedicados a la influencia del soporte en las propiedades redox y superficiales de catalizadores basados en cobre, revelaron que el CuO soportado en CeO₂ demostró un óptimo en la reductibilidad por sobre una serie de soportes basados en tierras raras. De forma más específica, se descubrió mediante análisis TPR que la cantidad de hidrógeno consumido por el cobre soportado en compuesto reductibles y no reductibles es muy parecida a la cantidad teórica para la reducción completa de CuO a Cu⁰.

Por otro lado, la cantidad requerida de hidrógeno para reducir un catalizador de cobre soportado en cerio es mayor a la cantidad teórica para la reducción del cobre, lo que demuestra una fuerte interacción entre estos metales. Adicionalmente, muestras de CuO/CeO₂ exhiben un peak alrededor a los 133 °C, relacionándolo a la reducción de una fase altamente dispersa de CuO, interactuando con CeO₂. Además, se ha revelado que la cantidad de oxígeno liberado/consumido en CuO/CeO₂ es mucho mayor que en otros soportes de cobre como Al₂O₃ y ZrO₂ (Uzunoglu, 2015).

Catalizadores de Cu y CuO – CeO₂ para la Oxidación del Monóxido de Carbono (CO)

El monóxido de carbono es un contaminante nocivo para el humano ya que este al ser exhalado y disuelto en la sangre, produce una reacción irreversible con la hemoglobina formando carboxihemoglobina teniendo como efecto la limitación del transporte de oxígeno en la (Sangre Katzung, 2012). Al respirar grandes cantidades de este gas, se sufre un envenenamiento que puede causar la muerte de un ser humano. Las emisiones de monóxido de carbono se deben a la combustión incompleta de combustibles fósiles y su aumento en la atmósfera se debe principalmente al aumento del uso de automóviles.

Los catalizadores basados en cobre y cerio se han ganado importancia en el último tiempo para catalizar la oxidación de CO ($\text{CuO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$), además de ser principales candidatos para sustituir a los catalizadores basados en metales nobles dado su bajo costo y alta abundancia respecto a estos últimos. El impacto de las interacciones Cu-Ce en la oxidación de CO fue investigado analizando distintas variables tales como la morfología del cerio, rutas de síntesis, precursores metálicos y uso del cobre como soporte del CeO₂.

Es sabido que el sistema CuO-CeO₂ posee una excelente actividad sobre la oxidación del CO la cual puede llegar a superar a la actividad exhibida por metales nobles (Kundakovic, 1998). Por una parte, el CeO₂ es capaz de adsorber el oxígeno de manera reversible dado la simplicidad del ciclo redox Ce(III)-Ce(IV) y la gran movilidad en su estructura cristalina (Madier, 1998).

La alta actividad de los catalizadores bimetálicos CuO-CeO₂ se debe a la interacción de las nanopartículas de cobre soportado en CeO₂ generando una reducción del soporte y pequeños clústeres de CuO a baja temperatura. Dado esto, la adsorción de CO reduce la superficie del catalizador cuando se genera CO₂ a baja temperatura.

Martínez-Arias (2000) propuso un mecanismo para la oxidación de CO a CO₂ sobre un catalizador de CuO/CeO₂ el cual involucra el proceso redox de los sitios de la interfase CuO-CeO₂ y que tiene como intermediario el O²⁻. Este mecanismo involucra la reducción y adsorción de CO en los sitios de la interfase y la reoxidación en la superficie debido al oxígeno en fase gas siguiendo un mecanismo (Mars Van Krevelen, 2001).

Se ha demostrado que este efecto sinérgico de la interface Cu-Ce está ligado a un fenómeno electrónico relacionado con la transferencia de electrones y la separación de cargas de Cu y CeO₂. Estas modificaciones electrónicas tuvieron como efecto la retro donación de electrones de los estados 3d en el cobre con los orbitales π* anti enlazantes del CO, lo que facilita la quimisorción de este en los sitios de cobre.

Sun (2014) estudiaron la influencia de la preparación del catalizador en la actividad catalítica comparando muestras sintetizadas mediante impregnación sólida y húmeda. Ellos reportaron un mejor desempeño en la actividad del catalizador preparado por impregnación sólida y lo atribuyeron a que las especies de cobre presentaron una mayor dispersión en la superficie del soporte y una mayor concentración en las vacancias de oxígeno en el soporte.

De hecho, propusieron un mecanismo para la oxidación de CO sobre un catalizador de CuO/CeO₂. En primer lugar, ocurre la adsorción de CO el cual reacciona con el CuO generando Cu⁺, CO₂ y vacancias de oxígeno (V_O).



En segundo lugar, ocurre la quimisorción de CO en Cu⁺ y la activación del oxígeno (Cu⁺) en las vacancias de este mismo.



Luego, ocurre la reacción entre el CO quimisorbido y el oxígeno cercano volviendo a formar especies altamente activas de Cu⁺ y vacancias de oxígeno haciendo que el ciclo catalítico se renueve. Dado esto, una mayor concentración de los intermediarios como el Cu⁺ y el oxígeno en la superficie, genera una mayor actividad en el catalizador.



Elías (2016) y colaboradores estudiaron una nueva forma de síntesis para la preparación de compuestos nanocristalinos de $Cu_yCe_{1-y}O_{2-x}$ monodispersos y de fase pura. En este caso se consideró la fase de una superficie sustituida de $Cu_yCe_{1-y}O_{2-x}$ como la fase activa en la reducción de CO a baja temperatura en vez de las especies Cu^+/Cu^{+2} . Por medio de mediciones in situ de absorción de rayos-X (XAS), que iones de cobre en la fase $Cu_yCe_{1-y}O_{2-x}$ son estabilizados a un alto estado de oxidación (Cu^{+2} y Cu^{+3}) en donde no se evidenció formación de Cu^+ . Según los autores, no puede ser descartada la posibilidad de existencia de especies altamente activas de Cu^+ en baja cantidad.

La mejora de la actividad catalítica de estos compuestos fue atribuida a la correlación del enriquecimiento de especies de Ce^{+3} en la fase catalítica con las vacantes de oxígeno en la superficie. Este descubrimiento evidencia el rol crucial que tiene el método de síntesis sobre las propiedades del estado sólido como materiales preparados y su implicancia en la catálisis.

Se encontró que el cobre soportado en nanoesferas de cerio modificada, elaborados mediante el método de síntesis hidrotermal, muestra una excelente actividad de oxidación de CO a baja temperatura (Yang, 2015). Esto se atribuyó a la coexistencia de los pares redox Ce^{+4}/Ce^{+3} y Cu^{+2}/Cu^+ , la formación de vacancias de oxígeno y la presencia constante de especies de Cu^+ bajo condiciones de reacción.

Debido a esto, se reporta una actividad superior en los catalizadores basados en Ce^{+3} comparados con los basados en Ce^{+3} (Qi, 2012). La mayor presencia de especies Ce^{+3} genera un cambio en el equilibrio redox de la reacción $Ce^{+3} + Cu^{+2} \rightleftharpoons Cu^+ + Ce^{+4}$ desplazándolo hacia la derecha lo que trae como consecuencia directa la formación de especies de Cu^+ que son altamente activas.

Zou y colaboradores (2005) investigaron acerca del impacto de la morfología del cerio (nanorods y nanopartículas) en la estructura de la superficie y actividad de la oxidación de CO de catalizadores basados en cobre. Estos tuvieron como resultado que los nanorods de CeO_2 generan una mayor sinergia con el cobre, dando como resultado una excelente reductibilidad que fue asociada a la transición Cu^{+2}/Cu^+ . Esto último fue considerado como el principal responsable de la mayor actividad de los nanorods por sobre las nanopartículas de cerio.

Lykaki (2018) estudió el impacto en la morfología del cerio en la oxidación de CO para estructuras de nanorods (NR), nanopolihedra (NP) y nanocubos (NC) de cerio. Se obtuvo como que los nanorods de cerio eran los más activos reportando una conversión casi total del monóxido de carbono a 100 °C, mientras que el segundo más activo fue el catalizador que contenía nanopolihedros de cerio.

La gran actividad de los nanorods se justifica en el mecanismo que involucra la adsorción de CO en las especies de Cu^+ y en la activación de oxígeno en las vacantes de oxígeno teniendo en cuenta que las interacciones del cobre y cerio pueden facilitar la regeneración de los sitios activos. También se relacionaron tres (3) parámetros con la actividad catalítica los cuales fueron: la cantidad de oxígeno débilmente unido a la estructura y de especies reducidas de Cu^+ y Ce^{+3} y, finalmente, la abundancia de vacantes de oxígeno.

Catalizadores de Cu y CuO – CeO₂ para la descomposición de N₂O

El óxido nitroso (N_2O) es el tercer gas antropogénico de mayor efecto invernadero y la sustancia que de deterioro de la capa de ozono estratosférico más potente. En particular, el N_2O tiene un potencial de calentamiento global que es aproximadamente 310 veces mayor que el del CO_2 y genera un deterioro en la capa de ozono de forma similar a los compuestos clorofluorcarbonados (CFC) debido a su vida media en la atmósfera de 114 años (Ravishankara, 2009).

Este gas es emitido tanto de manera natural como por fuentes antropogénicas en donde estas últimas se estiman son 6 Mt N_2O -N/año (megatoneladas de N_2O en equivalente de nitrógeno por año). Las principales actividades humanas que contribuyen a las emisiones de N_2O son la transformación biológica del nitrógeno en los fertilizantes la cual contribuye al 66 % de este tipo de emisiones, las otras fuentes son la quema de biomasa, combustión de combustibles fósiles, actividades industriales, tratamiento de aguas residuales, acuicultura y uso de solventes.

Existen dos (2) formas de reducir las emisiones de N_2O : (i) Mediante la limitación de formación del gas o (ii) tecnologías de post tratamiento. La elección depende principalmente del tipo de fuente N_2O y su forma de agotarlo como también del componente económico. Por ende, considerando el carácter difuso de las emisiones provenientes del sector agrícola y la quema controlada de biomasa, el empleo de tecnologías que ocupan tuberías puede ser considerado infactible. En este caso el primer acercamiento es una solución mediante la reducción de emisiones de N_2O . Para esto se sugiere la reducción de desechos y la mejora en la eficiencia del nitrógeno tanto en cultivos como en la producción animal (Kanter, 2013).

Por otro lado, las emisiones que son provenientes de combustibles fósiles y de la industria química pueden ser controlados de forma efectiva mediante el uso de tecnologías de remediación en las cuales se requiere del uso de tuberías. Consecuentemente, el control de las emisiones de N_2O producto de combustión y fuentes industriales es un desafío de carácter medioambiental. La

coexistencia de distintos gases en corrientes de salida tales como NO_x , H_2O y O_2 tiene que ser tomada en cuenta en estos tratamientos de remediación.

Muchas tecnologías postratamiento se han desarrollado y adoptado para el control de las emisiones de N_2O en la industria química y energética. Estas tecnologías pueden ser: descomposición térmica, reducción catalítica selectiva o no selectiva y descomposición catalítica directa (Pérez-Ramírez, 2013). Esta última surge como una forma atractiva para el control de emisiones de N_2O dado su simplicidad, alta eficiencia y bajo costo energético (pp. 46-49). Por esto, esfuerzos significativos en investigación se han centrado en el desarrollo de nuevos materiales catalíticos para el control de N_2O .

La descomposición catalítica de N_2O ($\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$) ha sido estudiada en una gran variedad de catalizadores ha sido estudiada en una gran variedad de catalizadores, estos se pueden clasificar en metales nobles soportados, óxidos metálicos y catalizadores basados en zeolitas (Swamy, 1992).

Pese a que los catalizadores basados en metales nobles muestran una actividad satisfactoria a temperaturas relativamente bajas, su eficiencia se ve severamente mermada en presencia de gases como O_2 , NO y H_2O , los cuales son muy comunes en corrientes de gases de escape. Otra variable que se considera es el alto costo que estos presentan lo que sumado su inadecuada estabilidad térmica genera una restricción para su uso a nivel industrial. Por lo tanto, el desarrollo de catalizadores altamente activos y estables de bajo costo se vuelve de suma importancia para el efectivo control de emisiones de N_2O desde fuentes industriales y energéticas.

Se han realizado pruebas para distintos tipos de catalizadores para lograr la descomposición del N_2O en donde los catalizadores basados en cobre generan un gran atractivo dado su eficiencia y costo. Existen diferentes estudios que reportan la descomposición de óxido nitroso sobre CuO soportado en SiO_2 (Dandekar, 1999), Al_2O_3 (Yao, 1998), ZrO_2 (Morterra, 1998) y CeO_2 (Zasada, 2012).

(Zabilski et al., 2009) estudiaron la descomposición de catalizadores de Cu soportados en CeO_2 estudiando el efecto de la carga de cobre en el catalizador. Se encontró que el contenido de cobre influye en gran medida las propiedades fisicoquímicas, redox y catalíticas. La carga óptima fue 10 %p/p Cu/CeO_2 (aproximadamente 0,27 mol de Cu/mol de CeO_2) que ofrece una cantidad óptima de nanoclusters de CuO . Se descubrió también que cargas por sobre el óptimo afectan de manera significativa la dispersión del cobre llevando a la formación de una fase segregada de CuO (bulk) que es menos activa.

En un estudio realizado por el mismo grupo, se hicieron pruebas similares en una mezcla mesoporosa de CuO/CeO₂ (p. 60). Para este experimento se obtuvo un óptimo para una carga del 40 % mol de Cu lo que tuvo como consecuencia una mayor reductibilidad y mayor movilidad de oxígeno.

La correlación de estructura y actividad relacionada con el desempeño en la descomposición catalítica directa de N₂O de los catalizadores de CuO/CeO₂ puede ser interpretada por el siguiente mecanismo:



Inicialmente, la descomposición involucra la adsorción de N₂O en los sitios de Cu⁺ seguido por la división de enlace O-N y a desorción de N₂. La recombinación de oxígenos cercanos hacia la desorción de O₂ es finalmente llevada a cabo generando la regeneración de sitios activos. La regeneración de estos sitios a través de especies móviles de oxígeno derivados de CeO₂ también ha sido considerado por Zhou (2012):



La alta actividad monomérica de las especies de Cu⁺ comparadas a la de los pares diméricos Cu⁺²-Cu⁺² ha sido revelada mediante estudios espectroscópicos y cálculos DFT (Teoría del Funcional de la Densidad (pp. 58,61). Las especies diméricas de cobre son responsables de la estabilización de los intermediarios de oxígeno lo que genera una merma en la regeneración de la fase activa, en contraste de los monómeros en donde el intermediario de oxígeno es más inestable (p.58).

La formación de sitios activos de Cu⁺ necesita de la recombinación de especies de oxígeno a través de la interacción entre sitios vecinos de Cu⁺²-O. Sin embargo, en el caso de sitios de Cu⁺²-O aislados el paso de recombinación está estrictamente impedido. En este último caso, la formación de Cu⁺ puede ocurrir por medio de especies móviles de oxígeno por medio del CeO₂.

En vista a esto, la maximización del rendimiento de los catalizadores CuO/CeO₂ para una carga determinada de Cu es el resultado de la dispersión óptima de CuO y su interacción sinérgica

entre las especies cercanas de Ce^{+4} y Ce^{+3} (pp. 59,60). A bajas cargas de cobre, existe una alta dispersión de CuO pero estas especies se encuentran aisladas entre sí lo que dificulta su interacción, mientras que para cargas muy altas se produce una fase de segregada (bulk) del CuO. Para ambos casos, el paso de recombinación se ve limitado de manera significativa.

El impacto de NO y agua en el desempeño de la descomposición de N_2O en este tipo de catalizadores es de suma importancia tomando en cuenta que estas sustancias están mezcladas con N_2O en corrientes de salida en los procesos industriales. Generalmente, al igual que en muchos catalizadores, la presencia de NO o agua en corrientes que contienen N_2O junto con estas otras especies tienen un efecto perjudicial en la reacción de descomposición de N_2O (pp. 59,60).

En el caso del NO, se produce una adsorción competitiva con el N_2O en los sitios activos de Cu^+ lo que limita la actividad catalítica al reducir la cantidad de sitios activos para la adsorción de N_2O en cobre. Por otro lado, el agua produce un mayor impacto en la actividad del catalizador dado que bloquea sitios activos y/o favorece la formación de nuevas fases inactivas como $CuO \cdot 3H_2O$. Sin embargo, este efecto producido por el agua es completamente reversible, por lo que la actividad original es recuperable bajo condiciones libres de humedad.

Catalizadores de CuO – CeO₂ soportados

Si bien los catalizadores CuO y CeO₂ muestran un buen rendimiento sobre las reacciones anteriormente descritas pese a tener áreas específicas bajo los 100 m²/g y en algunos casos bajo 50 m²/g (p. 62), se han hecho estudios a cerca del impacto que tiene el soportar el catalizador en otro material sobre la eficiencia y estabilidad térmica del catalizador.

Un método de lograr estabilidad térmica de la interfase CuO y CeO₂ es soportando el material sobre otro con alta área específica y estable térmicamente, con el objetivo que el catalizador adquiera las propiedades mecánicas del soporte. Un factor importante para considerar es que al exponer al soporte a grandes temperaturas como en la calcinación o como proceso catalítico dentro de un reactor, este puede sufrir de sinterización generando una pérdida del área específica y bloqueo de poros.

Dado lo anterior, es necesario precalcinarse el soporte a una temperatura similar a la temperatura máxima de exposición de operación para prevenir la sinterización. Se ha reportado que la sílica y la alúmina poseen buena estabilidad térmica, puesto que no sufren pérdidas de área significativas a temperaturas moderadas, pero a 900 °C pueden llegar a sufrir reducciones irreversibles de su área específica (Chen, 2001).

Mediante el método de impregnación, (Pradhan et al., p. 31) obtuvieron catalizadores CuO/CeO₂ con un área específica de 104 m²/g mediante una calcinación a 500 °C, pero cuando se

usa circonia como soporte se alcanzan áreas específicas de 171 m²/g haciendo una calcinación a igual temperatura. Por otro lado, es de suma importancia mantener la interacción entre CuO/CeO₂ sobre la superficie del soporte utilizado, puesto que se debe lograr un catalizador altamente activo para las reacciones de interés.

Los resultados obtenidos a cerca del estudio de las especies de cobre sobre la superficie de un catalizador bimetálico CuO/CeO₂ soportado son tres (3): especies de cobre altamente dispersas que interaccionan fuertemente con CeO₂, partículas de cobre tipo bulk que no interactúan con CeO₂ y clúster de cobre que interactúan con partículas de CeO₂. La reductibilidad del cobre es mayor cuando este se encuentra altamente disperso, seguido de los clústeres y, por último, se tiene que la menor reductibilidad se da en el caso que no interactúa con CeO₂. La importancia de este estudio radica en que una mayor reductibilidad implica una mayor actividad de oxidación de CO.

Una variable importante para obtener un catalizador con gran interfase es la naturaleza química del soporte. En el caso de la sílica que es inerte para metales cargados, genera una mayor interfase CuO/CeO₂ y, por lo tanto, una mayor actividad para la reacción de CO. Por otro lado, los soportes de alúmina y circonia presentan una menor actividad de reacción que la sílica pero interactúan fuertemente con las especies de CuO/CeO₂ por lo que sirven para elaborar un catalizador más estable térmicamente (Gracia, 2008).

Yao y Kummer (1997) realizaron experimentos estudiando el efecto que tiene el soportar cobre en ZrO₂ y γ Al₂O₃ sobre la actividad de reacción de CO. Este trabajo tuvo como principal conclusión en que el área específica del cobre aumenta cuando se usa un óxido menos activo como soporte generando un incremento en la actividad de oxidación, a su vez que el cobre presenta una mayor actividad de reacción cuando es soportado en el dióxido de zirconio por sobre la alúmina.

Si bien la sílica presenta una alta actividad para la oxidación de CO al favorecer la formación de la interfase CuO/CeO₂, presenta una baja estabilidad térmica frente a altas temperaturas. Se reportó que un catalizador de 2 % Cu y 8 % Ce soportado en sílica cuando es calcinado a 500 °C, genera una conversión casi completa del CO a temperaturas bajo 140 °C. Mientras que el mismo catalizador calcinado a 650 °C presenta una baja en la conversión y se desactiva casi por completo cuando es calcinado a 700 °C (Águila, 2013).

Para el uso de circonia como soporte, se tiene que, para bajas cargas de metal, iones de Cu⁺² se pueden localizar en las vacancias de la superficie de la circonia produciendo una gran dispersión del metal. En este soporte, mientras no se exceda el límite de dispersión, el cobre sólo se forma como Cu⁺² (4,5 % Cu por 100m²/g de área superficial). Lo anterior se traduce en una mayor estabilidad térmica de la interfase CuO/CeO₂ mientras que no se exceda el límite de dispersión de

cobre. Por otro lado, se ha reportado que la alúmina hace que los iones puedan acomodarse en sitios de vacancias sobre el soporte. Dado lo anterior, los soportes de ZrO_2 y Al_2O_3 presentan una alta estabilidad térmica si son comparados con SiO_2 .

Por medio de un tratamiento de reflujo en circonia comercial hidratada en presencia de una solución de NH_4OH con cobre disuelto, se obtuvieron catalizadores de cobre soportado en circona que alcanzaron áreas superficiales de $206\text{ m}^2/\text{g}$. Este método permitió una alta dispersión del cobre en el soporte a la vez que la adición de este provocaba una disminución en el carácter cristalino del soporte. Mediante el estudio de la actividad catalítica sobre las reacciones de oxidación de CO se descubrió que, pese a la mayor área obtenida en el catalizador dada la mayor velocidad del reflujo y tiempo de este, se empeora la actividad de oxidación del monóxido de carbono, según (Jime, 2009).

Se estudió el efecto que tenía el soporte en la actividad de descomposición N_2O en catalizadores monometálicos de cobre y en bimetálicos de $CuO-CeO_2$ soportados en Al_2O_3 , ZrO_2 y SiO_2 (Álvarez, 2017). Los experimentos dieron cuenta del rol que tenía el cerio como promotor en esta reacción pero que al usar circonia como soporte este rol era nulo dado que la circonia al igual que el cerio estabilizan las especies de Cu^+ lo que impide que estas se oxiden o reduzcan. Sin embargo, el cesio fue la que presentó una mayor estabilidad térmica ya que mostró una actividad considerablemente más alta que los catalizadores soportados en alúmina y sílica después de haber estado expuestos a altas temperaturas.

Se ha propuesto que los principales factores que controlan la actividad y selectividad de los óxidos metálicos soportados son: las estructuras moleculares, los estados de oxidación y la estabilidad de la fase superficial del óxido metálico y, por último, la interacción óxido soporte.

3

Técnicas y procedimientos de análisis

CAPÍTULO 3

Técnicas y procedimientos de análisis

Para el desarrollo del trabajo, se emplearon técnicas y procedimientos de análisis, relativos al uso de catalizadores sólidos soportados sobre materiales, para la transformación de compuestos gaseosos; particularmente para monóxido de carbono y de nitrógeno. A continuación, se expone un resumen de las condiciones operacionales de empleo de cada técnica y/o procedimiento de análisis.

Preparación de los catalizadores

Para la síntesis de los catalizadores, se contó con 50 g de circonio (MEI Chemical Corporation) calcinada a 500 °C que fue utilizada como soporte, lo cual fue separado en 5 grupos de 9 g. Posteriormente, se elaboraron los catalizadores mediante el método de co-impregnación húmeda en la cual se utilizaron como precursores nitratos de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Merck) y cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich) en solución. La cantidad de agua destilada que fue usada para la solución fue la necesaria para humedecer completamente el soporte.

Tanto las cantidades de precursor utilizadas para los distintos catalizadores como las proporciones en peso de los metales en el soporte se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla 1.

Cantidad de precursor de cobre y cerio utilizado para la síntesis de los catalizadores

Carga teórica de cobre y cerio en el catalizador	Cantidad de nitrato de cobre utilizado [g]	Cantidad de nitrato de cerio utilizado [g]	Carga real de cobre por cada 100 g de soporte	Carga real de cerio por cada 100 g de soporte
1 % Cu - 9 % Ce	0,3427	2,5074	1,0018	8,9923
2 % Cu - 8 % Ce	0,6844	2,231	2,0006	8,0011
3 % Cu - 7 % Ce	1,0265	1,9525	3,0006	7,0023
4 % Cu - 6 % Ce	1,3685	1,6734	4,0003	6,0013
5 % Cu - 5 % Ce	1,7111	1,3944	5,0018	5,0008

Las soluciones mezcladas con el soporte fueron expuestas a un plato calefactor que la dejaba a la temperatura necesaria para evaporar el agua destilada sin que alcance su punto de ebullición y se esperó hasta que los catalizadores queden húmedos y después se dejaron en una estufa en un ambiente de 105 °C durante 8 h para que se sequen completamente.

Finalmente, cada catalizador fue dividido en tres (3) grupos de 3 g para calcinar a 500, 700 y 900 °C según las siguientes rampas de temperatura:

Tabla 1.

Rampa de temperatura para calcinación a 500 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 2.

Rampa de temperaturas para calcinación 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

Este proceso se hace para la estabilización térmica de la estructura cristalina del soporte, estabilizar especies formadas por impregnación y eliminar grupos nitratos que son producto de la fase activa usada en la impregnación. Cuando esto se hace en una mufla con aire, tanto las especies activas como el soporte son oxidadas (Guzmán, 2010).

Determinación de área específica (BET)

Este método es utilizado para determinar volumen, forma, distribución de tamaño de poro y área específica de un sólido a partir de su isoterma de adsorción (Niemantsverdriet, 2000). En este caso sólo se determinó el área específica del soporte sin catalizador y de los catalizadores con 1 %Cu-9 %Ce y 5 %Cu-5 %Ce. Las áreas específicas (área superficial/masa de la muestra) fueron

determinadas mediante la fisisorción de N₂ utilizando el equipo Micrometrics ASAP 2010 después de haber sido desgasificadas a 200 °C en vacío durante una hora aproximadamente con el fin de eliminar materiales contaminantes adsorbidos, posteriormente se enfría a temperatura ambiente y se realiza la medición de temperatura de licuefacción del nitrógeno (-196 C).

Determinación Difracción de Rayos-x (XRD)

Esta técnica se implementa para la identificación de fases del sistema, el monitoreo de las transformaciones del bulk además de entregar estimaciones del tamaño de partícula. Los XRD consisten en la dispersión elástica de fotones de rayos-x debido a la presencia de átomos en una estructura cristalina. La dispersión de rayos monocromáticos (misma frecuencia de onda) que están en fase generando interferencia constructiva. Mediante el uso de la ley de Bragg se puede relacionar la distancia entre planos cristalinos en base al ángulo de difracción de los rayos.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.1)$$

En donde cada una de las variables corresponde:

λ : Longitud de onda (unidad).

d: distancia entre planos (unidad).

θ : ángulo entre rayo incidente y normal del plano cristalino (unidad).

n: número entero que muestra el orden de reflexión (unidad).

La medición del ángulo 2θ bajo la interferencia constructiva y mediante el uso de la ley de Bragg, se puede obtener la distancia interplanar de las redes cristalinas la cual es característica de un compuesto determinado.

Para muestras en polvo, se utiliza una fuente de emisión estacionaria (usualmente radiación Cu K α) y un detector móvil que entrega mediciones de la intensidad en función del ángulo 2θ entre rayos incidentes y refractados. En estos casos, la interferencia constructiva de los rayos ocurre debido a que solo una pequeña porción de la muestra se encuentra orientada de forma tal que un plano cristalino se encuentre orientado correctamente con el rayo incidente.

Para la determinación de la estructura de los 15 catalizadores, se hizo uso de un difractor Siemens D-5000 usando radiación Cu K α con una velocidad de escaneo de 0,02 °C/min.

Determinación de la Temperatura Programada para la Reducción del Catalizador (TPR)

Consiste en cargar una muestra en un reactor la cual reaccionará con hidrógeno presente en una mezcla gaseosa que actúa como un agente reductor en donde la temperatura dentro del reactor aumenta de forma lineal en el tiempo (generalmente entre 0,1 y 20 °C/min) mientras que ocurre una medición del hidrógeno presente en la entrada y salida del reactor mediante un sensor de actividad térmica. La mezcla típica utilizada para este experimento contiene 5 % H₂ en Argón.

Este método de caracterización entrega información acerca de la temperatura necesaria para la reducción completa de un catalizador, sobre las fases presentes en la muestra y en el caso de los catalizadores bimetálicos muestra si las especies están en contacto.

Para poder efectuar los experimentos, se cargaron 0,1 g de catalizador en el reactor y se oxidaron a 300 °C en presencia de un flujo de 15 mL/min de O₂ puro por una (1) hora. Posteriormente, el equipo se dejó enfriar hasta que alcanzara la temperatura ambiente y se alimentó un flujo de 5 % de H₂ en Argón alcanzando un flujo total de mezcla de 100 mL/min. Se hizo este experimento en los 15 catalizadores y la rampa de temperatura que se usó fue de 10 mL/min y se dio por finalizado el experimento al alcanzar los 700 °C.

Mediciones de actividad de oxidación de CO y N₂O

Para la medición de la actividad de CO se utilizó un reactor tubular en el cual se usó 1 g de catalizador. Inicialmente el catalizador fue pretratado a 300 °C en un flujo oxígeno puro de 20 mL/min durante una hora y posteriormente se dejó enfriar hasta alcanzar una temperatura inferior a 40 °C.

Finalmente, las pruebas cinéticas fueron hechas con un flujo de 2 % CO y 3 % O₂ en Helio a un flujo de 100 mL/min en donde la temperatura del reactor incrementaba a razón de 3 °C/min hasta alcanzar conversión completa del monóxido de carbono o hasta alcanzar 500 °C en el reactor. La conversión se monitoreó cada 20 °C en donde se midió la cantidad de CO₂ en 2 mL de solución gaseosa a la salida del reactor.

Para la actividad de descomposición de N₂O se utilizó 0,35 g de catalizador en un reactor tubular el cual fue pretratado en un flujo de oxígeno puro de 20 mL/min por 40 min a 400 °C y, posteriormente, se calcinó a 600 °C usando helio puro a flujo de 100 mL/min durante una (1) hora,

al finalizar esto el catalizador fue enfriado hasta alcanzar 400 °C. Al alcanzar la temperatura, se suministran 5000 ppm de N₂O mezclado con helio en donde el flujo total corresponde a 100 mL/min. Los experimentos fueron hechos a temperatura de 400 a 600 °C monitoreando cada 25 °C la conversión en base a la cantidad de N₂O medido.

Para el monitoreo de las actividades mencionadas se utilizó un cromatógrafo Perkin-Elmer el cual cuenta con una columna empacada CTR (Alltech) y un detector térmico TCD, que midió la cantidad de CO₂ y N₂O presentes en 2 mL de solución.

Conclusiones

El análisis de los catalizadores se realizó de manera satisfactoria, por tres técnicas de caracterización: Difracción de rayos x (XRD), Reducción por temperatura programada (TPR) y Adsorción física de N₂ (método BET). Así como la actividad se monitoreó por cromatografía.

4

Resultados y análisis

CAPÍTULO 4

Resultados y su análisis

A continuación, se muestran los resultados obtenidos experimentalmente, por simplicidad se habla de los catalizadores en función de su carga de cobre y su temperatura de calcinación omitiendo el contenido de cerio ya que la carga total de Cu-Ce en cada catalizador es 10 %.

Caracterización de los catalizadores

Áreas específicas

La tabla 1 muestra el área específica de los catalizadores con cargas de cobre correspondiente al 1 y 5 % para las distintas temperaturas de calcinación a excepción del caso en que se calcinó a 900 °C en donde también se muestra el área de un catalizador con carga de 2 %. Esto se debe a que los resultados de los TPR, XRD y estudios cinéticos mostraron que el catalizador calcinado a 900 °C con una concentración de 1 % Cu se comporta de una manera completamente diferente a los demás catalizadores que fueron calcinados a la misma temperatura.

A partir de lo obtenido, se desprende que la carga de cobre y la temperatura a la que se calcinan los catalizadores afectan de forma negativa al área específica frente a un aumento de estos parámetros a excepción del caso en que el contenido aumenta de 2 % Cu a 5 % Cu cuando el catalizador es calcinado a 900 °C, esta anomalía se tribuye a errores de medición producto de la precisión del equipo.

Tabla 1.

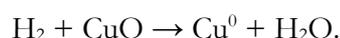
Áreas específicas de los catalizadores.

Catalizador	Área específica (m ² /g)
ZrO ₂ cs 500 °C	74,8
1 % Cu - 9 % Ce cs 500 °C	71,4
5 % Cu - 5 % Ce cs 500 °C	63,2
1 % Cu - 9 % Ce cs 700 °C	55,5
5 % Cu - 5 % Ce cs 700 °C	46,4
1 % Cu - 9 % Ce cs 900 °C	15,2
2 % Cu - 8 % Ce cs 900 °C	1,6
5 % Cu - 5 % Ce cs 900 °C	1,8

Temperatura Programada para la Reducción (TPR)

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización por TPR realizadas en todos los catalizadores, este análisis se separa a los catalizadores por carga de cobre y se analiza en función del efecto que produce la temperatura de calcinación en estos.

En la tabla 2 se muestra el consumo de hidrógeno de cada catalizador además del consumo teórico correspondiente a reducir el contenido total de cobre de cada catalizador, el cual viene dado de la estequiometría de la reacción



A partir del consumo del consumo de hidrógeno de cada catalizador en la tabla 2, se observa que frente a un aumento en la temperatura de calcinación disminuye el consumo de hidrógeno para los catalizadores con una misma carga de Cu y Ce, lo que indica que la interacción entre estas moléculas, en caso de que el consumo sobrepase el teórico, disminuye frente al aumento de la temperatura de calcinación.

Por otro lado, se ve que para los catalizadores calcinados a 900 °C con cargas de cobre de 3 y 4 % exhiben consumos iguales o menores al teórico por lo que se infiere solo la existencia de CuO bulk que no interacciona ni con el soporte ni con el CeO₂.

En la figura 1 se muestran los resultados para catalizadores con cargas de 1 % de cobre para catalizadores calcinados a 500, 700 y 900 °C. Se observa en el caso de los catalizadores 500 y 700 °C que ocurre una superposición de dos peaks con un primer máximo en 210 y 197 °C respectivamente y un segundo máximo a los 235 y 205 °C en donde, según literatura, se pueden atribuir a partículas de cobre dispersas en el soporte (primer peak) que están interactuando con el CeO₂ y el segundo se le relaciona con la reducción de esta última especie.

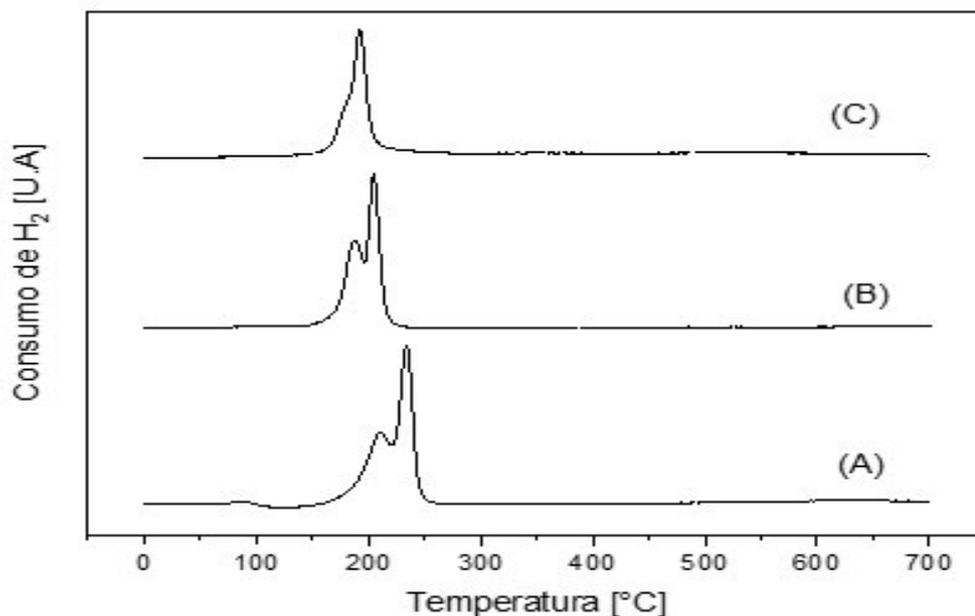
Por otro lado, el catalizador que fue calcinado a 900 °C presenta solo un peak que alcanza su máximo a los 193 °C que superpone a otro de menor temperatura, indicando que el cobre está disperso en el soporte, pero tiene un menor grado de interacción con el CeO₂ dado su consumo total de H₂.

Tabla 2.*Consumo de hidrógeno de catalizadores calcinados a distintas temperaturas.*

Catalizador	Consumo teórico de H ₂ [10 ⁻⁵ mol]	Consumo total de H ₂ [10 ⁻⁵ mol]	Consumo teórico /Consumo total
1 %Cu-9 %Ce cs 500 °C	1,4	2,99	2,13
2 %Cu-8 %Ce cs 500 °C	2,8	4,09	1,46
3 %Cu-7 %Ce cs 500 °C	4,2	5,45	1,30
4 %Cu-6 %Ce cs 500 °C	5,6	6,26	1,12
5 %Cu-5 %Ce cs 500 °C	7,0	8,09	1,16
1 %Cu-9 %Ce cs 700 °C	1,4	2,31	1,65
2 %Cu-8 %Ce cs 700 °C	2,8	3,47	1,24
3 %Cu-7 %Ce cs 700 °C	4,2	4,75	1,13
4 %Cu-6 %Ce cs 700 °C	5,6	6,07	1,08
5 %Cu-5 %Ce cs 700 °C	7,0	7,53	1,08
1 %Cu-9 %Ce cs 900 °C	1,4	1,83	1,31
2 %Cu-8 %Ce cs 900 °C	2,8	3,11	1,11
3 %Cu-7 %Ce cs 900 °C	4,2	4,18	0,995
4 %Cu-6 %Ce cs 900 °C	5,6	5,46	0,98
5 %Cu-5 %Ce cs 900 °C	7,0	7,3	1,04

Figura 1

TPR de catalizadores con carga 1 % Cu calcinados a 500 °C (curva A), 700 °C (curva B) y 900 °C (curva C).

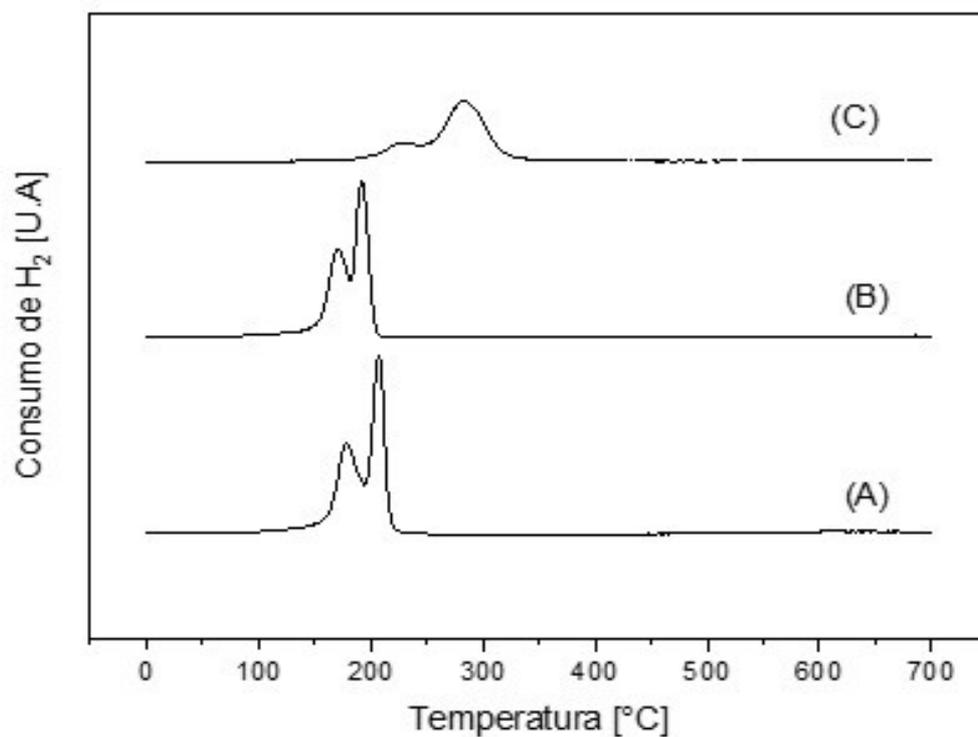


En la figura 2 se muestra los resultados para catalizadores con carga de 2 % de cobre para distintas temperaturas de calcinación. Se muestra que para catalizadores calcinados a 500 y 700 °C, al igual a lo ocurrido con los catalizadores con carga de 1 % Cu, presentan una fase de CuO disperso que interactúa con CeO₂ ya que se presentan la superposición de dos peaks con máximos cercanos a los 190 y 205 °C.

En el caso del catalizador calcinado a 900 °C se muestran peaks con máximos en 231 y 286 °C, el primer peak se puede atribuir a CuO Bulk que presenta un cierto grado de interacción con el cerio presente en el catalizador, mientras que el segundo peak correspondiente a los 286 °C indica la presencia de CuO bulk aislado ya que esta fase presenta un máximo que bordea los 290 °C mostrando así que la dispersión de cobre presenta un límite para cargas entre 1 y 2 %. Esto último se debe a que el área específica del catalizador sufre una reducción significativa limitando su capacidad de dispersión de cobre en su superficie, lo que se traduce en una disminución en la capacidad de dispersión del cobre en el soporte.

Figura 2

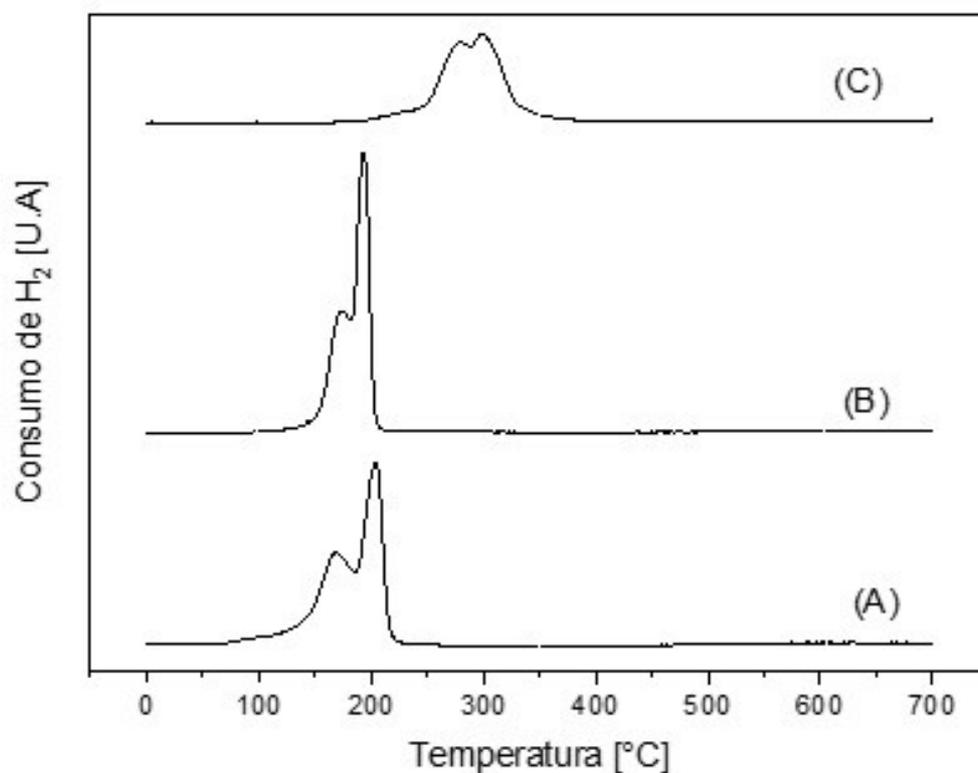
Perfil TPR para catalizadores con cargas 2 %Cu-8 %Ce calcinados a 500 (curva A), 700 (curva B) y 900 °C (curva C).



La figura 3 muestra el consumo de H₂ para catalizadores con carga de cobre de 3 % para diferentes temperaturas de calcinación. Para el caso de los catalizadores calcinados a 500 y 700 °C se muestra, de manera similar a los catalizadores con carga de 2 % Cu, dos peaks superpuestos en donde el primero se asocia a la reducción del CuO disperso y el segundo corresponde a la reducción de CeO₂. Por último, el catalizador calcinado a 900 °C muestra un peak a los 304 °C mostrando, al igual a lo ocurrido, en el caso de 2 % presencia de CuO bulk.

Figura 3

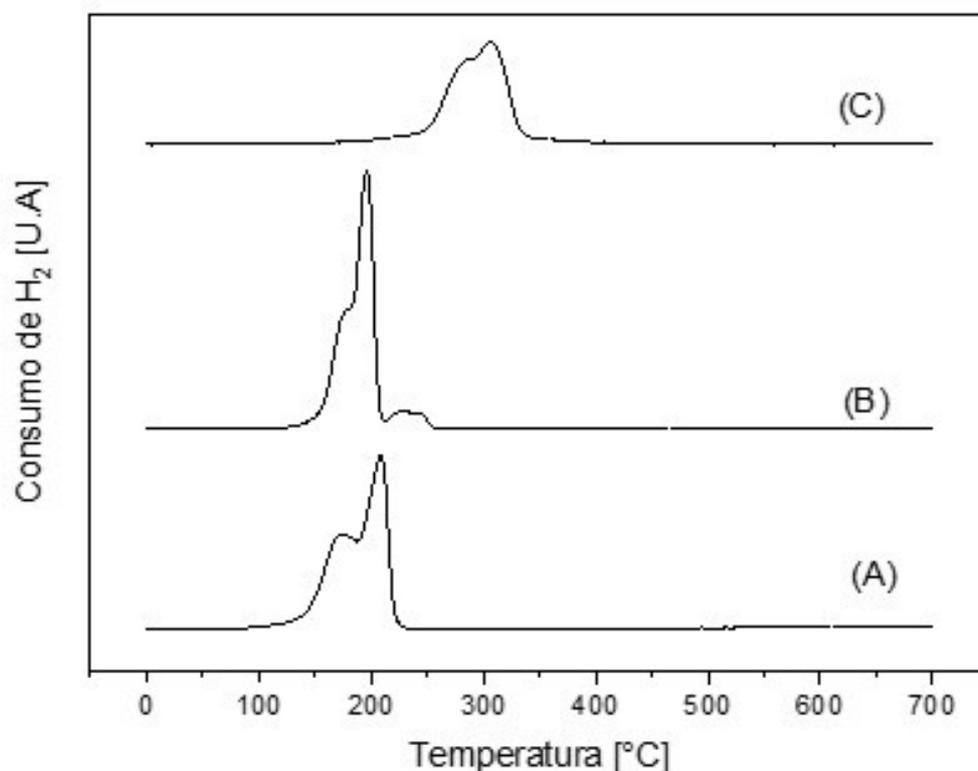
Perfil TPR para catalizadores con cargas 3 %Cu-7 %Ce calcinados a 500 (curva A), 700 (curva B) y 900 °C (curva C)



La figura 4 muestra los perfiles TPR para catalizadores con carga de 4% de Cu para las diferentes temperaturas de calcinación. En el caso del catalizador calcinado a 500 °C se muestran los mismos peaks presentes en los catalizadores de menor carga de cobre calcinados a la misma temperatura. En el caso del catalizador que fue calcinado a 700 °C se muestra un tercer peak centrado en 231 °C lo que indica que para catalizadores calcinados a 700 °C existe un límite en la capacidad de dispersión de CuO en el soporte a una carga entre 3 y 4 % ya que existe CuO bulk. Esto se debe a que el área específica del catalizador disminuye al aumentar la temperatura de calcinación. Finalmente, en el caso del catalizador calcinado a mayor temperatura se presenta un peak a los 310 °C lo que da a conocer la existencia de CuO bulk.

Figura 4

Perfil TPR para catalizadores con cargas 4 %Cu-6 %Ce calcinados a 500 (curva A), 700 (curva B) y 900 °C (curva C).

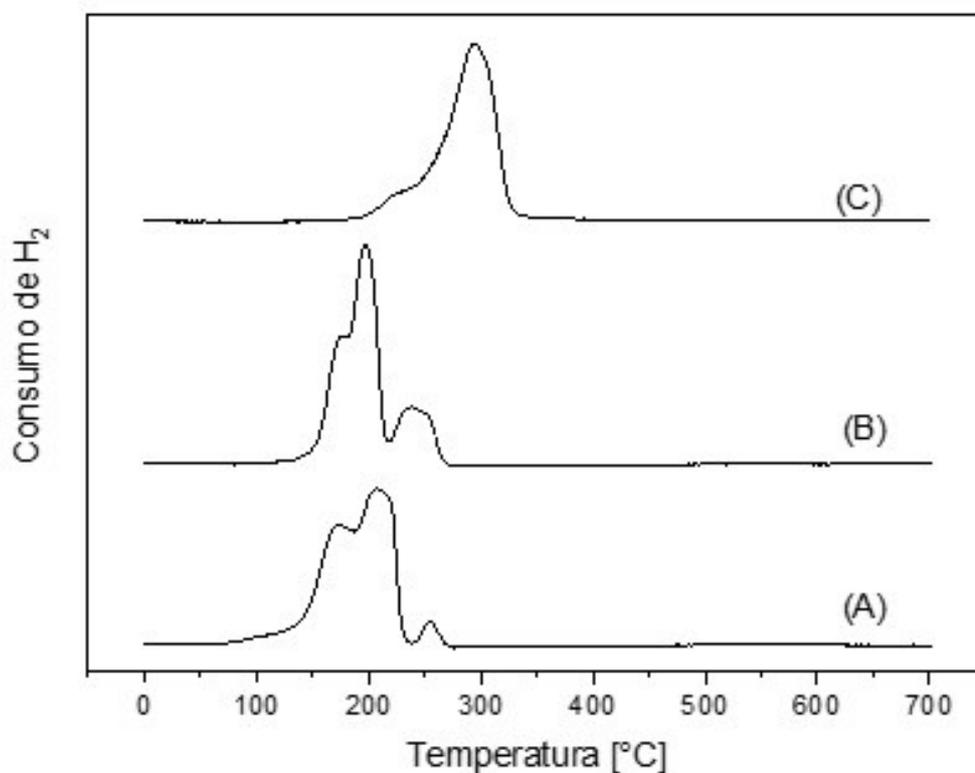


La figura 5 muestra el consumo de hidrógeno por parte de catalizadores con carga de cobre igual al 5 % calcinados a distintas temperaturas. En el caso de los catalizadores de 500 y 700 °C muestran en donde los dos primeros que se encuentran a temperaturas cercanas a los 173 y 200 °C corresponden a la reducción de CuO disperso y la posterior reducción de CeO₂ tal como ocurrió con los catalizadores con menor carga de cobre.

El tercer peak mostrado a temperaturas de 260 y 240 °C para los catalizadores calcinados a 500 y 700 °C son relacionados con la presencia de CuO bulk, este fenómeno no se percibió en los catalizadores calcinados a 500 °C para cargas iguales o inferiores al 4 % por lo que se deduce que el circonio con un área específica de 63,2 m²/g posee un máximo de dispersión para cargas de cobre entre 4 y 5 %. Finalmente, el catalizador calcinando a 900 °C muestra un peak a los 296 °C lo cual indica la existencia de solo CuO bulk en el catalizador al igual que en los catalizadores con cargas de cobre iguales al 2, 3 y 4 %.

Figura 5

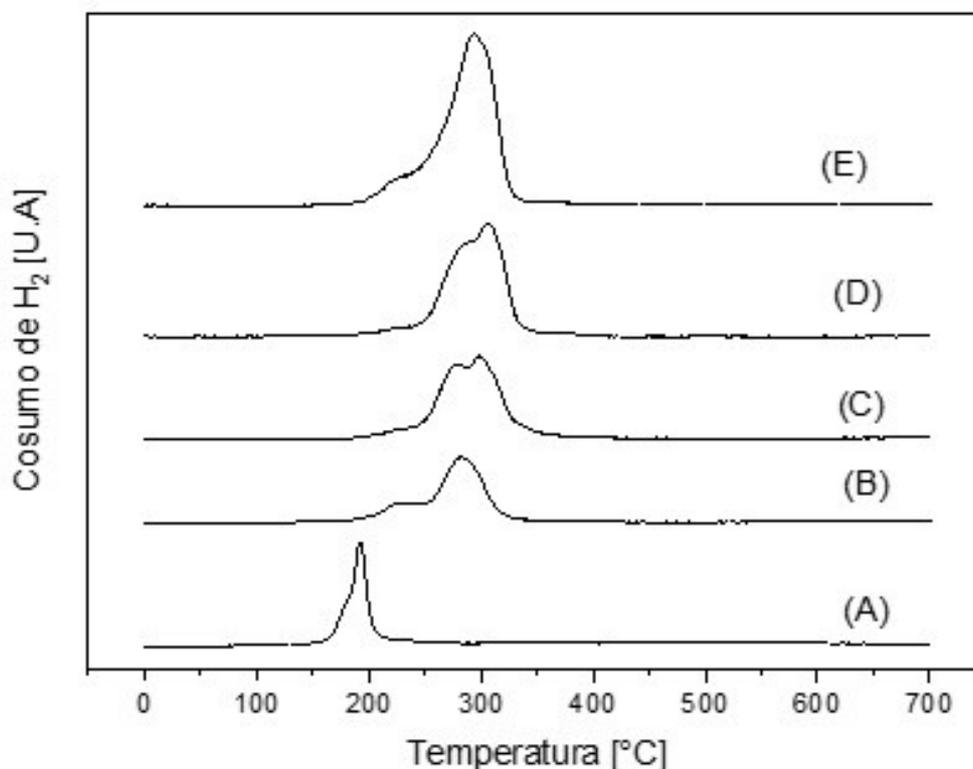
Perfil TPR para catalizadores con cargas 5 %Cu-5 %Ce calcinados a 500 (curva A), 700 (curva B) y 900 °C (curva C).



Finalmente, en la figura 6 se muestran los TPR de todos los catalizadores calcinados a 900 °C en donde se muestra que el único que no presenta un peak entre 270 y 310 °C es el catalizador con carga de cobre equivalente al 1 %. Esta particularidad se relaciona a que la concentración del cobre es menor que la cantidad límite de este en el soporte lo que favorece la interacción del cobre con la de cerio y circonio a la vez que el área específica del catalizador (15,6 m²/g) es mucho mayor que el área de los demás catalizadores (entre 1,6 y 1,8 m²/g) calcinados a la misma temperatura. Esto último se traduce en un bajo límite de dispersión del cobre por lo que en catalizadores que poseen una carga mayor al 1 % de peso de cobre, van a presentar una fase segregada de este (bulk) que es menos activa que cuando el cobre está disperso.

Figura 6

Perfil TPR para catalizadores soportados en cerio calcinados a $900\text{[}^\circ\text{C]}$ con cargas de 1 %Cu-9 %Ce (curva A), 2 %Cu-8 %Ce (curva B), 3 %Cu-7 %Ce (curva C), 4 %Cu-6 %Ce (curva D) y 5 %Cu-5 %Ce (curva E)



Difracción de Rayos X, XRD

Las figuras 7, 8 y 9 muestran los resultados de las caracterizaciones de difracción de rayos-X de los catalizadores para distintas concentraciones y temperaturas de calcinación. Como los ángulos característicos del soporte ($2\theta = 35,3$ y $38,6^\circ$) son cercanos a los ángulos característicos del cobre ($2\theta = 35,5$ y $38,7^\circ$) se vuelve difícil hacer un análisis acerca de las fases y el tamaño de partícula del cobre y cerio presentes mediante la utilización de este método al existir interferencia entre el soporte y uno de los catalizadores presentes.

Sin embargo, en las figuras 8 y 9, se observa que los picos correspondientes a los $35,5$ y $38,7^\circ$ muestran un aumento significativo de su intensidad si se comparan con las curvas relacionadas a los catalizadores calcinados a 500 y $700\text{ }^\circ\text{C}$, lo que denota la presencia de cobre bulk y ratificando los resultados de los TPR.

Por otro lado, se obtuvo un aumento en la intensidad en los picos a 27 y $32\text{ }^\circ\text{C}$ que no corresponden al cobre disperso ni al soporte lo que es evidencia adicional de la formación de una fase segregada de cobre en el sistema.

Figura 7

Curvas XRD de catalizadores con cargas 1 %Cu-9 %Ce calcinados a 500 (curva A), 700 (curva B) y 900 °C (curva C). Mostrando peaks representativos de CuO (-) y CeO₂(· · ·).

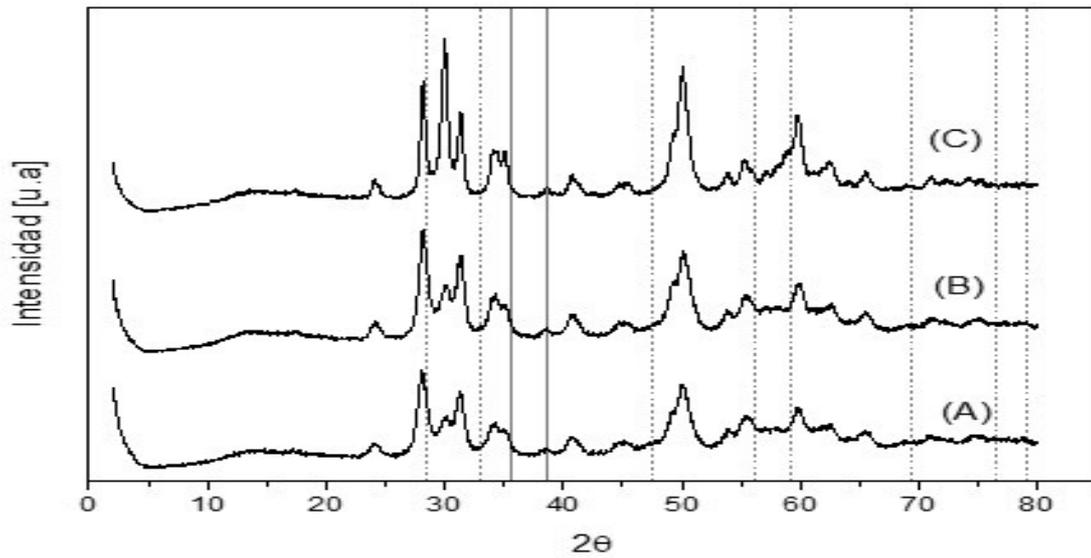


Figura 8

Curvas XRD de catalizadores con cargas 2 %Cu-8 %Ce calcinados a 500 (curva A), 700 (curva B) y 900 °C (curva C). Mostrando peaks representativos de CuO (-) y CeO₂

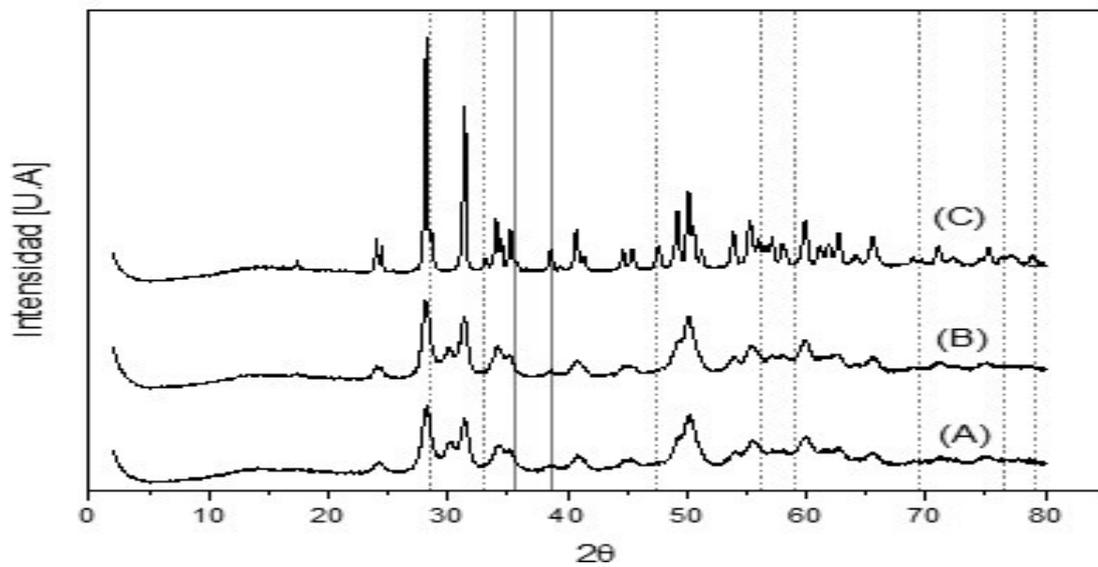


Figura 9

Curvas XRD de catalizadores con cargas 3 %Cu-7 %Ce calcinados a 500 (curva A), 700 (curva B) y 900 °C (curva C). Mostrando peaks representativos de CuO (-) y CeO₂

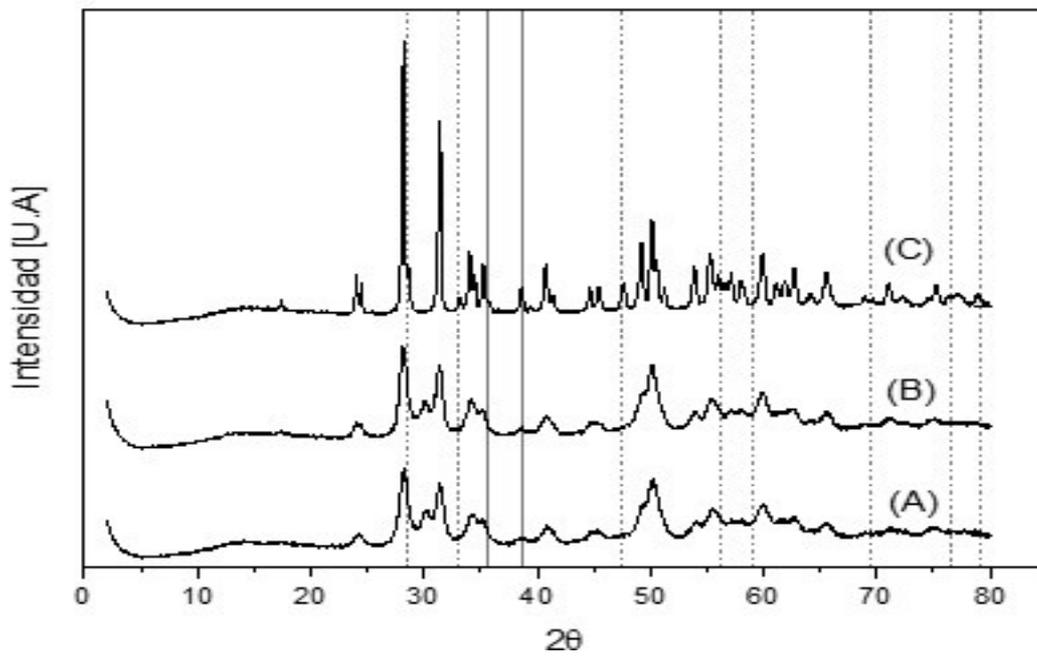


Figura 10

Curvas XRD de catalizadores con cargas 4 %Cu-6 %Ce calcinados a (curva A), 700 (curva B) y 900 °C (curva C). Mostrando peaks representativos de CuO (-) y CeO₂

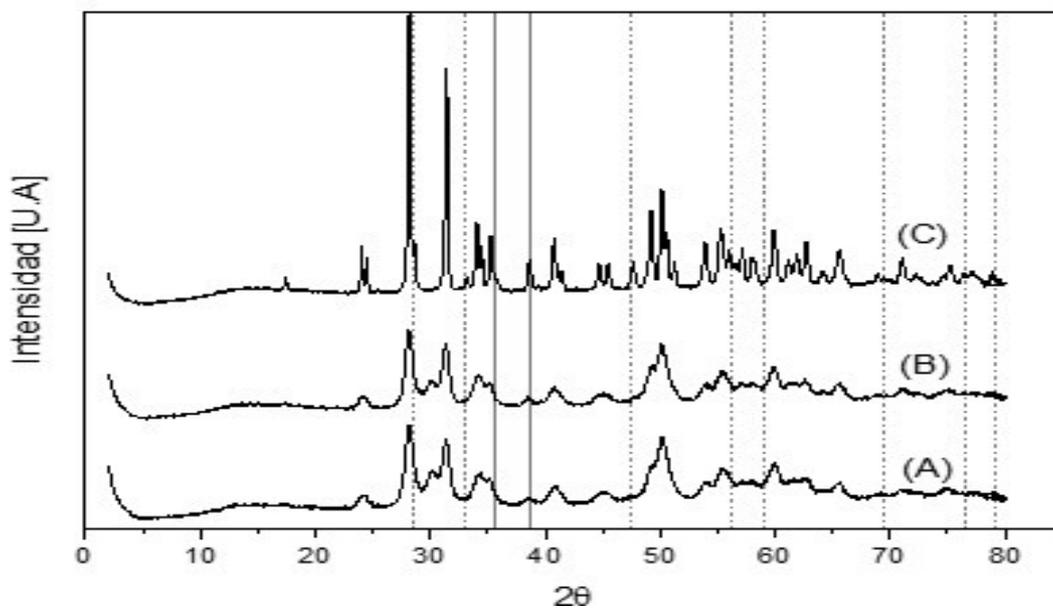
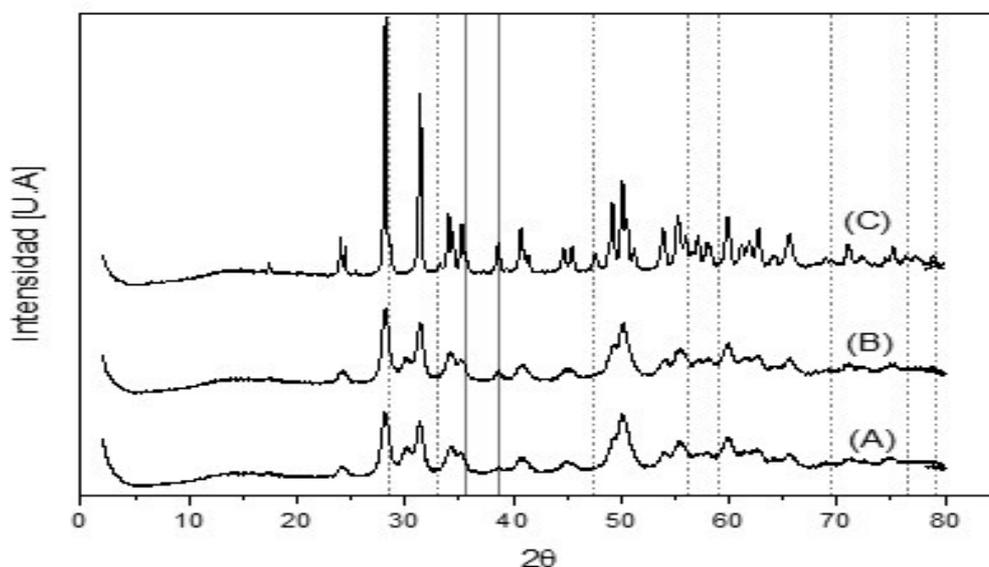


Figura 11

Curvas XRD de catalizadores con cargas 5 %Cu-5 %Ce calcinados a (curva A), 700 (curva B) y 900 °C (curva C). Mostrando peaks representativos de CuO (-) y CeO₂.



Actividad de los catalizadores para la oxidación de Monóxido de Carbono, CO

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en las pruebas cinéticas de oxidación de CO, analizando en primer lugar el cómo afecta la carga de cobre y cerio para igual temperatura de calcinación y luego se discute el cómo afecta la temperatura de calcinación a una misma carga en el soporte.

Efecto de la concentración de cobre en el catalizador

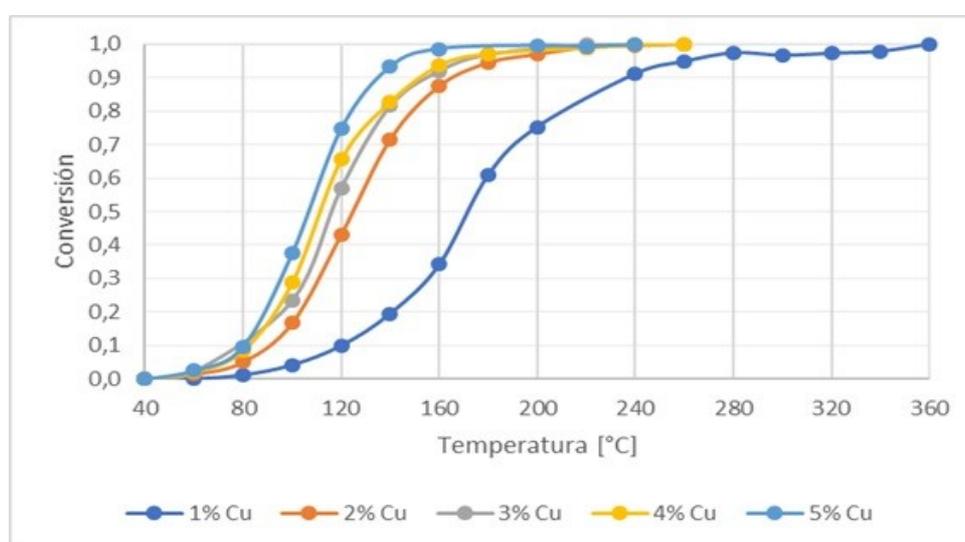
La figura 12 muestra la conversión de CO en los catalizadores calcinados a 500 °C con distintas cargas de cobre. Se observa que el desempeño del catalizador con carga de 1 %Cu es notoriamente inferior a los demás catalizadores ya que alcanza la conversión completa a 360 °C, mientras que los demás catalizadores logran este mismo resultado a temperaturas entre 240 y 260 °C.

Esto se debe a que, si bien el cobre se encuentra altamente disperso en la superficie del soporte, la cantidad de sitios activos que se generan es menor en comparación a los catalizadores con mayor carga de cobre. Se ve también que a medida se produce un aumento del contenido de cobre la actividad catalítica aumenta, pero a partir de una carga de 2 % la actividad no se ve afectada de manera significativa.

A pesar de que se encontró CuO bulk en el catalizador con cargas 5 % de cobre, no se reporta un efecto significativo de reacción dado que esta es superior a la de los catalizadores con menor contenido de cobre, por lo que se puede suponer que el contenido de CuO bulk no es muy alto. Finalmente, el catalizador con mejor rendimiento fue el de 5 %Cu-5 %Ce (razón molar de Cu/Ce de 0,945) que logró una conversión del 50 % a una temperatura cercana a 110 °C y conversión completa a 240 °C.

Figura 12

Conversión de CO en función de la temperatura para catalizadores de Cu- Ce soportados en circonio calcinados a 500 °C con cargas de 1 %Cu-9 %Ce, 2 %Cu-8 %Ce, 3 %Cu-7 %Ce, 4 %Cu-6 %Ce y 5 %Cu-5 %Ce.

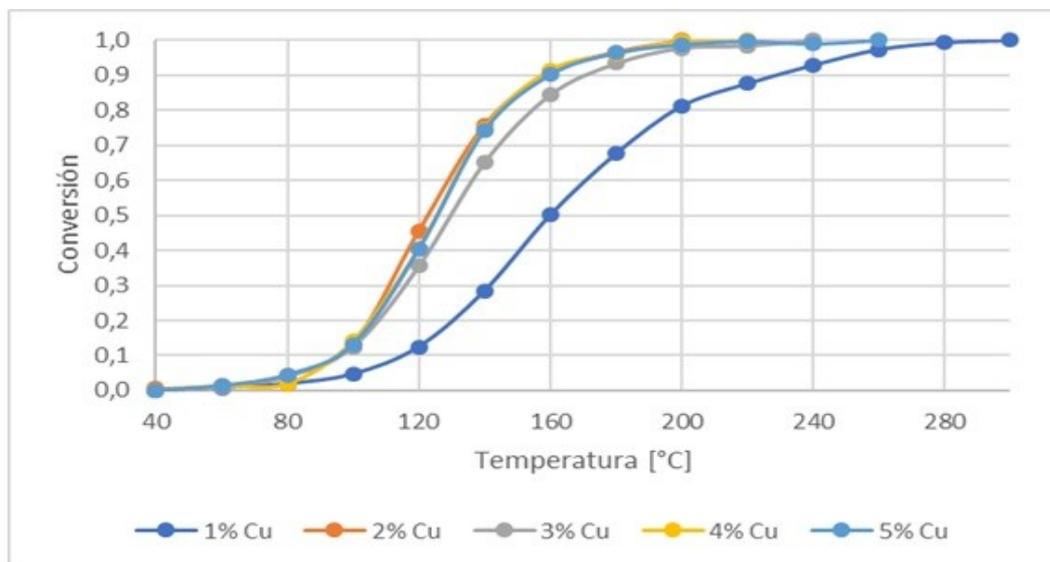


La figura 13 muestra la actividad de los catalizadores calcinados a 700 °C en la oxidación de CO para las distintas cargas de cobre y cerio. Al igual que en lo ocurrido con los catalizadores calcinados a 500 °C se observa una mejora significativa en el desempeño al aumentar la carga de cobre de 1 a 2 %, pero a diferencia de lo ocurrido con los calcinados a 500 °C esta no mejora cuando la carga de cobre aumenta del 2 al 3 % y del 4 al 5 %.

Se observa que el rendimiento del catalizador de 3 %Cu es un poco menor que el de los demás catalizadores con carga de cobre superior al 1 % mientras que el catalizador con carga 2 % (razón molar de Cu/Ce 0,551) presenta una mejor actividad catalítica alcanzando una conversión del 50 % a 120 °C mientras que los catalizadores con carga de cobre 4 y 5 % logran este mismo resultado a una temperatura cercana a 130 °C. La mayor actividad del catalizador con carga 2 % comparado con los catalizadores con carga igual o superior a 4 % se justifica a que el cobre en su totalidad se encuentra disperso mientras que en los otros catalizadores la cantidad de CuO bulk es la suficiente para generar un impacto negativo en la actividad.

Figura 13

Conversión de CO en función de la temperatura para catalizadores de Cu- Ce soportados en circonio calcinados a 700 °C con cargas de 1 %Cu-9 %Ce, 2 %Cu-8 %Ce, 3 %Cu-7 %Ce, 4 %Cu-6 %Ce y 5 %Cu-5 %Ce.



En la figura 14 se reportan los resultados referentes a la actividad de los catalizadores de cobre y cerio soportado que fueron calcinados a 900 °C. Se observa que el único catalizador que logró una conversión completa del CO antes de que se alcance una temperatura de 500 °C fue el catalizador con carga 1 %Cu-9 %Ce, esto es debido a que es el único catalizador que presenta cobre altamente disperso lo que facilita la interacción de la interfase Cu-Ce favoreciendo el ciclo redox de Cu y Ce el cual produce una regeneración de especies de Cu⁺ altamente activas, además que se registró un área superficial 9,5 veces mayor que la del resto de los catalizadores favoreciendo la cantidad de sitios activos de cobre.

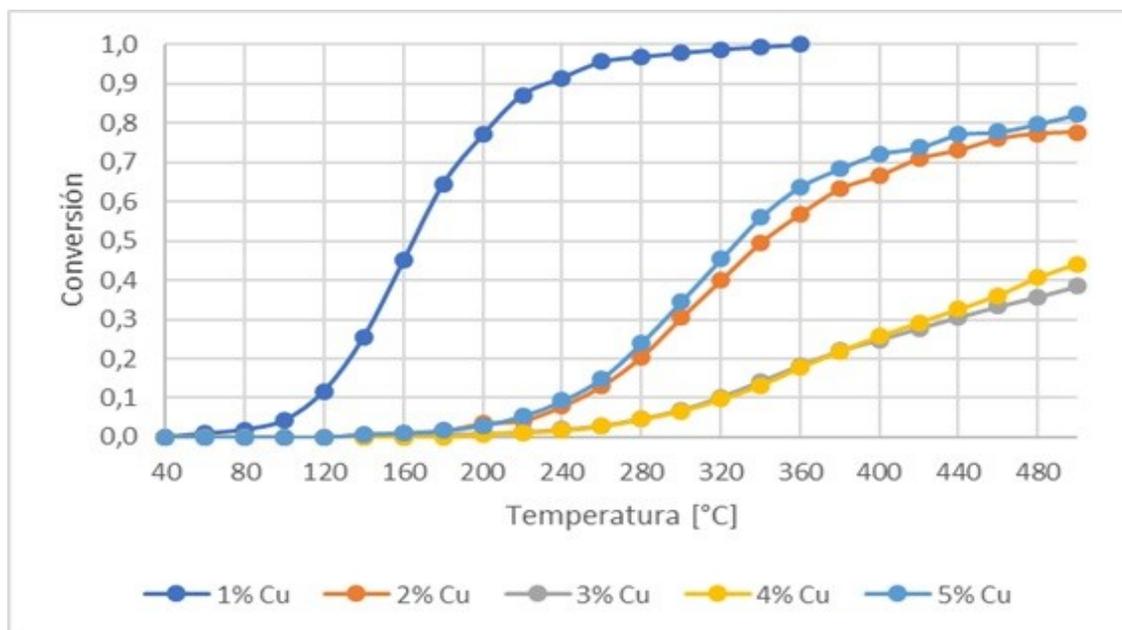
Por otro lado, los catalizadores con carga superior muestran una notoria baja en el desempeño puesto que en cada uno de estos existe gran cantidad de CuO bulk el cual es altamente estable y por lo tanto poco reactivo generando conversiones que no superan el valor de 0,85 a temperaturas de 500 °C.

Adicionalmente, se observan un comportamiento irregular en la actividad frente a la adición de cobre en el soporte a partir de una carga de 2 %, en donde se muestra que la actividad presenta un mínimo en función de la carga de cobre cuando existe cobre bulk y dado que solo se hizo el experimento una vez, dado la diferencia en el rendimiento del catalizador con carga 1 %, no se puede determinar si corresponde a un error humano o algo propio del catalizador.

Dado lo anterior, el catalizador con mejor desempeño fue el que contiene una carga de 1 %Cu correspondiente a una razón molar Cu/Ce de 0,245.

Figura 14

Conversión de CO en función de la temperatura para catalizadores de Cu- Ce soportados en circonio calcinados a 900 °C con cargas de 1 %Cu-9 %Ce, 2 %Cu-8 %Ce, 3 %Cu-7 %Ce, 4 %Cu-6 %Ce y 5 %Cu-5 %Ce.

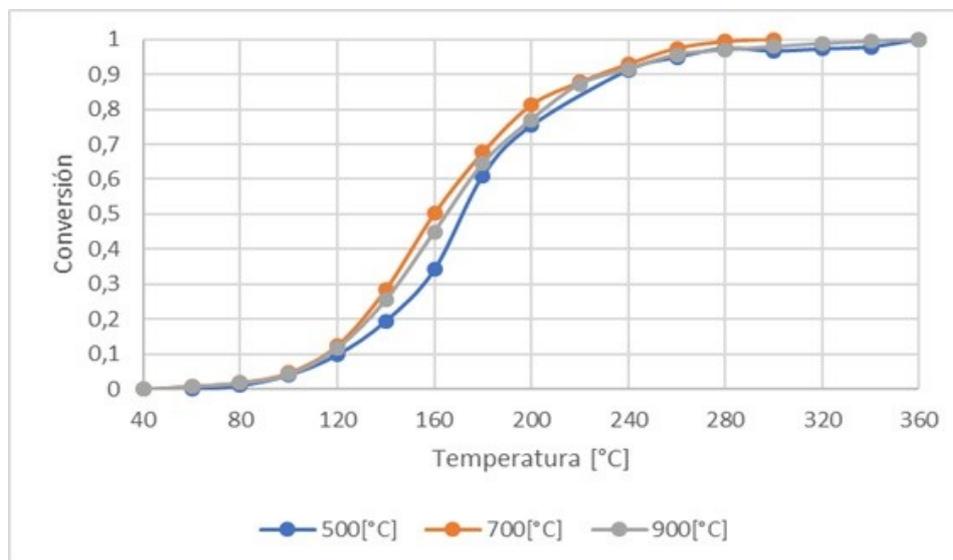


Efecto de la temperatura de calcinación

El desempeño de los catalizadores con carga 1 %Cu-9 %Ce en la cinética de oxidación de CO se reporta en la figura 15, se observa que no existe un cambio significativo en la actividad al aumentar la temperatura de calcinación pese a existir una disminución del área superficial frente a un aumento de la temperatura de calcinación; esto es debido a que solo existe fase de cobre disperso lo que facilita la adsorción de CO en el cobre y su posterior oxidación. Dadas estas similitudes en el rendimiento de cada catalizador, es posible asegurar que el área superficial no es un factor tan relevante mientras todo el cobre se encuentre disperso. En este caso, el catalizador que obtuvo un mayor rendimiento fue el calcinado a 700 °C.

Figura 15

Conversión de CO en función de la temperatura para catalizadores de Cu-Ce soportados en circonio con carga 1 %Cu-9 %Ce calcinados a 500, 700 y 900 °C.



La figura 16 muestra la actividad de los catalizadores con carga de cobre de 2 % calcinados a diferentes temperaturas. Se obtuvieron comportamientos similares para los catalizadores que fueron calcinados a 500 y 700 °C siendo este último el que presentó una leve mejora en su desempeño, al no haber realizado réplicas del experimento no es posible dilucidar si el error experimental del equipo influye en los resultados.

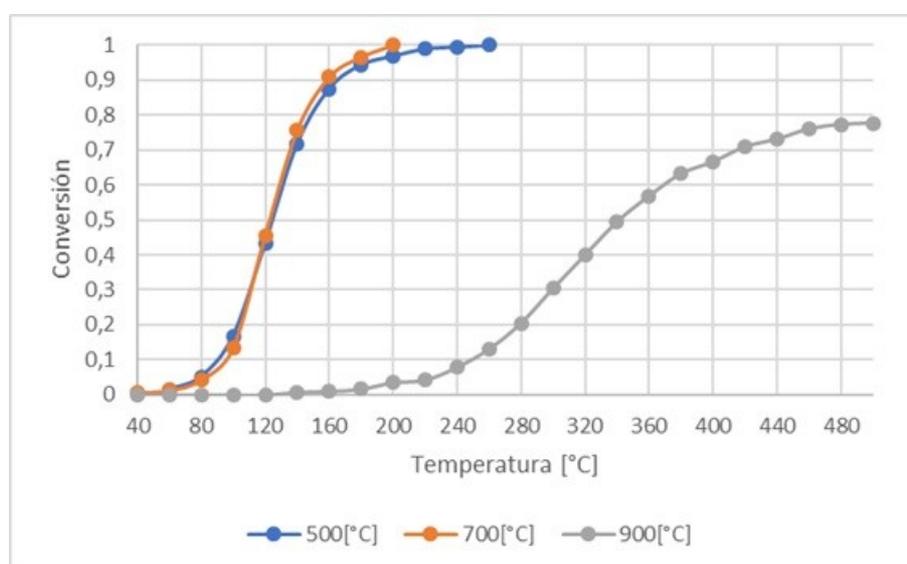
Por otro lado, se ve que el catalizador calcinado a 900 °C empieza a oxidar el CO a partir de los 180 °C lo que indica una baja significativa en el desempeño cuando se calcina a partir de los 900 °C, esto es debido a la presencia del CuO bulk en el catalizador el cual debido a su alta estabilidad química impide la formación de Cu⁺ para que ocurra la reacción a baja temperatura y que no existe el cobre altamente disperso. Dado lo anterior, para una carga de cobre de 2 % es mejor no calcinar el catalizador a 900 °C.

La figura 16 muestra la actividad de los catalizadores con carga de cobre de 2 % calcinados a diferentes temperaturas. Se obtuvieron comportamientos similares para los catalizadores que fueron calcinados a 500 y 700 °C siendo este último, el que presentó una leve mejora en su desempeño, al no haber realizado réplicas del experimento no es posible dilucidar si el error experimental del equipo influye en los resultados.

Por otro lado, se ve que el catalizador calcinado a 900 °C empieza a oxidar el CO a partir de los 180 °C lo que indica una baja significativa en el desempeño cuando se calcina a partir de los 900 °C, esto es debido a la presencia del CuO bulk en el catalizador el cual debido a su alta estabilidad química impide la formación de Cu⁺ para que ocurra la reacción a baja temperatura y que no existe el cobre altamente disperso. Dado lo anterior, para una carga de cobre de 2 % es mejor no calcinar el catalizador a 900 °C.

Figura 16

Conversión de CO en función de la temperatura para catalizadores de Cu-Ce soportados en circonio con carga 2 %Cu-8 %Ce calcinados a 500, 700 y 900 °C.



En la figura 17 se muestra la actividad en la oxidación de CO en catalizadores que contienen 3 % de cobre calcinados a diferentes temperaturas. Al igual que en el caso de los catalizadores con una concentración de 2 % de cobre, se aprecia que la actividad no sufre un cambio significativo cuando el catalizador es calcinado a 500 y 700 °C, aunque en este caso se muestra un mejor desempeño en el catalizador calcinado a 500 °C.

Por otro lado, el catalizador que se calcinó a 900 °C presenta una disminución considerable en la actividad producto de la formación de fase de cobre bulk, la cual es considerablemente menos activa que a fase dispersa que se encuentra interactuando con cerio. Dado lo anterior, la mayor actividad para este tipo de catalizador se logra al calcinarlo a 500 °C.

Figura 17

Conversión de CO en función de la temperatura para catalizadores de Cu-Ce soportados en circonio con carga 3 %Cu-7 %Ce calcinados a 500, 700 y 900 °C.

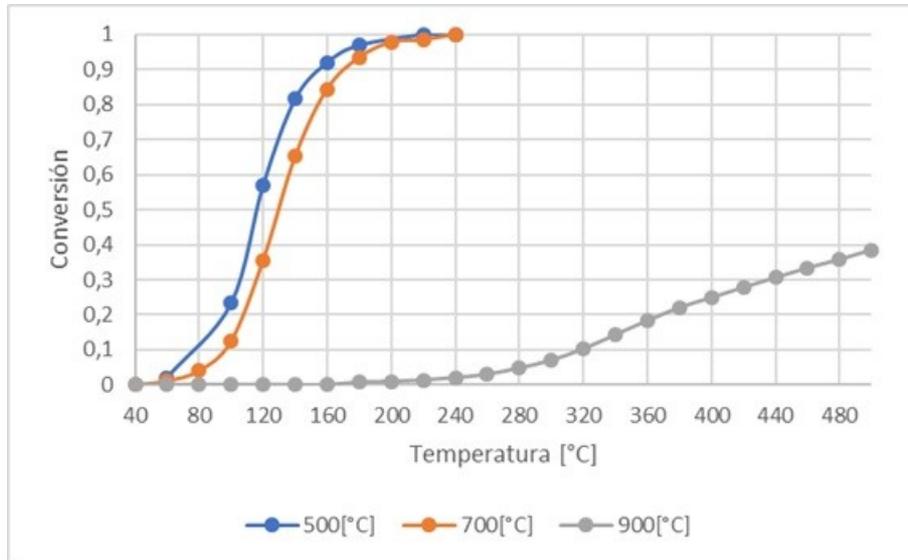
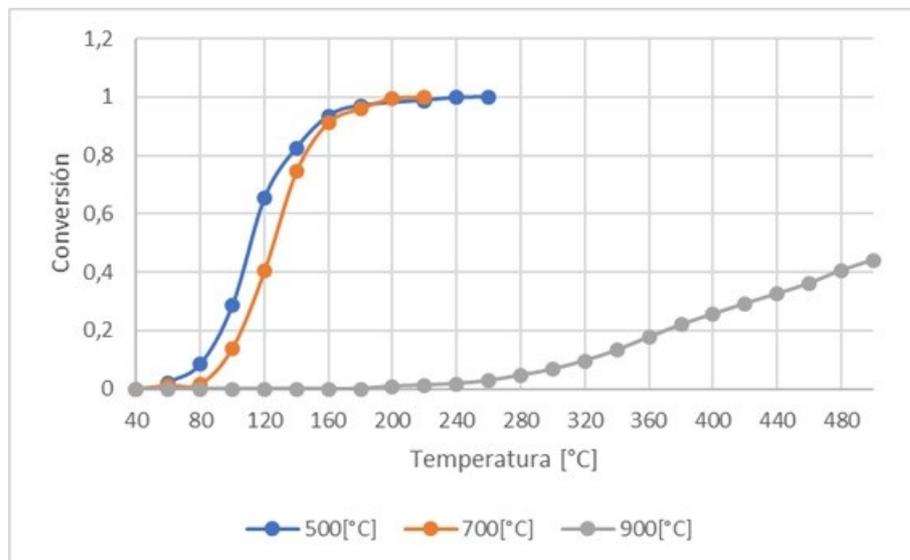


Figura 18

Conversión de CO en función de la temperatura para catalizadores de Cu-Ce soportados en circonio con carga 4 %Cu-6 %Ce calcinados a 500, 700 y 900 °C.

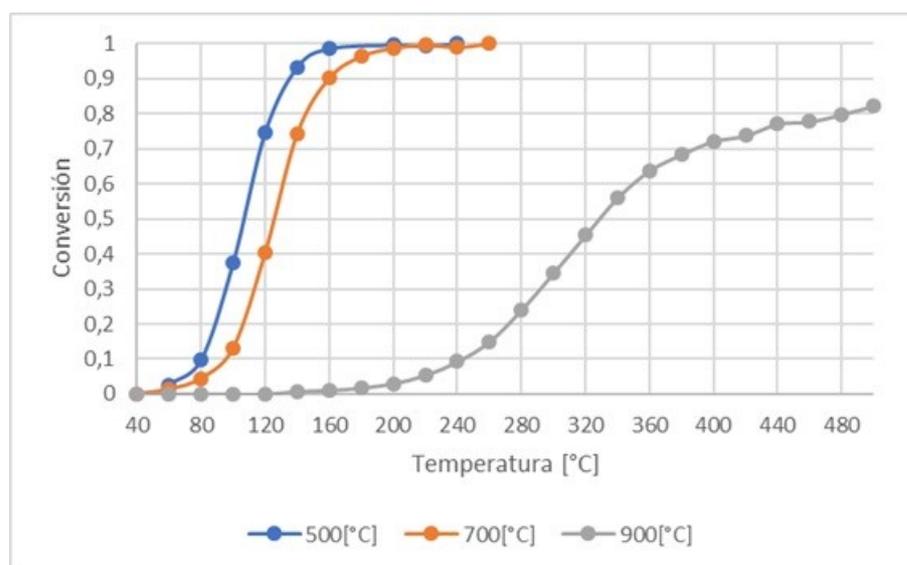


En la figura 18 se muestra la conversión de CO mediante el uso de catalizadores con carga de cobre de 4 % calcinados a diferentes temperaturas. Se observó una leve disminución en la actividad del catalizador calcinado a 700 con respecto al calcinado a 500 °C, esto se debe a que en el catalizador calcinado a menor temperatura hay mayor cantidad de cobre disperso mientras que en el que fue calcinado a 700 °C se reportó mayor formación de cobre bulk lo que genera disminución en la actividad del catalizador.

Al igual que lo ocurrido con los catalizadores 2 %Cu y 3 %Cu, existe una baja en la actividad del catalizador de manera significativa cuando este es calcinado a 900 °C lo cual es producto de la formación de cobre bulk.

Figura 19

Conversión de CO en función de la temperatura para catalizadores de Cu-Ce soportados en circonio con carga 5 %Cu-5 %Ce calcinados a 500, 700 y 900 °C.



En la figura 19 muestra la conversión de CO mediante la utilización de catalizadores con una carga de cobre de 5 % calcinados a diferentes temperaturas. Se observa que, al igual que en los casos en que la carga de cobre es superior a 1 %, el desempeño del catalizador disminuye de forma considerable al calcinar a 900 °C, lo que es esperable debido a que no existe cobre disperso en el soporte y solo existe como cobre bulk.

Por otro lado, el catalizador calcinado a 500 °C superior a su homólogo calcinado a 700 °C, esto es debido al mayor contenido de cobre disperso que interactúa con el CeO₂ en el caso del catalizador calcinado a menor temperatura que fue reportado en el análisis TPR.

Actividad de los catalizadores para la descomposición de Óxido Nitroso (N_2O)

A continuación, se muestran los resultados de las pruebas cinéticas de la descomposición de N_2O , al igual que en el caso de la oxidación de CO , primero se expone como afecta la carga de cobre y cerio para igual temperatura de calcinación y luego se discute el efecto de la temperatura de calcinación a una misma carga en el soporte.

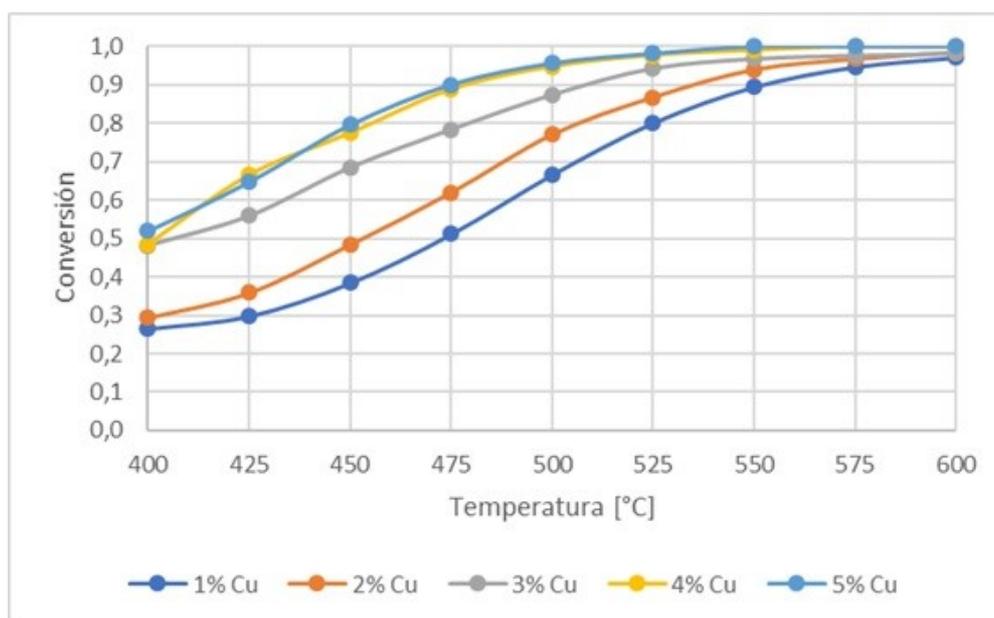
Efecto de la concentración de cobre en el catalizador

En la figura 20 se muestra la actividad de la descomposición de N_2O para los catalizadores calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Se observa que la conversión del N_2O aumenta a medida que el contenido de cobre en el catalizador aumenta, esto es debido a que a mayor contenido de cobre se genera una mayor cantidad de sitios activos mientras no exista cobre en fase bulk, lo que se corrobora al ver que el rendimiento de los catalizadores con carga de 4 y 5 %.

En la figura 21, se reporta el desempeño de los catalizadores calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ para la reacción de descomposición de N_2O . Al igual que lo ocurrido en los catalizadores calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ se observa que a medida que el contenido de cobre aumenta, la conversión de N_2O también aumenta.

Figura 20

Conversión de N_2O en función de la temperatura para catalizadores de Cu- Ce soportados en circonio calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ con cargas de 1 %Cu-9 %Ce, 2 %Cu-8 %Ce, 3 %Cu-7 %Ce, 4 %Cu-6 %Ce y 5 %Cu-5 %Ce.



Lo anterior es debido a que el cobre está disperso en su totalidad en el soporte, salvo para los casos en que la carga es 4 % en adelante; pero el desempeño no se ve mermado puesto que el contenido de cobre en fase bulk no es el suficiente para generar una merma en la actividad.

En la figura 22 se muestra la conversión de N_2O en función de la temperatura mediante la utilización de catalizadores calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C}$. En este caso, al igual a lo ocurrido con la actividad de CO , es evidente el desempeño superior del catalizador con carga de 1 % de cobre, esto se debe principalmente a que no hay presencia de CuO bulk por lo que el cobre se encuentra disperso en el soporte, además de encontrarse interactuando con el CeO_2 presente; esto produce que el ciclo redox del cobre se vea favorecido generando la formación de especies de Cu^+ altamente activos.

Por otro lado, existe una anomalía en la conversión cuando se usan catalizadores con carga de cobre de 2 % y superior, ya que en cada uno de estos casos se exhibe un mínimo local en la conversión del N_2O , lo que no es consistente con lo teórico. Este último fenómeno es atribuido a errores de medición del cromatógrafo y puede suponerse que la conversión en estos catalizadores no varía de manera significativa con la temperatura.

Figura 21

Conversión de N_2O en función de la temperatura para catalizadores de $Cu-Ce$ soportados en circonio calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ con cargas de 1 % $Cu-9\%$ Ce , 2 % $Cu-8\%$ Ce , 3 % $Cu-7\%$ Ce , 4 % $Cu-6\%$ Ce y 5 % $Cu-5\%$ Ce .

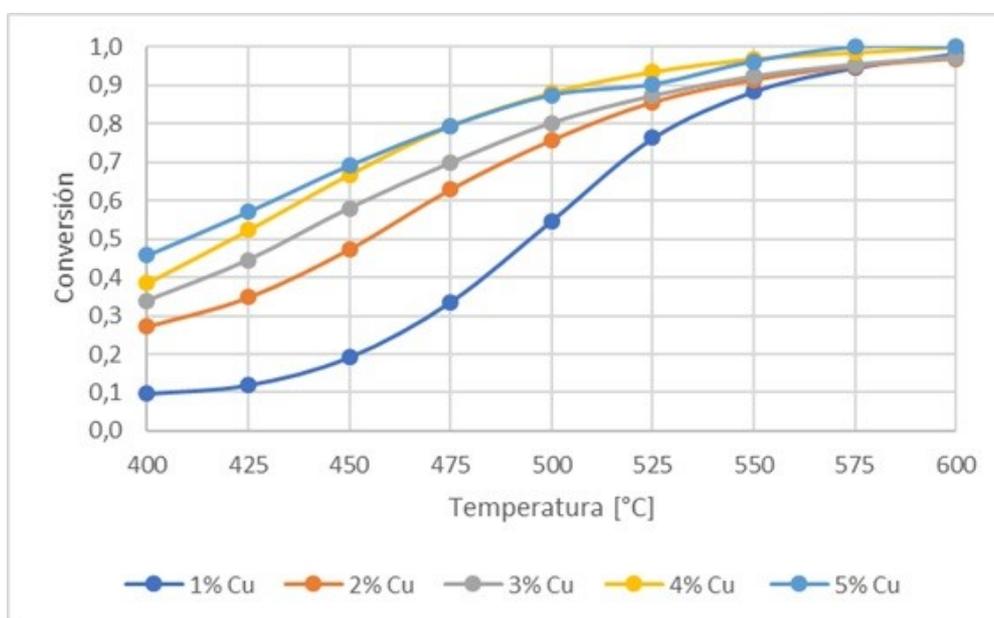
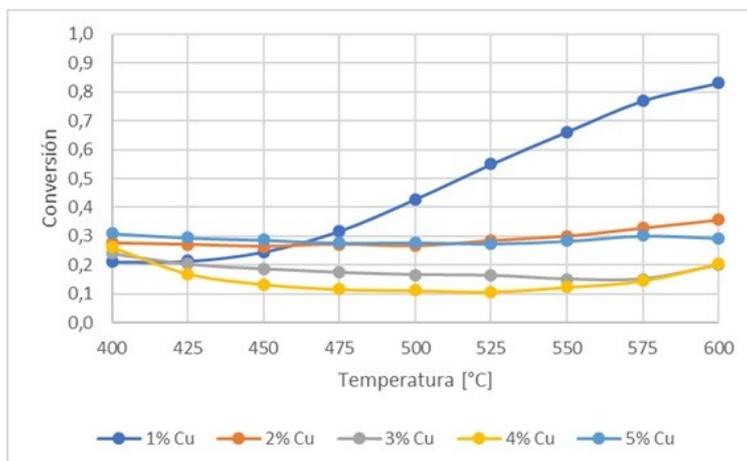


Figura 22

Conversión de N_2O en función de la temperatura para catalizadores de Cu-Ce soportados en circonio calcinados a $900^\circ C$ con cargas de 1 %Cu-9 %Ce, 2 %Cu-8 %Ce, 3 %Cu-7 %Ce, 4 %Cu-6 %Ce y 5 %Cu-5 %Ce.

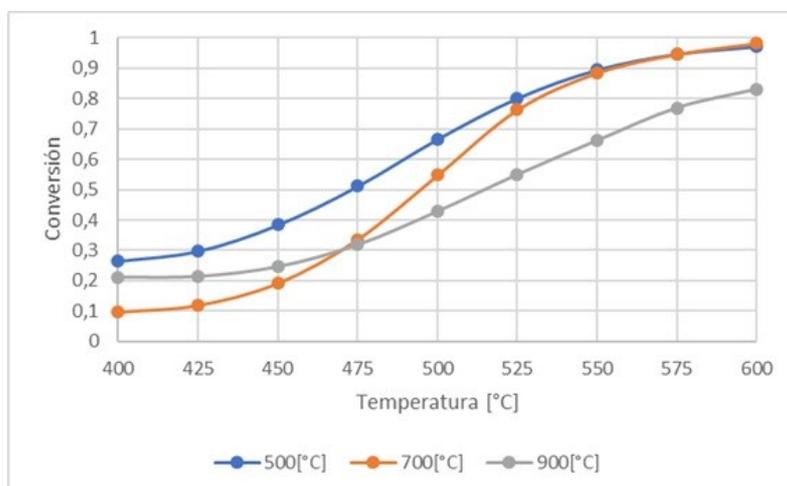


Efecto de la temperatura de calcinación

En la figura 23 se muestra el desempeño de los catalizadores con carga de cobre del 1 % calcinados a diferentes temperaturas. Se muestra que el catalizador de mejor rendimiento es el que fue calcinado a $500^\circ C$ seguido por el calcinado a $700^\circ C$ y, por último, el calcinado a $900^\circ C$, esto indica que la actividad del catalizador se ve favorecida por el aumento en el área superficial de este puesto a que no existen diferencias significativas en la composición de los tres (3) y sólo se diferencian en el área superficial producto de la temperatura de calcinación. Se puede observar también que el catalizador calcinado a $700^\circ C$ es el más sensible a la temperatura.

Figura 23

Conversión de N_2O en función de la temperatura para catalizadores de Cu-Ce soportados en circonio con carga 1 %Cu-9 %Ce calcinados a $500, 700$ y $900^\circ C$.

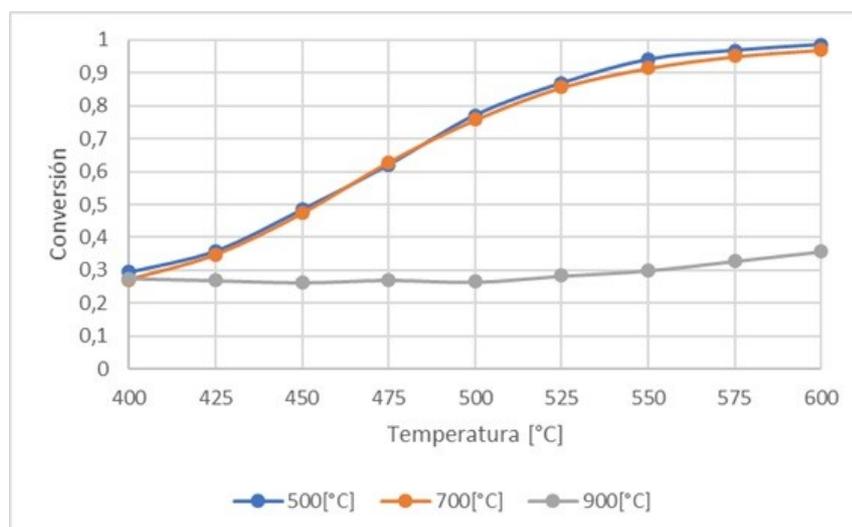


La figura 24 reporta el desempeño en la descomposición de N_2O de los catalizadores con carga de cobre de 2 % calcinados a distinta temperatura. No se aprecian diferencias significativas entre los catalizadores calcinados a 500 y 700 °C siendo la actividad del primer catalizador levemente mejor, esta similitud se atribuye a que los catalizadores tienen una composición similar de fases activas, mientras que el reporte en la leve mejora de la actividad al calcinarse a 500 °C puede deberse a errores asociados a la precisión del cromatógrafo por, lo que no se puede concluir en este caso si la diferencia de áreas superficiales influye en la conversión de N_2O cuando las fases son similares, dado que no se hicieron réplicas de estos experimentos.

Por otro lado, al calcinarse a 900 °C se produce una disminución considerable en la actividad del catalizador, esto es debido a que el cobre se encuentra como bulk altamente estable lo que merma el ciclo redox del cobre.

Figura 24

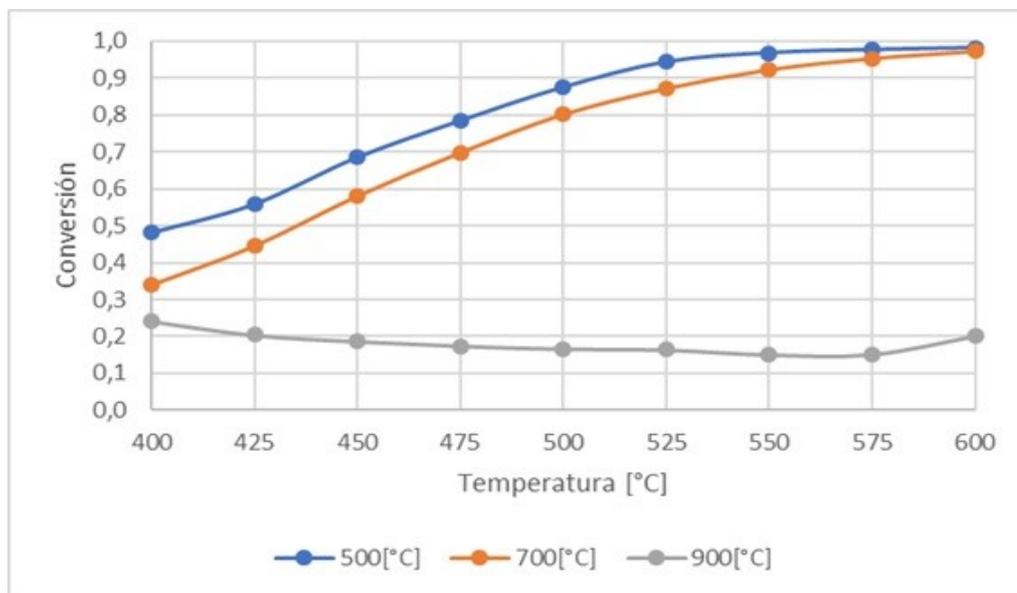
Conversión de N_2O en función de la temperatura para catalizadores de Cu-Ce soportados en circonio con carga 2 %Cu-8 %Ce calcinados a 500, 700 y 900 °C.



En la figura 25 se muestra la conversión del N_2O en presencia de catalizadores con carga 3 %Cu calcinados a distintas temperaturas. Al igual a lo ocurrido con el catalizador con carga 1 % de cobre se observa que el desempeño disminuye con un aumento de la temperatura de calcinación, esto se debe principalmente a la disminución del área superficial del catalizador al ser calcinado a una mayor temperatura. Al igual que en lo ocurrido con el catalizador con carga 2 % de cobre, se produce una gran disminución en la actividad del catalizador a ser calcinado a 900 °C ya que no se presenta fase de cobre altamente disperso en el catalizador. Finalmente, se aprecia que la conversión disminuye con la temperatura hasta alcanzar un mínimo local, esta anomalía se atribuye a errores en la toma de datos del cromatógrafo.

Figura 25

Conversión de N_2O en función de la temperatura para catalizadores de Cu-Ce soportados en circonio con carga 3 %Cu-7 %Ce calcinados a 500 700 y 900 °C.

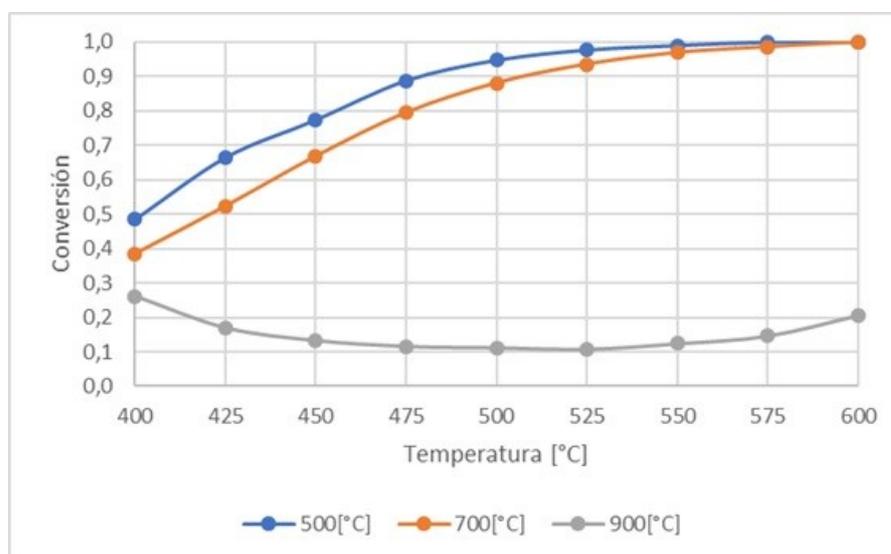


En la figura 26 se muestra la conversión del N_2O en función de la temperatura mediante la utilización de catalizadores con carga 4 % de cobre calcinados a diferentes temperaturas. En primer lugar, se observa una leve disminución en la actividad del catalizador al aumentar la temperatura de calcinación de 500 a 700 °C, lo que se debe a la disminución del área superficial y que a su vez existe un aumento en la formación de cobre bulk al calcinar a mayor temperatura.

Por otro lado, es evidente la baja actividad del catalizador calcinado a 900 °C comparada con los que fueron calcinados a menor temperatura e igual carga de cobre, esto es producto de que el cobre se encuentra en su totalidad como bulk lo que merma la actividad del catalizador. Al igual que lo ocurrido con el catalizador con carga de 3 %Cu calcinado a 900 °C, se tiene la presencia de un mínimo local de la conversión frente al aumento de temperatura lo que se atribuye a errores de medición del cromatógrafo.

Figura 26

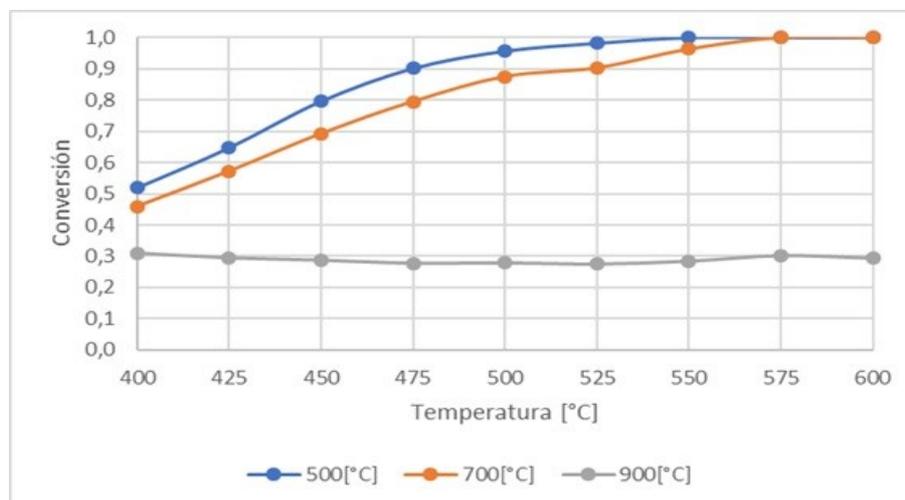
Conversión de N_2O en función de la temperatura para catalizadores de Cu-Ce soportados en circonio con carga 4 %Cu-6 %Ce calcinados a 500, 700 y 900 °C.



En la figura 27 se muestra la actividad de catalizadores con carga de 5 % de cobre calcinados a diferentes temperaturas. Al igual que los otros catalizadores, exceptuando al que contiene cobre en 2 %, se ve una leve disminución en la actividad cuando la temperatura de calcinación aumenta de 500 a 700 °C dado la disminución del área de transferencia y el aumento de cobre en fase bulk frente a un aumento de temperatura. Finalmente, se aprecia una gran disminución en la actividad cuando se calcina el catalizador a 900 °C, lo que viene relacionado con la formación de cobre bulk y nula presencia de cobre disperso.

Figura 27

Conversión de N_2O en función de la temperatura para catalizadores de Cu-Ce soportados en circonio con carga 5 %Cu-5 %Ce calcinados a 500, 700 y 900 °C.



Conclusiones

Los resultados de áreas superficiales muestran que esta disminuye considerablemente con el aumento de la temperatura de calcinación en donde el área disminuye $16,4 \text{ m}^2/\text{g}$ en promedio cuando la temperatura de calcinación aumenta de 500 a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ y disminuye $41,6 \text{ m}^2/\text{g}$ cuando esta aumenta de 700 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, reportando que el efecto de la temperatura de calcinación sobre el área específica es mayor a medida que esta aumenta.

Por otro lado, el aumento de la carga de cobre disminuye el área específica del catalizador, para temperaturas de calcinación de 500 y $700 \text{ }^\circ\text{C}$ esta disminución no excede los $10 \text{ m}^2/\text{g}$ lo que se traduce en un leve impacto en el área específica. Sin embargo, al calcinar a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ se produce una reducción de $15 \text{ m}^2/\text{g}$ cuando la carga de cobre aumenta de 1 a 2% , mientras que el área no varía significativamente cuando la carga aumenta de 2 a 5% dando a conocer que las especies presentes en los catalizadores con carga de cobre de 1% calcinados a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ son muy diferentes a las presentes en catalizadores con carga 2% y superior.

A partir de lo obtenido en los experimentos cinéticos de CO, se concluye que la actividad catalítica depende tanto de la carga de cobre y cerio en el soporte como de la temperatura de calcinación. Por un lado, se reportó que para temperaturas de calcinación de 500 , 700 y $900 \text{ }^\circ\text{C}$ la carga óptima es $5 \%\text{Cu}-5 \%\text{Ce}$, $2 \%\text{Cu}-8 \%\text{Ce}$ y $1 \%\text{Cu}-9 \%\text{Ce}$, respectivamente.

En segundo lugar, el aumento de la carga de cobre para temperaturas de calcinación de 500 a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ tiene un efecto positivo solo para los catalizadores con cargas de cobre de 1 y 2% mientras que para el catalizador con carga de 3% existe una disminución de la actividad comparado con el de 2% . Finalmente, la disminución del área superficial del catalizador no genera impactos significativos en la actividad, mostrando que las variables más relevantes en la oxidación del anhídrido carbonoso son la dispersión de cobre y su carga.

Sobre los experimentos de descomposición de N_2O se tiene que, al igual que en el caso de la oxidación de CO, la carga de cobre y las especies que están presentes en el catalizador tienen un mayor impacto en la actividad que el área específica. A 500 y $700 \text{ }^\circ\text{C}$ la mayor actividad la presentan los catalizadores con carga de 4% y 5% pese a la existencia de CuO bulk en estos, lo que indica que la cantidad de esta fase no es la suficiente para generar un impacto negativo en la actividad. Por otro lado, cuando se calcina el catalizador a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ el mejor catalizador es el con carga 1% de cobre siendo el único que no presenta una fase segregada de este.

Dado lo anterior, las composiciones óptimas de Cu para catalizadores bimetalicos de cobre y cerio soportados con carga total de 10 % para la reacción de oxidación de CO para temperaturas de calcinación de 500, 700 y 900 °C es 5 %, 2 % y 1 % respectivamente. Para la descomposición de N₂O, los catalizadores con cargas de 4 % y 5 % exhibieron la mejor actividad cuando el catalizador se calcina a 500 y 700 °C mientras que cuando se calcina a 900 °C el catalizador con mejor rendimiento fue el con carga 1 % de cobre.

5

Reflexiones finales

Reflexiones finales

Los principales factores que controlan la actividad y selectividad de los óxidos metálicos soportados son: las estructuras moleculares, los estados de oxidación, la estabilidad de la fase superficial del óxido metálico, y la interacción óxido soporte.

Los catalizadores se sintetizaron por el método de co-impregnación (CI) e impregnación secuencial (IS) con diferentes grados de interacción de las especies CuO y CeO₂ frente a tres (3) temperaturas de calcinación: 500, 700 y 900 °C.

El análisis de los catalizadores se realiza por tres (3) técnicas de caracterización: difracción de rayos x (XRD), reducción por temperatura programada (TPR) y adsorción física de N₂ (método BET).

Para el método de CO impregnación desaparece la interacción entre CuO-CeO₂ al aumentar la temperatura de calcinación, pero logra una estabilidad de la interfaz al aumentar la carga de cerio; evidenciando el rol promotor del cerio en estos catalizadores.

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

Finalmente, para futuros trabajos relacionados con el tema, se propone el encontrar la carga total óptima de cobre y cerio, para cada temperatura de calcinación, manteniendo las proporciones óptimas obtenidas en este trabajo.

Referencias

- Águila, G., Guerrero, S., Araya, P. (2013). *Applied Catalysis A: General*, 462–463;56–63.
- Álvarez Herrera, P.A. (2017). *Estudio de la influencia del soporte en la estabilidad térmica de catalizadores bimetalicos de cobre y su efecto en la actividad cinética en la oxidación de CO y descomposición de N₂O*, 2017.
- Astudillo, J., Águila, G., Díaz, F., Guerrero, S., Araya, P. (2010). *Applied Catalysis A: General*, 381. 169–176.
- Bao, H., Zhang, Z., Hua, Q., Huang, W. (2014). *Langmuir*, 30. 6427–6436.
- Beckers, J., Rothenberg, G. (2008) 6573–6578.
- Bergamini, L., Baronetti, G. T., Laborde, M.A., Marin, F.J. (2010). *International Journal of Hydrogen Energy*, 35. 5918–5924.
- Centi, G., Vazzana, F. (1999). *Catalysis Today*, 53. 683–693.
- Chen, X., Liu, Y., Niu, G., Yang, Z., Bian, M., He, A. (2001). *Applied Catalysis A: General*, 205.
- Colussi, S., Amoroso, F. (2014). 144. 1023–1030.
- Dandekar, M.A., Vannice. (1999). *Applied Catalysis B: Environmental*, 22. 179–200.
- Davidson, E.A., Kanter, D. (2014). *Environmental Research Letters*, 9.
- Elias, J.S., Risch, M., Giordano, L., Mansour, A. N., Shao-Horn, Y. (2014). *Journal of the American Chemical Society*, 136. 17193–17200.
- Elias, J.S., Artrith, N., Bugnet, M., Giordano, L., Botton, G.A., Kolpak, A.M., Shao-Horn, Y. (2016). *ACS Catalysis* 6. 1675–1679.
- Erisman, J.W., Galloway, J., Seitzinger, S., Bleeker, A., Butterbach-Bahl, K. (2001). *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 3. 281–290.
- Fogler, H.S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (4ta ed.)
- Gunawardana, P.V.D.S., Lee, H.C., Kim, D.H. (2009). *International Journal of Hydrogen Energy*, 34. 1336–1341.
- Gracia, F., Araya, P., Gonzalo, A. (2008). *Applied Catalysis A: General*, 343. 16–24.
- Gracia, F., Araya, P., Gonzalo, A. (2008). *Applied Catalysis B: Environmental*, 77. 325–338.
- Hermes, E.D., Jenness, G. R., Schmidt, J.R. (2015). *Molecular simulation* 41. 123–133.
- Jime, J., Guerrero, S., Gracia, F. (2009). *Applied Catalysis A: General*, 360. 98–105.

- Kanter, D., Alcamo, J., Davidson, E.A. (2013). *Drawing Down N₂O to Protect Climate and the Ozone Layer*.
- Katzung, B.G., Masters, S.B., Trevor, A.J. (2012). *Basic Clinical Pharmacology* (12th Edition), 1003-1004.
- Konsolakis, M. (2015). *ACS Catalysis* 5. 6397–6421.
- Konsolakis, M., Tavares, P.B. (2013). 261 512–521.
- Konsolakis, M., Carabineiro, S.A.C., Papista, E., Marnellos, G., Tavares, P.B., Moreira, J.A.
- Konsolakis, M., Ioakeimidis, Z. (2014). *Applied Surface Science*, 320. 244–255.
- Kundakovic, L., Flytzani-Stephanopoulos, M. (1998). 221 203–221.
- Kundakovic, L., Flytzani-Stephanopoulos, M. (1998). *Applied Catalysis A: General*, 171. 13–29.
- Li, L., Xu, J., Hu, J., Han, J. (2014). *Environmental Science Technology*, 48. 5290–5297.
- Liu, W., Stephanopoulos, F. (1995). *Journal of Catalysis*, 153. 304–316.
- Lu, C., Chang, W., Wey, M. (2013). *Materials Chemistry and Physics*, 141. 512–518.
- Luo, M. F., Song, Y.P., Lu, J.Q., Wang, X.Y., Pu, Z. Y. (2007). *The Journal of Physical Chemistry C* 111. 12686–12692.
- Lykaki, M., Pachatouridou, E., Carabineiro, S.A.C., Iliopoulou, E., Andriopoulou, C., Kallithrakas-Kontos, N., Boghosian, S., Konsolakis, M. (2018). *Applied Catalysis B: Environmental*, 230. 18–28.
- Madier, Y., Descorme, Le Govic, A.M., Duprez, D. (1999). *The Journal of Physical Chemistry B*, 103. 10999–11006.
- Mai, H., Zhang, D., Shi, L., Yan, T., Li, H. (2011). *Applied Surface Science*, 257. 7551–7559.
- Martínez-Ariasa, M., Fernández-García, O., Gálveza, J. M., Coronado, J. A., Anderson, J.C., Conesa, J., Soria, G., Munuera. (2000). 216. 207–216.
- Morterra, C., Giamello, E., Cerrato, G., Centi, G., Perathoner, S. (1998). *Journal of Catalysis*
- Moulijn, J.A., Kapteijn, F. (1996). *Applied Catalysis B: Environmental*, 9. 25–64.
- Niemantsverdriet, J.W. (2000). *Spectroscopy in Catalysis*, 3ra ed.
- Peña, M.A., Fierro, J.L.G. (2001). 1981–2018.
- Pérez-Ramírez, J. F., Kapteijn, K., Schöffel, Moulijn, J.A. (2003). *Applied Catalysis B, Environmental*, 44. 117–151.
- Pérez-Ramírez, J. (2007). *Applied Catalysis B: Environmental*, 70. 31–35.

- Qi, L., Yu, Q., Dai, Y., Tang, C., Liu, L., Zhang, H., Gao, F., Dong, L., Chen, Y. (2012). *Applied Catalysis B: Environmental*, 119–120. 308–320.
- Rao, S., Riahi, K. (2006). *Energy Journal*, 27. 177–200.
- Ravishankara, A.R., Daniel, J.S., Portmann, R.W. (2009). *Science*, 326. 123 LP-125.
- Romaguera-Barcelay, Y., Figueiredo, J.L. (2015). *Catalysis Science Technology*. 3714–3727.
- Senanayake, S.D., Stacchiola, D., Rodríguez, J.A. (2013). *Accounts of Chemical Research* 46. 1702–1711
- Serwicka, E. M. (2001). *Polish Journal of Chemistry*, 75. 307–328.
- Shan, W., Shen, W., Li, C. (2003). *Chemistry of Materials*, 15. 4761–4767.
- Song, J., Rodenbough, P.P., Xu, W., Senanayake, S.D., Chan, S.W. (2015). *The Journal of Physical Chemistry, C* 119. 17667–17672.
- Stacchiola, D.J. (2015). *Accounts of Chemical Research* 48. 2151–2158.
- Sun, S., Mao, D., Yu, J., Yang, Z., Lu, G., Ma, Z. (2015). *Catalysis Science Technology* 5. 3166–3181.
- Sun, J., Zhang, L., Ge, C., Tang, C., Dong, L. (2014). *Chinese Journal of Catalysis*, 35
- Swamy, C. S., Christopher, J. (1992). *Catalysis Reviews*, 34. 409–425.
- Tnag, X., Baocai, Z., Young, L., Xu, Y., Xin, Q., Shen, W. (2005). *Applied catalysis a: general*. 288 116–125.
- Tran, K., Kilpinen, P., Kumar, N. (2008). *Applied Catalysis B: Environmental*, 78. 129–138.
- Uzunoglu, A., Zhang, H. (2015), 3750–3762.
- Wang, S., Li, N., Luo, L., Huang, W., Pu, Z. (2014). *Applied Catalysis B: Environmental*, 144. 325–332.
- Wang, X., Rodriguez, J.A., Hanson, J.C., Gamarra, D., Martínez-Arias, A., Fernández- García, M. (2005). *The Journal of Physical Chemistry B* 109. 19595–19603.
- Wang, W.W., Du, P.P., Zou, S.H., He, H. Y., Wang, R. X., Jin, Z., Shi, S., Huang, Y. Y., Si, R. Song, Q. S., Jia, C.J., Yan, C.H. (2015). *ACS Catalysis* 5. 2088–2099.
- Wong, K., Zeng, Q., Yu, A. (2011). *Chemical Engineering Journal*, 174. 408–412.
- Yang, F., Wei, J., Liu, W., Guo, J., Yang, Y. (2014). *Journal of Materials Chemistry A* 2. 5662–5667.
- Yang, F., Graciani, J., Evans, J., Liu, P., Hrbek, J., Sanz, J.F., Rodriguez, J.A. (2011). *Journal of the American Chemical Society*, 133. 3444–3451.
- Yang, H., Pan, Y., Xu, Y., Yang, Y., Sun, G. (2015). *Chem Plus Chem*, 80. 886–894

- Yao, K.W., Jaenicke, S., Lin, K.L., Tan. (1998). *Applied Catalysis B: Environmental*, 16.
- Yao, Y.F.Y., Kummer, J. (1977). *Journal of Catalysis*, 46. 388–401
- Yao, X., Tang, C., Gao, F., Dong, L. (2001). *Catalysis Science Technology*, 4. 2814–2829.
- Yakovlev, A.L., Zhidomirov, G.M., Van Santen, R.A. (2001). *Catalysis Letters*, 75. 45–48.
- Zabilskiy, M., Djinović, P., Erjavec, B., Dražić, G., Pintar, A. (2015). *Applied Catalysis B: Environmental*, 163. 113–122.
- Zabilskiy, M., Erjavec, B., Djinović, P., Pintar, A. (2014). *Chemical Engineering Journal*, 254
- Zasada, F., Sojka, Z., Adamski, A., Zaj, W. (2012). 191, 129–133.
- Zhou, H., Huang, Z., Sun, C., Qin, F., Xiong, D., Shen, W., Xu, H. (2012). *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 492–498.
- Zhou, K., Xu, R., Sun, X., Chen, H., Tian, Q., Shen, D., Li, Y. (2005). *Catalysis Communications*, 101. 169–173.

CIDE
EDITORIAL

A stylized graphic of an open book with its pages fanning out, positioned below the text 'EDITORIAL'.

ISBN: 978-9942-844-65-1



9789942844651