



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE NANOPARTÍCULAS  
METÁLICAS DEPOSITADAS EN TITANIA PARA LA  
COMBUSTIÓN DE HOLLÍN A BAJAS TEMPERATURAS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**MIGUEL ALEXIS HELLMER SUÁREZ**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.**

**DICIEMBRE 2017**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTA: Dra. Perla Yolanda Castillo Villalón  
VOCAL: Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva  
SECRETARIO: Dr. Rodolfo Zanella Specia  
1er. SUPLENTE: Dra. Aida Gutiérrez Alejandre  
2º SUPLENTE: Dra. Anna Kozina

## SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
(CCADET)

ASESOR DEL TEMA:  
Dr. Rodolfo Zanella Specia

SUPERVISOR TÉCNICO:  
Dr. Alberto Sandoval García

SUSTENTANTE:  
C. Miguel Alexis Hellmer Suárez

## **AGRADECIMIENTOS**

Por financiamiento de la tesis a los proyectos:

- CONACyT No. 1216 Atención a Problemas Nacionales 2015, “Nanocatalizadores para el control de la contaminación en ambientes cerrados”.
- PAPIIT-DGAPA-UNAM No. IN105416, “Modificación Superficial de semiconductores con nanopartículas metálicas para la producción de hidrógeno y degradación de contaminantes orgánicos”.

Por facilitar material e instrumentación de laboratorio al:

- Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) UNAM.
- Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) UNAM.
- Instituto de Física e Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Y en especial, por la ayuda compartiendo su tiempo y grandes conocimientos:

- Al director y técnicos académicos del CCADET:

Dr. Rodolfo Zanella Specia

Dr. Alberto Sandoval García

M. en C. Viridiana Maturano Rojas

M. en C. Selene Rubí Islas Sánchez

# Abreviaturas

**%p/p:** porcentaje en peso.

**ATR:** *Attenuated Total Reflection.*

**BET:** Brunauer, Emmett y Teller.

**DPN:** Depósito-Precipitación con NaOH

**DPU:** Depósito-Precipitación con Urea

**DRIFT:** *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform.*

**DRX:** Difracción de Rayos X.

**EDS:** *Energy Dispersive Spectrometry.*

**FID:** *Flame Ionization Detector.*

**HAADF:** *High Angle Annular Dark Field.*

**HRTEM:** *High Resolution Transmission Electron Microscopy.*

**IR:** Infrarrojo.

**JCPDS:** *Joint Committee on Powder Diffraction Standards.*

**NOM:** Norma Oficial Mexicana.

**NO<sub>x</sub>:** NO y NO<sub>2</sub> (también N<sub>2</sub>O, pero en este trabajo no se considera).

**PFR:** *Plug Flow Reactor.*

**ppm:** partes por millón.

**rpm:** revoluciones por minuto.

**RPS:** Resonancia Plasmónica Superficial.

**SEM:** *Scanning Electron Microscopy.*

**T<sub>50%</sub>:** Temperatura al 50% de combustión de hollín.

**TCD:** *Thermal Conductivity Detector.*

**TEM:** *Transmission Electron Microscopy.*

**TPR:** *Temperature Programmed Reduction.*

# Resumen

La contaminación es una situación que ha presentado problemas ambientales críticos, en su mayoría situaciones difíciles de remediar, ejemplo claro es la capa de smog presente en las grandes ciudades con alta densidad poblacional. Es por ésto, que es de interés primordial la búsqueda de soluciones para frenar las múltiples afectaciones de la contaminación; dentro de las cuales éste trabajo se centra en los contaminantes emitidos por fuentes móviles (vehículos motorizados a diesel), específicamente en la eliminación del hollín. Una de las alternativas consideradas es haciendo pasar los gases de escape por un filtro catalítico que sea capaz de retener el hollín y oxidarlo. Con base a ésta aplicación, en la presente tesis de licenciatura se estudiaron catalizadores monometálicos, sintetizados por el método depósito-precipitación basados en Au, Ag y Cu, soportados en  $\text{TiO}_2$  en polvo, en su actividad catalítica en la combustión de hollín a bajas temperaturas. Analizando la influencia de las especies reducidas y oxidadas de la fase activa (activadas bajo un flujo de  $\text{H}_2$  o aire), el tipo de contacto entre el catalizador activado y el hollín (contacto débil o fuerte), la influencia del aumento en la carga de metal de la fase activa y la participación de NO y  $\text{NO}_2$ .

Las pruebas de oxidación a temperatura programada demostraron que: la actividad catalítica no presenta diferencias cuando la fase activa de cada catalizador se encuentra en su forma reducida u oxidada; el contacto fuerte catalizador activado-hollín presentó mejores resultados, en la combustión de hollín, que cuando se tiene un contacto débil. Asimismo, el aumento en la carga de metal de la fase activa también aumenta su desempeño. Donde el  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  con carga de 6.44% p/p de cobre, resultó ser el catalizador más prometedor en la combustión de hollín para esta tesis.

Se realizaron también las técnicas SEM-EDS, TPR, TEM, DRX, espectroscopia UV-Vis y DRIFT para caracterizar al catalizador de  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  al 6.44% y así describir su desempeño catalítico.

# ÍNDICE

OBJETIVOS E HIPÓTESIS DEL TRABAJO	8
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	
1.1 Contaminantes atmosféricos. Riesgos ambientales y salud pública.	10
1.2 Normatividad mexicana en materia de contaminantes atmosféricos.	13
1.3 Hollín. Formación y propiedades.	16
1.4 Reactividad del hollín.	18
1.4.1 Combustión no-catalítica: C-O <sub>2</sub> -NO <sub>x</sub> .	18
1.4.2 Eliminación simultánea: combustión catalítica de C-O <sub>2</sub> -NO <sub>x</sub> .	
1.5 Metales activos en la combustión de hollín.	22
1.6 Preparación de catalizadores.	24
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Preparación de catalizadores metálicos.	27
2.1.1 Catalizadores monometálicos: Método de Depósito-Precipitación.	27
2.1.2 Activación del catalizador.	29
2.2 Pruebas de actividad catalítica en la combustión de hollín.	32
2.2.1 Carbono negro “Printex U” como hollín modelo.	31
2.2.2 Pruebas catalíticas: Oxidación a Temperatura Programada.	32
2.3 Caracterizaciones.	33
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA Y CARACTERIZACIÓN	
3.1 Combustión de hollín.	39
3.2 Condiciones óptimas: activación y pruebas catalíticas.	42
3.2.1 Activación del catalizador.	42

3.2.2 Tipo de contacto.	44
3.3 Carga óptima de metal.	46
3.4 Efecto de la presencia de NO <sub>x</sub> .	48
3.5 Caracterización del catalizador que presentó los resultados más prometedores.	51
3.5.1 Reducción a Temperatura Programada.	51
3.5.2 Microscopía Electrónica de Transmisión.	52
3.5.3 Difracción de Rayos X.	55
3.5.4 Espectroscopia UV-Visible.	56
3.5.5 Espectroscopia de IR mediante Reflectancia Difusa.	57
3.5.6 Ciclos de uso.	59
3.6 Discusión general.	62
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES	
4.1 Conclusión.	66
ANEXO A. Algoritmo de cálculo del método depósito-precipitación.	68
ANEXO B. In-situ research RIG-150.	70
REFERENCIAS	71



## **OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Sintetizar catalizadores basados en nanopartículas metálicas soportadas en titania ( $\text{TiO}_2$ ) y evaluar su comportamiento catalítico en reacciones de combustión (oxidación) de hollín en fase gaseosa a presión atmosférica en un reactor de lecho empacado.

### **Objetivos particulares**

- Preparar catalizadores basados en nanopartículas de Au, Ag y Cu, soportadas en  $\text{TiO}_2$  por método de depósito-precipitación.
- Evaluar el comportamiento catalítico a las mejores condiciones de reacción y activación de los catalizadores sintetizados en la combustión de hollín a bajas temperaturas.
- Caracterizar los materiales obtenidos por métodos de microscopía electrónica de transmisión (TEM), reducción a temperatura programada (TPR), microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X de polvos (DRX), espectroscopia de IR y UV-visible para conocer sus propiedades químicas y superficiales.
- Seleccionar el mejor catalizador para la combustión completa del hollín.

## **HIPÓTESIS DEL TRABAJO**

Los catalizadores basados en metales de transición Au, Ag y Cu soportados en  $\text{TiO}_2$  serán una alternativa adecuada para mejorar la eliminación del hollín, a más bajas temperaturas respecto a las de la combustión no-catalítica. Por tanto, el método de preparación, las condiciones de activación y cantidad de metal jugarán un papel fundamental en la actividad de los catalizadores.

# **CAPÍTULO I**

## **ANTECEDENTES**

## 1.1 Contaminantes atmosféricos. Riesgos ambientales y salud pública

El crecimiento económico y la urbanización están llevando a la existencia de un número cada vez mayor de vehículos. La contaminación del aire está aumentando como consecuencia y las normas de emisiones internacionales y mexicanas se están haciendo cada vez más estrictas. Los automóviles son una fuente importante de emisiones contaminantes, debido a que es probable que ocurra una combustión incompleta en el motor cuando las proporciones entre aire y combustible son bajas o no son las adecuadas. Estas condiciones son comunes durante el arranque del vehículo, cuando el suministro de aire está restringido, cuando los autos no están afinados apropiadamente, y a cierta altitud, en donde en el aire se reduce efectivamente la cantidad de oxígeno disponible para la combustión (con la excepción de los autos que están diseñados o ajustados para compensar la altitud). Otras fuentes de contaminantes incluyen las plantas de combustión estacionarias, procesos industriales e incendios forestales. Causado una crisis ambiental en la Ciudad de México y su Zona Metropolitana en fechas recientes. Algunos de los contaminantes más comunes que se encuentran en la atmósfera son:

Compuestos orgánicos volátiles (COV): son moléculas orgánicas de composiciones diversas como hidrocarburos alifáticos, aromáticos, oxigenados o clorados muy diluidos en el aire, (1000-10000 ppm) provenientes principalmente de los efluentes industriales gaseosos; dependiendo del tipo de compuesto pueden causar daños significativos a la salud. Además, los COV en conjunto con los óxidos de nitrógeno y la luz solar, son precursores del ozono a nivel de la tropósfera que es perjudicial para la salud provocando daños respiratorios, en especial el metano ( $\text{CH}_4$ ) que junto al dióxido de carbono y  $\text{NO}_x$  son los principales gases del efecto invernadero.

Ozono ( $\text{O}_3$ ): El ozono se forma naturalmente en la mesósfera y forma una capa que protege la vida en la Tierra evitando que la radiación de alta energía llegue a la tropósfera. Es así que, este compuesto generalmente no se emite por

fuentes antropogénicas, sino que se crea a nivel del suelo mediante una reacción química entre los  $\text{NO}_x$  y los compuestos orgánicos volátiles con ayuda de rayos UV (luz solar) y temperaturas ambientales altas. En la tropósfera, el ozono es indeseable debido a que es el principal componente del smog. Además de que a concentraciones elevadas puede tener efectos en la salud humana, afectando principalmente al aparato respiratorio e irritando las mucosas, pudiendo llegar a producir afecciones pulmonares. El aparato respiratorio es el principal perjudicado por la acción del ozono, siendo los primeros síntomas que se detectan tras una exposición: tos, dolor de cabeza, náuseas, dolores pectorales, y acortamiento de la respiración. Estos síntomas se han observado para concentraciones de ozono de alrededor de  $240 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ): Casi todos los óxidos de nitrógeno de origen natural se producen por la oxidación del nitrógeno presente en el aire a temperaturas elevadas. La mayor parte de las emisiones son en forma de óxido nítrico en lugar de dióxido de nitrógeno. Una vez en la atmósfera, ambos entran en un proceso de reacciones fotoquímicas que desembocan en el aumento de las concentraciones de dióxido de nitrógeno y en una disminución de las de óxido nítrico, siendo participe en la formación de la lluvia ácida. El  $\text{NO}_2$  es el componente de mayor interés y el mayor indicador para el grupo de óxidos de nitrógeno. Además de contribuir a la formación de ozono en la tropósfera, el  $\text{NO}_2$  está relacionado con una serie de efectos adversos en el sistema respiratorio. Los estudios científicos vinculan las exposiciones a  $\text{NO}_2$  con inflamación de las vías respiratorias en personas sanas y aumento de los síntomas respiratorios en personas con asma. Las emisiones antropogénicas de  $\text{NO}_x$  se deben principalmente a gases de escape e industrias.

Monóxido de carbono (CO): Es un gas incoloro e inodoro que se forma durante la combustión incompleta de combustibles fósiles, se presenta en diversas fuentes de emisión entre las que destacan: procesos industriales, quema de madera residencial, motores y fuentes naturales tales como incendios

forestales; así como estufas de gas y humo de cigarrillo. El CO es dañino para los seres humanos en altas concentraciones debido a que se reduce el suministro de oxígeno al corazón, el cerebro y otros tejidos. Por lo tanto, es especialmente peligroso para las personas con enfermedades del corazón y puede afectar el sistema nervioso central.

Material Particulado (PM): La materia particulada o material particulado es el término genérico para una amplia clase de compuestos físicamente diversos que existen como partículas discretas (gotas líquidas o sólidos) en una gama de tamaños. Las partículas provienen de una variedad de fuentes estacionarias y móviles, así como de fuentes naturales. Estas partículas pueden ser emitidas directamente o formadas en la atmósfera por transformaciones de gases tales como óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles. Las propiedades químicas y físicas de las PM varían mucho con el tiempo, región y fuente, lo que complica la evaluación de los efectos en la salud y el medio ambiente. Los contaminantes comunes de partículas incluyen polvo, suciedad, hollín y humo. La Agencia de Protección Ambiental de USA (EPA, por sus siglas en inglés) distingue entre "partículas gruesas inhalables", aquellas con diámetros mayores a 2.5 micrómetros y menores que 10 micrómetros y "partículas finas" aquellas con diámetros menores a 2,5 micrómetros [1]. El tamaño de las partículas está directamente relacionado con su potencial de causar problemas en la salud. Las partículas pequeñas de menos de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro, entre los que se encuentran el material particulado proveniente de la combustión del diésel, representan los problemas mayores, ya que son más propensos a penetrar en los pulmones y a las corrientes sanguíneas. Las partículas finas son la principal causa de la reducción de la visibilidad en las ciudades. Las partículas con un diámetro menor de 10  $\mu\text{m}$  (PM10) se utilizan con frecuencia como indicador y por lo tanto se encuentran a menudo en las estadísticas y/o estudios. Por otro lado, las PM2.5 son un mejor indicador del riesgo para la salud.

Las partículas contaminantes también varían mucho en composición química y se incluyen partículas carbonosas tales como las emitidas por combustión de combustibles fósiles y biomasa, así como partículas no carbonosas: ceniza, minerales suspendidos y fragmentos de roca y polvo.

Las partículas de hollín normalmente, en los vehículos motorizados que utilizan diésel como combustible, se atrapan en filtros por los que se hacen fluir los gases provenientes del motor; sin embargo, para mantener baja la contrapresión del motor utilizado en dichos sistemas, los filtros necesitan ser continuamente regenerados por medio del quemado del hollín acumulado a alta temperatura (arriba de los 700°C), lo que con frecuencia daña el filtro, por lo que es necesario fabricar filtros que sean autoregenerables, es decir, que puedan eliminar las partículas de hollín que atrapan. La clave para lograr lo anterior es el desarrollo de materiales que puedan catalizar la oxidación (combustión) del hollín a bajas temperaturas [2, 3], así el diseño y la fabricación de nanoestructuras multifuncionales está emergiendo como un campo de investigación importante en conexión muy cercana con el campo de las reacciones catalíticas heterogéneas.

## **1.2 Normatividad mexicana en materia de contaminantes atmosféricos**

En materia de normatividad de calidad del aire, nuestro país cuenta con varios instrumentos jurídicos que permiten prevenir y controlar la contaminación atmosférica. Entre ellos están:

- Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA).
- Reglamento en materia de prevención y control de la contaminación atmosférica.
- Normas Oficiales Mexicanas sobre fuentes fijas, fuentes móviles, calidad de combustibles, calidad del aire y monitoreo.

La LGEEPA es de aplicación nacional y establece las obligaciones de las autoridades del orden federal y local. La Ley en su título IV Protección al Ambiente, capítulos I y II establecen los artículos sobre prevención y control de la contaminación de la atmósfera. En ellos se hace referencia específica a los instrumentos de política, mecanismos y procedimientos necesarios para controlar, reducir o evitar la contaminación de la atmósfera.

El reglamento en materia de prevención y control de la contaminación atmosférica rige en todo el territorio nacional, tiene por objeto reglamentar la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en lo que se refiere a la prevención y control de la contaminación atmosférica. Dicho reglamento define los procedimientos técnico-administrativos a que están sujetas las fuentes emisoras de contaminantes de jurisdicción federal, como son las licencias de funcionamiento y la cédula de operación anual. Cabe decir que, derivado de los cambios relativamente recientes a la LGEEPA, se inició la aplicación de nuevos mecanismos de regulación directa de las actividades industriales, de tal forma que se creó una Licencia Ambiental Única (LAU) y una Cédula de Operación Anual (COA) [4].

La SEMARNAT emite una serie de Normas Oficiales Mexicanas (NOM) que regulan las emisiones de contaminantes provenientes de fuentes fijas (industria química) y fuentes móviles (autos particulares, transporte, etc.); éstas normas están dirigidas a restringir a ciertos niveles las emisiones de óxidos de azufre, óxido de nitrógeno, material particulado, compuestos orgánicos volátiles y monóxido de carbono. También establece la normatividad que regula la calidad de los combustibles y establece los requerimientos técnicos de los métodos empleados para medir los contaminantes más comunes en el aire [5]. En los cuadros 1.1 y 1.2 se muestran algunas de las normas establecidas.

Cuadro 1.1. Normas establecidas respecto a la emisión de Fuentes Fijas [5].

<b>NOM</b>	<b>Descripción</b>
NOM-043-ECOL-1993	Que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas.
NOM-085-ECOL-1994	Que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxidos de azufre y óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión.

Cuadro 1.2. Normas establecidas respecto a la emisión de Fuentes Móviles [5].

<b>NOM</b>	<b>Descripción</b>
NOM-042-ECOL-1999	Que establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas suspendidas provenientes del escape de vehículos automotores nuevos en planta, así como de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diésel de los mismos, con peso bruto vehicular que no exceda los 3,856 kilogramos.
NOM-050-ECOL-1993	Que establece los niveles máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gas licuado de petróleo, gas natural u otros combustibles alternos como combustible.
NOM-076-ECOL-1995	Que establece los niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno provenientes del escape, así como de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible, que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y otros combustibles alternos y que se utilizaran para la propulsión de vehículos automotores, con peso bruto vehicular mayor de 3,857 kilogramos nuevos en planta.



### 1.3 Hollín. Formación y propiedades

Las partículas de hollín se forman durante la combustión incompleta de un combustible a condiciones típicas de operación del motor a diésel: temperaturas entre 700°C y 900°C, presiones entre 50 y 100 atm y suficiente aire. De acuerdo a Setten et al. [6], en la práctica, la mayoría de las partículas se forman cuando hidrocarburos provenientes del diésel permanecen sin quemar, condensan y se convierten en precursores de partículas de hollín sólido. Esta primera formación de precursores de la fase gaseosa se conoce como nucleación, seguido por un mecanismo de crecimiento en la superficie, que implica que moléculas en la fase gaseosa se adsorban a la superficie del hollín, y por coagulación de las partículas entre sí. La oxidación de las partículas de hollín puede ocurrir espontáneamente en cualquier etapa del proceso de formación.

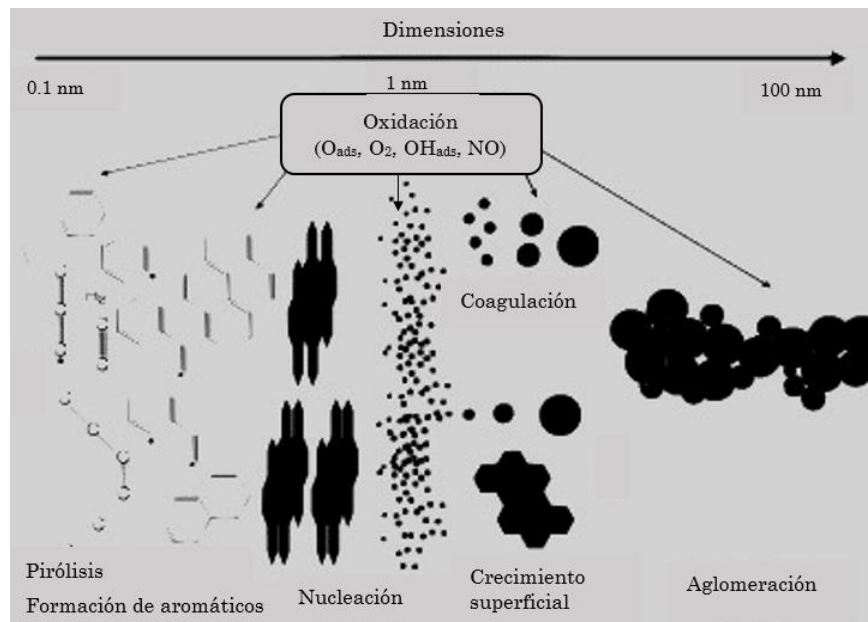


Figura 1.1. Formación de partículas de Hollín [7].

Las partículas de hollín se forman por las pilas de cristalitos que son capas de grafeno (Figura 1.1), que, a su vez, están formados por pilas de estructuras aromáticas policíclicas llamadas plaquetas [8, 9]. El hidrógeno, oxígeno y otros

heteroátomos están comúnmente presentes en los bordes de las capas del cristalito, de acuerdo con Du [10]. Las partículas ultrafinas se forman normalmente por simple nucleación, que es la etapa inicial del proceso mediante el cual varios compuestos gaseosos reaccionan juntos para formar un sólido. Estas partículas son de pocos nanómetros de tamaño, pero pueden crecer hasta 1  $\mu\text{m}$ , ya sea por condensación adicional del gas sobre las partículas o por coagulación (cuando varias partículas se combinan para formar una partícula más grande). Ha sido demostrado que el carbón negro, u hollín, tiene una estructura muy similar, a las partículas producidas en la combustión de diésel. Por lo tanto, muchos estudios se basan en el hollín.

El hollín proveniente de fuentes móviles, inicialmente se forma en la cámara de combustión, sufre un proceso de agregación y crecimiento superficial, alcanzando tamaños de partícula entre 0.1 nm y 0.1  $\mu\text{m}$ . Sobre estas partículas se adsorbe agua, sulfatos e hidrocarburos volátiles y la adsorción se intensifica con el enfriamiento de los gases a lo largo del tubo de escape. La mayor o menor presencia de estos componentes adsorbidos va a influir decisivamente en la reactividad del hollín final. La composición del hollín varía con la eficiencia y el tipo de motor, el tipo de combustible diésel e incluso con las condiciones de operación del motor como temperatura, lubricantes utilizados, etc. El hollín de diésel por lo general se compone de partículas esféricas primarias con diámetros del orden de 10 a 30 nm, que se agregan a las estructuras en cadena. De acuerdo con Schraml et al. [11] cada una de estas partículas contiene:

- una matriz de carbón grafitico que componen el núcleo de cada una de las partículas de hollín.
- compuestos orgánicos (incluidos hidrocarburos no quemados, hidrocarburos oxigenados e hidrocarburos aromáticos polinucleares), que a temperaturas por debajo de 500°C tienden a condensarse y a ser adsorbidos en los núcleos del hollín.

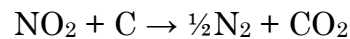
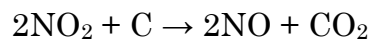
- una pequeña cantidad de ceniza inorgánica (sustancias minerales y metálicas originarias del lubricante y desgaste del motor).

## 1.4 Reactividad del hollín

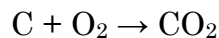
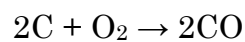
### 1.4.1 Combustión no-catalítica: C-O<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>

Varios de los componentes de los gases de escape son relevantes debido a su capacidad oxidativa en la combustión del hollín, entre los más destacados se encuentran O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, CO, H<sub>2</sub>O y varios hidrocarburos. La reacción con SO<sub>2</sub> y vapor de H<sub>2</sub>O ayuda en el proceso formando ácidos que son buenos oxidantes, de acuerdo a Stanmore [12]. Todas las reacciones en la combustión de hollín con estos compuestos proceden a través de la adsorción de moléculas de la fase gaseosa sobre la superficie del hollín, formando enlaces físicos y químicos; el segundo da lugar a especies superficiales tales como grupos nitro, nitratos de alquilo y ésteres de nitrato, carboxilatos, anhídridos y lactonas. Sin embargo, las reacciones a considerar en esta tesis son aquellas con NO<sub>2</sub>, NO y O<sub>2</sub>.

La reacción entre C+NO<sub>2</sub> muestra la presencia de CO<sub>2</sub>, NO y N<sub>2</sub> como productos principales, de acuerdo a las siguientes reacciones globales [13]:



Los experimentos realizados por Neeft y colaboradores [14] muestran que la reacción no-catalítica C-O<sub>2</sub> da como productos monóxido de carbono y dióxido de carbono. Y se proponen las siguientes reacciones globales:



Jacquot et al. [15] hallaron que la oxidación de hollín con  $\text{NO}_2$  es más favorable en la presencia de  $\text{O}_2$ . Sin embargo, la mayoría de estudios se centran en la oxidación de hollín por  $\text{O}_2$  y  $\text{NO}$ , ésto basado en el hecho de que el  $\text{CO}_2$  y vapor de agua son mucho menos reactivos hacia materiales de carbón a bajas temperaturas, ya que de acuerdo con Smith et al. [16] la energía de activación en la combustión de hollín se encuentra en el intervalo de 185-261 kJ/mol, a diferencia del  $\text{O}_2$  con el que presenta un intervalo de 116-207 kJ/mol.

La reacción no catalítica del hollín ocurre con un llamado "mecanismo *turnover*", en el cual los átomos de carbono se renuevan cuando se consume un átomo de carbono superficial para formar  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ , permitiendo así acceder a una capa inferior de átomos de carbono, formándose especies intermediarias de reacción que pueden migrar en la superficie del hollín [17].

La reacción heterogénea  $\text{C-O}_2/\text{NO}_x$  involucra varias especies superficiales intermediarias y átomos de carbono superficiales. La generación de intermediarios en la superficie del hollín durante la reacción es numerosa, y se caracterizan por una distribución de enlaces  $\text{C-(N, O)}$ . Esto depende, entre otros factores, de las irregularidades microscópicas de la estructura química de la superficie del hollín. Cuando numerosos intermediarios superficiales están presentes se pueden producir energías de activación de desorción de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  de 115 a 380 kJ/mol [18], donde la proporción de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  depende de la temperatura.

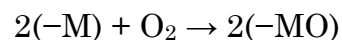
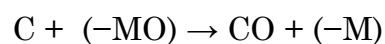
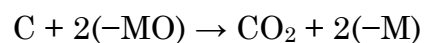
### **1.5.2 Eliminación simultánea: combustión catalítica de $\text{C-O}_2\text{-NO}_x$**

En presencia de óxidos de metales de transición puede conseguirse la reducción de  $\text{NO}_2$  a  $\text{N}_2$  de forma simultánea a la oxidación del hollín. Ésta tecnología se conoce como "eliminación simultánea". Yoshida et al. [19] propusieron por primera vez la eliminación simultánea de  $\text{NO}_x$  y hollín utilizando catalizadores basados en  $\text{CuO}$ . Dicha tecnología es un proceso que

pretende eliminar en un único material catalítico el hollín reduciendo al máximo posible la cantidad de  $\text{NO}_x$  transformándolos a  $\text{N}_2$ , lo cual representaría grandes ventajas en cuanto a la reducción de costos para el tratamiento de los gases de escape de motores a diésel, como principal aplicación. Las investigaciones llevadas a cabo por Teraoka et al. [13] sobre el mecanismo de la eliminación simultánea proponen que la reacción tiene lugar en un punto de contacto triple donde el catalizador, el hollín y los reactantes gaseosos ( $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$ ) entran en contacto.

En la literatura general se consideran dos tipos de mecanismos involucrando la superficie catalítica:

- Mars-van Krevelen: se trata de un mecanismo redox que involucra óxidos metálicos como catalizador en donde los átomos de carbono que se encuentran en contacto con la superficie catalítica reaccionan con uno o dos átomos de oxígeno provenientes del óxido metálico. En consecuencia, el óxido metálico se reduce y posteriormente es regenerado por la reacción con oxígeno molecular. Básicamente, la fase activa del catalizador funge como donante de oxígenos. Tal como se muestra a continuación.



- Intercambio de oxígeno [20]: Se aplica a ciertos catalizadores que tienen la capacidad de catalizar la formación de un compuesto móvil, especie que migra sobre la superficie catalítica, que es más reactivo que en su forma molecular. Por ejemplo, el  $\text{O}_2$  se disocia en iones de  $\text{O}^-$  que se adsorben en la superficie catalítica siendo capaces de migrar sobre ésta. Este mecanismo permite describir que la reacción puede continuar hasta los productos finales sin que exista un contacto efectivo entre la

superficie catalítica y los átomos de carbono del hollín. De acuerdo con las ecuaciones siguientes donde 2\* se refiere a dos sitios activos en la superficie catalítica, O\* indica átomos de oxígeno adsorbidos y C<sub>sup</sub> denota átomos de carbono superficiales de hollín.

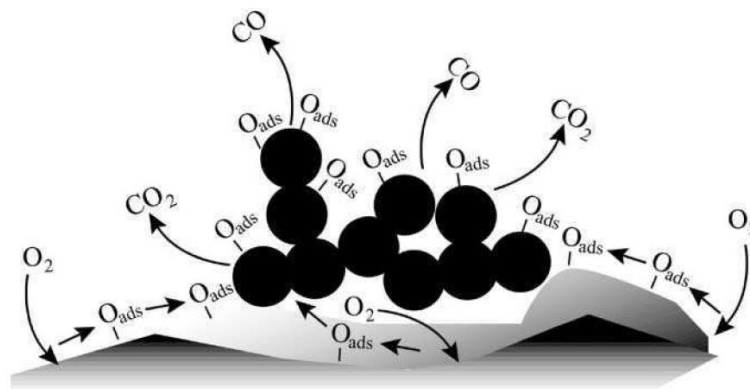
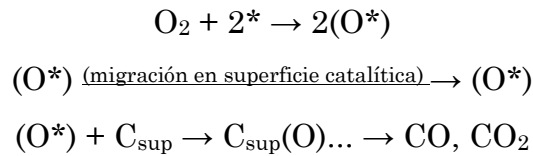
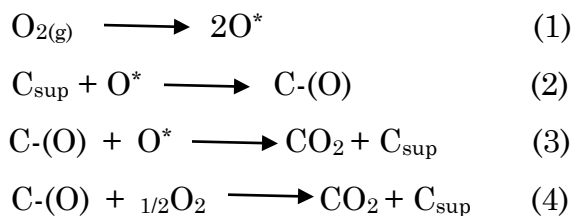


Figura 1.2. Mecanismo de intercambio de oxígeno [20].

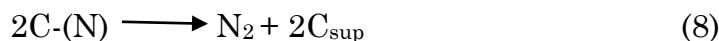
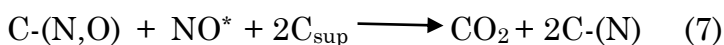
De manera más detallada Shangguan et al. [21], describen el mecanismo de la combustión completa del hollín en presencia de la mezcla de gases NO<sub>x</sub>+O<sub>2</sub> en tres posibles series de reacciones, tal como se muestra a continuación:

- Reacción C + O<sub>2</sub>



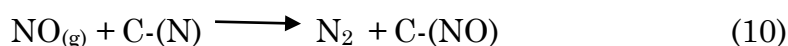
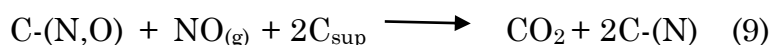
El oxígeno gaseoso es adsorbido disociativamente en la superficie catalítica, O\*, (1). Las especies atómicas resultantes reaccionan con átomos de carbono de la primera capa, C<sub>sup</sub>, (2), produciendo el intermediario C-(O). La reacción del intermediario con oxígeno adsorbido u oxígeno gaseoso producen CO<sub>2</sub> y se expone otra capa de átomos de carbono.

- Reacción C + NO



El NO\* es el producto de la adsorción del NO, mientras que C-(N,O) y C-(N) son intermediarios superficiales de carbono que contienen los elementos presentados dentro del paréntesis.

También es posible:



- Reacción C + NO + O<sub>2</sub>



Se ha observado experimentalmente [21] que la rapidez de reacción para el sistema C+NO+O<sub>2</sub> es mucho mayor que la de las reacciones por separado, indicando que la formación de NO<sub>2</sub> juega un papel muy importante.

## 1.5 Metales activos en la combustión de hollín

En la reacción del hollín con oxígeno este último se disocia en átomos de oxígeno siendo oxidantes más fuertes, los sólidos capaces de lograr esto pertenecen a óxidos de metales de transición. Los mejores catalizadores de óxidos metálicos deben tener la capacidad de cambiar fácilmente entre dos estados de oxidación [22]. En la literatura [23] se encuentra que los valores de energía de activación global para la reacción no catalítica con O<sub>2</sub> están comprendidos entre 100 y 210 kJ/mol, en comparación con los 13 a 209 kJ/mol para la combustión catalítica donde la temperatura de la rapidez de oxidación máxima es menor que en la reacción sin catalizador en un intervalo de 195 a 314°C.

El efecto de los óxidos metálicos ha sido estudiado por Neeft et al. [24] encontrando que el PbO es el más activo, pero el CuO y el MnO<sub>2</sub> también son eficientes y más baratos.

La mayoría de las investigaciones sobre filtros de partículas se centran en la regeneración del filtro catalítico, y cómo la aplicación de catalizadores puede disminuir significativamente la temperatura de ignición. El catalizador puede agregarse al combustible, en cuyo caso se incorpora en la formación del hollín, o puede ser colocado en el filtro, impregnándolo mediante un proceso de *washcoat*. En estudios experimentales [25], los catalizadores se estudian a menudo haciendo una mezcla física entre éstos y el hollín. Dicha mezcla puede estar en "contacto débil", similar a las condiciones reales presentando limitaciones de transferencia de masa, o "contacto fuerte"; dependiendo de cómo sea el pretratamiento para las pruebas catalíticas. De acuerdo con Neeft et al. [14] un "contacto débil o *loose*" se obtiene de la mezcla hollín-catalizador con ayuda de una espátula mientras que un "contacto fuerte o *tight*" se realiza en un mortero haciendo un molido mecánico. Y de acuerdo con Stanmore [25], los óxidos metálicos que tienen un considerable efecto catalítico en la combustión de hollín son Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> y Ag<sub>2</sub>O con un contacto fuerte pero difícilmente presentan alguna actividad con un contacto débil.

Considerando los numerosos estudios del grupo del Dr. Rodolfo Zanella [26, 27] en reacciones de oxidación con catalizadores de nanopartículas de metales, se eligió trabajar con oro, plata y cobre. Aunque los catalizadores de oro no han sido estudiados en la oxidación de hollín presentan una alta actividad en la oxidación de CO de acuerdo con los estudios de Haruta [28] y Zanella [29]. Por otra parte, la plata y el cobre han presentado una alta actividad en la combustión de hollín como se ha mencionado anteriormente.



## 1.6 Preparación de catalizadores

El método de preparación del catalizador es de suma importancia para obtener el tamaño de partículas adecuado para que el óxido metálico sea catalíticamente activo, además de que el método debe seleccionarse de acuerdo con el tipo de soporte a utilizar. Para el caso en que el soporte sea un óxido metálico ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etc) existen varios métodos de preparación: adsorción iónica, impregnación y depósito-precipitación. También de acuerdo con la especie a depositar varía el método de preparación, y en el caso de este trabajo en donde los materiales a sintetizar están compuestos por un metal o por un óxido de metal de transición (oro, plata o cobre) soportado sobre titania, se recurrirá al método de depósito-precipitación empleando urea para el depósito del oro y del cobre e hidróxido de sodio para depositar la plata.

Con este método se pueden sintetizar catalizadores que presentan buenos resultados en actividad catalítica, tamaño y dispersión de las nanopartículas; destacando como agentes precipitantes el NaOH y urea, empleados ampliamente por Haruta et al. [28] y por Zanella y colaboradores [29, 30], respectivamente. A grandes rasgos, en ambos métodos, una solución precursora del metal se agita en presencia del soporte; agregando el NaOH o la urea según sea el caso.

La diferencia entre estos dos métodos radica en que con el depósito-precipitación con urea (DPU) se alcanza un depósito de aproximadamente el 100% del oro y cobre presentes en la solución precursora [31], mientras que con el método que emplea NaOH (DPN) solo se logra alrededor del 35% de depósito sobre el soporte [30, 32]. En el DPU el precipitado es un compuesto que resulta de la reacción de las especies de metal en solución con la urea o sus productos de descomposición [33]. Con el método DPU se obtienen partículas con tamaños pequeños, de entre 2-3 nm. Por otra parte, cuando los catalizadores son tratados a temperaturas mayores disminuye la actividad debido al incremento

en el tamaño de la partícula ya que existen menos sitios de baja coordinación, por lo tanto, menos sitios activos.

Como ya se mencionó, en este trabajo se prepararán catalizadores de Au, Ag y Cu en forma de polvos, los cuales serán evaluados en la reacción heterogénea del quemado de hollín, bajo un flujo gaseoso de una mezcla de aire-NO<sub>x</sub> optimizando las condiciones de activación del catalizador fresco y las condiciones de reacción, tratando de disminuir de manera considerable la temperatura de combustión de este indeseado efluente de motores a diésel en función de la NOM-042 y la NOM-076. Además, el hollín que queda atrapado en los filtros produce una contrapresión al motor a diésel la cual reduce su desempeño; por lo que dichos filtros necesitan ser regenerados a bajas temperaturas para evitar daños a éste. La impregnación de un catalizador sobre estos filtros mediante el proceso *washcoat* ayudará a disminuir la temperatura de combustión del hollín y así prolongar la vida útil del filtro.

**CAPÍTULO II**  
**DESARROLLO**  
**EXPERIMENTAL**

## 2.1 Preparación de catalizadores metálicos

Como se mencionó en los antecedentes el método de preparación es esencial para obtener catalizadores que presenten una buena actividad catalítica, por lo que fueron seleccionados los métodos con los mejores resultados para preparar los catalizadores a ocupar en este trabajo, los cuales se describen a continuación.

### 2.1.1 Catalizadores monometálicos: Método de Depósito-Precipitación

Previo a la preparación, el  $\text{TiO}_2$  fue puesto a secar en aire a  $100^\circ\text{C}$  por al menos 24 horas. El soporte empleado es conocido comercialmente como Titania Degussa P25, tiene un área superficial BET de  $45 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , reportado con una pureza mayor al 99.5% y su composición es de 70% anatasa y 30% rutilo.

Como precursores de los metales se emplearon:

- Ácido cloroáurico trihidratado ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) de Aldrich
- Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) de Reasol
- Nitrato de Cobre II ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ) de Reasol

#### *Método Depósito-Precipitación con urea*

Los catalizadores frescos de Au y Cu fueron preparados por el método de depósito precipitación con urea en un reactor de doble pared tipo *batch*, el cual se cubrió por completo con papel aluminio, debido a que estos compuestos son fotosensibles; por lo que todas las preparaciones fueron llevadas a cabo en ausencia de alguna fuente lumínica. En el



Figura 2.1. Reactor *batch* de doble pared con agitación magnética.

reactor *batch* se agregaron el precursor metálico<sup>1</sup>, la urea, el agua destilada y el soporte; para el depósito de Au y de Cu se empleó una agitación constante durante 16 y 4 horas, respectivamente, a 80 °C.

Después de haberse cumplido el tiempo de depósito del metal sobre la titania el material fue sometido a una serie de cuatro lavados químicos. Estos lavados se hicieron suspendiendo el sólido en 100 mL de agua destilada por cada gramo de catalizador fresco a preparar, sometiéndolos a una agitación por 10 min a 50°C en el mismo reactor seguidos por la separación del sólido de la solución por centrifugación a 10,000 rpm durante 5 min, registrando la variación de pH de la fase acuosa después de cada centrifugado. Estos lavados sirven para remover los iones, impurezas y residuos que no interactuaron con el soporte. Para recuperar la muestra después del cuarto lavado el sólido fue secado en un horno de vacío a 80°C durante 2 horas, transcurrido este tiempo las muestras fueron almacenadas en ausencia de luz y a vacío en un desecador evitando así una posible evolución de los complejos metálicos. Obteniéndose los catalizadores frescos de  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$  [27] y complejo de  $\text{Au}^{+3}$  con productos de descomposición de la urea ( $\text{AuN}_{2.2}\text{O}_{1.2}\text{C}_{0.9}\text{H}_{4.2}\text{Cl}_{0.1}$ ) soportado en  $\text{TiO}_2$  [30].

#### *Método Depósito-Precipitación con NaOH*

En cuanto al catalizador fresco de Ag, el hidróxido de sodio fue añadido gota a gota hasta llevar a la mezcla precursora del catalizador fresco a un valor de pH arriba de 9 y puesta en agitación durante 2 horas a 80°C, también en un reactor *batch* cubierto para evitar el contacto con la luz. Posteriormente, se siguió el mismo procedimiento descrito en el párrafo precedente. Obteniendo el catalizador fresco de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  [26].

---

<sup>1</sup> Para el cálculo de las cantidades de sustancias requeridas dependiendo al porcentaje de metal ver Anexo A.

### 2.1.2 Activación del catalizador

Después del secado de la muestra; en la mayoría de los métodos de preparación de catalizadores, los metales se encuentran en su forma catiónica  $M^{+n}$  [34], por eso es necesario un tratamiento térmico para poder: a) reducir el  $M^{+n}$  a  $M^0$  bajo una atmósfera de  $H_2$ , o b) la formación de su óxido mediante un flujo de aire. Se han encontrado que los factores que determinan el tamaño de las nanopartículas del metal o del óxido metálico después del tratamiento térmico son:

- El tipo de gas; siendo el hidrógeno el gas que produce nanopartículas de menor tamaño, comparadas con las obtenidas en aire.
- La relación másica del catalizador fresco-flujo del gas; que cuando ésta disminuye, el tamaño de la partícula también disminuye, lo cual podría estar asociado con una mejor eliminación del agua durante el tratamiento térmico.
- La rampa de temperatura; en muestras preparadas por DPU se ha demostrado que el complejo de oro y el hidróxido de cobre presentes en los catalizadores frescos quedan totalmente reducidos bajo una atmósfera de  $H_2$  entre las temperaturas de  $200^\circ C$  y  $500^\circ C$ , por lo que las condiciones para alcanzar estas temperaturas son críticas para poder obtener nanopartículas de bajo tamaño y mientras más lenta sea la rampa de calentamiento más pequeñas serán las partículas del metal o del óxido metálico.

En el tratamiento térmico de los catalizadores frescos de  $Cu(OH)_2/TiO_2$ , complejo e  $Au^{3+}$  soportado en  $TiO_2$  y  $Ag/TiO_2$ , se colocaron en un reactor<sup>2</sup> vertical de cuarzo tipo PFR o de lecho fijo con un plato poroso, en el equipo *in-situ research* RIG-150 previamente calibrado, realizando la activación de  $1\text{ mLmin}^{-1}$  de gas por cada miligramo de catalizador fresco con un flujo de:

---

<sup>2</sup> Ver anexo B para una descripción más detallada del reactor.

- a) Aire: obteniendo en su estado oxidado a los catalizadores de plata y cobre  $\text{CuO/TiO}_2$  y  $\text{Ag}_2\text{O/TiO}_2$ . En cuanto al oro, de acuerdo a Sandoval et al. [27], se forma  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , sin embargo, éste es inestable reduciéndose hasta oro metálico  $\text{Au/TiO}_2$ .
- b)  $\text{H}_2$ : obteniendo a los catalizadores en su forma metálica  $\text{Cu/TiO}_2$ ,  $\text{Au/TiO}_2$  y  $\text{Ag/TiO}_2$ .

Se ha encontrado [35] que el tamaño promedio de partícula de la fase activa disminuye y la distribución de tamaños comienza a ser más baja cuando la velocidad de flujo aumenta; la rampa de calentamiento fue de  $2^\circ\text{Cmin}^{-1}$  hasta llegar a una temperatura objetivo ( $300^\circ\text{C}$ ) manteniéndola por 2 horas para posteriormente enfriar hasta temperatura ambiente. Los catalizadores frescos fueron colocados sobre una cama de lana de cuarzo sobre el plato poroso para evitar la obstrucción del plato poroso por el material y, el reactor fue envuelto en una chaqueta de calentamiento. Obteniendo así los catalizadores activados con aire o  $\text{H}_2$ .

En resumen, las especies soportadas sobre la titania en los catalizadores frescos y la transformación de éstas después de la activación se muestran en la tabla 2.1:

Tabla 2.1. Especies soportadas en titania antes y después de la activación.

Metal	Método de preparación*	Catalizador fresco**	Catalizador activado	
			$\text{H}_2$	aire
Au	DPN	Complejo de $\text{Au}^{3+}$ con productos de descomposición de urea, soportado en $\text{TiO}_2$	$\text{Au}^0/\text{TiO}_2$	$\text{Au}^0/\text{TiO}_2$
Ag	DPU	$\text{Ag}/\text{TiO}_2$	$\text{Ag}^0/\text{TiO}_2$	$\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$
Cu	DPU	$\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$	$\text{Cu}^0/\text{TiO}_2$	$\text{CuO}/\text{TiO}_2$

\* DPN: depósito-precipitación con NaOH. DPU: depósito-precipitación con urea.

\*\* Catalizador recuperado después del secado en horno de vacío a  $80^\circ\text{C}$ .

## 2.2 Pruebas de actividad catalítica en la combustión de hollín

### 2.2.1 Carbono negro “Printex U” como hollín modelo

Considerando que las altas composiciones de compuestos volátiles, cenizas, nitrógeno y azufre pueden afectar de manera distinta la reactividad del hollín (de motores a diésel) durante su combustión catalítica al variar la composición del catalizador, por lo que resulta imprescindible la selección de un "hollín modelo" con el cual sea factible la evaluación y comparación de la actividad de catalizadores.

Las características del hollín Printex U fueron extraídas del *Technical Data Sheet* proporcionada por el proveedor Orion [36]:

Superficie específica BET:  $92 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$

Tamaño de partícula: 25 nm

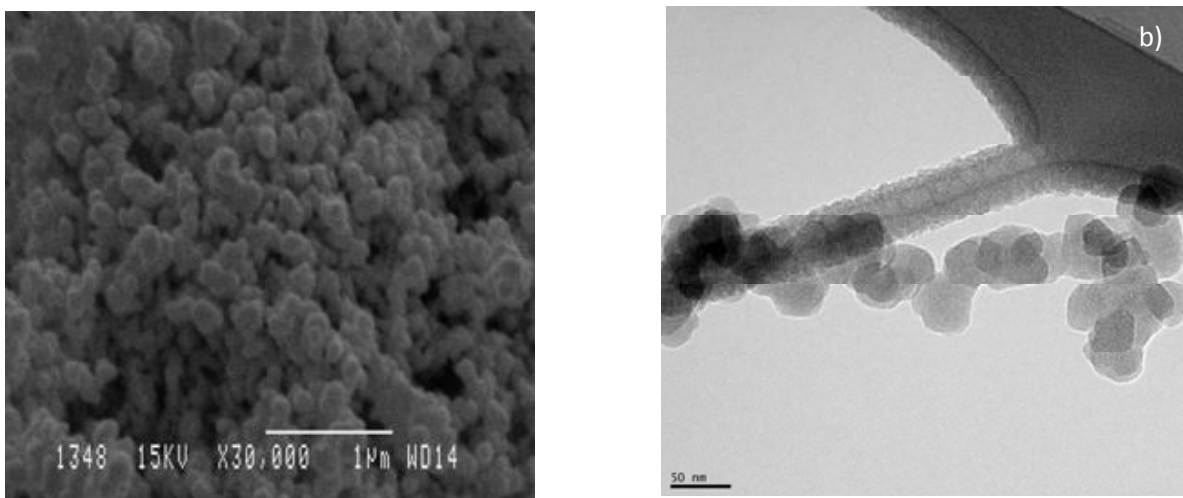


Figura 2.2. Microscopías del hollín: a) imagen de SEM, b) imagen de TEM [37].

De acuerdo a las microscopías realizadas por Fabiola Monge [37], se puede apreciar que las partículas de hollín tienen una forma esférica con formación de aglomerados de estas partículas.



### 2.2.2 Pruebas catalíticas: Oxidación a Temperatura Programada

Habiendo activado a los catalizadores frescos, ya sea con aire o  $H_2$ , se realizó el ensayo de oxidación a temperatura programada empleando una masa de 0.06 g de mezcla catalizador activado:hollín en proporción 5:1, posteriormente ésta mezcla se sometió a dos tipos de contacto:

1) contacto débil o *loose*: el hollín y catalizador activado se mezclaron en un vaso de precipitados con ayuda de una espátula hasta obtener una mezcla homogénea.

2) contacto fuerte o *tight*: la mezcla catalizador activado:hollín se molió durante un tiempo de 5 minutos en un mortero de ágata hasta que se obtuvo una mezcla homogénea tanto en color como en estructura, es decir, que fuese un polvo sin formación de pequeñas láminas.

A continuación, la mezcla del material se introdujo al reactor depositándolo sobre la lana de cuarzo formando un lecho de aproximadamente 12 mm de alto. El flujo de gases de reacción fue de un total de  $100 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$  en proporción 1:1 de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$ , cuyas concentraciones fueron de 500 ppm (prácticamente NO) y 11.8% vol en balance con  $\text{N}_2$ , respectivamente. El calentamiento continuo a  $2^\circ\text{Cmin}^{-1}$  del sistema de reacción está comprendido en un intervalo desde temperatura ambiente hasta  $600^\circ\text{C}$  a presión atmosférica. El efluente del reactor fue analizado por dos unidades; un equipo de caracterización por cromatografía (Agilent Technologies 6890N) a través de un metanizador y un detector FID en el cual se realizaron inyecciones automáticas cada 5 minutos, correspondiente a cada  $10^\circ\text{C}$ , de una muestra del efluente, identificando y cuantificando el CO y  $\text{CO}_2$  tomando además el registro de la temperatura con cada inyección; el segundo equipo es un detector de  $\text{NO}_x$  (Thermo Scientific, Model 42i-HL) del cual se obtuvieron datos de concentración de NO y  $\text{NO}_2$  en ppm registrándolos a la par de cada inyección al cromatógrafo.



Figura 2.3. Sección frontal del sistema de reacción con chaqueta de calentamiento, salida de gases hacia detector de NO<sub>x</sub>.



Figura 2.4. Sección trasera del sistema de reacción, salida hacia cromatógrafo de gases.

## 2.3 Caracterización

### *Reducción a Temperatura Programada*

Esta técnica termoanalítica es muy utilizada en la caracterización de catalizadores, basando su funcionamiento en un detector de conductividad térmica (TCD) de gases cuya alta sensibilidad le permite determinar las variaciones de conductividad que experimenta el gas que sale del reactor, esto debido a los cambios en la composición de éste. Un TPR es empleado para evaluar la temperatura a la cual se produce un cambio en los distintos estados de oxidación del metal o metales presentes en la muestra a través de su reducción bajo una atmósfera de H<sub>2</sub>; dicha temperatura es característica del metal y de la composición de la muestra siendo posible obtener un termograma del cual se puede extraer información acerca de la naturaleza de las especies de las fases activas presentes.

El TPR para los catalizadores frescos fue realizado en un equipo RIG-150 equipado con una celda TCD que registra el consumo de H<sub>2</sub>. Se pesaron 50 mg

de catalizador fresco y se colocaron en un reactor tubular vertical sobre un plato poroso (ver Anexo B) y se le hizo pasar un flujo de 100 mLmin<sup>-1</sup> de una mezcla de H<sub>2</sub> al 10% en balance de Ar con una rampa de calentamiento de 10°Cmin<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente hasta 400°C.

### *Microscopía Electrónica de Transmisión*

Mediante microscopía electrónica es posible observar la morfología de la superficie de los catalizadores, obteniéndose los tamaños de partícula promedio, la forma de su superficie y la tendencia a la aglomeración. Entre los principales tipos de microscopios electrónicos se encuentran el microscopio electrónico de transmisión y el microscopio electrónico de barrido, TEM y SEM por sus siglas en inglés respectivamente. Un TEM dirige el haz de electrones hacia la muestra, una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por la muestra y otros la atraviesan formando una imagen aumentada de la misma. En esta técnica se puede aumentar hasta un millón de veces la imagen, es decir, hasta tener imágenes del orden de angstroms en intervalos de 10 a 1000 Å para TEM y de 5 a 100 Å para HRTEM.

Para ésta tesis los análisis de los catalizadores activados por esta técnica fueron obtenidos utilizando un Microscopio Electrónico TEM JEOL 2010 FasTem equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter) y HAADF o contraste Z del Instituto de Física de la UNAM. Tratando a los catalizadores frescos térmicamente *ex situ* a 200°C bajo un flujo de 100 mLmin<sup>-1</sup> de aire.

### *Difracción de Rayos X*

Esta técnica de caracterización es empleada con frecuencia en catálisis ya que con ella es posible identificar las diferentes fases cristalinas de los compuestos presentes en los sólidos con la condición de que se encuentren en una proporción adecuada, concentración alta de los componentes activos en el catalizador, y estar presente en forma cristalina, además de ser el tamaño de

partícula un limitante importante debido a que a medida que el tamaño de partícula disminuye, el difractograma es más complicado de detectar. Ésta técnica se basa en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la muestra. Debido a la simetría en la agrupación de los átomos el haz se divide en varias dando, por difracción, un patrón de intensidades (difractograma) características de cada red cristalina.

Para esta prueba las muestras de catalizador fresco fueron tratadas térmicamente *ex situ* a 200°C bajo una atmósfera de aire. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos en el laboratorio de Rayos X del Instituto de Física de la UNAM.

#### *Espectroscopia UV-Visible*

Al ser irradiadas electromagnéticamente nanopartículas en el intervalo del UV-visible (200-400 nm UV, 400-800 nm visible) se produce la oscilación coordinada de los electrones del metal teniendo como efecto una oscilación de la nube electrónica respecto a la estructura del núcleo como resultado de la fuerza de atracción entre el núcleo y los electrones. Esta oscilación colectiva de los electrones se denomina “resonancia bipolar de plasmón de la partícula” en donde la frecuencia de las oscilaciones está determinada por cuatro factores: la densidad electrónica, la masa del electrón, la forma y tamaño de la distribución de carga. En el caso de los metales y óxidos metálicos, la radiación electromagnética provoca la absorción selectiva de fotones, lo que permite que las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas de metales y óxidos metálicos puedan ser analizadas por espectroscopia UV-visible mediante la banda de absorción característica, mejor conocida como banda de plasmón o banda de resonancia plasmónica superficial (RPS). Los catalizadores frescos fueron analizados en un equipo CARY 5000 (UV-VIS-NIR) de Agilent Technologies equipado con una celda de reflectancia difusa Praying Mantis y una cámara de reacción para altas temperaturas.

Los catalizadores frescos fueron tratados térmicamente *in situ* bajo un flujo de  $H_2$  de  $50 \text{ mLmin}^{-1}$  con una rampa de calentamiento de  $2^\circ\text{Cmin}^{-1}$  desde temperatura ambiente hasta  $200^\circ\text{C}$ , manteniendo esa temperatura durante una hora y después se enfrió a temperatura ambiente bajo el mismo flujo. Posteriormente a la misma muestra, sin sacarla de la cámara de reacción, a temperatura ambiente se le hizo pasar un flujo de aire de  $50 \text{ mLmin}^{-1}$  durante 30 min seguido de un calentamiento a  $200^\circ\text{C}$  con una rampa de  $2^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . Los espectros fueron registrados durante el tratamiento térmico con  $H_2$  y el calentamiento con aire para poder observar la evolución de la banda de RPS.

#### *Espectroscopia de IR mediante Reflectancia Difusa*

La espectroscopia de absorción en el infrarrojo es ampliamente aplicada en la caracterización de sólidos por su capacidad para identificar especies adsorbidas sobre el catalizador activado y gases, productos de reacción, y la forma en que estos compuestos interactúan con éste. El método de reflectancia difusa mejor conocido como DRIFT es una técnica donde se analiza la energía de IR dispersa, la que cuando la muestra es irradiada con IR puede ser reflejada de la superficie de la partícula o transmitida a través de ella, siendo la energía que se dispersa dirigida por un arreglo de espejos cóncavos hacia el detector. El ensayo DRIFT realizado para esta tesis fue llevado a cabo en un espectrofotómetro de IR (Nicolet Nexus 670FT-IR) equipado con una celda Praying Mantis para espectroscopia de reflectancia difusa y una cámara de reacción (Harrick) para altas temperaturas.

Dicho ensayo consistió en una reacción *in situ* de una mezcla del catalizador activado y hollín; en el que el catalizador fresco fue previamente activado a  $300^\circ\text{C}$  bajo un flujo de aire, la mezcla fue molida en mortero tal y como se describe en los apartados 2.1.2 y 2.2 del presente trabajo. Sin embargo, para este ensayo fue necesario utilizar una relación catalizador activado:hollín mayor que 5:1, la utilizada en las pruebas catalíticas, con el fin de disminuir la

coloración oscura de la mezcla y así tener una mejor detección y recolección de espectros. La reacción *in situ* fue llevada hasta una temperatura de 600°C con una rampa de 2°Cmin<sup>-1</sup> bajo un flujo de 100 mLmin<sup>-1</sup> de aire.

#### *Ciclos de uso*

Se realizó una serie de pruebas catalíticas que consistieron en preparar la mezcla del catalizador activado y el hollín en contacto fuerte en una relación 5:1 y puesto en el sistema de reacción, descrito en el Anexo B, para posteriormente realizar la prueba catalítica a las mismas condiciones descritas en el apartado 2.2.2 del presente trabajo.

El catalizador fresco fue activado previamente a 300°C bajo un flujo de aire. Después de cada prueba el catalizador activado fue retirado del reactor y mezclado con una nueva muestra de hollín; la misma cantidad que fue puesta en la primera prueba catalítica, con el fin de poder comparar con más claridad los resultados de cada una de las pruebas.

#### *Análisis IR mediante la técnica de ATR*

Técnica de muestreo en la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal.

El ensayo ATR realizado fue llevado a cabo en un espectrofotómetro de IR (Nicolet Nexus 670FT-IR) equipado con el accesorio de ATR con cristal de diamante con el cual se pueden obtener espectros en la región del infrarrojo entre 4000 cm<sup>-1</sup> y 400 cm<sup>-1</sup>, comparando el catalizador activado sin ser sometido a una prueba catalítica, después de una prueba y después de la serie de ciclos de uso.

# **CAPÍTULO III**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA Y CARACTERIZACIÓN**

A continuación, se muestra la relación de catalizadores sintetizados, todos preparados con un porcentaje mol de metal de 0.4%, el cual corresponde con una relación molar 1:1 en el depósito de átomos del metal (Au, Ag y Cu) de la fase activa. De acuerdo con esto y debido a la diferencia de peso de cada uno de los metales usados el porcentaje en peso fue diferente, por ejemplo, el catalizador seco de oro se preparó con 3% p/p. En la Tabla 3.1 se presenta el porcentaje en peso teórico de cada catalizador preparado y se compara con los resultados obtenidos del análisis elemental por SEM-EDS, en el que se hace un promedio de las zonas analizadas, y así poder verificar si el depósito fue efectivo. Se observa que la carga real promedio en peso de átomos del metal de la fase activa de cada catalizador fresco está ligeramente por debajo de la teórica. Sin embargo, ésta carga teórica aún se encuentra dentro de la desviación estándar de cada análisis, obteniendo un buen depósito de las partículas de oro, plata y cobre. De aquí en adelante en este trabajo los catalizadores analizados serán identificados de acuerdo a su carga en peso real.

Tabla 3.1 Cargas teóricas y resultados del análisis elemental de los catalizadores sintetizados de Au, Ag y Cu.

Catalizador fresco	Carga del metal (%P/P)	
	teórica	SEM-EDS
(Complejo de Au <sup>3+</sup> )/TiO <sub>2</sub>	3.00	2.93 ±0.25
Ag/TiO <sub>2</sub>	1.67	1.30 ±0.39
Cu(OH) <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	0.97	0.78 ±0.20

### 3.1 Combustión de hollín

A modo de referencia se realizaron dos pruebas de combustión de hollín sin uso de los catalizadores sintetizados: la primera consistió en calentar el hollín con la misma rampa de temperatura que se describe en el capítulo II hasta 700°C bajo un flujo de aire de 100 mLmin<sup>-1</sup>. Para la segunda prueba de referencia se utilizó una mezcla hollín-TiO<sub>2</sub> a las mismas condiciones descritas anteriormente.



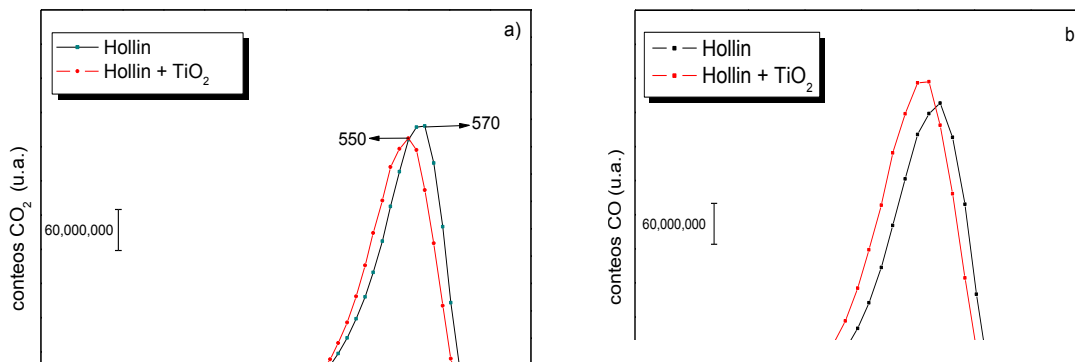


Figura 3.1. Formación de a) CO<sub>2</sub> y b) CO sin presencia de catalizadores.

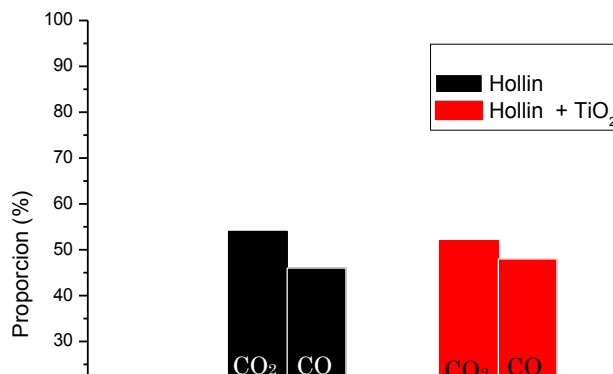


Figura 3.2. Proporción de CO y CO<sub>2</sub> para las pruebas “Hollín” y “Hollín + TiO<sub>2</sub>”.

En la Figura 3.1, se grafican los conteos de CO<sub>2</sub> obtenidos del análisis cromatográfico provenientes del efluente del reactor contra el aumento de la temperatura. Con los datos obtenidos se puede apreciar que cuando se quema el hollín solo (en ausencia de titania) el máximo de producción de CO<sub>2</sub> se presenta a la temperatura de 570°C y cuando el hollín se pone en contacto con el TiO<sub>2</sub>, ésta temperatura del máximo de producción de CO<sub>2</sub> disminuye tan sólo

20°C, debido a que la titania puede fungir como un donador débil de oxígenos. Es importante señalar que en ambos casos se observó la generación de CO.

Los gráficos posteriores que presentan el avance de reacción de la combustión de hollín se realizaron calculando el área total bajo la curva de los gráficos de conteos de CO y CO<sub>2</sub> del análisis cromatográfico, considerando ese total como el 100% y obteniendo el porcentaje acumulado a cada temperatura en que se hizo un registro de los conteos, es decir, cada 10°C, (recordando que este 100% no corresponde a los 0.01 g de hollín puestos a reaccionar).

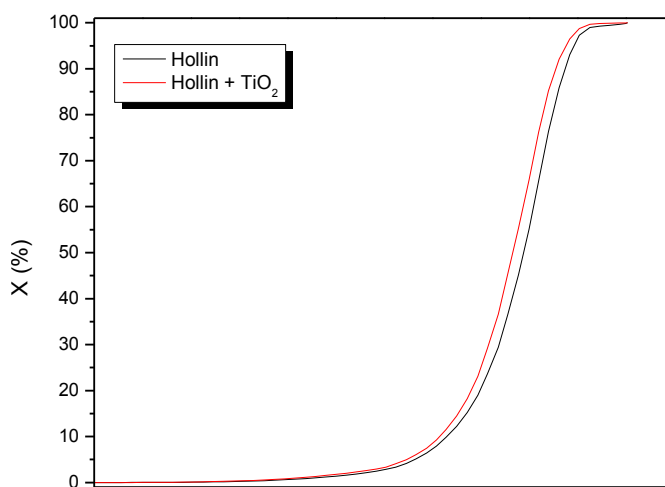


Figura 3.3. Avance de reacción de la combustión de hollín.

De acuerdo a la Figura 3.3 el intervalo de combustión se encuentra entre 230°C y 620°C alcanzando el 50% de conversión de hollín a 530°C para la mezcla hollín-TiO<sub>2</sub> y a 545°C para el hollín. Esta temperatura, a la que se alcanza una combustión del 50% del hollín se le nombrará T<sub>50%</sub> y será un valor de referencia para comparar la actividad de los catalizadores preparados.

### 3.2 Condiciones óptimas: activación y pruebas catalíticas

Se estableció una temperatura de 300°C para el tratamiento térmico de los catalizadores frescos bajo dos tipos de atmósferas, H<sub>2</sub> y aire, evaluando el comportamiento catalítico de los catalizadores metálicos y de óxidos metálicos de Au, Ag y Cu, y así poder determinar el gas de activación más favorable mediante la disminución de la temperatura T<sub>50%</sub> de combustión de hollín. Una vez seleccionado el gas de activación para el tratamiento térmico, se realizaron las pruebas catalíticas con dos tipos de contacto, contacto débil y fuerte como se explica en el capítulo II, analizando la influencia del tipo de contacto para la mezcla catalizador activado:hollín en la combustión catalítica.

#### 3.2.1 Activación del catalizador

En las Figuras 3.4a y 3.4b se muestra la formación del CO<sub>2</sub> durante la combustión de hollín con los catalizadores activados: Au/TiO<sub>2</sub> (tratado con aire), Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, CuO/TiO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub> (tratado con H<sub>2</sub>), Ag/TiO<sub>2</sub> y Cu/TiO<sub>2</sub> en contacto débil. Se observa que el catalizador de plata activado tanto con aire como con H<sub>2</sub> presenta el máximo de producción de CO<sub>2</sub> arriba de los 500°C (561°C y 552°C, respectivamente). El catalizador Au/TiO<sub>2</sub> activado con un flujo de aire presentó un máximo de producción de CO<sub>2</sub> a 538°C a diferencia de los 530°C que se alcanzan con el tratado en H<sub>2</sub>. Y destacablemente, con ambas activaciones el catalizador de cobre presenta el máximo de producción de CO<sub>2</sub> a temperaturas debajo de los 400°C. Cabe mencionar que sólo en ambos catalizadores de Ag se obtuvo producción de CO.

En cuanto a las temperaturas marcadas en las Figuras 3.4c, 3.4d y 3.4e están relacionadas con la T<sub>50%</sub> de la reacción de combustión y se aprecia que estas temperaturas varían en un intervalo de no más de 15°C entre un catalizador activado bajo un flujo de aire o H<sub>2</sub>. Por lo que se observa que los catalizadores activados con aire (Au/TiO<sub>2</sub> (aire), Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> y CuO/TiO<sub>2</sub>) no presentan

diferencias significativas en actividad comparados con los catalizadores activados con  $H_2$  ( $Au/TiO_2 (H_2)$ ,  $Ag/TiO_2$  y  $Cu/TiO_2$ ). Es así que se eligieron los catalizadores tratados térmicamente en aire a  $300^\circ C$  para las pruebas realizadas en los apartados posteriores.

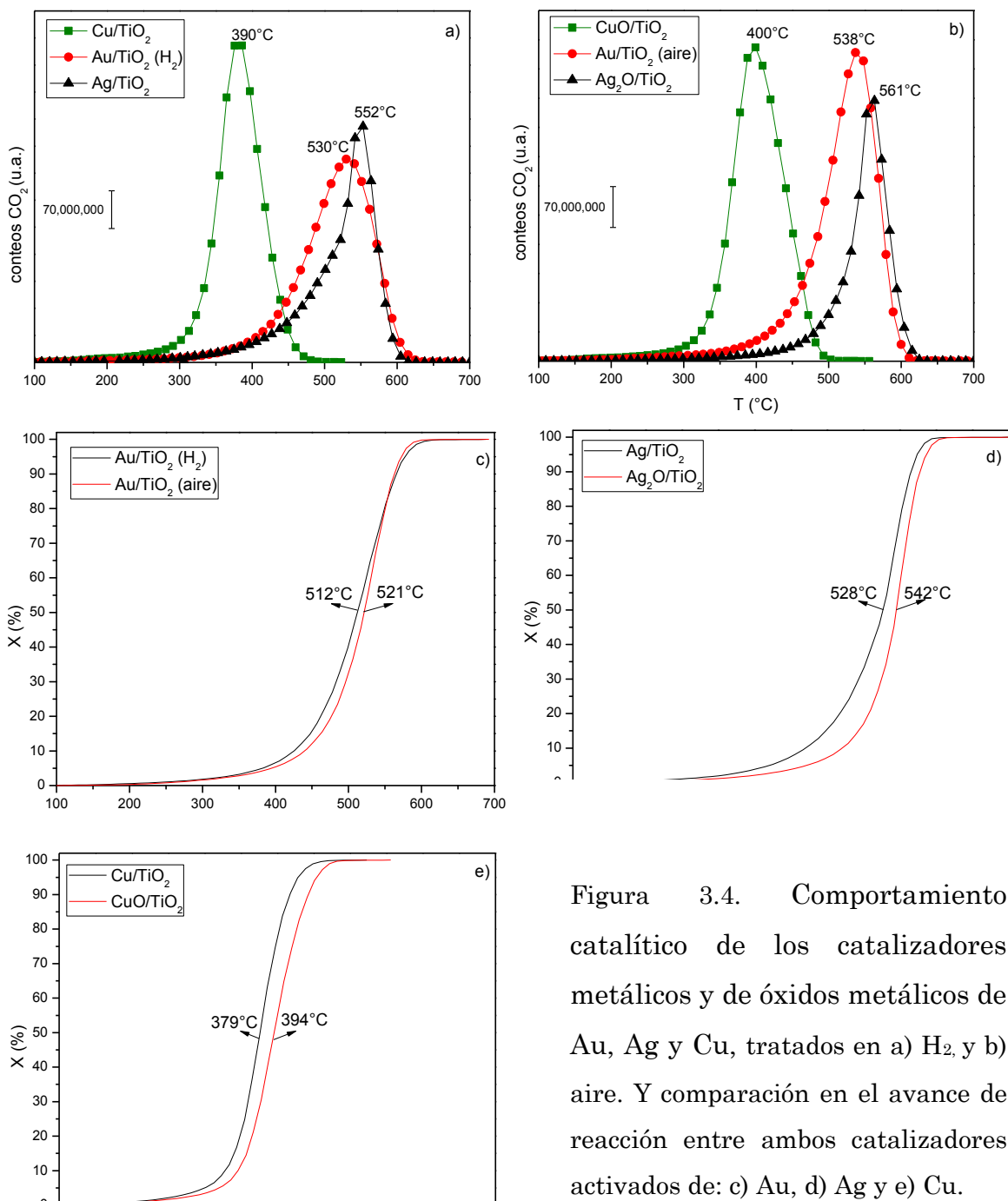


Figura 3.4. Comportamiento catalítico de los catalizadores metálicos y de óxidos metálicos de Au, Ag y Cu, tratados en a)  $H_2$ , y b) aire. Y comparación en el avance de reacción entre ambos catalizadores activados de: c) Au, d) Ag y e) Cu.

De acuerdo con los resultados presentados en la Figura 3.5 se observa que el catalizador de  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  es el más activo en la combustión ya que reduce considerablemente la  $T_{50\%}$  en comparación con los catalizadores de  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  y  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  (aire), siendo además 100% selectivo hacia  $\text{CO}_2$  y favorece la quema del hollín en un menor intervalo de temperaturas.

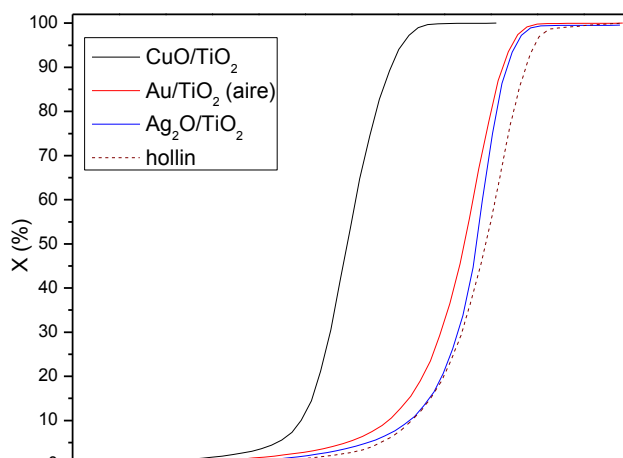


Figura 3.5. Comparación del avance de reacción de los catalizadores activados a  $300^\circ\text{C}$  en aire.

### 3.2.2 Tipo de contacto

Como ya se mencionó en el primer capítulo existen dos tipos de contacto para la mezcla catalizador activado-hollín, la diferencia radica en que al tener mayor contacto entre ambos compuestos (contacto fuerte) se disminuyen las limitantes por transferencia de masa que pudiesen presentarse, aunque en un contacto débil las condiciones de mezclado son más apegadas al proceso llevado a cabo en los convertidores catalíticos; se opta por hacer el estudio de las pruebas catalíticas usando ambos contactos.

La comparación del tipo de contacto se hizo con los catalizadores de  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  (aire),  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  y  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ , obteniendo los resultados que se presentan en

las Figuras 3.6 a1, b1 y c1. En ellas se aprecia notablemente que en estos tres catalizadores el contacto estrecho fuerte favorablemente en la combustión del hollín, siendo el catalizador de  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  con el que se alcanza una menor temperatura para el máximo de producción de  $\text{CO}_2$  ( $384^\circ\text{C}$ ) en comparación con los catalizadores  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  (aire), y  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ; y además presenta el 100% de conversión de hollín por debajo de los  $500^\circ\text{C}$ . Cabe resaltar que la selectividad hacia  $\text{CO}_2$ , fue del 100% con los catalizadores  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  (aire) y  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ , mientras que con el catalizador  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  hubo producción de  $\text{CO}$  en ambos tipos de contacto.

Recordando que en los tres catalizadores utilizados existe la misma carga molar (0.4%), por lo que se puede concluir que el  $\text{CuO}$  soportado en titania resulta ser el catalizador más favorable para quemar al hollín con un contacto fuerte, ya que puede realizar este proceso a más bajas temperaturas comparado con  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  (aire) y  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ .

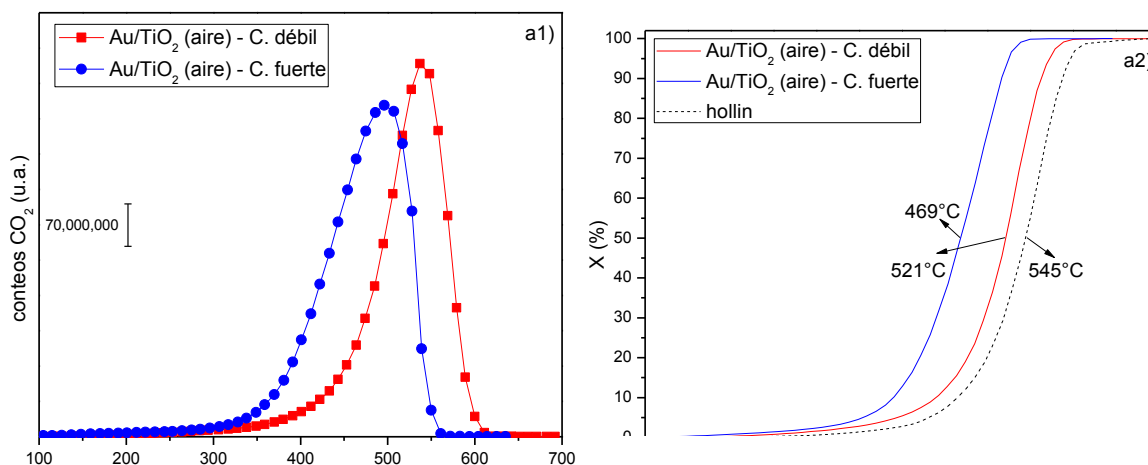


Figura 3.6. Influencia del tipo de contacto en el avance de reacción para el catalizador a)  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  (aire).

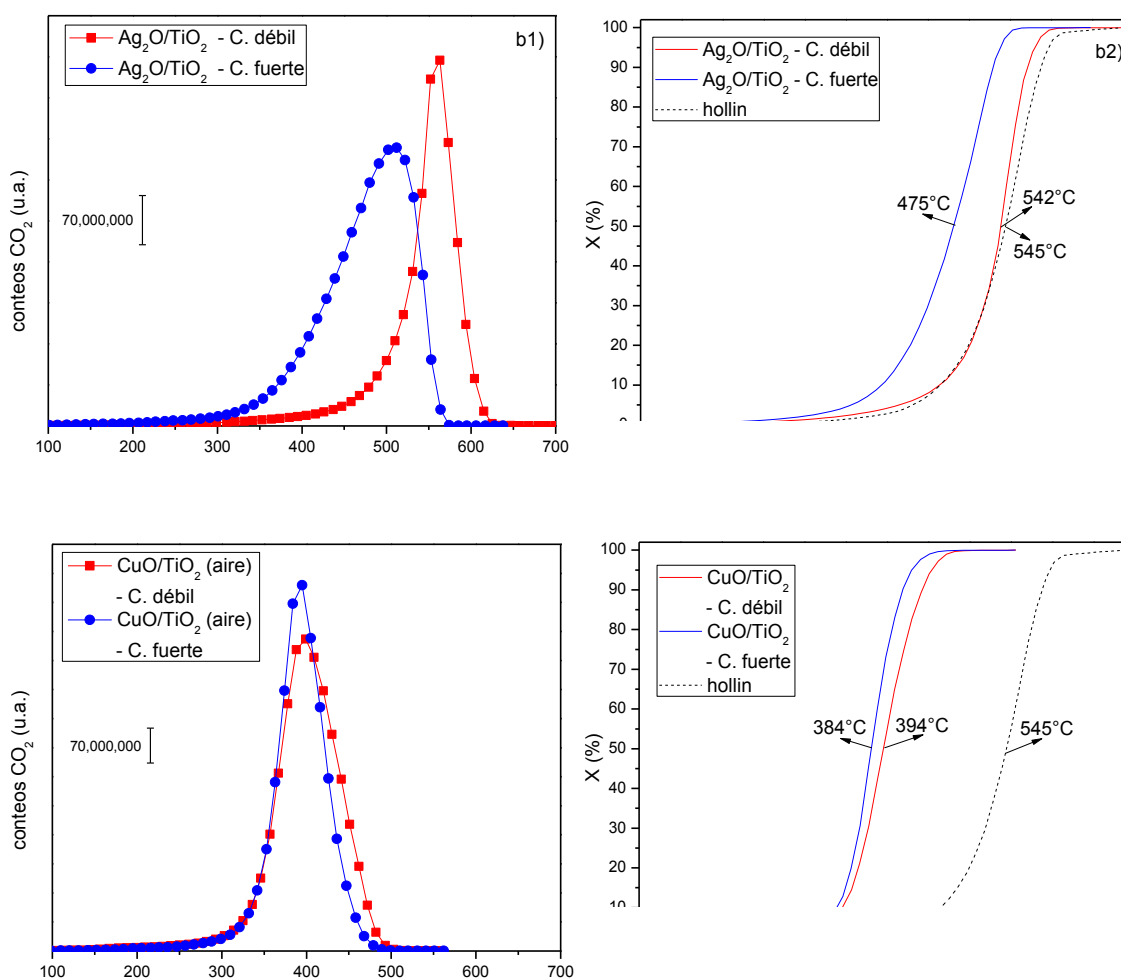


Figura 3.6 (continuación). Influencia del tipo de contacto en el avance de reacción para los catalizadores b)  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  y c)  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ .

### 3.3 Carga óptima de metal

Como se ha demostrado en los apartados anteriores el catalizador de  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  con una carga de cobre del 0.78% en peso presentó resultados favorables, con un contacto fuerte, de acuerdo con los objetivos de esta tesis; con base en esto se decidió sintetizar catalizadores variando la carga en peso de Cu esperando una mejora y así determinar una carga óptima. Las diferentes cargas con las que se prepararon los catalizadores frescos de Cu se presentan en la Tabla 3.2, además del catalizador fresco de  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$  al 0.78 % p/p.

Tabla 3.2 Cargas teóricas y análisis elemental de los catalizadores sintetizados de Cu.

Catalizador fresco	Carga de Cu (%P/P)		Carga de Cu (%mol)
	teórica	SEM-EDS	SEM-EDS
Cu(OH) <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	3	2.61	0.6
	8	6.44	1.5
	15	11.34	2.6

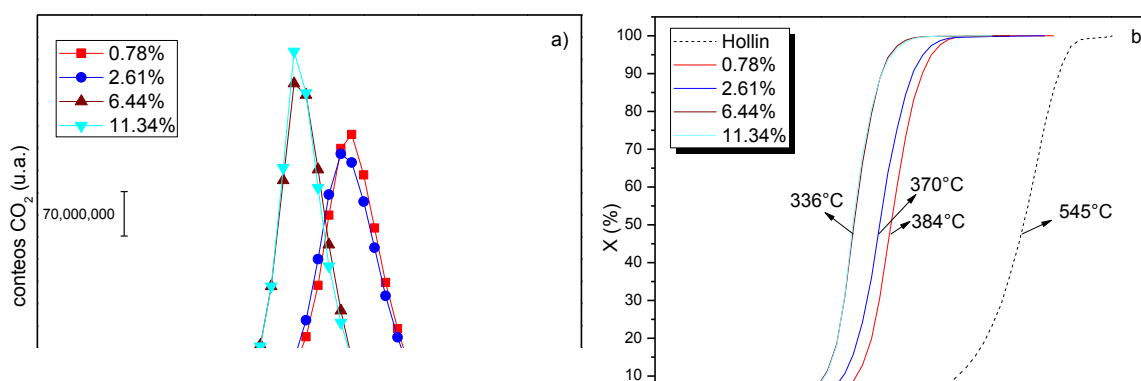


Figura 3.8. Comparación de: a) formación de CO<sub>2</sub> y b) avance de reacción, con los catalizadores activos de CuO/TiO<sub>2</sub> con diferentes cargas de Cu.

En la Figura 3.8 se muestran los resultados de la combustión del hollín usando los catalizadores de CuO/TiO<sub>2</sub> preparados con las diferentes cargas de Cu. Se observa que los catalizadores con cargas del 6.44 y 11.34% en peso presentan una notable disminución de la T<sub>50%</sub> y sus resultados son muy similares, ya que sus respectivos gráficos se traslapan. La T<sub>50%</sub> para ambos catalizadores se presenta a los 336°C, 48°C por debajo de la T<sub>50%</sub> del catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub> con carga del 0.78%; mientras que la T<sub>50%</sub> del catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub> con 2.61% de Cu se encuentra intermedia a los 370°C. En cuanto al intervalo de quema del 100% del hollín este se encuentra entre 150°C y 400°C, para los



catalizadores con mayor carga; un intervalo menor en comparación con la combustión no catalítica del total de hollín, la cual se presenta entre 280°C y 650°C (línea punteada en la Figura 3.8b). Sin embargo, aunque a temperaturas por debajo de 170°C se obtuvo producción de CO con el catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub> con una carga de Cu del 11.34%, la selectividad hacia CO<sub>2</sub> sigue siendo muy alta, como se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Selectividades hacia CO<sub>2</sub> para cada catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub>.

<b>Catalizador</b>	<b>Carga Cu (%)</b>	<b>Selectividad a CO<sub>2</sub>(%)</b>
CuO/TiO <sub>2</sub>	0.78	100.00
	2.61	100.00
	6.44	100.00
	11.34	99.95
Hollín sin catalizador	----	53.74

### 3.4 Efecto de la presencia de NO<sub>x</sub> en la combustión del hollín

Para analizar el comportamiento o la contribución de los NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub> y NO<sub>9</sub> en la combustión de hollín se realizaron dos ensayos catalíticos: uno en el que se utilizó la misma metodología que se venía ocupando en los experimentos anteriores, es decir, mezcla catalizador activado-hollín, en contacto fuerte, y flujo de aire y NO<sub>x</sub> (como se describe en la sección 2.2.2). Mientras que en el otro caso se omitió la presencia del hollín y las demás condiciones se mantuvieron iguales (masa del catalizador activado y flujos de reacción, NO<sub>x</sub>+O<sub>2</sub>), esto para observar las reacciones que pudieran presentar los NO<sub>x</sub>. El catalizador utilizado fue CuO/TiO<sub>2</sub> al 6.44% p/p, tratado térmicamente a 300°C en aire.

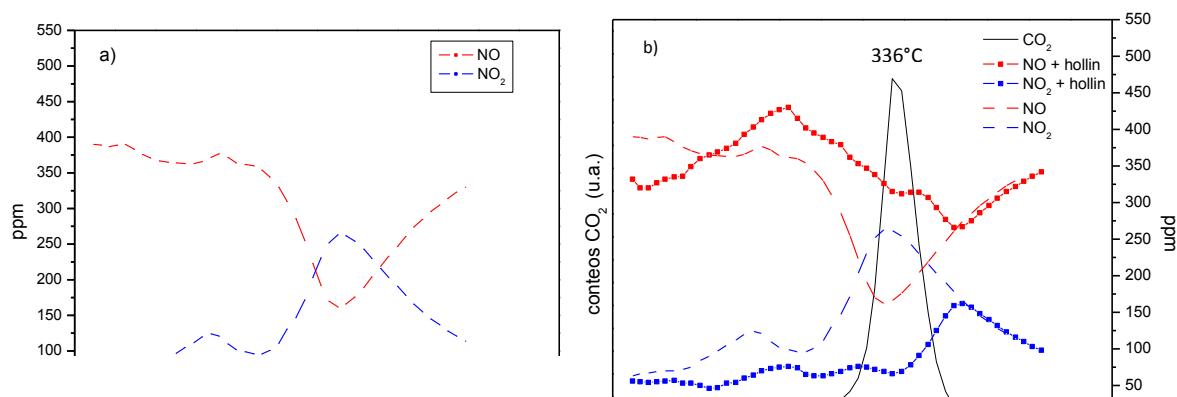
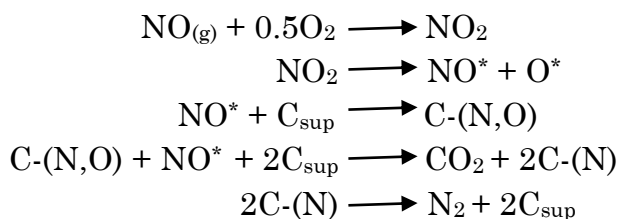


Figura 3.9. a) Comportamiento del NO (líneas rojas) y NO<sub>2</sub> (líneas azules),  
 b) comportamiento del NO y NO<sub>2</sub> en la eliminación simultánea con hollín.

En la Figura 3.9a solo se presenta el cambio de la concentración en ppm de NO y NO<sub>2</sub> en presencia del catalizador CuO/TiO<sub>2</sub> al 6.44% p/p. Mientras que en la Figura 3.9b se presentan los resultados de una prueba “tradicional”, por lo que se observan tanto el cambio de la concentración de los NO<sub>x</sub> como la formación del CO<sub>2</sub>; las líneas punteadas en esta figura, que corresponden al experimento que describe la Figura 3.9a, se vuelven a presentar con el fin de observar con mayor claridad su evolución con y sin hollín. Recordando las siguientes reacciones descritas en el capítulo I:



En la reacción de NO y NO<sub>2</sub> sin la presencia de hollín (Figura 3.9a) se observa un aumento en la concentración de NO<sub>2</sub> a partir de los 100°C, la cual es más intensa a partir de los 250°C, esto se le atribuye a la reacción entre el NO y el O<sub>2</sub> para formar NO<sub>2</sub>, pasando esta temperatura la producción del dióxido de nitrógeno aumenta de manera exponencial hasta 263 ppm a 344°C mientras

que la concentración del NO disminuye; arriba de estos 344°C la concentración del NO<sub>2</sub> decae hasta los valores iniciales.

Por otro lado, en la Figura 3.9b, en presencia de hollín la formación del NO<sub>2</sub> no se observa de la misma manera. Esto puede deberse a que, aunque se sigue formando el NO<sub>2</sub>, la reacción de disociación de éste en la superficie del CuO/TiO<sub>2</sub> es más rápida o se lleva a cabo al mismo tiempo que su producción. La concentración del NO presenta una disminución a partir de los 211°C, misma temperatura donde comienza la generación del CO<sub>2</sub> con mayor rapidez. Posteriormente la rapidez de reacción de la adsorción y formación de intermediarios de reacción superficiales con los átomos de carbono aumenta mostrando un consumo considerable del NO hasta una temperatura de 336°C (temperatura de mayor producción de CO<sub>2</sub>). En cuanto al NO<sub>2</sub> éste presenta una gran disminución en su concentración en comparación con la que se da sin la presencia de hollín, posiblemente a la formación de N<sub>2</sub>, tal como lo describe el mecanismo de reacción. Cabe destacar que en el intervalo de mayor combustión del hollín la concentración del dióxido de nitrógeno no presenta cambios considerables; a medida que disminuye la producción de CO<sub>2</sub>, la concentración del NO<sub>2</sub> comienza a aumentar debido a la falta de sitios de carbono con los cuales pueda reaccionar después de la disociación; lo anterior se puede apreciar mejor después de 420°C en donde el hollín se ha consumido casi por completo y el comportamiento tanto del NO como del NO<sub>2</sub> es igual al que se presenta sin la presencia de hollín (líneas punteadas).

A pesar de que la temperatura T<sub>50%</sub> de la combustión de hollín no presenta un cambio significativo, la reducción de los NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub> con el catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub> al 6.44% es evidente en presencia de hollín. Lo anterior indica que la formación de NO<sub>2</sub> es un paso fundamental en la eliminación simultánea de NO<sub>x</sub> y hollín de estos contaminantes, lo que podría considerarse como un resultado prometedor para los objetivos de este trabajo.

### **3.5 Caracterización del catalizador que presentó los resultados más prometedores**

Con el fin de conocer las propiedades físicas y químicas del catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub> al 6.44% p/p, y así poder explicar su mejor desempeño en los ensayos catalíticos en comparación con los catalizadores de oro y plata y las demás cargas de cobre, se caracterizó por una serie de técnicas de uso general en el campo de la catálisis, obteniendo información referente al tamaño de las partículas de CuO, estado de oxidación del Cu, cantidad de depósito de CuO sobre el TiO<sub>2</sub> y la evolución de este catalizador durante las pruebas catalíticas. A continuación, en los siguientes apartados de este capítulo se describen los resultados obtenidos en cada una de ellas, justificando su uso y la información que aporta a este trabajo.

#### **3.5.1 Reducción a temperatura programada**

Los termogramas de reducción obtenidos para los catalizadores de CuO/TiO<sub>2</sub> con cargas de cobre del 2.61, 6.44 y 11.34% se presentan en la Figura 3.10 donde se grafica el consumo de H<sub>2</sub> en función de la temperatura. Este consumo es atribuido a la reducción de especies de Cu<sup>2+</sup>, presentes en estos catalizadores, a Cu<sup>0</sup>. Se puede observar que la intensidad del pico de consumo de H<sub>2</sub> incrementa con el aumento de la carga de cobre, esto debido a que el área bajo la curva de cada termograma es proporcional a la cantidad de especies de CuO con las cuales el hidrógeno reacciona.

De acuerdo a Kundakovic y colaboradores [38] a temperaturas comprendidas entre los 125 y 190°C el consumo de hidrógeno es debido a la reducción de cristalitos de CuO, mientras que por arriba de los 200°C es debido a la reducción de partículas de CuO tipo másico. Es así que, en el catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub> con carga de cobre del 2.61% las nanopartículas de CuO se encuentran en forma de cristales, debido a que el máximo del pico de consumo

de  $H_2$  se presenta a los  $165^\circ C$ . En cuanto a los catalizadores de  $CuO/TiO_2$  con cargas de cobre del 6.44 y 11.34%, las nanopartículas de  $CuO$  se encuentran en forma másica, con máximos de picos de consumo de  $H_2$  a  $216$  y  $225^\circ C$ , respectivamente.

Lo anterior da un indicio de que las nanopartículas de  $CuO$  son de mayor tamaño conforme se aumenta la carga de cobre depositada sobre la titania, y que pudiese existir una aglomeración de estas nanopartículas.

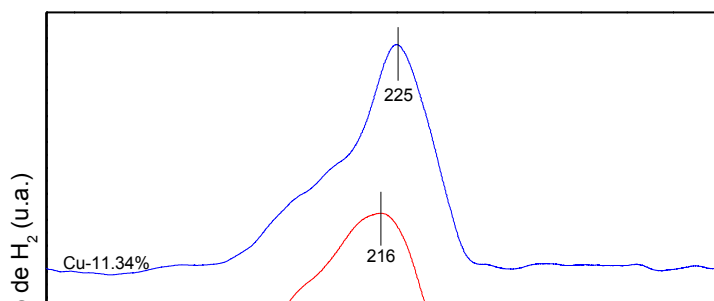


Figura 3.10. Termogramas de reducción de los catalizadores de  $CuO/TiO_2$  con cargas de 2.61, 6.44 y 11.34%.

También es importante mencionar la presencia de un hombro en los termogramas de los catalizadores de  $CuO/TiO_2$  con cargas de cobre del 6.44 y 11.34% alrededor de  $165^\circ C$ , lo cual indica que en ambos catalizadores se encuentran presentes cristalitas de  $CuO$  de tamaños pequeños.

### 3.5.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

El tamaño de las nanopartículas es un factor importante en el desempeño catalítico para los catalizadores de oro y cobre en la oxidación de

CO [27] y pudiese también influir en la combustión del hollín, por lo que se realizó esta técnica de caracterización para poder verificar dicha especulación. Para obtener la distribución de tamaños y el tamaño promedio de las nanopartículas de CuO, se realizó una medición del tamaño de las partículas observadas, Figura 3.11.

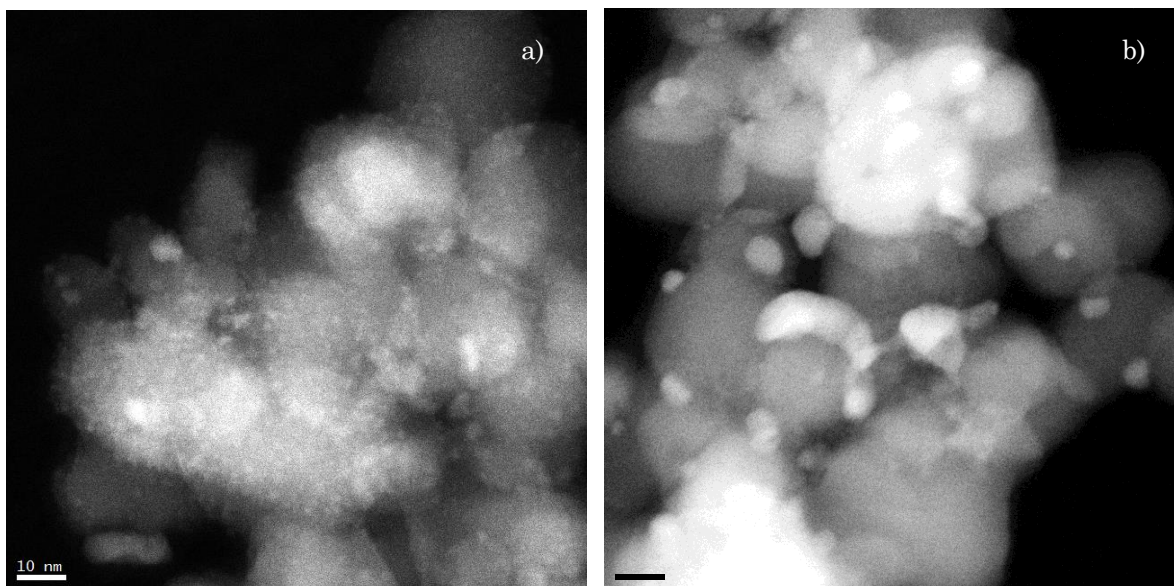


Figura 3.11. Imágenes de microscopía electrónica en HAADF de los catalizadores de CuO/TiO<sub>2</sub>: a) 6.44% y b) 11.34%.

Tal como se puede observar en las imágenes de microscopía de la Figura 3.12 la distribución de las nanopartículas de CuO sobre la titania es mucho menos homogénea en el catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub> al 11.34%, el cual presenta partículas de CuO de tamaño mayor y una evidente aglomeración de estas nanopartículas, esto se le atribuye al hecho de que al depositar una cantidad de casi el doble de Cu, 11.34%, sobre una misma cantidad de soporte, que se traduce en un mismo tamaño de área superficial, las nanopartículas tienden a aglomerarse con mayor facilidad. Los resultados de tamaño de partícula de CuO promedio para los catalizadores de CuO/TiO<sub>2</sub> al 6.44 y 11.34% se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Diámetro promedio de partículas de CuO en catalizadores de Cu/TiO<sub>2</sub>.

<b>Carga de Cu en CuO/TiO<sub>2</sub> (%p/p)</b>	<b>Diámetro promedio de partícula (nm)</b>	<b>Desviación estándar (nm)</b>
<b>6.44%</b>	2.3	0.87
<b>11.34%</b>	6.2	2.5

-

-

Figura 3.12. Distribución del tamaño de partícula de CuO en catalizadores de CuO/TiO<sub>2</sub>, a) 6.44% y b) 11.34%.

El catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub> al 6.44% de Cu presenta un tamaño promedio de CuO de 2.3 nm (Figura 3.12a), mientras que en el catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub> con 11.34% de Cu de 6.2 nm (Figura 3.12b), una diferencia de 3.9 nm. Sin embargo, a pesar de esta diferencia los resultados en las pruebas catalíticas fueron muy similares entre ambos catalizadores, lo cual indica que el tamaño de partícula de CuO no influye en la combustión de hollín, al menos no en los intervalos de tamaño que se presentan en estos catalizadores. No obstante, la dispersión de las partículas de CuO sí podría ser un factor influyente en la actividad.

### 3.5.3 Difracción de rayos X

Para tener una mejor idea de la formación de cristales de CuO sobre la titania, en la Figura 3.13 se muestran los difractogramas de los catalizadores de CuO/TiO<sub>2</sub> con cargas de cobre del 6.44 y 11.34% y del soporte, en cuyo difractograma se observan con claridad los picos correspondientes a las fases cristalográficas anatasa y rutilo del óxido de titanio, características del Degussa P-25.

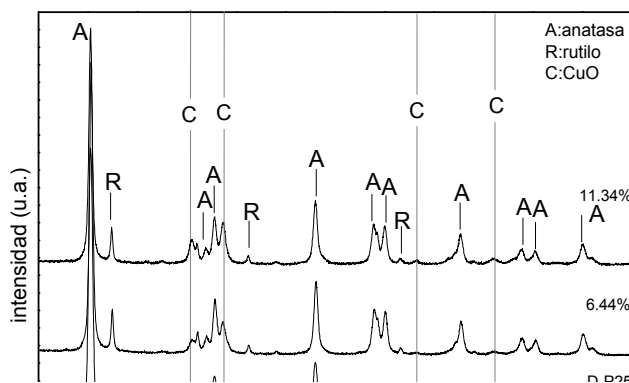


Figura 3.13. Difractogramas de las muestras de catalizadores de CuO/TiO<sub>2</sub>, con carga del 6.44 y 11.34%, y titania. Empleando las tarjetas JCPDS: 03-065-5714 para anatasa, 01-073-1782 para rutilo y 00-041-0254 para CuO.

En los difractogramas de los catalizadores de CuO/TiO<sub>2</sub> que contienen Cu (6.4 y 11.3% en peso), se observan los picos correspondientes a las fases anatasa y rutilo del soporte además de señales que corresponden a cristales de CuO. A pesar de que se observan los picos de difracción de las fases cristalinas de las nanopartículas de CuO (estructura monoclinica) en ambos catalizadores, en los correspondientes al catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub> al 11.34% se presenta una intensidad relativa más alta de estos picos, indicando una mayor abundancia de fases cristalinas de CuO con respecto al catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub> al 6.44%.



### 3.5.4 Espectroscopia UV-Visible

Esta técnica fue empleada en este trabajo con el fin de poder explicar el por qué el desempeño catalítico no presenta diferencias al activar a los catalizadores frescos de cobre bajo un flujo de aire o  $H_2$ .

En la Figura 3.14a se observa la evolución del espectro del catalizador fresco de cobre con carga del 6.44%; a medida que se aumenta la temperatura durante el tratamiento térmico con hidrógeno, empezándose a formar el plasmón desde  $140^\circ C$  y alcanzando un máximo en  $580\text{ nm}$  alrededor de  $200^\circ C$ , el cual corresponde a la banda de RPS característica del cobre metálico [39], evidenciando la formación de nanopartículas de  $Cu^0$  presentes en este catalizador desde antes de los  $150^\circ C$  y reduciéndose en su totalidad a los  $200^\circ C$ .

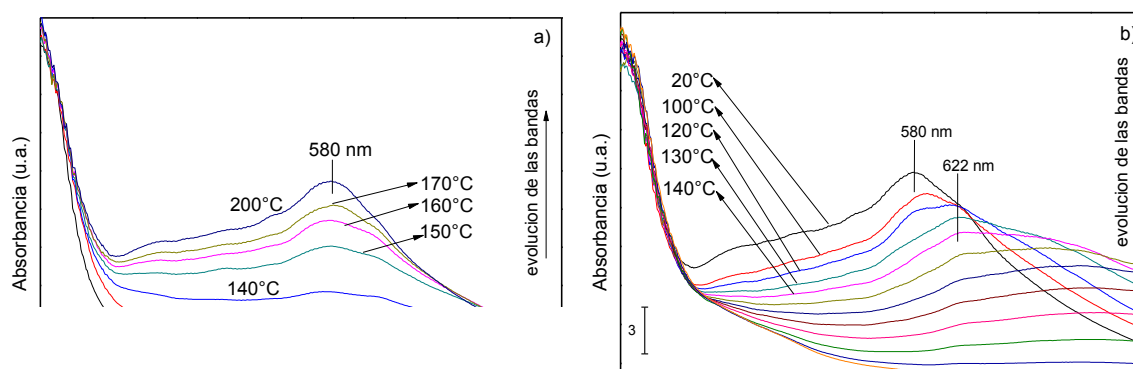


Figura 3.14. Evolución de las bandas de RPS del catalizador fresco,  $Cu(OH)_2/TiO_2$ , (carga de cobre de 6.44%), (a) durante el tratamiento térmico en  $H_2$  y (b) su posterior calentamiento con aire desde temperatura ambiente.

Comparativamente, en la Figura 3.14b, en la que se calentó con aire al mismo catalizador de  $Cu/TiO_2$  al 6.44%, la banda a  $580\text{ nm}$  correspondiente a  $Cu^0$  tienden a desaparecer, al mismo tiempo que aparece una banda en  $622\text{ nm}$  a los  $120^\circ C$  y posteriormente esta banda también desaparece a medida que aumenta la temperatura; esto debido a la formación constante de especies

oxidadas de cobre observándose que a 200°C, de acuerdo con la desaparición de la banda de RPS, el total de las nanopartículas de cobre depositadas en titanía que habían sido reducidas previamente se encuentran oxidadas.

De acuerdo con lo que demuestra este análisis, se puede explicar que los resultados obtenidos en las pruebas catalíticas en las que se analiza la actividad de los catalizadores activados bajo un flujo de aire ( $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ ) o  $\text{H}_2$  ( $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ ), donde se concluye que el activar al catalizador fresco de cobre, en un flujo de aire o  $\text{H}_2$  no repercute en la actividad catalítica de este catalizador en la combustión de hollín. Esto debido a que, ya sea por el aire como gas de activación o la mezcla de gases de reacción (aire +  $\text{NO}_x$ ), las nanopartículas de cobre se encuentran en su forma oxidada  $\text{CuO}$  a temperaturas por debajo de los 200°C, donde a partir de esta temperatura la conversión del hollín aumenta con una mayor rapidez; siendo así el  $\text{CuO}$  un gran donador de oxígenos para la combustión del hollín (ver Figura 3.8).

### 3.5.5 Espectroscopia de IR mediante Reflectancia Difusa

En la Figura 3.15 se presentan los espectros obtenidos durante la prueba DRIFT para los catalizadores de  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  al 6.44 y 11.34% y el de  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ .

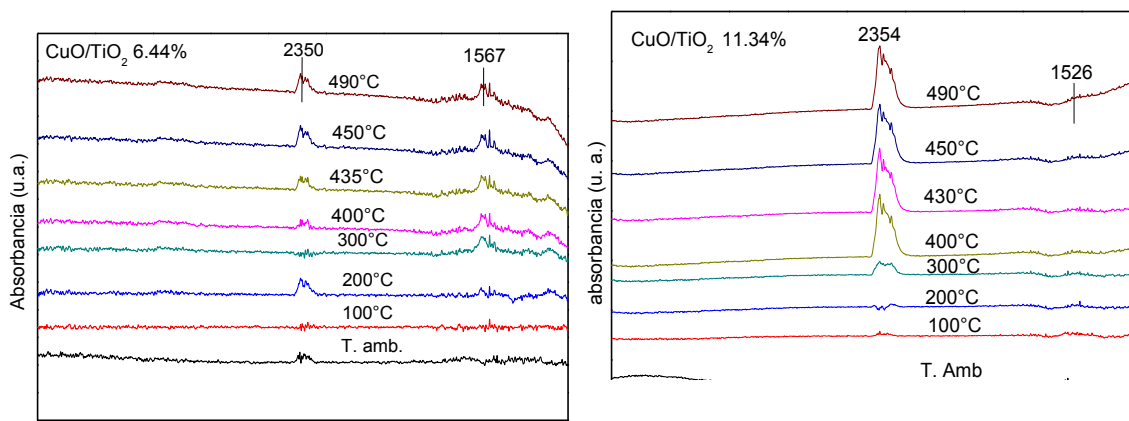


Figura 3.16. Espectros IR de la reacción de combustión de hollín *in situ* con los catalizadores de  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ .

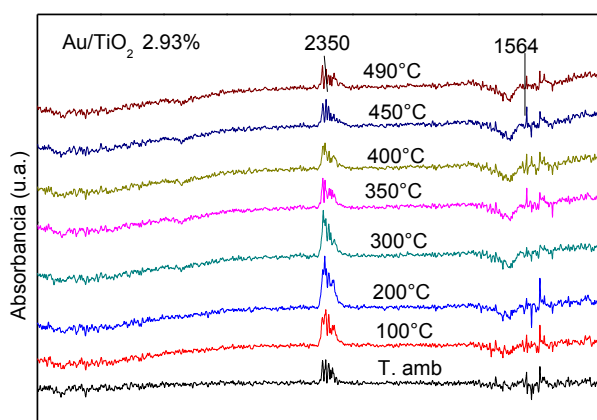


Figura 3.16 (continuación). Espectros IR de la reacción de combustión de hollín *in situ* con el catalizador de AuTiO<sub>2</sub>.

Como se puede observar en el primer espectro, el cual fue tomado a temperatura ambiente, se observan las bandas características del CO<sub>2</sub> gaseoso en los tres catalizadores (2350 cm<sup>-1</sup>, aproximadamente). Dicha presencia se debe al CO<sub>2</sub> del ambiente, a medida que se va aumentando la temperatura se aprecia el crecimiento en la intensidad de esta banda en ambos catalizadores de cobre y teniendo un mínimo alrededor de los 300°C; no se debe olvidar que el experimento es en flujo continuo lo que indica que puede haber momentos en que la concentración de CO<sub>2</sub> gaseoso dentro de la celda de reacción sea menor, sobre todo cuando su producción es más rápida. A diferencia del catalizador de Au/TiO<sub>2</sub>, en cual la banda de CO<sub>2</sub> gaseoso varía poco.

La banda entre 1651 a 1570 cm<sup>-1</sup> es debida a la presencia de carbonatos, esta se presenta con mayor claridad en el catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub> con carga de Cu del 6.44%, evidenciando que la formación de estas especies que actúan como intermediarios en la reacción de combustión del hollín son fundamentales; cuyas bandas no se observan en el catalizador de Au/TiO<sub>2</sub>, y con menor intensidad en el catalizador CuO/TiO<sub>2</sub> al 11.34%, probablemente debido a una baja producción de estos intermediarios lo que podría causar su baja o igual actividad catalítica, respectivamente, frente al catalizador CuO/TiO<sub>2</sub> al 6.34%.

### 3.5.6 Ciclos de uso

Para conocer la estabilidad del catalizador de  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  con carga de cobre del 6.44%, se realizó una serie de ocho pruebas catalíticas al mismo material, sin realizarle ninguna reactivación entre cada uno de los ciclos.

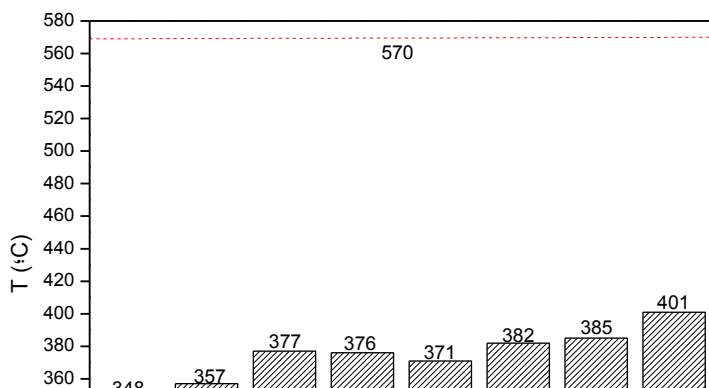


Figura 3.16. Temperatura al 50% de combustión hollín en cada ciclo de uso con el catalizador de  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  al 6.44%.

En la Figura 3.16 se muestra la temperatura correspondiente al quemado del 50% de hollín en cada uno de los ciclos. Se observa con claridad que la actividad catalítica del catalizador en cuestión decrece ligeramente del primer al octavo ciclo, de 348 a 401°C. Aunque después de ocho pruebas catalíticas la temperatura del quemado del 50% del hollín ( $T_{50\%}$ ) aumenta en aproximadamente 50°C esta sigue estando muy por debajo de la temperatura  $T_{50\%}$  en la combustión no catalítica del hollín (570°C), representada con la línea roja punteada en la Figura 3.16. Sin embargo, en lo que respecta a la selectividad hacia  $\text{CO}_2$ , ésta sufre una disminución despreciable del 100% al 99.1% en el octavo uso en comparación con sus pruebas precedentes, evidenciando que el catalizador no ha sufrido cambios considerables en el tamaño o dispersión de las nanopartículas de  $\text{CuO}$  que afecten su desempeño.

Para comprobar lo anterior, se realizó un análisis por TEM al catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub> después de los 8 ciclos, obteniendo el tamaño promedio de las nanopartículas de CuO; las cuales tuvieron un aumento de 0.2 nm comparado con el tamaño promedio de partícula del catalizador antes de ser sometido a los 8 ciclos, Tabla 3.5.

En lo que se refiere a la desviación estándar (Figura 3.18), se presenta un aumento, que indica una mayor distribución de tamaños, esto se observa en la imagen TEM de la muestra (Figura 3.17) donde se presenta una baja aglomeración de las nanopartículas de CuO; en cuyo histograma se muestra la presencia de partículas mayores a 6 nm.

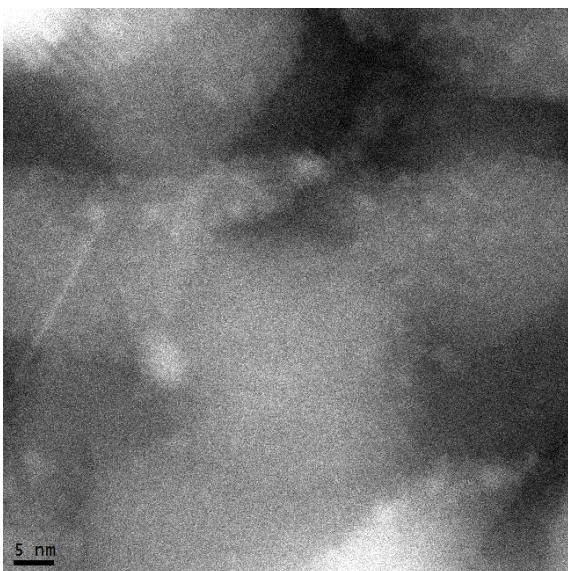


Figura 3.17. Imagen de microscopía electrónica en HAADF del catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub> al 6.44% después de la serie de ocho pruebas catalíticas.

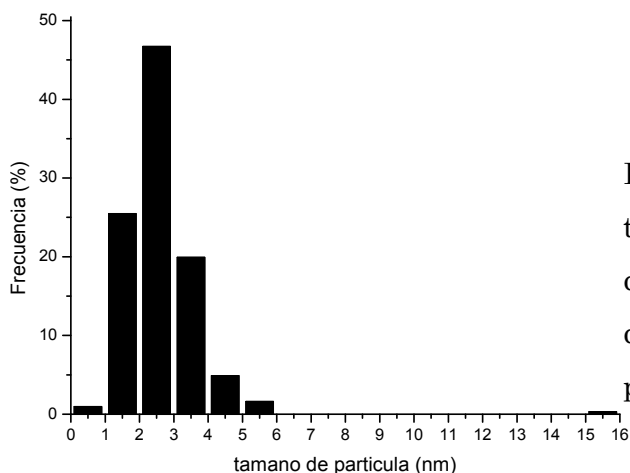


Figura 3.18. Distribución del tamaño y tamaño promedio de partícula de CuO del catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub> con carga del 6.44% después de la serie de ocho pruebas catalíticas.

Carga de Cu	Diámetro	
	promedio de partícula (nm)	Desviación estándar (nm)
6.44%	2.3	0.87
6.44% (ciclos)	2.5	1.16

Tabla 3.5. Tamaño promedio de partículas de CuO en catalizadores de CuO/TiO<sub>2</sub> antes y después de los ciclos de uso.

Al catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub> al 6.44% se le realizó un análisis por IR mediante la técnica de ATR (*Attenuated Total Reflection*), para identificar las especies presentes en su superficie. En la Figura 3.19 se observa claramente la formación de una banda en 1104 cm<sup>-1</sup> propia de compuestos carbonatados adsorbidos en este catalizador después de los ocho ciclos; los cuales, si bien son intermediarios de reacción, también pueden ser venenos catalíticos ya que quedan adsorbidos en la superficie catalítica, explicando el por qué el desempeño en el octavo ciclo decrece, que si bien no es significativo, presenta un aumento de la T<sub>50%</sub> y formación de CO.

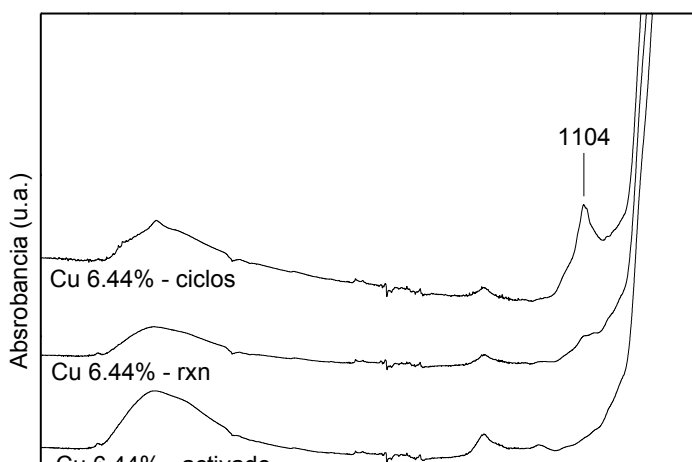


Figura 3.19. Espectros de IR del catalizador de CuO/TiO<sub>2</sub> al 6.44% antes de reacción, después de una prueba catalítica y después de ocho ciclos de uso.

### 3.6 Discusión general

Es preciso destacar que los resultados de las pruebas catalíticas y las caracterizaciones realizadas en el presente trabajo fueron empleadas para tener un análisis cualitativo tanto del desempeño catalítico en la combustión de hollín, Printex U como modelo, como de la superficie de los catalizadores de  $\text{CuO/TiO}_2$  con cargas de cobre de 6.44 y 11.34%, en busca del más prometedor en cuanto a la disminución de la temperatura de quemado del hollín y una combustión completa del mismo.

Por tanto, en primera instancia se eligió para la síntesis de cada catalizador fresco el método de Depósito-Precipitación (con urea e hidróxido de sodio) ya que este método ha demostrado lograr un buen depósito de partículas de oro en el soporte y una alta dispersión de éstas. En cuanto a la activación del catalizador fresco se eligió hacer el tratamiento térmico a  $300^\circ\text{C}$  y se demostró que los catalizadores de oro, plata y cobre en su forma oxidada o reducida no influyen significativamente en la actividad catalítica de cada uno de estos catalizadores.

Otro factor de suma importancia es el tipo de contacto entre la mezcla catalizador activado-hollín, resultando una gran diferencia en los resultados entre el “contacto débil” (uso de espátula) y el “contacto fuerte” (uso de mortero), siendo el segundo un método frecuentemente usado en investigaciones similares a escala laboratorio gracias a que disminuye las limitaciones por transferencia de masa, disminuyendo considerablemente la temperatura al 50% de combustión de hollín, en donde los catalizadores de  $\text{CuO/TiO}_2$  demostraron ser mucho más activos que el catalizador de  $\text{Au/TiO}_2$  y el catalizador de  $\text{Ag}_2\text{O/TiO}_2$  aún en pruebas haciendo un contacto con espátula.

La Tabla 4.1 muestra los resultados más significativos de las pruebas catalíticas comparando cada uno de los catalizadores empleados, y se observa

que sin duda los catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> y Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> aumentan la selectividad hacia CO<sub>2</sub> sobrepasando el 54% que se presenta en la combustión no catalítica del hollín, sin embargo, la T<sub>50%</sub> alcanzada con ambos catalizadores es mayor de los 460°C, una temperatura que aún se considera muy alta para los objetivos de este trabajo.

A diferencia de lo anterior los catalizadores de CuO/TiO<sub>2</sub> sintetizados alcanzaron una T<sub>50%</sub> a temperaturas por debajo de los 400°C, y la selectividad hacia CO<sub>2</sub> fue del 100% aún cuando la carga de cobre fue menor al 1%.

Al aumentar la carga de Cu en lo catalizadores de CuO/TiO<sub>2</sub>, se observó que el catalizador con carga de cobre del 6.44% resultó ser el candidato más prometedor ya que presenta las siguientes características:

- Disminución a 336°C de la temperatura al 50% de conversión del hollín y la combustión completa de éste.
- Diámetro promedio de partículas de CuO de 2.3 nm (3.9 nm más pequeño que el catalizador con carga de cobre del 11.34%) y alta dispersión de éstas sobre el soporte.
- De acuerdo con lo obtenido en la técnica de espectroscopia UV-Visible el Cu<sup>0</sup> se oxida con facilidad en presencia de aire a temperaturas menores a 200°C, y en el análisis DRIFT se muestra que el catalizador comienza a ser activo a partir de esta temperatura.
- Presenta una buena estabilidad térmica y mecánica, debido a una baja aglomeración de las nanopartículas de CuO después de varios ciclos de uso a temperaturas mayores a los 600°C

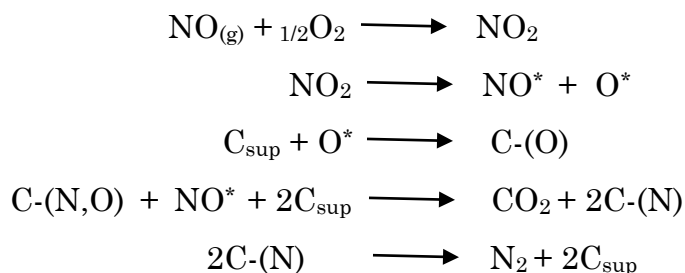


Tabla 4.1. Comparación de resultados de pruebas catalíticas, catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> y CuO/TiO<sub>2</sub>.

Catalizador activado con aire	Carga de metal (%p/p) (EDS)	Método de Preparación	T <sub>50%</sub> (°C)		Selectividad a CO <sub>2</sub> (%)	
			C. suave	C. íntimo	C. suave	C. íntimo
Au/TiO <sub>2</sub>	2.98	DP-U	558	496	100.00	100.00
Ag <sub>2</sub> O /TiO <sub>2</sub>	1.50	DP-NaOH	563	512	69.54	92.03
CuO/TiO <sub>2</sub>	0.78	DP-U	433	395	100.00	100.00
CuO/TiO <sub>2</sub>	2.61	DP-U	***	377	***	100.00
CuO/TiO <sub>2</sub>	6.44	DP-U	***	336	***	100.00
CuO/TiO <sub>2</sub>	11.34	DP-U	***	337	***	99.95

\*\*\*: No se realizaron con contacto suave estas pruebas.

Es importante mencionar la participación de los NO<sub>x</sub>, los cuales aumentan la cantidad de intermediarios superficiales activos en la reacción de combustión, favoreciendo la rapidez de formación del dióxido de carbono y la reducción de NO y NO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>. Tal y como se describe en el apartado 3.4 del presente trabajo, la formación de NO<sub>2</sub> es fundamental ya que este se disocia y se adsorbe en la superficie catalítica a temperaturas similares a las que el CO<sub>2</sub> se forma con mayor rapidez, según las siguientes ecuaciones y corroborándolo con la Figura 3.9 que presenta la evolución del NO y NO<sub>2</sub>.



# **CAPÍTULO IV**

## **CONCLUSIONES**

## 4.1 Conclusiones

Los catalizadores de Au, Ag<sub>2</sub>O y CuO soportados en TiO<sub>2</sub> resultaron ser una alternativa para la eliminación del hollín a temperaturas debajo de 550°C, observándose que la preparación por el método depósito-precipitación y el contacto fuerte entre el catalizador activado y el hollín fueron determinantes en la mejora de la actividad catalítica de estos catalizadores, donde la reducción y la oxidación, bajo un flujo de H<sub>2</sub> y de aire, no influyó en éste desempeño catalítico, eligiendo así como gas de activación óptimo al aire. Obteniendo, con los catalizadores de CuO, las temperaturas más bajas en la combustión del hollín donde el aumento en la carga de cobre también fue un factor importante. Resultando que: CuO/TiO<sub>2</sub> 6.44% > CuO/TiO<sub>2</sub> 11.34% > CuO/TiO<sub>2</sub> 2.61% = CuO/TiO<sub>2</sub> 0.78% > Au/TiO<sub>2</sub> 2.93% > Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 1.30%, respecto a la actividad catalítica.

La caracterización del catalizador más activo (CuO/TiO<sub>2</sub> al 6.44% p/p de cobre) mostró que el tamaño promedio de las partículas de CuO es de alrededor de 2.3 nm presentando una alta dispersión sobre el soporte (desviación estándar de 0.89 nm), la fase activa se encuentra en estado oxidado (CuO) antes del inicio de la combustión de hollín, presentando a lo largo de la reacción una evidente adsorción y desorción de intermediarios carbonatados. Asimismo, este catalizador presentó estabilidad térmica y mecánica altas, ya que se mantuvo activo después de varios usos. Representando un material prometedor para la eliminación de partículas de carbón emitidas por motores a diésel.

# **ANEXOS**

# ANEXO A

## ALGORITMO DE CÁLCULO DEL MÉTODO DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN

### Método DP-urea. Catalizadores frescos de Au y Cu

El primer paso del cálculo consiste en establecer la cantidad de catalizador a sintetizar y el porcentaje en peso del metal a depositar considerando que la concentración molar del precursor debe ser de  $4.2 \times 10^{-3}$  y la proporción molar urea:precursor se recomienda deba ser 1:100 para lo cual se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\eta_M = \left( \frac{m_{p25} * m_M}{100 * PM_M} \right)$$

$$m_{precursor} = \eta_M * PM_{precursor}$$

$$Vol_{agua} = \left( \frac{m_{precursor}}{PM_{precursor} * M_{precursor}} \right)$$

$$m_{urea} = Vol_{agua} * M_{urea} * PM_{urea}$$

Donde:

$\eta_M$ : mol de metal

$m_{P25}$ : masa en gramos de titania Degussa P-25 a emplear

$m_M$ : masa en gramos de metal a depositar

$m_{precursor}$ : masa en gramos del precursor del metal

$m_{urea}$ : masa en gramos de urea

$PM_M$ : peso molecular del metal

$PM_{precursor}$ : peso molecular del precursor

$PM_{urea}$ : peso molecular de urea

$M_{\text{precursor}}$ : concentración molar del precursor

$M_{\text{urea}}$ : concentración molar de urea

### **Método DP-NaOH. Catalizador fresco de Ag**

Este método es similar al DP-U a excepción de que la cantidad de hidróxido de sodio no se calcula, este se agrega a la solución hasta registrar un valor de pH de 9 o aproximado.

# ANEXO B

## IN-SITU RESEARCH RIG-150

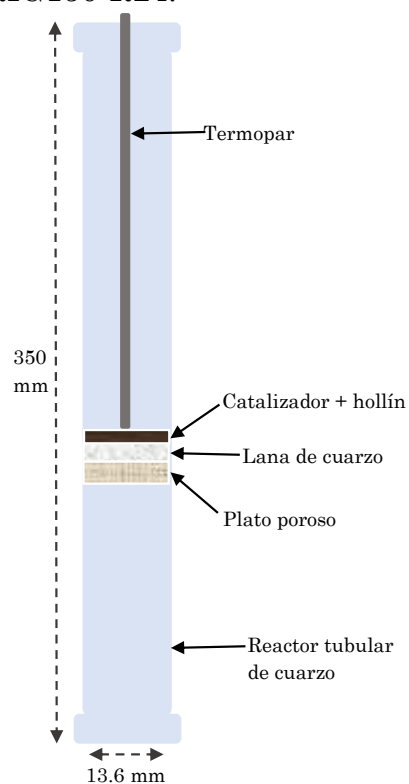
Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en el reactor existente en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, UNAM, que consta de un reactor de cuarzo tubular con un plato poroso. Los gases reactantes se alimentan por medio de válvulas con controladores de flujo volumétrico a través de líneas independientes los cuales se mezclan antes de entrar al reactor.

En la Figura A-b se muestra la disposición del reactor. La lana de cuarzo y el plato poroso actúan como soporte del lecho catalítico evitando su arrastre al paso del gas, la mezcla catalizador activado-hollín es depositada de tal forma que la superficie del lecho quede uniforme para favorecer la distribución del gas de reacción y así evitar la formación de caminos preferentes. El calentamiento del sistema de reacción es mediante una chaqueta para altas temperaturas (700°C) controlando la rampa de calentamiento a través de la inserción de un termopar en el lecho catalítico conectado al software RIG150-R24.

Figura A-b.  
Reactor tubular  
con chaqueta de  
calentamiento.



Figura A-b. Reactor tubular con chaqueta de calentamiento.



# REFERENCIAS

- [1] Environmental Protection Agency. Particulate matter (PM) pollution, EPA.gov, <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM>, 2017.
- [2] K. Shimizu, H. Kawachi, A. Satsuma. Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalyst, *Appl. Catal. B* 96, 169, 2010.
- [3] R. Kimura, J. Wakabayashi, S.P. Elangovan, M. Ogura, T. Okubo. Nepheline from  $K_2CO_3$ /nanosized sodalite as a prospective candidate for diesel soot combustion. *J. Am. Chem Soc.* 130(39), 2008.
- [4] Instituto Nacional de Ecología y Cambio climático. Calidad del aire-información básica, [inecc.gob.mx, http://www.inecc.gob.mx/calaire-informacion-basica/564-calairenormatividad](http://www.inecc.gob.mx/calaire-informacion-basica/564-calairenormatividad), 2017.
- [5] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. NOMS en materia de emisiones de fuentes móviles, [semarnat.mx, http://www.semarnat.mx/leyes-y-normas/nom-fuentesmoviles](http://www.semarnat.mx/leyes-y-normas/nom-fuentesmoviles), 2012.
- [6] B. A. van Setten, M. Makkee, and J. Moulijn. Science and technology of catalytic diesel particulate filters, *Catalysis Reviews - Science and Technology*, vol. 43–44, 2001.
- [7] P. Kirchen, P. Obrecht, K. Boulouchos, A. Bertola. Exhaust-stream and in-cylinder measurements and analysis of the soot emissions from a common rail diesel engine using two fuels, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2010.
- [8] O. Deutschmann, A. G. Konstandopoulos. *Catalytic Technology for Soot and Gaseous Pollution Control*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [9] World Health Organization. Air Quality Guidelines, [euro.who.int, http://www.euro.who.int/Document/E90038](http://www.euro.who.int/Document/E90038), 2005.
- [10] Z. Du. Kinetic Modeling of Carbon Oxidation, PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1990.



- [11] S. Schraml, S. Will, A. Leipertz. Simultaneous measurement of soot mass concentration and primary particle size in the exhaust of a DI diesel engine by time-resolved laser-induced incandescence (TIRE-LII), SAE paper, 1999.
- [12] B. Stanmore, V. Tschamber, and J. F. Brilhac. Oxidation of carbon by  $\text{NO}_x$ , with particular reference to  $\text{NO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$ , *Fuel*, vol. 87, 2008.
- [13] Y. Teraoka, K. Nakano, S. Kagawa and W.F. Shangguan. Simultaneous removal of nitrogen oxides and diesel soot particulates catalyzed by perovskite-type oxides, *Applied Catalysis B, Environmental* 5, 1995.
- [14] J. P. Neeft, X. Nijhuis, E. Smakman, M. Makkee, and J. A. Moulijn. Kinetics of the oxidation of diesel soot, *Fuel*, vol. 76, no. 12, 1997.
- [15] F. Jacquot, V. Logie, J. F. Brilhac, and P. Gilot. Kinetics of the oxidation of carbon black by  $\text{NO}_2$ : Influence of the presence of water and oxygen, *Carbon*, vol. 40, no. 3, 2002.
- [16] I. Smith, D. Harris. *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [17] P. Campbell and R. Mitchell. The impact of the distributions of surface oxides and their migration on characterization of the heterogeneous carbon-oxygen reaction, *Combustion and Flame*, vol. 154, 2008.
- [18] L. Retailleau, R. Vonarb, V. Perrichon, E. Jean, and D. Bianchi. Catalytic oxidation of a diesel soot formed in the presence of a cerium additive. I. characterization of the cerium fraction using magnetic susceptibility and temperature programmed desorption, *Energy & Fuels*, vol. 18, no. 3, 2004.
- [19] K. Yoshida, S. Makino, S. Sumiya. Simultaneous reduction of  $\text{NO}_x$  and particulate emissions from diesel exhaust, SAE Technical paper 892046, 1989.
- [20] B. A. van Setten, M. Makkee, and J. Moulijn. Science and technology of catalytic diesel particulate filters, *Catalysis Reviews - Science and Technology*, vol. 43–44, 2001.
- [21] F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa. Kinetics of soot— $\text{O}_2$ , soot— $\text{NO}$  and soot— $\text{O}_2$ — $\text{NO}$  reactions over spinel-type  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 12, 1997.

- [22] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Poschl. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon*, vol. 43, no. 8, 2005.
- [23] C. Mims. *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [24] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn. Catalytic oxidation of carbon black. I. Activity of catalysts and classification of oxidation profiles, *Fuel* 77, 1998
- [25] B. Stanmore, J.-F. Brilhac, and P. Gilot. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models, *Carbon*, vol. 39, 2001.
- [26] A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, R. Zanella. Bimetallic Au-Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by deposition-precipitation: High activity and stability in CO oxidation, *Journal of Catalysis*, 2011.
- [27] A. Sandoval, C. Louis, R. Zanella. Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic Au-Cu/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by deposition-precipitation with urea, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013.
- [28] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide, *J. Catal.*, 115, 1989.
- [29] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis. Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2002.
- [30] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis. Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO<sub>2</sub> during preparation by deposition-precipitation with NaOH and with urea and by cation adsorption, *Appl. Catal. A*, 291, 2005.
- [31] S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta. Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO<sub>2</sub> and the structure sensitivity in low-Temperature oxidation of CO, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 91, 1995.
- [32] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara. Preparation of catalyst V., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 72, 1991.
- [33] W.H.R. Shaw, J.J. Bordeaux. The decomposition of urea in aqueous media, *JACS*, 77, 1955.

- [34] D. Syomin, B.E. Koel. Probing the reactivity of C6-hydrocarbons on Au surfaces, *Surface Science*. Vol. 498, 2002.
- [35] G. C. Bond, D. T Thompson, Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide *Gold Bull*. Vol. 33, 2000.
- [36] The Cary Company. Printex U powder, Orion Engineered Carbons <http://www.thecarycompany.com/>, 2017.
- [37] Z. F. Monge. Interacción de distintos tipos de hollín con CO<sub>2</sub>, proyecto final de Carrera, Departamento de ingeniería química y tecnologías del medio ambiente, Universidad de Zaragoza, España, 2010.
- [38] L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos. Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems, *Applied Catalysis A*:171, 1998.
- [39] T. Del-Castillo-Castro, E. Larios-Rodríguez, Z. Molina-Arenas, M.M. Castillo-Ortega, J. Tanori. Synthesis and characterization of metallic nanoparticles and their incorporation into electroconductive polymer composites, *Composites, Part A*, 38, 2007.