
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



**Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral,
para la obtención del Grado Académico de:
Magister en Química**

En el campo de: **Catálisis heterogénea**

Título de la Tesis: **“Desarrollo de microrreactores basados en películas y nano-
partículas de zeolita”**

Unidad de Investigación donde se realizó: **Instituto de Investigaciones en Catálisis y
Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET)**

Nombre y apellido del autor: **Lic. Claudio Nicolás Perez**

Nombre y apellido del Director de la Tesis: **Dr. Juan Manuel Zamaro**

Nombre y apellido del Codirector de la Tesis: **Dr. Eduardo Ernesto Miró**

Nombre y apellido de los miembros del Jurado de la Tesis:

Titulares: **Dr. Ulises Sedrán**

Dr. José Fernandez

Dr. Jorge Sambeth

Año de presentación: **2014**

Agradecimientos

A mis padres, por su apoyo incondicional

A mi familia y amigos, por acompañarme en este camino

A Juan Manuel, por su esfuerzo y comprensión

A todos los que formaron parte de esta etapa

¡Gracias!

Las estructuras catalíticas constituidas por canales de dimensiones menores a 500 micrómetros se denominan microrreactores, y se han comenzado a estudiar intensamente en los últimos años debido a las ventajas que presentan respecto de los catalizadores estructurados convencionales. Dicha miniaturización puede generar mejoras en el rendimiento de procesos catalíticos, pero al mismo tiempo aumenta la dificultad en la deposición y adherencia de las fases activas en forma de películas en las paredes interiores de los canales. Este inconveniente es mayor si dichas paredes son de aleaciones metálicas, dada la poca rugosidad superficial de las mismas. Para contrarrestar esto, una posible solución es depositar una capa de soporte poroso de elevada área. En la presente Tesis se plantea la síntesis de películas de zeolita sobre estructuras metálicas, que sirvan de soporte de los elementos activos. En este sentido, se estudiaron estrategias de síntesis con el fin de obtener películas de mordenita, adherentes, estables y homogéneas sobre micromallas de latón y láminas delgadas de acero Fecralloy®. Se investigaron variables como cantidad y tipo de cristales de siembra, tratamientos superficiales, concentración de reactivos y tiempo de síntesis. Los mejores resultados se obtuvieron luego de una reversión de carga de la superficie del soporte a través de un polímero catiónico, empleando una suspensión diluida de cristales de siembra y una concentración media del gel de síntesis. Los crecimientos obtenidos fueron cristalinos, con orientaciones cristalográficas definidas y espesores adecuados. Seguidamente, estos sistemas fueron probados en una reacción test sencilla como es la oxidación de CO. La fase activa incorporada en las películas consistió de óxidos de cobre y cerio, y se estudiaron diferentes alternativas de incorporación. La mejor alternativa fue incorporar el cobre por intercambio iónico, seguido de una impregnación de CeO₂ a partir de una suspensión coloidal y posteriormente realizar un tratamiento consecutivo de reducción y oxidación a elevadas temperaturas. Este tratamiento generó pequeñas partículas segregadas de CuO y CeO₂ que actúan en forma sinérgica y mejoran el rendimiento catalítico. De esta manera, se obtuvieron microrreactores basados en materiales de alta conductividad térmica en una configuración simple, con recubrimientos mecánica y químicamente estables, empleando elementos activos de bajo costo.

ÍNDICE

CAPÍTULO I: Introducción	0
I.1. Microrreactores	1
I.2. Películas catalíticas de zeolita.....	2
<i>I.2.1. Películas de zeolita aplicadas a microrreactores</i>	<i>5</i>
I.3. Aplicación catalítica: Oxidación de CO.....	7
I.4. Objetivos	9
I.5. Bibliografía	10
CAPITULO II: Materiales y procedimientos experimentales	15
II.1. Preparación de catalizadores en polvo de Cu,Ce-mordenita	16
II.2. Preparación de microrreactores basados en Fecralloy	18
<i>II.2.1. Materiales y pretratamientos</i>	<i>18</i>
<i>II.2.2. Proceso de crecimiento de la película de zeolita.....</i>	<i>19</i>
<i>II.2.3. Incorporación de metales activos.....</i>	<i>21</i>
<i>II.2.4. Ensamble y montaje de microrreactores de Fecralloy</i>	<i>21</i>
II.3. Preparación de microrreactores basados en latón	22
<i>II.3.1. Materiales y proceso de recubrimientos de zeolita</i>	<i>22</i>
<i>II.3.2. Incorporación de metales activos.....</i>	<i>22</i>
<i>II.3.3. Ensamble y montaje de microrreactores de latón</i>	<i>23</i>
II.4. Evaluaciones catalíticas.....	25
II.5. Caracterizaciones	25
<i>II.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	<i>25</i>
<i>II.5.2. Análisis químico elemental de rayos x por sonda de electrones (EPMA).....</i>	<i>26</i>
<i>II.5.3. Difracción de rayos X (XRD).....</i>	<i>26</i>
<i>II.5.4. Reducción a temperatura programada con H₂ (H₂-TPR).....</i>	<i>27</i>
<i>II.5.5. Espectroscopia laser Raman (LRS).....</i>	<i>27</i>

II.5.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	28
II.6. Bibliografía	29
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
CAPITULO III: Catalizadores en polvo de Cu,Ce-mordenita.....	30
III.1. Catalizadores en polvo	31
III.1.1. Desempeño catalítico.....	31
III.1.2. Caracterizaciones	34
III.2. Conclusiones parciales	38
III.3. Bibliografía	39
CAPÍTULO IV: Microrreactores basados en láminas de Fecralloy	40
IV.1. Síntesis de zeolita sobre láminas calcinadas a 900 °C.....	41
IV.1.1. Evolución temporal de los crecimientos de zeolita	41
IV.1.2. Efecto de la concentración de cristales de siembra	43
IV.2. Síntesis de zeolita sobre soportes tratados con PDDA.....	45
IV.2.1. Evolución temporal de los crecimientos de zeolita	47
IV.2.2. Efecto de la concentración de siembra y del gel de síntesis	48
IV.2.3. Efecto de diferentes tipos de nanocristales de siembra	50
IV.3. Incorporación de cobre y cerio como especies activas	53
IV.4. Microrreactores de Cu,Ce mordenita/Fecralloy.....	55
IV.4.1. Desempeño catalítico.....	55
IV.5. Conclusiones Parciales.....	58
IV.6. Bibliografía	59
CAPÍTULO V: Microrreactores basados en micromallas de Latón	60
V.1 Síntesis de mordenita en micromallas de Latón	61
V.2. Microrreactores de Cu,Ce-mordenita/Latón.....	66
V.2.1. Caracterización de especies activas	66

<i>V.2.2. Desempeño catalítico.....</i>	<i>70</i>
V.3. Conclusiones parciales.....	75
V.4. Bibliografía.....	76
CAPÍTULO VI: Conclusiones finales.....	77
ANEXOS	

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I.1. Microrreactores

En los últimos años se ha incrementado el interés en aplicar reactores de pequeño tamaño en diferentes tipos de procesos catalíticos, debido a las ventajas que presentan respecto a los reactores convencionales. Estas estructuras catalíticas constituidas por canales de dimensiones menores a 500 micrómetros, denominadas microrreactores, presentan una alta relación superficie de contacto/volumen, la cual oscila entre 10000 y 50000 m²/m³, mientras que en un reactor convencional es de alrededor de 100 m²/m³. Como consecuencia de ello, se obtienen elevadas velocidades de transferencia de calor y materia [1]. Estas características permiten operar controladamente reacciones altamente exotérmicas o endotérmicas, evitar la generación de puntos calientes (hot-spots) [2], mejorar la eficiencia catalítica, lograr mayor selectividad [3], menor consumo de energía y menor generación de productos secundarios indeseables, que implica beneficios tanto económicos como de impacto ambiental [1]. Entre las principales áreas de aplicación de los microrreactores se encuentran los procesos en química fina y farmacéutica, las energías renovables y la producción de combustible, tanto en fase líquida como en fase gaseosa [4].

Hoy en día, con las herramientas de fabricación disponibles, los microrreactores pueden ser construidos con diversas configuraciones, permitiendo diferentes conceptos de diseño que se adaptan a cada necesidad y que no son posibles con la tecnología convencional de lecho fijo. En la literatura se reportan preparaciones de sistemas con soportes de distintos materiales, como aleaciones metálicas, cerámicas, carbonosas o materiales compuestos que pueden encontrarse en forma de láminas con microcanales, mallas, espumas o fibras. Dependiendo de la aplicación, dichos sistemas pueden incorporar fases catalíticas activas compuestas de metales soportados sobre óxidos, principalmente alúmina, como por ejemplo Rh/Al₂O₃ [5], Ni/Al₂O₃ [6], V₂O₅/TiO₂ [7], Cu/ZnO/Al₂O₃ [8]. Los sustratos más utilizados son acero inoxidable y sílice, aunque también han sido usadas aleaciones de molibdeno y aluminio [9-11], alambres de latón [12] y monolitos de latón [13]. Este último material, presenta una alta conductividad térmica y un bajo calor específico [14]. Se ha visto que la utilización de aleaciones de mayor conductividad térmica son ventajosas para ser aplicadas en catalizadores estructurados. Groppi et al. [15] han investigado

experimental y teóricamente el concepto de "monolitos de alta conductividad", tanto en la transferencia de calor como en reacción, usando prototipos de cobre tipo panel de abeja. Concluyeron que la excelente conductividad térmica de los monolitos de cobre permite la operación isotérmica radial del catalizador, incluso bajo grandes cargas de calor típicas de aplicaciones industriales. Es decir que permiten la operación isotérmica de reacciones altamente endo o exotérmicas [16].

A pesar de las ventajas que suponen los microrreactores, su desarrollo está condicionado por la incorporación de la fase catalítica en forma selectiva, homogénea y adherente en las reducidas dimensiones de los microcanales. En este sentido se han desarrollado estrategias para anclar eficazmente la fase activa. Por ejemplo, recientemente Cadús et al. trataron térmica y químicamente la superficie de monolitos de cobre para segregar óxidos del mismo material que sirvieron como soporte de la fase catalítica [17]. Algo similar hicieron Montes, Sambeth y colaboradores al tratar monolitos de aluminio por anodizado para segregar Al_2O_3 superficial [18]. También se han desarrollado aleaciones ferríticas que contienen aluminio, por ejemplo la aleación de Fe, Cr y Al, denominada Fecralloy®, que permite la formación superficial de alúmina cuando es sometida a ciertos tratamientos fisicoquímicos. Esta película de óxido podría ayudar a retener las especies activas aunque no presenta elevada superficie específica. No obstante, puede depositarse otra capa de soporte de elevada área (como pueden ser las zeolitas) fuertemente adherida sobre dicha capa de alúmina [19, 20].

I.2. Películas catalíticas de zeolita

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos constituidos por aluminosilicatos hidratados cuya red estructural presenta cationes y moléculas de agua, las cuales poseen cierto grado de movilidad, permitiendo el intercambio iónico y la deshidratación reversible. Pueden emplearse en una amplia variedad de reacciones debido a sus propiedades específicas tales como acidez de Brønsted, estabilidad térmica, selectividad de forma, fácil regeneración y reproducibilidad de síntesis [21]. Pueden ser desarrolladas en forma de películas en una amplia variedad de soportes incluyendo superficies metálicas, placas de cerámica, alambres metálicos, fibras orgánicas e inorgánicas, e incluso superficies con características especiales, como circuitos electrónicos o prótesis médicas. Las zeolitas se dividen en diferentes tipos de

estructuras, según las características topológicas de las mismas [22]. Dentro del tipo MOR se encuentra la mordenita (Figura I.1), que es una de las más estudiadas debido a su importancia a nivel industrial, ya que se ha utilizado para hidroisomerización, alquilación y en procesos de desparafinado.

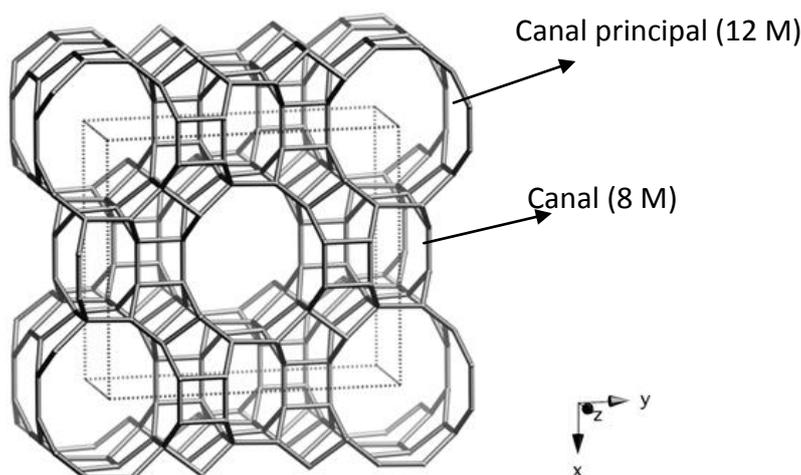


Figura I.1. Estructura de los canales de mordenita vista a lo largo del eje c (001)

Esta zeolita tiene una estructura ortorrómbica y su fórmula molecular teórica es $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Además, posee un sistema de poros compuesto por dos canales lineales paralelos. Como muestra la Figura I.1, el canal principal tiene una apertura elíptica de 12 miembros ($7 \text{ \AA} \times 6,5 \text{ \AA}$) en la dirección del eje cristalográfico c (001), donde están los sitios de intercambio más accesibles. El otro canal efectivo posee 8 miembros ($5,7 \text{ \AA} \times 2,6 \text{ \AA}$) y ambos están interconectados por canales interiores también de 8 miembros [22, 23]. Esta estructura presenta ventajas respecto a otras zeolitas como pueden ser ZSM5 y ferrierita, en cuanto a la capacidad de intercambio iónico y al tamaño de poros en donde puede alojarse la fase activa. La fase zeolítica Mordenita existe en la naturaleza, pero también puede sintetizarse de manera relativamente sencilla, ya que no utiliza templante durante el proceso de síntesis.

En el grupo de investigación en el cual se desarrolló la presente Tesis, se han realizado durante los últimos años investigaciones sobre la síntesis de películas catalíticas de zeolitas. Por ejemplo, mediante una combinación de métodos, se han sintetizado películas de mordenita con propiedades fisicoquímicas híbridas sobre

monolitos de cordierita, los cuales se aplicaron en la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x [24]. También se han explorado variantes de síntesis hidrotérmica y se han obtenido catalizadores de mordenita y ZSM-5 sobre espumas de CSi y sobre monolitos de acero Fecralloy y de cerámica cordierita [20, 25-27]. Además diferentes grupos de investigación han preparado, mediante diversos métodos, películas catalíticas de zeolitas del tipo MOR [28-30], ETS-10 [29], BEA [31], LTA [32] y FAU [29-33], en distintos soportes como monolitos cerámicos, espumas de latón y microcanales de acero inoxidable. Eleta et al. [34], con la idea de hacer una comparación de métodos, depositaron zeolita MFI sobre monolitos de Fecralloy, por un lado mediante washcoating y por otro lado in situ por síntesis hidrotérmica directa. Concluyeron que el último método presenta ventajas, ya que genera una película con más adherencia y con cristales con orientación definida. Los primeros trabajos de síntesis de zeolitas en sustratos con alta conductividad térmica fueron realizados por Davis et al. [35], quienes obtuvieron por síntesis directa películas de zeolita Y sobre sustratos de cobre y analizaron el efecto de diversos tratamientos superficiales sobre la adherencia del recubrimiento. Luego, Mintova et al. y Valtchev et al. [36-38] estudiaron la síntesis directa de películas de zeolitas (zeolita Y, ZSM-5, silicalita-1 y SAPO-5) sobre sustratos de cobre y latón. Una variante de la síntesis directa es la síntesis secundaria. En este procedimiento los cristales de siembra crecen formando una capa continua durante el tratamiento hidrotérmico, lo que permite el desacople de los procesos de nucleación y crecimiento de la zeolita. Además, el método permite una mejor manipulación de la síntesis con respecto a la microestructura y orientación de los cristales obtenidos [39]. Daou et al. [40] generaron una película de dos capas sobre aleaciones de aluminio. La capa inferior de ZSM-5 la obtuvieron por síntesis directa, luego funcionalizaron la superficie con un polímero catiónico para adherir los cristales de siembra y utilizaron el método de crecimiento secundario para la capa superior de zeolita EMC-2. Otro ejemplo de funcionalización superficial se observa en el trabajo de Yang et al. [41] quienes utilizaron soluciones de alcoxisilanos para enlazar los cristales de siembra sobre la superficie de microcanales de acero inoxidable. Dado estos antecedentes y la experiencia adquirida, se plantea en la presente Tesis, utilizar el método de síntesis secundaria para obtener películas de zeolitas en sustratos metálicos y emplearlos como microreactores.

1.2.1. Películas de zeolita aplicada a microrreactores

Durante las últimas dos décadas se ha logrado un progreso considerable en el control del crecimiento de zeolitas de diversa naturaleza, así lo describe una serie de recientes revisiones [42-48]. Según algunos autores, el campo de las películas de zeolitas se divide en tres áreas principales de aplicación: separaciones de moléculas, sensores de gases y estructuras catalíticas [48]. Dentro de esta última, respecto a la aplicación como microrreactores, se llevó a cabo una búsqueda específica de antecedentes en la base de datos bibliográfica Scopus. Esta se hizo con la palabra “microrreactor” en el motor de búsqueda en los títulos, resúmenes y palabras clave, dentro de estos resultados, se restringió a “microrreactor + zeolite film”. La Figura 1.2 muestra los resultados, en donde se observa la evolución de los últimos 20 años de estudios en el área de microrreactores en general. En los últimos 10 años ha aumentado considerablemente el número de trabajos. Cabe aclarar que hasta hace un par de décadas, se consideraba como microrreactor a reactores tubulares de diámetro milimétricos rellenos de un lecho catalítico. La búsqueda dio como resultado 3716 publicaciones, de las cuales 99 fueron investigaciones de microrreactores reales basados en películas de zeolita (“microrreactor + zeolite film”). Se puede apreciar que dichos antecedentes en este tópico no son muy abundantes, y que los primeros trabajos aparecen cerca del año 2000. Por esos años Rebrov et al. [49] obtuvieron crecimientos de zeolita ZSM-5 sobre placas de acero inoxidable con canales paralelos de 500 μm de ancho. Estudiaron las variables de la síntesis hidrotérmica directa y mostraron que los crecimientos fueron activos y selectivos en la RCS de NO_x . Más recientemente [50, 51], se han obtenido crecimientos de zeolita MFI sobre el mismo tipo de sustrato mediante síntesis secundaria y cristalización por transporte en fase vapor, ambos métodos mostraron buen desarrollo, pero en el último los tiempos de síntesis fueron de entre 8 y 16 días. Chau et al. [52] aplicaron métodos de fabricación empleados en microelectrónica para obtener películas de zeolita MFI en soportes de sílice, con arquitecturas micrométricas grabados por fotolitografía. En tanto que Yuranov et al. [53], obtuvieron microrreactores basados en fibras sinterizadas comerciales de aleación Ni-Cr-Al recubiertas con zeolita MFI, los cuales fueron eficientes en la descomposición de N_2O .

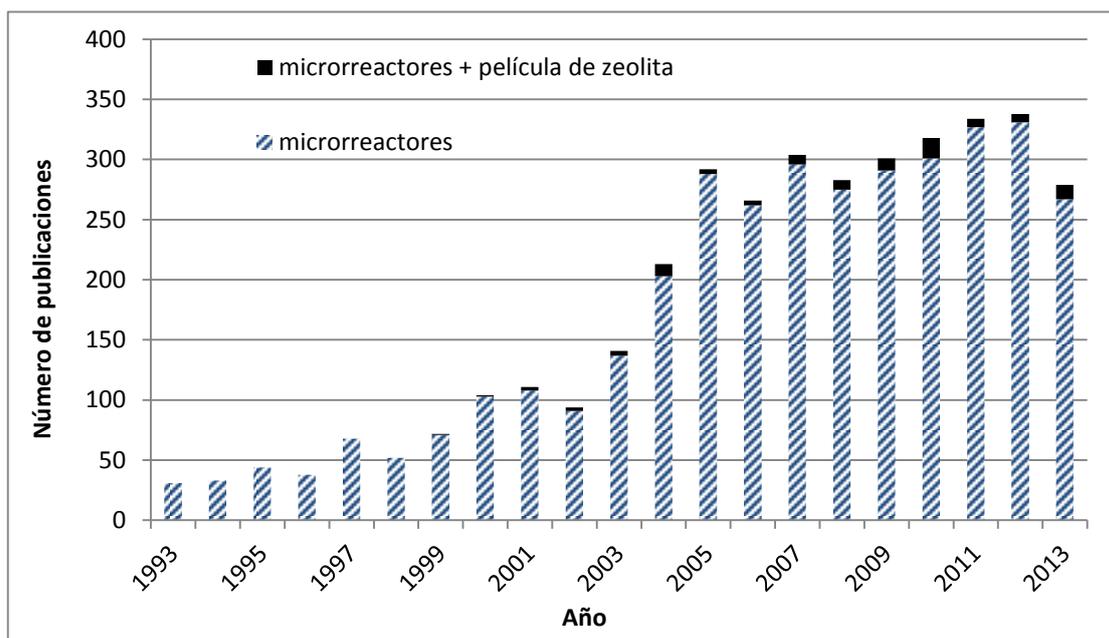


Figura I.2. Numero de publicaciones sobre microrreactores basados en películas de zeolitas (base de datos: Scopus)

Por otro lado Santamaria et al. [54] obtuvieron diferentes tipos de películas de zeolita (mordenita, zeolita Y, ETS-10) por síntesis secundaria en las paredes de microreactores de acero con canales de 500 μm . Las películas se intercambiaron con Pt y se evaluaron en la oxidación catalítica selectiva de CO. También por síntesis secundaria se han sintetizado películas delgadas de mordenita confinadas dentro de microcanales paralelos de 350 μm en platos de latón [30]. Yeung et al. [55] depositaron una película catalítica de zeolita CsNaX en el interior de un tubo capilar de cuarzo de 500 μm de diámetro interior. El procedimiento implicó la siembra del tubo capilar con nanocristales de zeolita seguido por el método de síntesis hidrotérmica en condiciones de flujo. El microreactor capilar se empleó en la reacción de condensación de Knoevenagel de benzaldehído y cianoacetato de etilo. Mientras que Yuan et al. [56] estudiaron la preparación de películas de zeolita tipo FAU por síntesis secundaria sobre mallas de FeCrAlloy (150 μm de diámetro de hilo y 200 μm de separación entre hilos) la cual fue utilizada en el craqueo de n-octano.

I.3. Aplicación catalítica: oxidación de CO

Las reacciones catalíticas heterogéneas gas-sólido han sido objeto de numerosas investigaciones en problemáticas relacionadas con la contaminación ambiental. En este sentido la eliminación catalítica de CO en diversos tipos de corrientes gaseosas presenta una gran relevancia en la actualidad. El monóxido de carbono es un gas incoloro e inodoro y debido a su alta afinidad con la hemoglobina, es un gas muy tóxico para los seres humanos y los animales [57]. La oxidación catalítica de CO a CO₂ es una buena solución para resolver este problema ambiental. Dicho proceso de oxidación es simple, ya que se lleva a cabo en presencia de oxígeno y un catalizador a temperaturas relativamente bajas. Por otra parte, como se mencionó anteriormente, el potencial de intensificación de procesos en reactores microestructurados ha llamado la atención en el campo de la tecnología energética, como por ejemplo la generación de energía en medios portátiles, móviles y compactos [4]. Particularmente, el desarrollo de procesos de purificación de hidrógeno para utilizarlo en celdas de combustible. El hidrógeno generalmente se obtiene por reformado y los gases resultantes contienen alrededor de 1% de CO, siendo necesario disminuir su concentración a niveles menores de 10 ppm para no envenenar los electrodos de las celdas [58, 59]. Uno de los métodos más eficaces para la eliminación de CO de una corriente de hidrógeno es la oxidación preferencial (COPrOx). Además de su importancia ambiental, la oxidación de CO puede ser considerada una reacción sonda interesante para la caracterización de las superficies de óxidos y de nuevos materiales [60]. Esta reacción sencilla facilita la correlación entre propiedades y el desempeño de los sistemas catalíticos. Por tales motivos, se ha tomado la oxidación de CO como reacción representativa para el estudio de catalizadores aplicables a reacciones catalíticas heterogéneas en fase gaseosa.

Existen numerosas formulaciones de fases activas para aplicar en la oxidación de CO. Hace unas décadas atrás, el desarrollo de convertidores catalíticos destacó la excepcional actividad de metales preciosos como el Pt, Pd, Rh y Ru en la oxidación de CO [60]. En tanto que para la oxidación preferencial de CO en corrientes de hidrógeno (COPrOx) los catalizadores basados en Ru y Pt parecen ser los más prometedores en términos de actividad, estabilidad y rango de temperatura de funcionamiento. En este sentido se ha estudiado el uso de zeolitas como soporte para catalizadores de Pt,

generalmente con resultados satisfactorios [61]. Existen líneas de trabajo que se focalizan en mejorar el rendimiento de los catalizadores clásicos (Pd, Ru, Rh, Pt) mediante el uso de metales de transición u óxidos adicionales que promueven la actividad catalítica. Por ejemplo, el Fe y sus óxidos [62, 63], los óxidos de cerio, de estaño, de circonio y de titanio, entre otros [64]. Aunque los catalizadores de metales preciosos tienen una alta actividad catalítica y estabilidad, el alto costo desalienta su aplicación. Paralelamente ha habido notables progresos en la síntesis de catalizadores de óxidos de metales de transición de bajo costo, tales como Co_3O_4 , CuO_x y MnO_x . Se ha demostrado que éstos son muy versátiles en cuanto al estado de oxidación del catión ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$; $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$), lo que los hace atractivos para estudiarlos en este tipo de reacciones [60]. En este contexto, los catalizadores compuestos de óxidos mixtos de cobre y cerio han recibido considerable atención [65-72]. Se han realizado investigaciones que demostraron que dichos óxidos presentan una alta actividad catalítica, comparable con los metales nobles, debido al efecto sinérgico surgido del contacto entre el CuO y CeO_2 [66, 67]. En general los métodos de preparación de CuO-CeO_2 tienen una fuerte influencia en el rendimiento catalítico. En este aspecto han sido reportados varios métodos de preparación, tales como precipitación, sol-gel e impregnación [66-77]. Se han realizado preparaciones de catalizadores de cobre y cerio soportados en zeolitas en forma de polvo [78, 79], también catalizadores de cobre y cerio en microcanales evaluados en COPrOx [80, 81]. Sin embargo no se han encontrado investigaciones de aplicación de películas de Cu,Ce-zeolitas en microrreactores para las reacciones de oxidación de CO , lo que incentivó el interés perseguido en el marco del presente estudio.

I.4. Objetivos

Esta Tesis tiene por objetivo estudiar la preparación de microrreactores basados en sustratos metálicos recubiertos con películas de zeolita como soporte de fase activa, compuesta de óxidos de metales no nobles. Para ello, primeramente se plantea investigar los efectos de las condiciones del método de síntesis en las propiedades fisicoquímicas de las películas de zeolita, buscando obtener recubrimientos de espesores micrométricos, homogéneos y adherentes. Luego, se busca optimizar las técnicas de deposición de la fase activa en las películas, de manera de obtener una acción catalítica efectiva. Por último se pretende evaluar estos sistemas en reacciones de oxidación de CO. Para esto se proponen diferentes fases de investigación, que constituyen las hipótesis de trabajo:

- Preparar y caracterizar catalizadores en forma de polvo, compuestos de cristales de mordenita, con óxidos de cobre y cerio altamente dispersos. Luego, establecer rutas de preparación aplicables en recubrimientos.

- Sintetizar películas de mordenita en microestructuras metálicas, mediante el método de síntesis hidrotérmica asistida por siembra. Adaptar la técnica para cada caso en particular y estudiar las variables del proceso de crecimiento zeolítico.

- Incorporar iones y nanopartículas de cobre y cerio dentro de las películas de zeolita, por técnicas basadas en los estudios previos de los catalizadores en polvo.

- Realizar caracterizaciones fisicoquímicas de los sistemas mediante técnicas como DRX, SEM-EPMA, H₂-TPR, LRS y XPS. Luego, analizar las propiedades microestructurales, químicas y cristalográficas de las películas y la interacción de los componentes activos.

- Configurar los microrreactores en un sistema de reacción, evaluarlos en la oxidación de CO a modo de reacción test.

- Vincular las características fisicoquímicas de los microrreactores zeolíticos con su desempeño catalítico, generando conocimientos básicos para el desarrollo de los mismos.

I.5. Bibliografía

- [1] K.F. Jensen, *Chemical Engineering Science*, 56 (2001) 293.
- [2] G. Kolb, V. Hessel, *Chemical Engineering Journal*, 98 (2004) 1.
- [3] L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *Catalysis Today*, 110 (2005) 2.
- [4] G. Kolb, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 65 (2013) 1.
- [5] G. Chen, Q. Yuan, H. Li, S. Li, *Chemical Engineering Journal*, 101 (2004) 101.
- [6] A. Stefanescu, A.C. van Veen, E. Duval-Brunel, C. Mirodatos, *Chemical Engineering Science*, 62 (2007) 5092.
- [7] H. Ge, G. Chen, Q. Yuan, H. Li, *Catalysis Today*, 110 (2005) 171.
- [8] G. Park, S. Yim, Y. Yoon, W. Lee, C. Kim, D. Seo, K. Eguchi, *Journal of Power Sources*, 145 (2005) 702.
- [9] M.J.M. Mies, E.V. Rebrov, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, *Chemical Engineering Journal*, 101 (2004) 225.
- [10] I.Z. Ismagilov, E.M. Michurin, O.B. Sukhova, L.T. Tsykoza, E.V. Matus, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, A.N. Zagoruiko, E.V. Rebrov, M.H. de Croon, J.C. Schouten, *Chemical Engineering Journal*, 135 (2008) 57.
- [11] P. Pfeifer, K. Schubert, M.A. Liauw, G. Emig, *Applied Catalysis A-General*, 270 (2004) 165.
- [12] C. Horny, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *Chemical Engineering Journal*, 101 (2004) 3.
- [13] W.D. Callister Jr., *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, second ed., John Wiley & Sons, New York, 2005.
- [14] O. Sanz, S.A. Cruz, J.C. Millán, M. Montes, J.A. Odriozola, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 175 (2010) 661.
- [15] E. Tronconi, G. Groppi, T. Boger, A. Heibel, *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 4941.
- [16] G. Groppi, E. Tronconi, *Catalysis Today*, 105 (2005) 297.
- [17] M. R. Morales, L. E. Cadús, *Catalysis Today*, 213 (2013) 171.
- [18] N. Burgos, M. Paulis, J. Sambeth, J.A. Odriozola, M. Montes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 118 (1998) 157.
- [19] L. R. Chapman, C. W. Vigor, J.F. Watton, US Pat. 4,331,631 (1982).
- [20] Juan Manuel Zamaro. Tesis doctoral. Facultad de Ingeniería Química,

Universidad Nacional del Litoral - INCAPE (2005).

- [21] H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, Introduction to Zeolite Sciences and Practice (1991).
- [22] www.iza-structure.org/database
- [23] A. N.C. van laak, R. W. Gosselink, S. L. Sagala, J. D. Meeldijk, P. E. de Jongh, K. P. de Jong. Applied Catalysis A: General, 382 (2010) 65.
- [24] J. M. Zamaro, E. E. Miró, Chemical Engineering Journal, 165 (2010) 701.
- [25] J. M. Zamaro, M. A. Ulla, E. E. Miró, Applied Catalysis A: General, 308 (2006) 161.
- [26] J. M. Zamaro, M. A. Ulla, E. E. Miró, Applied Catalysis A: General, 314 (2006) 110.
- [27] J. M. Zamaro, M. A. Ulla, E. E. Miró, Microporous and Mesoporous Materials, 115 (2008) 113.
- [28] M.A. Ulla, R. Mallada, J. Coronas, L. Gutierrez, E. Miró, Chemical Communication (2004) 528.
- [29] V. Sebastián, O. de la Iglesia, R. Mallada, L. Casado, G. Kolb, V. Hessel, J. Santamaría, Microporous and Mesoporous Materials, 115 (2008) 147.
- [30] J.M. Zamaro, E. Miró, Catalysis Communication, 10 (2009) 1574.
- [31] M.J.M. Mies, E.V. Rebrov, J.C. Jansen, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, Journal of Catalysis, 247 (2007) 328.
- [32] G. Yang, X. Zhang, S. Liu, K.L. Yeung, J. Wang, Journal of Physical Chemical Solids, 68 (2007) 26.
- [33] N. Navascués, M. Escuin, Y. Rodas, S. Irusta, R. Mallada, J. Santamaría, Industrial and Engineering Chemistry Researchs, 49 (2010) 6941.
- [34] A. Eleta, P. Navarro, L. Costa, M. Montes. Microporous and Mesoporous Materials 123 (2009) 113.
- [35] S.P. Davis, E.V.R. Borgstedt, S.L. Suib, Chemistry of Materials, 2 (1990) 712.
- [36] S. Mintova, V. Valtchev, L. Konstantinov, Zeolites, 17 (1996) 462.
- [37] V. Valtchev, S. Mintova, Zeolites 15 (1995) 171.
- [38] S. Mintova, V. Valtchev, L. Konstantinov, Zeolites 15 (1995) 679.
- [39] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, Microporous and Mesoporous Materials 38 (2000) 3.

-
- [40] T. J. Daou, N. Lauridant, G. Arnold, L. Josien, D. Faye, J. Patarin. *Chemical Engineering Journal*, 234 (2013) 66.
- [41] G. Yang, X. Zhang, S. Liu, K. L. Yeung, J. Wang. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 26.
- [42] J. Coronas, J. Santamaria, *Topics in Catalysis*, 29 (2004) 29.
- [43] J. Coronas, J. Santamaria, *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 4789.
- [44] E.E. McLeary, J.C. Jansen, F. Kapteijn, *Microporous and Mesoporous Materials* 90 (2006) 198.
- [45] J. Caro, M. Noack, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (2008) 215.
- [46] Y.S. Li, W.S. Yang, *Journal of Membrane Science*, 316 (2008) 3.
- [47] M. Zhou, B.Q. Zhang, X.F. Liu, *Chinese Science Bulletin* 53 (2008) 801.
- [48] M.P. Pina, R. Mallada, M. Arruebo, M. Urbiztondo, N. Navascués, O. de la Iglesia, J. Santamaria. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144 (2011) 19.
- [49] E. Rebrov, G. Seijger, H. Calis, M. de Croon, C. van den Bleek, J. Schouten, *Applied Catalysis A: General*, 206 (2001) 125.
- [50] O. de la Iglesia, V. Sebastián, R. Mallada, G. Nikolaidis, J. Coronas, G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel and J. Santamaría, *Catalysis Today*, 115 (2007) 2.
- [51] G. Kolb, V. Hessel, V. Cominos, C. Hofmann, H. Löwe, G. Nikolaidis, R. Zapf, A. Ziogas, E.R. Delsman, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, O. de la Iglesia, R. Mallada, J. Santamaria, *Catalysis Today*, 120 (2007) 2–20.
- [52] J. Chau, Y. Wan, A. Gavriilidis, K. Yeung, *Chemical Engineering Journal*, 88 (2002) 187.
- [53] I. Yuranov, A. Renten, L. Kivi-Minsker, *Applied Catalysis A: General*, 281 (2005) 55.
- [54] V. Sebastián, S. Irusta, R. Mallada, J. Santamaría, *Catalysis Today*, 147S (2009) S10.
- [55] G. Zhang, X. Zhang, J. Lv, H. Liu, J. Qiu, K. L. Yeung, *Catalysis Today*, 193 (2012) 221.
- [56] H. Yuan, G. Li, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 40 (2012) 558.
- [57] E. Green, S. Short, *IEH Assessment on Indoor Air Quality in the Home (2): Carbon Monoxide*, Leicester, 1998.
- [58] H. Igarashi, T. Fujino, M. Watanabe, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 391

(1995) 119.

[59] O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl, *Journal of Catalysis* 237 (2006) 1.

[60] S. Royer, D. Duprez, *ChemCatChem* 3 (2011) 24.

[61] H. Igarashi, H. Uchida, H. Suzuki, M. Sasaki, M. Watanabe, *Applied Catalysis A: General*, 159 (1997) 159.

[62] X. Liu, O. Korotkikh, R. Farrauto, *Applied Catalysis A: General*, 226 (2002) 293.

[63] M. Kotobuki, A. Watanabe, H. Uchida, H. Yamashita, M. Watanabe, *Journal of Catalysis*, 236 (2005) 262.

[64] D.L. Trimm, Z.I. Önsan, *Catalysis Review-Science and Engineering*, 43 (2001) 31.

[65] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Chemical Engineering Journal*, 64 (1996) 283.

[66] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Journal of Catalysis*, 153 (1995) 304.

[67] M.F. Luo, Y.P. Song, G.Q. Xie, Z.Y. Pu, P. Fang, Y.L. Xie, *Catalysis Communication*, 8 (2007) 834.

[68] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H.K. Matralis, *Catalysis Letters*, 73 (2001) 33–40.

[69] Z.G. Liu, R.X. Zhou, X.M. Zheng, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 255 (2006) 103.

[70] Z.G. Liu, R.X. Zhou, X.M. Zheng, *International Journal of Hydrogen Energy*, 302 (2008) 22.

[71] C.R. Jung, J. Han, S.W. Nam, T.H. Lim, S.A. Hong, H.I. Lee, *Catalysis Today*, 93 (2004) 183.

[72] D. Gamarra, A. Hornes, Zs. Koppány, Z. Schay, G. Munuera, J. Soria, A. Martínez-Arias, *Journal of Power Sources*, 169 (2007) 110.

[73] X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, W. Shen, *Applied Catalysis A*, 288 (2005) 116.

[74] P. Doggali, S. Waghmare, S. Rayalu, Y. Teraoka, N. Labhsetwar, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 347 (2011) 52.

[75] K.N. Rao, P. Bharali, G. Thrimurthulu, B.M. Reddy, *Catalysis Communications*, 11 (2010) 863.

[76] H. Mai, D. Zhang, L. Shi, T. Yan, H. Li, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 7551.

-
- [77] A. Razegui, A. Khodadadi, H. Ziaei-Azad, Y. Mortazavi, *Chemical Engineering Journal*, 164 (2010) 214.
- [78] M. K. Neylon, M. J. Castagnola, N. B. Castagnola, C. L. Marshall, *Catalysis Today*, 96 (2004) 53.
- [79] J. W. Choung, I. S. Nam, *Applied Catalysis A: General*, 312 (2006) 165.
- [80] P.V. Snytnikov, M.M. Popova, Y. Men, E.V. Rebrov, G. Kolb, V. Hessel, J.C. Schouten, V.A. Sobyani, *Applied Catalysis A: General*, 350 (2008) 53.
- [81] P.V. Snytnikova, D.I. Potemkinb, E.V. Rebrov, V.A. Sobyenin, V. Hessel, J.C. Schouten, *Chemical Engineering Journal*, 160 (2010) 923.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se especifican las metodologías, condiciones de preparación y evaluación de los microrreactores, como así también los reactivos utilizados. Se describen los equipos y dispositivos empleados. Posteriormente, se presentan las técnicas de caracterización aplicadas y se mencionan brevemente sus principios de operación, indicando aspectos particulares del análisis respecto al tipo de muestras estudiadas.

II.1. Preparación de catalizadores en polvo de Cu,Ce-mordenita

Se prepararon catalizadores basados en especies de cobre y cerio dispersas en cristales de zeolita en polvo mediante diversos métodos, los cuales se describen a continuación:

-Intercambio iónico (II)

Se utilizaron cristales de Na-mordenita comercial marca Zeolyst®, de relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$ y de $425 \text{ m}^2/\text{g}$ de superficie específica. 500 mg de soporte zeolítico se suspendió en 250 ml de una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M ($(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ marca Aldrich®), en agitación durante 24 h, a pH=5 y temperatura ambiente. De esta forma, se efectuó el intercambio iónico entre el sodio presente en la zeolita y el cobre de la solución. En el Anexo I se muestran los cálculos para determinar la cantidad de cobre intercambiado. Luego, el sólido se recuperó por filtración con papel de filtro y se lavó con 200 ml de agua destilada. Los cristales filtrados fueron llevados a estufa para eliminar el exceso de humedad, durante 12 h a 80 °C. Posteriormente, se procedió a calcinar la muestra a 400 °C durante 2 h en aire, para eliminar los nitratos remanentes de la solución de intercambio.

-Tratamiento de reducción/oxidación (RO)

El sólido intercambiado (Cu-mordenita) fue sometido a un procedimiento consecutivo de reducción y oxidación, con el objetivo de generar partículas de óxido de cobre dispersas en la matriz de zeolita. La etapa de reducción fue llevada a cabo con H_2 al 50 %, diluido en He con un caudal de 50 ml/min, a 400 °C durante 2 h. A continuación se efectuó una oxidación con O_2 al 50 % en He (50 ml/min) durante 1h a la misma temperatura. Este procedimiento genera la reducción de los iones de cobre intercambiados, induciéndolos a salir de las posiciones de intercambio, para luego,

durante el proceso de oxidación, quedar como óxido de cobre en la superficie de los cristales de zeolita [1].

-Impregnación de partículas de CeO₂ (IM)

La adición de CeO₂ se hizo mediante impregnación a humedad incipiente. A 500 mg de zeolita intercambiada con cobre se le adicionaron 250 µl de una suspensión coloidal de una concentración de 16 % p/v, preparada a partir de una suspensión comercial NYACOL® (20 % p/v CeO₂, tamaño de partícula 10-20 nm). Esto se hizo añadiendo la suspensión gota a gota sobre la zeolita en polvo con micropipeta, hasta saturar los poros de la zeolita. El procedimiento utilizó secados intermedios, de tal forma de poder obtener un contenido de CeO₂ de hasta un 8 % p/p. Para obtener un catalizador con un menor contenido final de ceria, de alrededor de 4 % p/p, se utilizó el mismo volumen de suspensión que el anterior, pero empleando una suspensión más diluida de NYACOL (8% p/v). Por último las muestras fueron calcinadas a 400 °C en aire.

-Intercambio iónico mixto de especies de Cu y Ce (IIm)

Para efectuar este intercambio se emplearon 500 mg de Na-mordenita, que se colocó en agitación en una solución compuesta de 125 ml de Cu(NO₃)₂ 0,01 M y 125 ml de Ce(NO₃)₃ (Aldrich®) 0,01 M, a pH=5, durante 24 h a temperatura ambiente. El objetivo fue obtener un intercambio simultáneo de especies de Cu y Ce. También se preparó otra muestra en las mismas condiciones pero con la mitad del volumen de la solución de Ce. Luego, el sólido se filtró, se lavó con agua destilada, se secó y calcinó en las mismas condiciones que las muestras anteriores.

-Intercambio iónico mixto de especies de Cu y Ce seguidas de evaporación (IIm-E)

De manera similar al procedimiento anterior, a 500 mg de Na-mordenita se añadieron 15 ml de Cu(NO₃)₂ 0,01M y 15 ml de Ce(NO₃)₃ 0,01M, se agitaron durante 10 minutos y se evaporó la solución a sequedad a 80 °C en un tiempo aproximado de 2 h. Luego se efectuó una calcinación en aire a 400 °C durante 2 h. De esta manera se produce una carga de Ce de aproximadamente un 4 % en peso respecto a la zeolita. Después se repitió el procedimiento con el doble de una solución de Ce(NO₃)₃ para elevar la concentración del Ce a aproximadamente 8 % p/p.

Los catalizadores preparados, se designaron con la nomenclatura indicada en la Tabla II.1, en donde la P corresponde a los catalizadores en polvo, entre paréntesis una

aproximación de la carga de cobre y cerio, respectivamente, y por último las iniciales del método de preparación.

Tabla II.1. Nomenclatura de los catalizadores en polvo

Catalizador	Método de incorporación de la fase activa
P(3,2-0) II	Intercambio iónico (II)
P(3,2-0) II-RO	Intercambio iónico (II), redox (RO)
P(3,2-8) II-IM-RO	Intercambio iónico (II), impregnación (IM), redox (RO)
P(3,2-4) II-IM-RO	Intercambio iónico (II), impregnación (IM), redox (RO)
P(1,6-2,3) IIm-RO	Intercambio iónico mixto (II), redox (RO)
P(2,1-1,6) IIm-RO	Intercambio iónico mixto (II), redox (RO)
P(2-4) IIm-E-RO	Intercambio iónico mixto (II), Evaporación (E), redox (RO)
P(2-8) IIm-E-RO	Intercambio iónico mixto (II), Evaporación (E), redox (RO)

II.2. Preparación de Microrreactores basados en FeCrAlloy

II.2.1. Materiales y pretratamientos

Se emplearon como sustratos láminas de acero inoxidable de 50 μm de espesor, de una aleación de Fe, Cr y Al, conocida como FeCrAlloy[®] (Goodfellow). La composición del acero inoxidable es de: Fe 72,6 %; Cr 22 %; Al 4,8 %, Si 0,3 %, Y 0,3 %. Este material es resistente al calor, con un excelente comportamiento frente a la corrosión a temperaturas elevadas y presenta una conductividad térmica de 16 W/mK a 23 °C. Los crecimientos de zeolita se realizaron sobre láminas de 2 cm de longitud y 1 cm de ancho. Éstas, fueron microcorrugadas empleando un dispositivo de rodillos fabricado especialmente. El corrugado se realizó tanto en forma transversal como longitudinal, con el fin de obtener microcanales interconectados (Figura II.1a). Se ha informado que este tipo de geometría aumenta la turbulencia en el interior de los canales, lo que puede ser beneficioso para la transferencia de masa y calor [2].

Las láminas se limpiaron primero cepillando con agua y jabón, luego con acetona, y después en ultrasonido durante 5 minutos alternadamente en los mismos solventes. Las muestras limpias se colocaron en mufla con un calentamiento de 5 °C/min, desde 25 °C hasta 900 °C, donde se mantuvo durante 22 h. Esta serie de

muestras se denominó F900. Fue preparada otra serie de muestras denominadas F700, en donde la rampa de calentamiento empleada fue de 5 °C/min desde 25 °C hasta 700 °C, temperatura a la que se mantuvo durante 60 minutos. El Fecralloy al ser tratado térmicamente produce la migración del aluminio a la superficie donde forma una capa de alúmina fuertemente adherida.

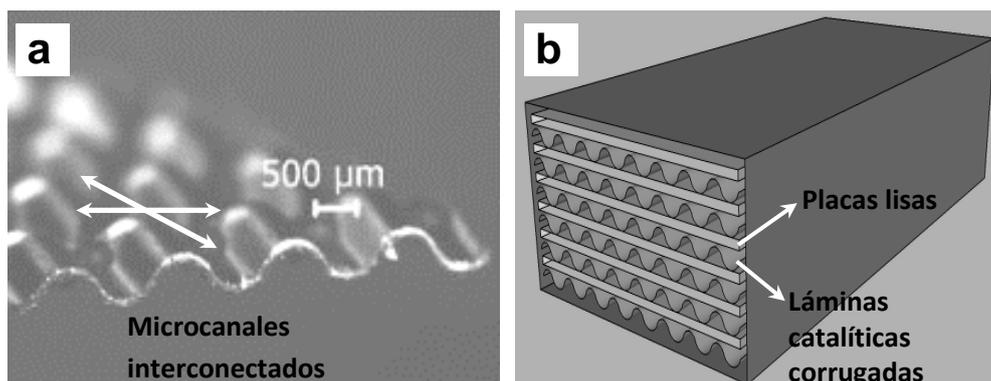


Figura II.1. (a) Detalle de una lámina de microcorrugada con canales interconectados; (b) microrreactor en una configuración de láminas apiladas.

II.2.2. Proceso de crecimiento de la película de zeolita

El crecimiento de las películas de zeolita se efectuó mediante síntesis hidrotérmica asistida por cristales de siembra (síntesis secundaria).

-Siembra de nanocristales

Para realizar la deposición de los nanocristales sobre la superficie de las láminas metálicas, se utilizaron suspensiones acuosas de cristales de mordenita. Éstos, fueron obtenidos a partir de una zeolita comercial, la cual se suspendió en agua, se dispersó enérgicamente en ultrasonido, y se centrifugó para efectuar separaciones de tamaño. La centrifugación se realizó a 1500 rpm durante 10 min y luego a 3500 rpm por 20 min, tras lo cual se extrajo el sobrenadante, lo que permitió obtener nanocristales con un tamaño aproximado de 200 nm [3]. La zeolita mayormente utilizada fue Na-mordenita Zeolyst®, mientras que para el estudio de la influencia de los cristales de siembra también fueron usadas Na-mordenita Valfor-C500-11 The PQ-Corporation®, H-mordenita Zeolón® y H-mordenita dealuminizada. Las concentraciones de las

suspensiones empleadas fueron de aproximadamente 2; 5 y 10 mg/ml, que se denominaron suspensión diluida, normal y concentrada, respectivamente.

La deposición de los nanocristales sobre la lámina calcinada a 900 °C se realizó con un dispositivo que consistió en un tubo de vidrio provisto de una llave tipo bureta, en donde se colocó el soporte con la suspensión de siembra. Se abrió lentamente la llave hasta obtener una velocidad de escurrimiento por gravedad de aproximadamente 1 ml/min, de manera que los cristales queden retenidos en los intersticios de la gran cantidad de filamentos de alúmina superficial generados en la calcinación. Este procedimiento se repitió dos veces por lámina.

Por otra parte, con el objetivo de mejorar la adherencia de los cristales de siembra sobre las láminas calcinadas a 700 °C, se realizó una funcionalización superficial con el polímero catiónico poly(diallyldimethylammoniumchloride) denominado PDDA (Aldrich®). Para esto se sumergió la lámina en una solución acuosa de polímero diluida al 0,4 % p/p durante 20 minutos, luego se enjuagó con agua destilada y se procedió a sembrarla introduciendo la lámina en la suspensión de semillas de mordenita durante 20 minutos. Seguidamente, se realizó un lavado con agua destilada de modo de eliminar el material excedente. Este procedimiento se reiteró dos veces en cada lámina. Por último, todas las muestras se secaron a temperatura ambiente durante 30 minutos y después en una estufa durante 15 minutos a 120 °C.

-Síntesis hidrotérmica

Para el crecimiento de las películas de zeolita, las láminas sembradas se colocaron en un gel compuesto por SiO₂ (suspensión coloidal Ludox® AS 40), Na₂Al₂O₄ (Riedel-de-Haen) y NaOH (Cicarelli pro-análisis) con relaciones molares Na₂O:Al₂O₃:H₂O:SiO₂ igual a 0,38:0,025:70:1,15, respectivamente. En algunas experiencias se modificó la cantidad de agua (relación molar entre 35 y 210) para concentrar o diluir el gel. Los tratamientos hidrotérmicos se realizaron a 180 °C entre 3 y 24 h en autoclave. Este dispositivo consta de un vaso torneado de teflón, de aproximadamente 100 cm³ de volumen (en donde se coloca el gel de síntesis) puesto dentro de otro vaso torneado de acero inoxidable AISI 304 con tapa a rosca, con un espesor de pared suficiente para soportar altas presiones. Finalizada la síntesis se dejó enfriar el autoclave, luego se retiraron las muestras y se lavaron vigorosamente con un

cepillo bajo el agua y en un baño ultrasónico durante 10 minutos para eliminar los residuos. También se recuperó el sólido producido en la solución mediante un filtrado del gel a través de un Buchner, con un kitasato conectado a una trompa de vacío. Finalmente, todas las muestras se secaron en una estufa a 120 °C durante 12 h. Las láminas fueron pesadas antes y después de las síntesis, con el fin de calcular el peso ganado debido al crecimiento de la zeolita.

II.2.3. Incorporación de metales activos

Se adicionaron a la zeolita iones de cobre por el método de intercambio iónico (II). Las láminas recubiertas se sumergieron en una solución acuosa 0,01 M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en agitación a temperatura ambiente, a pH 5 durante 24 h (ver Anexo II). Tras el intercambio, los recubrimientos se enjuagaron con agua destilada y se secaron en estufa a 80 °C. En tanto, la incorporación de Ce se efectuó mediante una impregnación con una suspensión coloidal de CeO_2 (10-20 nm). A diferencia de los catalizadores en polvo, en los que se hizo la impregnación por humedad incipiente, en los microrreactores se realizó mediante inmersión en la suspensión de CeO_2 , con sopladitos intermedios y secados a 120 °C. Las láminas recubiertas fueron finalmente calcinadas en aire a 400 °C durante 2 h.

II.2.4. Ensamble y montaje de microrreactores de Fecralloy

Las láminas de Fecralloy microcorrugadas recubiertas con películas de Cu,Ce/mordenita, se apilaron dentro de un módulo de acero inoxidable de 1 cm x 1 cm de sección frontal abierta y 2 cm de largo. Se colocaron seis láminas catalíticas entre separadores planos de acero inoxidable, como se ve en la Figura II.1b. La Tabla II.2 muestra la nomenclatura de éstos, la cual se realizó del siguiente modo: F= Fecralloy- Temperatura de calcinación- M= microrreactor, (cantidad de Cu y Ce), método de preparación. Por ejemplo: F-700-M(0,7-3)II-IM. La letra M de microrreactor se colocó para distinguir las láminas de las series de muestras F900 donde solo se estudió la síntesis de zeolita.

Las reacciones se llevaron a cabo en el interior de un tubo de vidrio. Los microrreactores son de sección cuadrada, por este motivo se puso lana de cuarzo y cuarzo molido, entre las paredes interiores del tubo de vidrio y las exteriores del

microrreactor para evitar bypass de los gases de reacción por fuera del mismo. Antes de la evaluación, los microrreactores se trataron en aire (50 ml/min) a 400 °C por 1 h.

Tabla II.2. Nomenclatura de los microrreactores de Fecralloy

Catalizador	Método de incorporación de la fase activa
F-700-M(0,7-0)II	Intercambio iónico (II)
F-700-M(0,7-3)II-IM	Intercambio iónico (II) + impregnación (IM)
F-700-M(0,7-30)II-IM	Intercambio iónico (II) + impregnación (IM)

II.3. Preparación de microrreactores basados en latón

II.3.1. Materiales y proceso de recubrimientos de zeolita

Se utilizaron trozos de mallas de latón (relación másica Cu/Zn: 65/35) compuestas de hilos de 100 µm de diámetro con espacios de 140 µm entre ellos. Este material presenta alta conductividad térmica (entre 109-121 W/mK a 23 °C) y además es barato y de fácil disponibilidad. Las muestras se lavaron previamente primero con agua y luego con acetona en un baño ultrasónico. Los crecimientos de mordenita se realizaron por síntesis secundaria, de forma similar a las láminas de Fecralloy, usando un gel conteniendo sílice coloidal, Na₂Al₂O₄, NaOH y H₂O, variando la dilución entre H₂O:SiO₂ = 70: 1,15 a 110:1,15. Los reactivos fueron envejecidos por agitación durante 2 h a temperatura ambiente y para la siembra se utilizaron cristales de 100-200 nm obtenidos por centrifugación de zeolita comercial Na-Mor Zeolyst® (Si/Al = 6,5). Antes de la siembra, las microestructuras se trataron con una solución acuosa de PDDA al 0,4 % durante 10 minutos, y luego se sumergieron en la suspensión de semillas (2 mg/ml) durante 10 min. Posteriormente, se secaron en corriente de N₂ (temperatura ambiente) y en una estufa a 100 °C durante 12 h. Para llevar a cabo la síntesis, se colocó el soporte dentro del autoclave y se trataron hidrotérmicamente a 180 °C durante 12-24 h. Después de la síntesis, se enfrió el recipiente y la muestra se retiró del autoclave, se lavó con agua y se colocó en baño de ultrasonido durante 10 min para eliminar el material débilmente adherido. Finalmente, se secó a 120 °C por 12 h.

II.3.2. Incorporación de metales activos

La incorporación de Cu en la micromallas recubiertas, se llevó a cabo por intercambio iónico (II) a partir de una solución 0,05 M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ con una relación zeolita/solución de 2 g/L, durante 24 h a $\text{pH} = 5$ y temperatura ambiente. Luego, las muestras fueron lavadas con agua destilada y secadas a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Posteriormente, en algunas de ellas se efectuó el tratamiento de reducción seguido de oxidación (RO), de forma similar a los polvos, solo que las temperaturas fueron de $350\text{ }^\circ\text{C}$ para los microreactores.

La impregnación de partículas de CeO_2 se realizó mediante sucesivas inmersiones en una suspensión coloidal comercial (Nyacol®) al 2% p/p, con sopladors intermedios con N_2 y secados a temperatura ambiente. Al igual que en los microreactores de Fecralloy, las mallas se calcinaron a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h en aire. La carga de CeO_2 se determinó por diferencia de pesada.

II.3.3. Ensamble y montaje de microrreactores de latón

En la Tabla II.3 se presenta un resumen de los microrreactores de mallas de latón. La nomenclatura se designa como L= Latón, Z= zeolita (para diferenciar de la malla sin recubrir), entre paréntesis la cantidad estimada de Cu y Ce (mapeo elemental), y el método de incorporación. Cabe aclarar que la muestra que tiene mayor cantidad de cobre (LZ(10-0)II) no se lavó con agua luego del intercambio.

Tabla II.3. Nomenclatura de los microrreactores de latón

Catalizador	Método de incorporación de la fase activa
LZ	-
LZ(8-0)II	Intercambio iónico (II)
LZ(10-0)II	Intercambio iónico (II)
LZ(8-24)II-IM	Intercambio iónico (II), impregnación (IM)
LZ(8-2)II-IM	Intercambio iónico (II), impregnación (IM)
LZ(8-0,5)II-IM	Intercambio iónico (II), impregnación (IM)
LZ (8-4)II-IM-RO	Intercambio iónico (II), impregnación (IM), redox (RO)
LZ (8-5)II-IM-RO	Intercambio iónico (II), impregnación (IM), redox (RO)

Estos microrreactores se ensamblaron enrollando la micromallas alrededor de un cilindro pequeño de bronce (3 mm diámetro), dentro de un reactor tubular de vidrio de 6 mm de diámetro interno (Figura II.2b). De esta manera, se obliga a los reactivos fluir de manera perpendicular a la sección frontal de la micromalla, impidiendo un bypass del flujo y permitiendo que pase a través de los recubrimientos catalíticos, como se muestra en la Figura II.2a. Los canales catalíticos se definen por el diámetro y la separación entre los alambres de la malla (100 y 140 μm respectivamente). Antes de la evaluación, las muestras se trataron in situ bajo flujo de He a 120 $^{\circ}\text{C}$. Esta configuración es similar a la utilizada con nanocables mesoporosos de Co_3O_4 soportados sobre una malla de acero inoxidable [4].

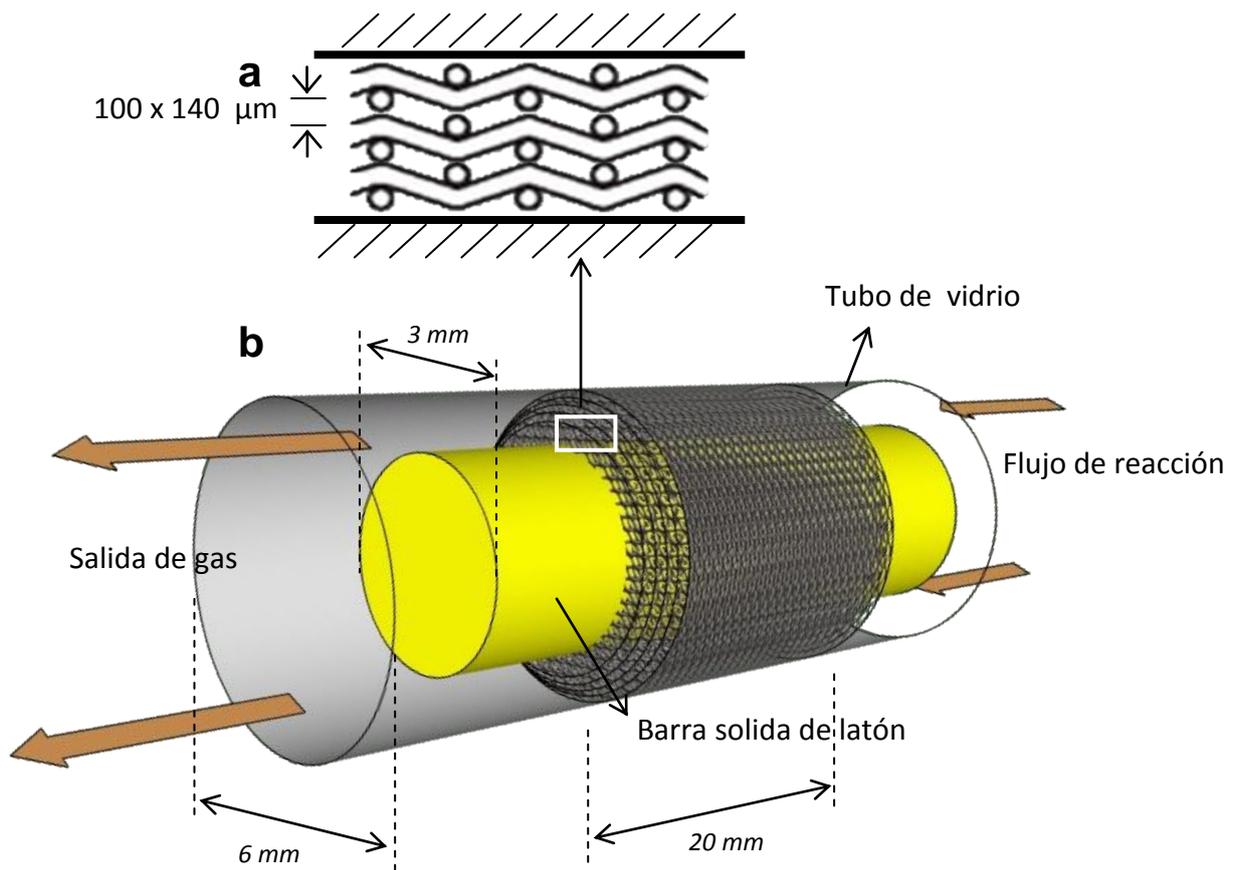


Figura II.2. Esquema del microrreactor montado: (a) sección frontal de la micromalla; (b) datos y dimensiones constructivas.

II.4 Evaluaciones catalíticas

Todos los catalizadores se evaluaron en un sistema de flujo continuo equipado con controladores de flujo másico (MKS). La composición de la corriente de reacción para la oxidación de CO fue 1% de CO, 2% de O₂ en balance de He. Para la reacción de COPrOx la composición fue 1% de CO, 2% de O₂, 40% de H₂ en balance de He. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor tubular de vidrio de 6 mm de diámetro interior para polvos y microreactores de latón, y de 16 mm de diámetro interno para los de Fecralloy, calentado por un horno con controlador de temperatura entre 75 °C y 400 °C. La relación de flujo/masa (F/W) fue de 330 ml (STP)/min.g (normalmente 60 mg de catalizador a un flujo total de 20 ml (STP)/min) tanto para polvos y microreactores. Los análisis de los gases se realizaron con un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-2014, equipado con un detector TCD (detector de conductividad térmica) y una columna rellena de zeolita 5A. Las conversiones de CO se calcularon como: $X_{CO} = \frac{([CO]^o - [CO])}{[CO]^o}$, donde X es la conversión, [CO]^o y [CO] son las concentraciones de gases de entrada y salida, respectivamente. La selectividad en la reacción de COPrOx se calculó como $S_{CO} = \frac{([CO]^o - [CO])}{2([O_2]^o - [O_2])}$.

II.5. Caracterizaciones

II.5.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica de las superficies de los sólidos. El principio de funcionamiento se basa en un barrido con un haz de electrones de energía elevada sobre la superficie de la muestra. Como consecuencia de ello se producen diversos tipos de señales. Las utilizadas en SEM son las correspondientes a electrones retrodispersados y secundarios. La imagen SEM se reconstruye a partir de los electrones secundarios desprendidos de la superficie de la muestra. Se utilizó un equipo JEOL modelo JSM-35C utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV. Con este instrumento, se obtuvieron imágenes de la microestructura de los recubrimientos, lo que permitió conocer el cubrimiento obtenido y su disposición sobre el soporte. Las muestras se adhirieron al portamuestra metálico con pintura de plata y en algunos casos se recubrieron con una delgada película de oro. Este fino recubrimiento (realizado por "sputtering" en una cámara de vacío) se realizó para incrementar la definición de las imágenes.

II.5.2. Análisis químico elemental de rayos x por sonda de electrones (EPMA)

Con el fin de estudiar la distribución de los elementos químicos presentes en los recubrimientos, se utilizó una microsonda de electrones que estimula la emisión de rayos X mediante el enfoque de un haz estrecho de electrones sobre la superficie de la muestra [5]. Las muestras se examinaron con un Microscopio Electrónico de Barrido, marca JEOL, modelo JSM 35C, equipado con un sistema dispersivo en energía, marca EDAX, que permite realizar análisis químico elemental por rayos X. Esta técnica es conocida como Microanálisis de Rayos X por Sonda de Electrones (EPMA). El equipo utilizado permite detectar sólo aquellos elementos cuyo número atómico esté comprendido entre 11 (sodio) y 92 (uranio) inclusive. El análisis químico elemental cualitativo se llevó a cabo tratando los espectros de rayos X con el software del sistema EDAX. Los resultados semicuantitativos se obtuvieron usando el método cuantitativo teórico, comúnmente denominado SEMIQ, que no requiere del empleo de estándares. Los espectros de rayos X se adquirieron con una tensión de aceleración de 20 kV. La metodología analítica empleada considera como el cien por cien al total de elementos presentes detectados. La distribución porcentual se expresa sobre la base de esta consideración.

Los análisis se realizaron en cortes transversales del recubrimiento para conseguir la composición global elemental y también en áreas seleccionadas más pequeñas en diferentes ubicaciones, para determinar el perfil de concentración de los elementos a lo largo del espesor del crecimiento. Las muestras se colocaron en un soporte y se cubrieron con una película delgada de grafito.

A algunas muestras se les hizo un mapeo elemental en un equipo FEG-SEM Zeiss, modelo SUPRA 40, equipado con un sistema de análisis de dispersión de energía (Oxford Instruments) que permite cuantificar todos los elementos químicos presentes.

II.5.3. Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica se basa en la interacción entre la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa, lo cual da lugar a una dispersión. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados es la difracción del haz. Los requisitos para que se produzca la difracción de los rayos X son: que el espaciado entre las capas de átomos o los planos del cristal sea aproximadamente de la misma

magnitud que la longitud de onda de la radiación incidente, y que los planos del cristal o centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. Esta técnica proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación de compuestos cristalinos tales como las zeolitas. Se pueden identificar las fases cristalinas, el nivel de cristalinidad de las mismas y el grado de orientación preferencial de sus planos. La fase cristalina se obtuvo por comparación con patrones de fases puras de la zeolita. Se utilizó un equipo SHIMADZU, modelo XD-D1 con una fuente de tubo de rayos X con ánodo de cobre (radiación $K\alpha$), un voltaje del generador dentro del tubo de 30 KV, una corriente de la lámpara dentro del tubo de 40 mA y un detector por centelleo (centellador) de NaI. Los patrones se obtuvieron en el modo de movimiento de θ - 2θ , con una velocidad de barrido de 2 °C/min, en modo continuo, con un “sampling pitch” de 0.062°, en el rango de $2\theta = 5^\circ$ a 40° , que es donde se encuentra la mayor cantidad de señales importantes de las zeolitas. Las muestras se colocaron al ras de un portamuestras de aluminio provisto de una ventana, y este conjunto se puso en el equipo para su análisis.

II.5.4. Reducción a temperatura programada con H₂ (H₂-TPR)

Esta técnica se utilizó para analizar las especies reducibles presentes en los catalizadores. Las señales a una determinada temperatura, dan información de la reducibilidad, cantidad y tamaño de partículas de especies, lo que está directamente relacionado con la actividad catalítica. Los análisis H₂-TPR se realizaron en un equipo Okhura TP-2002S equipado con un detector de TCD (detector de conductividad térmica) y una trampa de tamiz molecular 5A. Las muestras se trataron previamente in situ con N₂ durante 60 min a 300 °C para eliminar el agua presente. Después de eso, la muestra se enfrió a temperatura ambiente en flujo de N₂ y se ejecutó el TPR en una corriente de 5% H₂ en Ar (15 ml/min), calentando a 10 °C/min hasta el máximo de temperatura de tratamiento.

II.5.5. Espectroscopia laser Raman (LRS)

Mediante esta técnica se investigaron los óxidos dispersos en las películas de zeolita. La técnica se basa en la medición de la luz dispersada generada al irradiar la muestra con un haz laser de longitud de onda en el rango del visible. En esta

espectroscopía se miden frecuencias vibracionales, traducidas como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y el dispersado. Se utilizó un espectrómetro de LabRam (Horiba-Jobin-Yvon) acoplado a un microscopio confocal Olympus equipado con un detector CCD (dispositivo de carga acoplada) enfriado a alrededor de 200 K. La longitud de onda de excitación fue 532 nm (láser de iones de argón) y la potencia del láser se fijó en 30 mW.

II.5.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica permite investigar la composición química superficial de las películas y el estado de oxidación de los elementos. También permite estudiar la evolución y la interacción superficial de los elementos activos incorporados. Los análisis de XPS se realizaron en un módulo Multitécnica Specs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 200 W. La presión durante la medida fue menor a $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Las muestras fueron soldadas con cinta de Nb sobre el portamuestra del equipo, luego sometidas a una deshidratación en vacío a 300 °C durante 15 minutos y finalmente evacuadas a vacío inferior a $3 \cdot 10^{-7}$ mbar previo a las lecturas. Se usó como referencia interna el pico de C 1s a 284,8 eV. Los espectros se adquirieron en las regiones del Cu 2p, Ce 3d, C 1s, Si 2p y Al 2p. El procesamiento de datos y deconvolución de picos se realizaron utilizando el software Casa XPS. Los picos se ajustaron mediante una forma de onda gaussiana-Lorentziana después de restar una base de tipo Shirley.

II.6. Bibliografía

- [1] C.-Y. Lee, T.-H. Jung, B.-H. Ha, Applied Catalysis B, 9 (1996) 77.
- [2] W. Maus, L. Wieres, US Patent 5, 157, 010 (1992).
- [3] J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, Chemical Engineering Journal, 106 (2005) 25.
- [4] G. Marbán, I. López, T. Valdés-Solís, A.B. Fuertes, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 6687.
- [5] Skoog, Holler, Nieman. Principios de Análisis Instrumental. 5ta edición. Ed. Mc Graw hill.

CAPÍTULO III

CATALIZADORES EN POLVO DE Cu,Ce-MORDENITA

En este capítulo se estudiaron los catalizadores basados en especies de cobre y cerio dispersas en cristales de zeolita en polvo. Se hicieron pruebas de diferentes alternativas de preparación y se analizó como cada una de ellas repercute en la actividad catalítica. A partir de estos estudios se seleccionaron las alternativas más viables para llevar a cabo sobre los recubrimientos de los microrreactores. La preparación de las muestras por estas metodologías, se describen en los procedimientos experimentales (Capítulo II), como así también la nomenclatura utilizada.

III.1. Catalizadores en polvo

III.1.1. Desempeño catalítico

La Tabla 1 presenta un resumen del comportamiento catalítico en la oxidación de CO de las muestras preparadas. Se tomó como parámetro de comparación la temperatura a la cual se produce el 50% de conversión (T^{50}). Este parámetro de comparación estandarizado permite obtener indicios de la influencia de los métodos de preparación en la actividad catalítica.

Tabla 1. Performance de los catalizadores preparados

Catalizador	T^{50} (°C)
P(3,2-0) II	267
P(3,2-0) II-RO	256
P(3,2-8) II-IM-RO	162
P(3,2-4) II-IM-RO	172
P(1,6-2,3) II _m -RO	223
P(2,1-1,6) II _m -RO	221
P(2-4) II _m -E-RO	218
P(2-8) II _m -E-RO	175

En tanto, en la Figura III.1 se presentan las curvas catalíticas de dichos catalizadores. En primer lugar, se observa que el sólido intercambiado con Cu (P(3,2-0)-II) presenta un comportamiento similar al de la muestra intercambiada que luego fue sometida a un tratamiento redox (P(3,2-0)-RO). Esto mostraría una similar actividad de las especies de Cu(II) en sitios de intercambio y CuO disperso que se genera por el tratamiento redox. Hay que tener en cuenta que previo a la evaluación catalítica las muestras son calcinadas en aire, por lo que en la muestra con intercambio iónico también podría generarse alguna pequeña proporción de óxidos dispersos. Puede verse que, la muestra con tratamiento redox tiene una actividad levemente mayor, debido a que este tratamiento segregaría pequeñas partículas de óxido de cobre hacia afuera de los cristales de zeolita, dejándolos más accesibles a los gases de reacción.

En las muestras que se incorporó CeO₂ puede verse un aumento muy marcado en la actividad catalítica, que siguió una tendencia creciente al ir añadiendo mayores proporciones de CeO₂. También puede apreciarse que las muestras en las cuales se impregnaron nanopartículas de CeO₂ a partir de una suspensión coloidal, parecen tener un mejor comportamiento que aquellas muestras a las cuales se añadió Ce por métodos de intercambio iónico mixto y tratamiento redox. Este último método no parece ser una alternativa viable ya que no mejora demasiado el rendimiento catalítico respecto de la muestra con intercambio de cobre solo (P(3,2-0)II). Esto indicaría que hay poco intercambio de Ce, y que el Cu tendría más afinidad por los sitios de intercambio de la zeolita. Una alternativa a este problema es el intercambio mixto seguido de evaporación, en donde los resultados catalíticos son más prometedores. Esto se debe a que durante la evaporación todos los iones de Cu y Ce en solución que no fueron intercambiados, son depositados en la superficie de los cristales de zeolita y luego convertidos en el correspondiente óxido, éstos promoverán la reacción al entrar en contacto entre sí. A esta interacción también se sumaría el óxido de cobre segregado por el tratamiento posterior de reducción y oxidación partir del cobre intercambiado.

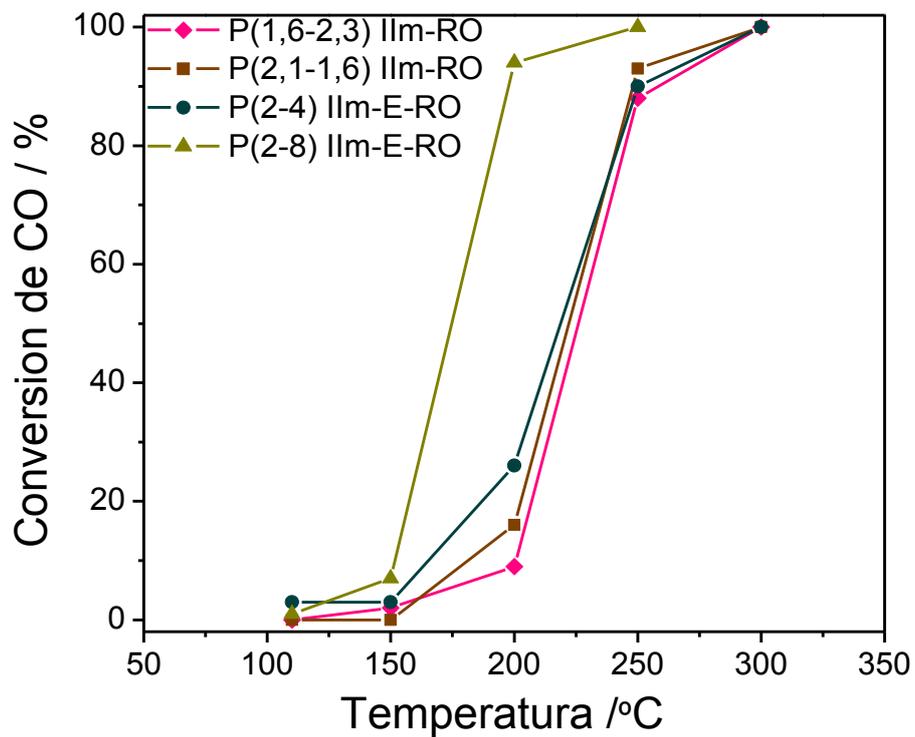
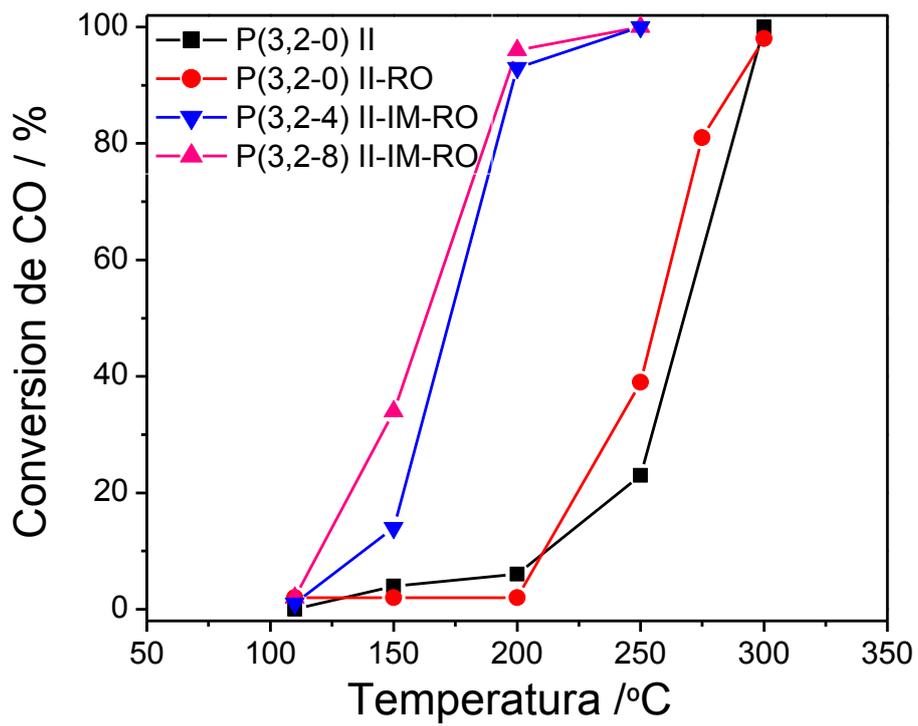


Figura III.1. Curvas catalíticas de los catalizadores en polvo en la oxidación de CO

Si bien los resultados catalíticos del método con evaporación (P(2-8)IIIm-E-RO), son comparables con las muestras que se prepararon por impregnación (P(3,2-8)II-IM-RO), el primero lleva una etapa más, precisamente la de evaporación, lo que podría llegar a ser una dificultad a la hora de trasladar este método a la preparación de microrreactores.

Es un fenómeno conocido que la mejora en la actividad en catalizadores basados en CuO-CeO₂ es producto de un efecto sinérgico desarrollado en la interfase de las partículas de ambos óxidos [1]. La función del CeO₂ es almacenar y proveer oxígeno al CuO, por eso cuanto más en contacto estén estas especies, mayor será su efecto. En este sentido se han hecho estudios para determinar las proporciones óptimas de Cu y Ce [2]. Se puede inferir entonces que en la muestra intercambiada con Cu, con tratamiento redox e impregnada con CeO₂, existe una elevada interacción entre las partículas de CuO y CeO₂ dispersas en la matriz de zeolita. Este efecto sinérgico se produce en el exterior de los cristales de zeolita, dado que las nanopartículas de CeO₂ (10-20 nm) no pueden ingresar en los poros de esta zeolita y que las muestras sometidas al tratamiento redox generarían la segregación de CuO al exterior de los sitios de intercambio. Es decir que tanto el procedimiento de tratamiento redox, como el de impregnación de Ce mediante suspensiones coloidales de CeO₂, son factores importantes que afectan a la mejora de la actividad catalítica.

En resumen, podemos decir que la segregación de CuO solo es efectiva si se agregan especies de Ce, y que el agregado de partículas de CeO₂ por impregnación da mejores resultados que el intercambio iónico de Ce. En base a lo anterior, se hizo una selección de catalizadores para ser caracterizados por Difracción de Rayos X (XRD) y Reducción a Temperatura Programada (TPR).

III.1.2. Caracterizaciones

Las muestras seleccionadas para caracterizar fueron los catalizadores preparados por el procedimiento de intercambio iónico (P(3,2-0)II), intercambio-redox (P(3,2-0)II-RO) e intercambio-impregnación-redox (P(3,2-8)II-IM-RO).

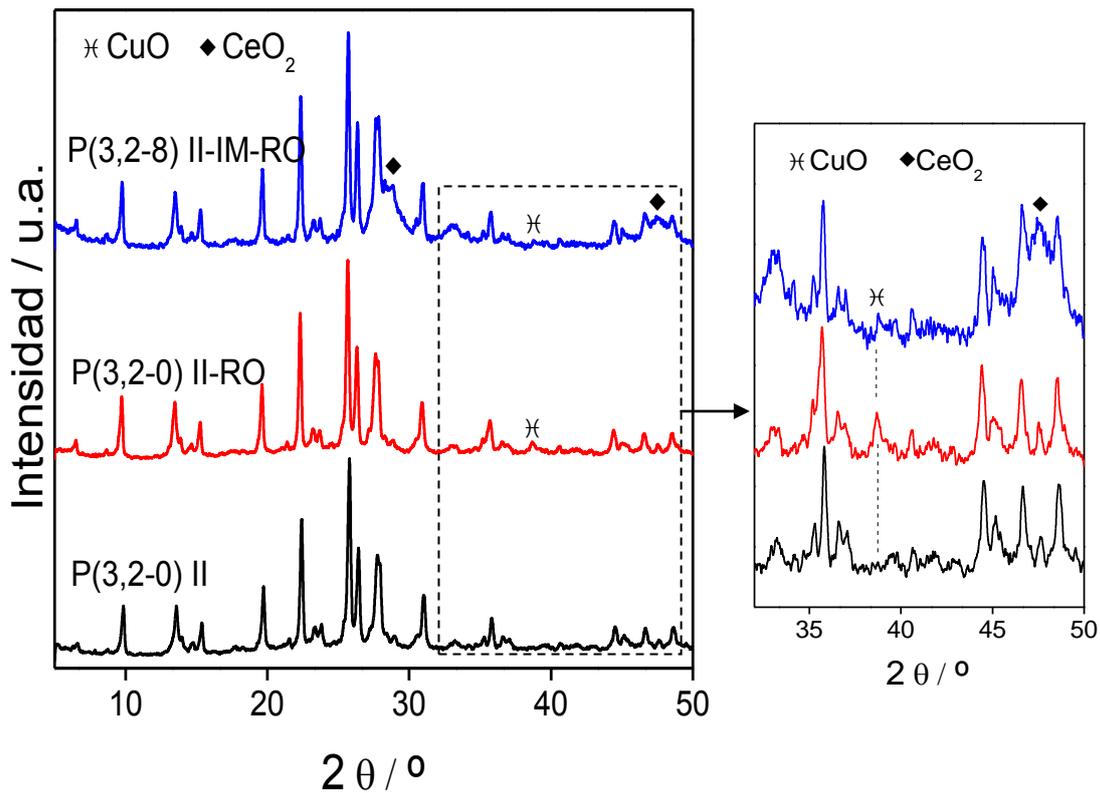


Figura III.2. Patrones de XRD de muestras intercambiada con cobre, con tratamiento redox e impregnada con CeO_2 , respectivamente.

En la Figura III.2 se presentan los patrones de XRD, donde puede observarse que la cristalinidad de la zeolita no se vio afectada por ninguno de los procedimientos aplicados, ya que se conservan sin cambios las principales señales características de mordenita. Además, en la muestra tratada mediante el procedimiento redox, se detectaron señales del pico principal de CuO (JCPDS 44-706), a $2\theta = 38,5^\circ$. La otra señal importante de este óxido ($2\theta = 35,3^\circ$) se solapa con las señales de la zeolita. Esto indicaría que el proceso redox fue efectivo y permitió generar partículas pequeñas y dispersas de CuO . Para la muestra con tratamiento redox que posteriormente fue impregnada con nanopartículas de CeO_2 (P(3,2-8)RO-IM) se observaron señales ensanchadas a $2\theta = 28,4^\circ$ y $47,9^\circ$, característica de la fase cristalina de dicho óxido (ICDD 34-0394).

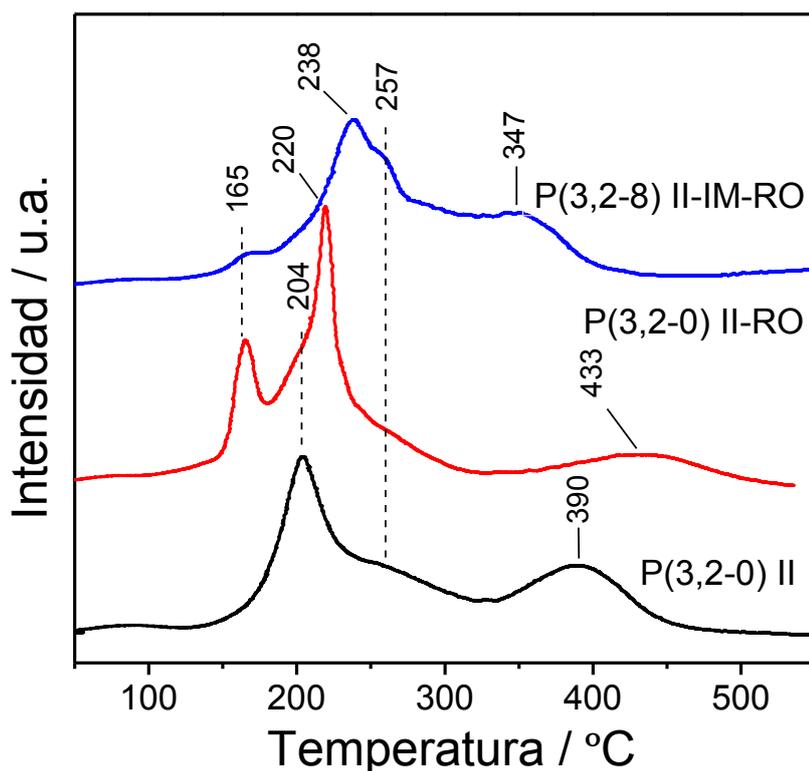


Figura III.3. Perfiles de H₂-TPR de muestras intercambiada con cobre, con tratamiento redox e impregnada con CeO₂, respectivamente.

En la Figura III.3 se presentan los perfiles de H₂-TPR, donde pueden observarse tres picos de reducción en la muestra intercambiada (P(3,2-0)II). De acuerdo a la literatura, la reducción de diferentes especies de Cu en zeolitas se da en dos etapas: la primera es una combinación de procesos, la reducción de especies de Cu(II) intercambiado a Cu(I) y la reducción de CuO a Cu(0); y la segunda es la reducción de Cu(I) intercambiado a Cu(0) [3]. La correspondencia del patrón obtenido con estos procesos y con otros perfiles de reducción de Cu-mordenita en muestras con similar contenido de cobre [4, 5], implica que las señales de 204 °C, 257 °C y 390 °C se pueden asignar a la reducción de Cu(II) intercambiado, CuO generado en la calcinación con aire proveniente de iones no intercambiados y Cu(I) intercambiado, respectivamente. Cuando a esta muestra se le efectuó el tratamiento redox (P(3,2-0)II-RO) el perfil de TPR mostró una nueva señal entorno de 165 °C que se puede atribuir a CuO disperso segregado en pequeñas partículas por el proceso redox. En este sentido De Lucas y colaboradores han mostrado que óxidos de cobre altamente dispersos en mordenita,

presentan temperaturas de reducción inferiores a las de Cu(II) intercambiado [6]. El resto del perfil de TPR se mantuvo básicamente similar al anterior, aunque con una ligera modificación de la señal de CuO alrededor de los 200 °C, que puede deberse a una redistribución de tamaños de CuO causada por el tratamiento redox. Por otro lado, cuando se incorporó CeO₂ en estos sólidos (P(3,2-8)II-IM-RO), se observó un perfil similar salvo que la temperatura de reducción de Cu(I) se desplazó hacia menores valores y además se incrementó el consumo de H₂ en el rango de 250-350 °C. Esto se debe al efecto sinérgico del CeO₂ con el Cu [7], que facilita la reducción, tanto del mismo CeO₂ como de las especies de Cu (I), cuyos picos de reducción aparecen en la región de 250 a 350 °C y se superponen a los picos de Cu(II).

A partir de los resultados catalíticos y de caracterización anteriormente discutidos, se puede decir que el tratamiento de reducción-oxidación genera pequeñas partículas de CuO altamente dispersas, segregadas fuera de los poros de la zeolita. Esto permite una mayor posibilidad de interaccionar con las partículas de CeO₂ posteriormente impregnadas que no entran en los poros zeolíticos por su mayor tamaño. De esta manera se logró optimizar una elevada dispersión de la fase catalítica de CuO/CeO₂ en una matriz de zeolita q actuó de soporte.

III.2. Conclusiones parciales

Se logró identificar la influencia de los métodos de preparación en el rendimiento catalítico de los catalizadores de Cu,Ce/mordenita. Los procedimientos que más incidieron en la mejora de la actividad catalítica fueron el tratamiento redox luego del intercambio iónico de Cobre y la impregnación de partículas de CeO₂. La mayor carga de CeO₂ hace que la actividad catalítica mejore, mientras que el efecto sinérgico de los óxidos de Cu y Ce se produce en la parte exterior de los cristales de zeolita.

Los resultados catalíticos y de caracterización discutidos, muestran la factibilidad de obtener fases activas de CuO-CeO₂ altamente dispersas y en íntima interacción en una matriz de mordenita, por métodos viables y adaptables a recubrimiento en forma de película en microrreactores.

III.3. Bibliografía

- [1] A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, X.Q. Wang, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez, *Journal of Catalysis*, 240 (2006) 1.
- [2] M. Jobbágy, F. Mariño, B. Schonbrod, G. Baronetti, M. Laborde, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 1945.
- [3] G. Delahay, B. Coq, L. Broussous, *Applied Catalysis B*, 12 (1997) 49.
- [4] C. Torre-Abreu, C. Henriques, F.R. Ribeiro, G. Delahay, M.F. Ribeiro, *Catalysis Today*, 54 (1999) 407.
- [5] B. Coq, D. Tachon, F. Figukas, G. Mabilon, M. Prigent, *Applied Catalysis B*, 6 (1995) 271.
- [6] A. De Lucas, J.L. Valverde, F. Dorado, A. Romero, I. Asencio, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 225 (2005) 47.
- [7] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, *Applied Catalysis A*, 348 (2008) 42.

CAPÍTULO IV

MICRORREACTORES

BASADOS EN LÁMINAS DE FECRALLOY

En este capítulo se presentan los estudios de diferentes variables de síntesis de películas de mordenita en la superficie de láminas delgadas de acero Fecralloy®. Se hicieron modificaciones en los pretratamientos, condiciones de siembra, tiempo y composición del gel de síntesis, etc. Luego, una vez optimizadas estas condiciones, se efectuaron síntesis sobre láminas microcorrugadas a las cuales posteriormente se les incorporó cobre y CeO₂ como especies activas. Finalmente, con estas láminas se ensamblaron microrreactores que fueron evaluados en la oxidación de CO.

IV.1. Síntesis de zeolita sobre láminas calcinadas a 900 °C

IV.1.1. Evolución temporal de los crecimientos de zeolita

Las muestras preparadas en esta serie de experiencias, denominada F900, se presentan en la Tabla IV.1. En primer lugar, para lograr anclar eficazmente los nanocristales de siembra (Na-mordenita Zeolyst®) sobre la superficie de las láminas se procedió a la generación superficial de filamentos de alúmina (“whiskers”). Éstos, fueron obtenidos según lo reportado en literatura [1], por tratamiento térmico a 900 °C durante 22 h, donde se logró un abundante desarrollo. Sin embargo en algunas zonas hubo un crecimiento no uniforme, lo que generó poca homogeneidad en la distribución de los cristales sembrados (Figura IV.2e).

Tabla IV.1. Resumen de síntesis sobre láminas de Fecralloy calcinadas a 900 °C.

Muestra	Tiempo síntesis (h)	Suspensión de siembra (g/L)	Peso ganado (%)
F900-1	3	5	0,3
F900-2	6	5	1,5
F900-3	24	5	14,3
F900-4	24	10	8,4
F900-5	24	2	19,4

Una vez que las láminas calcinadas fueron sembradas, se sometieron a tratamiento hidrotérmico. En todos los casos se obtuvieron crecimientos cristalinos

que corresponden a fases de mordenita, como muestran sus respectivos patrones de Difracción de Rayos X (XRD Figura IV.1 y IV.3). También, las señales de difracción del polvo filtrado de la solución después de cada síntesis coinciden con las señales de mordenita. Durante la secuencia temporal (F900-1 - F900-3), la carga de zeolita sobre la lámina aumentó, en concordancia con la creciente intensidad de las señales de difracción (Figura IV.1). En el tratamiento por 3 h, la masa producida fue baja (Tabla IV.1) y no se pudieron observar señales por XRD, aunque la imagen SEM (Figura IV.2a) muestra un incipiente crecimiento homogéneo que se desarrolló a partir de los cristales sembrados. Por otra parte, no se observaron los filamentos de alúmina, mientras que se puede ver el crecimiento de una suave capa superficial. Estas transformaciones se atribuyen a una disolución parcial de dichos filamentos de alúmina provocado por el medio de síntesis fuertemente básico, simultáneamente a la formación de una delgada capa precursora de la película de zeolita. La formación de esta capa en la superficie del soporte durante la síntesis de películas de zeolita es un reconocido fenómeno en el que la cristalización se produce dentro de una capa amorfa [2,3] promovida por los cristales de siembra que proporcionan sitios de nucleación [4]. En las observaciones por SEM con mayor magnificación (Figura IV.2d), se puede notar que se produjo una nucleación secundaria de pequeñas partículas depositadas sobre la superficie de la capa inicial crecida. Después de 6 h de tratamiento, se desarrolló una película homogénea que cubrió la superficie de la lámina por completo (Figura IV.2b), con una fase cristalina correspondiente a mordenita (Figura IV.1). La Figura IV.2c, muestra que después de 24 h, los cristales desarrollados en la película, adoptaron una geometría ordenada similar a la reportada en trabajos previos [5].

Jansen et al. [6] propusieron que una película de zeolita con una orientación cristalográfica determinada sólo puede ser obtenida si está presente sobre la superficie del soporte una capa de unos pocos nanómetros de espesor. En concordancia con este hecho, los resultados obtenidos en las síntesis muestran una película de mordenita con orientación cristalográfica b, como se observa en la Figura IV.2c, en donde los planos b están ordenados paralelamente a la superficie del soporte. Esto fue confirmado por el aumento en la intensidades relativas de las señales de difracción de los planos (020) y (150), respecto a las mismas señales del polvo en donde los cristales no tienen un ordenamiento definido (Figura IV.1).

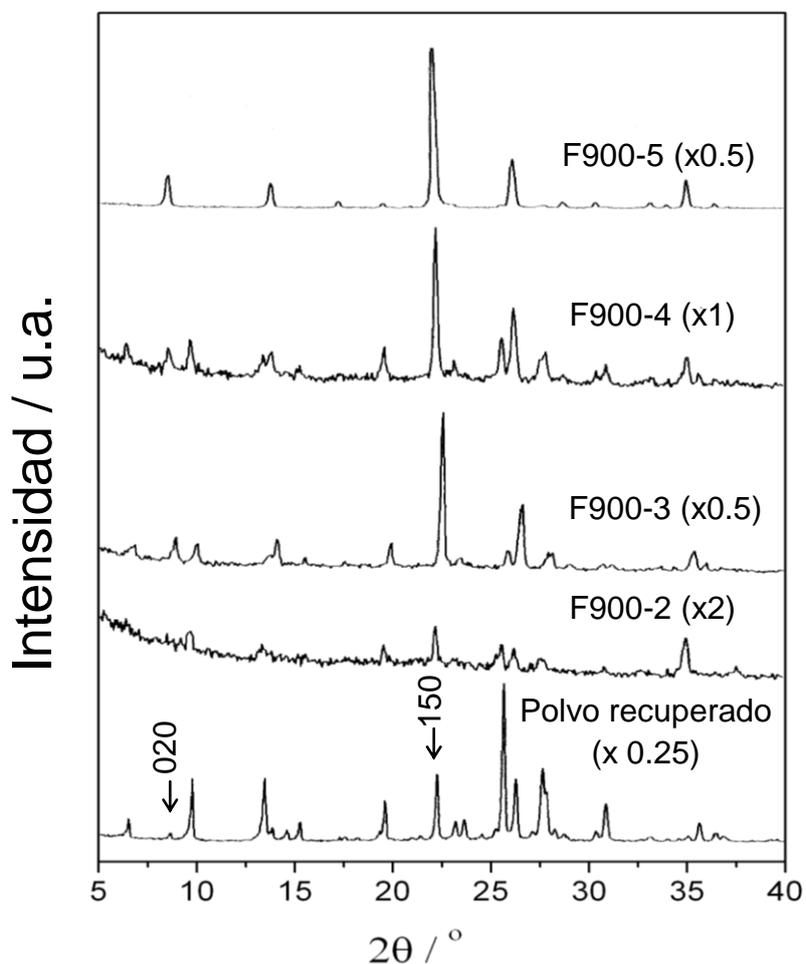


Figura IV.1. Patrones de XRD de sustratos tratados a 900 °C (F900) y sometidos a síntesis.

IV.1.2. Efecto de la concentración de cristales de siembra

Con el fin de aumentar la carga de zeolita y el desarrollo cristalográfico del recubrimiento, a la vez de reducir el tiempo de síntesis, se efectuaron experiencias aumentando la concentración de la suspensión de nanocristales de siembra a 10 g/L. En las imágenes de esta muestra (F900-4) después de la síntesis (Figura IV.2f), se puede observar un recubrimiento poco homogéneo con crecimientos en forma de aglomerados depositados sobre una película continua de zeolita que se desarrolló sobre el soporte. Probablemente durante la síntesis, una fracción de los cristales de siembra, que están anclados por fuerzas débiles, se separó de la superficie y migró hacia el seno de la solución, generando cristales en la solución que después se depositaron al azar en la superficie. Se ha informado que los cristales de siembra depositados físicamente sobre una superficie pueden moverse y migrar a la solución,

provocando la nucleación en el medio de síntesis [7]. Además, contrariamente a lo que se esperaba, la carga de zeolita fue inferior (F900-4, Tabla IV.1), debido principalmente a dos razones: primero a que el crecimiento de los cristales en el seno de la solución fue favorecido respecto a los desarrollados en la superficie del soporte, y segundo debido a desprendimientos de los sobrecrecimientos inestables durante la limpieza con tratamiento ultrasónico efectuado al finalizar las síntesis.

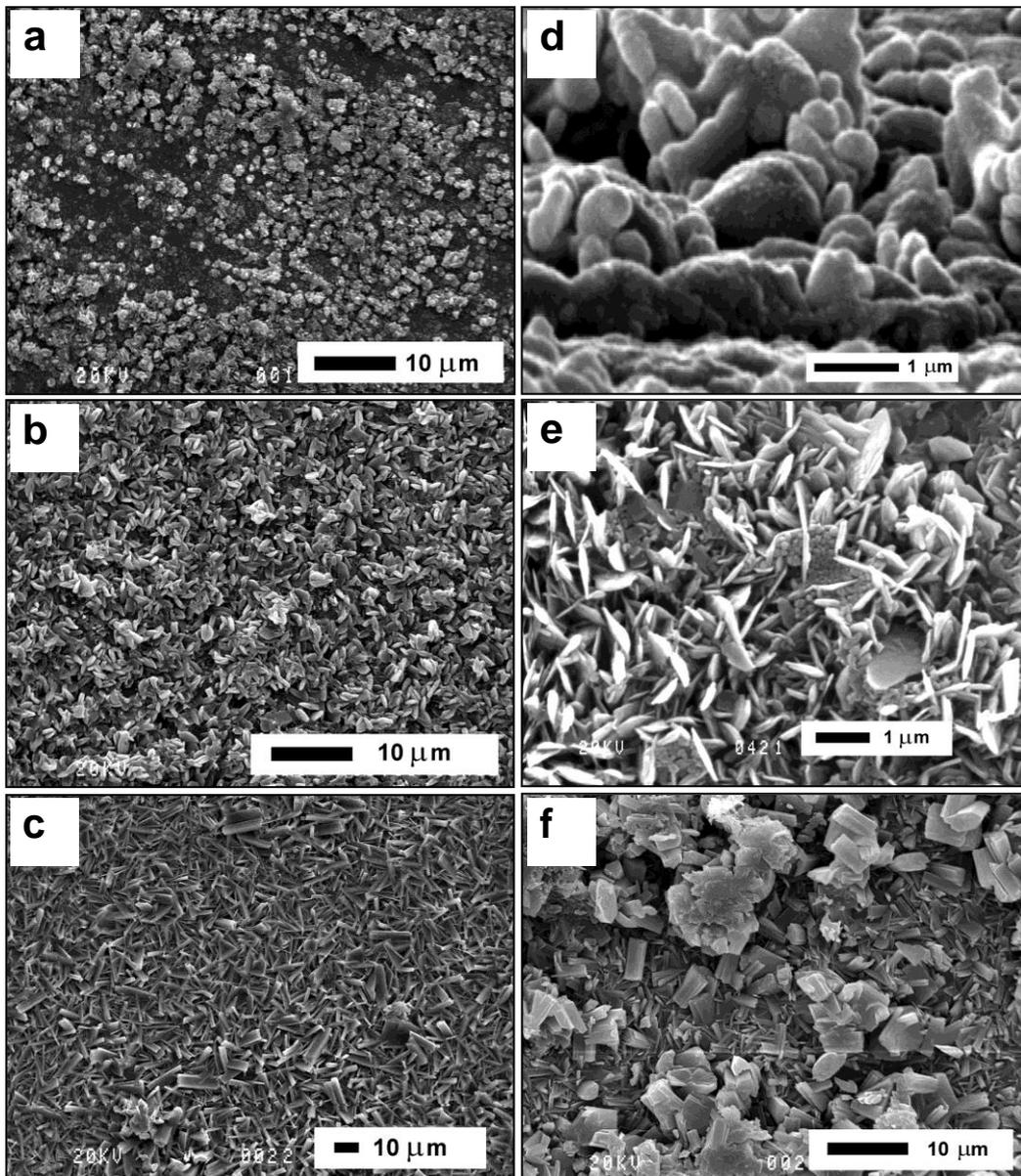


Figura IV.2. Crecimientos obtenidos en láminas calcinadas a 900 °C y sometidas a diferentes condiciones de síntesis: (a) F900-1, (b) F900-2, (c) F900-3, (d) F900-1 con mayor aumento, (e) siembra de nanocristales sobre sustrato con filamentos de alúmina y (f) F900-4.

En vista de los resultados obtenidos, se realizó una experiencia con una suspensión de nanocristales de siembra más diluida (2 g/L). En este caso, luego de la síntesis se obtuvo una mayor carga de mordenita (F900-5, Tabla IV.1), con una película de estructura más homogénea y con una mayor orientación cristalográfica en el eje b. Debe tenerse en cuenta que en este caso, las señales procedentes de los planos (200) y (202) a $2\theta = 9,8^\circ$ y $25,7^\circ$, respectivamente, casi no se observan, mientras que las señales de los planos (020) a $2\theta = 8,7^\circ$ y (150) a $2\theta = 22,3^\circ$ que caracterizan los planos b, se han intensificado (Figura IV.1, F900-5). Este hecho sugiere que con una menor concentración superficial de nanocristales de siembra, disminuye la proporción desprendida a la solución y promueve un crecimiento más ordenado de la película preferentemente sobre la superficie del soporte. En vista de la importancia de la concentración de los cristales de siembra en las cualidades de las películas y en su adherencia, a continuación se decidió llevar a cabo experimentos sobre láminas con un pretratamiento que permita una mejor fijación de los cristales de siembra. Esto se abordó mediante la pre-adsorción de un polímero de tipo catiónico (PDDA) sobre las láminas, con el objetivo de generar una siembra firme y homogénea por mecanismos de atracción electrostática entre la superficie tratada y los cristales.

IV.2. Síntesis de zeolita sobre soportes tratados con PDDA

La superficie de la lámina sin tratamiento térmico es hidrofóbica, por lo que no es posible mojar homogéneamente toda la superficie con una solución acuosa de polímero catiónico PDDA. Por lo tanto, se pensó en tratar las láminas con un procedimiento de calcinación suave, con el fin de generar la segregación de una delgada capa de alúmina. Esto se logró tratando el soporte a 700°C durante 1 h. Luego de este tratamiento la superficie de Fecralloy se volvió hidrófila, permitiendo un mojado homogéneo de la superficie con la solución de PDDA. Por otra parte, los cristales de mordenita dispersos en agua tienen una carga neta negativa con un potencial Z de aproximadamente -30 mV [8]. Por consiguiente, la funcionalización de la superficie de las láminas con el polielectrolito catiónico sería beneficiosa para un anclaje electrostático efectivo de los cristales de siembra.

Tabla IV.2. Resumen de síntesis sobre láminas de Fecralloy calcinadas a 700 °C.

Muestra	Tiempo síntesis (h)	Relación dilución (H ₂ O:SiO ₂)	Suspensión de siembra (g/L)	Peso ganado (%)
F700-1	3	70: 1,15	5	0,3
F700-2	6	70: 1,15	5	3,8
F700-3	24	70: 1,15	5	17,3
F700-4	24	70: 1,15	10	9,7
F700-5	24	70: 1,15	2	12,4
F700-6	24	35: 1,15	2	28,2
F700-7	24	140:1.15	2	7,8
F700-8	24	210: 1.15	2	3,7

Este procedimiento de reversión de la carga superficial ha demostrado ser eficaz para la preparación de catalizadores estructurados tipo monolitos en diversos soportes [9]. De esta manera, las láminas calcinadas a 700 °C fueron tratadas con PDDA y puestas en contacto con la suspensión de siembra (5 g/L), y seguidamente se eliminó el excedente de semillas débilmente adheridas, mediante ultrasonido. La imagen obtenida por SEM de la lámina sembrada de esta forma (Figura IV.4a), muestra que se obtuvo una distribución homogénea de nanocristales sobre toda la superficie, y que las semillas se mantuvieron firmemente adheridas a pesar del tratamiento con ultrasonido, mostrando una fuerte interacción semillas-sustrato. Los cristales cubrieron el soporte completamente, formando una especie de monocapa. Considerando un tamaño medio de los cristales en 200 nm, puede ser estimada una densidad de alrededor de 25×10^8 cristales por cm^2 . Este dato puede ser útil ya que la cantidad de cristales de siembra está directamente relacionada con el desarrollo cristalino de zeolita durante la síntesis. Posteriormente, las láminas sembradas fueron tratadas hidrotérmicamente variando tiempo de síntesis y la concentración de suspensión de siembra.

IV.2.1. Evolución temporal de los crecimientos de zeolita

La Tabla IV.2 resume las ganancias de peso obtenidas bajo diferentes condiciones de síntesis y muestra que en general fueron un poco más altas que las obtenidas sin emplear PDDA. Después de 3 h de síntesis se produjo un crecimiento incipiente más denso, si se compara con la obtenida sin aditivo, lo cual puede apreciarse en la imagen de SEM (Figura IV.4b).

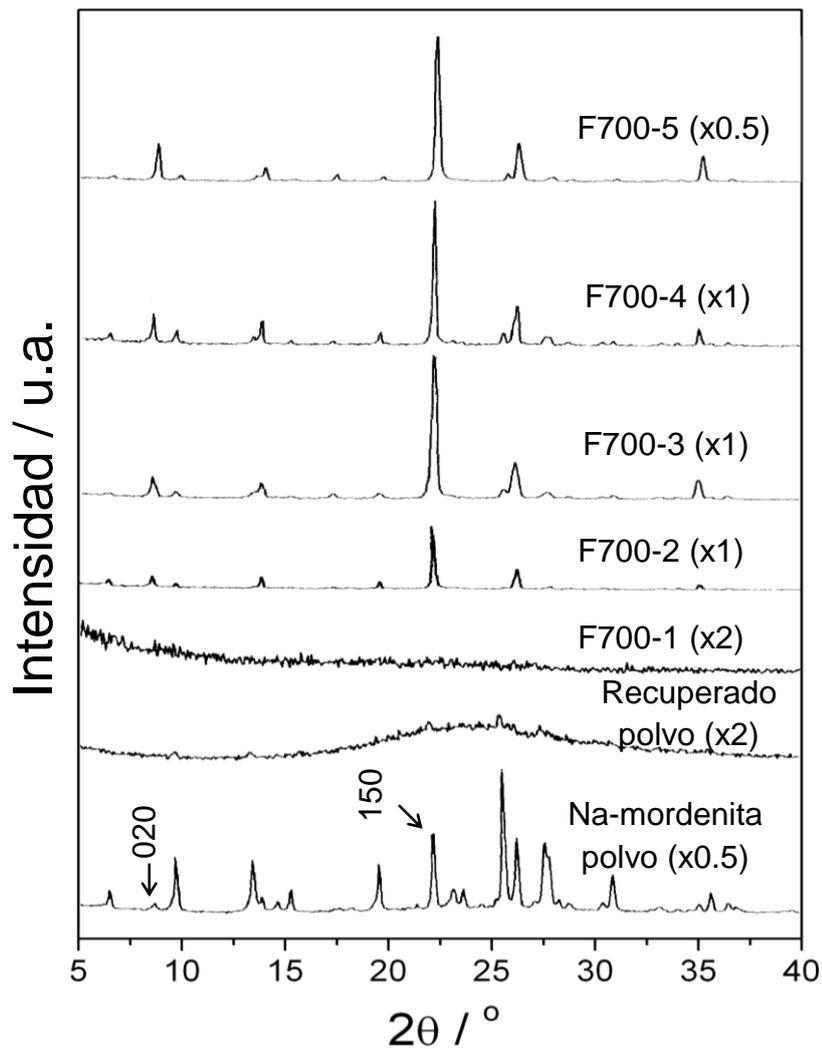


Figura IV.3. Patrones de XRD de sustratos pretratados a 700 °C (F700), con PDDA y sometidos a síntesis.

Después de 6 h, la cristalización de la película evolucionó considerablemente (Figura IV.4c), mientras que cuando la síntesis se extendió por 24 h, las películas obtenidas mostraron una alta cristalinidad y una fuerte orientación cristalográfica en b (Figura IV.4e). Sin embargo en este caso, se desarrollaron algunos aglomerados no deseados sobre la base de un crecimiento homogéneo de la película de zeolita. Esto no es beneficioso puesto que podría afectar negativamente el flujo de gases en los pequeños canales del microrreactor conformado posteriormente. En la Figura IV.4d y IV.4f se aprecian los espesores de las películas obtenidas, los cuales fueron de aproximadamente de 1 μm , 3 μm y 12 μm después de 3, 6 y 24 h de síntesis, respectivamente. En estas síntesis, contrariamente a lo que se observó sin empleo de PDDA, se desarrolló una menor cantidad de cristales crecidos en el seno de la solución (Figura IV.3), lo cual indica una mayor afinidad del crecimiento de mordenita en la superficie del sustrato. Esto puede ser atribuido a las fuertes fuerzas electrostáticas generadas entre el polielectrolito y los cristales sembrados y también hacia los núcleos generados en la capa de gel en la interfase sustrato-solución producido en las primeras etapas la síntesis.

IV.2.2. Efecto de la concentración de siembra y del gel de síntesis

De manera similar a lo observado con las láminas calcinadas a 900 °C, en este caso también se vio que un aumento en la concentración de semillas (Na-Mor Zeolyst®) da como resultado una disminución en la ganancia de peso del crecimiento (Tabla IV.2), con sobrecrecimientos y aglomerados. Teniendo en cuenta este hecho y la significativa cristalización que se encontró en el sólido recuperado de la solución, se infiere que los aglomerados se formarían en las proximidades de la interfase sustrato-solución, precipitando luego sobre la película homogénea desarrollada en la superficie. Por el contrario, cuando la concentración de semillas fue menor (Tabla IV.2), las películas crecidas fueron homogéneas, presentando cristales de forma alargada, sin aglomerados y con una fuerte orientación cristalográfica b (Figura IV.4g).

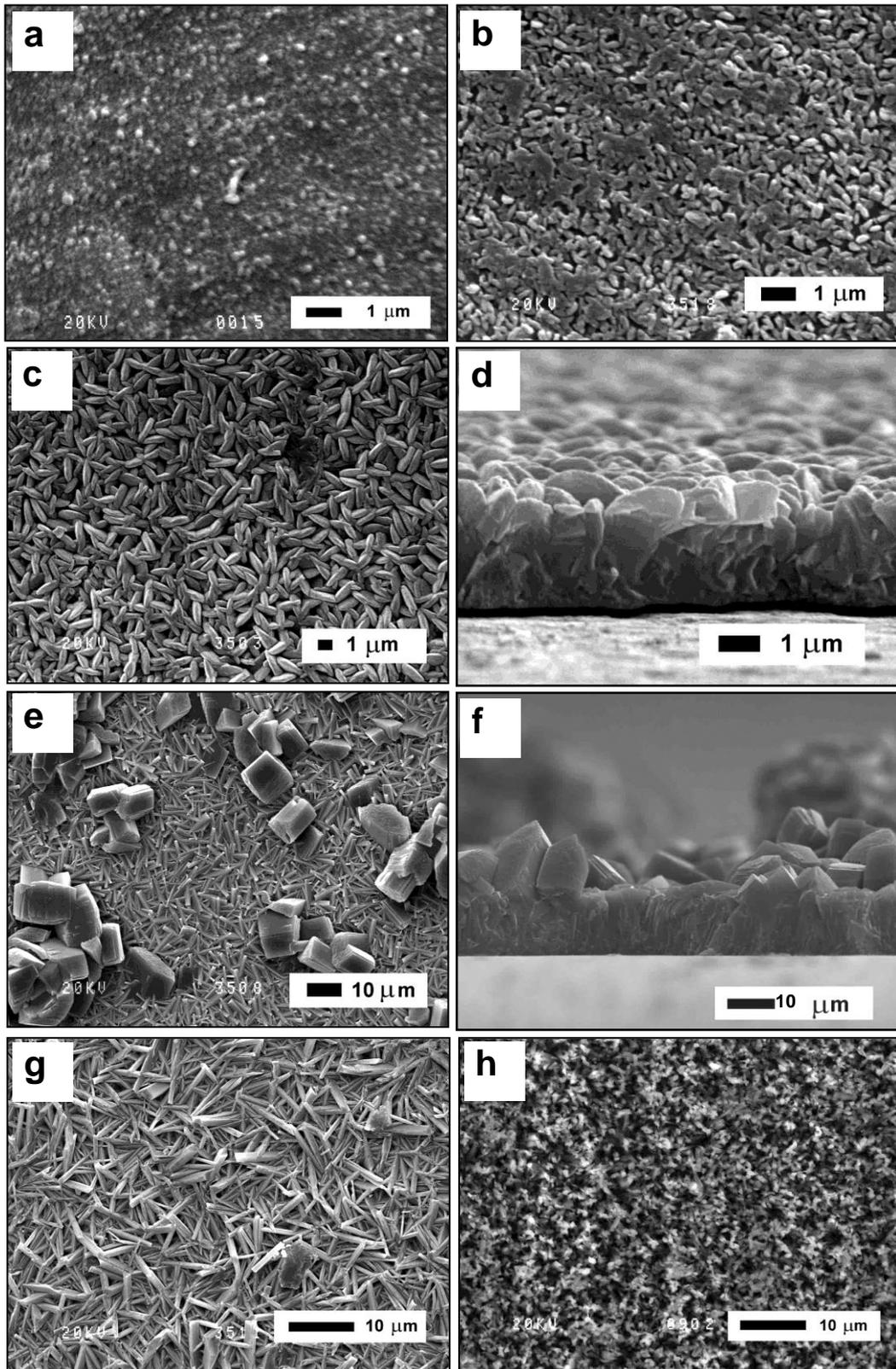


Figura IV.4. Crecimientos obtenidos en láminas tratadas a 700 °C y PDPA, sometido a diferentes condiciones de síntesis: (a) superficie de Fecralloy con cristales de siembra, (b) F700-1, (c) F700-2, (d) vista lateral F700-2, (e) F700-3, (f) vista lateral F700-3, (g) F700-5 y (h) F700-7.

Las síntesis descritas anteriormente se realizaron manteniendo constante la relación de reactivos, con una composición molar de gel precursor de $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 70:1,15. A continuación, manteniendo fijas las condiciones de siembra (2 g/ml) y el tiempo de tratamiento hidrotérmico, se modificó la cinética de crecimiento usando mezclas precursoras diluidas y concentradas. Cuando se utilizó un gel concentrado ($\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 35:1,15), se encontró un aumento en el peso ganado de recubrimiento (Tabla IV.2), con un espesor elevado y sobrecrecimientos. Esto es similar a lo reportado para zeolitas desarrolladas empleando un gel concentrado, en donde se producen crecimientos no epitaxiales [10]. Mientras que al utilizar un gel más diluido con la proporción de $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ igual a 140:1,15, la ganancia de masa disminuyó (Tabla IV.2), aumentando además la intensidad de la señal de difracción de rayos X del plano (002), lo que indica un cambio a una orientación cristalográfica en c. La Figura IV.4h corrobora que se han desarrollado cristales orientados a lo largo del eje c, con las caras de mayor longitud perpendicular a la superficie del sustrato. Por otro lado, cuando se utilizó una relación de $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ igual a 210:1,15, las cantidades de reactivos no fueron suficientes para desarrollar un recubrimiento continuo.

IV.2.3. Efecto de diferentes tipos de nanocristales de siembra

Las síntesis descritas anteriormente se realizaron utilizando nanocristales de Na-mordenita Zeolyst®. En vista de la fuerte incidencia de la etapa de siembra en las características de las películas desarrolladas, se investigó el empleo de otros tipos de cristales comerciales de mordenita. Estas experiencias se realizaron empleando el protocolo optimizado para láminas con PDDA (F700, concentración de siembra 2 g/ml, relación gel $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 70:1,15 y 24 h de síntesis). Al utilizar siembra con cristales de Na-mordenita Valfor C500-11, las películas desarrolladas presentaron cualidades similares a las discutidas anteriormente (Tabla IV.3), aunque en este caso se produjo una mayor homogeneidad de la película con una fuerte orientación cristalográfica b (Figura IV.5e y f). En cambio, cuando se utilizaron nanocristales de H-mordenita, la masa de recubrimiento fue baja, con una baja homogeneidad y con zonas del soporte sin desarrollo de película (Figura IV.5a-d). En tanto, los patrones de XRD de los polvos recuperados a partir de estas síntesis mostraron elevada cristalinidad, lo que confirma la baja eficiencia que genera este tipo de semillas en el proceso de recubrimiento.

Estas observaciones muestran claramente que las semillas de diferentes características afectan el desarrollo y la microestructura de los crecimientos, lo que podría atribuirse a diferentes puntos isoeléctricos de los nanocristales, que generaría distintas densidades de siembra y entorno superficiales durante el proceso de crecimiento. Si bien no se hicieron mediciones de puntos isoeléctricos de las suspensiones de siembra se deduce que, cuanto más electronegativos, más atracción generaría y sería más eficaz el anclaje de los cristales de siembra.

Tabla IV.3. Características fisicoquímicas de los crecimientos obtenidos empleando diferentes tipos de nanocristales de mordenita durante la siembra.

Cristal	Continuidad/ Orientación cristalográfica	Peso ganado (%)	EPMA zona	Si/Al*	Cr/Al*	Fe/Al*
Na-Mor Valfor	Continuo/ b-orientada	14,7	Superficie	7,18	0,18	0,45
			Medio	7,45	0,09	0,27
			Interfase	6,50	0,16	0,50
H-Mor Zeolón	Discontinuo/ azaroso	10,6	Superficie	8,30	0,20	0,50
			Medio	7,60	0,40	1,00
			Interfase	6,60	0,70	1,70
H-Mor Dealum	Discontinuo / azaroso	4,7	Superficie	8,40	0,20	0,40
			Interfase	6,12	0,72	4,02

*Relaciones máxicas

Los análisis químicos de los crecimientos mediante EPMA (Tabla IV.3), mostraron valores de relación máxica Si/Al entre 6,1 y 8,4. También se verificó una disolución parcial del sustrato durante las primeras etapas de la síntesis, en vista de la alta concentración de Fe, Cr y Al en la zona cerca de la interfase soporte-zeolita. Tal disolución parcial fue beneficiosa en términos de adhesión de la película, ya que generó una zona de transición en la interfase, que vincula el soporte y la película de zeolita. De hecho, cuando los crecimientos obtenidos se sometieron a ultrasonido en

agua durante 10 minutos, se mantuvieron firmemente unidos, confirmando su alta adherencia, lo que es un factor clave en la conformación de catalizadores estructurados. Además, no hubo pérdida de masa durante el sonicado, a diferencia de lo que sucede con los recubrimientos de zeolitas obtenidas por “washcoating”. En tales casos, es común observar pérdidas de masa después de tratamientos de ultrasonido [11].

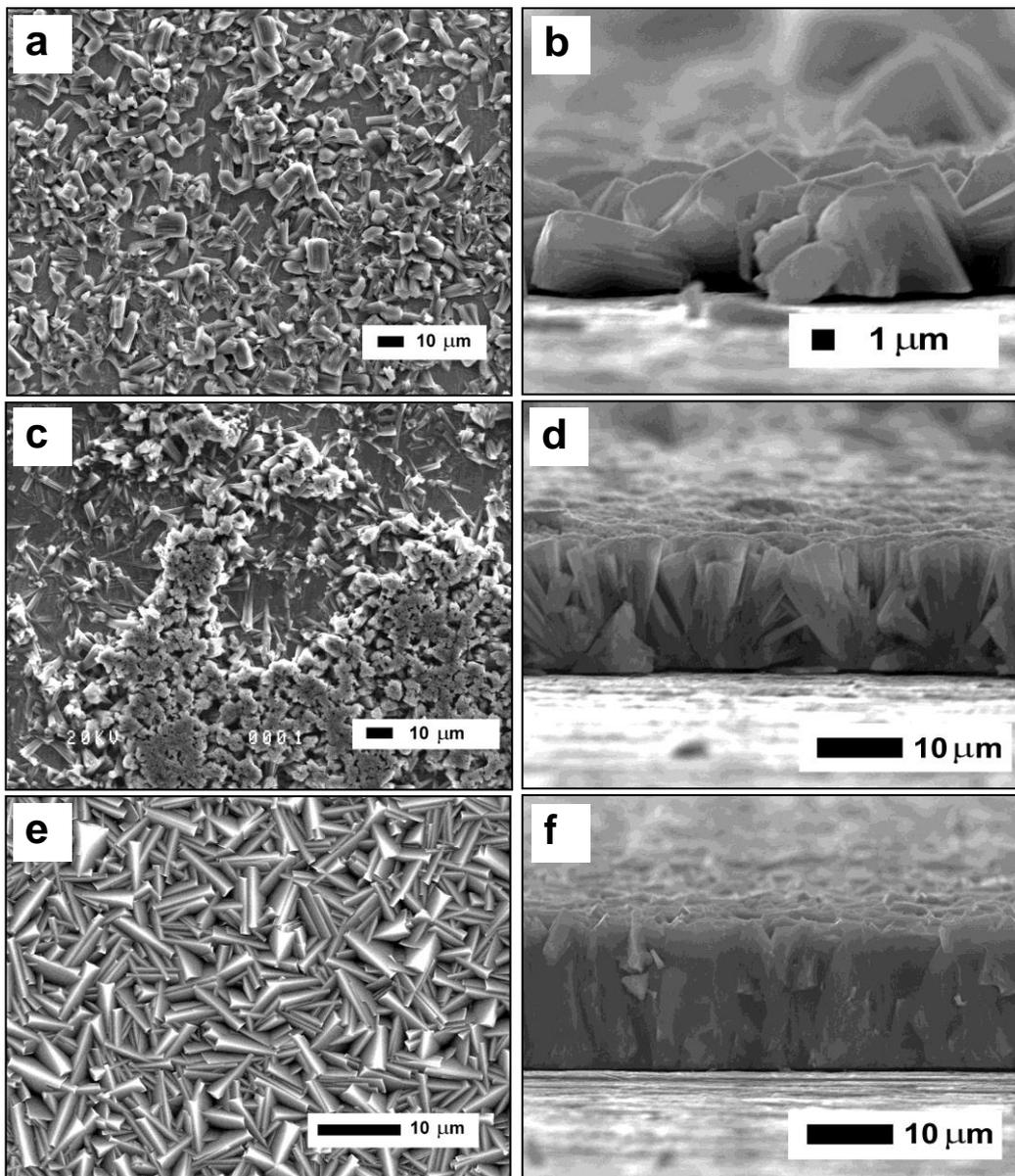


Figura IV.5. Películas de mordenita obtenidos usando diferentes tipos de nanocristales: (a) y (b) H-Mor Zeolon, (c) y (d) H-Mor desaluminada, (e) y (f) Na-Mor Valfor C500-11

IV.3. Incorporación de cobre y cerio como especies activas

A partir de los resultados expuestos anteriormente, se seleccionaron las condiciones de síntesis que permitieron la obtención de películas homogéneas, con buena adherencia y b-orientadas, ya que se ha visto que esta orientación favorecería la actividad catalítica. Para recubrir láminas microcorrugadas, las condiciones adoptadas fueron: calcinación del soporte a 700 °C por 1 h, tratamiento con solución de PDDA, siembra con una suspensión diluida (1-2 g/L) con nanocristales de Na-mordenita, y tratamiento hidrotérmico durante 24 h. Después de la síntesis, las películas de mordenita obtenidas, se intercambiaron con Cu e impregnaron posteriormente con Ce, como se indicó en el capítulo de la parte experimental.

Tabla IV.4. Perfiles de composición elemental (relaciones másicas) de películas de mordenita que contienen Cu y Ce

F-700-M(0,7-0)II	Si/Al	Cu/Al	Fe/Al	Cr/Al
1- Zona Externa	7,44	0,09	0,14	0,09
2- Zona Externa-media	7,41	0,14	0,36	0,14
3- Zona Interna-media	7,85	0,30	0,55	0,25
4- Zona Interfase	6,30	0,09	0,88	0,40
5-Sustrato (Fe,Cr,Al = 72,22,5)	0,21	-	9,57	3,43
F-700-M(0,7-30)II-IM	Si/Al	Cu/Al	Ce/Al	
1- Zona Externa	2,06	-	23,10	
2- Zona media	6,78	0,16	3,44	
3- Zona Interfase	4,68	0,09	1,13	
F-700-M(0,7-3)II-IM	Si/Al	Cu/Al	Ce/Al	
1- Zona Externa	7,60	0,10	0,60	
2- Zona Externa-media	7,70	0,10	0,20	
3- Zona Interna-media	7,33	0,22	-	
4- Zona Interfase	3,60	0,20	-	

En el capítulo anterior se hizo un estudio de diferentes alternativas de preparación de catalizadores en polvo basados en Cu,Ce-mordenita, los cuales

presentaron un buen rendimiento catalítico en la reacción de oxidación de CO, y en acuerdo con lo reportado en la literatura [12-14]. La Tabla IV.4 muestra las relaciones másicas obtenidas a partir del análisis químico por EPMA obtenido en diferentes puntos en el espesor de la película intercambiada con cobre sobre una lámina microacanalada. A partir de estos datos se calculó el porcentaje de intercambio y la cantidad de cobre intercambiado (ver Anexo II). Se obtuvo un valor promedio de intercambio del 13 %, que representa un 0,7 % en peso de Cu en el recubrimiento de zeolita. En la Tabla IV.4 puede observarse que la mayor concentración de Cu se encontró en la zona media del espesor del recubrimiento. Otras láminas con zeolita intercambiadas con cobre, fueron impregnadas con nanopartículas de CeO₂. En una de las preparaciones se empleó una suspensión coloidal con una concentración de 20 % en peso de CeO₂, con lo cual se produjo una elevada carga, de aproximadamente 30 % de CeO₂ respecto a la masa de mordenita. En la Figura IV.6, se pueden observar los mosaicos de CeO₂ de aproximadamente 3 μm de espesor cubriendo la película de zeolita sintetizada. A pesar de que los agregados de CeO₂ presentaron este aspecto discontinuo, la microestructura abierta y tortuosa de la película zeolítica permitió la penetración de una parte de las nanopartículas de cerio a zonas internas del recubrimiento, lo cual se pudo corroborar por EPMA (Tabla IV.4). Por otra parte, como se observó anteriormente, también se determinó un gradiente de concentración de Fe y Cr que aumentó hacia las zonas cercanas al soporte.

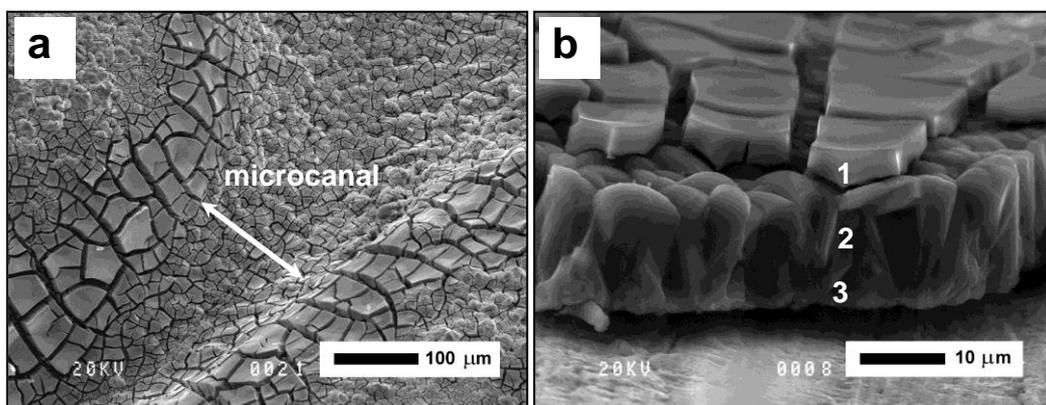


Figura IV.6. Película catalítica Cu,Ce -mordenita depositada sobre una lámina de microcorrugada: (a) vista desde arriba en el microcanal; (b) sección transversal de la película (los números indican la zona de análisis EPMA).

Seguidamente, se disminuyó la concentración de la suspensión de ceria, hasta un 4 % p/p. Además, luego de la impregnación con esta suspensión, las láminas fueron lavadas con agua destilada con el fin de eliminar el exceso. De esta manera, se obtuvieron muestras con nanopartículas dispersas con una carga de aproximadamente 3% en peso de CeO₂ con respecto a la masa de recubrimiento de mordenita. Aunque las partículas de CeO₂ no pudieron ser detectadas por SEM, la ausencia de aglomerados indica que se obtuvo una alta dispersión.

IV.4. Microrreactores de Cu,Ce mordenita/Fecralloy

IV.4.1. Desempeño catalítico

Los microrreactores fueron ensamblados por apilamiento de láminas microcorrugadas de Fecralloy recubiertas con películas de mordenita con fase activa, alternándolas con láminas planas de acero inoxidable. Estos sistemas fueron evaluados en la oxidación de CO, según se presenta en la Figura IV.7. El microrreactor F-700-M(0,7-0)II se evaluó con un flujo de alimentación compuesto de 1 % de CO y exceso de O₂ en dos condiciones: (a) con una relación de flujo/masa de 600 cm³/min.g; y (b) con la mitad de relación de flujo/masa (300 cm³/min.g). Este sistema, con las condiciones (a), mostró un 50 % de conversión (T⁵⁰) a 320 °C. Mientras que en las condiciones (b), la curva de conversión se desplazó a menores temperaturas, llegando a T⁵⁰ a 289 °C, esto es debido a la menor velocidad espacial. Se hizo un cálculo aproximado de la velocidad de reacción a baja conversión (1,8 x10⁻⁶ mol.g⁻¹s⁻¹) suponiendo el comportamiento de un reactor diferencial, la cual fue similar a la reportada para Cu-mordenita en polvo (9 x10⁻⁶ mol.g⁻¹s⁻¹) [15] bajo condiciones similares, lo que indicaría que las limitaciones de difusión interfaciales son despreciables.

Por otro lado, el microrreactor conformado con láminas recubiertas con películas de Cu,Ce/mordenita conteniendo 3 % p/p de CeO₂ (F-700-M(0,7-3)II-IM), se evaluó en 1% CO, 2% O₂, flujo/masa 300 cm³/min.g, exhibiendo una T⁵⁰ considerablemente inferior (245 °C). Este efecto es una consecuencia de un contacto íntimo entre las especies de Cu y Ce que promueve una acción sinérgica entre las mismas, la superficie de CeO₂ enriquecida con oxígeno, situada en las proximidades de sitios Cu, promueve la oxidación de CO a través de un mecanismo redox [16]. La posible influencia del Fe presente en el recubrimiento, generado durante el proceso de

síntesis, podría también interactuar en la conversión de CO. De hecho, han sido reportadas Fe-zeolitas como materiales activos para la reacción bajo estudio [17,18].

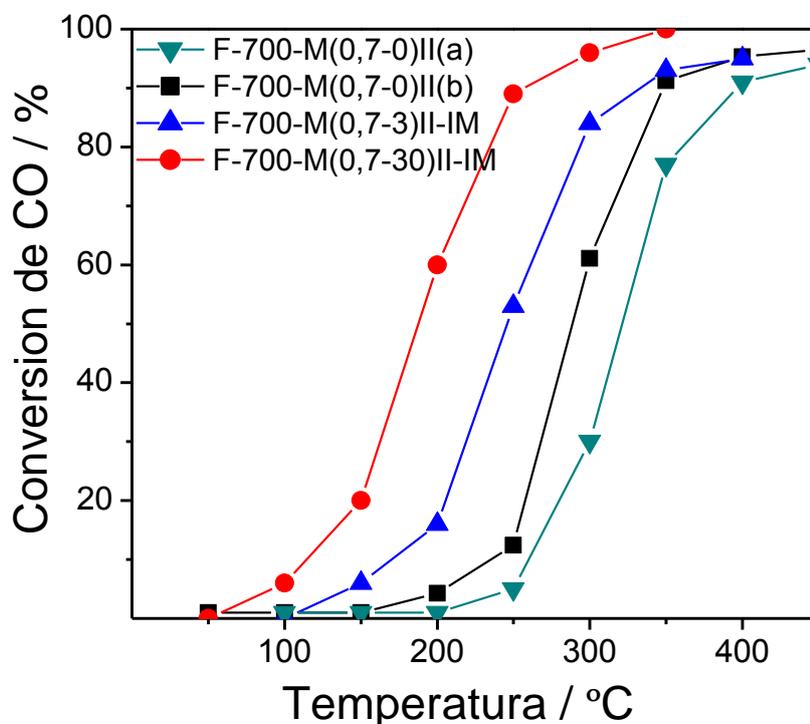


Figura IV.7. Desempeño catalítico de microreactores de Cu-mordenita/FeCralloy y Cu, Ce-mordenita/FeCralloy.

En cuanto al rendimiento del microreactor con mayor contenido de cerio (F-700-M(0,7-30)II-IM), se observó que fue notablemente superior, alcanzando T^{50} a 186 °C. El exceso de CeO_2 que forma mosaicos por encima de la película de mordenita, puede almacenar oxígeno dejándolo disponible para la reacción. La ruptura de la capa de CeO_2 genera espacios que dan lugar para que los gases de reacción accedan a la superficie de la zeolita y a las especies de cobre ahí dispuestas. Mientras que las pequeñas partículas de cerio más cercanas a las de cobre que se encuentran entre los cristales de mordenita, pueden promover a la reacción.

El rendimiento (T^{50}) de los microreactores desarrollados fue comparable al de catalizadores máscicos de Cu,Ce-mordenita estudiados anteriormente en esta Tesis, como así también al de los catalizadores máscicos de CuO- CeO_2 obtenidos por coprecipitación [19] y al de microreactores de CuO- Al_2O_3 /acero inoxidable [20]. Esto

indica la factibilidad de aplicar con éxito películas de Cu,Ce-mordenita sobre soportes microcorrugados de Fecralloy para usarse en reacciones en fase gaseosa. Si bien, podría mejorarse la actividad catalítica optimizando la carga de cobre, la ventaja de este tipo de sistemas radica en la conductividad térmica de los sustratos, lo que trae aparejado un mejor control de la temperatura, y en la adherencia de la fase activa en la superficie de los mismos.

IV.5. Conclusiones Parciales

Se lograron optimizar las propiedades microestructurales de películas de mordenita obtenidas por síntesis secundaria en láminas de Fecralloy. Se observó que las condiciones de calcinación del soporte, la funcionalización de la superficie de Fecralloy, el tipo y concentración de la solución de cristales de siembra y la dilución del gel de síntesis han demostrado tener un fuerte impacto en la regulación de las propiedades de las películas, tales como ordenamientos cristalográficos, espesores y cubrimiento.

Se concluyó que es conveniente utilizar soluciones de cristales de siembra de concentraciones bajas, ya que la nucleación y crecimiento dado en la vecindad de la superficie sembrada se produce con mayor regularidad cuando la densidad de semillas sembradas es menor. La baja concentración de cristales superficiales, ejercería una inducción más suave regulando un crecimiento más ordenado. Mientras que el aumento de la cantidad de cristales de siembra disminuye la homogeneidad y la eficiencia del crecimiento en la superficie, generando una menor masa crecida sobre el soporte. Además, la preadsorción de PDDA aumenta la eficiencia de crecimiento sobre el soporte. La utilización de nanocristales del tipo sódico (Na-mordenita) produce desarrollos cristalinos óptimos, mientras que el uso de H-mordenita es desfavorable. La concentración del gel precursor debe ser intermedia, ya que el aumento de la concentración genera un excesivo crecimiento en el seno de la solución e interfiere en el crecimiento sobre el soporte desarrollando acumulaciones. Mientras que los geles más diluidos alteran la orientación cristalográfica, dando crecimientos c orientados y menor masa sintetizada. Con los resultados anteriores se estableció una ruta de preparación en la cual se obtienen películas delgadas, homogéneas y adherentes, con una orientación cristalográfica definida.

Por otra parte, durante la incorporación de especies activas, el intercambio iónico generó una baja carga de cobre, aunque se obtuvieron buenos resultados en la oxidación de CO. El agregado de partículas de CeO₂ por impregnación a partir de una suspensión coloidal diluida, permitió obtener un efecto sinérgico que aumentó la actividad catalítica en dicha reacción.

IV.6. Bibliografía

- [1] J. Camra, E. Bielanska, A. Bernasik, K. Kowalski, M. Zimowska, A. Bialas, M. Najbar, *Catalysis Today* 105 (3/4) (2006) 629.
- [2] T. Nakazawa, M. Sadakata, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Materials* 21 (1998) 325.
- [3] G. Clet, J.A. Peters, H. van Bekkum, *Langmuir* 16 (2000) 3993.
- [4] K. Okamoto, H. Kita, K. Horii, K. Tanaka, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Res.* 40 (2001) 163.
- [5] J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Applied Catalysis A: General* 308 (2006) 161.
- [6] J.C. Jansen, M. Stocker, H.G. Karge, J. Weitkamp, *Studies in Surface Science and Catalysis* 85 (1994) 215.
- [7] A. Iwasaki, T. Sano, Y. Kiyozumi, *Microporous Mesoporous Materials* 38 (2000) 75.
- [8] J.M. Zamaro, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería Química (UNL), 2005.
- [9] J. Sterte, J. Hedlund, D. Creaser, O. Ohrman, W. Zheng, M. Lassinantti, Q. Li, F. Jareman, *Catalysis Today* 69 (2001) 323.
- [10] J.B. Loos, *Zeolites* 18 (1997) 278.
- [11] J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Chemical Engineering Journal* 106 (2005) 25.
- [12] P. Doggalia, S. Waghmare, S. Rayalua, Y. Teraokab, N. Labhsetwar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 347 (2011) 52.
- [13] K.N. Rao, P. Bharali, G. Thrimurthulu, B.M. Reddy, *Catalysis Communications* 11 (2010) 863.
- [14] T.R.O. Souza, A.J.S. Mascarenhas, H.M.C. Andrade, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 87 (2006) 3.
- [15] E.E. Miró, E.A. Lombardo, J.O. Petunchi, *Journal of Catalysis* 104 (1987) 176.
- [16] A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, X.Q. Wang, J.C. Hanson, J.A. Rodriguez, *Journal of Catalysis* 240 (2006) 1.
- [17] J.O. Petunchi, W.K. Hall, *Journal of Catalysis* 78 (2) (1982) 327.
- [18] M. Kotobuki, A. Watanabe, H. Uchida, H. Yamashita, M. Watanabe, *Journal of Catalysis*, 236 (2005) 262.
- [19] M. Jobbágy, F. Mariño, B. Schonbrod, G. Baronetti, M. Laborde, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 1945.
- [20] V. Snapkauskiene, V. Valincius, P. Valatkevicius, *Catalysis Today* 176 (2011) 77.

CAPÍTULO V

MICRORREACTORES BASADOS EN MICROMALLAS DE LATÓN

En este capítulo se exponen los resultados de los estudios de síntesis y ensayos catalíticos de microrreactores basados en películas de mordenita sobre micromallas de latón. Se analizaron los parámetros de síntesis de manera de obtener películas homogéneas y adherentes. Posteriormente se incorporaron cobre y CeO₂ como especies activas. Finalmente, se ensamblaron microrreactores que fueron evaluados en la oxidación de CO y en la oxidación preferencial de CO.

V.1 Síntesis de mordenita en micromallas de latón

Al cambiar el soporte en cuanto a composición y geometría, podrían verse afectadas las condiciones de síntesis, respecto a las fijadas anteriormente para láminas Fecralloy. Por este motivo se realizaron experimentos de síntesis de zeolita sobre micromallas, tal como se muestra en la Tabla V.1. Se analizaron variables como el tiempo de síntesis, la dilución del gel y el tamaño/geometría de los sustratos. Antes del tratamiento hidrotérmico, los soportes se sembraron con una concentración de cristales de siembra de 2 g/L, previo tratamiento con PDDA.

Tabla V.1. Ganancia en peso de zeolita según diferentes condiciones de síntesis

Muestra	Soporte forma/tamaño (mm)	Tiempo de síntesis (h)	Dilución Gel (H ₂ O:SiO ₂)	mg zeolita/ cm ² GSA
LZ1	Planar/20x20	12	70:1,15	1,02
LZ2	Planar/20x20	12	110:1,15	0,24
LZ3	Planar/20x20	24	110:1,15	0,98
LZ4	U/20x40	24	70:1,15	2,00
LZ5	Espiral/20x80	12	70:1,15	0,90
LZ6	Espiral/20x80	12+12	70:1,15	1,65
LZ7	Espiral/20x80	24	70:1,15	1,82

L= Latón, Z= recubrimiento de Zeolita

Para analizar la influencia del tamaño y geometría de los soportes se realizaron síntesis sobre pequeños trozos de muestras con diferentes tamaños y formas como se muestra en la Figura V.1: trozos planos con un tamaño de 20 mm x 20 mm (LZ1, LZ2, LZ3); trozos en forma de U de 20 mm x 40 mm (LZ4) y trozos con forma de espiral de 20 mm x 80 mm (LZ5, LZ6, LZ7).

Luego de efectuar los tratamientos hidrotérmicos se confirmó por XRD la presencia de la fase de mordenita, en vista de que se observaron las principales reflexiones indexadas para dicha fase [1].

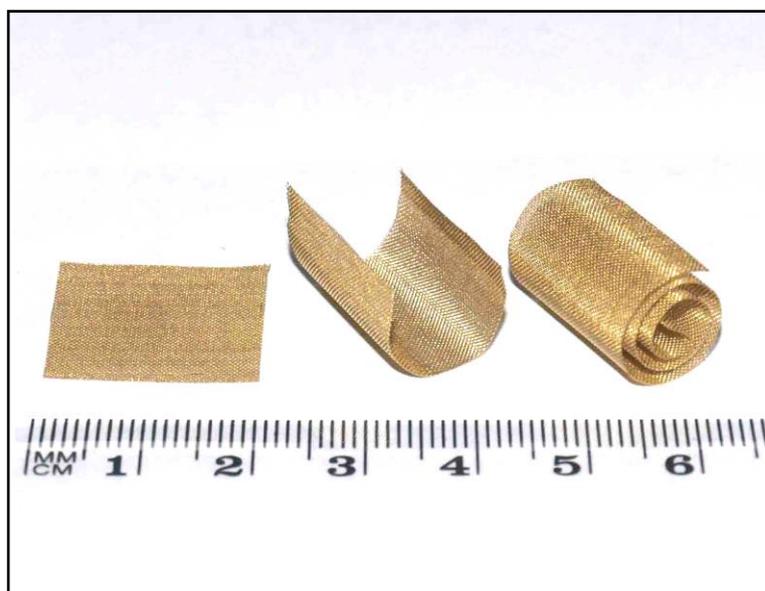


Figura V.1. Imágenes de las micromallas sembradas, antes del tratamiento hidrotérmico: en forma plana, en forma de U y en forma de espiral.

La Tabla V.1 muestra el incremento de peso de zeolita por área de superficie geométrica del soporte (GSA). Puede observarse que la muestra LZ1, tuvo una ganancia de peso aceptable. Hay que tener en cuenta que la superficie geométrica disponible para el crecimiento de la película en este tipo de sustrato es de $2,6 \text{ cm}^2$ GSA/ cm^2 de malla (ver Anexo III). Mediante observaciones de SEM de esta muestra (Figura V.2a) se pudo ver que el crecimiento se produjo de manera uniforme sobre

toda la superficie de los alambres, con un espesor de aproximadamente 7 μm . La película se conformó con cristales desarrollados verticalmente respecto a la superficie (orientación según el eje cristalográfico c), con bajo intercrecimiento.

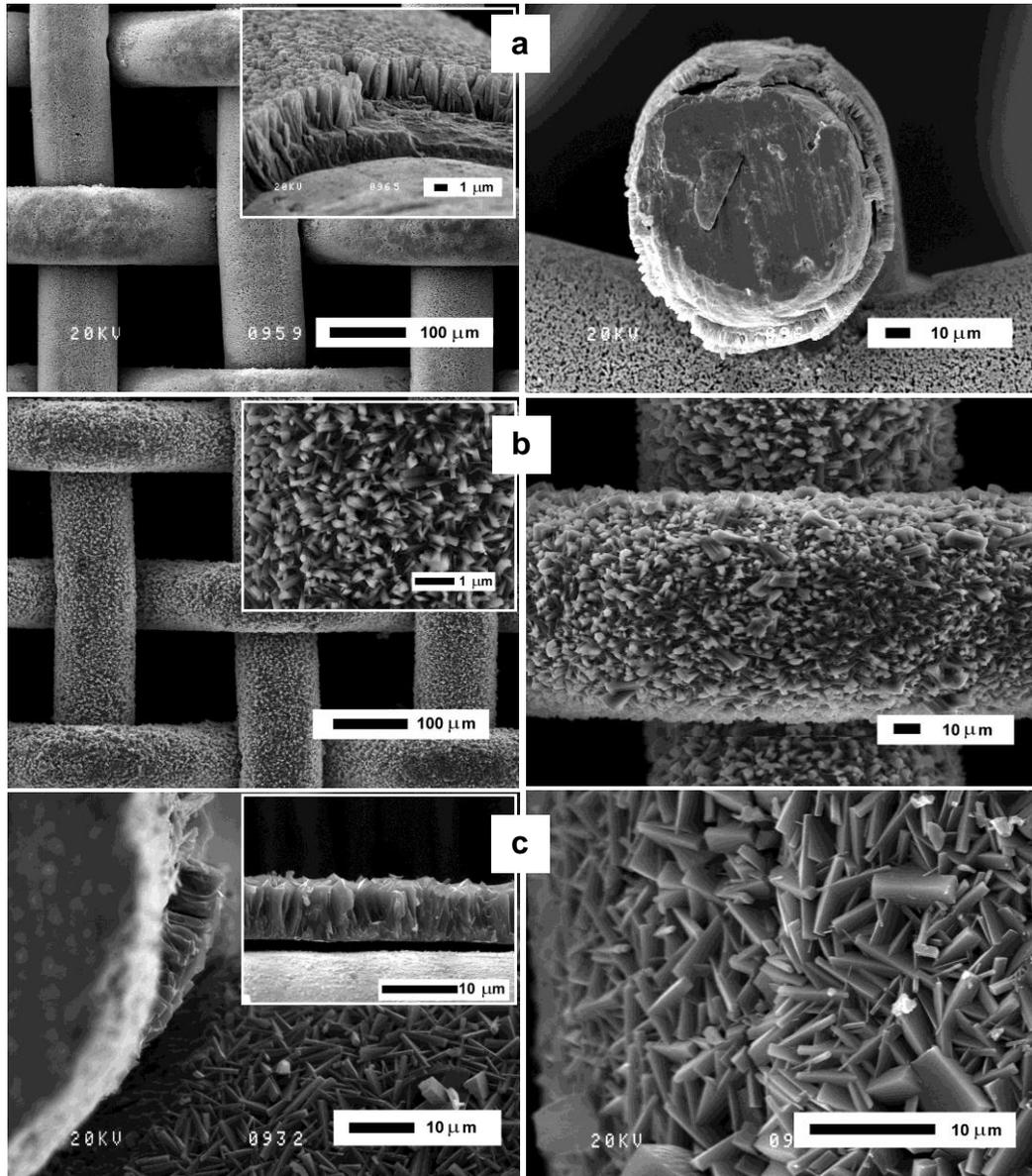


Figura V.2. SEM de películas de zeolita sintetizada en micromallas de latón: (a) muestra LZ1, (b) muestra LZ3, (c) muestra LZ4.

Por otra parte, al emplear un gel de síntesis diluido, se observó una ganancia de masa menor, sin embargo cuando el tiempo de síntesis se duplicó, el aumento de peso

se incrementó cuatro veces (Tabla V.1). En este último caso, se obtuvo un recubrimiento denso (Figura V.2b), con un intercrecimiento superior y con cristales orientados en una posición más horizontal con respecto al sustrato. En el caso de efectuar el tratamiento hidrotérmico por un período de 24 h empleando una relación de gel $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 70:1,15, en el sustrato en forma de U (LZ4), la ganancia de masa de zeolita obtenida fue de casi el doble de las anteriores (Tabla V.1), con un crecimiento más denso y un espesor que llega a los 10 μm . Además, en esta condición de síntesis, la orientación cristalográfica de la película según el eje b fue más acentuada, como puede verse en la vista superior de la película (Figura V.2c). Se ha observado anteriormente que tal orientación de cristales es favorable para fines catalíticos, porque deja los canales principales de la zeolita paralelos a la corriente de reacción [2]. La estructura de mordenita posee los canales más grandes paralelos al eje cristalográfico c, es decir en la misma dirección que las caras de mayor longitud de los cristales obtenidos. Por lo tanto, la libre difusión de las moléculas dentro de los canales principales se ve favorecida por la orientación b sobre el soporte.

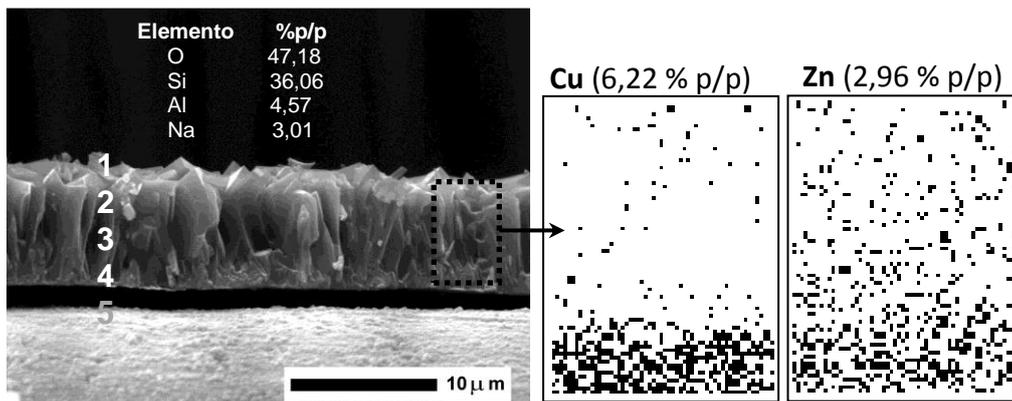


Figura V.3. Imagen SEM y mapeo elemental en una sección transversal de una micromalla en forma de espiral recubierta de mordenita (LZ7).

Un efecto importante observado en estas síntesis, fue la sensibilidad de la orientación cristalográfica producida con la sola modificación de la geometría del

soporte. Esto puede estar asociado con cambios en la concentración local de los reactivos en las proximidades de la superficie del soporte. En este sentido, se ha propuesto que la orientación de una película de zeolita puede verse influenciada por su entorno inmediato durante el crecimiento [3]. Por otra parte, pudo observarse que cuando la síntesis se llevó a cabo sobre los soportes en geometría de espiral, los recubrimientos mostraron una microestructura similar a la obtenida con los soportes en forma de U. En este caso, la ganancia de peso también fue proporcional al tiempo de síntesis. A partir de estos experimentos de síntesis se seleccionaron las condiciones utilizadas en LZ7 para la preparación de los microrreactores, ya que se obtiene propiedades adecuadas y la cantidad necesaria de zeolita en un solo trozo de malla. En la Figura V.3 puede verse que los crecimientos obtenidos en estas condiciones fueron cristalinos, ordenados y homogéneos, con un espesor de aproximadamente 10 μm .

Se realizó un análisis de los elementos químicos por mapeo en las secciones transversales de los recubrimientos (Figura V.3), y se vio además de los elementos de la zeolita, la presencia de Cu y Zn. Esto indica que el sustrato se disuelve parcialmente durante la síntesis, debido al medio fuertemente básico empleado. La mayor cantidad de Cu y Zn se acumuló en la interfase, como se muestra en el mapeo, por lo que se deduce que dicha disolución tuvo lugar principalmente durante las primeras etapas de la síntesis. Por otra parte, la composición elemental global del recubrimiento de zeolita (Si, Al, O, Na) fue consistente con la composición teórica para esta zeolita [1]. Además, las composiciones elementales localizadas fueron tomadas a diferentes profundidades en los crecimientos como se indica en la Figura V.3. Estas se presentan en la Tabla V.2 como relaciones másicas respecto del aluminio. La composición nominal de la aleación del soporte fue de Cu/Zn = 1,88 (composición másica teórica del latón: 65 y 35 %). Las tendencias en la composición de los recubrimientos mostraron una relación Si/Al que disminuyó hacia la interfase, alcanzando un valor de 6,77, mientras que el Cu y el Zn del soporte migraron hasta la superficie externa de la película (Tabla V.2).

Tabla V.2. Perfil EPMA del recubrimiento de mordenita en una micromalla

Sector del recubrimiento	Si/Al ^a	Cu/Al ^a	Zn/Al ^a
1- Superficie externa	8,77	0,62	0,15
2- Externa-media	9,00	0,67	0,11
3- Interna-media	8,89	0,89	0,22
4- Interfase sustrato-película	6,77	2,44	0,88
5- Sustrato (Cu/Zn = 1,88)	-	-	-

^a relaciones másicas

Los recubrimientos obtenidos no mostraron pérdida de masa luego de ser sometidos a ultrasonido en agua durante de 60 minutos, lo que indica una alta adhesión de los mismos. Se había reportado una buena adherencia de este tipo de recubrimientos de zeolita sintetizada en microcanales del mismo material [4]. Esta cualidad también se aprecia en las imágenes SEM (Figura V.2), donde se observó que el recubrimiento se mantuvo firmemente unido a los sustratos a pesar de los cortes y la manipulación realizada para llevar a cabo las observaciones.

Resumiendo, se puede decir que fue posible sintetizar recubrimientos homogéneos y estables de mordenita en micromallas de latón. A continuación, se incorporaron especies de Cu y Ce con metodologías similares a las discutidas anteriormente para los catalizadores en polvo.

V.2. Microrreactores de Cu,Ce-mordenita/latón

En base a los estudios realizados en los catalizadores másicos, la incorporación de las especies activas a los recubrimientos se hizo mediante intercambio iónico a partir de una solución de nitrato de cobre (II), impregnación (IM) de CeO₂ a partir de una suspensión de partículas (Nyacol®), y por último, luego de conformado el microrreactor, se hicieron los tratamientos de reducción-oxidación (RO).

V.2.1. Caracterización de especies activas

La Figura V.4 muestra los espectros Laser Raman (LRS) obtenidos sobre las mallas sin recubrir y recubiertas con zeolita. En la malla sin recubrimiento, se observaron tres señales a 573, 1350 y 1439 cm⁻¹ que pueden asignarse a ZnO másico

[5,6] presente en la superficie de soporte, mientras que también se observó la presencia de las bandas típicas del carbón gráfico a 1339 y 1590 cm^{-1} , que pueden deberse a restos de la acetona que se utilizó para lavar los sustratos. Adicionalmente, para la muestra con la película de zeolita intercambiada con Cu se vieron nuevas señales en el rango de $600\text{-}300\text{ cm}^{-1}$. Este es el rango en el que, por lo general, se observan las bandas Raman más intensas de las zeolitas, debido a los modos de flexión simétricos T-O-T [7]. En particular, las señales entre 395 cm^{-1} y 460 cm^{-1} son características de mordenita [8]. Además de las señales anteriores, en el recubrimiento intercambiado con Cu y con el tratamiento redox, se desarrollaron nuevas bandas a 290 , 340 , y 628 cm^{-1} , así como una banda ancha a 1150 cm^{-1} . Estas bandas son típicas de CuO [9] y verifican el éxito del proceso redox para dispersar esta fase en los recubrimientos a partir del cobre intercambiado. Por otra parte, cuando se incorporó óxido de cerio, también se observó la aparición de una banda intensa a 463 cm^{-1} , correspondiente a este óxido [10].

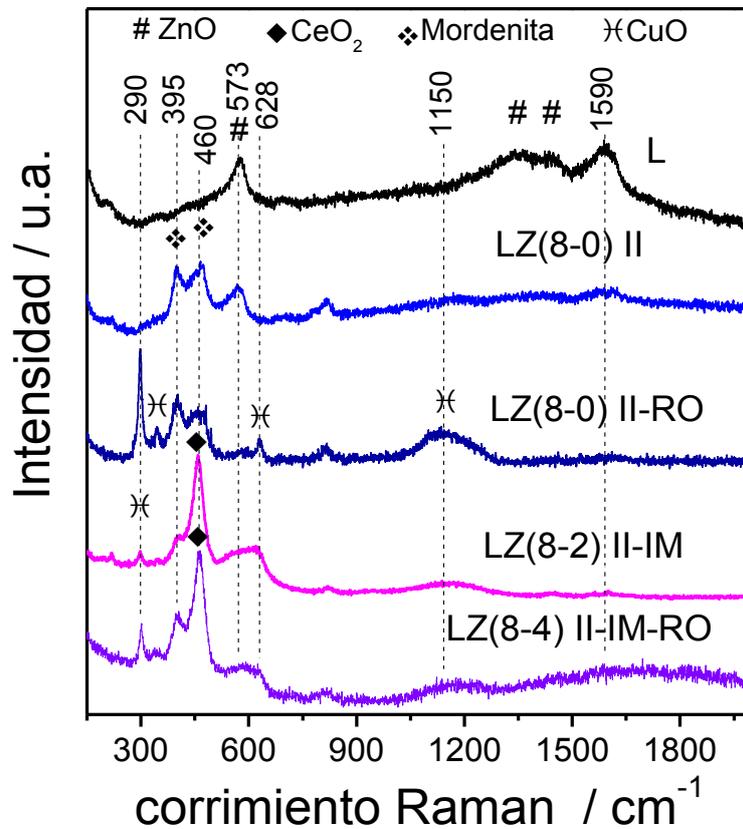


Figura V.4. Espectros LRS de microrreactores de latón

Mediante SEM se pudo apreciar las características superficiales de los cristales en los recubrimientos antes y después del tratamiento redox (Figura V.5). El procedimiento redox no produjo cambios observables en la microestructura de los cristales de zeolita. Sin embargo, se observó en la muestra sin tratamiento una capa delgada, agrietada en ciertas áreas, que cubren los cristales de zeolita (Figura V.5a). Esto corresponde a la delgada película distribuida uniformemente de CeO_2 estabilizada. En tanto, en la muestra sometida al tratamiento redox (Figura V.5b) se observaron pequeños agregados con un tamaño de aprox. 20 nm, que podrían ser

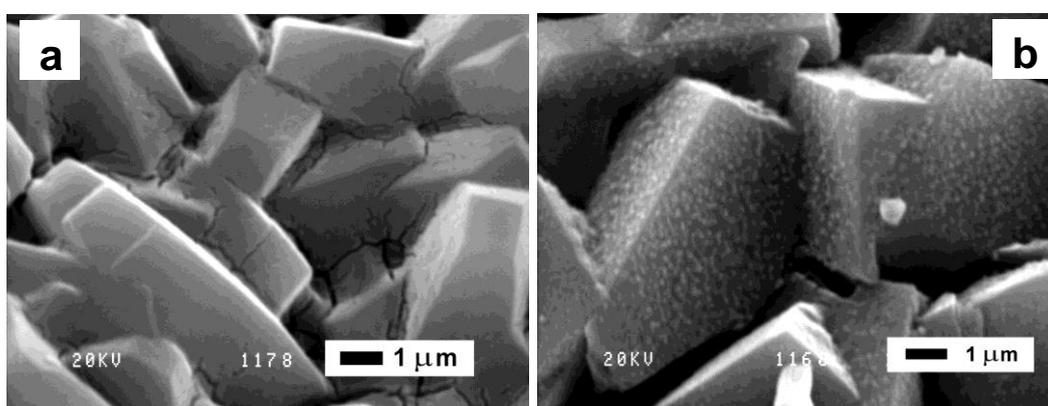


Figura V.5. Imágenes de SEM del recubrimiento Cu-Ce/Mordenita (LZ (8-5) II-IM): (a) antes y (b) después del tratamiento redox
pequeñas partículas de CuO y/o CeO_2 generadas durante el tratamiento redox.

En este sentido, fue previamente observado por H_2 -TPR que el CeO_2 en presencia de especies de Cu se reduce a temperaturas entre 250 y 350 °C, que es el rango utilizado durante el primer paso del tratamiento redox. Por lo tanto, en este paso también se pueden formar pequeños agregados de Ce (III) que posteriormente son transformados en CeO_2 durante la subsiguiente etapa de oxidación. En la Figura V.6 puede verse que todas las especies, tanto las de cobre como las de cerio en la muestra LZ(8-2)II-IM-RO, se reducen en un solo pico de reducción y a menores temperaturas que la muestra sin agregado de cerio.

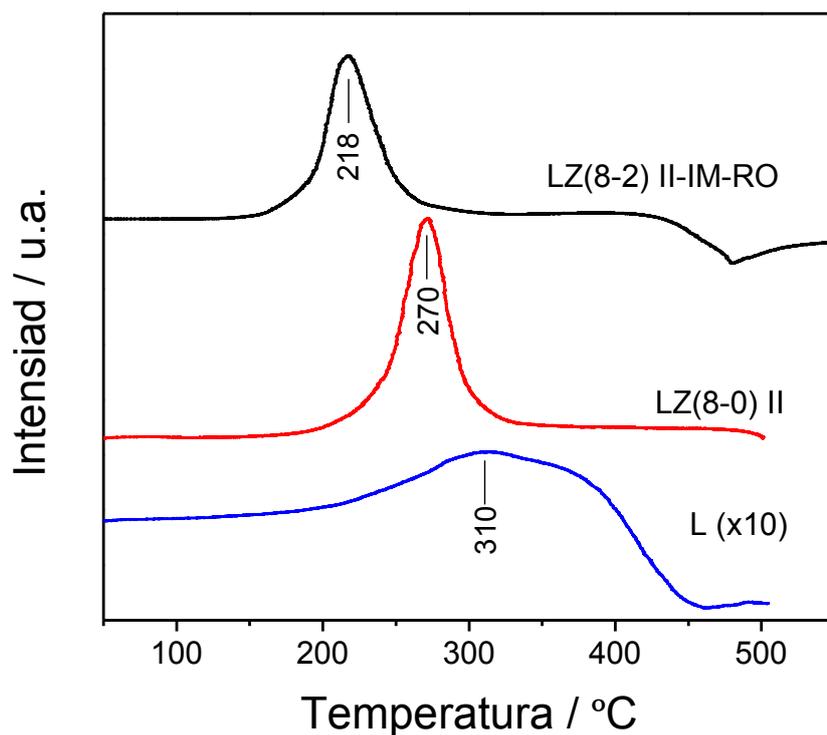


Figura V.6. Perfiles H₂-TPR de microreactores de latón

Los análisis por XPS de la superficie del sustrato recubierto de zeolita (LZ) mostraron una señal débil correspondiente a la transición electrónica Cu 2p_{3/2} (Figura V.7a) en donde se pueden observar contribuciones de especies de Cu (I) y Cu (II) [12], como se indica en la Tabla V.3. También se observó una señal de Na 1s, que brindó una relación Na/Al de 1,1 mientras que en las otras muestras intercambiadas no se detectó señal de Na. En las muestras con cobre incorporado por intercambio iónico se observó un aumento de especies de Cu superficiales, y un aumento de las proporciones Cu(I)/Cu(II) a medida que aumenta la actividad catalítica de la muestra (Figura V.7a). Para el recubrimiento de Cu-zeolita intercambiada y con tratamiento redox, se observó segregación superficial de aluminio (Tabla V.3), que podría ser debido a una dealuminización parcial de la zeolita causada por la salida de las especies Cu de los sitios de intercambio.

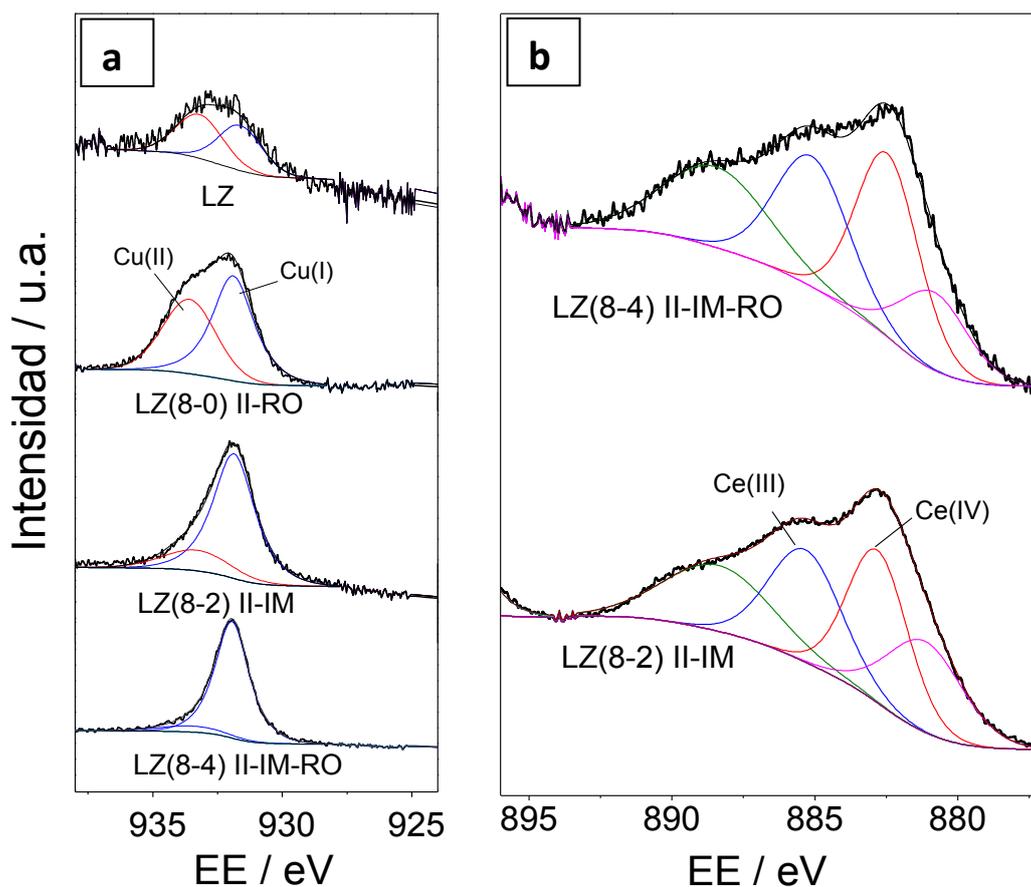


Figura V.7. Espectros XPS en regiones de Cu 2p_{3/2} y Ce 3d_{5/2} en los recubrimientos del microreactor.

En los microreactores que contienen Ce y usados en reacción, se observó una mayor proporción de especies de Cu(I), mientras que también se observaron señales de Ce 3d_{5/2} (Figura V.7b) en una mezcla de Ce(III) y Ce(IV) [13], con la superficie enriquecida en Ce(IV) (Tabla V.3). Esto podría ser debido a la generación de vacancias de O en la estructura de CeO₂ durante la oxidación de CO. El proceso redox Ce(III)/Ce(IV) y Cu(I)/Cu(II) presente en la interfase Cu-Ce está asociado con la actividad catalítica y puede ser responsable del aumento de la proporción de Cu(I) bajo la atmósfera de CO. La señal 3d_{5/2} del Ce(III) presenta un pico principal a 885,1 eV y un pico secundario a menor energía de enlace (shake down) a 881,3 eV mientras que la misma señal para Ce(IV) tiene su pico principal a 882,4 eV y su secundario a mayor energía de enlace (shake up) a 888,8 eV, como muestra la deconvolución de las señales en la Figura V.7b.

Tabla V.3. Resultados de los XPS sobre los recubrimientos catalíticos.

Muestra	*Cu (I) 2p _{3/2} (fwhm)	Cu (II) 2p _{3/2} (fwhm)	Ce (III) 3d _{3/2} (fwhm)	Ce (IV) 3d _{5/2} (fwhm)	Ce(III)/ Ce(IV)	Si/Al
LZ	931.6 (2.0)	933.2 (2.1)	-	-	-	5.29
LZ(8-0) II-RO	931.9 (1.9)	933.6 (2.4)	-	-	-	3.12
LZ(8-2) II- IM	931.9 (1.9)	933.3 (3.0)	885.2 (3.0)	882.7 (2.5)	0.53	nd**
LZ(8-4) II-IM-RO	931.9 (1.5)	933.5 (3.0)	885.1 (3.0)	882.4 (2.6)	0.50	nd**

Se tomó como referencia interna el pico 1s C a 284,8 eV

*Energía de enlace (eV)

V.2.2. Desempeño catalítico

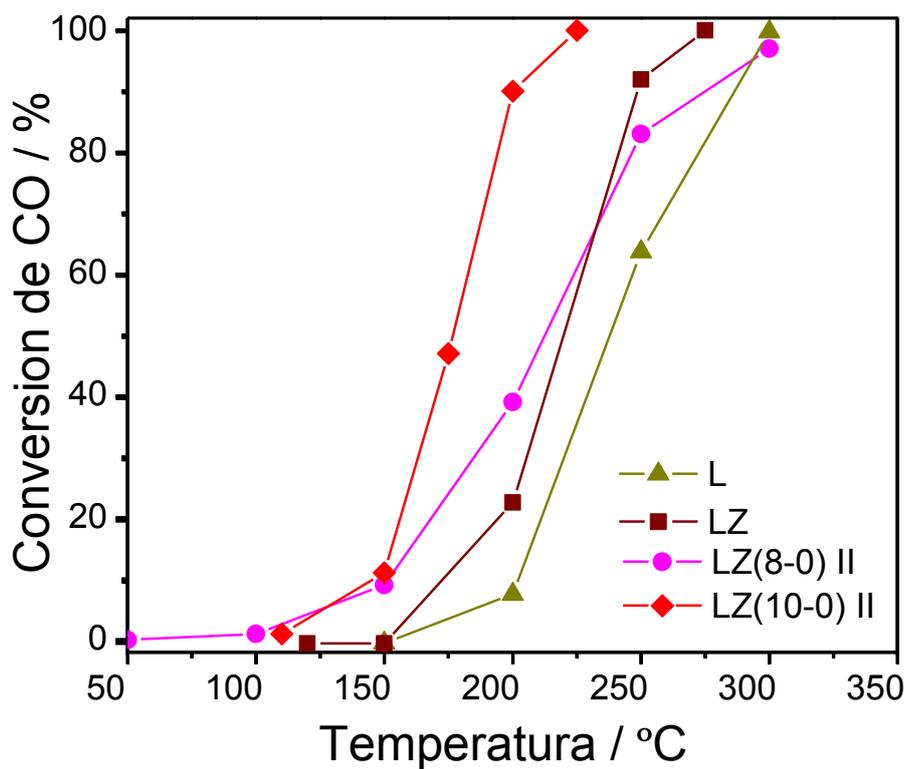
La Figura V.8a muestra que el microrreactor sin recubrimiento catalítico (L) fue activo en la oxidación de CO, presentando conversión total a 300 °C. La actividad en esta muestra se atribuye a la pequeña proporción de CuO, propia de la superficie del latón. En el microrreactor recubierto con zeolita (LZ), la actividad catalítica se incrementó un poco más, debido a la presencia de una mayor proporción de especies de CuO dispersas en la película zeolita como consecuencia de la disolución parcial del soporte durante el proceso de síntesis. Se sabe que la zeolita por sí misma no es activa en la reacción de oxidación de CO. Al aumentar el contenido de Cu en la película de zeolita por intercambio iónico, la actividad no aumentó demasiado (LZ(8-0)II), pero en la muestra que no fue lavada después del intercambio LZ(10-0)II el aumento fue notable. Esto puede deberse a la presencia de especies de cobre dispersas que no pudieron intercambiarse y que quedaron en la superficie de la zeolita, lo que demuestra la necesidad de obtener especies de cobre superficiales. En tanto, en los microrreactores de Cu-Ce/zeolita (Figura V.8b) se observó una carga óptima de CeO₂, en la que la actividad fue máxima para este método de preparación (LZ(8-2)II-IM). Una vez que se alcanzó la cantidad de óxido de cerio necesario para interactuar con las

partículas dispersas de CuO, el exceso no aportó nuevos sitios activos en la interfase CuO-CeO₂ (LZ(8-24)II-IM).

A continuación, se llevó a cabo un tratamiento redox en un microrreactor Cu-Ce/zeolita, que contiene una cantidad óptima de Ce (LZ (8-4)II-IM-RO). Puede observarse que la eficiencia catalítica de esta muestra fue claramente mayor que los casos anteriores, alcanzando una conversión completa a 175 °C con una T⁵⁰ de 117 °C. En comparación con los catalizadores en polvo y con los microrreactores basados en Fecralloy, se puede ver una mejora significativa en la actividad catalítica. Esto se debe a que durante la síntesis, el Cu de las mallas migra dentro de la estructura de mordenita, generando cristales adicionales de CuO que interactúan con CeO₂.

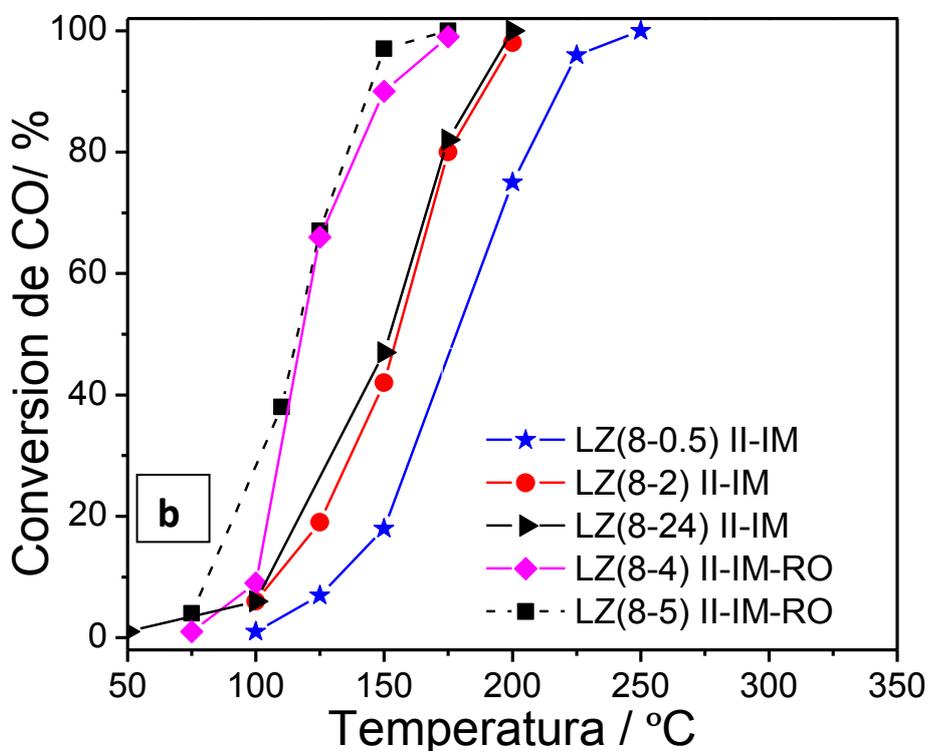
Cabe destacar que se preparó otra muestra de manera idéntica a la anterior (LZ (8-5)II-IM-RO) y que ésta presentó un desempeño catalítico similar (Figura V.8b), lo que implica que la metodología de preparación del microrreactor tiene una buena reproducibilidad. Además, este microrreactor mostró una buena estabilidad química, ya que no hubo desactivación después de 20 h bajo condiciones de reacción a 110 °C (aproximadamente en 38 % de conversión de CO).

En la Tabla V.4 se presenta un resumen del desempeño catalítico de los microrreactores, expresando el valor de conversión a 150 °C en función de la cantidad estimada de cobre (X^{150}/Cu) y la temperatura en que alcanzó a 50 % de conversión (T⁵⁰). Cabe aclarar que se consideró como fase activa tanto el cobre proveniente de la disolución del latón como el proveniente de la solución de intercambio.



a

Si bien la actividad de los catalizadores también se ve afectada por la carga Ce,



pero se sabe que el Cu es la fase activa y el CeO₂ actúa como un donante de oxígeno superficial, por lo que se decidió relacionar conversiones a las cargas de Cu con el fin de hacer comparaciones entre catalizadores.

Tabla V.4. Resumen de rendimiento catalítico de los microrreactores

Catalizador	X ¹⁵⁰ /Cu (mg)	T ⁵⁰ (°C)
LZ	2,1	220
LZ(8-0) II	3,5	212
LZ(10-0) II	4,3	176
LZ(8-24) II-IM	9,3	152
LZ(8-2) II-IM	10,7	154
LZ(8-0,5) II-IM	4,1	177
LZ(8-4) II-IM-RO	27,7	117
LZ(8-5) II-IM-RO *	26,8	114

T⁵⁰: temperatura al 50 % conversion

* Muestra evaluada en la reacción de COPrOx.

La clara mejora catalítica lograda en los microrreactores en relación a la misma fase en polvo (Capítulo III) y en los microrreactores de Fecralloy (Capítulo IV), se debe a varias razones. La mayor área expuesta que otorga más superficie de contacto entre la corriente de reacción y la película catalítica y la configuración de los microcanales entre 150-200 μm que aseguran un régimen de flujo adecuado para alcanzar propiedades de elevada transferencia de masa. Adicionalmente, el sustrato es capaz de generar una cantidad extra de CuO tanto en su superficie como en la película de zeolita durante el proceso de síntesis, y también permite una mejor transmisión del calor de reacción gracias a sus excelentes propiedades térmicas.

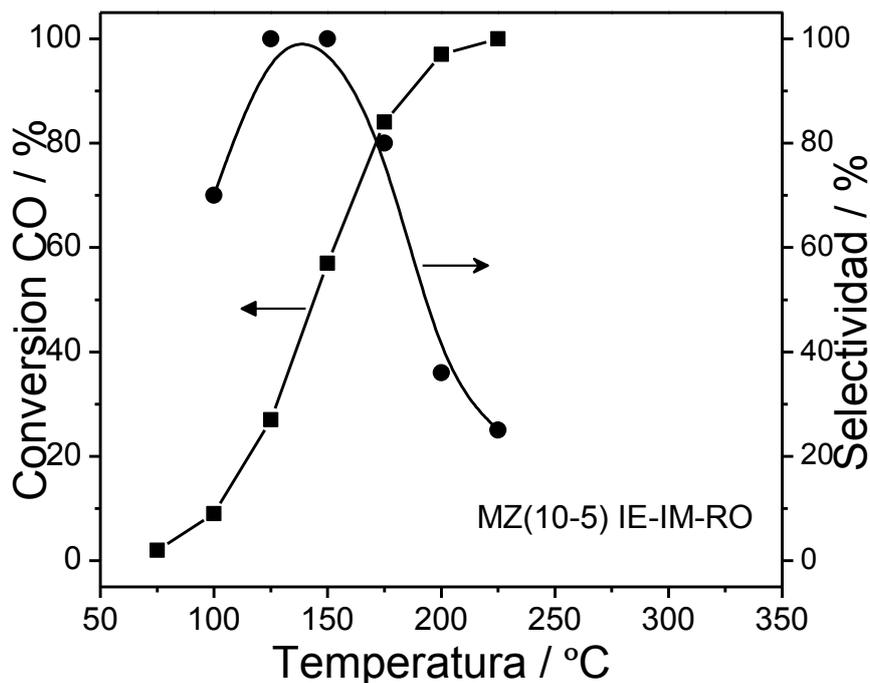


Figura V.9. Oxidación preferencial de CO (COPrOx) del microrreactor LZ(10-5) II-IM-RO

En vista del buen desempeño que presentaron estos microrreactores en la oxidación de CO, también se evaluaron en la oxidación preferencial en corriente de hidrógeno (COPrOx). En la Figura V.9 se muestra la curva de actividad para el microrreactor LZ(8-5)II-IM-RO, donde se puede observar que alcanzó conversión total a 220 °C. Además, la selectividad presentó un máximo cerca de los 150 °C. Estos son buenos resultados catalíticos para esta reacción. El desplazamiento de las curvas de conversión hacia mayores temperaturas comparado con las de oxidación de CO (Tabla V.4), es un efecto que puede deberse a una menor disponibilidad de O₂ debido al proceso competitivo de combustión que se da en este caso en presencia de H₂. Las temperaturas en donde se alcanzan elevadas conversiones de CO y selectividades son compatibles con las temperaturas de las corrientes de reacción provenientes de procesos de water-gas shift (WGS), con lo cual el microrreactor podría adaptarse sin inconvenientes a la salida de dicho proceso. Además, dadas las excelentes propiedades de transferencia de calor y maleabilidad del sustrato utilizado, es posible diseñar la configuración de estos microrreactores de forma de acoplarlos a dicha reacción endotérmica para mejorar el balance térmico global y lograr un proceso más eficiente de purificación de H₂.

V.3. Conclusiones parciales

Se sintetizaron películas homogéneas y adherentes de mordenita en micromallas de Latón, a las cuales se les incorporó fases dispersas de CuO y CeO₂, que se emplearon con éxito como microrreactores en la oxidación de CO.

Las películas fueron cargadas con nanopartículas en estrecha interacción a través de un procedimiento secuencial que comprendió Intercambio iónico de Cu, impregnación con CeO₂ coloidal, seguido de un tratamiento redox a alta temperatura.

Los microrreactores lograron un rendimiento catalítico superior en comparación con los mismos catalizadores en forma de polvo, probablemente debido a la gran dispersión de los centros activos en los canales de tamaño micrométrico que arroja una gran superficie catalítica en un pequeño volumen. Además la malla sin recubrir presenta actividad gracias al Cu superficial propio del latón. El recubrimiento de mordenita mejora el rendimiento del microrreactor debido a la presencia de Cu disperso en el crecimiento, producido por disolución del soporte durante la síntesis, mientras que el aumento de la cantidad de Cu por intercambio en los crecimientos incrementa en el rendimiento catalítico.

Estos microrreactores, elaborados con materiales y fases activas de bajo costo, pueden aplicarse en la reacción de COPrOx, con resultados promisorios en cuanto a selectividad y conversión.

V.4. Bibliografía

- [1] D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [2] J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, Applied Catalysis A, 308 (2006) 161.
- [3] S.M. Lai, L.T.Y. Au, K.L. Yeung, Microporous and Mesoporous Materials, 54 (2002) 63.
- [4] J.M. Zamaro, E.E. Miró, Catalysis Communications, 10 (2009) 1574.
- [5] L. Yohai, W.H. Schreiner, M. Vázquez, M.B. Valcarce, Applied Surface Science, 257 (2011) 10089.
- [6] S.S. Kanmani, K. Ramachandran, Renewable Energy, 43 (2012) 149.
- [7] Y. Huang, R.M. Paroli, A.H. Delgado, T.A. Richardson, Spectrochimica Acta-Part A, 54 (1998) 1347.
- [8] P. Knops-Gerrits, D.E. De Vos, E.J.P. Feijen, P.A. Jacobs, Microporous and Mesoporous Materials, 8 (1997) 3.
- [9] M.-F. Luo, P. Fang, M. He, Y.-L. Xie, Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 239 (2005) 243.
- [10] S. Wang, W. Wang, J. Zuob, Y. Qian, Materials Chemistry and Physics, 68 (2001) 246.
- [11] M. Liang, W. Kang, K. Xie, Journal of Natural Gas Chemistry, 18 (2009) 110.
- [12] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, Applied Surface Science, 257 (2010) 887.
- [13] Y.A. Teterin, A.Yu. Teterin, A.M. Lebedev, I.O. Utkin, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 88-91 (1998) 275.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES FINALES

VI. Conclusiones finales

En primera instancia se logró recubrir sustratos de acero Fecralloy y de latón con películas homogéneas de mordenita. Luego fue posible conformar microrreactores que se ensayaron en la oxidación de CO. Esto se realizó siguiendo las etapas planteadas en los objetivos y cuyas conclusiones se describen a continuación:

- Se identificó la influencia de los métodos de preparación en el rendimiento catalítico de los catalizadores de Cu,Ce-mordenita en polvo:

Un tratamiento redox luego del intercambio iónico de cobre genera partículas de óxido en la superficie de los cristales de zeolita.

La carga de CeO₂ hace que la actividad catalítica mejore gracias al efecto sinérgico de los óxidos de Cu y Ce, que se produce por el contacto de ambos en la parte exterior de los cristales de zeolita.

Estos procedimientos de preparación mostraron la factibilidad de obtener fases activas de CuO-CeO₂ altamente dispersas y en íntima interacción en una matriz de mordenita, por métodos viables y adaptables a recubrimientos en estructuras rígidas.

- Se optimizaron las propiedades microestructurales de películas de mordenita obtenidas por síntesis secundaria en láminas de Fecralloy y en micromallas de Latón. Se adaptó la técnica para cada caso:

Para ambos tipos de soportes se estableció una ruta de preparación en la cual se obtienen películas delgadas, homogéneas y adherentes, con una orientación cristalográfica definida. Dicha ruta está compuesta por las siguientes etapas: Funcionalización de la superficie con el polímero, siembra con soluciones de cristales de concentraciones bajas, utilización de nanocristales de siembra del tipo sódico (Na-mordenita), concentración intermedia del gel precursor y tiempo de síntesis de 24 h.

Durante la síntesis, ambos sustratos se disuelven parcialmente debido al medio fuertemente básico, esto aporta al recubrimiento elementos que pueden ser activos en reacción, como por ejemplo el Fe en el Fecralloy y el Cu en el Latón.

- Se incorporó en forma adecuada Cobre en las películas mediante intercambio iónico. El proceso de óxido-reducción visto en los polvos se aplicó con éxito, logrando segregar óxidos de cobre en la superficie de los cristales de zeolita. La impregnación de

CeO₂ a partir de una suspensión coloidal fue adecuada para conectar las especies de cobre con las de cerio en los recubrimientos.

- Los sustratos recubiertos se emplearon satisfactoriamente en la conformación de microrreactores, en una configuración estructurada que generó lugares de paso micrométricos con una gran superficie catalítica en un pequeño volumen.

- Los sistemas de FeCrAlloy presentaron una buena actividad catalítica gracias al agregado de CeO₂, mientras que los microrreactores de latón fueron más activos. En estos sistemas la mayor carga de cobre presente y la geometría del sustrato podrían ocasionar una disminución de las temperaturas de conversión. Además las micromallas sin recubrir presentan actividad gracias al Cu superficial propio del Latón.

- Los microrreactores combinan un recubrimiento catalítico estable, activado con metales no nobles, sintetizado en soportes de una alta conductividad térmica, en una configuración simple aplicable a reacciones exotérmicas como la oxidación de CO.

ANEXO I: Cálculos de intercambio iónico en Mordenita en polvos

A partir de los datos del fabricante (Zeolyst[®]) de la Na-mordenita utilizada se estimó la fórmula molecular de la siguiente manera:

Datos del fabricante: Relación molar SiO₂/Al₂O₃=13, Si/Al=6,5; Na₂O=6,5 %p/p base seca

Suponiendo que la cantidad teórica de átomos de oxígeno es 96,



$$x+y=96/2$$

$$y/x=6,5$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones da x=6,4; y=41,6

Fórmula molecular teórica (deshidratada)



Según Miró et al. [1] un 55% del catión sodio es reemplazado por cobre en las condiciones de intercambio descritas en la parte experimental. A partir de este valor de intercambio se calculó el porcentaje de cobre en la muestra. El cálculo se hizo reemplazando el 55 % de los iones Na⁺¹ por Cu⁺² (proveniente de la solución de intercambio) en la fórmula molecular teórica. Teniendo en cuenta que un átomo de Cu reemplaza dos de Na.

Fórmula molecular teórica: Na_{6,4}Al_{6,4}Si_{41,6}O₉₆.24H₂O, PM = 3452 g Mor/mol.

Fórmula con 55 % de Intercambio teórico: Cu_{6,4x(0,55/2)}Na_{6,4x(0,45)}Al_{6,4}Si_{41,6}O₉₆.24H₂O

PM = 3483 g Mor/mol.

Cantidad de Cu en la fórmula molecular intercambiada = 63,5 x 6,4 x 0,55/2 = 111,7 g.

% de Cu teórico intercambiado = 100 x 111,7 g Cu/3483 g Mor = 3,20 % p/p Cu base húmeda.

Luego del intercambio hay aproximadamente 3,2 % p/p Cu en la muestra húmeda (3,6 % en base seca).

Referencias

[1] E.E. Miró, E.A. Lombardo, J.O. Petunchi, Journal of Catalysis 104 (1987) 176.

ANEXO II: Cálculos de intercambio en recubrimientos de Mordenita sobre láminas de Fecralloy.

A partir de la relación másica Cu/Al obtenida por EPMA se estimó el nivel de intercambio de Cu. De la Tabla 4 presentada en el Capítulo IV, se obtiene el promedio de la relación másica Cu/Al. Para facilitar el cálculo se tomó la muestra que no tiene agregado de CeO₂ (F-700-M(0,7-0)II). El valor promedio de Cu/Al es de 0,155.

$$\text{Cu (\% p/p)/ Al (\% p/p)} = 0,155 \text{ g Cu/g Al}$$

$$\text{Relación atómica Cu/Al} = 0,155 \times (27/63,5)$$

$$\text{Cu/Al (atómica)} = 0,066$$

Considerando que cada dos átomos de Al se intercambia un átomo de Cu⁺², por lo tanto para un 100 % de intercambio, la relación molar Cu/Al debería ser igual a 0,5, entonces Cu/Al = 0,066 corresponde a aproximadamente un 13,2 % de intercambio.

Dado que el equipo utilizado para los análisis químicos no cuantifica elementos de número atómico menor al sodio, como por ejemplo el oxígeno, no es posible obtener un valor absoluto de cada elemento. Para lograr esto se estimó la fórmula molecular experimental a partir de la relación másica Si/Al, ya que si es factible obtener relaciones entre los elementos cuantificados.

Sin tener en cuenta la interfase sustrato-zeolita, la relación másica promedio de la muestra F-700-M(0,7-0)II Si/Al es igual a 7,56

$$\text{Relación atómica Si/Al} = 7,56 \times (27/28) = 7,29$$

Si la cantidad teórica de átomos de oxígeno es 96,

$$\text{Na}_x\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_{96}, \quad \text{donde } x+y=96/2$$

$$x/y=7,29$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones da como resultado $x=5,8$; $y=42,2$

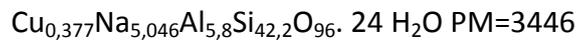
La Fórmula molecular teórica (deshidratada) sin intercambiar queda:



Si tenemos 13 % de intercambio de Cu:



La Formula molecular con humedad es:



Cantidad de Cu en la formula molecular intercambiada = $63,5 \times 0,377 = 23,9$

% de Cu teórico intercambiado = $100 \times 23,9/3446 = 0,69 \%$ p/p Cu base húmeda

Luego del intercambio hay aproximadamente 0,7 % p/p Cu en la muestra húmeda (0,8 % en base seca).

ANEXO III: Cálculo de área de superficie geométrica (GSA) de la malla de latón

Diámetro de hilo 100 micrometros = 0,1 mm = 0,01 cm

Separación entre hilos 140 micrometros

Diametro Hilo + separación= 240 μm = 0,24 mm = 0,024 cm

Cada 1 cm hay N hilos

$N = 1 \text{ cm} / 0,024 \text{ cm} = 41,66$ hilos

En 1 cm^2 de malla hay 2N hilos, es decir aproximadamente 83 hilos de latón de 1 cm de largo cada uno.

Área de un alambre de 1 cm de largo = $3,14 \times d \times h = 3,14 \times 0,01 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} = 0,0314 \text{ cm}^2$

$\text{Cm}^2 \text{ GSA/cm}^2 \text{ de malla} = 83,2 \times 0,0314 = 2,61 \text{ cm}^2 \text{ GSA/cm}^2 \text{ de malla}$