



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

“SINTESIS, CARACTERIZACION Y EVALUACION DE LA
ACTIVIDAD CATALÍTICA DE NANOPARTICULAS Pt-Ir SOBRE
NANOTUBOS DE TITANIA”

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN
INGENIERÍA METALURGICA

P R E S E N T A :

ING. SELENE IRAIS CAPULA COLINDRES

DIRECTORES DE TESIS:

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA
DR. JOSÉ ANTONIO TOLEDO ANTONIO



MÉXICO, D.F.

AGOSTO 2007



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F., siendo las 12:00 horas del día 03 del mes de Julio del 2007 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de La ESQIE para examinar la tesis de grado titulada:
"SINTESIS, CARACTERIZACION Y EVALUACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA DE NANOPARTICULAS Pt-Ir SOBRE NANOTUBOS DE TITANIA"

Presentada por el alumno:

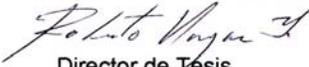
<u>CAPULA</u> Apellido paterno	<u>COLINDRES</u> materno	<u>SELENE IRAIS</u> nombre(s)						
Con registro: B								
		<table border="1"><tr><td>0</td><td>4</td><td>1</td><td>1</td><td>6</td><td>7</td></tr></table>	0	4	1	1	6	7
0	4	1	1	6	7			

Aspirante al grado de:

MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERIA METALURGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

 Director de Tesis DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCIA	 Director de Tesis DR. JOSE ANTONIO TOLEDO ANTONIO
 DR. CARLOS ANGELES CHAVEZ	 DR. HECTOR JAVIER DORANTES ROSALES
 DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA	 DRA. LUCIA TELLEZ JURADO
 EL PRESIDENTE DEL COLEGIO ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAL SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO DR. JOSE ANTONIO ARELLANO	



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 03 del mes Agosto del año 2007, el (la) que suscribe Ing. Selene Irais Capula Colindres alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Metalúrgica con número de registro B041167, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación-E.S.I.Q.I.E., manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de Dr. Roberto Vargas García y Dr. José Antonio Toledo Antonio y ceden los derechos del trabajo titulado “Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de nanopartículas Pt-Ir sobre nanotubos de titania”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección irais_capula@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Selene Irais Capula Colindres

Nombre y firma

CONTENIDO

Pág.

Resumen

Abstract

Introducción

CAPITULO 1. Antecedentes

1.1 Reformación catalítica	4
1.1.1 Desproporción de ciclohexeno	5
1.1.2 Catalizadores empleados en la desproporción de ciclohexeno	7
1.2 Oxido de Titanio	9
1.3 Nanotecnología en Catálisis	10
1.3.1 Nanotubos de óxido de titanio	11
1.3.2 Incorporación de metales nobles sobre nanotubos de titania	15

CAPITULO 2. Desarrollo Experimental

2.1 Preparación de las muestras	20
2.2 Síntesis de nanotubos base titania (TiO ₂ -NT)	20
2.3 Incorporación de las fases metálicas de Pt e Ir	22
2.3.1 Método de impregnación	22
2.3.2 Método de CVD	25
2.4 Técnicas de Caracterización	26
2.4.1 Absorción Atómica	26
2.4.2 Difracción de Rayos X	26
2.4.3 Fisorción de Nitrógeno (BET)	27
2.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución	27

2.4.5 Raman	27
2.4.6 Evaluación Catalítica	27

CAPITULO 3. Resultados y Discusión

3.1 Síntesis de Nanotubos de TiO ₂ (soporte)	31
3.1.1 Caracterización Estructural	31
3.1.2 Caracterización Morfológica	35
3.1.3 Propiedades Texturales	40
3.2 Incorporación de nanopartículas Pt-Ir sobre nanotubos base titania (catalizadores)	42
3.2.1 Composición Química	42
3.2.2 Caracterización Estructural	43
3.2.3 Caracterización Morfológica	47
3.2.4 Propiedades Texturales	58
3.2.5 Actividad Catalítica	60
Conclusiones	72
Apéndices (A-B)	74
Referencias	78

LISTA DE TABLAS

Tabla	Título de Tabla	Página
1.1	Diferentes estructuras de nanotubos preparadas por diferentes precursores de TiO ₂ <i>nanoparticulado</i>	11
1.2	Trabajos reportados sobre nanopartículas metálicas soportadas sobre nanotubos base titania	16
2.1	Condiciones de depósitos exploradas	23
2.2	Condiciones de operación en la desproporción de ciclohexeno	25
3.1	Reflexiones reportadas para los materiales base titania	31
3.2	Propiedades texturales de TiO ₂ -NT a diferentes temperaturas	37
3.3	Composición química de los catalizadores determinada por AAS	38
3.4	Composición química de las nanopartículas bimetálicas (1 ^a condición y 2 ^a condición)	50
3.5	Propiedades texturales de los materiales con la incorporación de diferentes fases activas	55

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título de Figura	Pág.
1.1	Esquema propuesto para el camino de hidroconversión del ciclohexeno usando un catalizador bifuncional	4
1.2	Esquema del mecanismo de formación de nanotubos de titania	10
2.1	Procedimiento general del desarrollo experimental.	18
2.2	Síntesis de nanotubos de TiO ₂	19
2.3	Procedimiento de impregnación de Ir y Pt al soporte TiO ₂ -NT	21
2.4	Representación esquemática del reactor CVD	22
2.5	Microplanta de la reacción de desproporción de ciclohexeno	27
3.1	Patrón de difracción del TiO ₂ (a) precursor, (b) TiO ₂ -NT después del tratamiento hidrotérmico, (c) TiO ₂ -NT calcinado a 300 °C, (d) TiO ₂ -NT calcinado a 400 °C	28
3.2	Patrón de difracción de TiO ₂ -NT de diferentes grupos de investigación	29
3.3	imágenes de TEM características de a) TiO ₂ -NT a 100 °C, b)TiO ₂ -NT a 300 °C y c) TiO ₂ -NT a 400 °C	32
3.4	a) nanotubos de titania después de ser calcinados a 400 °C, b) nanotubo aislado	33
3.5	Espectro Raman de los nanotubos de titania	35
3.6	Isoterma de adsorción/desorción y (b) Distribución porosa, característica de los nanotubos de titania	37
3.7	Patrones de difracción (a) TiO ₂ -NT, (b) Ir/TiO ₂ -NT (1% peso) (c) Pt/TiO ₂ -NT (0.5% peso) y (d) Pt-Ir/TiO ₂ -NT todas calcinadas a 300 °C	39
3.8	Patrones de difracción (a) TiO ₂ -NT, (b) Ir/TiO ₂ -NT (1% peso) (c) Pt/TiO ₂ -NT (0.5% peso) y (d) Pt-Ir/TiO ₂ -NT todas calcinadas a 400 °C	40
3.9	Patrones de difracción reportado por Chen	41

3.10	Patrones de difracción de las muestras obtenidas por CVD (400 °C)	42
3.11	Imágenes de TEM de los catalizadores preparados por impregnación, incorporando la fase activa, calcinados a 400 °C	44
3.12	Distribución de tamaño de partícula a)Ir, b)Pt-Ir y c) Pt sobre nanotubos base titania.	45
3.13	a)Imagen representativa de una partícula individual de la muestra Pt/TiO ₂ -NT y b) una mayor amplificación de esta partícula	46
3.14	Análisis EDXS para una muestra Pt/TiO ₂ -NT	46
3.15	Imágenes de TEM de los materiales procesados por CVD, incorporando la fase activa a 400 °C.	48
3.16	Distribución de tamaño de partícula a)Ir, b)Pt, c)Pt-Ir(1 ^a condición) y d) Pt-Ir (2 ^a condición) sobre nanotubos base titania	
3.17	Amplificación de una partícula individual obtenida por HRTEM para un depósito de Pt-Ir a 400 °C (2 ^a condición)	51
3.18	Modelos de subestructuras de nanopartículas bimetálicas (N	52
3.19	Imágenes de ADF-STEM empleando tres diferentes soportes, a) Pt-Ir/TiO ₂ -NT, b) Pt-Ir/Al ₂ O ₃ y c)Pt-Ir <i>nanoparticulado</i>	53
3.20	(a) Isotherma de adsorción/desorción y (b) Distribución porosa, característica de los materiales obtenidos por impregnación a 400 °C	55
3.21	Esquema de la trayectoria de la desproporción de ciclohexeno	56
3.22	Conversión de ciclohexeno empleando diferentes atmósferas reductoras	57
3.23	Selectividad del ciclohexano empleando diferentes atmósferas de reducción	58
3.24	Conversión de ciclohexeno bajo diferentes temperaturas de reducción	59

3.25	Conversión de ciclohexeno sobre las muestras Pt-Ir/TiO ₂ -NT, Ir/TiO ₂ -NT y Pt/TiO ₂ -NT	61
3.26	Selectividad a ciclohexeno de las muestras Pt-Ir/TiO ₂ -NT, Ir/TiO ₂ -NT y Pt/TiO ₂ -NT	62
3.27	Conversión de ciclohexeno de las muestras Pt-Ir/TiO ₂ -NT, Pt-Ir/Al ₂ O ₃ y Pt-Ir/ TiO ₂ <i>nanoparticulado</i>	62
3.28	Conversión de ciclohexeno de las muestras Pt-Ir/TiO ₂ -NT, Pt-Ir/Al ₂ O ₃ y Pt-Ir/ TiO ₂ <i>nanoparticulado</i>	64
3.29	Conversión de ciclohexeno sobre las muestras Pt-Ir, Ir y Pt sobre nanotubos base titania obtenidas por CVD	65
3.30	Selectividad a ciclohexano de las muestras Pt-Ir, Ir y Pt sobre nanotubos base titania obtenidas por CVD	66
3.31	Conversión de ciclohexeno de la muestra Pt-Ir/TiO ₂ -NT obtenida por CVD e impregnación	67

RESUMEN

Los catalizadores del grupo Pt son altamente usados en varios procesos industriales que involucran reacciones de deshidrogenación/hidrogenación. Para catalizadores metálicos el control nivel atómico es necesario para diseñar sitios activos debido a que las propiedades catalíticas y químicas pueden ser diferentes en la interfase metal-soporte. Los métodos de incorporación de la fase metálica son importantes debido a que influyen en propiedades catalíticas del catalizador. Entonces, nuevos métodos se han propuesto para alcanzar una alta dispersión metálica sobre el soporte y por lo tanto una actividad catalítica alta. En este trabajo partículas de Pt-Ir son dispersadas homogéneamente sobre los nanotubos de titania. Los nanotubos de TiO_2 , usados como soporte fueron preparados por el método hidrotérmico en solución alcalina a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 h. El área superficial específica de los nanotubos TiO_2 fue de $425\text{ m}^2/\text{g}$. Los métodos de depositación en fase química CVD e impregnación fueron empleados para depositar la fase metálica. Las nanopartículas de Pt fueron obtenidas controlando las condiciones de CVD a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y 500 Torr. Las muestras impregnadas fueron calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ las propiedades texturales y el tamaño de partícula fueron investigados por fisisoción de N_2 (método BET), DRX, espectroscopia Raman y HRTEM. La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de desproporción de ciclohexeno como una molécula de prueba para las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación. Después de la calcinación la morfología nanotubular del soporte fue mantenida, aunque su estructura cristalina se transformo en fase anatasa.

ABSTRACT

Pt based catalysts are greatly used in several industrial processes involving hydrogenation and dehydrogenation reactions. For metallic catalysts, control at atomic level is needed to design active sites because the chemical and catalytic properties can be different from atoms at metal-support interface. Then, new methods or supports attempting to generate metal dispersion with atomic control are necessary for the design of new catalysts with increased catalytic activity. In this work, well dispersed Pt nanoparticles were deposited on titania (TiO_2) nanotubes. The TiO_2 nanotubes, used as the support, were prepared by alkali hydrothermal method with sodium hydroxide solution at 100 °C, during 18 h. The specific surface area of the dried TiO_2 nanotubes was 425 m^2/g . Wetness impregnation and Chemical Vapor Deposition (CVD) methods were employed for depositing the metallic phase. Pt nanoparticles were obtained by controlling the CVD conditions at 400 °C and 500 torr. The impregnated samples were calcined at 400 °C. Textural properties and particle size were investigated by Nitrogen Physisorption (BET method), X-Ray Diffraction, Raman Spectroscopy and High Resolution Transmission Electron Microscopy. Catalytic activity was measured in cyclohexene disproportionation as the test molecule for hydrogenation/dehydrogenation reactions. After calcination, the nanotubular morphology of the support was maintained, although its crystal structure transformed into anatase phase. Well dispersed Pt nanoparticles of about 2 nm in diameter on TiO_2 nanotubes were obtained by impregnation method whereas larger Pt nanoparticles of about 5 nm were obtained by CVD method. The 2.0 nm Pt nanoparticles deposited on TiO_2 nanotubes were highly active in cyclohexene disproportionation reaction compared with conventional Pt/alumina catalysts.

Introducción

En la industria de la refinación del petróleo, se tiene la necesidad de nuevos y mejores combustibles debido a las nuevas regulaciones ambientales. La nafta ha sido quizás el combustible que mayor atención ha tenido por parte de los técnicos ambientalistas en los últimos 15-20 años. Los esfuerzos se han enfocado a la reducción de ciertos compuestos perjudiciales para la salud entre los cuales destacan el tetraetilo de plomo, azufre y el benceno que son considerados cancerígenos [1-4]. Para ello, se ha requerido el desarrollo de nuevos catalizadores más activos, selectivos y estables [5-7].

Hasta la fecha se han utilizado o estudiado diferentes metales del grupo platino y metales de transición por su influencia y/o alta actividad catalítica en la reformación de hidrocarburos. El platino (Pt) [8-12] ha sido el metal noble más empleado como fase activa (por su alta actividad catalítica) en diferentes procesos como la hidrogenación y la isomerización de hidrocarburos. Entre los metales menos estudiados se encuentran los sistemas a base de Iridio (Ir). El Ir es uno de los metales con punto de fusión más altos de los metales del grupo VIII, consecuentemente se espera que los catalizadores de Ir exhiban bajas temperaturas de sinterización y presenten menor facilidad a ser oxidados o reducidos. Además el Ir minimiza la depositación de coque [13-15]. Debido al efecto promotor que ejerce la incorporación de un segundo metal. En los últimos veinte años los catalizadores bimetálicos Pt-Ir [16] han encontrado una ventajosa aplicación en la reformación de naftas.

La fase activa metálica generalmente se en un material de alta área específica; entre los más comunes se encuentran γ -Al₂O₃, SiO₂, zeolitas y MgO [17-20]. El óxido de titanio (TiO₂) ha sido utilizado esporádicamente en el área de catálisis, debido a que hasta el momento no ha presentado alta área específica (< 100 m²/g) y su uso como soporte es muy limitado. Sin embargo, con los métodos recientes de síntesis basados en la nanotecnología, se han obtenido nanotubos de TiO₂, con una área expuesta entre 300 y 500 m²/g, además de una acidez moderada con lo que abre una nueva línea de investigación para

utilizar estos materiales como soportes en diferentes procesos catalíticos [21-25].

Existen diversas técnicas para la incorporación de la fase metálica, tradicionalmente se ha empleado la técnica de impregnación, sin embargo un método de impregnación convencional ofrece poco control sobre la morfología y tamaño de partícula de los materiales soportados. Debido a lo anterior, se están buscando técnicas alternas que puedan alcanzar estos objetivos. Una alternativa son las técnicas en fase vapor, por ejemplo sputtering, deposición química en fase vapor, CVD, entre otras [26-27].

La literatura sugiere que la disminución de tamaño de partícula, y una alta dispersión de la fase activa puede mejorar considerablemente las propiedades catalíticas de un catalizador [28-29]. Estas características dependen principalmente de la naturaleza de la fase metálica, naturaleza del soporte y del método de incorporación de la fase metálica. Por lo tanto, la técnica CVD representa una alternativa para lograr el control del tamaño de las especies y una óptima dispersión sobre los nanotubos, que pueden ser de gran utilidad tecnológica en catálisis heterogénea. Además, por medio de esta técnica se pueden obtener catalizadores en un solo paso.

De acuerdo a la literatura pocos trabajos se han reportado acerca de la incorporación de una fase activa sobre nanotubos de titania, entre los que se destacan; platino (Pt), oro (Au) y plata (Ag) [30-38]. Para nuestro conocimiento no se han reportado trabajos acerca de Pt-Ir soportados sobre nanotubos de titania.

Considerando lo anterior los objetivos de este trabajo son:

- a) Caracterización de soportes nanotubulares base titania (NT)
- b) Síntesis de nanopartículas metálicas sobre los nanotubos base titania por medio del método novedoso CVD.
- c) Síntesis de nanopartículas metálicas sobre los nanotubos base titania por medio de un método convencional de impregnación.

- d) Evaluar los métodos de incorporación de la fase metálica (impregnación y CVD) en la reacción de desproporción de ciclohexeno.
- e) Comparar actividad catalítica de las muestras obtenidas por CVD e impregnación.

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a lighter blue ring around its center. These circles are arranged vertically and are connected by thin, light blue lines that extend from the top-left and bottom-right corners of the page towards the circles. The largest circle is at the top, a smaller one in the middle, and a large one at the bottom right, partially cut off by the edge of the page.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1. Reformación catalítica

La reformación catalítica es un proceso de refinación para tratar ciertas fracciones de petróleo y productos procedentes de otras etapas con la finalidad de incrementar su número de octano u octanaje sin cambiar significativamente el peso molecular de las sustancias tratadas. Este proceso es la principal fuente de químicos aromáticos y es utilizado en gran escala en la refinación del petróleo. Durante este proceso tienen lugar reacciones de diversa naturaleza: deshidrogenación e isomerización de naftalenos, así como isomerización de cicloparafinas e hidrocracking [39-40].

Por otro lado, el impacto ecológico que ha generado el uso del petróleo al ambiente, ha motivado desde hace varios años un proceso de mejora de calidad de combustibles con el objeto de disminuir y eliminar los efectos perjudiciales que los gases de combustión producen [1]. Esto ha afectado a distintos tipos de combustibles y ha motivado cambios profundos en las refinerías que han debido modificar sus procesos y/o emprender la búsqueda de catalizadores con mejores propiedades catalíticas (selectividad y actividad) que como consecuencia permitan alcanzar los requerimientos demandados por las nuevas regulaciones ambientales [2-4]. La nafta ha sido quizás el combustible que mayor atención ha tenido por parte de los técnicos ambientalistas en los últimos 15-20 años, enfocándose en la reducción de ciertos compuestos perjudiciales para la salud entre los cuales destacan el tetraetilo de plomo, azufre y el benceno que es considerado cancerígeno. Sin embargo, los componentes más perjudiciales de la nafta son los que aportan la mayor parte del octanaje a las mismas. En el caso de la nafta, el octanaje es el parámetro principal de calidad, pues este afecta profundamente el desempeño de los motores de combustión interna. Debido a esto, la disminución o eliminación de componentes prohibidos obliga a la adición de otros que repongan el octanaje perdido, pero este tipo de alternativa aumenta los costos [8]. Debido a lo anterior, se han realizado intensas investigaciones para enfrentar las restrictivas especificaciones ambientales, por medio de “combustibles amigables” al medio

ambiente, lo cual implica el desarrollo de nuevos catalizadores más activos, selectivos y estables [5-7].

1.1. Desproporción de ciclohexeno

La reacción de desproporción de ciclohexeno es uno de los ejemplos más interesantes de la transferencia de hidrógeno. La reacción es exotérmica y tiene un cambio de energía libre negativa a temperatura ambiente. En la literatura se ha reportado que la reacción ocurre irreversiblemente sobre una variedad de catalizadores del grupo metálico VIII (Pt, Pd y Ni). Por esta razón la desproporción de ciclohexeno es llamada de catálisis irreversible. Pocas investigaciones han sido realizadas sobre el estudio de su naturaleza, por lo tanto, el mecanismo de reacción es aún especulativo. La reacción de desproporción de ciclohexeno ha sido el tema de numerosas investigaciones y evaluaciones, además frecuentemente es empleada para comparar los niveles de actividad de los catalizadores metálicos [12]. De hecho, se ha propuesto como una reacción test para caracterizar la dispersión metálica en catalizadores bimetálicos utilizados generalmente en la reformación catalítica [41]

Varios autores [42-43] han postulado esquemas para la reacciones de desproporción de ciclohexeno que ocurren durante los procesos de reformación catalítica. El antiguo esquema de Mills y colaboradores [42] describe el papel de bifuncionalidad de los catalizadores para la reformación catalítica. Donde la actividad de hidrogenación/ deshidrogenación es proporcionada por los sitios metálicos, mientras que la actividad de isomerización es proporcionada por los sitios ácidos del soporte.

Parera y colaboradores [44] introdujeron un mecanismo más extenso que el propuesto por Mills, en el cual incluyen la isomerización esquelética del hexano y la apertura del anillo de metilciclopentano, entre otras, el cual fue omitido visiblemente en el mecanismo de Mills. Again, Paal [45] sugieren un esquema que

cubre algunos defectos del esquema de Parera, evidenciando la ruta más adecuada para la aromatización mediante catalizadores bifuncionales.

El esquema 1.1 muestra los pasos incluidos para de la hidroconversión de ciclohexeno. Estos pasos incluyen: (1) hidrogenación de ciclohexeno a ciclohexano, (2) isomerización de ciclohexeno a metilciclopentenos, (3) hidrogenación de metilciclopentenos a metilciclopentano, (4) deshidrogenación de ciclohexeno a benceno, (5) pasando por la formación de 1,3 y 1,4-ciclohexadienos. Además a altas temperaturas (6) el hidrocracking de ciclohexeno y (7) la alquilación de benceno a tolueno y xilenos también toma lugar [39, 46].

De manera general, este esquema de reacción muestra que el papel de la fase activa es realizar la hidrogenación o deshidrogenación del reactivo o productos, mientras que el re-arreglo o isomerización de las moléculas se llevan a cabo en la fase ácida del soporte que constituyen los catalizadores. Además, debe considerarse que las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación que se llevan a cabo en los catalizadores metálicos están limitadas por el equilibrio termodinámico, favoreciéndose así la hidrogenación a temperaturas relativamente bajas ($< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) y las reacciones de deshidrogenación del ciclohexeno se favorecen a altas temperaturas ($> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) [39].

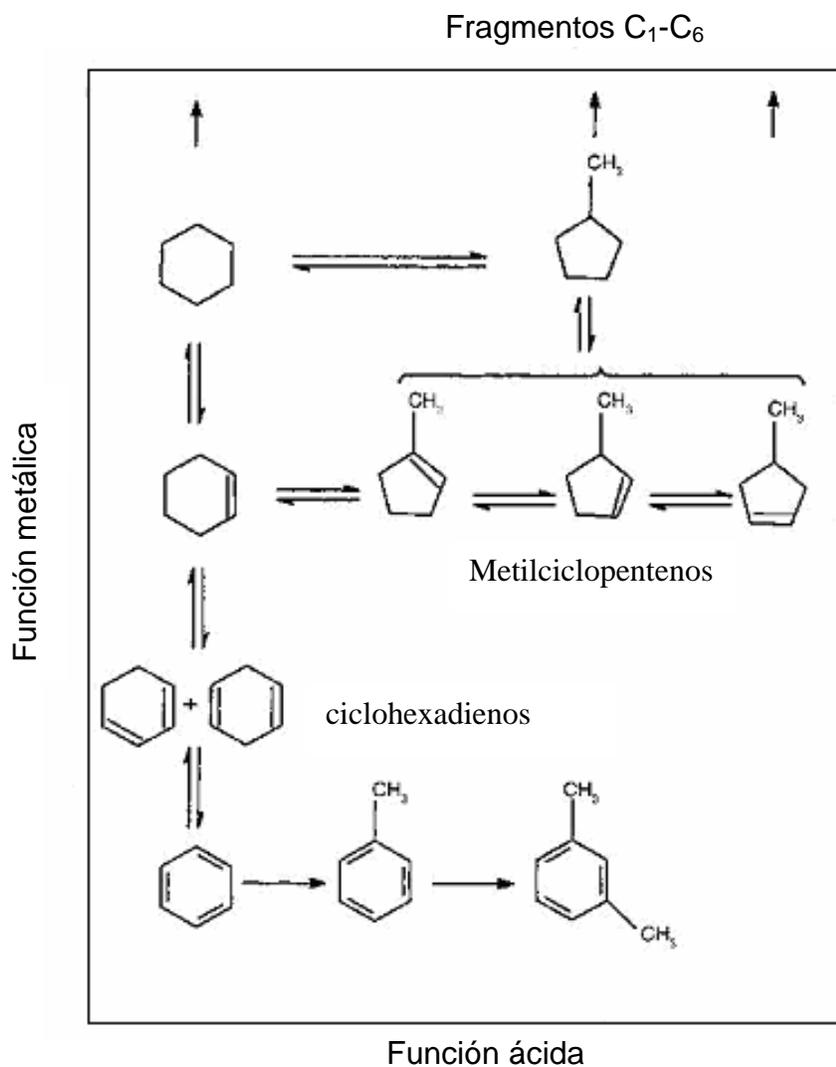


Fig. 1.1 Esquema propuesto para el camino de hidroconversión del ciclohexeno usando un catalizador bifuncional.

1.1.2 Catalizadores empleados en la desproporción de ciclohexeno

La reformación catalítica es una de las aplicaciones industriales más importantes de los catalizadores bimetalicos. Un importante avance en este proceso fue la introducción de los catalizadores bifuncionales (platino soportado en alúmina ácida) en 1949 [47]. En estos, tanto el soporte como los metales soportados activan distintos pasos elementales en las reacciones químicas [48]. Los materiales generalmente utilizados como soportes [17-20] (Al_2O_3 , SiO_2 , SiO_2 -

Al_2O_3 , los más utilizados industrialmente) pueden presentar actividad catalítica por sí mismos debido a que presentan una función ácida considerable. Si a esta función ácida, se añade la correspondiente de la fase metálica, se tiene un material con doble función activa, es decir, un catalizador bifuncional [49].

L. Simon y colaboradores [9] reportan que los metales nobles soportados sobre zeolitas ($\text{Pt}/\text{NaH-MOR}$, $\text{Pt}/\text{Na-MOR}$ y $\text{Pt}/\text{H-MOR}$), son muy activos catalíticamente para reacciones de hidrogenación de benceno, sin embargo, estos catalizadores son sensibles a la presencia de compuestos sulfurados, lo que representa una de las mayores desventajas para su implementación industrial.

Una gran cantidad de catalizadores se han estudiado para la reacción de desproporción de ciclohexeno. El platino (Pt) es el metal más empleado en la industria de la refinación de hidrocarburos (reformación de gasolinas, isomerización de hidrocarburos lineales a hidrocarburos ramificados, hidrogenación y deshidrogenación de ciclohexeno, etc.), debido principalmente a su naturaleza catalítica hidrogenante o deshidrogenante [10-11].

D.M. Rebhan y V.Haensel [12] estudiaron la transferencia de hidrógeno en la desproporción de ciclohexeno. En este estudio se sintetizaron catalizadores base alúmina, incorporando como fase activa Pd, Pt y Ni (en diferentes concentraciones) por medio del método de impregnación en mojado incipiente. Los resultados indicaron que todos los catalizadores (excepto 0.001% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) fueron activos para la hidrogenación del benceno. Las actividades disminuyeron de la siguiente manera, $\text{Pt} > \text{Ni} > \text{Pd}$. También se encontró que durante la desproporción de ciclohexeno, la selectividad es función de la temperatura.

Convenientemente se han incorporado a los catalizadores empleados en la refinación de hidrocarburos, un segundo metal con el fin de mejorar sus propiedades catalíticas, al cual se le llama promotor. El Re, Ir o Pd son frecuentemente empleados como promotores del Pt, para favorecer su dispersión

y protegerlo contra la sinterización, el envenenamiento por sulfuros y la desactivación por el depósito de carbono. Entre los catalizadores bimetalicos menos estudiados se encuentran los sistemas base iridio. El iridio es uno de los metales con punto de fusión más alto del grupo VIII, consecuentemente se espera que los catalizadores bimetalicos que contengan iridio exhiban menos sinterización. Además, el iridio es más difícil de oxidar o reducir que otros metales del grupo platino [14-15]. Por otra parte, se ha reportado que el iridio es un catalizador activo para la activación de alcanos, lo que ha llevado a considerar a los catalizadores Pt-Ir en los procesos de reformación de nafta [41]. Debido a lo anterior, resulta interesante profundizar en el estudio de catalizadores bimetalicos conteniendo iridio para este tipo de reacciones.

1.2 Oxido de Titanio

El óxido de titanio (TiO_2) ha llamado la atención debido a sus múltiples aplicaciones. Este material se utiliza básicamente como material semiconductor en la construcción de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos [50], sensores [51-52], en la fabricación de pigmentos y recubrimientos [53], como fotocatalizador en la degradación de compuestos orgánicos en procesos de protección ambiental [54-55], como catalizador y/o soporte de catalizadores en diversos procesos [56-59], como material fotosensible en la fabricación de celdas de combustible y celdas solares [60], textiles, plástico, conservadores y colorantes alimenticios, entre otras aplicaciones. Por ello, el TiO_2 se considera un material altamente atractivo en la industria química principalmente en la industria catalítica. El óxido de titanio existe comúnmente en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brokita [61]. Cada una presenta propiedades diferentes. La fase anatasa es la que tiene mayor aplicación y se puede obtener fácilmente mediante procesos convencionales de cloro o sulfato¹ [62]. La principal desventaja que reporta el TiO_2 tanto en fase anatasa,

¹ El proceso cloro se encuentra en expansión, y es el que provee la materia prima para la preparación del TiO_2 de mayor uso en fotocatalisis. El proceso se basa en el tratamiento de rutilo sintético con cloro para formar el tetracloruro de titanio gaseoso. Para mayores detalles ver W. Buchner "Industrial Inorganic Chemistry", VCH Publisher, N. Y., 1989

como en rutilo es que presentan muy baja área superficial específica ($<100 \text{ m}^2/\text{g}$), limitando su aplicación en catálisis. Por esta razón muchos esfuerzos se han dedicado a la síntesis del óxido de titanio con alta área superficial. Controlando su tamaño de partícula, morfología y fase cristalina se podrían mejorar substancialmente sus propiedades catalíticas.

1.3 Nanotecnología en catálisis

Durante la última década, la industria petroquímica ha sido objeto de una fuerte regulación para el cumplimiento de leyes ambientales. Esto ha motivado la búsqueda de catalizadores con mejores propiedades catalíticas (selectividad y actividad) que como consecuencia permitan alcanzar los requerimientos demandados por las nuevas regulaciones ambientales. Por lo tanto, el aprovechamiento óptimo de los hidrocarburos requiere el desarrollo de una industria moderna, entendiendo por esto, una industria que participe activamente en la generación de nuevas tecnologías.

El desempeño catalítico depende directamente de las propiedades texturales [63] (volumen de poro, área superficial y distribución del tamaño de poro [64]) del catalizador, debido a que las reacciones catalíticas toman lugar en la superficie. Por lo tanto, una elevada área superficial interna del catalizador trae como consecuencia una mayor conversión por unidad de volumen. En consecuencia, al disminuir el tamaño de partícula en cuestión su actividad catalítica aumenta ostensiblemente.

La nanotecnología ofrece el potencial para diseñar, sintetizar (o maufacturar) y controlar a escala nanométrica (1 a 100 nm). De esta forma, en catálisis heterogénea, la nanotecnología puede ayudar a diseñar un catalizador ideal, es decir, un catalizador en donde se tuviera un control total de la formación de sitios activos los cuales estarían en contacto con cierta reacción, obteniéndose como resultado una perfecta actividad y selectividad. Por ello, la nanotecnología recientemente ha ganado popularidad en catálisis heterogénea [65-66].

De acuerdo a la literatura, los estudios reportados a cerca de nanocatalizadores han revelado que las propiedades catalíticas dependen de sus tamaños e imperfecciones. Y que los minúsculos cambios que se hagan a la estructura o al tamaño de la partícula alteran las propiedades electrónicas de estos materiales y, en consecuencia, su función catalítica [67-68].

1.3.1 Nanotubos de óxido de titanio

En los últimos años, investigadores en el campo de la catálisis y los materiales han enfocado considerables esfuerzos hacia el diseño y la síntesis de nuevos sólidos porosos, sintéticos o naturales de propiedades texturales mejoradas, para su empleo como soportes catalíticos.

Con el descubrimiento de la estructura del carbono sesenta (C_{60}), en los años 1980s, se iniciaron diversos estudios para su potencial aplicación. El carbono sesenta es una esfera hueca cuya pared está compuesta de sesenta átomos y posee propiedades eléctricas interesantes como semiconductor [69-70]. Dichas esferas adquieren formas elipsoidales cuando se incrementa la cantidad de átomos de carbono dando origen a nanotubos con paredes compuestas. Debido a sus novedosas propiedades, los nanotubos de carbono se han aprovechado como materiales semiconductores, materiales almacenadores de hidrógeno, catalizadores o como soporte de fases activas de catalizadores, etc [71].

Por otra parte, la fabricación de nanotubos ha trascendido a otros materiales inorgánicos, y en 1992, se obtuvieron los primeros nanotubos con estructura tipo fullereno como los materiales inorgánicos MoS_2 y WS_2 [72]. También se ha extendido la morfología nanotubular hacia otros materiales constituidos por óxidos inorgánicos, tales como el VO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , TeO_2 , etc así como sulfuros, selenuros, telurios, nitruros y carburos de metales de transición [73].

Los nanotubos son materiales estratégicos para aplicaciones en los que se involucran fenómenos de adsorción (como en catálisis) ya que incrementan el área de contacto al exponer su superficie interna, superficie externa, superficie en los vértices y superficie en las regiones interlaminares que componen las paredes. Esto aunado al incremento de la intensidad de los campos de fuerzas debido a la curvatura y confinamiento de los nanotubos, favorece el incremento de la actividad catalítica [69].

La extensa literatura sobre cerámicos y óxidos como alúmina, titania, zirconia y sílice se presenta en la medida de su potencial aplicación [74]. Recientemente el interés se ha enfocado en la creación de nanotubos de estos cerámicos, especialmente el titanio (TiO_2). Los nanotubos TiO_2 tienen gran relevancia tecnológica por su aplicación como sensores de gas, en catálisis, dispositivos fotoelectrónicos, inmovilización de biomoléculas y como soporte fotocatalítico con aplicación ambiental [69]. Recientemente se han reportado técnicas para la síntesis de TiO_2 con morfología nanotubular. Con ello se ha logrado incrementar el área específica hasta $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Algunas de estas técnicas incluyen: proceso sol-gel, oxidación anódica, tratamiento hidrotérmico, electrodeposición, deposición sonoquímica, y métodos que involucran tratamientos químicos de partículas finas [75-80]. Algunas de estas técnicas son complicadas debido a los numerosos procesos químicos que involucran y que llevan a nanotubos de grandes diámetros [77].

Entre los diversos métodos químicos disponibles para la fabricación de nanotubos de TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-NT}$), el método introducido por Kasuga [78-79] ha recibido mucha atención debido a que es una vía simple para la producción homogénea de nanotubos de alta pureza, con una morfología controlada y además por su capacidad para obtener una producción a gran escala [81]. El método consiste en un tratamiento hidrotérmico de nanopartículas de TiO_2 en una solución de NaOH dando como resultado la formación de nanotubos de TiO_2 en fase anatasa con alta área superficial.

Cabe mencionar que existen discrepancias en cuanto a la estructura de los nanotubos producidos. Además de la estructura cristalina de la anatasa algunas otras estructuras han sido reportadas. En la tabla 1.1 se resumen las estructuras propuestas para los nanotubos obtenidos por diferentes estudios y las correspondientes condiciones de síntesis. Generalmente se involucra un tratamiento de NaOH seguido por un tratamiento de lavado con agua. El mecanismo de formación de los nanotubos aún no está bien entendido pero se piensa que ocurre mediante el enrollado de estructuras laminares de titanato de hidrógeno y ocurre precisamente durante las etapas de intercambio iónico y de lavado (para eliminar los iones Na [1]). Tal como se representa esquemáticamente en la figura 1.2.

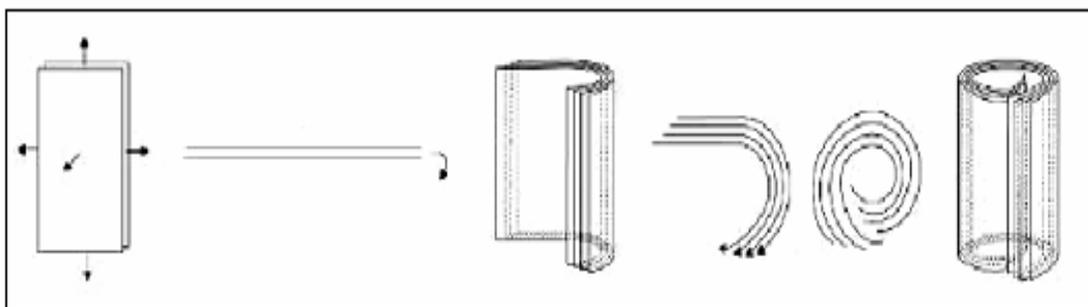


Fig. 1.2 Esquema del mecanismo de formación de nanotubos de titanio

De acuerdo a lo anterior, los $\text{TiO}_2\text{-NT}$ son materiales potencialmente útiles para diversas aplicaciones. En el campo de la catálisis, los nanotubos abren una nueva vía de investigación para ser utilizados como materiales soporte y mejorar las propiedades de un catalizador y por ende mejorar su actividad y selectividad.

Tabla 1.1 Diferentes estructuras de nanotubos preparadas por diferentes precursores de TiO₂ nanoparticulado.

Precursor	Tratamiento con NaOH	Post-tratamiento	Referencias
Estructura de Nanotubos: TiO₂ anatasa			
Anatasa	Hidrotérmico	HCl + Agua	Kasuga [78]
Rutilo	Químico	HCl + Agua	Kasuga [79]
Anatasa	Químico	Agua	Seo [83]
Anatasa	Hidrotérmico	HNO ₃ + Agua	Zhang [84]
Anatasa	Químico	HCl + Agua	Wang [85]
Anatasa	Hidrotérmico	HNO ₃ + Agua	Yao [86]
Anatasa/rutilo	Hidrotérmico	HCl	Tsai y Teng [87]
Anatasa	Químico	HCl + Agua	Wang [88]
Estructura de Nanotubos: TiO₂ anatasa/ H₂Ti₃O₇.0.5H₂O			
Rutilo	Químico	HNO ₃ + Agua	Zhu [89]
Estructura de Nanotubos: A₂Ti₂O₅.H₂O			
Polvos de TiO ₂	Químico	HCl + Agua	Yang [90]
Anatasa	Químico	HCl + Agua	Zhang [91]
Estructura de Nanotubos: A₂Ti₃O₇			
Anatasa	Hidrotérmico	HCl + Agua	Du [92]
Anatasa	Hidrotérmico	HCl + Agua	Chen [93]
Anatasa	Hidrotérmico	Agua	Chen [94]
Anatasa/rutilo	Hidrotérmico	Agua	Tian [95]
Cristales any	Hidrotérmico	Agua	Zhang [96]
Anatasa	Hidrotérmico	Agua	Sun y Li [97]
Anatasa	Hidrotérmico	HCl + Agua	Yuan y Su [98]
Rutilo	Hidrotérmico	HCl + Agua	Thorne [99]

Anatasa/rutilo	Hidrotérmico	Agua	Zhang [100]
----------------	--------------	------	-------------

Estructura de Nanotubos: $H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$

Anatasa/rutilo	Hidrotérmico	HCl + Agua	Nakahiray [101]
----------------	--------------	------------	-----------------

Estructura de Nanotubos: Titanatos de lepidocrocitas

Anatasa	Hidrotérmico	Agua + HCl	Ma [102]
---------	--------------	------------	----------

Anatasa	Hidrotérmico	Agua + HCl	Ma [103]
---------	--------------	------------	----------

1.3.2 Incorporación de metales nobles sobre nanotubos de titania

En la actualidad existen numerosas investigaciones sobre nanomateriales empleados como soportes catalíticos. Los nanotubos/nanofibras de carbono son los más utilizados para este fin, en donde diferentes metales son incorporados como fases activas (Au, Pt, Pd etc). Sin embargo, el empleo de los nanotubos base titania como soporte catalítico ha iniciado recientemente y por lo tanto hay pocos estudios orientados en este sentido [30-38].

Varios metales han sido incorporados en la superficie de los nanotubos base titania, los cuales incluyen; platino (Pt), oro (Au) y plata (Ag). En estos estudios, se ha aprovechado la estabilidad química y la alta actividad catalítica de estos metales para diseñar catalizadores de alto desempeño. También se ha investigado la incorporación de óxido de rutenio (RuO_2) sobre los nanotubos para el diseño de un capacitor electroquímico. Adicionalmente, se ha reportado la síntesis de nanotubos base titania con nanopartículas de sulfuro de cadmio (CdS) en un proceso de una sola etapa. La tabla 1.2 resume los trabajos reportados en la literatura sobre este tema. Se puede señalar que únicamente cuatro estudios han sido orientados al área de catálisis para la oxidación de CO, desproporción de ciclohexeno, degradación de formol y electro-oxidación de metanol [30-38]. También es importante resaltar que en estos cuatro estudios solo se han incorporado nanopartículas de metales elementales.

Algunos de los trabajos que reportan nanopartículas metálicas soportadas sobre nanotubos base titania se describen a continuación:

- V. Idakiev y colaboradores [30] sintetizaron catalizadores base titania cuya fase activa fue el oro (Au). Ellos reportan que la importancia de usar Au nanoparticulado, radica en su muy alta actividad catalítica a bajas temperaturas. Los resultados de la actividad catalítica y especialmente de la estabilidad de Au/TiO₂-NT dependen fuertemente de la estructura del soporte y de la interacción específica entre el oro y el soporte. Además, indican que el tipo de soporte nanotubular es de vital importancia para obtener alta dispersión de las nanopartículas de Au. El tamaño de partícula promedio y el diámetro interno de los nanotubos base titania fueron comparables (8-10 nm). Este tipo de catalizadores mostró un buen desempeño en la oxidación de CO.
- Xu y colaboradores [31] también estudiaron la síntesis de nanopartículas de oro sobre nanotubos de titania empleando el método self-assembly. Los resultados de la caracterización muestran que las nanopartículas de Au están íntimamente asociadas con la superficie de los nanotubos. Concluyendo que este tipo de técnica es viable para ser aplicada en catálisis, electrónica y óptica.
- Wang y colaboradores [32] estudiaron la electro-oxidación del metanol en una solución de ácido sulfúrico empleando Pd altamente dispersado sobre nanotubos base titania. Los resultados de TEM muestran que el diámetro promedio de los nanotubos fue de 8-10 nm mientras que el área superficial específica es alrededor de 400 m²/g.

- Yong-gang y colaboradores [33] depositaron partículas de RuO_2 sobre nanotubos de titania para construir un capacitor electroquímico. El desempeño electroquímico fue evaluado por mediciones corriente-potencial y por espectroscopia de impedancia electroquímica. Los resultados mostraron que los nanotubos de TiO_2 mejoran el desempeño de RuO_2 , a sí mismo, reducen la cantidad de material activo empleado lo cual es importante para la aplicación práctica del RuO_2 .
- Kukovecz y colaboradores [34] reportaron un método novedoso (complex-assisted synthesis) para la incorporación de la fase CdS sobre los nanotubos de titania. Este método consiste en la adición de iones Cd^{2+} ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) dentro de mezcla de síntesis de los nanotubos. Los nanotubos así obtenidos tienen una longitud de varios cientos de nm, tienden a conglomerarse y están cubiertos densamente por nanopartículas de CdS, las cuales tienen un tamaño promedio de 5.3 nm.
- Renzhi Ma y colaboradores [35] reportan la preparación de nanopartículas de Au y Ag sobre nanotubos de titania mediante un tratamiento de los nanotubos con soluciones de AgNO_3 o HAuCl_4 seguido por reducción química. Así este trabajo muestra que los nanotubos de titania pueden dar la oportunidad de servir como bases (templates) para la obtención de nanopartículas monodispersas de Au o Ag.
- Por otro lado, el grupo de S. Yueping (2003) [36] estudió nanofibras de TiO_2 impregnadas con nanopartículas de Pt. Los catalizadores Pt/ TiO_2 fueron evaluados en la degradación fotocatalítica del cloroformo (CHCl_3). La degradación de CHCl_3 aumentó drásticamente con el contenido de Pt de 0.1 a 0.5%. En comparación con las nanofibras de TiO_2 , el Pt/ TiO_2 refuerza notablemente la actividad fotocatalítica en la degradación del CHCl_3 .

- Otro grupo de la universidad de Henan (China) [37], reporta la preparación de nanopartículas de Pt sobre nanotubos de TiO₂ a través de una primera etapa de impregnación de partículas de PtO₂ y Pt(OH)₂ sobre nanopartículas de TiO₂. La reducción de estos compuestos se logra durante la formación subsecuente de los nanotubos.
- Recientemente, María Hodos y sus colaboradores [38] reportaron en el 2005 el trabajo más aproximado al tema de esta tesis. Este trabajo consiste en la síntesis de catalizadores base titania con nanopartículas de platino (Pt) y la evaluación catalítica en la reacción de desproporción de ciclohexeno, la incorporación de las partículas de Pt se realizó por la técnica convencional de impregnación. Ellos reportan una área superficial específica para los nanotubos de 125 m²/g y un diámetro de poro de 5.3 nm. La baja área superficial de los nanotubos fue asociada a un proceso de aglomeración. Emplearon el método de espectroscopia IR para seguir la evolución de la desproporción de ciclohexeno. En muestras sin la fase activa no observó transformación alguna del ciclohexeno por lo que, dedujeron que el soporte es inactivo en la reacción de desproporción de ciclohexeno a 370 y 470 K. De acuerdo a los resultados de IR, la reacción de desproporción de ciclohexeno puede dirigirse hacia la formación de benceno o la formación de ciclohexano.

La tabla 1.2 se resume los trabajos reportados en la literatura sobre nanopartículas metálicas soportadas sobre nanotubos base titania.

Tabla 1.2 Trabajos reportados sobre nanopartículas metálicas soportadas sobre nanotubos base titania.

Nanopartículas soportadas	Método de incorporación	Aplicación	Autor
Au	Deposición por precipitación	Oxidación de CO	Idakiev (2005) [30]
Au	Self-assembly	Síntesis	Xu (2005) [31]
Pd	-----	Electro-oxidación	Wang (2005) [32]
RuO₂	Medio alcalino*	-----	Yong-gang (2004) [33]
CdS	Complex-assisted	Síntesis	Kukoveckz (2005) [34]
Au y Ag	Reducción química	Síntesis	Renzhi Ma (2004) [35]
Pt	Deposición por fotoreductiva	Degradación fotocatalítica de cloroformo	Yueping (2003) [36]
Pt	Impregnación	Síntesis	Xin-Qi (2003) [37]
Pt	Impregnación	Desproporción de ciclohexeno	Hodos (2005) [38]

*Solución acuosa con alcohol $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

The background features a large, light blue triangle pointing downwards. Inside this triangle, there are three blue circles of varying sizes, each composed of concentric circles with a gradient from dark blue to light blue. Two thin, light blue lines extend from the top corners of the page towards the center, framing the circles.

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de las muestras.

De una manera general, la síntesis de la muestra Ir-Pt/TiO₂-NT comprende, la síntesis del soporte nanotubular de titanio, seguida de la incorporación de las fases metálicas de platino e iridio. La preparación de los soportes nanotubulares, se realizó mediante el método hidrotérmico en solución alcalina. La incorporación de la fase metálica se realizó por dos técnicas diferentes: Chemical Vapor Deposition (CVD) e impregnación.

Todas las muestras (Pt/TiO₂-NT; Ir/TiO₂-NT; Pt-Ir/TiO₂-NT) se evaluaron en la reacción de desproporción de ciclohexeno. El procedimiento general de la síntesis del soporte como de las muestras con la incorporación de la fase metálica, así como las técnicas empleadas para la caracterización de las muestras se esquematiza mediante el diagrama de bloques que se presenta en la figura 2.1.

2.2 Síntesis de nanotubos base titanía (TiO₂-NT).

La síntesis fue análoga al procedimiento reportado por Kasuga [60-61]. Este consiste en mezclar el precursor nanoparticulado (~10 nm) TiO₂ en fase anatasa en una solución 10 N de hidróxido de sodio (NaOH), seguido de un tratamiento hidrotérmico en una autoclave de acero inoxidable, bajo condiciones de presión autógena durante 18 h de reacción. Una vez que el tiempo de reacción finaliza, se deja enfriar el producto ya que la reacción es exotérmica, se filtra y se lava, repetidas veces con agua bi-destilada con el fin de eliminar iones hidróxidos. Se somete el producto obtenido del tratamiento hidrotérmico a una reacción de intercambio iónico por 9 h en una solución de 1M HCl, hasta obtener un pH alrededor de 2.5 a 3. Después de este tratamiento se obtienen los nanotubos. Finalmente la muestra obtenida se calcina a 300 y 400 °C por 2 h con una velocidad de calentamiento de 2°/min en flujo de aire (500 mL/min). Dicho procedimiento de síntesis se presenta en forma esquemática en la figura 2.2. En esta investigación también se utilizaron como referencia otros materiales como soportes, tales como TiO₂ *nanoparticulado* y Al₂O₃ comercial.

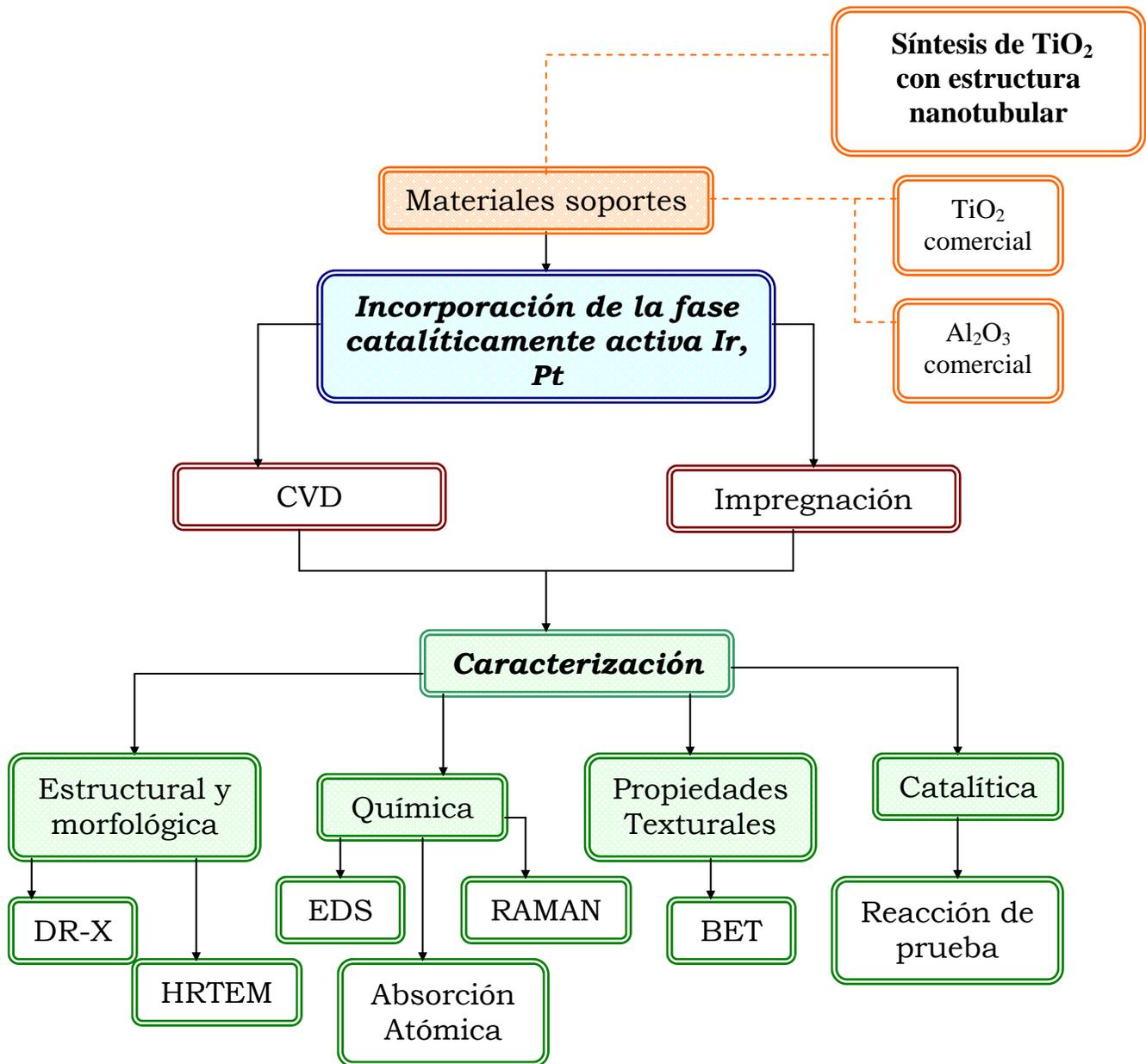


Fig. 2.1 Procedimiento general del desarrollo experimental.

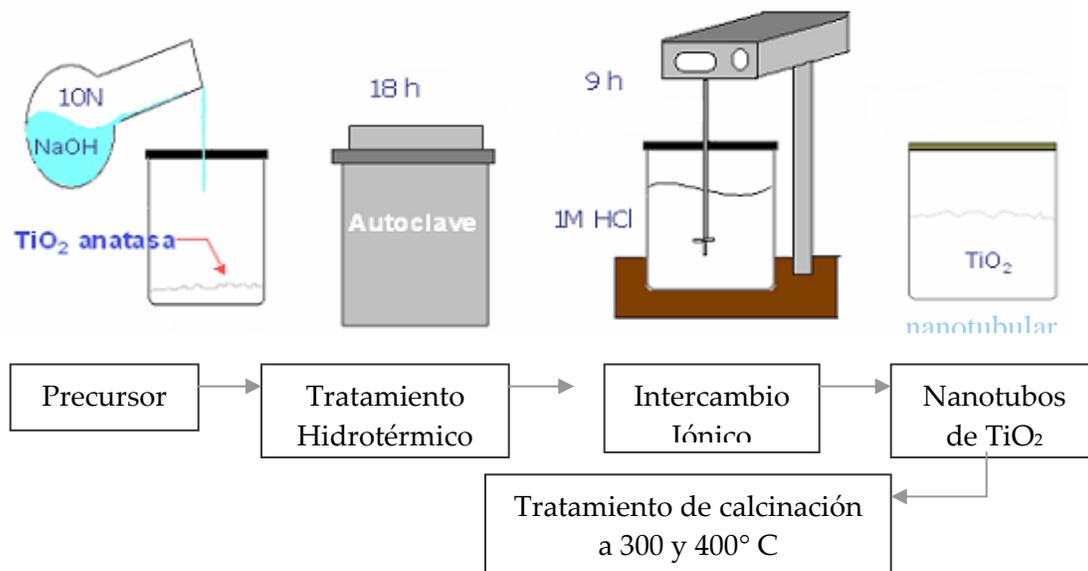


Figura 2.2. Síntesis de nanotubos de TiO_2

2.3. Incorporación de las fases metálicas de Pt e Ir.

2.3.1 Método de *impregnación*

La incorporación de las especies metálicas Pt e Ir a los soportes nanotubulares de titania se realizó mediante la técnica de evaporación a sequedad partiendo de soluciones alcohólicas de ácido clorohíridico ($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y ácido cloroplátinico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). El contenido metálico empleado respecto al material soporte fue 1%w Ir o 0.5%w Pt. Particularmente para la incorporación bimetalica Pt-Ir se aplicaron impregnaciones sucesivas; primero se impregnó Ir y posteriormente Pt. En la figura 2.3 se resume mediante un diagrama de bloques, el procedimiento seguido para la incorporación de Pt e Ir. A continuación se desglosan de manera breve cada uno de los pasos seguidos para la impregnación de la fase metálica:

- *Impregnación de Ir o Pt sobre TiO_2 -NT*
 - a) Impregnación. Colocar la cantidad de soporte a impregnar (TiO_2 -NT o Al_2O_3) en un matraz de fondo redondo, adicionando el volumen requerido

de la solución alcohólica de H_2IrCl_6 o H_2PtCl_6 para incorporar la cantidad de Ir o Pt deseada al soporte (1w Ir o 0.5%w Pt).

- b) *Mezclar* la solución final en un rotovapor durante 2 h a temperatura ambiente
- c) *Evaporación*. Eliminar el exceso de solución. La suspensión obtenida se somete a un mezclado continuo con calentamiento a 70°C en un vacío de 500 mbar, con el propósito de evaporar el solvente y dispersar el metal sobre el soporte. Este proceso se lleva hasta sequedad.
- d) *Secado*. Para este propósito se utilizan sistemas convencionales; en una estufa se introduce la muestra resultante a 100°C por un lapso de 17 h. En esta etapa se forman los cristales de H_2IrCl_6 o H_2PtCl_6 en la superficie de los nanotubos.
- e) *Calcinación*. El material se calienta en un horno horizontal programable con un flujo de aire seco de 500 mL/min y una velocidad de calentamiento de $2^\circ/\text{min}$. Las temperaturas de calcinación fueron 300 y 400°C . En esta etapa el H_2IrCl_6 o H_2PtCl_6 se reduce en la superficie de los nanotubos para formar nanopartículas de Ir o Pt.

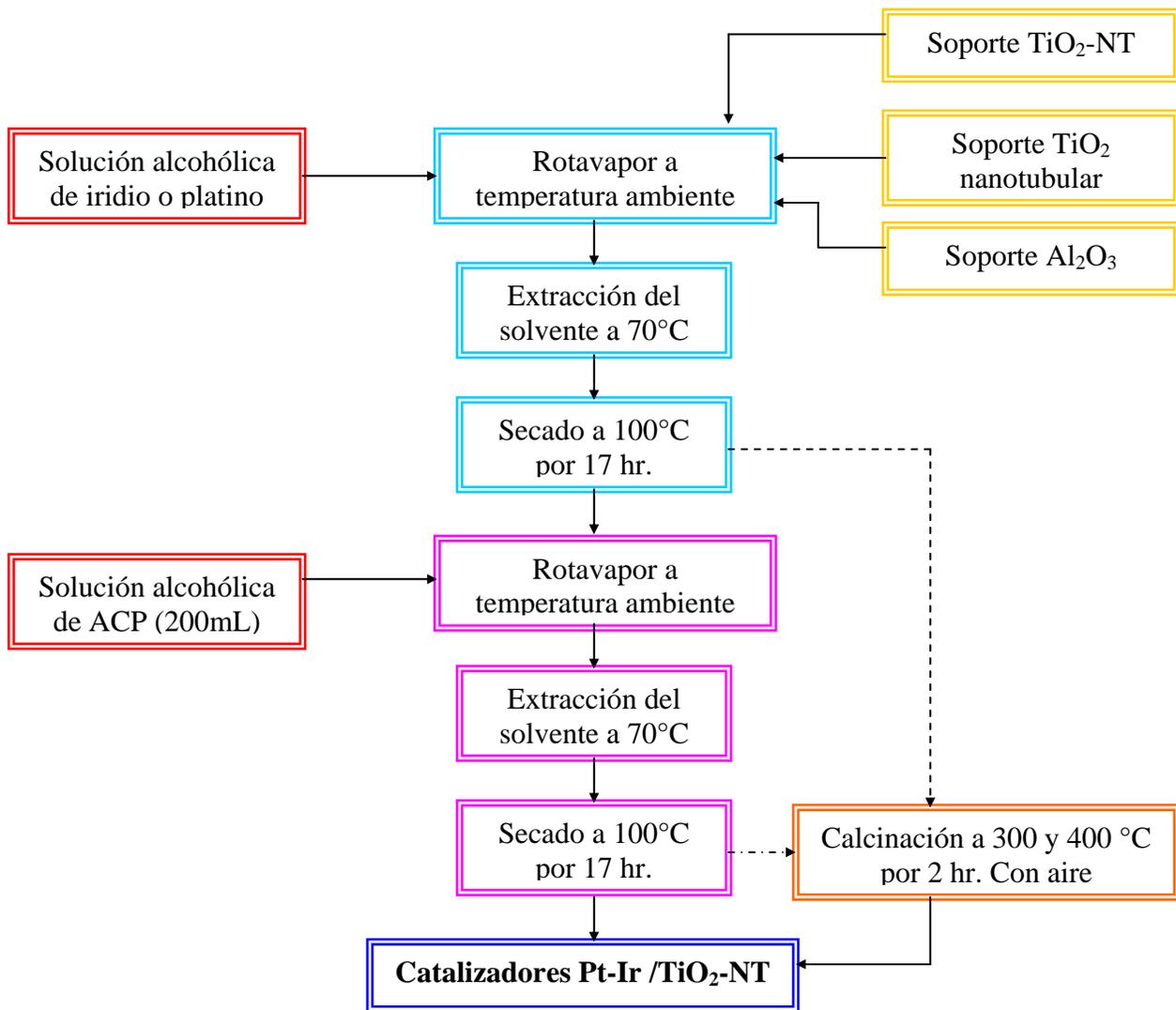


Figura 2.3. Procedimiento de impregnación de Ir y Pt al soporte TiO₂-NT.

2.3.2 Método CVD

El equipo empleado para los depositar las fases activa de Pt e Ir sobre los nanotubos de titania fue un reactor CVD de paredes calientes el cual se ilustra esquemáticamente en la figura 2.4. El equipo consta básicamente de (1) horno de resistencia, (2) gas de arrastre, (3) sistema de vacío, (4) termopar, (5) substrato y (6) Precursor,

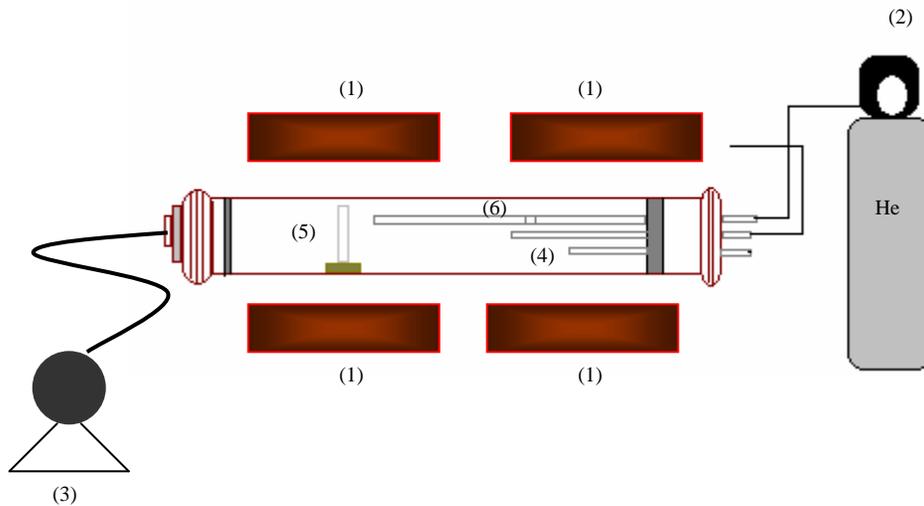


Figura 2.4. Representación esquemática del reactor CVD

Los depósitos fueron realizados a partir de los precursores metal-orgánicos:

- Acetilacetato de iridio ($(\text{CH}_3\text{-COCHCO-CH}_3)_3 \text{Ir}$)
- Acetilacetato de platino ($(\text{CH}_3\text{-COCHCO-CH}_3)_2 \text{Pt}$)

Ambos precursores se pesaron en cantidades iguales (20 mg) se mezclaron mecánicamente y se evaporaron a una temperatura de 180 °C. El tiempo de depósito fue de 20 min. Se empleó como gas de arrastre argón (Ar). Las condiciones de depósito exploradas se resumen en la tabla 2.1. Se exploraron dos condiciones de depósito. La primera condición consiste en depositar primero el Ir y posteriormente el Pt, en la segunda condición se depositaron simultáneamente Pt-Ir.

Tabla 2.1 Condiciones de depósitos exploradas.

Material	Temp. de depósito (°C)	Temp. de evaporación (°C)	Presión (Torr)	Flujo de Ar (cm ³ /min)
Ir	400	180	500	180
Pt	400	180	500	180

La exploración de las condiciones de depósito de Ir y Pt se realizó con la intención de determinar las condiciones adecuadas para obtener una mayor actividad catalítica en la desproporción de ciclohexeno. Una de las ventajas de emplear este tipo de técnica es que se puede obtener la fase activa sobre los TiO₂-NT en un solo paso.

2.4 Técnicas de caracterización

Varias técnicas de caracterización se utilizaron para seguir la evaluación de los materiales, entre las técnicas utilizadas destacan difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno (BET), absorción atómica, raman, microscopia electrónica de transmisión de alta resolución y actividad catalítica en la reacción de desproporción de ciclohexeno.

2.4.1 Absorción Atómica

Se utilizó un equipo de absorción atómica Perkin Elmer 5000 para la determinación del contenido metálico de Ir y Pt.

2.4.2 Difracción de Rayos X

Los patrones de DRX se obtuvieron en un difractómetro SIEMENS D500, con un monocromador de cuarzo y una radiación Cu K α . Los patrones DRX se obtuvieron a una velocidad de 2°/min, a 35 kV y 25 mA y un incremento de 0.02.

2.4.3 Fisisorción de Nitrógeno (BET)

Las propiedades texturales de los materiales obtenidos (tanto la fase ácida (TiO₂-NT) como los materiales con incorporación de la fase activa (Pt-Ir/TiO₂-NT)) fueron evaluadas en un equipo ASAP 2010.

2.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

Los análisis se realizaron en un Microscopio Electrónico de transmisión JEOL 2010F. Las muestras se prepararon colocando al material en un solvente (agua destilada) y un equipo de ultrasonido, con la finalidad de lograr una alta homogeneidad y evitar aglomerados difíciles de analizar. La suspensión resultante fue depositada en una rejilla de cobre bañada en carbono amorfo, la cual fue montada en el equipo una vez evaporada el solvente.

2.4.5 Raman

El equipo utilizado para esta técnica fue un espectómetro Yvon Jobin Horiba (T64000) equipado con un microscopio (Olympus, BX41) con un laser de argón operando a 514.5 nm y un nivel de energía de 10 mW.

2.4.6 Evaluación Catalítica

- *Descripción del equipo*

Los materiales se evaluaron en la reacción de desproporción de ciclohexeno en fase vapor en una planta de microreacción de tipo flujo continuo (Figura 2.5), con reactor de lecho fijo. Se utilizó una masa de catalizador de 100 mg. El tiempo de reacción fue aproximadamente 4 h, con un monitoreo continuo de los efluentes de reacción cada 30 min, utilizando un cromatógrafo de gases.

La planta de microreacción utilizada para las pruebas de actividad catalítica consiste básicamente en:

- *Sistema de alimentación*

El ciclohexeno se alimentó por saturación y se arrastró mediante un flujo de hidrógeno. La temperatura de saturación se fijó dependiendo de la relación hidrógeno/hidrocarburo requerida y se controló mediante un recirculador-enfriador. Todas las líneas posteriores al saturador se precalientan a una temperatura de aproximadamente 25 °C.

- *Sistema de reacción*

Para las pruebas de desempeño catalítico de los materiales se seleccionó un reactor de vidrio de 0.8 cm de diámetro y 20 cm de largo el cuál está provisto de una placa porosa de vidrio para fijar el catalizador. El catalizador se colocó en el reactor el cuál es calentado a través de un horno eléctrico controlado mediante un programador de temperatura por medio de un termopar. A la altura de la placa porosa del reactor se colocó un termopar el cuál indica la temperatura real del lecho catalítico mediante un indicador de temperatura. Las condiciones de operación de la reacción se presentan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Condiciones de operación en la desproporción de ciclohexeno

Masa del catalizador (mg)	100
Temperatura de pretratamiento (°C)	400
Atmosfera de pretratamiento (°C)	Hidrógeno
Flujo de pretratamiento (mL/min)	40
Gas de arrastre	Hidrógeno
Flujo de gas de arrastre (mL/min)	32,5
Temperatura del Saturador (°C)	25
Rango de temperatura de reacción (°C)	50-250
Flujo molar de ciclohexeno (mol/h)	0,009
Flujo molar de Hidrogeno (mol/h)	0,061
Relación molar H/HC	6.611

- *Sistema de análisis*

Un conjunto de válvulas colocadas antes y después del reactor permitió realizar el análisis cromatográfico tanto de la mezcla reaccionante como de los productos de

reacción. Los productos de reacción fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases en línea de la marca Varian Star 3400cx con detector de ionización de flama dotado de una columna cromatográfica empacada de KCl/Alúmina de 50 m de longitud y diámetro interno de 0.4 nm.

- *Pretratamiento de los catalizadores*

Con la finalidad de obtener una superficie metálica y activar la mayor cantidad de sitios activos catalíticos se realizó un tratamiento de reducción de ambos materiales (impregnación y CVD).

La temperatura de reducción en atmósfera de H₂ juega un papel muy importante en la activación de los catalizadores donde la fase metálica es Pt:

1) reduce el PtO₂ → PtO → Pt° [104], debido a que durante la etapa de calcinación se forma PtO₂ a partir del complejo PtO_xCl_y de acuerdo a la reacción:
PtO_xCl_y + O₂ → PtO₂ + Cl⁻

2) se forman complejos Pt-H que son probablemente sitios activos que favorecen la reacción de deshidrogenación [105] y

3) cuando se le adiciona un segundo elemento como promotor al catalizador, el efecto que genera es una mayor dispersión Pt.

DIAGRAMA DE UNIDAD DE DESPRORCION DE CICLOHEXENO

Saturador

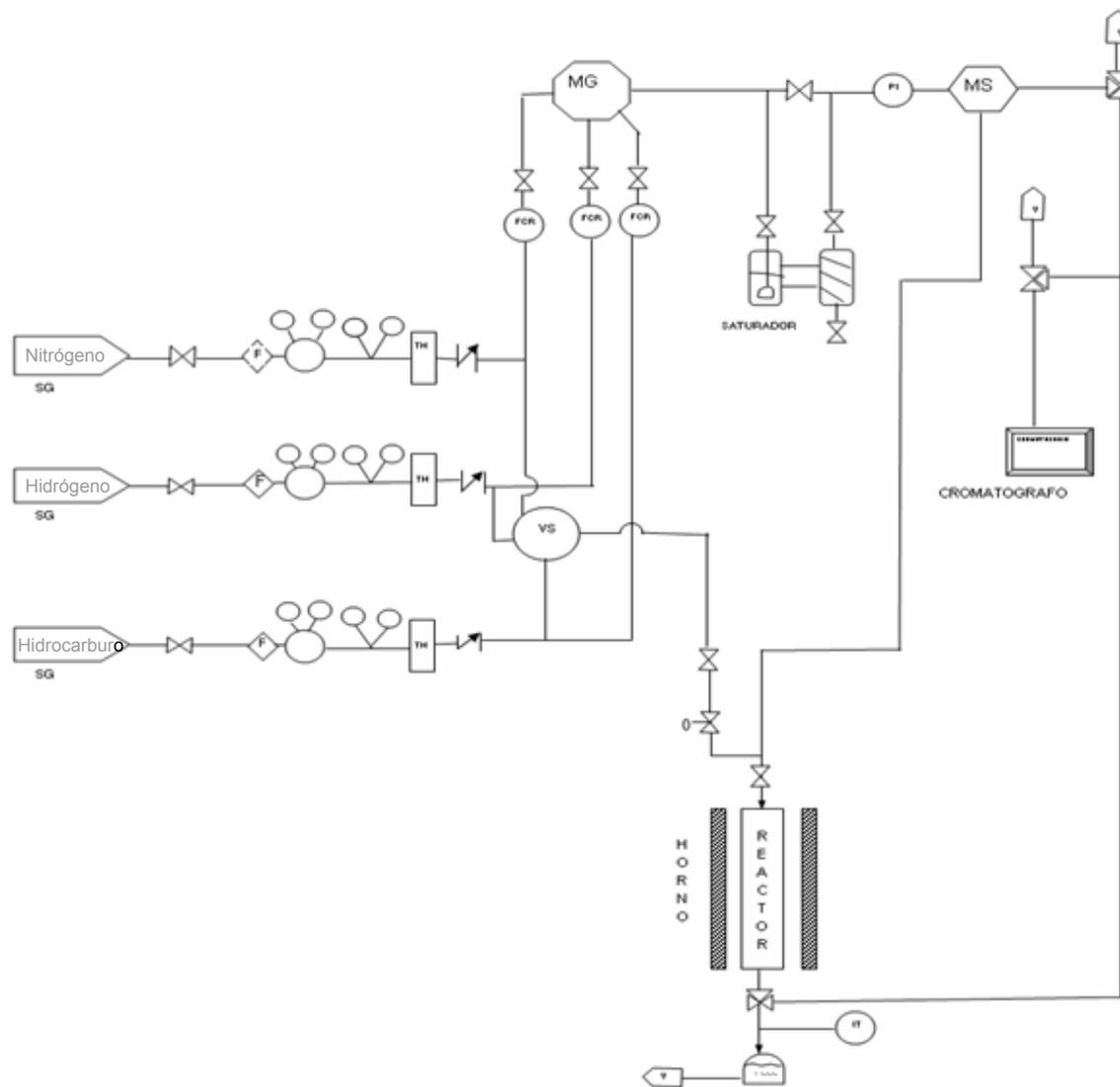


Figura 2.5 Microplanta de la reacción de desproporción de ciclohexeno.

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each composed of concentric circles with a gradient from dark blue to light blue. These circles are arranged vertically, with the largest at the top, a medium one in the middle, and a large one at the bottom right. Two thin, light blue lines intersect at the top left and extend diagonally across the page, framing the circles.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Síntesis de Nanotubos de TiO₂ (soporte)

3.1.1 Caracterización Estructural

Los nanotubos de titania (TiO₂) se obtuvieron por el tratamiento hidrotérmico en solución alcalina a partir del precursor TiO₂ en fase anatasa (método de Kasuga [78-79]. Este precursor tiene originalmente la forma de nanopartículas con tamaños menores a 10 nm. En la figura 1(a) se presenta el patrón de difracción del TiO₂, en fase anatasa usado como precursor para la síntesis de los nanotubos. Las reflexiones observadas en $2\theta = 25.37^\circ$, 37.96° , 47.93° , 54.64° y 62.75° corresponden a los planos (101), (004), (200), (105), (211) y (204) de la fase tetragonal de anatasa de acuerdo a la carta JCPDS21-1272. El tamaño promedio de partícula del precursor estimado a partir de la reflexión (101) y de acuerdo a la ecuación de Sherrer fue de 8 nm, el cual es consistente con el reportado por el proveedor. Como se puede observar, en la figura 3.1 (b), la muestra obtenida directamente del tratamiento hidrotérmico a 100 °C exhibe reflexiones en posiciones diferentes a la fase anatasa y en su lugar aparecen tres reflexiones principales, en las posiciones $2\theta = 9.7^\circ$, 24.4° y 48.5° . Esto sugiere que las nanopartículas originales de fase anatasa han sido transformadas en una estructura cristalina diferente (nanotubos de TiO₂).

Los nanotubos obtenidos después del tratamiento hidrotérmico (100 °C) fueron sometidos a un tratamiento de calcinación a 300 y 400 °C, para investigar la estabilidad térmica de las muestras. La figura 1(c) presenta el patrón de difracción de la muestra después de la calcinación a 300 °C. Como se puede observar en este patrón DRX aparecen las mismas reflexiones principales que se observan en la figura 1b. Sin embargo, la reflexión que se encuentra en la posición $2\theta = 9.7$ (fig. 1c) es notoriamente menos intensa lo que implica un cambio en el arreglo estructural, y ha sido reportado como un colapsamiento de las capas laminares de los nanotubos [69].

Así mismo en la figura 1(d), la cual corresponde al patrón DRX de los nanotubos después de la calcinación a 400 °C, se observa que la reflexión en $2\theta = 9.7$

desaparece, a la vez que las otras reflexiones se vuelven más intensas y más cercanas a las reflexiones (101), (004), (210), (105) y (204) de la estructura original tetragonal del precursor de titania fase anatasa. Estos resultados sugieren que con el aumento de temperatura la estructura tubular sufre un cambio y se hace más cercana a la estructura tetragonal de la fase anatasa del precursor original.

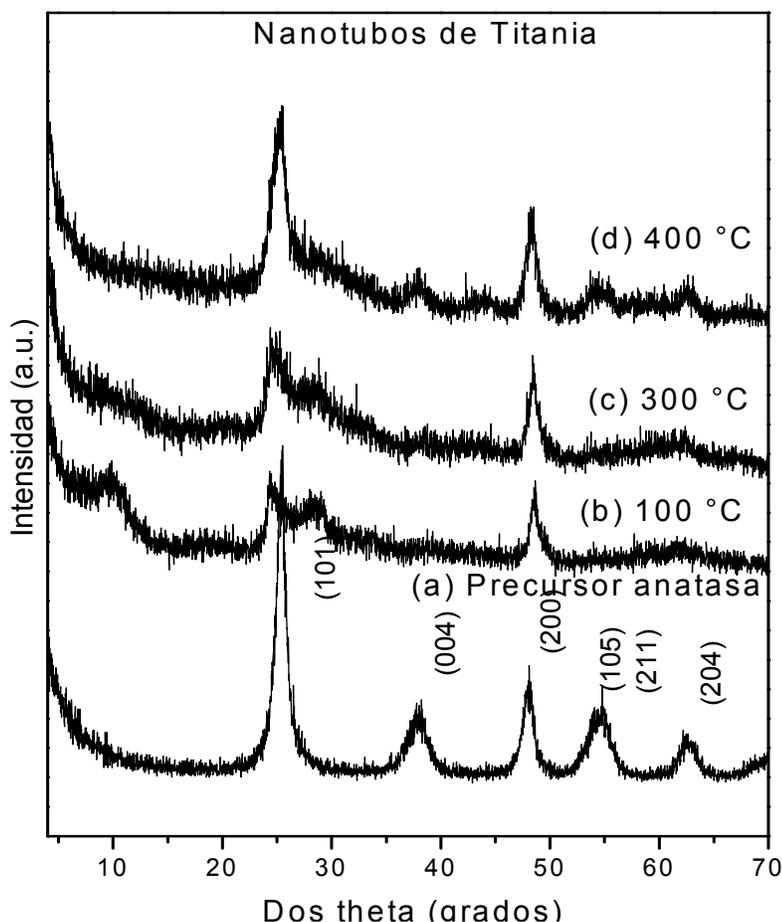


Figura 3.1 Patrón de difracción del TiO_2 (a) precursor, (b) TiO_2 -NT después del tratamiento hidrotérmico, (c) TiO_2 -NT calcinado a $300\text{ }^\circ\text{C}$, (d) TiO_2 -NT calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Debido a que existe controversia en la literatura respecto a la asignación de las reflexiones de los nanotubos de titania [78-103, 87] la figura 3.2 resume los patrones de difracción de los nanotubos TiO_2 reportados en la literatura previamente. La característica fundamental encontrada en el análisis estructural de nanotubos TiO_2 es que la reflexión a bajos ángulos ($2\theta < 10^\circ$) es asignada a la

distancia entre las paredes de la estructura nanotubular (tubos multiparedes) [87,102,]. La siguiente característica es que las reflexiones son muy anchas y de baja intensidad y no coinciden totalmente con la estructura tetragonal original de la fase anatasa. En la figura 3.2 se aprecia fácilmente que la muestra sintetizada en este trabajo conserva estas características fundamentales y tiene varias reflexiones que coinciden con aquellas reportadas para nanotubos base titania.

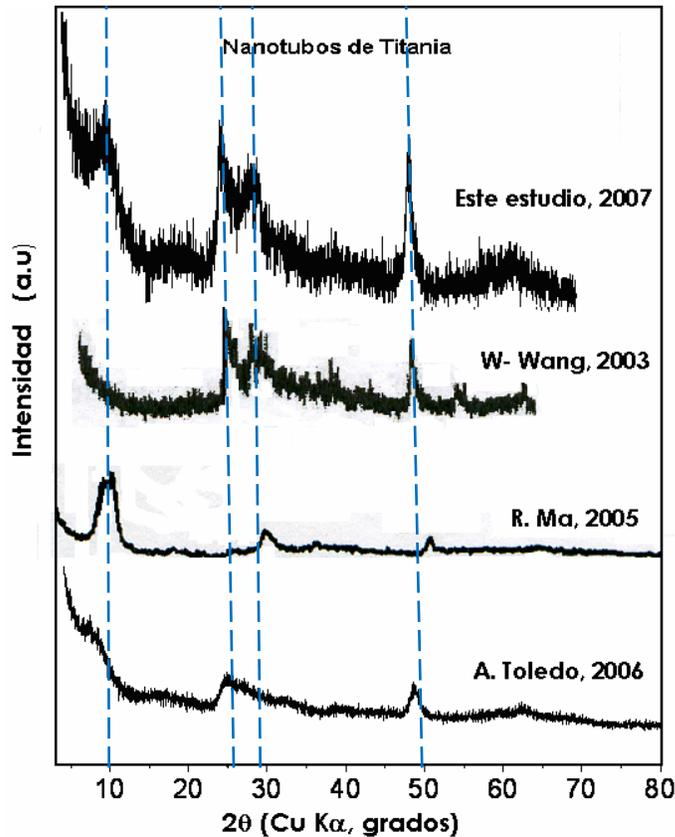


Figura 3.2. Patrón de difracción de TiO₂-NT de diferentes grupos de investigación.

La Tabla 3.1 resume las reflexiones reportadas en algunos trabajos publicados sobre nanotubos base titania y la estructura cristalina propuesta. Las reflexiones reportadas por Wang y Liu [106-107] tienen la reflexión menor de ángulo en $2\theta = 25^\circ$ y proponen una estructura tetragonal para sus muestras. En estas muestras la reflexión $2\theta = 25^\circ$ coincide apropiadamente con la primera reflexión de la fase

tetragonal de la anatasa. En contraste, las muestras sintetizadas por otros investigadores exhiben la primera reflexión alrededor de $2\theta = 9.5^\circ$ y la segunda reflexión alrededor de 24.5° (ligeramente desplazada de 25°). Esos otros investigadores asignan estructuras ortorrómbica o monoclinica a sus muestras.

La muestra sintetizada en este estudio conserva las reflexiones características alrededor de 9.5° y 24.5° lo cual podría sugerir una estructura monoclinica u ortorrómbica en lugar de la tetragonal reportada por Wang y Liu.

En un trabajo previo realizado por el Instituto Mexicano del Petróleo sobre nanotubos de TiO_2 (sintetizados bajo el mismo procedimiento utilizado en este estudio), proponen una estructura laminar de los nanotubos, descrita por una simetría ortorrómbica, cuyos parámetros de red son $a = 0.301 \text{ nm}$, $b = 0.382 \text{ nm}$ y $c = 0.86 \text{ nm}$ [69].

La estructura monoclinica reportada por Cheng asocia una fórmula general $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ para los nanotubos con $n=3$ cuyos parámetros de red son $a = 1.603 \text{ nm}$, $b = 0.375 \text{ nm}$ y $c = 0.919 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 101.5^\circ$ [93-94]. Por otra parte Yang propone una estructura ortorrómbica de fórmula general $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})$ con parámetros de red $a = 1.926 \text{ nm}$, $b = 0.378 \text{ nm}$ y $c = 0.30 \text{ nm}$ [108]. Para ambos casos, la fórmula asignada esta basada en la sal protónica de fórmula $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ propuesta para titanatos laminares [109].

Tabla. 3.1. Reflexiones reportadas para los materiales base titanio.

2 θ							Estructura	Referencia
-	25.2	-	-	38.5	48.05	62.1	<i>anatasa tetragonal</i>	JCPDS 211272
9.6	24.5	28.4	-	-	48.5	-	-----	este estudio
-	25.1	28.3	-	38.2	48.0	62.0	tetragonal	W. Wang [106]
-	25	-	-	38	48	-		S.M. Liu [107]
9.54	24.4	29.0	33.5	37.9	48.4	61.8	monoclínica	Q. Chen [93]
9.4	24.6	28.6	-	-	48.6	-		Z. Yuan [98]
7.87	24.6	-	-	-	48.8	-	ortorrómbica	A. Toledo[69]
9.18	24.3	28.1	34.2	38.0	48.1	61.7		J. Yang [108]
9.7	24.0	29.6	33.3	39.0	48.0	61.9		M. Sugita [109]
10	24.7	28.2	-	-	48.5	61.5		R. Ma [103]
9.8	24	28	-	-	48	-		C. Cheng [93]

Una tercera aproximación reportada por el grupo de R. Ma [102-103] asignan una estructura tipo lepidocrocita con simetría ortorrómbica cuya fórmula puede describirse como $H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4 \cdot H_2O$, donde \square es una vacancia de titanio. Los parámetros de red reportados para esta estructura son $a= 0.3783$ nm, $b= 1.8735$ y $c= 0.2978$ nm.

3.1.2 Caracterización Morfológica

El análisis de TEM realizado la muestra obtenida directamente del tratamiento hidrotérmico a 100 °C confirma la presencia de una morfología tubular (figura 3a), con diámetros internos y externos alrededor de 5 y entre 7.5 y 10 nm respectivamente. En la imagen 3b correspondiente a la muestra calcinada a 300 °C se observa que la morfología tubular se conserva. Esto puede asociarse con la disminución de la intensidad de las reflexiones características de la morfología nanotubular en el patrón de difracción de la figura 1c. Por otra parte, después de la calcinación a 400 °C figura 3c, ya no es dominante la estructura laminar, sin embargo se conservan alguna fracción de morfología nanotubular con longitudes

considerablemente menores en comparación con la muestra obtenida a 100 y 300 °C (figs. 3a y 3b). Estos resultados son consistentes con el patrón de difracción de la figura 1d, donde las reflexiones son muy cercanas a las del material original TiO_2 con fase anatasa.

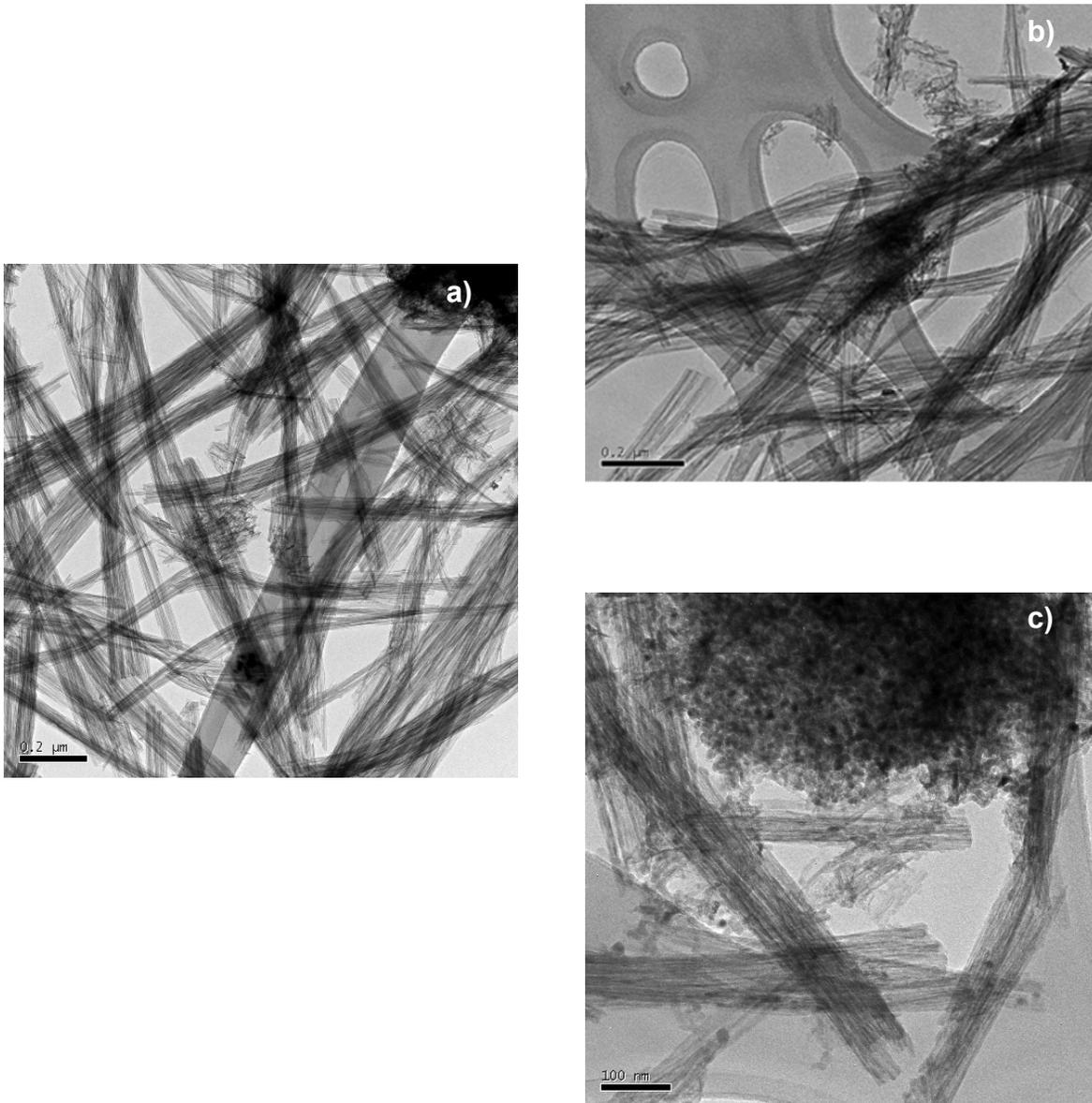


Figura 3.3 imágenes de TEM características de a) TiO_2 -NT a 100 °C, b) TiO_2 -NT a 300 °C y c) TiO_2 -NT a 400 °C

La figura 3.4 presenta la imagen HRTEM de un nanotubo aislado, tratado a 400 °C donde las paredes laminares del nanotubo han desaparecido y en cambio se observan regiones oscuras que han sido asociadas con dominios cristalinos de la fase anatasa. El inserto superior de la figura 4 muestra una ampliación de la región oscura. En este inserto se puede observar que la distancia interplanar a lo largo de la línea A (representada con el perfil de intensidad en el inserto inferior), es alrededor de 0.189 nm, la cual se ajusta apropiadamente a la distancia interplanar (020) de la fase tetragonal de la anatasa. Esto indica que las regiones oscuras en el nanotubo son dominios cristalinos de tamaño nanométrico de la fase anatasa. La presencia de estas regiones nanométricas en la estructura nanotubular podría explicar la desaparición de la reflexión en la posición $2\theta = 9.7^\circ$ (ver fig.4c y 4d). Debido a lo anterior, se puede decir que a una temperatura de 400 °C existe una transformación parcial de la morfología nanotubular a pequeñas regiones de anatasa en las paredes del nanotubo.

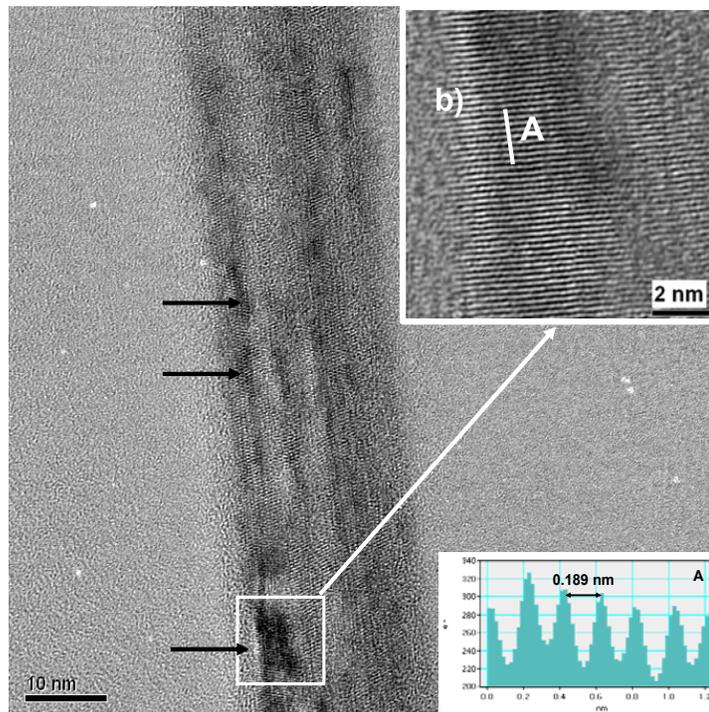


Figura 3.4 a) Nanotubos de titania después de ser calcinados a 400 °C, b) nanotubo aislado

Los resultados obtenidos por espectroscopia Raman confirmaron los resultados obtenidos por DRX. El espectro Raman de los nanotubos (en su condición directa de preparación a 100°C), fig 2b está constituido de tres bandas principales que ocurren a 278, 450 y 700 cm^{-1} , y otras bandas menos intensas a 192, 380, 825 y 903 cm^{-1} . Los modos activos de vibración de la fase anatasa presentes a 144, 200, 400, 505, 640 y 796 cm^{-1} no fueron detectados, comprobando la completa transformación de la estructura original tetragonal de la fase anatasa a la estructura ortorrómbica o monoclinica de los nanotubos. La asignación exacta de las bandas de vibración Raman de los nanotubos base TiO_2 , es aún, un tema de discusión. Recientemente, Ma. et al. reportaron bandas en 145, 195, 280, 450, 640, 700 y 920 cm^{-1} para materiales similares [102-103]. Evidentemente los picos en 145, 195 y 640 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración activos de la fase anatasa, sugiriendo la presencia de una mezcla de fases de óxido de titanio, las cuales son anatasa y titanatos nanotubulares. Otro estudio reciente reportado [34,110-112], acerca de las bandas Raman para los titanatos nanotubulares, cuyos modos de vibración están presentes en 280, 448, 668 y 917 cm^{-1} están muy cerca de las bandas observadas en el material sintetizado en este trabajo. De acuerdo a este estudio, las bandas en 450 y 668 cm^{-1} fueron asignadas a las vibraciones Ti-O-Ti y la banda presente 917 cm^{-1} fue relacionada a las vibraciones Ti-O-Na las cuales están presentes en las regiones interlaminares de las paredes de los nanotubos [111].

Sin embargo en el espectro Raman de este trabajo la banda de vibración a 665 cm^{-1} es desplazada a 700 cm^{-1} y la de 917 cm^{-1} no es claramente detectada. Esto puede ser debido a la baja concentración del ión Na^+ (proveniente del hidróxido de sodio empleado en la síntesis), ocasionado por la etapa de lavado. En consecuencia, estas bandas podrían ser originadas por las vibraciones correspondientes a las regiones interlaminares Ti-O-H, más que a las vibraciones Ti-O-Na [87].

Después de la calcinación a 400 °C, los nanotubos presentan bandas de vibración en 152, 394, 503 y 630 cm^{-1} las cuales son características de la fase anatasa (ver fig. 2d). Sin embargo, las bandas principales de la estructura nanotubular son aún observadas a 280, 450 y 700 cm^{-1} , indicando la coexistencia de la estructura nanotubular con la fase anatasa. En el caso de la muestra calcinada a 300 °C fundamentalmente se observan bandas de vibración características de la estructura nanotubular. Estos resultados son consistentes con las observaciones de HRTEM, así como, con los patrones DRX.

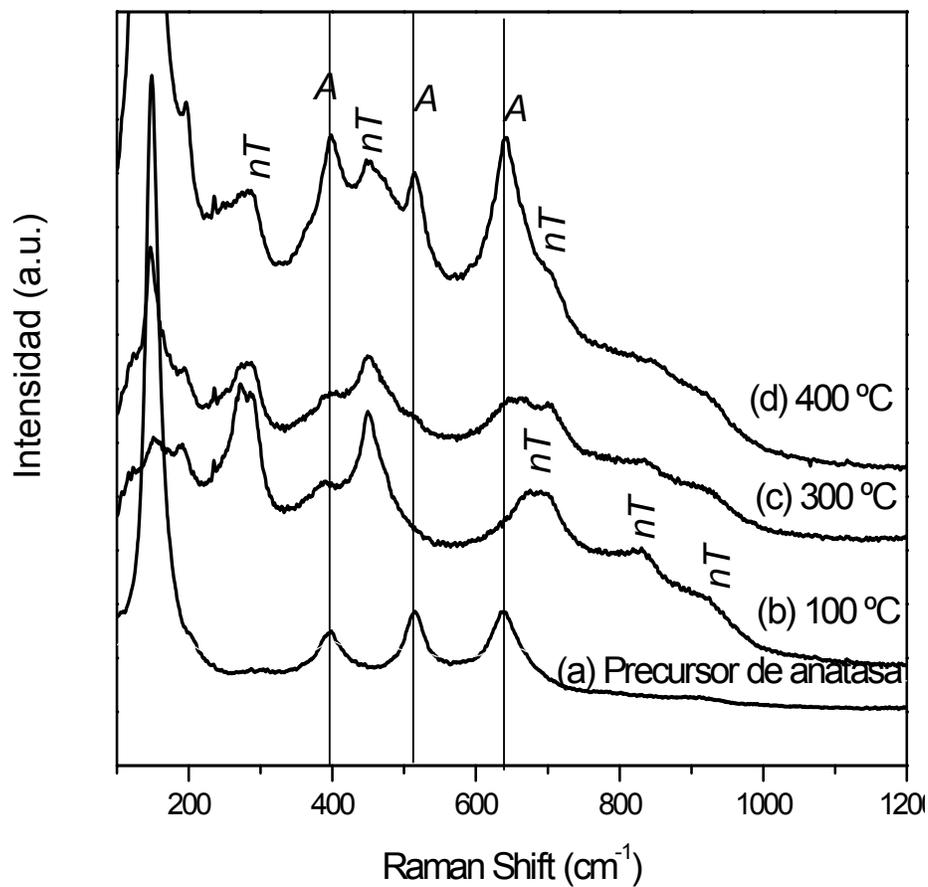


Figura 3.5. Espectro Raman de los nanotubos de titanio

3.1.3 Propiedades Texturales

Las propiedades texturales de la muestra en su estado directo del tratamiento hidrotérmico así como la muestra calcinada a 300 y 400 °C, se muestran en la Figura 3.6. Las isothermas de fisisorción de nitrógeno son del tipo IV de acuerdo a la clasificación BDDT [113] las cuales son características de los sólidos porosos. Esta forma de isoterma es similar en todas las muestras, independientemente de la temperatura de calcinación. Esto sugiere, que todas las muestras tienen una estructura porosa. La distribución del tamaño de poro obtenida a partir de la curva de desorción para cada una de las muestras se presenta en el inserto de la figura 3. 6(b). El tamaño de poro de los materiales no cambia considerablemente, a pesar que la estructura tubular a 400 °C empieza a transformar a dominios de anatasa según se observa en las imágenes de TEM (Fig. 3.4).

El tamaño promedio de poro, el volumen de poro y el área superficial específica (propiedades texturales) de las muestras calcinadas a 300 y 400 °C así como, el obtenido directo del tratamiento hidrotérmico se resumen en la tabla 1. Los nanotubos obtenidos directamente del tratamiento hidrotérmico son los que presentan la mayor área superficial (425 m²/g) la cual decrece gradualmente hasta 321 m²/g conforme aumenta la temperatura. Esto puede ser debido a una transformación gradual desde una estructura tubular multi-paredes (condición directa de tratamiento hidrotérmico) hasta una estructura tubular de pared simple (calcinada a 400 °C). Además, desaparece la reflexión alrededor de 9.5°, la cual ha sido asociada a la distancia entre las paredes que forman los nanotubos [114]. Estudios previos sobre la caracterización de nanotubos TiO₂ han reportado la transformación de la morfología tubular a nanopartículas de anatasa con calcinaciones a 400 °C [83,115].

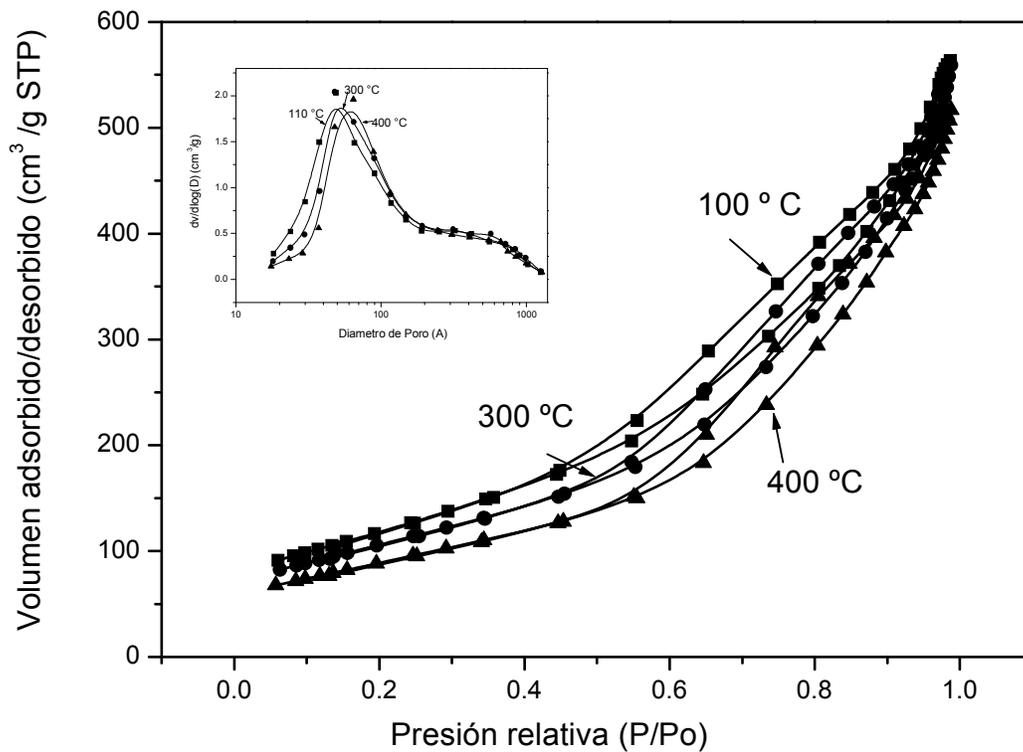


Figura 3.6. (a) Isotherma de adsorción/desorción y (b) Distribución porosa, característica de los nanotubos de titanía

Tabla 3.2. Propiedades texturales de TiO₂-NT a diferentes temperaturas.

Muestra	Temperatura (° C)	Área superficial (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (nm)
TiO ₂ -NT	100	425	0.88	4.0
	300	382	0.87	6.9
	400	321	0.80	7.3

3.2 Incorporación de nanopartículas Pt-Ir sobre nanotubos base titania (catalizadores)

Los resultados de la caracterización estructural y morfológica así como la evaluación catalítica de las muestras Ir/TiO₂, Pt/TiO₂ y Pt-Ir/TiO₂ obtenidas por impregnación y CVD son analizados en esta sección.

3.2.1 Composición Química

La Tabla 3.3 reporta el contenido metálico representativo determinado por absorción atómica para las muestras sintetizadas por la técnica de impregnación después de una calcinación a 400 °C y los obtenidos por CVD a 400°C. Es importante mencionar, que para las muestras producidas por impregnación se empleó un contenido metálico nominal de 1.0 % peso Ir y 0.5 % peso Pt. En el caso de las muestras procesadas por CVD se emplearon 24 mg del precursor de Ir o de Pt.

En las muestras preparadas por impregnación se observa una ligera variación del contenido metálico real respecto al nominal. El contenido metálico en las muestras preparadas por CVD es más difícil de controlar debido a que existe una eficiencia de depósito para cada tipo de sistema CVD. En el caso de esta investigación no se conoce la eficiencia del sistema. De cualquier forma, las muestras preparadas por CVD presentan un contenido metálico que corresponde a una carga metálica usual en los catalizadores de platino empleados en desproporción de ciclohexeno [116-117].

Tabla 3.3 Composición química de las muestras determinada por AAS.

Fase activa	IMPREGNACION				CVD	
	Pt (%peso)		Ir (%peso)		Pt(%peso)	Ir (%peso)
	Nominal	Real	Nominal	Real	Real	Real
Ir	-	-	1.0	0.75	-	0.99
Pt	0.5	0.38	-	-	2.44	-
Pt-Ir	0.5	0.46	1.0	0.87	1.0	2.06
	-	-	-	-	0.92	0.77

3.2.2 Caracterización Estructural

Las Figuras 3.7 y 3.8 muestran la evolución cristalográfica de las muestras preparadas por impregnación calcinadas a 300 y 400 °C respectivamente. Las reflexiones de la muestra obtenida directamente del tratamiento hidrotérmico se muestra como referencia en ambas figuras. En la muestra calcinada a 300 °C, se observan patrones con reflexiones anchas y de baja intensidad, las cuales corresponden a las reflexiones características de los nanotubos base titania ($2\theta = 9.7^\circ$, 24.4° y 48.5°). Por otro lado, no hay evidencia de otras reflexiones que indiquen la presencia de Ir o Pt. Por lo que se sugiere, que la incorporación de la fase metálica no modifica la estructura nanotubular del material y esto es confirmado por las imágenes de TEM (fig. 3.3 b).

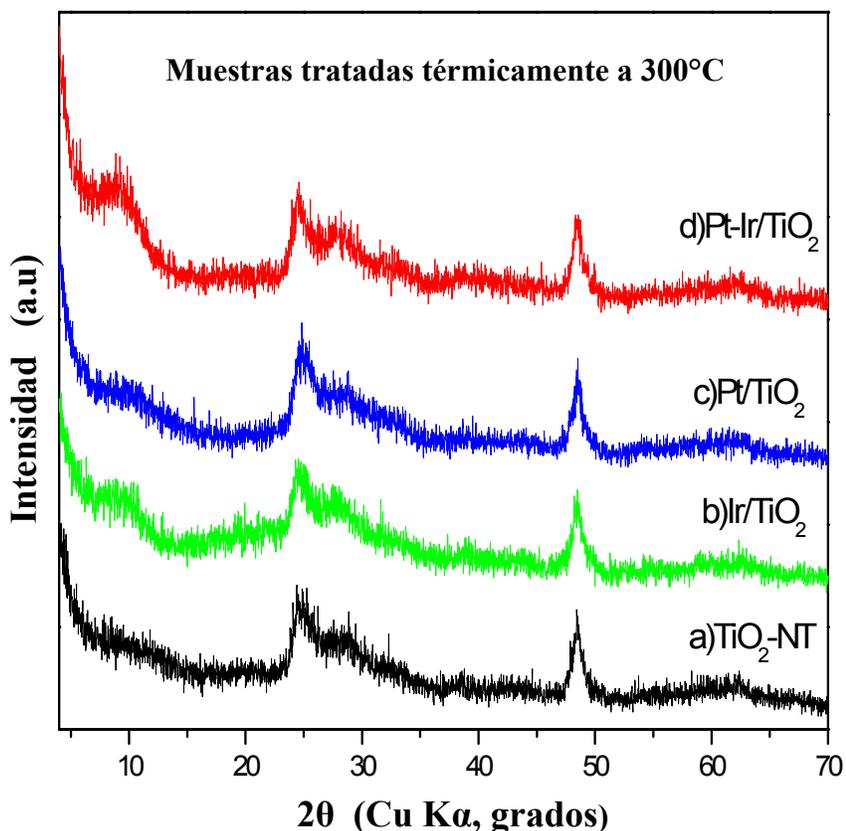


Figura 3.7 Patrones de difracción (a) TiO₂-NT, (b) Ir/TiO₂-NT (1% peso) (c) Pt/TiO₂-NT (0.5 % peso) y (d) Pt-Ir/TiO₂-NT todas tratadas térmicamente a 300 °C.

Así mismo, en la Figura 3.8 se muestran los patrones de difracción de la muestra calcinada a 400 °C. La reflexión a bajo ángulo desaparece y otras reflexiones aparecen más intensas y cercanas a las reflexiones de la estructura tetragonal del precursor original. Además no hay evidencia de reflexiones características de Pt e Ir, las cuales se encuentran en las posiciones $2\theta_{Ir} = 40.6^\circ, 47.3^\circ, 69.1^\circ$ y $2\theta_{Pt} = 39.7^\circ, 46.2^\circ, 67.4^\circ$ de acuerdo a las cartas JCPDS04-0802 y JCPDS06-0598, respectivamente.

En general, la razón por lo que no se detectan las reflexiones Pt o Ir en ambas figuras 3.7 y 3.8 puede ser atribuida a que la concentración metálica es inferior al límite de detección de la técnica de difracción de rayos x, y/o a que las nanopartículas se encuentran altamente dispersadas en la superficie del soporte en tamaños inferiores a los 3 nm.

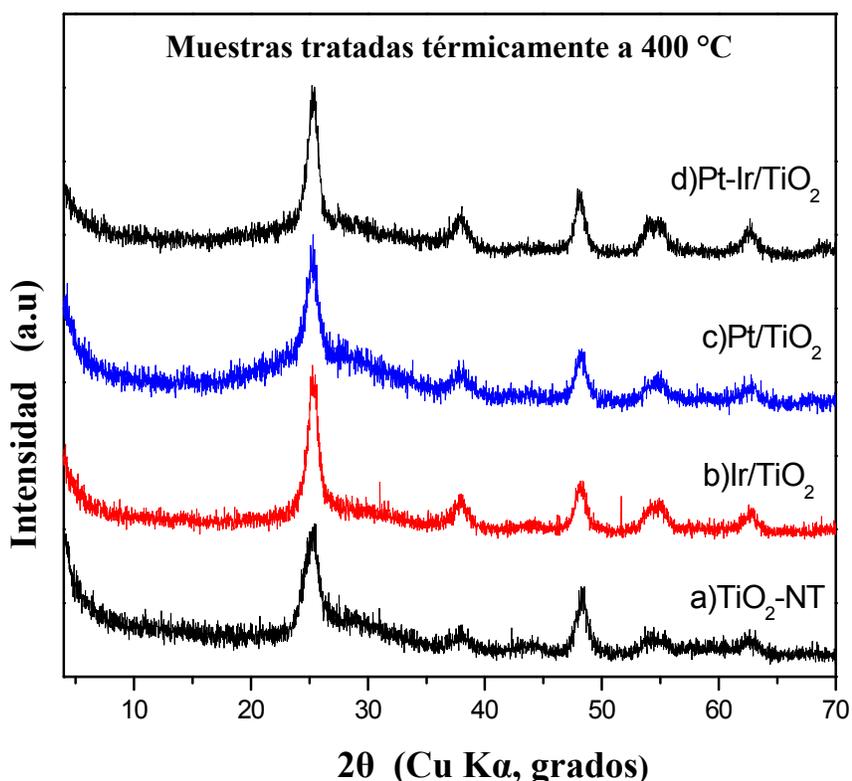


Figura 3.8. Patrones de difracción (a) $\text{TiO}_2\text{-NT}$, (b) $\text{Ir/TiO}_2\text{-NT}$ (1% peso) (c) $\text{Pt/TiO}_2\text{-NT}$ (0.5% peso) y (d) $\text{Pt-Ir/TiO}_2\text{-NT}$ todas calcinadas a 400 °C.

Estudios previos han mostrado que es posible observar las reflexiones de la fase metálica cuando el contenido es relativamente alto. El grupo de Chen [108] sintetizó catalizadores Pt/C-NT y PtRu/C-NT con contenidos metálicos entre 18.1 y 20.3% peso respectivamente. En los patrones de difracción que presentan, si se observan las reflexiones características de Pt y Pt-Ru (fig. 3.9), en las posiciones $2\theta = 39.70^\circ$ y 40.15° respectivamente. El tamaño de las nanopartículas de Pt están entre 2.0 y 4.0 nm, sin embargo algunas partículas oscilan entre 5.0 nm y 20 nm.

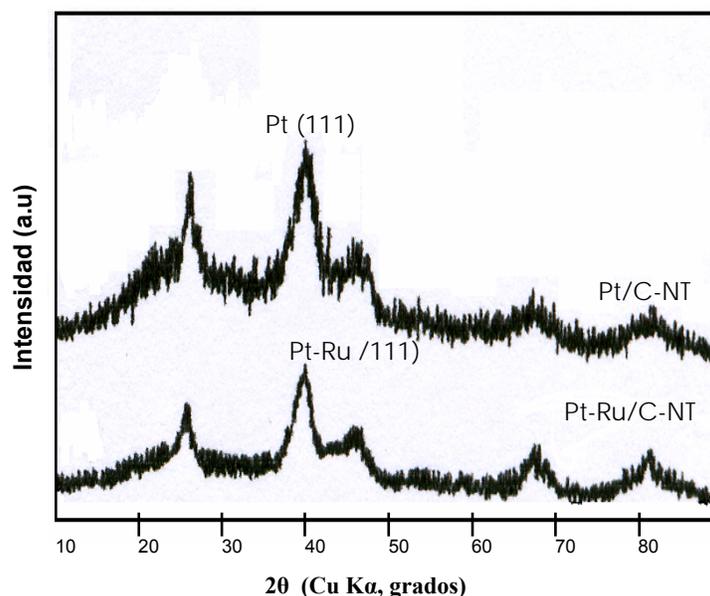


Figura 3.9 Patrones de difracción reportado por Chen .

La Figura 3.10 muestra los patrones de difracción de las muestras obtenidas por CVD (400 °C) después de la incorporación de la fase metálica. En esta figura se incorporó el patrón de difracción de los nanotubos base titania obtenida después se la calcinación a 400 °C (3.9a). Es importante citar, que el patrón de difracción 3.9d proviene de depósitos donde los precursores metalorgánicos $\text{Pt}(\text{acac})_2$ e $\text{Ir}(\text{acac})_2$ se mezclaron previamente en un recipiente para ser evaporados a la misma temperatura (180 °C). El patrón de difracción 3.9e es el resultado de un depósito del Ir seguido por uno de Pt.

Además de las reflexiones provenientes del soporte, solo se observan las reflexiones características más intensas de la fase activa, para Pt (111) en $2\theta =$

39.85 ° e Ir (111) en $2\theta = 41.1$. La concentración metálica en estas muestras es ligeramente mayor a las muestras preparadas por impregnación (ver Tabla 3.3), lo cual puede explicar la presencia de las reflexiones Pt e Ir.

De acuerdo a observaciones experimentales previas, los factores fundamentales que determinan la presencia de las reflexiones de partículas metálicas sobre muestras nanoestructuradas (nanotubos de titania o nanotubos de carbono) son la concentración metálica y el tamaño de partícula [118-121].

Por otra parte, se observa una transformación parcial de la estructura del soporte, no solo a anatasa (como se observó en el caso de los materiales obtenidos por impregnación debido a la calcinación a 400 °C) sino que ésta evoluciona a rutilo, probablemente causada por la presencia de los productos de la descomposición del acetilacetonato de Ir o Pt en fase gaseosa.

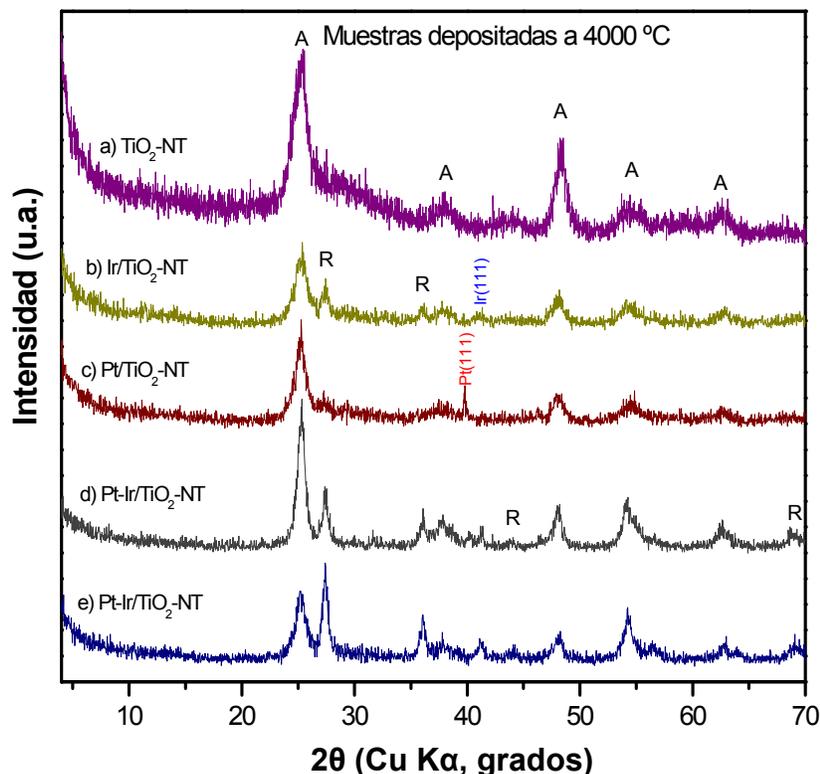


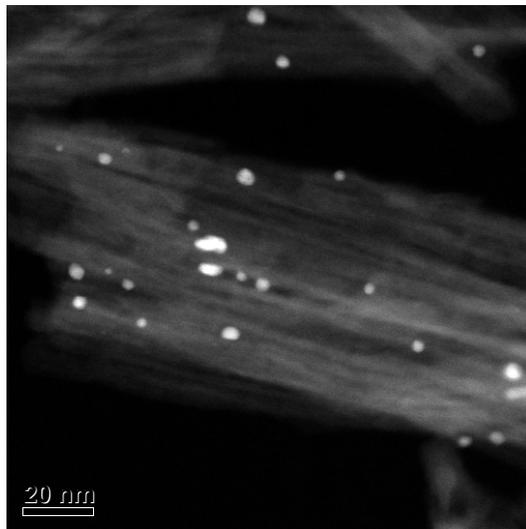
Figura 3.10 Patrones de difracción de las muestras obtenidas por CVD (400 °C).

3.2.3 Caracterización Morfológica

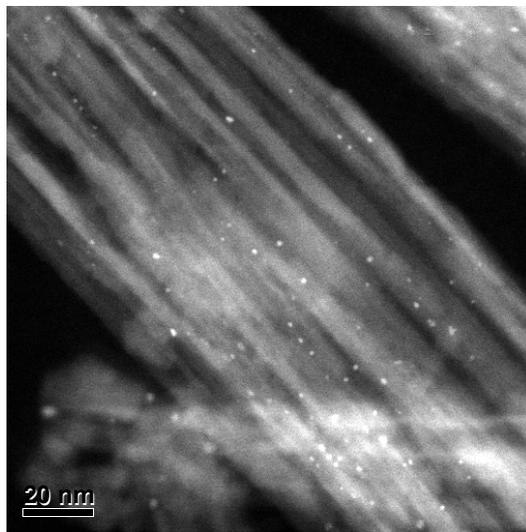
La figura 3.11(a-c) muestra las imágenes típicas de ADF-STEM (annular dark-field scanning transmission electron microscopy), de la muestra obtenida después de la incorporación de la fase metálica empleando la técnica de impregnación con una etapa de calcinación a 400 °C. Por medio de esta técnica de observación se pueden resaltar las partículas metálicas incorporadas sobre el soporte nanotubular, las cuales aparecen con un contraste brillante. En todas las imágenes se aprecia que las nanopartículas están homogéneamente dispersas sobre el soporte nanotubular. La forma de las partículas es regularmente esférica según se aprecia en las imágenes de la Figura 3.11(a-b). A partir de estos resultados se puede interpretar que el Ir ejerce un efecto promotor, traducida en una mejor dispersión de las partículas de Pt.

El tamaño de partícula de la fase metálica Pt, Ir y Pt-Ir fue determinado mediante las imágenes de TEM, utilizando el software digital micrograph. Se encontró que el tamaño promedio de partícula es diferente para cada tipo de metal incorporado. Para la muestra Pt/TiO₂-NT, se encontró que el tamaño promedio de partícula es alrededor de 6.5 nm. En contraste, las muestras Ir/TiO₂-NT y Pt-Ir/TiO₂-NT tienen tamaños promedio de partícula de aproximadamente 2 nm y 1.6 nm, respectivamente. La distribución de tamaño de partícula para cada tipo de metal incorporado se muestra en la Figura 12(a-c).

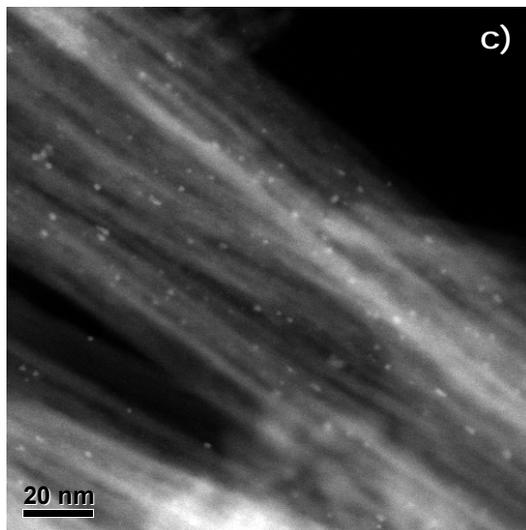
Los reportes en la literatura acerca de nanopartículas metálicas sobre diversos soportes empleando la misma técnica de preparación que en este estudio, indican un amplio intervalo de tamaños de partícula. Por ejemplo, Miyazaki y colaboradores [26, 122] reportan que los metales incorporados con una técnica convencional de impregnación alcanzan un tamaño de partícula menor a 2 nm sin embargo, Bayrakceken [123] empleando esta misma técnica reporta un tamaño promedio entre 5-15 nm. Por otra parte, Kyotani [124] reporta un tamaño de partícula de Pt sobre nanotubos de carbono entre 2 y 5 nm. A pesar de esta dispersión de resultados referente al tamaño de partícula, los resultados de este estudio tienen consistencia con los valores anteriormente observados.



Pt/TiO₂-NT



Ir/TiO₂-NT



Pt-Ir/TiO₂-NT

Figura 3.11 Imágenes de ADF-STEM de las muestras preparadas por impregnación, incorporando la fase activa, calcinadas a 400 °C

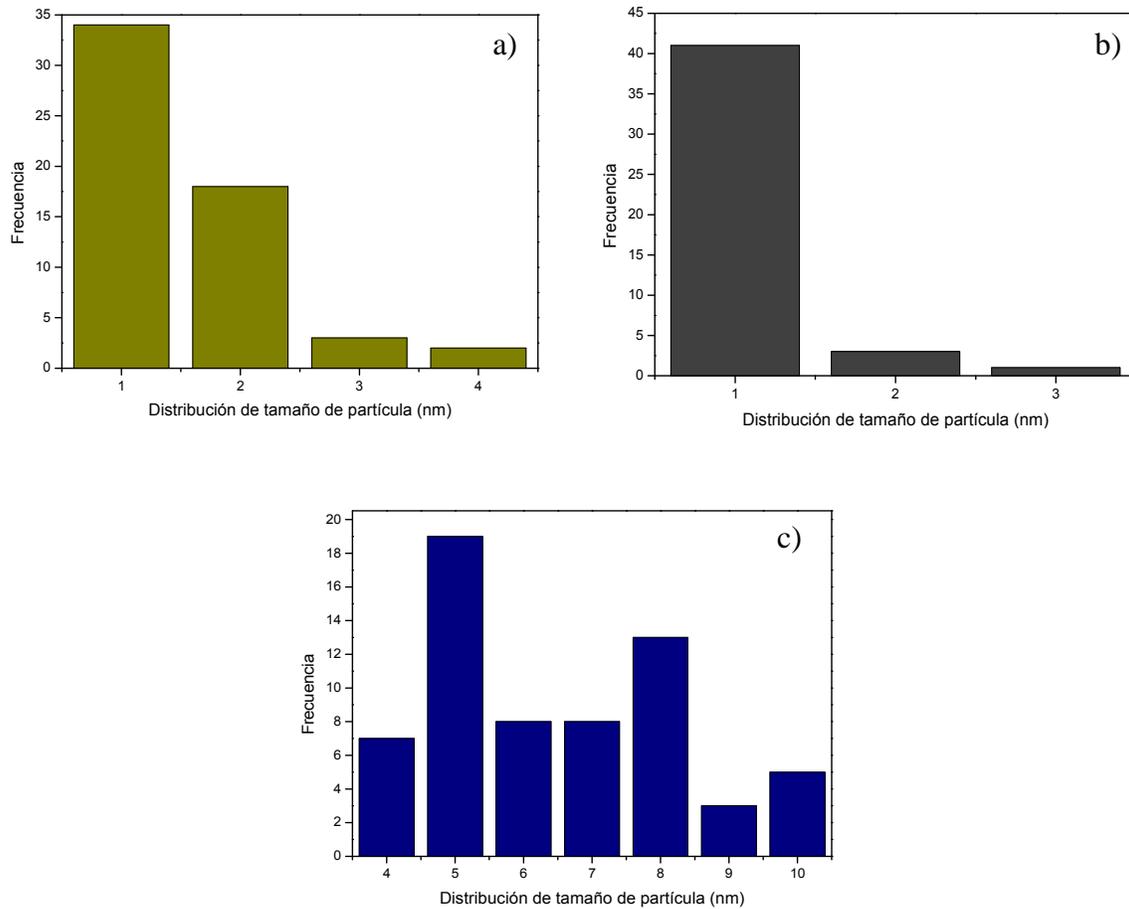


Figura 3.12(a-c) Distribución de tamaño de partícula a) Ir, b) Pt-Ir y c) Pt sobre nanotubos base titanía.

Una imagen HRTEM de mayor amplificación de una partícula individual de la muestra Pt/TiO₂-NT se muestra en la Figura 3.13. Un análisis detallado de esta imagen revela distancias interplanares de 0.197 nm, 0.199 nm y 0.149 nm. Las dos primeras corresponden apropiadamente a la distancia interplanar (0.196 nm) del plano (200), mientras que la tercera puede corresponder a la distancia interplanar (0.138 nm) del plano (220) del Pt de acuerdo a la tarjeta JCPDS04-0802. Estos resultados confirman la naturaleza de la partícula de Pt. El análisis por EDXS confirma adicionalmente la presencia de Pt en esta muestra (fig. 3.14).

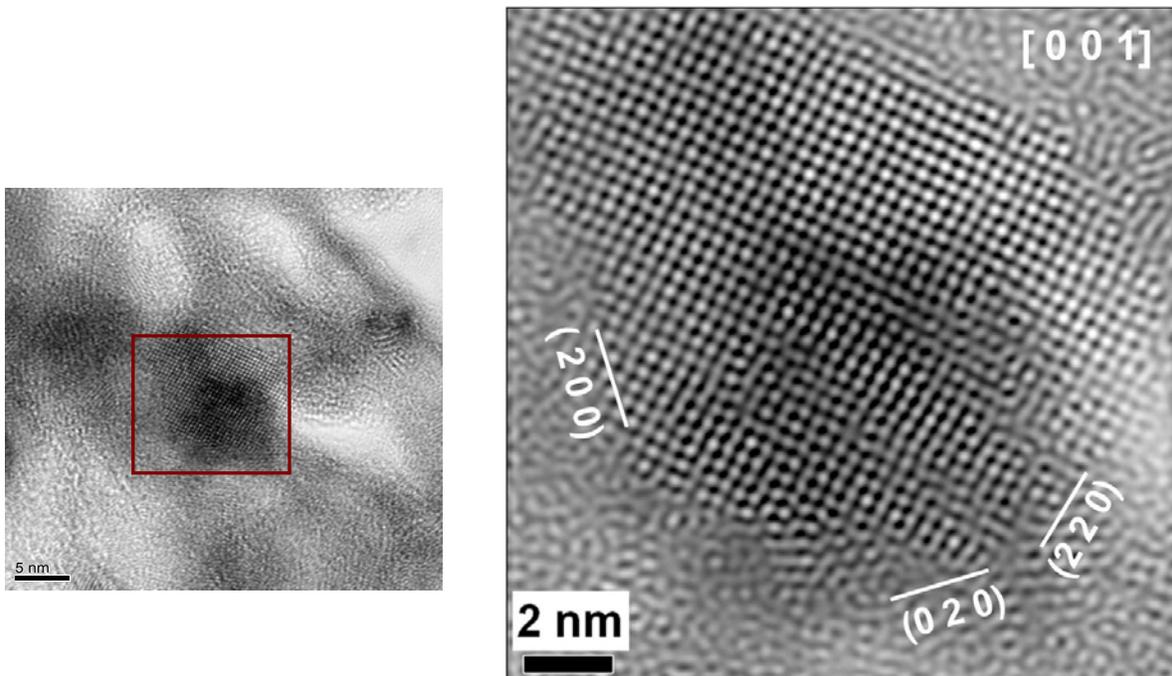


Figura 3.13 a) Imagen representativa de una partícula individual de la muestra Pt/TiO₂-NT y b) una mayor amplificación de esta partícula.

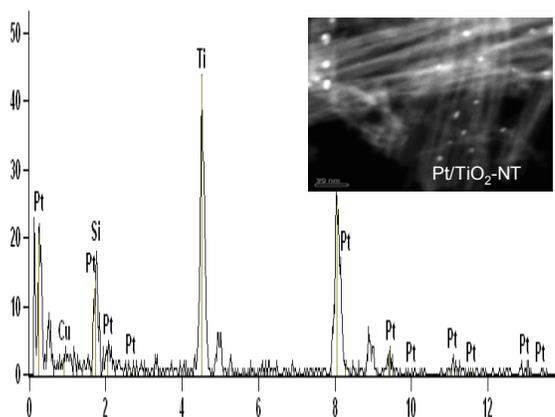


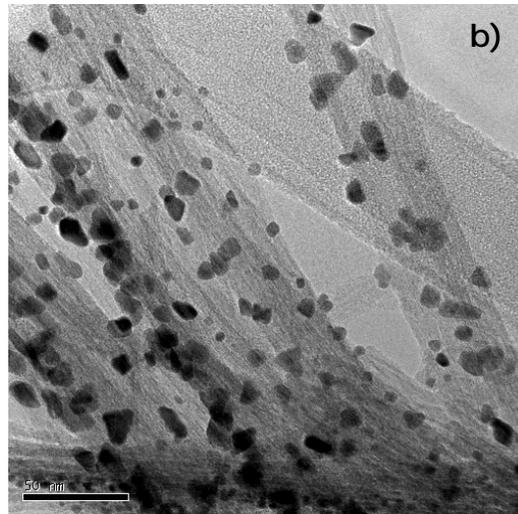
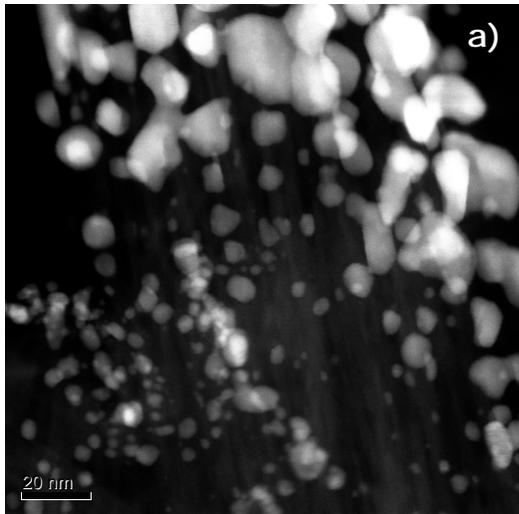
Figura 3.14 Análisis EDXS para una muestra Pt/TiO₂-NT

Las imágenes típicas de ADF-STEM y TEM de las muestras Ir/TiO₂-NT, Pt/TiO₂-NT y Pt-Ir/TiO₂-NT obtenidas por CVD depositadas a 400 °C, son mostradas en la Figura 3.15(a-f). De acuerdo a las imágenes se observa que el tamaño de la partícula varía dependiendo de la fase metálica incorporada.

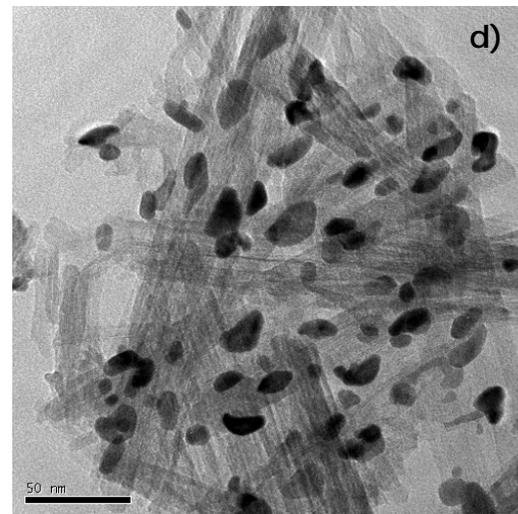
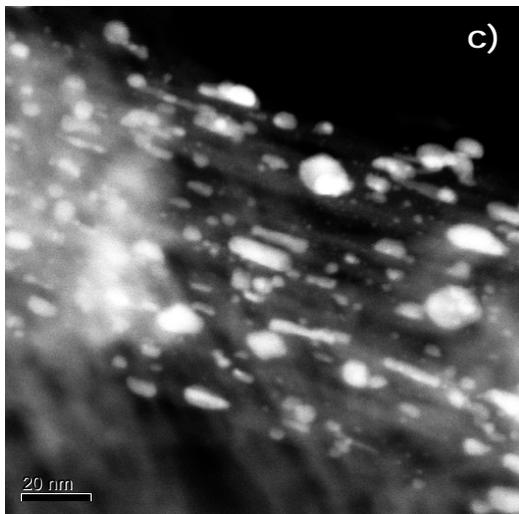
En la muestra Pt/TiO₂-NT el tamaño promedio de partícula es aproximadamente de 5.8 nm, mientras que en la muestra Ir/TiO₂-NT el tamaño de partícula promedio es 7.1 nm. En el caso particular de la muestra Ir-Pt/TiO₂-NT preparada por CVD se exploraron dos condiciones diferentes de incorporar la fase metálica. En la primera condición, se depositó primero el Ir y posteriormente el Pt; el tamaño de partícula promedio en este caso es alrededor de 3.7 nm. En la segunda condición, el Ir y el Pt fueron depositados simultáneamente, resultando en un tamaño de partícula de aproximadamente 4.7 nm. En la Figura 3.16(a-d) se muestra la distribución de tamaños de partícula para cada una de las fases metálicas.

En general, se puede observar nanopartículas homogéneamente dispersas sobre los nanotubos en donde la forma de las partículas en todos los casos es menos esférica (fig. 3.15a y f) que las partículas incorporadas por impregnación. Particularmente la muestra Ir/TiO₂-NT presenta nanopartículas grandes y alargadas, las cuales presentan una cierta curvatura en algunas partes que parecen seguir el perímetro circular de las paredes de los nanotubos (fig. 3.15d).

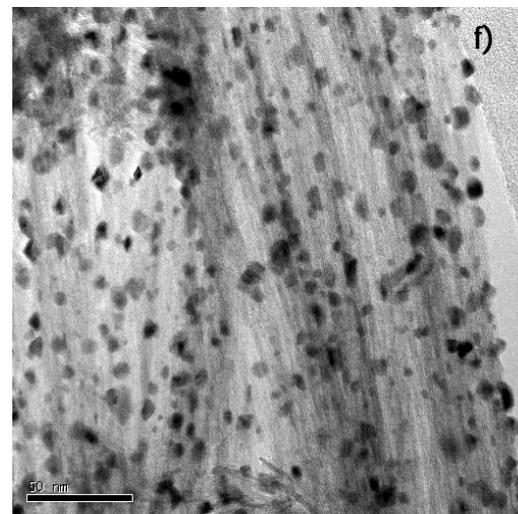
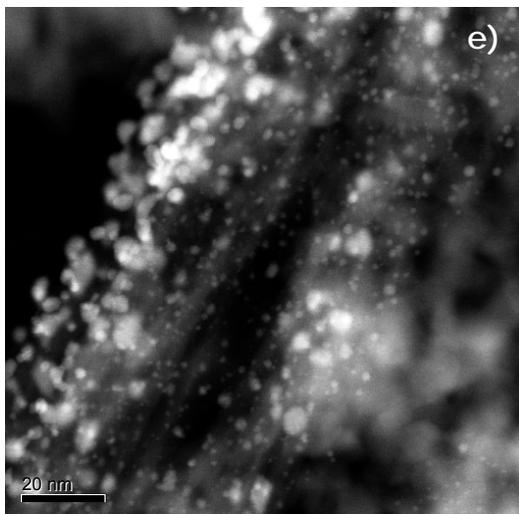
Por otro lado, también se puede observar pequeñas cantidades de nanotubos sin la presencia de partículas metálicas, esto probablemente puede ser atribuido al mecanismo de depósito de la fase metálica. El proceso CVD es un proceso típico de depósito de muestras sólidas consolidadas ya sean planas o de geometría compleja. Sin embargo, los nanotubos base titania empleados en este estudio tienen la forma de un polvo muy fino, sobre el cual resulta muy complicado depositar la fase metálica de manera homogénea utilizando un reactor convencional CVD, como el de este estudio. De acuerdo a la literatura se han reportado reactores CVD de lecho fluidizado, que facilitan el depósito homogéneo sobre polvo [125].



Pt/TiO₂-NT



Ir/TiO₂-NT



Pt-Ir/TiO₂-NT

Figura 3.15 Imágenes de TEM de los materiales procesados por CVD, incorporando la fase activa a 400 °C.

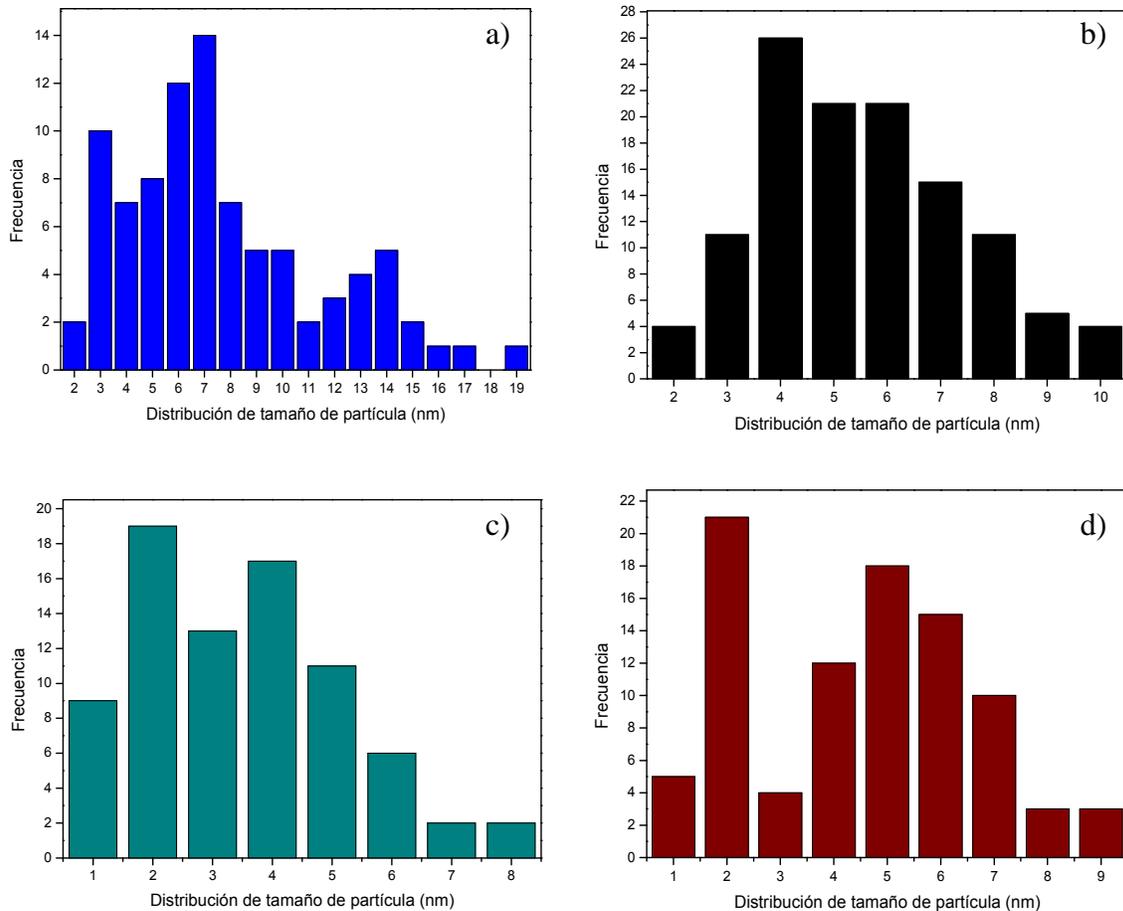


Figura 3.16(a-d) Distribución de tamaño de partícula a) Ir, b) Pt, c) Pt-Ir (1a condición) y d) Pt-Ir (2a condición) sobre nanotubos base titanía.

La composición química de las muestras Pt-Ir/TiO₂-NT donde se incorporó la fase metálica tanto en la primera condición (primero Ir y posteriormente el Pt), como en la segunda condición (simultáneamente Pt e Ir) se muestra en la Tabla 3.4. Estos resultados representan la evaluación de la composición química en diferentes zonas representativas de cada una de las dos muestras.

Para el material obtenido por la segunda condición, es evidente la presencia de ambos componentes (Pt e Ir), donde el Pt es el componente más rico en todas las zonas. En promedio las partículas tienen una composición 75% de Pt y 25% de Ir.

Estos resultados sugieren que las partículas metálicas pueden estar constituidas por ambos metales, con mayor contenido de Pt.

En contraste para el material obtenido por la primera condición, el Ir es el elemento que predomina. Para este caso, en promedio las partículas tienen una composición 33.53% de Pt y 66.47% de Ir. Adicionalmente, también se pueden encontrar algunas zonas donde el Ir o el Pt son los únicos elementos encontrados. Por su parte, estos resultados sugieren que algunas partículas pueden ser monometálicas, ya sea exclusivamente de Ir o exclusivamente de Pt, pero también pueden existir partículas bimetalicas ricas en Ir. Es probable en algunos casos que el segundo elemento (Pt) haya sido depositado sobre las partículas formadas de Ir, pero en otros casos, es probable que hayan crecido partículas exclusivamente de Pt. El resultado final sería la presencia tanto de partículas bimetalicas Pt-Ir (ricas en Ir) como partículas monometálicas de Pt o Ir.

Tabla 3.4 Composición química de las nanopartículas bimetalicas (1ª y 2ª condición)

Depósito por separado Ir-----Pt (1ra condición)		Depósito simultáneo Pt-Ir (2ª condición)	
Ir (%peso)	Pt (%peso)	Ir (%peso)	Pt (%peso)
99.65	0.35	40.36	59.64
100	0	23.43	76.57
5.89	94.11	12.60	87.40
0	100	30.28	69.72
93.33	6.67	37.83	62.17
100	0	31.83	68.17
-	-	8.01	91.99
-	-	35.80	64.20
-	-	13.25	86.75
-	-	22.68	77.32
-	-	17.53	82.47
-	-	22.81	77.19

La Figura 3.17 muestra una amplificación de una partícula individual obtenida por un depósito simultáneo de Pt-Ir a 400 °C (2ª condición). El análisis de la distancias

de la zona central de la partícula revela las siguientes distancias interplanares; 2.29 nm, 2.27 nm y 1.96 nm. Las dos primeras corresponden aproximadamente a la distancia interplanar (2.26nm) del plano (111) del Pt (JCPDS 04-0802), mientras que la tercera se puede asociar a la distancia interplanar (1.96 nm) del plano (200) del mismo elemento. Este resultado concuerda con la composición química de las muestras Pt-Ir/TiO₂-NT donde la incorporación de la fase metálica se realizó simultáneamente, puesto que las muestras son ricas en Pt. En la imagen se observa una distorsión de la red en las orillas de la partícula, la cual puede estar asociada con la presencia local del Ir.

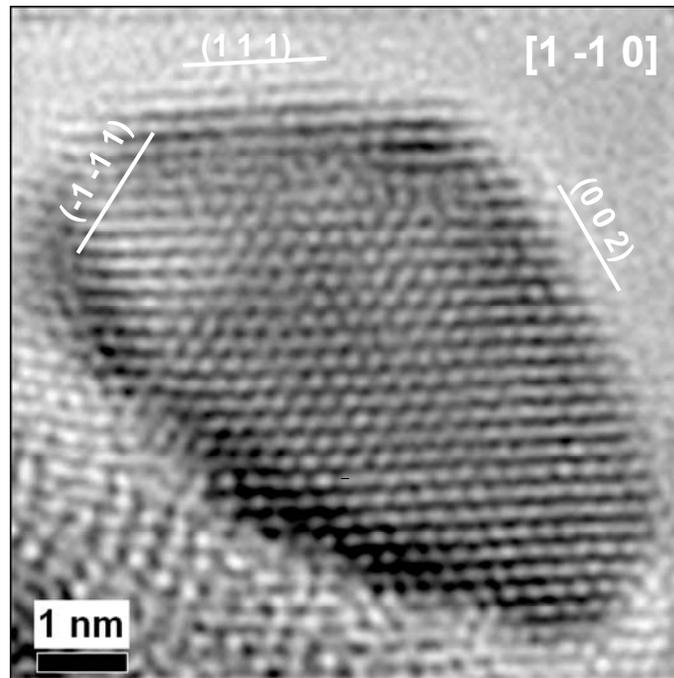


Figura 3.17 Amplificación de una partícula individual obtenida por HRTEM para un depósito de Pt-Ir a 400 °C (2ª condición).

En la literatura se reportan cuatro posibles subestructuras de nanopartículas bimetálicas para el sistema Au-Pd [126]. Estos cuatro modelos son esquemáticamente mostrados en la Figura 3.18; a) estructura core-shell, b) solución sólida, c) partícula monometálica y d) cluster-in-cluster. La partícula de la imagen 3.21 pudiera ser el caso de una subestructura tipo d-1.

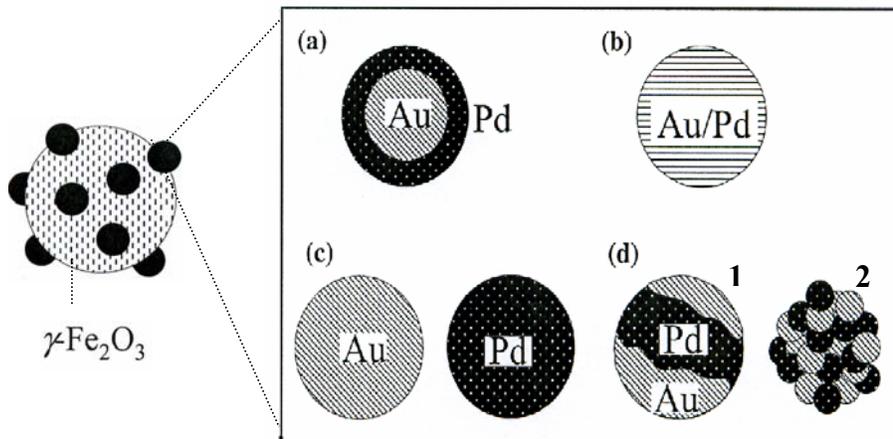
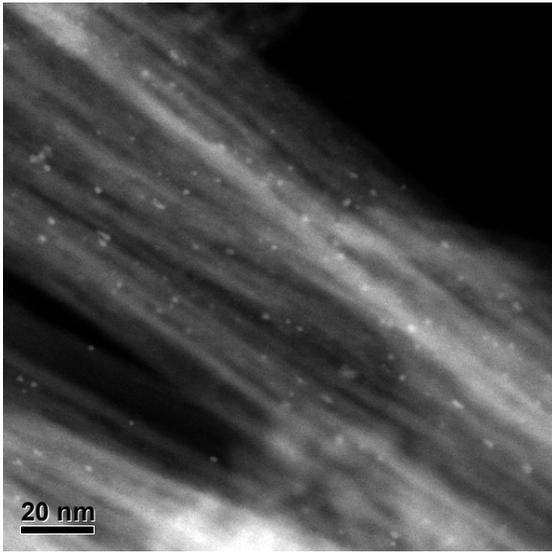


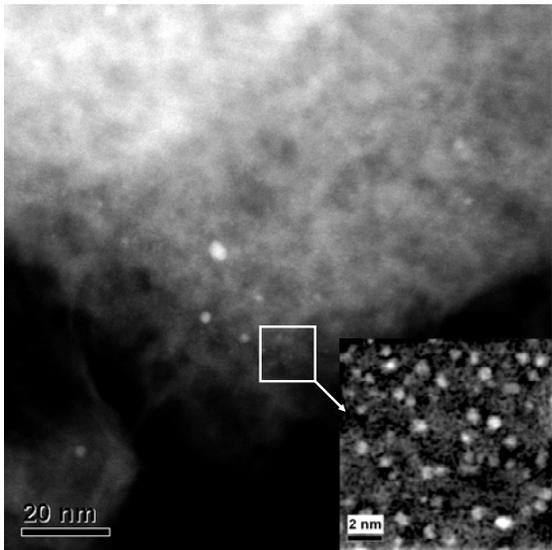
Figura 3.18 Modelos de subestructuras de nanopartículas bimetálicas (Nitani).

Con el fin de comparar la dispersión metálica en la Figura 3.19 se muestran imágenes representativas ADF-SEM de nanopartículas de Pt incorporadas por impregnación sobre tres diferentes tipos de soportes; (a) Pt/TiO₂-NT, (b) Pt/Al₂O₃-□ y (c) Pt/TiO₂ *nanoparticulado*. De acuerdo a estas imágenes, es evidente que el tipo de soporte afecta fuertemente la dispersión de las partículas metálicas. En los casos donde los soportes son TiO₂-NT y Al₂O₃-□ se observa que las nanopartículas están dispersas homogéneamente, en contraste cuando el soporte es TiO₂ *nanoparticulado* las partículas se encuentran localizadas solo en ciertas zonas del soporte. Es probable que una mayor área superficial promueva una mayor dispersión de las partículas metálicas. En este caso, tanto la Al₂O₃-□ como TiO₂-NT tienen una mayor área superficial que TiO₂ *nanoparticulado*. También es probable que la morfología tenga influencia en la interacción metal-soporte (SIMS) y esta a su vez pueda tener influencia en la dispersión de las partículas metálicas [127].



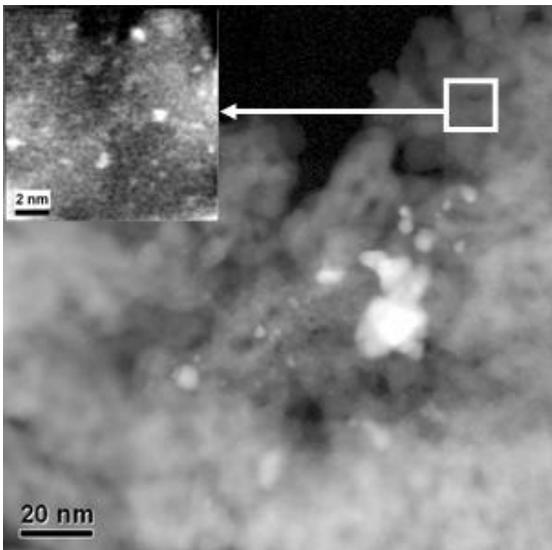
Pt-Ir/TiO₂-NT

Temperatura (°C)	Área superficial (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (nm)
400	205	0.76	11



Pt-Ir/Al₂O₃

Temperatura (°C)	Área superficial (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (nm)
400	238	0.42	5.0



Pt-Ir/TiO₂ nanoparticulado

Temperatura (°C)	Área superficial (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (nm)
400	152	0.32	7.0

Figura 3.19 Imágenes de ADF-STEM empleando tres diferentes soportes; a)Pt-Ir/TiO₂-NT, b)Pt-Ir/Al₂O₃ y c)Pt-Ir/TiO₂ *nanoparticulado*.

En general, comparando ambas técnicas de incorporación de la fase metálica empleadas en este trabajo se puede decir que cualquiera de las dos resultan en una buena dispersión de la fase activa sobre los nanotubos base titania. Por otra parte, ambas técnicas promueven una variación en el tamaño promedio de partícula dependiendo de la fase metálica incorporada. Adicionalmente, también se puede decir que la naturaleza del soporte y sus características texturales influyen en la dispersión de las partículas metálicas.

3.2.4 Propiedades Texturales

Las propiedades textuales de los materiales obtenidos por impregnación se muestran en la Tabla 3.5. Como una referencia, en esta tabla también se muestran las propiedades texturales de los nanotubos base titania sin fase activa (con calentamiento a 400 °C). La fase activa incorporada en los soportes nanotubulares tiene efecto en el área superficial. A mayor cantidad de fase activa incorporada (0.5% Pt; 1%Ir) se tiene una mayor disminución del área superficial (305; 221m²/g, respectivamente). Consistentemente la incorporación de ambas fases activas disminuye aún más el área superficial (205 m²/g). De la misma tabla se observa que el volumen de poro del material original (TiO₂-NT- 400 °C) solo disminuyó ligeramente, quizá en un intervalo de error experimental. Es probable que las partículas de la fase activa estén incorporadas sobre las paredes externas de los nanotubos ya que, prácticamente no hay variación del volumen del poro del material original. Por otra parte, a pesar que las nanopartículas de la fase activa (2 nm) son menores al diámetro del poro 7.3 – 11 nm y pudieran haber sido localizadas en el interior de los mismos, la incorporación de la fase activa se hizo a partir de ácido cloroplatínico el cual tiene una molécula muy probablemente mayor al diámetro del poro.

La Figura 3.20 muestra las isotermas características de los materiales Ir/TiO₂-NT, Pt/TiO₂-NT y Pt-Ir/TiO₂-NT con tratamiento térmico a 400 °C. Todas las muestras presentan isotermas de tipo IV de acuerdo a la clasificación de IUPAC [113], la cual es característica para materiales sólidos mesoporosos con poros uniformes y geometría

ordenada. Así mismo, los materiales presentan una histéresis del tipo H₂ la cual es característica de materiales sólidos con poros cilíndricos de tamaño y forma semiuniforme, lo cual evidencia la existencia de nanotubos en el material, puesto que a esta temperatura (400 °C) hay un transformación parcial de nanotubos a anatasa tetragonal.

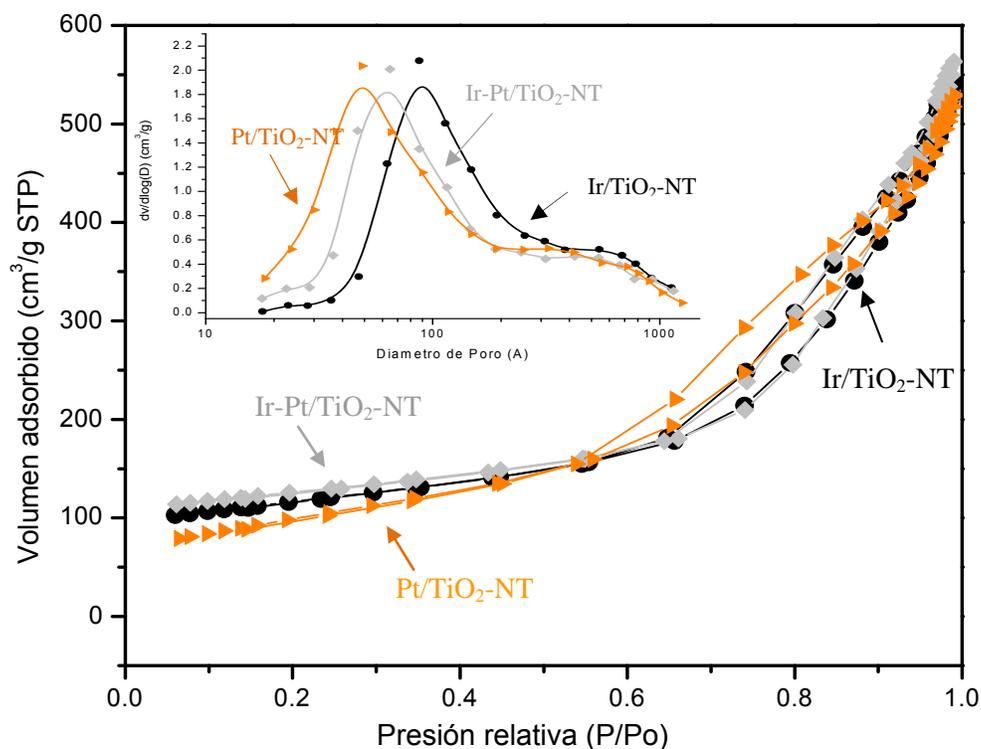


Figura 3.20 (a) Isotherma de adsorción/desorción y (b) Distribución porosa, característica de los materiales obtenidos por impregnación a 400 °C.

Tabla 3.5 Propiedades texturales de los materiales con la incorporación de diferentes fases activas

Muestra	Temperatura (° C)	Área superficial (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (nm)
TiO ₂ -NT	400	321	0.80	7.3
Ir/TiO ₂ -NT	400	221	0.74	9.8
Pt/TiO ₂ -NT	400	305	0.79	7.5
Pt-Ir/TiO ₂ -NT	400	205	0.76	11

3.2.5 Actividad Catalítica

➤ Activación de la fase metálica

La evaluación catalítica de las muestras después de la incorporación de la fase activa realizada por las dos técnicas (impregnación y CVD), se realizó en una reacción de desproporción de ciclohexeno (Fig. 3.21). Esta reacción puede representarse mediante el siguiente mecanismo global:

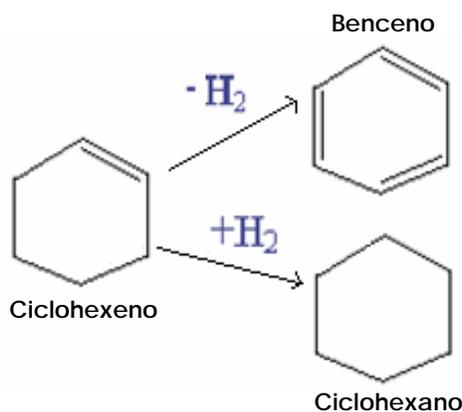


Figura 3.21 Esquema de la trayectoria de la desproporción de ciclohexeno.

Termodinámicamente, a bajas temperaturas de reacción se favorece la hidrogenación del doble enlace del ciclohexeno para pasar a ciclohexano, mientras que a temperaturas superiores a 200 °C se favorece la deshidrogenación produciendo benceno e hidrógeno. Estas reacciones de hidrogenación/deshidrogenación, que en este trabajo se denomina desproporción de ciclohexeno, se han llevado a cabo en catalizadores a base de metales nobles soportados, tales como Pt, Pd, Ir, Ni o mezcla de ellos [128-130].

Se realizaron pruebas preliminares con el objeto de establecer las condiciones óptimas (temperatura y atmósfera de activación) en las muestras Pt-Ir/TiO₂-NT, para la activación de los sitios catalíticos. La Figura 3.22 muestra la conversión de ciclohexeno empleando diferentes atmósferas como: hidrógeno, nitrógeno y C₆H₁₀ (ciclohexeno). En esta Figura se observa una mayor conversión a medida que

aumenta el carácter reductor de la atmósfera utilizada (Hidrógeno > C₆H₁₀ > Nitrógeno). La atmósfera más activa es la de hidrógeno.

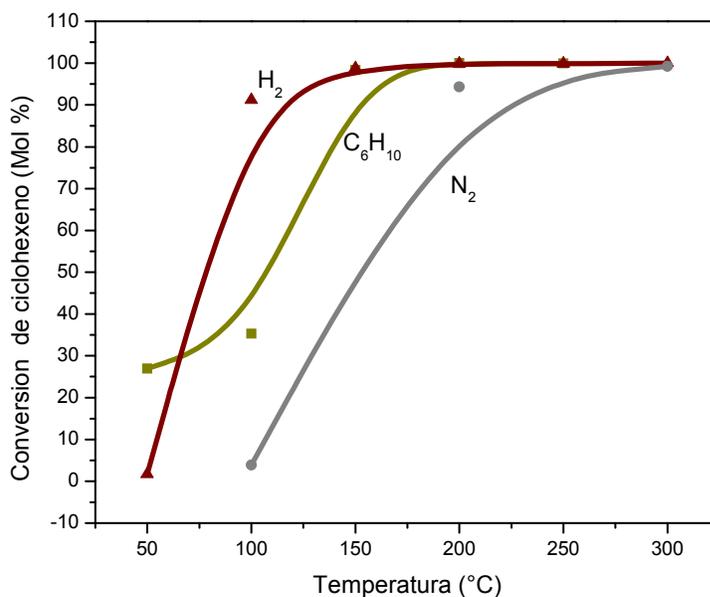


Figura 3.22 Conversión de ciclohexeno empleando diferentes atmósferas reductoras.

Por otra parte, selectividad hacia la hidrogenación de ciclohexeno a ciclohexano se puede observar en la Figura 3.23. En donde, las partículas de PtO han sido completamente reducidas en atmósfera de hidrógeno (H₂), mientras que cuando la muestra ha sido parcialmente reducida en atmósfera de ciclohexeno (C₆H₁₀) o nitrógeno (N₂), la selectividad hacia Benceno (producto de deshidrogenación) aparece en un porcentaje considerable (aprox. 40-50 % a 150 °C). Esta diferencia en selectividades se puede explicar asumiendo que cuando las partículas metálicas no están bien reducidas, substraen el hidrógeno del ciclohexeno, para continuar su reducción y activación, produciendo así una cantidad considerable de benceno aún a temperaturas inferiores a 200 °C.

La Figura 3.24 muestra la conversión de ciclohexeno en las muestras Pt-Ir/TiO₂-NT en función de la temperatura y el tiempo. Como se puede observar, la conversión de ciclohexeno depende de la temperatura de reducción. En la muestra reducida a 300 °C, la conversión inicial fue del 40% y se observa una disminución

de la conversión a medida que transcurre la reacción, ubicándola por debajo del 10% a los 100 min. de reacción.

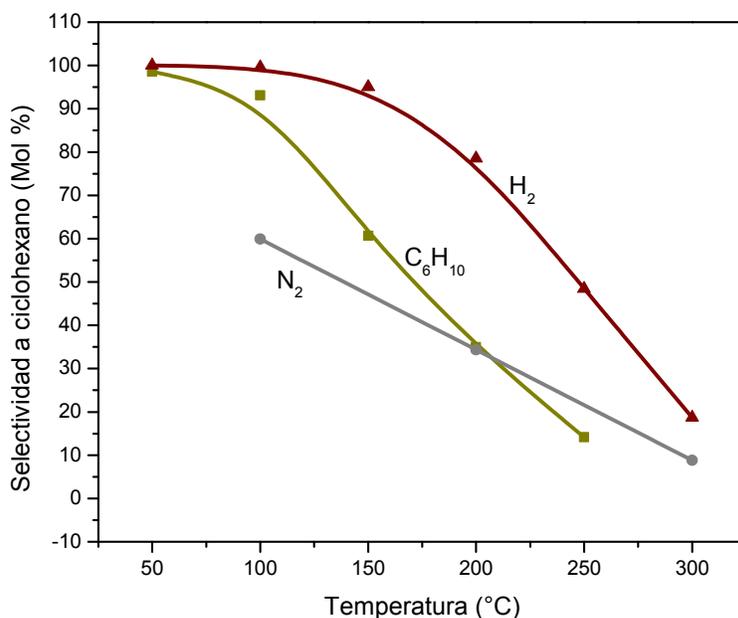


Figura 3.23 Selectividad del ciclohexano empleando diferentes atmósferas de reducción.

Lo anterior indica, que a esta temperatura de reducción las partículas de PtO no han sido bien reducidas, por lo tanto el desempeño catalítico es pobre. Cuando aumenta la temperatura de reducción a 350 y 400 °C, se observa un incremento en la conversión del ciclohexeno 75 y 95% respectivamente, así mismo se elimina o minimiza la desactivación del catalizador lo que indica que la temperatura favorece la reducción de las nanopartículas de PtO, lo que debe representar una mayor dispersión de sitios activos superficiales.

Estos resultados se contraponen a los resultados en muestras similares soportadas en TiO₂, con estructura anatasa. En este soporte la temperatura óptima de reducción reportada es alrededor de 300 °C [131-132]. A temperaturas más altas, los átomos de Pt superficiales difunden en la red estructural del TiO₂, a través del mecanismo denominado como SMSI (strong metal-support interaction) [3-4]. Al parecer en las muestras Pt-Ir incorporadas en los nanotubos base titania, no se da la fuerte interacción metal-soporte a estas temperaturas, sino que se

favorece la exposición superficial de estas nanopartículas, lo cual puede atribuirse a las diferencias morfológicas y estructurales del soporte.

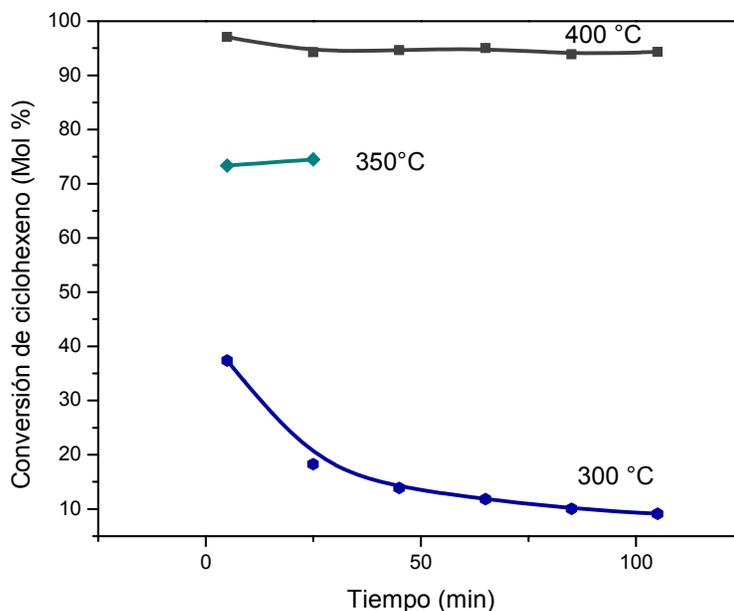


Figura 3.24 Conversión de ciclohexeno bajo diferentes temperaturas de reducción.

➤ Actividad catalítica de las muestras obtenidas por impregnación.

Una vez ubicadas las condiciones de activación se procedió a evaluar el efecto del Ir en la dispersión del Pt, a través de la reacción de desproporción de ciclohexeno. Como se puede observar en la Figura 3.25, las partículas de Pt presentaron una actividad catalítica inferior a las de Ir y a las de Pt-Ir. De hecho, si se compara la actividad a 100 °C de reacción se observa que las muestras de Pt/TiO₂-NT no presentan actividad catalítica en la reacción de desproporción de ciclohexeno. Mientras que las muestras Pt-Ir/TiO₂-NT presentaron una conversión del ciclohexeno cercana al 100%. Este comportamiento catalítico puede explicarse en función del tamaño y la dispersión de las nanopartículas metálicas depositadas en la superficie del soporte. En donde, el tamaño de las nanopartículas cuando únicamente se dispersa Pt están entre 5-10 nm y cuando se dispersan partículas Pt-Ir simultáneamente el tamaño de las nanopartículas están ente 2-3 nm, lo que

indica claramente, el efecto promotor que el Ir ejerce. Dicho efecto se puede observar claramente en la imagen ADF-STEM de la Figura 3.11.

De los resultados anteriores, se destaca que la dispersión de componentes individuales Ir y Pt resultan muestras con menos actividad mientras que cuando se depositan ambos metales Ir-Pt la actividad catalítica incrementa, debido a la disminución del tamaño de partícula de ambos metales.

Es importante destacar la alta actividad en la conversión de ciclohexeno, mostrada por la muestra monometálica de Ir. Generalmente cuando el Ir se deposita en otros soportes tales como alúmina o zeolitas presenta una baja actividad hidrogenante (7.2% en hidrogenación de ciclohexeno) aunque, esto no evita su uso como un importante promotor para el Pt en los catalizadores industriales de reformación de nafta, ya que minimiza la deposición de coque. La actividad hidrogenante se asocia a la presencia de Pt, y el Ir promueve la dispersión de este componente [11].

En este estudio, se observó una muy alta dispersión de Ir y el tamaño de las nanopartículas fueron muy pequeñas, a lo que se debe atribuir la alta actividad en la hidrogenación de ciclohexeno. En el caso de las nanopartículas de Pt, en donde el tamaño de partícula es mayor la actividad catalítica decrece. En el caso de la muestra bimetalica Pt-Ir, se puede asumir que el Pt se incorpora sobre las nanopartículas de Ir, y dado que el tamaño de las nanopartículas bimetalicas se mantiene entre 2 y 3 nm, está incorporación del Pt posiblemente solo se deposita en unas cuantas partículas de Ir (tomando en cuenta que el contenido metálico de las partículas de Pt (0.5%) es inferior a las de Ir (1%)), favoreciendo la hidrogenación del ciclohexeno principalmente cuando la reacción se llevó a cabo a 100 °C (Fig. 3.25).

La hidrogenación de ciclohexeno (selectividad a ciclohexano) para las muestras mono y bimetalicas se presenta en la Figura 3.26. Como era de esperarse a

temperaturas bajas (≤ 150 °C). La reacción procede principalmente por la vía de hidrogenación produciendo casi exclusivamente ciclohexano, (producto de hidrogenación). A temperaturas altas (≥ 200 °C), la selectividad a ciclohexano comienza a disminuir, debido a que termodinámicamente a estas temperaturas se favorecen las reacciones de deshidrogenación, es decir, la molécula de ciclohexeno pierde H_2 para producir benceno.

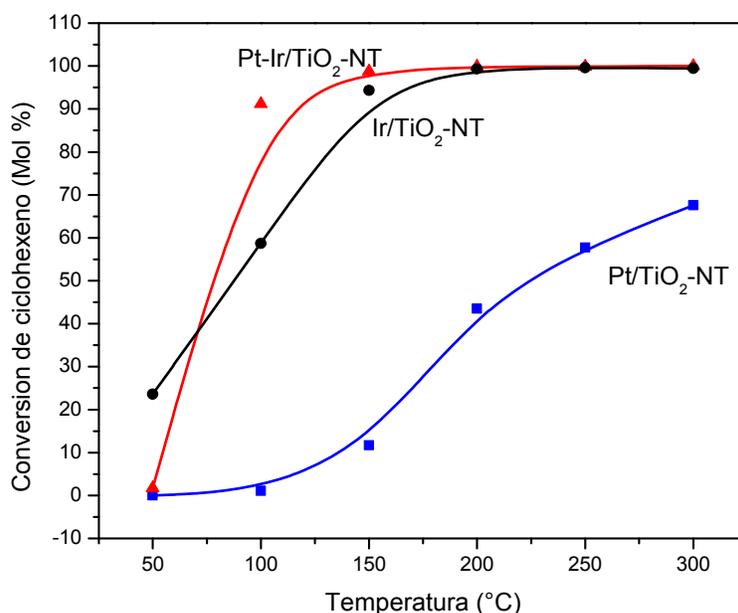


Figura 3.25 Conversión de ciclohexeno sobre las muestras Pt-Ir/TiO₂-NT, Ir/TiO₂-NT y Pt/TiO₂-NT.

En esta figura (3.26) solo se presenta la selectividad a ciclohexano debido a que el otro producto es benceno. Así, cuando la selectividad es inferior al 100 %, el restante corresponde a la selectividad a benceno. Como se puede observar, a temperaturas comprendidas entre 200 y 300 °C, se produce mayoritariamente benceno, y se favorece la vía de la deshidrogenación. También se observa que las muestras monometálicas Pt o Ir presentan el mismo comportamiento, con los mismos niveles de selectividad a ciclohexano. En el caso de la muestra bimetálica la selectividad a ciclohexano disminuyó más rápidamente, lo que se atribuye a una mayor actividad en esta muestra.

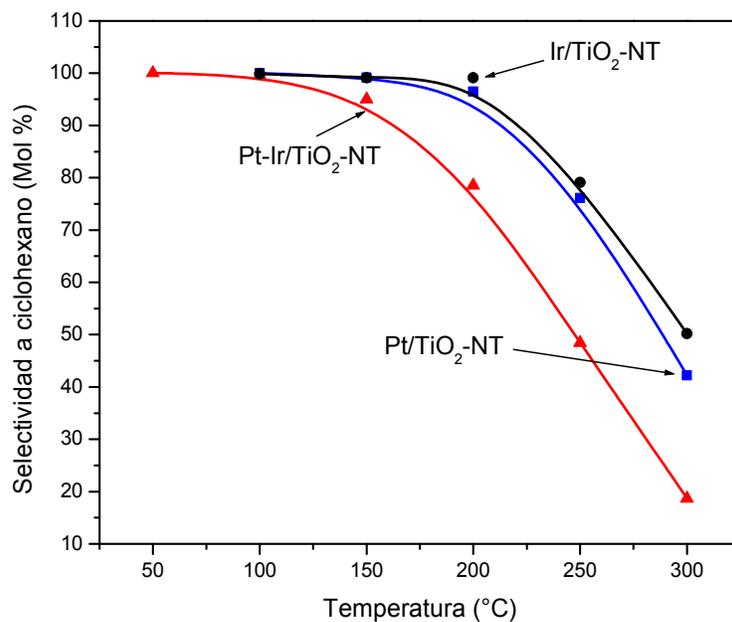


Figura 3.26 Selectividad a ciclohexano de las muestras Pt-Ir/TiO₂-NT, Ir/TiO₂-NT y Pt/TiO₂-NT.

Con el objeto de evaluar la influencia de la morfología del soporte, se prepararon dos muestras de referencia usando como soporte TiO₂ *nanoparticulado*, y Al₂O₃ (soporte convencional), en los que se incorporó la misma cantidad de Ir (1%) y Pt (0.5%). En la Figura 3.27 se presentan los resultados de la actividad catalítica en la conversión de ciclohexeno y en la Figura 3.28 la selectividad a ciclohexano.

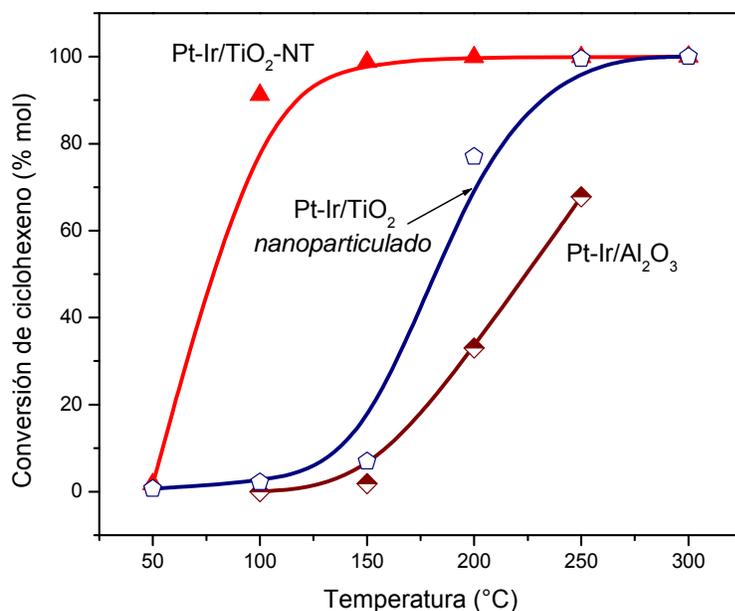


Figura 3.27 Conversión de ciclohexeno de las muestras Pt-Ir/TiO₂-NT, Pt-Ir/TiO₂ *nanoparticulado* y Pt-Ir/Al₂O₃.

Como puede observarse, las nanopartículas de Pt-Ir, incorporadas en el soporte con morfología nanotubular presentó mayor actividad catalítica que las nanopartículas Pt-Ir incorporadas en el soporte TiO_2 *nanopartículado* y que aquellas depositadas en Al_2O_3 . De hecho, a la temperatura de reacción de 100 °C las nanopartículas Pt-Ir depositadas en TiO_2 *nanopartículado* y en Al_2O_3 no presentaron actividad, es decir, no convirtieron el ciclohexeno, y aquellas depositadas en TiO_2 nanotubular convirtieron casi totalmente ciclohexeno a ciclohexano. Dado que el contenido metálico es similar en todos los soportes, se puede concluir que existe una mayor dispersión de nanopartículas de Pt-Ir en el soporte nanotubular.

La distribución de productos observados en la reacción (ver Figura 3.28) indica claramente que la reacción se está llevando a cabo sobre sitios de diferente naturaleza. En las muestras Pt-Ir/ Al_2O_3 y Pt-Ir/ TiO_2 *nanopartículado* la reacción favorece principalmente la hidrogenación produciendo ciclohexano. Este comportamiento se observa en todo rango de temperatura evaluada (50 – 205 °C). Mientras que en las muestras Pt-Ir/ TiO_2 -NT, la distribución de productos varía en función de la temperatura, encontrando que a una temperatura de 250 °C alrededor del 85% de la reacción procede vía deshidrogenación, produciendo mayoritariamente benceno. Estos resultados indican que los nanotubos inducen a la dispersión de nanopartículas de Pt-Ir de diferente naturaleza, probablemente mediante la exposición de algún plano cristalino no expuesto cuando estos metales se dispersan en soportes convencionales como el TiO_2 *nanopartículado* y/o alúmina. Por lo que se requiere un análisis cristalográfico a alta resolución de las nanopartículas en los diferentes soportes, lo que sale del alcance de este trabajo.

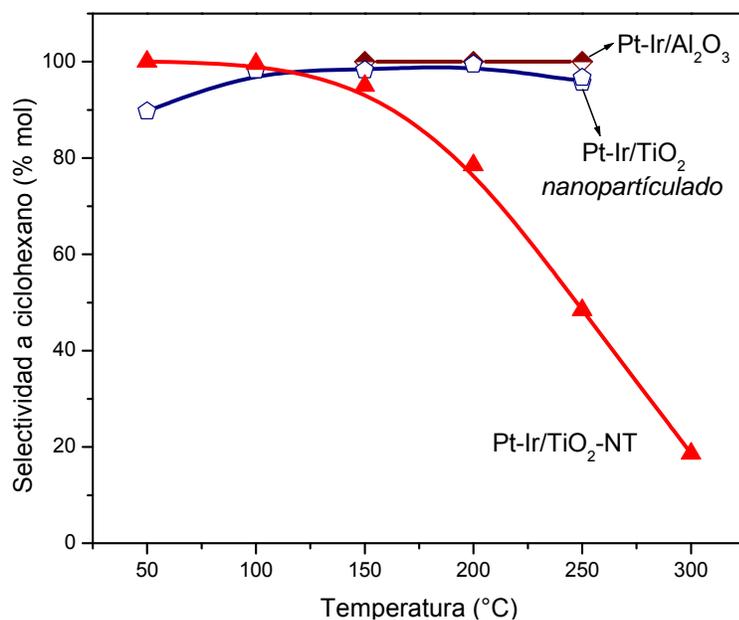


Figura 3.28 Selectividad a ciclohexano de las muestras Pt-Ir/TiO₂-NT, Pt-Ir/TiO₂ nanoparticulado y Pt-Ir/Al₂O₃.

➤ Actividad catalítica de las muestras obtenidas por CVD.

La Figura 3.29 presenta la conversión de ciclohexeno para las muestras preparadas por CVD. Como se puede observar, las muestras monometálicas Ir y Pt presentaron una actividad catalítica inferior a las muestras bimetálicas Pt-Ir, principalmente a partir de temperaturas de reacción superiores a 150 °C. También se puede observar que las muestras Pt-Ir aumentaron su conversión de ciclohexeno entre un 80-90%. Por lo tanto, se evidencia así el efecto promotor del Ir, al incorporar los dos metales. Este comportamiento puede ser atribuido a una mayor dispersión de las partículas bimetálicas en el soporte.

La muestra Ir/TiO₂-NT presentó la menor conversión de ciclohexeno, este comportamiento catalítico puede ser atribuido a que las nanopartículas de Ir reportaron un tamaño promedio de partícula mayor (7 nm) que las muestras de Pt (5.7) o Pt-Ir (4 nm). Así mismo, este comportamiento se ha observado en otras muestras empleando diferentes soportes, tales como alúmina o zeolitas.

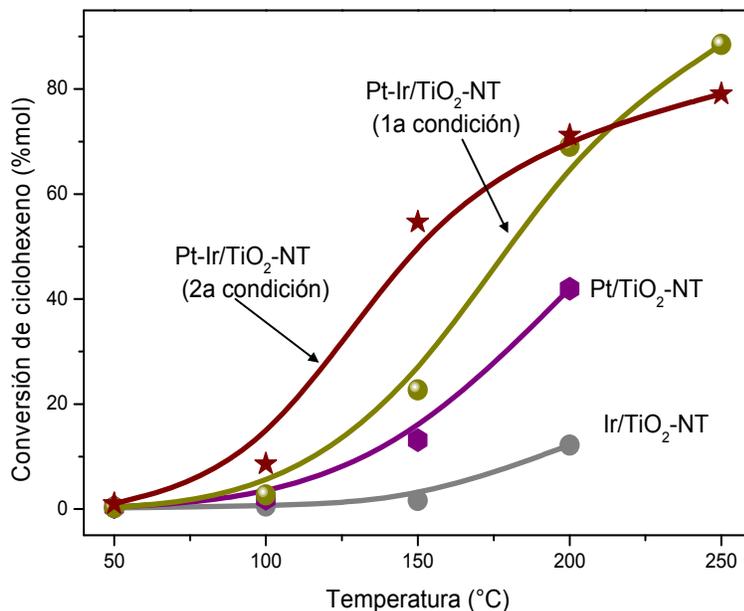


Figura 3.29 Conversión de ciclohexeno sobre las muestras Pt-Ir, Ir y Pt sobre nanotubos base titania obtenidas por CVD.

La Figura 3.30 presenta la selectividad a ciclohexano de las muestras Pt-TiO₂-NT, Ir/TiO₂ y Pt-Ir/TiO₂-NT. Como se puede observar, la selectividad fue muy similar a la que se observó en las muestras bimetálicas preparadas por impregnación, es decir; a temperaturas superiores de 200 °C, se produce principalmente benceno (deshidrogenación) y a temperaturas inferiores a 150 °C se favorece la producción de ciclohexano (hidrogenación). Debido a lo anterior, se sugiere que la fase activa es de la misma naturaleza.

Es importante citar, la diferencia que se encontró con respecto a la actividad en la conversión de ciclohexeno para la muestra monometálica Ir/TiO₂-NT obtenida por CVD e impregnación. En las muestras obtenidas por impregnación la actividad catalítica fue mayor en comparación con las muestras obtenidas por CVD. De hecho, el comportamiento de la actividad de las muestras obtenidas por CVD fue similar a las reportadas en otros estudios empleando diferentes soportes; este comportamiento se le puede atribuir a la técnica de incorporación de la fase metálica.

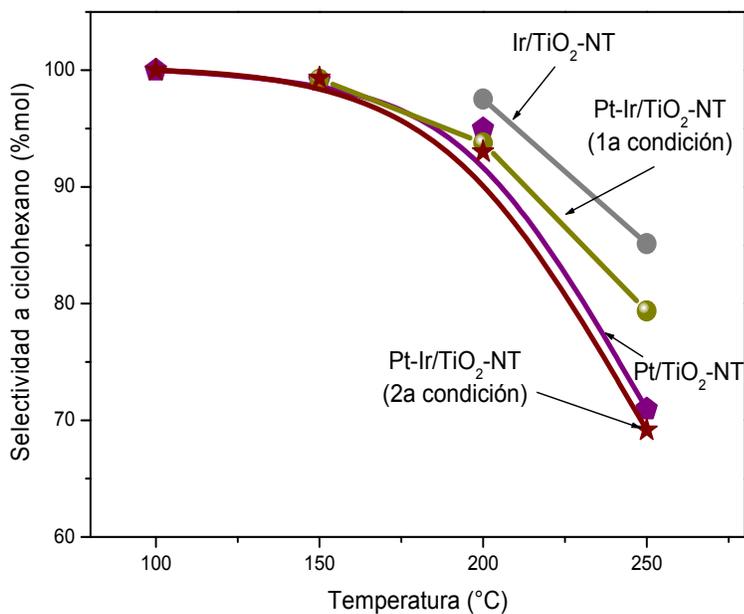


Figura 3.30 Selectividad a ciclohexano de las muestras Pt-Ir, Ir y Pt sobre nanotubos base titania obtenidas por CVD.

En la Figura 3.31 se presenta una comparación de los resultados de la actividad catalítica en la conversión de ciclohexeno de la muestra Pt-Ir/TiO₂-NT, obtenida por CVD e impregnación. Como se puede observar, evidentemente la muestra preparada por impregnación presenta mayor actividad que los preparados por la técnica de CVD, esto debido a que las nanopartículas de Pt-Ir depositadas por CVD son de mayor tamaño (2-5 nm) mientras que el tamaño de las partículas obtenidas por impregnación resultaron inferiores (2-3 nm). Otra posible causa, puede ser que las muestras obtenidas por impregnación presentaron una mayor dispersión de la fase activa que las muestras obtenidas por CVD.

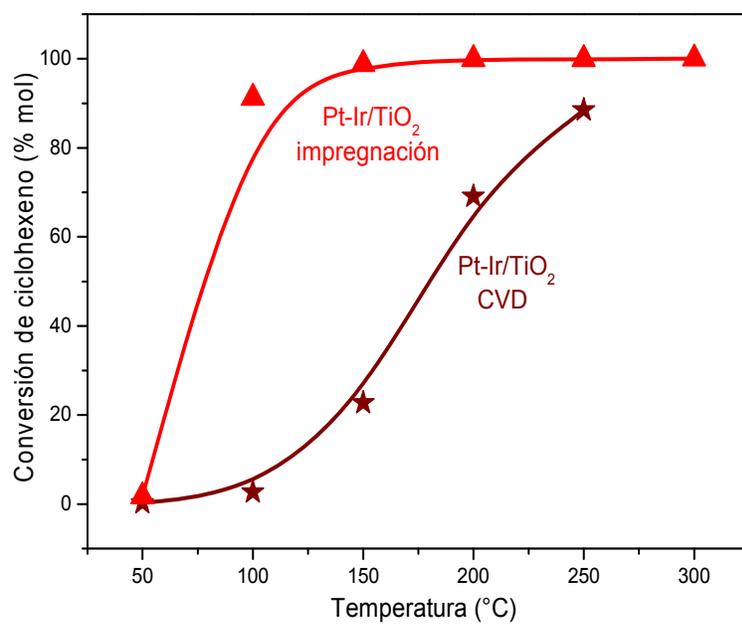


Figura 3.31 Conversión de ciclohexeno de la muestra Pt-Ir/TiO₂-NT obtenida por CVD e impregnación.

Conclusiones

- Los nanotubos de TiO_2 resultan ser un buen soporte para la dispersión de nanopartículas de Pt-Ir, por cualquiera de ambos métodos: CVD e impregnación.
- El tamaño de las nanopartículas depende de la naturaleza de la fase metálica, indistintamente del método empleado (CVD e impregnación).
- Por el método de impregnación se obtuvieron tamaños de partícula entre
- En el caso de CVD
- La actividad catalítica de las muestras sintetizadas por impregnación y CVD depende de las características morfológicas de la fase metálica (tamaño y dispersión de partícula).
- Las muestras que presentaron mayor actividad catalítica, empleando la técnica de impregnación fue la muestra bimetálica Pt-Ir/ TiO_2 -NT y la muestra monometálica Ir/ TiO_2 -NT.
- La naturaleza del soporte influye en la actividad catalítica en la reacción de desproporción de ciclohexeno. De manera, que la muestra que reporto mayor actividad fue Pt-Ir/ TiO_2 -NT en comparación con las muestras en donde el soporte fue Al_2O_3 y TiO_2 *nanopartículado*.
- La evaluación de actividad catalítica indica que a temperaturas inferiores a $150\text{ }^\circ\text{C}$ la reacción se orienta principalmente hacia reacciones de hidrogenación (alta selectividad a ciclohexano) mientras que cuando la reacción se lleva a cabo a temperaturas superiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$ se orienta hacia la deshidrogenación (alta selectividad a benceno).

- Comparando la actividad catalítica de la muestra Pt-Ir/TiO₂-NT obtenida por impregnación y CVD se observa que la muestra obtenida por impregnación reporta mayor actividad catalítica.

Apéndice A

1. Absorción Atómica

La espectroscopia de adsorción atómica usa la adsorción de la luz para medir las concentraciones de la fase gaseosa de átomos. Ya que la mayoría de las muestras son sólidas o líquidas, los átomos o iones de los analitos deben ser vaporizados a la flama o en un horno de grafito. Los átomos adsorben luz visible o ultravioleta y hacen transiciones a niveles de energía más altos. La concentración del analito es determinada por la cantidad de adsorción. Aplicando la ley de Beer-Lambert directamente a la espectroscopia de absorción atómica es difícil debido a la eficiencia de atomización de la muestra de la matriz y a la no uniformidad de la concentración y a la longitud de la trayectoria de los átomos del analito. Las mediciones de concentración son generalmente determinadas de una curva de calibración, después de haber calibrado el aparato con los estándares de concentración conocidas [133]. La manera más común de introducir la muestra en el atomizador de flama es por continua aspiración, en el cual la muestra es pasada continuamente a través del quemador mientras se monitorea la absorbancia. La continua aspiración de la muestra, requiere de 2-5 ml de muestra

2. Difracción de Rayos X

Es una técnica ampliamente utilizada en la química del estado sólido, es utilizada en la caracterización de materiales cristalinos, los rayos-x son radiaciones electromagnéticas de longitudes de onda $\sim 1 \text{ \AA}$ (10^{-10}m) [134], definida por una gama de frecuencias que esta comprendida entre la de la radiación ultravioleta y la de los rayos δ , permite obtener información de la estructura cristalográfica, tamaño promedio de partícula y orientaciones preferenciales del material analizado. La difracción es un fenómeno de dispersión en el cual participan un gran número de átomos, y para que ocurra este fenómeno los haces de rayos-x dispersados por planos adyacentes del cristal, deben estar en fase. De otra manera, ocurre una interferencia destructiva de las ondas y no se observa prácticamente nada de la intensidad

dispersada. En la geometría precisa para la interferencia constructiva, la diferencia en la longitud de la trayectoria entre los haces de rayos-x adyacentes es algún número entero (n) de longitud de onda (λ) de radiación. La relación que demuestra esta condición es la ecuación de Bragg ($n \lambda = 2 d \sin \theta$), es una condición suficiente pero no necesaria para la difracción.

Cuando el haz de rayos X incide con el material, origina un conjunto de reflexiones que reflejan las distintas fases cristalinas que lo componen así como su orientación preferente, en donde se lleva un registro gráfico (difractogramas) de las señales que producen los detectores electrónicos de las reflexiones. Cada pico representa una solución a la ley de Bragg, ya que el polvo consiste de muchos granos pequeños de cristal orientados aleatoriamente, se usa una radiación con una sola longitud de onda para hacer que el número de picos de difracción que aparecen en el patrón, sea un valor pequeño y trabajable. El experimento se realiza en un difractómetro que es un sistema electromecánico de exploración. La intensidad del haz difractado se monitoria electrónicamente mediante un detector explorador de radiación, movido mecánicamente. Los patrones son habitualmente usados por los ingenieros de materiales para compararlos contra una gran cantidad de patrones de difracción conocidos (Archivo de Difracción de Polvo, más de 40,000 patrones de difracción de polvo catalogados por el Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvo (Joint Comité on Powder Kifraction Standars, JCPDS) [135-136]

3. *Espectroscopia Raman*

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman, en el año de 1928, dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares.

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz

monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente. Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular [137-138]. Un diagrama energético en el que cada estado de energía se presenta por una línea horizontal se muestra en la figura 1.

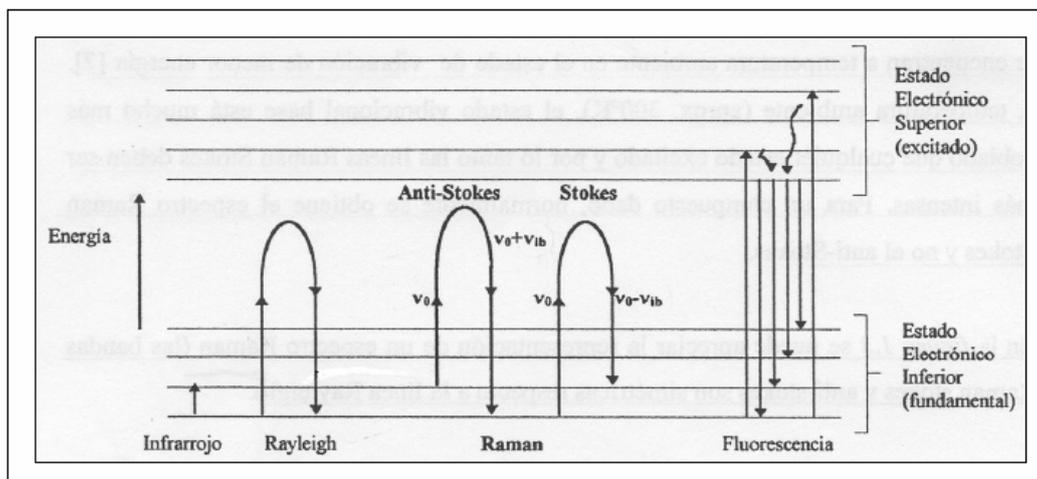


Figura 1. Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

4. Fisorción de Nitrógeno

La fisorción corresponde a una interacción de naturaleza puramente electrostática entre la partícula gaseosa y los átomos superficiales del sólido. Se origina por la atracción entre dipolos permanentes o inducidos, sin alteración de los orbitales atómicos o moleculares de las especies comprometidas. Recibe también el nombre de “adsorción de Van der Waals” y puede considerarse como la condensación del gas en la superficie del sólido, semejante a la condensación de un vapor [139].

La adsorción física de acuerdo al método Brunauer-Emmet-Teller (BET) es una de las aplicaciones técnicas más importantes para conocer el área específica de los materiales (m^2/g), la estructura interna de los poros de un sólido (tamaño, formas y distribución de poros), está presente cuando un gas o un líquido (absorbato), entra en contacto íntimo con el sólido (adsorbente), por ejemplo: nitrógeno, argón, agua o alcoholes, el más usado y apropiado es el nitrógeno. El mecanismo de adsorción ocurre con el llenado del volumen de microporos, seguido por adsorción capa por capa en meso y macro poros, para obtener datos experimentales y reproducir isothermas de adsorción (es una relación entre la concentración de gas adsorbido y la presión de equilibrio del gas a temperatura constante) [140-141].

Sin embargo, cuando se tiene un sólido poroso, la adsorción en multicapas tiene lugar (Figura 2) y diferentes tipos de isothermas pueden observarse (Figura 3). La información que puede obtenerse a través de estas isothermas de adsorción física es: la superficie interna (poros), volumen de poro, distribución de tamaño de poros, etc..

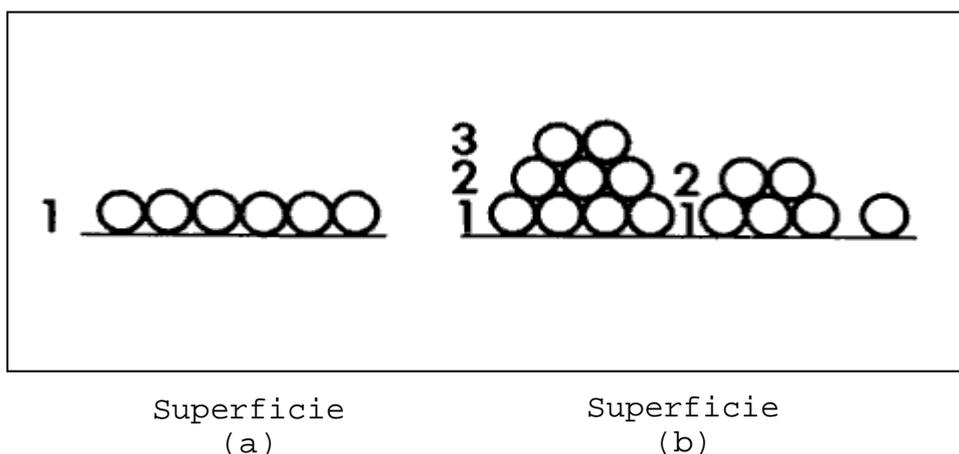


Figura 2 (a) Adsorción de una monocapa. (B) Adsorción en multicapas.

La adsorción física es una técnica sencilla, confiable y es la más usada para determinar el área específica de catalizadores y para caracterizar su estructura porosa, las formas de las isothermas dependen de la estructura porosa del sólido, Brunauer en 1943 observó que todas ellas pueden representarse por los cinco tipos característicos consignados en la figura 3 [142]. Y de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry), se pueden distinguir seis tipos de isothermas, pero solamente tres de ellos se encuentran usualmente en la caracterización de catalizadores: Sólidos microporosos (tipo I), Sólidos mesoporosos (tipo IV) y Sólidos macroporosos (tipo II) [143-144].

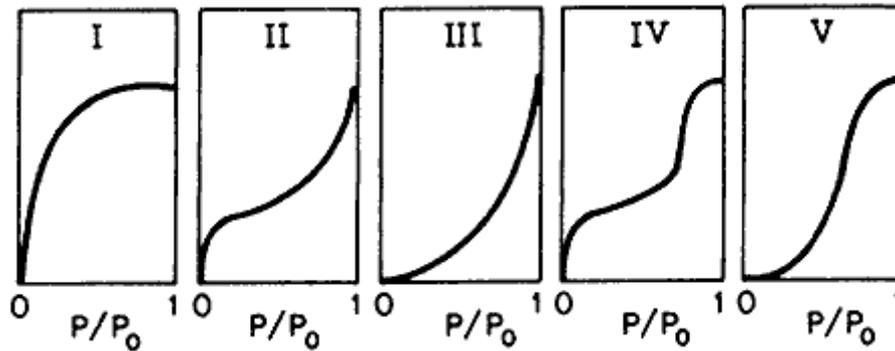


Figura 3. Tipos de isothermas de adsorción física.

5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HREM)

La microscopia electrónica de alta resolución se aplica a los trabajos que se basan en el uso de los efectos de contraste de fase. Los límites de resolución de la microscopia electrónica de alta resolución son de al menos 0.4nm [145].

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) analiza los electrones primarios que atraviesan la muestra y permite la inspección topográfica hasta escalas de decenas de nanómetros. En el modo de alta resolución (HRTEM) es posible, incluso, llegar a resoluciones de pocos Å, permitiendo la visualización de los planos atómicos que forman el material. Además de realizar imágenes de la morfología de las muestras, permite adquirir el patrón de difracción resultante de la interacción entre el haz electrónico y el material analizado en zonas de hasta pocos cientos de nanómetros de diámetro. Este tipo de análisis es denominado difracción de electrones en área seleccionada (SAED). Este patrón de difracción permite determinar las distancias y los ángulos entre planos atómicos de las especies en la muestra y, por lo tanto, identificar la estructura cristalina del material. Mediante el uso de mascarar sobre el plano de difracción, se pueden seleccionar uno o varios tipos de familias cristalinas, de esta forma que en la imagen directa es posible observar la distribución espacial de éstas fases en la muestra. Esta variante de la técnica se denomina campo oscuro [146].

Apéndice B

I. Métodos de integración de fases activas

Los métodos y técnicas de preparación de catalizadores son fundamentales, ya que las características físicas, y químicas del catalizador, tales como el área superficial, tamaño de poro, tamaño de partícula, estructura, fase cristalina y morfología, entre otras, dependen del método de preparación empleado para su obtención [145], con lo que se puede controlar sus propiedades características finales. En la preparación de catalizadores metálicos soportados se ha puesto un especial énfasis en aquellas técnicas que permitan obtener altas dispersiones de metal y elevada estabilidad. Otro punto importante es la naturaleza de interacción de una partícula metálica sobre un soporte, la modificación o reemplazo del soporte cambia la interacción con la fase activa y consecuentemente la actividad y selectividad catalítica en una reacción determinada [146].

Los métodos convencionales más utilizados en los últimos 30 años han sido impregnación, intercambio iónico y coprecipitación [147-148]. Con los métodos novedosos tales como Sol-gel y CVD (por sus siglas en inglés Chemical Vapour Deposition) se han abierto nuevas rutas de estudio para el control dimensional tanto del soporte como de las fases activas depositadas, y descubrir nuevas y mejoradas propiedades en los nanomateriales para un mejor desempeño en los procesos catalíticos industriales.

I.1 Intercambio Iónico

Este método consiste en intercambiar grupos oxídricos o hidroxilos o protones de la superficie del soporte con especies catiónicas o aniónicas presentes en una solución. Es importante controlar el pH para poder maximizar la interacción electrónica entre el soporte y el precursor, así como conocer el punto isoeléctrico del soporte y las especies involucradas. Con este método se puede modificar

materiales catalíticos y se puede agregar fases activas, promotores y remover agentes perjudiciales del catalizador [144].

I.2 Sol-gel

La técnica sol-gel es un método de preparación novedoso en la síntesis de soportes metálicos y la incorporación de la fase metálica. La preparación de materiales por medio de esta técnica consiste principalmente en cinco etapas: *hidrólisis* (formación del sol) de un alcóxido metálico mediante la adición de agua ó una solución agua-alcohol obteniéndose especies MOH sumamente reactiva, la *condensación* de estas especies mediante los mecanismos en competencia de alcoxolación, oxolación y olación (formación del gel), seguido por *el añejamiento* y *secado* de los geles y finalmente *el tratamiento térmico* [150]. Con este método se obtienen distribuciones de tamaño de poro bien definidos, alta pureza, buena homogeneidad y alta área superficial a bajas temperaturas .

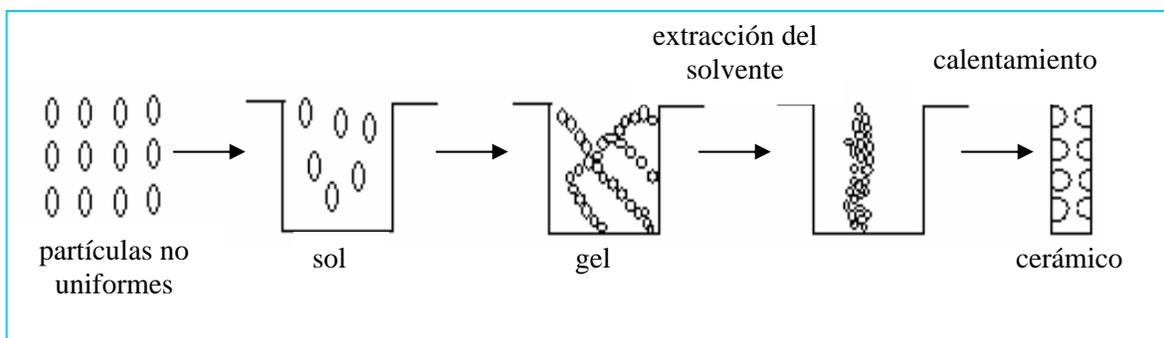


Figura 1. Representación esquemática del procedimiento sol-gel

I.3 Impregnación

Esta técnica es una de las más usadas en la preparación de catalizadores a base de metales y óxidos de metales soportados para la industria química ya que su procedimiento es sencillo y el depósito de la fase metálica es directo. En general se pueden distinguir tres etapas fundamentales en la preparación del catalizador:

- Eliminación del aire que contenga el soporte esto se hace utilizando vacío (se debe controlar condiciones para que no se alteren las propiedades físico-químicas de soporte),
- Contacto del soporte con una solución impregnante (la solución es de una sal que contenga el compuesto o una sal del metal a impregnar),
- Secado se realiza por sistemas convencionales y por último la calcinación este se realiza sometiendo el material a un tratamiento térmico para descomponer el metal precursor a su óxido correspondiente [151-152].

Si toda la solución se adsorbe en el soporte se denomina impregnación por mojado incipiente, si la solución es mayor que la necesaria para llenar los poros del soporte entonces se denomina impregnación húmeda por evaporación a sequedad [153].

I.4 CVD

Una simple definición del método CVD es la evaporación de un compuesto o compuestos volátiles hacia la fase gaseosa y una posterior condensación sobre la superficie de un sustrato al exponerse éste a los vapores reactantes previamente activados, dicha reacción química heterogénea da origen a un sólido.

Los compuestos volátiles pueden ser orgánicos, inorgánicos o metal-orgánicos, para incrementar la velocidad de transporte de los precursores hacia la cámara de reacción en algunas ocasiones se utiliza gas de arrastre que puede ser inerte (argon o nitrógeno) o puede ser hidrógeno u oxígeno los cuales son reactivos y participan en el depósito actuando como agentes reductores y oxidantes respectivamente. El método CVD es utilizado para la preparación de películas delgadas encontrando una amplia aplicación en diferentes campos de óptica, decoración, catálisis y en protecciones anticorrosivas. Sin embargo la principal aplicación de películas delgadas utilizando CVD es en la industria electrónica (microprocesadores, transistores de poder), microelectrónica (fibra óptica) y

semiconductores. Existen varias etapas en el proceso CVD. 1) Adsorción-desorción, 2) Difusión, 3) Nucleación, 4) Maduración y 5) Crecimiento [154-155]

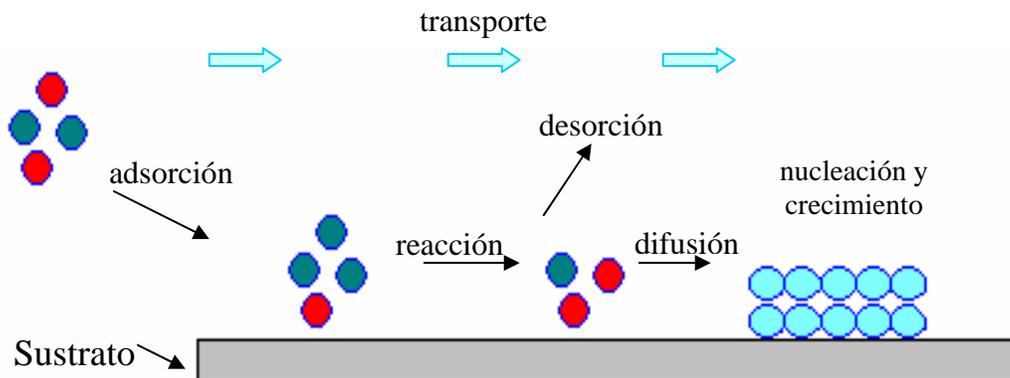


Figura 2. Etapas fundamentales involucradas en el proceso CVD de una molécula metal-orgánica.

- [1] Y. Feng, P. Yang, L. Kejian, *Petroleum Science and Technology*, 20, 345-355, 2002
- [2] M. Bowker, *The bases and applications of heterogeneous catalysis*, Oxford Science Publications, 72-77, 1998
- [3] C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinata, K. Segawa, *Catalysis Today*, 39, 21-32, 1997
- [4] Y. Okamoto, M. Breyse, G.M. Dhar, C.Song, *Catalysis Today*, 86, 1-3, 2003
- [5] Tenne R., Margulis L., Genut M., Hodes G., *Nature*, vol. 360, 1992, pp. 444-446.
- [6] J. Ramirez, L. Cedeño, G. Buscas, *Journal of Catalysis*, 59-67, 1999.
- [7] H. Topsoe, B. Clausen, F. Massoth, J. Anderson, M. Boudart, *Hydrotreating Catalysis Science and Tecnology*, NY, 1996.
- [8] American Conferece of Governmetal Indistrial Hygienist, 32-38, 1998
- [9] L. Simon, A. Jentys, J.G. Van-Ommen, J.A. Lercher, *Appl. Catal. A: General*, 34-35, 2000
- [10] F. Domínguez, J. Sánchez, G. Arteaga, E. Choren, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 228, 319-324, 2005
- [11] S.M. A-Fotouh, A.K. A-Gheit, *Applied Catalysis*, 208, 55-61, 2001
- [12] D.M. Rebhan, V. Haensel, *Journal of Catalysis*, 111, 397-408, 1988
- [13] K.Ahmed, A. Gheit, M. Sameh, A.Gotouh, A.K. Noha, *Applied Catalysis A: General*, 292, 144-153, 2005
- [14] Y.M. Sun, J.P. Edle, K. Smith, S. Whaley, R. Mahaffy, J.G. Ekerdt, J.M. White, R.L. Hance, *Thin Solid Films*, 346, 100-107, 1999
- [15] H.F. Mark, D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology Kirk-Othmer*, John Wiley&Sons, USA, 1997
- [16] M.J. Yacaman, J. Zenith, J.L. Contreras, *Applications of Surface Science*, 6, 71-75, 1980
- [17] S. Ramírez, *Estudio del sistema Pt/zeolita+alúmina en las reacciones de reformación de gasolinas*, Tesis UAM, 2000
- [18] J. Varvier, D. Churin, P. Marecot, *Journal of Catalysis*, 126, 228-234, 1990
- [19] A.B. Stiles, *Catalysts Support and Supported Catalysts: Theoretical and Applied Concepts*, Boston, Butterworts, 270-277, 1987
- [20] B.C. Gates, *Catalytic Chemistry*, New York, Wiley, 458-460, 1992
- [21] Y. Yue, Z. Gao, *Chem. Commun*, 1755-1756, 2000
- [22] S. Inoue, A. Muto, H. Kudou, T. Ono, *Appl. Cata. A*, 7, 269-275, 2004
- [23] M. Breyse, J.L. Potefaix, M. Vrinat, *Catal. Today*, 10, 489-491, 1991
- [24] J. Ramirez, L. Cedeño, G. Busca, *Jornal Catalysis*, 59, 184-187, 1999
- [25] S. Dowig, C. Luis, M. Breyse, M. Cattenet, V. Belleire, C. Geantet, M. Vrinat, P. Blanchard, E. Payen, S. Inoue, H. Kudo, Y. Yoshimura, *Appl. Catal. B41*, 181-185, 2003
- [26] A. Miyazaki, I. Balint, Y. Nakano, *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 69-80, 2003
- [27] Y. Li, J. Liu, *Chem Mater.* 13, 1008-1014, 2001
- [28] J. Xie, N. Zhang, V.K. Varadan, *Smart Mater, Struct.* 15, S5-S8, 2006
- [29] N.P. Socolova, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect* 239,125-127, 2004.

- [30] V. Idakiev, Z.Y. Yuan, T.Tavakova, B.L. Su, *Applied Catalysis A: General*, 281, 149-155, 2005
- [31] J.Z. Xu, W.B. Zhao, J.J. Zhu, G.X. Li, H.Y. Chen, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1-5, 2005
- [32] M. Wang, D.J. Guo, H.L. Li, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 6, 1996-2000, 2005
- [33] W.Yong-Yang, Z. Xiao-gang, *Electrochimica Acta*, 49, 1957-1962, 2004
- [34] A. Kukovecz, M. Hodos, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Chemical Physics Letters*, 41, 441-449, 2005
- [35] R. Ma, T. Sasaki, Y. Bando, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 10382-10388, 2004
- [36] S. Yueping, Y. Zhuhong, F. Xi, Z. Zhong, L. Xiaohua, *Chinese Journal of Catalysis*, 24, 9, 663-668, 2003
- [37] M. Xin-Qi, G. Xin-Yong, J. Zhen-Sheng, Y. Jian-Jun, Z. Zhi-Jun, *Journal of Inorganic Materials*, 18, 5, 1135-1134, 2004
- [38] M. Hodos, Z. Lónya, G. Tasi, I. Kiricsi, *React. Kinet. Catal. Lett.* 84, 2, 341-350, 2005
- [39] A. Muñoz, *Ingeniería básica del sistema de reacción de la reformación catalítica de naftas*, tesis de Maestría, UNAM, México, D.F. 1990
- [40] S. González, *Estudio teórico del sistema Pt/Alúmina dentro del proceso de reformación catalítica y de los metales de transición del grupo VB*, IPN México, D.F., 1998
- [41] A.D. Gheit, SM. Fotouh, S.M. Hamid, N.A. Gheit, *Journal of Molecular, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 245, 167, 177, 2006
- [42] G.A. Mills, H. Heinemann, T.H.Milliken, A.G. Oblad, *IND. Eng. Chem*, 45, 134, 1953
- [43] A.D. Gheit, SM. Fotouh, S.M. Hamid, N.A. Gheit, *Applied Catalysis A:General*, 283, 157-164, 2005
- [44] J.M. Parera, J.N.Beltramini, C.A. Querinin, E.E. Martinelli, E.J. Curin, P.E. Aloe, N.S. Figoli, *Journal Catalysis*, 39, 99-104, 1986
- [45] Z. Paal, *Journal Catalysis*, 105, 540-545, 1987
- [46] R. Ramírez, *Tesis UAM, Estudio del sistema Pt/zeolita+Alumina en la reformación de gasolinas*, 2000
- [47] J. Barbier, E. Churin, and P. Marecot, *Journal of catalysis*, 126, 228-234, 1990
- [48] G. Ríos, J.Blásquez, *Fundamentos de Catálisis*, Ed. Alfaomega, México, 2002
- [49] S. Droguett, *Elementos de Catálisis Heterogénea*, Ed. Eva V. Chesneau, Washington, 35, 1983
- [50] F. Silly, M.R. Castell, *Applied physics letters*, 85, 15, 3223-3227, 2004
- [51] I.N. Kholmanov, E. Barborini, S. Vinati, P. Piseri, A. Podesta, C. Ducati, C. Lenardi, P. Milani, *Nanotechnology*, 14, 1168-1173, 2003.
- [52] L. Feng, Y. Liu, J. Hu, *Langmuir*, 20, 1786, 2004
- [53] C. Drew, X. Liu, D. Ziegler, X. Wang, F.F. Bruno, J. Whitten, L.A. Samuelson, Kumar, *J. Nano Lett.* 3, 143, 2003
- [54] Z. Liu, B. Guo, L. Hong, H. Jiang, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 172, 81-88, 2005.
- [55] Y. Yue, Z. Gao, *Chem. Commun*, 1755-1756, 2000
- [56] S. Inoue, A. Muto, H. Kudou, T. Ono, *Appl. Cata. A* 269, 7, 2004
- [57] M. Breyse, J.L. Potefaix, M. Vrinat, *Catal. Today* 489, 10 1991

- [58] J. Ramirez, L. Cedeño, G. Busca, J. Catal; 184, 59, 1999
- [59] S. Dowig, C. Luis, M. Breysse, M. Cattenet, V. Belleire, C. Geantet, M. Vrinat, P. Blanchard, E. Payen, S. Inoue, H. Kudo, Y. Yoshimura, Appl. Catal. B41, 181, 2003
- [60] S. Ushiroda, N. Ruzycki, Y. Lu, M.T. Spitler, B.A. Parkinson, J. Am. Chem. Soc. 127, 5158, 2005
- [61] R. J. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E.V. Santos, A.J. González, M.A. Blesa, *Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis*, 7, 143-163, <http://www.cnea.gov>.
- [62] W. Buchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Buchner, *Industrial inorganic Chemistry*, VCH Publisher, N.Y. 1989
- [63] J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen, C. Li, J. Phys. Chem. B, A-I, 2005
- [64] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Catal. Today, 41, 207-2019, 1998
- [65] H.H. Kung, M.C. Kung, Catalysis today, 97, 219-24, 2004
- [66] L.F.D. Barriga, Los nanomateriales, Revista técnica de la sociedad mexicana de fundidores, 162, 25, 5-10, 2004.
- [67] N.Elizondo, Nanotecnología: La nanocatálisis y sus aplicaciones, CIENCIA
- [68] M.C. Roco, From vision to the implimentation of the U.S. Nacional Nanotechnology Initiative, Journal of Nanoparticle Research, 3, 5-11, 2001
- [69] J.A. Toledo, C. Angeles, M.A. Cortes, F. Alvarez, Y. Ruiz, G. Ferrat, L. Flores, E. López, M. Lozada, Nanostructured titanium oxide material and method of obtaining same, Patente, 2004
- [70] W. Kroto, Nature, 318, 162-163, 1985
- [71] Iijima, Science Nature, 354, 56-58, 1991
- [72] R. Tenne, Nature, 360, 444-446, 1992
- [73] CN. R. Rao, M. Nath, Dalton Trans. 1-24, 2003
- [74] O.K. Varghese, D.Gong, M. Paulose, C.A. Grimes, E.C. Dickey, J. Mater. Research 18, 1, 156-165, 2003
- [75] J.H. Jung, H. Lovayashi, K.J.C. Van Bommel, S. Shinkai, T. Shimizu, Chem, Mater, 14, 1445, 2002
- [76] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, J. Mater, Res, 16, 12, 3331-3334, 2001
- [77] B.D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, W.F. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang, Applied Physics Letters, 82, 2, 281-283, 2003
- [78] T. Kasuga, M.Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Langmuir, 14, 3160-3163, 1998
- [79] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Adv. Mater, 11, 15, 1999
- [80] A. Michailowski, D. Aimaawlawi, G. Cheng, M. Moskovits, Chem. Phys. Letter, 349, 1, 2001
- [81] W.J. Dawson, Ceram Bull. 67, 1673-1678, 1988
- [82] W. Wang, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes, Q.Wang, E.C. Dickey, Journal Materials research, 9,2,417-422, 2004
- [83] D.S. Seo, J.K. Lee, H. Kim, Journal of Crystal Growth, 229, 438-432, 2001.
- [84] Q. Zhang, L. Gao, J. Sun, S. Zheng, Chem. Lett, 226, 2002
- [85] Y.Q. Wang, G.Q. Hu, X.F. Duan, H.L. Sun, Q.K. Xue, Chem Phys. Lett. 365, 427, 2002

- [86] B.D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, W.F. Zhang, Z.Y. Yan, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 82, 281, 2003
- [87] C.C. Tsai, H. Teng, *Chem Mater*, A-G, 2005
- [88] W. Wang, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes, Q.Wang, E.C. Dickey, *Journal Materials research*, 9,2,417-422, 2004
- [89] Y. Zhu, H. Li, Y. Koltypin, Y.R. Hacothen, A. Gedanken, A. Chem, Común, 2616, 2001
- [90] J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo, Z. Zhang, *Chem. Soc. Dalton Tans.*, 3898, 2003
- [91] M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, X. Guo, J. Yang, w. Li, X. Wang, Z. Zhang, *J. Mol. Catal. A: Chem* 217, 203, 2004 [70] [15] P. Hoyer, *Langmuir*, 12, 1411, 1996
- [92] G.H. Du, Q. Chen, R.C. Che, Z.Y. Yuan, L.M. Peng, *Appl. Phys. Lett.* 79, 3102, 2001
- [93] Q. Chen, G.H. Du, S. Zhang, L.M. Peng, *Acta Crystallogr. Sect. B.* 58, 587, 2002
- [94] Q. Chen, W.Z. Zhou, G.H. Du, L.M. Peng, *Adv. Mater*, 14, 1208, 2002
- [95] Z.R. Tian, J.A. Voigt, J. Liu, B. Mckenzie, H. Xu, *J. Am. Chem, Soc*, 125, 12384, 2003
- [96] S. Zhang, L.M. Peng, Q. Chen, G.H. Du, G. Dawson, W.Z. Zhou, *Phys. Rev. Lett.* 91, 256103, 2003
- [97] X. Sun, Y. Li, *Chem-Eur. J.* 9, 2229, 2003
- [98] Z.Y. Yuan, B.L. Su, *Colloids Surf, A*, 241, 173, 2004
- [99] A. Thorne, A. Kruth, D. Tunsatall, J.T.S. Irvine, W. Zhou, *J. Phys. Chem. B*, 109, 5439, 2005
- [100] S. Zhang, Q. Chen, L.M. Peng, *Phys. Rebv. B* 71, 014104, 2005
- [101] A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K. Nishio, *J. Mater. Sci*, 39, 4239, 2004
- [102] R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *Chem Phys Lett*, 380, 577, 2003
- [103] R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada, Y. Bando, *J. Phys. Chem. B*, 109, 6210, 2005
- [104] B.L. Leach, *Appl. Ind. Catal.* 2, 35-40, 1983
- [105] L.C. Loc, N.A. Gaidai, S.L. Kiperman, *Kinetic and Catal.* 6, 858-862, 1996
- [106] W. Wang, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes, *J. Mater. Res.*, 19, 2, 417-422, 2004
- [107] S.M. Liu, M. Gan, H. Liu, W.D. Zhang, H.C. Zeng, *Chem. Mater*, 14, 1391-1397, 2002
- [108] J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo, Z. Zhang, *Dalton Trans*, 3898, 2003
- [109] M. Sugita, M. Tsuji, M. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 63, 1978-1984,
- [110] Y.V. Kolenko, K.A. Kovnir, A.I. Gavrilov, A.V. Garshev, J. Frantti, O.I. Lebedev, B.R. Churagulov, G.V. Tendeloo, M. Yoshimura, *J. Phys. Chem B.*, 10, 8329, 2004
- [111] D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, *Chem. Mater*, 18, 1124-1129, 2006
- [112] M. Hodos, E. Horváth, H. Haspel, A. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Chem. Phys. Lette.* 411, 445-450, 2005.
- [113] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 38, 1723, 1940.

- [114] S. Zhang, J. Zhou, Z. Zhang, Z. Du, Chinese Science Bulletin, 45, 16, 1533-1536, 2000.
- [115] M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, X. Guo, J. Yang, W. Li, X. Wang, Z. Zhang, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 217, 203-210, 2004
- [116] J. Barbier, E. Churin, P. Marecot, Journal of Catalysis, 126, 228-234, 1990
- [117] A. Wootsch, L.P. Roy, J. Leverd, M. Guerin, Z. Paal, Journal of Catalysis, 208, 490-493, 2002
- [118] M. Wang, K.D. Woo, D.K. Kim, Energy Conversion & Management, 47, 3235-3240, 2006.
- [119] W.X. Chen, J.Y. Lee, Z. Liu, Materials Letters, 58, 3166-3169, 2004.
- [120] X. Ma, C. Feng, Z. Jin, X. Guo, J. Yang, Z. Zhang, Journal of Nanoparticle Research, 7, 681-683, 2005.
- [121] Y. Li, J. Liu, Chem. Mater, 13, 1008-1014, 2001
- [122] A. Miyazaki, Y. Nakano, Langmuir, 16, 7109-7111, 2000
- [123] A. Bayrakceken, U. Kitkamthorn, M. Aindow, C. Erkey, Scripta Materialia, 56, 101-103, 2007
- [124] T. Kyotani, L.Tsai, A. Tomita, Chem Commun, 2, 701-702, 1997
- [125] H.P. Chu, L. Lei, X. Hu, P.L. Yue, Energy & Fuels, 12, 1108-1113, 1998
- [126] H. Nitani, M. Yuya, T. Ono, T. Nakagawa, S. Seino, K. Okitsu, Y. Mizukoshi, S. Emmura, T.A. Yamamoto, Journal of Nanoparticle Research, 8, 951-958, 2006
- [127] E. Benvenutti, L. Franken, C. Moro, Langmuir, 15, 8140-8146, 1999
- [128] S. Carra, V. Regaini, Tetrahedron Letters, 8, 1079-1082, 1967
- [129] A. Sheldon, J.M. Sobezak, Journal of Molecular Catalysis, 68, 1-6, 1991
- [130] M. Boudart, C. McConica, Journal of Catalysis, 117, 33-41, 1989
- [131] A.K. Gheit, S.A. Fotouh, N.A. Gheit, Applied Catalysis A: General, 292, 144-153, 2005
- [132] O.S. Aexeev, S.Y. Chin, M. H. Engelhard, L.O. Soto, MD. Amiridis, J. Phys. Chem: B, 109, 23430-23443, 2005
- [133] D. Havey, Modern Analytical Chemistry, McFraw Hill, USA, 412, 2000
- [134] A.R. West, Solid State Chemistry and its Applications, John Wiley & Sons, 116, 1992
- [135] J.F. Shackelford, Introduction to Materials Science for Engineers, Person Education, 115, 1995
- [136] B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Ed. Adison Wesley, New York, 1967
- [137] R. Perez, M.J. Sonería, Tesis Doctorado, Procesado y Optimización de Espectros Raman mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la identificación de materiales pictóricos, 10-34, 2003
- [138] http://www.dst.unisi.it/geofluids/raman/spectrum_frame.htm
- [139] S.E. Doguetti, Elementos de Catálisis Heterogénea, Secretaria de la Organización de los Estados Americanos, 3-43, (1983).
- [140] C.B. Rodella, Preparação e Caracterização de catalisadores de V₂O₅ suportados em TiO₂, Tesis de la Universidad de San Paulo ,15-36, (2001).
- [141] G.G. Aguilar, J. Blázquez, Fundamentos de Catálisis, Alfaomega, 41-57, 2003.
- [142] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders and Porous, Solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, 1999.

- [143] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, 1999
- [144] S. Utsunomiya, R.C. Ewing, Environ. Sci. Technol., 37, 786-791, 2003.
- [145] M.C. Kung, R.D. Gonzalez, E.I. Ko, L.T. Thompson, Preface: Catalyst preparation, Catalysis Today, 43, 1998, 1-2.
- [146] N.P. Socolova, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, The effect of the "metal-support" interaction on the metallic nanosystems state, 239, 2004, 125-127
- [147] S.D. Jackson, J. Willis, G.D. McLellan, G. Webb, M.B. Keegan, R.B. Moyes, S. Simpon, P.B. Wells, R. Whymans, J. Catal., 139, 191
- [148] J.A. Schwarz, Chem. Rev., 95, 447, 1995
- [149] Z.K. López, Tesis de Maestría IPN "Síntesis y caracterización de catalizadores de Pt- Al₂O₃ preparados por CVD", México, 1998.
- [150] J.A. Montoya, Tesis doctoral UAM "Propiedades estructurales, texturales y ácido-base de óxidos metálicos mixtos de Al₂O₃-TiO₂", México 1996.
- [151] F. Pinna, Catalysis Today, 41, 1998, 129
- [152] J. Blanco, R. Linarte, Catalysis fundamentos y aplicaciones industriales, Edit. Trillas, México, 1976
- [153] W.A. Bryant, Journal of Materials Science, 12, 1285-1306, 1977
- [154] T.T. Kodas, M.J. Hampden-Smith, The chemistry of Metal CVD, Edit. VCH, 30-65, 1994
- [155] N.V. Gelfond, F.V. Tuzikov, I.K. Igumenov, Thin Solid Films, 227 144-152, 1993.