

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



**“OXIDOS MIXTOS CON ESTRUCTURA TIPO ESPINELA
APLICADAS A LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA”**

**INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN QUÍMICA**

PRESENTADO POR:

YERRY ALEXANDER MORALES BERROCAL

LIMA – PERÚ
2006

Dedico este trabajo a mi familia por su amor, estímulo, y ayuda continua que me han sabido mantener motivado a lo largo de mi vida y muy en especial durante mis años de estudios Universitarios.

A mis padres Ernesto y Ana María, mis hermanos Fanny y Omar, y al resto de mi familia, por su confianza en mis habilidades es enormemente apreciado

El hombre no sabe hasta donde le van a conducir sus sendas.

Unas puertas se cierran y otras se abren.

*Hay muchas cosas que ocurren por el camino, buenas y malas,
hay alegría y tristeza.*

¡Tanto una como otra son necesarias para que aprendamos algo!

AGRADECIMIENTOS

El trabajo que aquí se presenta no podría haber llegado a su final, si no hubiera contado con la ayuda y colaboración de las personas que de manera más o menos directa, han hecho posible la realización de este informe, que desde esta página, quiero mostrarle mi agradecimiento.

En primer lugar, y como no podía ser de otra manera, deseo dar mi sincera gratitud al mi asesor al Dr. Gino Picasso, le agradezco por sus valiosos consejos y por su particular paciencia para la elaboración del presente trabajo.

Igualmente tengo que dar las gracias sinceras a mi jefa Gloria Reyes, a mi supervisora Soraya Guzman y mis compañeros de mi centro de labores Yda, Bertha y Neme por su paciencia, apoyo y comprensión durante casi todo este año, en los días en que me tuve que ausentar del trabajar, y muy en especial a Laura Janet por su apoyo moral, sus consejos y estímulo diario para terminar este informe.

Asimismo mi reconocimiento a todos y cada uno de los miembros del jurado que habrá de juzgar este informe, tanto por la amabilidad con la que se han prestado a ello, como por su tiempo que la lectura del informe y demás trámites le hayan podido suponer.

No puedo olvidar dar las gracias a todos los profesores que me han acompañado a lo largo de mis años en la Universidad, por haberme apoyado, a sus enseñanzas y consejos, también a mis compañeros que al igual que yo pasamos por malos y buenos momentos, a todo el personal académico y administrativo de esta prestigiosa casa de estudios como es la Universidad Nacional de Ingeniería.

Lima, Noviembre del 2006

RESUMEN

Los óxidos mixtos tipo espinela han sido intensamente investigados durante décadas por sus variadas aplicaciones industriales (materiales magnéticos, pigmentos, refractarios) y como catalizadores aplicados en diversas reacciones (hidrogenación catalítica, combustión, reformado de metano, etc.). Los óxidos mixtos tipo espinela tienen la propiedad de ser materiales catalíticos debido a que presentan estructuras compactas donde los cationes metálicos pueden ocupar posiciones octaédricas o tetraédricas que se encuentran en la superficie misma del catalizador (sitio activo). En las espinelas inversas, las posiciones octaédricas ocupadas por los cationes metálicos divalentes activos son las más expuestas desde el punto de vista catalítico y por esta razón son las estructuras más buscadas como se ha mostrado para la hidrogenación del crotonaldehído y acetileno.

La principal razón de este trabajo es presentar las estructuras más importantes de las espinelas, las técnicas de su caracterización y las principales aplicaciones de estos materiales en diversas reacciones (hidrogenación catalítica, combustión) y el estudio de los principales mecanismos comunes en estos materiales y aplicaciones en la industria. Su interés industrial se fundamenta en la combinación de porosidad y resistencia mecánica de las espinelas. Además, las espinelas son los materiales más comúnmente empleados como soportes sobre los que se dispersa el componente activo, por ser económicamente asequibles además de estables química, térmica y mecánicamente; modificándose determinadas características (acidez-basicidad, propiedades redox, tamaño de poros) mediante procesos sencillos para adaptarlas a las necesidades de la reacción concreta en la que se empleen

En este trabajo se presentan las propiedades de las espinelas como catalizadores utilizados en la combustión para la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles (COV's), importantes contaminantes primarios. Su uso en procesos redox, más específicamente el LiMn_2O_4 como cátodo en las baterías recargables de litio. Finalmente se presenta la aplicación del MgAl_2O_4 como agente descontaminante basado en la adsorción de tóxicos en la industria curtidora.

SUMMARY

The mixed oxides type spinel intensely have been investigated during decades by their varied industrial applications (magnetic material, pigments, refractory) and as catalysts applied in diverse reactions (catalytic hydrogenation, combustion, reformed of methane, etc.). The mixed oxides type spinel have the property of being catalytic material because they are compactly structured where the metal cations can occupy either octahedral or tetrahedral positions that are place in the same surface of the catalyst (active site). In inverse spinels, the octahedral positions occupied by divalent metal cations, the best exposed positions from the catalytic point of view and because of this; these structures are expected as it have been showed hydrogenation of crotonaldehyde and acetylene.

The main purpose of this work is to present the most important of spinels, the techniques of their characterization and the main applications of these materials in diverse reactions (catalytic hydrogenation, combustion) and the mechanisms involved these process and some applications in industry. Their industrial interest is based on some properties of material; for instance porosity and mechanical resistance of spinels. Moreover, spinels are well used as supports over which the active components are dispersed, improving chemical, thermal and mechanical stability of catalysts and being economically appreciated. Some surface properties, could be modified easily in order be applied to specific process.

In this work, the some applications of spinels in reducing of VOC's concentrations in gas streams are presented. Their use in redox processes are also showed, particularly the cathode based on LiMnO_4 in rechargeable Li-batteries. Finally, the role of spinels in adsorption of hazzards in leather industry is showed using MgAl_2O_4 as decontaminated

ÍNDICE

AGRADECIMIENTO	III
RESUMEN	IV
SUMARY.....	V
INDICE.....	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABLAS	X
INTRODUCCION	1
1. CONSIDERACIONES GENERALES.....	2
2. PROPIEDADES DE LAS ESPINELAS.....	3
3. IMPORTANCIA DEL ESTUDIO DE LAS ESPINELAS.....	4
4. CONTENIDO DEL PRESENTE TRABAJO	5
5. OBJETIVOS DE LA PRESENTE MOOGRAFIA.....	6
CAPÍTULO 1.	
ESTRUCTURAS QUÍMICAS DE LAS ESPINELAS.....	8
1.1 ESTRUCTURAS DE LAS ESPINELAS.....	8
1.2 DISTRIBUCIÓN CATIONICA EN LAS ESPINELAS	9
CAPÍTULO 2.	
PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPINELAS.....	17
2.1 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE ESPINELAS.....	17
2.1.1 Método de Precipitación.....	17
2.1.2 Método de Impregnación	19
2.1.3 Método de Sol-Gel	20
2.1.4 Otros Métodos	20
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE ESPINELAS	23
2.2.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	25
2.2.2 Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	26

2.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	28
2.2.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	29
2.2.5 Adsorción-Desorción de N ₂ (Superficie BET).....	31
CAPÍTULO 3.	
APLICACIÓN DE LAS ESPINELAS EN REACCIONES DE HIDROGENACIÓN, COMBUSTION, REDOX, CATÁLISIS AMBIENTAL Y EN PROCESOS DE REFORMADO	34
3.1 APLICACIÓN DE ESPINELAS EN HIDROGENACIÓN SELECTIVA	34
3.2 APLICACIÓN DE ESPINELAS EN LA HIDROGENACIÓN DEL ACETILENO	44
3.3 APLICACIÓN EN REACCIONES DE COMBUSTIÓN.....	51
3.4 APLICACIÓN EN PROCESOSO REDOX.....	52
3.5 APLICACIÓN EN CATÁLISIS AMBIENTAL.....	58
3.6 EN PROCESOS DE REFORMADO.....	59
CAPITULO 4.	
CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.....	64
4.1 CONCLUSIONES.....	64
4.2 SUGERENCIAS Y TRABAJOS FUTUROS	65
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Estructuras de Espinela tipo AB_2O_4	10
Figura 2.1	Etapas de preparación de espinelas por el método de coprecipitación.....	18
Figura 2.2	Esquematación de los posibles pasos en una reacción de catálisis heterogénea	24
Figura 2.3	Esquema de Difracción de rayos-X.....	25
Figura 2.4	Patrones de XDR (a) Al-NiCo ₂ O ₄ , (b) NiCo ₂ O ₄ (c) K-NiCo ₂ O ₄	26
Figura 2.5	Perfiles TPR de tres catalizadores: (a) NiCo ₂ O ₄ (b) K-NiCo ₂ O ₄ y (c) Al-NiCo ₂ O ₄	27
Figura 2.6	Fotografías de SEM de los polvos calentados por microondas LiMn ₂ O ₄ (a) original (b) recocido a 600° C por 8 horas (c) recocido a 700° C por 8 horas (d) recocido a 800° C por 8 horas.....	29
Figura 2.7	Perfiles de los espectros XPS de Ni2p, Co2p, y O1s para los catalizadores: (1) NiCo ₂ O ₄ (2) K-NiCo ₂ O ₄	31
Figura 2.8	Medida del área superficial por el método BET (a) Típica isoterma de adsorción con una relativa curva plana en la región de la monocapa (b) Gráfico lineal de la ecuación de BET entre $P/P_0 = 0.05$ y 0.3 usado para calcular el volumen de la monocapa V_m	32
Figura 3.1	Hidrogenación del crotonaldehído	35
Figura 3.2	Posibles rutas de hidrogenación del crotonaldehído	36
Figura 3.3	Perfiles TPR de las muestras de (a) Cu-Mg-Al y de (b) Ni-Co-ZnAl	37
Figura 3.4	(a) Dependencia del % de selectividad % de conversión vs. Tiempo para el Cu-Mg-Al y (b) para el Ni-Co-Mg-Zn.....	38
Figura 3.5	Cuadro comparativo de las dependencias del %selectivita %conversión (a) Cu-Mg-Al y de (b) Ni-Co-Zn-Al.....	39
Figura 3.6	Representación simplificada de la superficie y el bulk de las especies reducidas y no reducidas de los catalizadores.....	42
Figura 3.7	Conversión del cinamaldehído en función del tiempo [393 K, 10bar, 1g de catalizador Cu/SiO ₂ (□)]. Cu-Al (●), Cu-Zn-Al (○), Cu-Ni-ZnAl (▲), Cu-Co-Zn-Al (Δ)	43

Figura 3.8	Modos de adsorción de las moléculas del cinamaldehído, sobre catalizadores de Cu.....	43
Figura 3.9	Estructura de las Hidrotalcitas	45
Figura 3.10	Cambio en la concentración del coque durante la hidrogenación del acetileno, muestras conteniendo cromo (izquierda), muestras conteniendo hierro (derecha)	46
Figura 3.11	Conversión del acetileno versus el tiempo de reacción. Muestras con contenido de cromo (izquierda), muestras con contenido de hierro (derecha)	47
Figura 3.12	Cambio en la selectividad del etileno con la conversión del acetileno, (izquierda) muestras con contenido de cromo, (derecha) muestras con contenido de hierro	47
Figura 3.13	Cambio en la selectividad del etileno versus la formación de coque. Izquierda, muestras con contenido de cromo. Derecha muestras con contenido de hierro	48
Figura 3.14	Cambio en la selectividad del metano versus el tiempo de reacción. Izquierda, muestras con contenido de cromo. Derecha muestras con contenido de hierro	49
Figura 3.15	Ampliación de la figura 3.14 Izquierda, muestras con contenido de cromo. Derecha muestras con contenido de hierro	49
Figura 3.16	Cambio en la conversión del acetileno (izquierda) y rendimiento de etileno (derecha) con Ni/(Al + M ³⁺) (M ³⁺ = Fe, Cr)	50
Figura 3.17	Voltagrama cíclico sobre el potencial 3.0-4.5V para las muestras A y C con una velocidad de barrido de 0.05mV/s.....	54
Figura 3.18	Curva para primera descarga (a) Muestra A, (b) Muestra B y (c) Muestra C, a una velocidad de corriente de 0.1mA	55
Figura 3.19	La variación de la capacidad de descarga versus número de ciclo para las celdas Li/LiMn ₂ O ₄ : La muestra A, muestra B, muestra C, y la mezcla de los polvos Li ₂ CO ₃ y MnCO ₃ fue pre-calcinada a 800° C por 8 h y finalmente calcinada a 800° C por 24 h en aire	56
Figura 3.20	Conversión CO en función de la temperatura. CH ₄ /CO ₂ = 1:1; velocidad de flujo = 50mL/minuto (CH ₄ :CO ₂ :Ar:N ₂ 5:5:35:5)	62

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1	Clases de Espinelas	8
Tabla 1.2	Energía de estabilización del Campo Cristalino	13
Tabla 3.1	Temperaturas de la actividad de oxidación de los tres catalizadores	54

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.- CONSIDERACIONES GENERALES

Hoy en día se utiliza una amplia gama de catalizadores, pero entre todos, los de mayor repercusión económica son los catalizadores heterogéneos por presentar características de actividad, selectividad y durabilidad que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperatura muy diversas. Los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos son los que poseen una elevada porosidad y, por tanto, alta área superficial para que la relación área activa por unidad de volumen sea alta y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos.

Los óxidos con estructura espinela han sido intensamente investigados porque constituyen compuestos modelo para explorar las estabilidades relativas de los iones con coordinación octaédrica y tetraédrica, si bien su estructura es bastante simple, muchas espinelas exhiben complejos fenómenos de desorden que involucran a ambos sitios catiónicos y que tiene importantes consecuencias en sus propiedades termoquímicas y físicas.

El diseño y la caracterización de catalizadores es en la actualidad un área de gran interés, puesto que entre el 80-90% de los procesos que se llevan a cabo en la industria química utilizan catalizadores. De hecho en los países industrializados, el uso de catalizadores está implicado en la generación de aproximadamente el 20% del PIB (Producto Interior Bruto). También está relacionada con el uso de catalizadores, la implantación de nuevas tecnologías para la conversión de la energía o para la protección del medio ambiente. Los estudios en este campo buscan aquellos materiales que mejoren la actividad y selectividad catalítica y, paralelamente, generen menos subproductos y contaminantes. De este modo, la investigación de nuevos productos y su realización son importantes disciplinas tecnológicas para cada compañía especialista en catalizadores.

2.- PROPIEDADES DE LAS ESPINELAS

Uno de los principales objetivos en la preparación de óxidos mixtos con fines catalíticos es obtener una alta dispersión de los cationes evitando la formación de cualquier segregación de las diferentes fases [1-3]. Un método para producir altas dispersiones es el empleo de hidrotalcitas como sustancia precursora. Estas consisten en estructuras de tipo $[M^{+2}_{1-x}M_x^{+3}](OH)_2 \cdot x^+ [A^{n-}_{x/n}] \cdot mH_2O$. Su estructura es de tipo brucita, formada por capas de $Mg(OH)_2$ donde una sustitución parcial M^{+2}/M^{+3} ha tenido lugar y una carga positiva neta positiva es balanceada por intercapas de aniones (generalmente carbonatos) ligados a su vez con una cantidad variable de agua. Las hidrotalcitas han atraído la atención en estos últimos años como material precursor debido a la obtención de catalizadores, después de la calcinación, con pequeños tamaños de cristalita, alta estabilidad térmica y una gran área superficial. Además, partículas metálicas altamente dispersas se obtienen después del tratamiento de reducción [4, 5].

El desarrollo de catalizadores de Ni resistentes a la desactivación por formación de coque y sinterización es uno de los retos más importantes en la actualidad por el amplio uso en diversas reacciones como el reformado de CO_2 [6], craqueo catalítico de metano que forma H_2 [7]. Catalizadores de Ni también son aplicados en otros procesos como el reformado de metano con vapor de agua [8], producción de gas de síntesis (syngas) e hidrogenación selectiva de hidrocarburos [9]. Las altas temperaturas de operación en el reformado de metano hacen imprescindible el uso de muestras resistentes a las altas temperatura como $NiO-Al_2O_3$. Estos materiales se preparan a partir de hidrotalcitas que conducen a estructuras tipo **espinela** $NiAl_2O_4$ [10]. La resistencia al envejecimiento térmico es debido a la estructura espinela [11]. Si el tratamiento de calcinación se realiza a temperaturas entre 500 y 700 °C se puede formar una fase metaestable denominada **espinela inversa** que exhibe excelente eficiencia catalítica en algunas reacciones por la presencia de Ni^{+2} en posiciones diferentes a la de una espinela común. Esta actividad catalítica se relaciona con la coordinación octaédrica de los iones Ni^{+2} , altamente expuestas sobre la superficie externa de los cristalitos [4]. Sin embargo, altas temperaturas se necesitan para formar espinela inversa y el tratamiento de reducción puede destruir este tipo de estructuras. Una solución es este problema es la introducción de cationes que puede contribuir a

estabilizar la estructura de espinela inversa. Por ejemplo, la introducción de Zn en lugar de Al permite descender las temperaturas de preparación y formar fácilmente espinelas inversas de estructura NiZn_2O_4 . El catalizador final se compone de partículas altamente dispersas sobre una matriz de estructura de espinela inversa [12].

Los óxidos mixtos tipo espinela han sido intensamente investigados durante décadas por sus variadas aplicaciones industriales (materiales magnéticos, pigmentos, refractarios, etc.) y como catalizadores aplicados en diversas reacciones y principalmente en la hidrogenación catalítica [13].

3.- IMPORTANCIA DEL ESTUDIO DE LAS ESPINELAS

La principal razón de este trabajo es desarrollar las estructuras más importantes de las espinelas, las técnicas de su caracterización y las principales aplicaciones de estos materiales en diversas reacciones (hidrogenación catalítica, combustión) y el estudio de los principales mecanismos comunes en estos materiales y aplicaciones en la industria.

Su interés industrial se fundamenta en la combinación de porosidad y resistencia mecánica de las espinelas. Además, las espinelas son los materiales más comúnmente empleados como soportes sobre los que se dispersa el componente activo, por ser económicamente asequibles además de estables química, térmica y mecánicamente; modificándose determinadas características (acidez-basicidad, propiedades redox, tamaño de poros) mediante procesos sencillos para adaptarlas a las necesidades de la reacción concreta en la que se empleen [14].

El presente trabajo se sitúa dentro de la catálisis heterogénea, la cual tiene un alto interés industrial tales como hidrogenación, deshidrogenación, oxidación, hidrodesulfuración. Para tal fin, en este trabajo nos hemos centrado en un tipo especial de catalizador, un óxido mixto de estructura tipo espinela (AB_2O_4), donde A es catión divalente, B es un catión trivalente y los oxígenos se encuentran en un empaquetamiento cúbico compacto en los cuales los iones divalente A^{2+} ocupan posiciones tetraédricas y los iones trivalentes B^{3+} ocupan posiciones octaédricas.

4.- CONTENIDO DEL PRESENTE TRABAJO

El presente trabajo está dividido en cinco capítulos:

Capítulo 1. Esboza de manera detallada la estructura química de las espinelas (normal e inversa) y la distribución catiónica dentro de la celda unitaria.

Capítulo 2. Detalla sobre las principales técnicas de preparación de las espinelas por los métodos tradicionales de coprecipitación, impregnación a humedad incipiente y otros métodos alternativos como el de sol-gel, combustión inducido por microondas, etc, así como también de las técnicas de caracterización.(XRD, BET, TPR, XPS).

Capítulo 3. Muestra la aplicación de espinelas en reacciones de hidrogenación catalítica en los siguientes casos:

- La hidrogenación selectiva del enlace carbonílico (C=O) que en presencia del arílico (C=C) es difícil y aún lo es más cuando el primero es conjugado con el segundo. Este proceso es alcanzado solamente si se utilizan catalizadores con propiedades específicas. Estudiaremos para tal efecto la hidrogenación selectiva del crotonaldehído y del cinamaldehído que tienen amplia aplicación en la industria farmacéutica
- La hidrogenación del acetileno como medición de la actividad, selectividad y formación de coque en los catalizadores de $\text{NiO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ modificado con Fe^{3+} o Cr^{3+}

Capítulo 4, presenta la variedad de aplicaciones que presenta las espinelas ya sea en el ámbito industrial como a nivel científico. Entre éstas se destacan:

- Como catalizadores utilizados en la combustión, como el de la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles (VOC's), que son los principales contaminantes primarios. The Chemical Looping Combustion (CLC), propuesto como un convertidor de energía.
- En procesos redox, mas específicamente el LiMn_2O_4 como cátodo en las baterías recargables de litio.

- Como agente descontaminante, utilizando el MgAl_2O_4 material adsorbente en la industria curtidoras.
- En los procesos de reformado del CH_4 utilizando el CO_2 (reformado en seco)

Capítulo 5. Las conclusiones acerca de los óxidos mixtos con estructura espinela y sus modificaciones, utilizadas como catalizadores o como soportes con bastante aplicación industrial y científica.

5.- OBJETIVOS DE LA PRESENTE MONOGRAFÍA

El objetivo central de este trabajo es relacionar las características estructurales, electrónicas de las espinelas con las propiedades catalíticas de estos materiales. Para cumplir esto se desarrolla lo siguiente:

1. Presentar la estructura de óxidos mixtos tipo espinela AB_2O_4 , las técnicas que se emplean para su preparación así como también la caracterización de los óxidos.
2. Presentar las aplicaciones más importantes que éstas presentan tanto en el ámbito de investigación básica como aplicativo (materiales magnéticos, celda para baterías recargables, reformado en seco del metano, hidrogenación catalítica selectiva $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, etc.).
3. Presentar las reacciones más importantes de aplicación de las espinelas: hidrogenación de hidrocarburos y combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles para explicar las propiedades catalíticas de estos materiales.

CAPÍTULO 1. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LAS ESPINELAS

CAPÍTULO 1. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LAS ESPINELAS

1.1 ESTRUCTURA DE LAS ESPINELAS

La estructura espinela está relacionada con la del mineral del mismo nombre y de composición $MgAl_2O_4$ y que a su vez fue una de las primeras estructuras que se resolvió por difracción de rayos X, realizados independientemente por Bragg y Nishikawa en el propio mineral y en la magnetita [15].

La fórmula general de los óxidos con esta estructura, puede ser expresada como: $A_pB_{3-p}O_4$, el equilibrio electrostático exige que: $ap + b(3-p) = 8$, siendo a y b las cargas de los iones A y B respectivamente. Según sus valores de a, b y p (*p representa a las variaciones de las valencias de los óxidos no-estequiométricos*) aparecen diferentes clases de espinelas las cuales quedan recogidas en la tabla 1.1 [16].

Tabla 1.1: Clases de Espinelas

Clase	p	a	ap	3-p	b	b(3-p)	Ejemplo
I	1	2	2	2	3	6	$MgAl_2O_4$
II	2	2	4	1	4	4	Mg_2SnO_4
III	2	1	2	1	6	6	Ag_2WO_4
IV	1/2	1	1/2	5/2	3	15/2	$LiFe_5O_8$
V	1/3	0	0	8/3	3	8	$\gamma-Fe_2O_3$

Las espinelas de la clase I, II y III, son llamadas también *espinelas 2,3*; *2,4* y *1,6* respectivamente en alusión a las cargas de sus iones; de ellas las 2,3 constituyen el grupo más abundante encontrándose el 80% de los casos conocidos. Por otra parte, las correspondientes a las clases IV y V son un tipo especial de espinelas con defecto específico (valencia desordenada o vacantes catiónicas).

Todas las espinelas están caracterizadas por una celda unidad cúbica con un parámetro de red a_0 en torno a 8Å . Para espinelas de clase I (*espinelas 2,3*) dicha celda contiene ocho fórmulas unidad AB_2O_4 ; en general, (*A es un ion divalente A^{2+} y B es trivalente B^{3+}*) o sea, $A_8B_{16}O_{32}$. Los 32 iones oxígeno se encuentran en un

empaquetamiento cúbico compacto casi perfecto, generando sesenta y cuatro huecos tetraédricos (h_t) y treinta y dos huecos octaédricos (h_o), las cuales la octava parte de los huecos tetraédricos está ocupada por iones A^{2+} y la mitad de los huecos octaédricos están ocupadas por los iones B^{3+} . En las espinelas denominadas *directas o normales* los ocho iones A, ocupan lugares tetraédricos en la red cúbica centrada en la cara de los oxígenos, mientras que los dieciséis iones B ocupan posiciones octaédricas. Entre las espinelas con esta estructura están los compuestos de fórmula MAI_2O_4 , donde M es Mg, Fe, Co, Ni, Mn, o Zn. [16].

Si expresamos la fórmula de espinela como M_3O_4 –representando M a los cationes de forma general- habrá por la misma 8 huecos tetraédricos (h_t) y 4 octaédricos (h_o), de los que los tres cationes M ocupan $1h_t$ y $2h_o$; por lo tanto: $[(2 \times 6 + 1 \times 4)/4]$ nos indica que cada anión se coordina con tres cationes octaédricos y con uno tetraédrico a través de oxígenos comunes, como se ve en las figuras 1.1. La distribución de los cationes octaédricos se establece de forma ortogonal respecto al anión, mientras que el catión tetraédrico aparece en la dirección [111] del cubo pequeño definido por los tres cationes B, los octaedros $[MO_6]$ se unen entre sí tridimensionalmente cada uno con seis octaedros mediante aristas comunes, y con seis tetraedros con los que comparte vértices (Figura 1.1)

1.2 DISTRIBUCIÓN CATIONICA EN LAS ESPINELAS

Muchos de los compuestos con estructura espinela con la relación ya indicada AB_2O_4 no presenta la llamada *estructura normal* antes descrita, en la que los cationes A están situados en los huecos tetraédricos (h_t) y los cationes B en los huecos octaédricos (h_o); en vez de esta disposición adoptan la llamada *estructura inversa* en la que la mitad de los cationes B ocupan los h_t -lo que expresaremos en lo sucesivo como $[]_t$ -; mientras que la otra mitad y todos los cationes A están distribuidos en los h_o ($[]_o$).

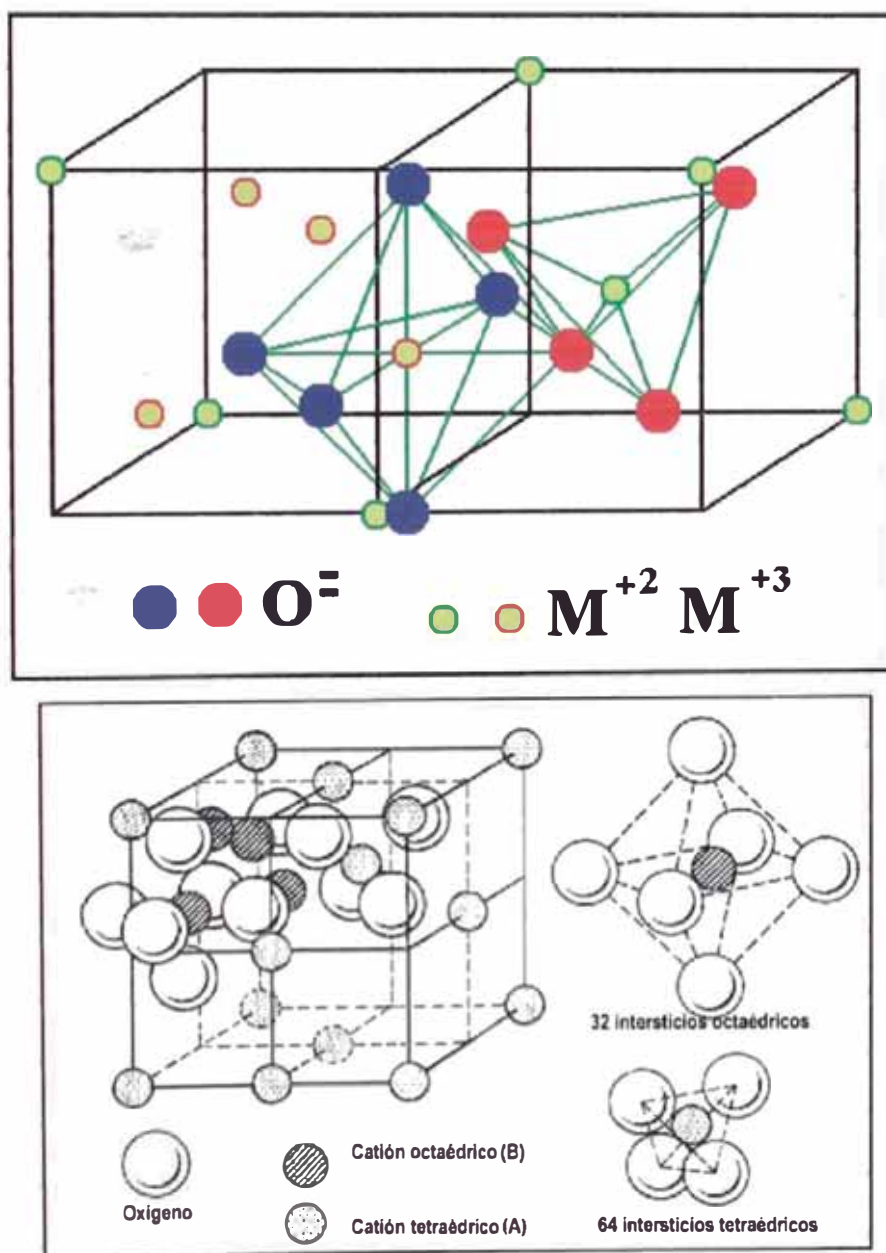
De forma general: $[A]_t [B]_o O_4$: **Espinela Normal** y

$[B]_t [A]_o O_4$: **Espinela Inversa**

Sin embargo, se ha observado que muchos compuestos no adoptan ninguna de estas dos configuraciones que podemos considerar extremas y entre las que cabe un

gran número de posibilidades, sino que presentan alguna de estas distribuciones intermedias.

Para cuantificar esta situación se define el parámetro λ que corresponde a la fracción de de cationes trivalentes (B) en posición tetraédrica, o bien, el llamado grado de inversión γ que equivale a 2λ . Obviamente, en una *espinela normal* $\gamma = \lambda = 0$ y en una *espinela inversa* $\gamma = 1$ y $\lambda = 0.5$, y podemos por tanto expresar la configuración de manera global como: $[B_{2\lambda} A_{1-2\lambda}]_t [A_{2\lambda} B_{2-2\lambda}]_o O_4$



Figuras 1.1 Estructuras de la estructura de espinelas mostrando los sitios octaédricos (A) y tetraédricos (B)

El parámetro λ no es necesariamente constante, sino que puede variar con la temperatura. Esto ha sido observado en la ferrita de magnesio $MgFe_2O_4$. A temperaturas bajas los iones Mg^{2+} ocupan frecuentemente posiciones octaédricas de mayor tamaño con lo que tiende a desarrollarse la estructura inversa; pero esta tendencia varia al aumentar la temperatura favoreciendo la agitación térmica de migración del magnesio a posiciones de menor tamaño, las tetraédricas, lo que favorece que se desarrolle la estructura normal.

Otra posible desviación de la estructura descrita como normal es la que sucede cuando parte de los cationes es eliminado, o dicho modo otro modo son sustituidos por vacantes, con la consiguiente oxidación de algunos de los cationes existentes. Este es el caso del γ - Fe_2O_3 (*Magemita*) que solo posee un tipo de hierro en estado de oxidación 3+ tal como se dijo anteriormente al citarla como espinela de clase V (tabla 1.1).

Es claro por tanto, que la distribución de los cationes en la estructura pasa por ser un hecho de complejidad elevada y en la que interviene muchos factores. Para dar una explicación al porque de una distribución catiónica determinada, habrá que tener en cuenta que la participación conjunta de ellos dé lugar a la configuración que suponga un valor mínimo de energía libre en el equilibrio del sistema. Los principales factores que define la estructura de las espinelas son:

- 1.- Tamaño de los iones
- 2.- Energía de estabilización del campo cristalino (EECC)
- 3.- Energía reticular
- 4.- Efectos de covalencia y polarización
- 5.- Temperatura.

Sin embargo, la acción conjunta de ellos resulta con frecuencia demasiado difícil de predecir, a veces por el efecto contrapuesto entre algunos de los factores, a veces por la imprecisión que se comete al analizarlos individualmente; no obstante, se pueden extraer algunas tendencias generales.

En lo que se refiere al tamaño de los iones la consideración exclusiva de la teoría de la razón de radios, predice que los cationes con un valor de radio iónico entre 0.414 y 0.732, presentan preferentemente coordinación octaédrica, mientras que los cationes menores, con radios entre 0.225 y 0.414, ocuparán preferentemente posiciones tetraédricas, pero como por otra parte no hay lugares tetraédricos para alojar a todos los

cationes B^{3+} , sino que como máximo sólo cabrían la mitad, la otra mitad habrá de competir con los cationes divalentes para ocupar las posiciones octaédricas. No obstante, esto es sólo una visión muy reducida de lo que acontece cuando se forma la estructura, ya que si este fuese el único parámetro a analizar, todas las espinelas en las que el radio de B^{3+} fuese menor que el de A^{2+} adoptarían la configuración de espinela inversa, cosa que no es cierta ya que entran en competencia otros aspectos como es la energía electrostática que actúa en sentido inverso.

En lo referente a la consideración de la Teoría del Campo Cristalino (TCC) como otro de los factores de influencia a la hora de determinar la distribución de los iones en la estructura, se sabe que cuando un catión con electrones con orbitales d se ve sometido a una determinada distribución de aniones a su alrededor, por acción de las interacciones electrostáticas entre ambos, se rompe la degeneración existente entre dichos orbitales d adquiriendo distinta energía en función al entorno.

La tabla 1.2 muestra la energía de estabilización del Campo Cristalino (EECC) en unidades Δ_O (coordinación octaédrica) para iones de la primera serie de transición. Hay que destacar por otro lado, que cuando estos iones que son los que con más frecuencia aparecen en las espinelas, están enlazados a iones óxido, la fuerza del campo cristalino de los oxígenos es tal que la mayoría aparecen en estado de “espin alto” (campo débil), por tanto en coordinación tetraédrica como octaédrica.

De la tabla 1.2 se desprende también, entre otras lecturas, que cationes como por ejemplo Ni^{2+} muestra una fuerte tendencia a situarse en coordinación octaédrica debido a su elevada EECC que presenta, como consecuencia cuando este ion está asociado a otro trivalente y en especial si el mismo tiene simetría esférica como el F^{3+} , la energía adicional adquirida hará que se forme *espinelas inversas*; otros como el Fe^{3+} , con configuración d^5 , se muestra insensible a uno u otro entorno por no presentar EECC. Obviamente en el caso del Mg con configuración d^0 o en el Zn^{2+} con configuración d^{10} , tampoco se podrá distinguir preferencia por una u otra coordinación. La tendencia mayoritaria del Zn^{2+} a situarse en coordinación tetraédrica, habrá que explicarse en relación a otros hechos, como puede ser el efecto de covalencia que se verá a continuación. Para el Mg^{2+} habrá que tener en cuenta la naturaleza del otro ion con el que tenga que competir a la hora de establecer la estructura.

Tabla 1.2. Energía de Estabilización del Campo Cristalino (EECC)

Electrones <i>d</i>	Ion	Configuración Electrónica	Energía de Estabilización (Δ_o)
0	Mg ²⁺	(t _{2g}) ⁰ (e _g) ⁰	0
1	Ti ³⁺	(t _{2g}) ¹ (e _g) ⁰	2/5
2	V ³⁺	(t _{2g}) ² (e _g) ⁰	4/5
3	Cr ³⁺	(t _{2g}) ³ (e _g) ⁰	6/5
4	Mn ³⁺	(t _{2g}) ³ (e _g) ¹	3/5
5	Fe ³⁺	(t _{2g}) ³ (e _g) ²	0
6	Fe ²⁺	(t _{2g}) ⁴ (e _g) ²	2/5
	Co ³⁺	(t _{2g}) ⁴ (e _g) ²	2/5
7	Co ²⁺	(t _{2g}) ⁵ (e _g) ²	4/5
8	Ni ²⁺	(t _{2g}) ⁶ (e _g) ²	6/5
9	Cu ²⁺	(t _{2g}) ⁶ (e _g) ³	3/5
10	Zn ²⁺	(t _{2g}) ⁶ (e _g) ⁴	0

J. D. Dunitz y col. [17] calcularon el valor de energía por la preferencia de situarse en coordinación octaédrica para los metales de transición de la tabla 1.2, asumiendo que el modelo de enlace entre los iones es puramente iónico, la preferencia se atribuye a la estabilización de esos cationes por efecto del desdoblamiento de los orbitales *d* al entrar en el campo de los ligandos, es decir teniendo en cuenta la TCC. Así para el Ni²⁺ el valor hallado es de 20.6 Kcal/mol siendo este uno de los más altos; para el Co²⁺ el valor encontrado es de 7.4 Kcal/mol.

Otra consecuencia del efecto TCC que conduce en ciertos casos a la aparición de distorsión sobre la estructura original, es el llamado efecto “Jahn - Teller” que lleva consigo a a la deformación de los poliedros de coordinación. Puede definirse así: Cuando a una configuración de alta simetría (como la octaédrica) corresponden en el átomo central estados degenerados, los ligandos tienden a romper la degeneración por la adquisición de una simetría menor, con la consiguiente disminución de energía para el sistema.

De esta forma y en función de la ocupación de los orbitales *d* se producirá alargamiento o acortamiento de los octaedros. Por ejemplo, si los aniones situados en el eje *z* se alejan, los orbitales t_{2g} se desdoblarían en dos niveles disminuyendo en energía

todos los orbitales con componentes z (d_{xz} y d_{yz}) y aumentando la del orbital d_{xy} ; por parte de los orbitales e_g el desdoblamiento se haría disminuyendo la energía del orbital d_z^2 y aumentando la del orbital $d_{x^2-y^2}$. Como el campo de los ligandos disminuye rápidamente al aumentar la distancia, este hecho trae consigo el acortamiento de la distancia metal-ligando según los ejes x e y , lo que transforma al octaedro en una bipirámide tetragonal.

En los sólidos este efecto habrá de ser cooperativo (lo que significa que la distorsión se haga en la misma dirección), para que se aprecie en la simetría total y provoque un cambio apreciable de la misma.

Para otros autores como Burdett y col. [18], el modelo que mejor predice el tipo de espinela que se puede formar, se obtiene considerando la influencia de los orbitales s y p de mayor contenido energético que los d . Obtiene así un mapa estructural con los datos de 172 espinelas (óxidos y sulfuros) que predice el tipo de estructura *normal* o *inversa* en función exclusivamente de un parámetro que evalúa el radio de los orbitales s y p sin considerar la influencia de los orbitales d . Sólo en aquellos casos en los que la espinela está en la zona delimitada por una u otra distribución, los orbitales d deciden la que cabría esperar por aplicación del TCC.

Refiriéndonos al concepto de energía reticular, para una distribución iónica con configuración espinela normal, el valor de la constante de Madelung será distinto que si adopta la configuración espinela inversa. A igualdad de los demás factores la configuración con constantes más elevada será la más estable, ya que esto significa mayor energía reticular.

Existen varios trabajos en los que se recoge el cálculo del valor de la constante de Madelung para espinelas 2,3 en función al parámetro u (se define u como la distancia entre un plano $[00]$ de la subred tetraédrica y un segundo plano de la subred aniónica $[001]$). Los resultados indican que para valores de $u > 0.379$ la configuración normal tiene una constante Madelung mayor, y por tanto, será más estable que la inversa. Sin embargo, para iones con simetría esférica d^5 o d^{10} donde los efectos del campo cristalino no se imponen, la preferencia por la estructura normal que predice el valor de la constante de Madelung, puede ser invertida por iones como Fe^{3+} que manifiesta tendencia a ocupar posiciones tetraédricas dando así espinelas inversas, como en el caso de la ferrita de magnesio $MgFe_2O_4$.

Para analizar el caso de la covalencia y teniendo en cuenta la coordinación de los aniones y cationes en la estructura espinela (figuras 1.1), se puede deducir que debido a la distribución asimétrica de los iones metálicos alrededor de cada anión, el campo eléctrico creado por los acciones sobre el anión no es nulo y da lugar a una cierta polarización de éste. La polarización del anión favorece a la presencia de los iones de menor carga en las posiciones tetraédricas y a la de los iones con mayor carga en posiciones octaédricas, especialmente en espinelas 2,3, es frecuente observar que en circunstancias en los que los demás factores están equilibrados, los efectos de la polarización (covalencia) pueden ser determinantes.

Respecto a la influencia de la temperatura en general la distribución, de los cationes depende del tratamiento térmico a que se haya sometido la muestra. A altas temperaturas todas las espínelas tienden a un reparto estadísticamente desordenado de sus cationes formándose espinelas mixtas. Esto puede analizarse desde el punto de vista termodinámica, pensando que la estructura mas estable será aquella que minimice la función de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$); el aumento de la temperatura hace que el segundo termino de la ecuación anterior se haga más negativo y con ello el desorden en la distribución catiónica será indicativo de situaciones de más estabilidad. El fenómeno orden-desorden es en parte reversible, lo que indica que existe, a cada temperatura, un equilibrio con determinada distribución de cationes; este fenómeno por otra parte, no implica la aparición de una nueva fase, ni modificación del grupo espacial, ni cambio brusco del volumen molar, es decir no se trata de una transición de fase de primer orden.

CAPÍTULO 2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPINELAS

CAPÍTULO 2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPINELAS

2.1 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE ESPINELAS

La preparación de catalizadores es crítica en cuanto de ella depende la reactividad y, en muchos casos, la estabilidad de una reacción determinada. En otros términos la velocidad de transformación de un reactante o la formación de un producto de interés es función del número de centros activos accesibles a las moléculas del reactante. El conocimiento preciso de las metodologías de preparación y como estas inciden sobre la naturaleza y distribución de las fases activas y en la morfología y textura de catalizadores heterogéneos son requisitos indispensables conocer, al menos con cierto detalle, antes de estudiar el comportamiento catalítico. Afortunadamente, esto es posible debido al impulso experimentado por las técnicas de caracterización de catalizadores en las últimas dos décadas que han permitido conocer a escala suficientemente pequeña la estructura de las fases activas y su localización en la estructura porosa. La información que revelen todos los sistemas de análisis de catalizadores proporcionan una base para su diseño en una reacción específica. Esto es posible a la combinación de la química de disoluciones, química de superficies, reacciones en estado sólido, fenómenos de transporte, diseño molecular, etc. que permiten delimitar la estructura de los centros activos superficiales de los catalizadores. Resulta obvio que la concentración de centros activos en un catalizador dado viene determinada por la metodología de preparación empleada, y esa concentración resulta, en general, proporcional a alguna propiedad superficial medida de los catalizadores. Esto significa que siempre se encuentra alguna correlación entre la estructura de las fases activas y el comportamiento catalítico. Es, por tanto, en este punto donde la preparación de catalizadores pierde su carácter eminentemente empírico y se convierte en una ciencia precisa en cuanto que puede predecir [18].

2.1.1 Método de Precipitación

La mayoría de las espinelas al tratarse de óxidos dobles resulta de la combinación íntima de dos sales solubles. La técnica más común de preparación es por **coprecipitación** y posterior tratamiento térmico, (figura 2.1). El procedimiento consiste

básicamente en agitar una disolución de la sal soluble y el álcali o carbonato, cuya concentración se selecciona según el catalizador final que se desea alcanzar. El precipitado se filtra y se lava repetitivamente para eliminar los iones alcalinos. En general, operan dos procesos diferenciados:

1. *Precipitación* de soles en masa y
- ii. *Interacción* con la superficie

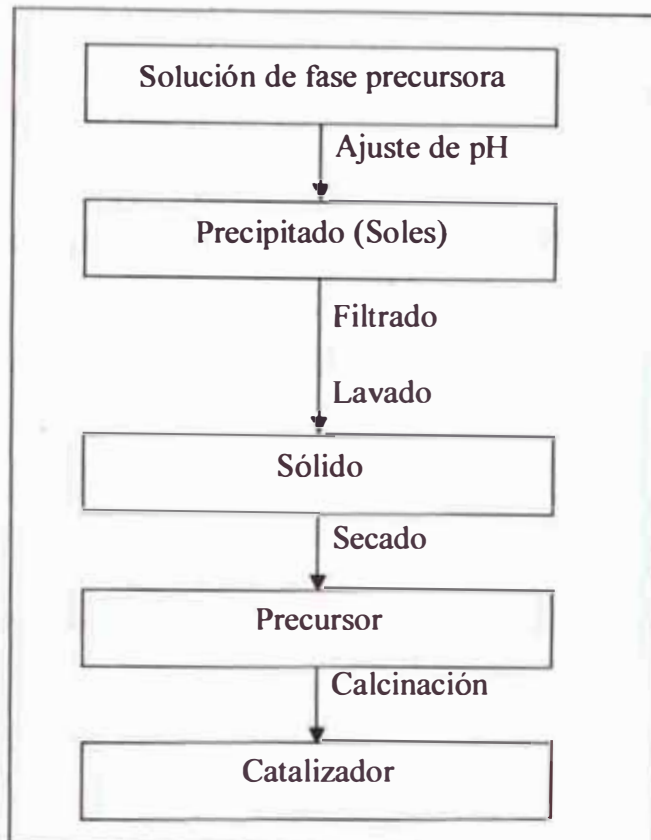


Figura 2.1: Etapas de preparación de espinelas por el método de coprecipitación

Se debe evitar la nucleación rápida y el crecimiento de la masa del líquido puesto que los soles de tamaño grande no entren en los poros de los soportes porosos, permaneciendo en la superficie externa del grano, es conveniente agitar fuertemente para favorecer la homogeneización. Finalmente la calcinación transforma los precursores en el catalizador final. La temperatura de calcinación debe seleccionarse cuidadosamente para minimizar las pérdidas del precursor por reacciones laterales en estado sólido con el soporte, al mismo tiempo que garantizan la descomposición completa del precursor. Este método de preparación es el más recomendado cuando se necesitan cantidades grandes de fases activas.

Como ejemplo de preparación en el caso de una espinela Ni-Co, NiCo_2O_4 [19], una solución de NaOH 3N fue añadida dentro de una solución acuosa conteniendo una cantidad adecuada de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ hasta que el pH de la solución sea 12, entonces el Ni^{2+} y Co^{3+} se precipitan en forma de soles. El precipitado formado es filtrado y lavado con agua desionizada hasta que el pH de la solución este por debajo de 8, luego la muestra fue secada a 100°C por cuatro horas, seguido por una calcinación de 800°C por 6 horas en una corriente de aires para obtener el compuesto Ni-Co-O. En el curso de la calcinación se produce la reacción en estado de sólido:



Las espinelas NiAl_2O_4 [20, 21], MgAl_2O_4 [22], 30% $\text{Cu/MgAl}_2\text{O}_4$ [23], $\text{Zn/NiAl}_2\text{O}_4$ [24], $\text{NiO/ZnAl}_2\text{O}_4$ [25] han sido sintetizados por este método.

2.1.2 Método de Impregnación

Otro método de uso frecuente para la preparación de espinelas es el de **impregnación**, que consiste en añadir al soporte una disolución de la sal precursora, cuya concentración se ha seleccionado. Por ejemplo, los catalizadores K- NiCo_2O_4 y Al- NiCo_2O_4 fueron preparados por el método de **impregnación a humedad incipiente** [19] con una solución acuosa de KOH y $\text{Al}(\text{OH})_3$. Los precursores catalizadores fueron secados varias veces (hasta desaparecer los OH^-) luego secado a 120°C de 2 a 4 horas, y calcinada a 500°C por 2 horas. La carga de potasio y aluminio que alcanzaron en los catalizadores de K- NiCo_2O_4 y Al- NiCo_2O_4 fue de 2.0wt%. Otro ejemplo interesante es el caso del Pt/ ZnAl_2O_4 [26] han sido sintetizados por este método.

El método de impregnación a humedad incipiente [18], el volumen de la disolución con la sal precursora disuelta es el mismo que el volumen de poro del soporte. Después de la impregnación, los sólidos se secan para eliminar el agua retenida y cristalizar la sal disuelta sobre la superficie de los poros. El secado debe ser lento evitando evaporación brusca del agua que pueda precipitar la sal, lo que daría lugar a una distribución no homogénea de la fase activa. Si la velocidad de secado es muy lenta la evaporación ocurre en el mismo menisco del poro y la deposición ocurre al final en el fondo del poro. Por el contrario, cuando el secado es muy rápido la evaporación arrastra al líquido hacia la boca del poro donde se evapora bruscamente y deposita la sal. La

situación ideal es cuando la velocidad de evaporación es suficientemente pequeña para producir una distribución homogénea. La calcinación de los precursores es el paso siguiente para la preparación. La temperatura de calcinación debe seleccionarse de forma muy precisa ya que las fases activas interacciona en mayor o menor grado con la superficie de los soportes.

2.1.3 Método de Sol-Gel

El método de **sol-gel** representa una opción para producir y consolidar polvos cerámicos puros excepcionalmente finos. Por ejemplo, la síntesis por el método de sol-gel de la espinela $MgAl_2O_4$ permite obtener una fase estable y con alta superficie en comparación con los métodos convencionales [27, 28]. Esta técnica es una buena alternativa para la síntesis de materiales estructurales y funcionales y constituye uno de los procesos más difundidos en la preparación de estas materias primas y/o sistemas de alta reactividad debido a las características de homogeneidad del polvo obtenido y a las posibilidades del control del proceso.

El método de sol-gel consiste en preparar una solución coloidal líquida, que contiene los iones metálicos disueltos [28]. Las soluciones de hidrólisis forman una solución organometálica o sol, compuesta por cadenas tipo poliméricas de iones metálicos de oxígenos. De la solución se forman partículas de óxido amorfo, las cuales, producen un gel rígido. Las temperaturas de sinterizado son bajas debido a que los polvos son altamente reactivos. Entre las ventajas que se reportan para el método sol-gel en la preparación de materiales catalíticos, comparado con los métodos convencionales, se encuentran la mejor homogeneidad, la alta pureza, las temperaturas de procesos menores ($\sim 100^\circ C$) y la mayor uniformidad en distribución de fases en sistemas con multicomponentes. Las espinelas de 30%Ni-Co/ $ZnAl_2O_4$ [23], $NiAl_2O_4$ [29, 30], $CoAl_2O_4$ [30], han sido sintetizados por este método.

2.1.4 Otros Métodos

Yanhua Tong & col. [31] propusieron un método para la síntesis del nanocrystal $LiMn_2O_4$ que es uno de los más promisorios materiales catódicos para las baterías de ion de litio. Tradicionalmente, éste fue preparado por una reacción en estado sólido a altas temperaturas [32], método sol-gel [33], por la ruta de síntesis por microondas [34],

el proceso de Pecchini [35], la técnica emulsión-secado [36], método fundición-impregnación [37]. Recientemente, una nueva ruta llamada **combustión de solución** ha sido desarrollada [31]. Mediante este método los componentes metálicos pueden homogéneamente distribuidos a nivel atómico-molecular en el proceso de preparación y el agente de combustión puede liberar mucha energía durante la calcinación. Diversas clases de agentes de combustión, incluida la urea [38], ácido acrílico [39], la diformilhidracina [40], y el ácido cítrico [41] han sido aplicados.

Un típico procedimiento para la preparación del LiMn_2O_4 [31] es el siguiente: relación estequiométrica de 1:2 de acetato de litio ($\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y acetato de manganeso ($\text{MnCH}_3\text{COO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) fueron disueltos en un mínimo volumen de metanol. Luego un cierto volumen de solución acuosa de ácido cítrico fue añadido gota a gota como acomplexante y agente de combustión. Se agitó magnéticamente hasta que la solución formada sea transparente, luego se evaporó a 80°C por 8 horas hasta obtener un sol transparente. El sol resultante se secó a 120°C por espacio de 10 horas hasta obtener el gel precursor. Finalmente el precursor fue recocido a 200°C por 30 horas y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente naturalmente. El LiCoO_2 [42], MgAl_2O_4 y $x\text{ wt}\%\text{ZrO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ ($1 \leq x \leq 30$) [43], MgAl_2O_4 [44] han sido sintetizados por este método. Este método tiene la ventaja de que disminuye en un amplio rango la temperatura de calcinación del precursor llegando hasta temperaturas de 200°C [31], como se puede ver en los dos anteriores métodos de preparación las temperaturas de calcinación para los precursores fueron en el rango de 500 a 800°C , lo que demanda mayor cantidad de energía y de costos. Aquí el ácido cítrico no solo funciona como un agente quelante sino que también como un agente de combustión, éste ofrece enorme cantidad de calor durante la descomposición que realiza la reacción de combustión y facilita la formación del LiMn_2O_4

Yen-Pe Fu & col. [45] trabajaron en un nuevo método para sintetizar el LiMn_2O_4 llamado el de **combustión inducido por microondas**. El procesamiento de materiales por microondas es fundamentalmente diferente de los otros métodos tradicionales en términos a los mecanismos de generación de calor. En un horno microondas, el calor es generado dentro de la muestra misma por la interacción de microondas con el material. La generación convencional de calor se da por calentamiento de elementos y luego este es transformado a la superficie de la muestras. Las síntesis de LiMn_2O_4 [45] por

combustión inducida por microondas, involucra la disolución del nitrato de litio, nitrato de manganeso, y urea en agua y luego un calentamiento en horno microondas. La urea y los nitratos de los metales se descomponen originando gases tales como: NH_3 , HNCO , O_2 y NO . Después que la solución alcanza el punto de combustión espontánea, ésta comienza a quemar el sólido por encima de los 1000°C . La combustión no es completa hasta que todos los gases se quemen afuera y sean expulsados. Todo el proceso toma solamente 30 minutos para obtener el LiMn_2O_4

Siguiendo con la línea de sintetizar el LiMn_2O_4 H.Gadjov y col. [46] realizaron un estudio para la obtención del LiMn_2O_4 por tres diferentes métodos a idénticas condiciones térmicas. Los métodos fueron: **descomposición térmica** de metales de sus correspondientes carbonatos o nitratos, el método **Pechini** y el método de **reacción de autocombustión (SCR)**. Aquí se comentará un poco de los dos últimos ya que no son técnicas convencionales de preparación de espinelas.

El método **Pechini** se caracteriza por trabajar a bajas temperaturas [46]. Una apropiada cantidad de Li_2CO_3 y solución acuosa de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ son añadidos a una solución de ácido cítrico y glycol (1:4 molar). Calentando a 90°C con agitación vigorosa hasta la obtención de una solución clara, esta solución luego es llevada a un secado al vacío a 140°C por 2 horas, después que la temperatura es llevada hasta 180°C hasta la total transformación de la solución en una resina. Para la obtención del precursor esta se calentó a 400°C por 1 hora, resultando en un material negro con poros voluminosos.

El método de **reacción de autocombustión (SCR)** consiste en evaporación lenta e ignición de la mezcla de reacción conteniendo cantidades estequiométricas en este caso particular de Li(I) nitrato, Mn(II) nitrato y sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) [46]. La relación molar de los metales nitratos y la sacarosa es calculada en base al poder total de oxidación de los nitratos y al poder total de reducción de la sacarosa. El recipiente conteniendo la mezcla de reacción es llevado calentador eléctrico a 120°C . a esta temperatura el líquido comienza a evaporarse y la masa residual viscosa de los reactivos es transformada en una espuma amarillo-parduzco. Cuando es quemado sin flama produce una voluminosa esponja de color negro, el cual fue luego calentado a 400°C por una hora. La clave principal del **proceso de autocombustión** es que el calor

necesario para la síntesis de un material óxido es proporcionado por la reacción exotérmica entre el combustible y el oxidante.

2.2 TÉCNICAS DE CARATERIZACION DE ESPINELAS

La caracterización de un catalizador heterogéneo es una medida cuantitativa de aquellas propiedades físicas y químicas del catalizador que se consideran ser responsables del desempeño en una reacción determinada. La medida incluye la composición, sitios activos, y la estructura interna y externa del material sólido a través del cual reactantes y productos pueden ser transportados durante la reacción catalítica.

Dentro de la matriz misma del catalizador (cuando hay una estructura interna) cinco procesos fundamentales pueden tomar lugar (en el orden de ocurrencia) [47]

- 1.- Difusión o transporte de reactantes hacia los sitios activos a través de la estructura porosa del catalizador.
- 2.- Quimisorción de los reactantes dentro de los sitios activos.
- 3.- Reacción química de las especies quimisorbidas para producir productos
- 4.- Desorción de los productos de los sitios activos
- 5.- Difusión o transporte de los productos a través de la estructura del poro.

La figura 2.2 es una idealización pictórica de los cinco pasos fundamentales. Estos pasos son comunes en todos los procesos catalíticos con poros de estructura interna mientras que los materiales con monoporos desempeñan la reacción catalítica solamente la superpie externa. Este fenómenos son referidos frecuentemente por todos los artículos desde que las propiedades del catalizador son caracterizados para determinar la eficiencia de la reacción catalítica [47].

Entre las técnicas principales de caracterización de las espinelas se puedan citar las siguientes: difracción de rayos X, temperatura programada de reducción, microscopia electrónica de barrido, adsorción-desorción de N₂ (método B.E.T.). A continuación se desarrolla estos métodos aplicados a espinelas.

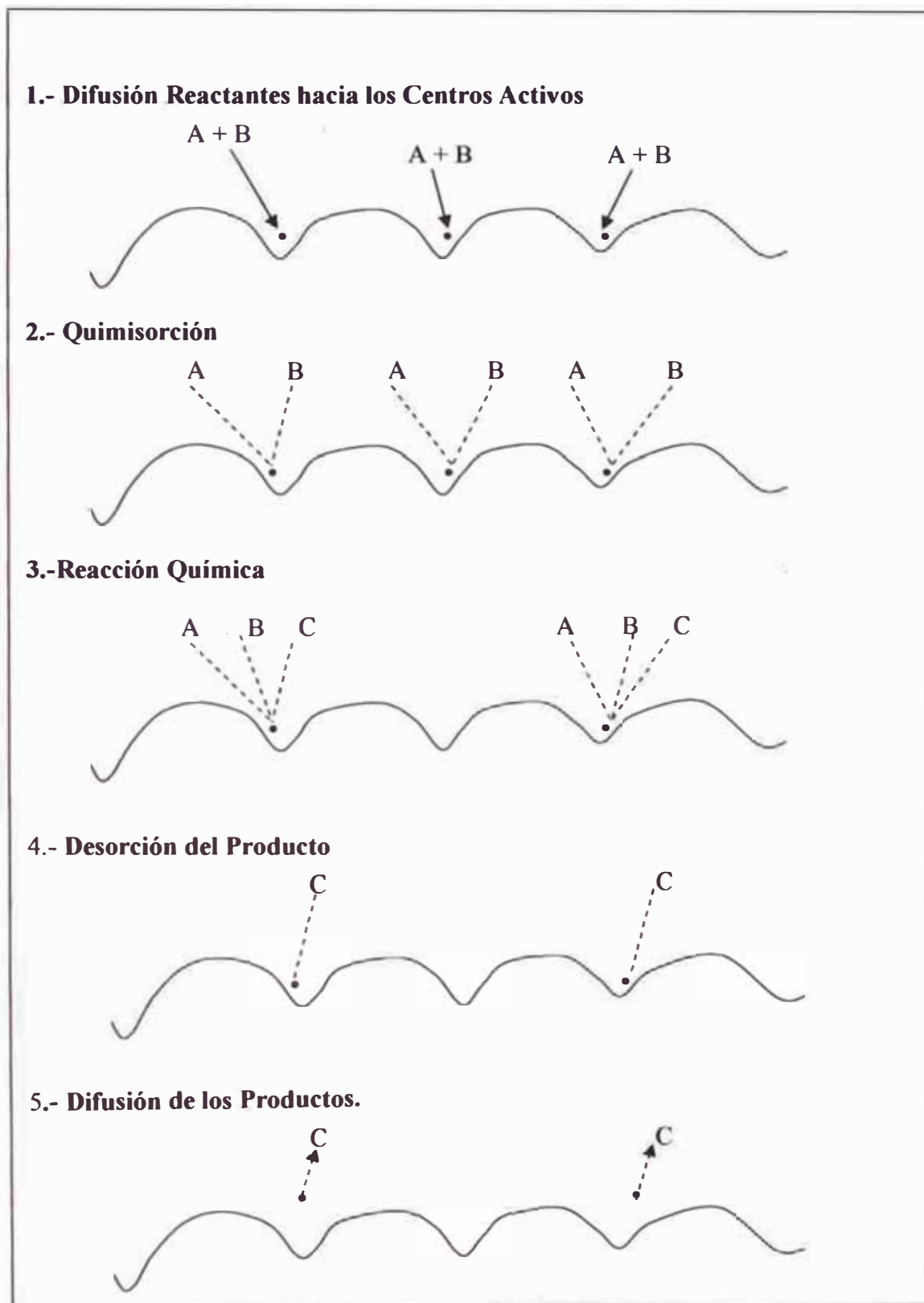


Figura 2.2 Esquematzación de los posible pasos en una reacción de catálisis heterogénea.

2.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos-X es la técnica por excelencia para el estudio de materiales sólidos que presentan estado cristalino. Permite determinar las especies presentes en la muestra, así como la caracterización de los cristales y, en el caso de la difracción de polvo, determinar los tamaños de partícula [40], el principio de esta técnica es que la estructura del cristal posee planos hechos por repeticiones de arreglos atómicos, ver figura 2.3, los cuales son capaces de difractar los rayos-x. los ángulos de difracción difieren debido a los diferentes planos en el cristal y esto evidencia una característica particular de que cada cristal tiene su propio patrón de difracción, esto permite la diferenciación de varias estructuras dentro del catalizador [47].

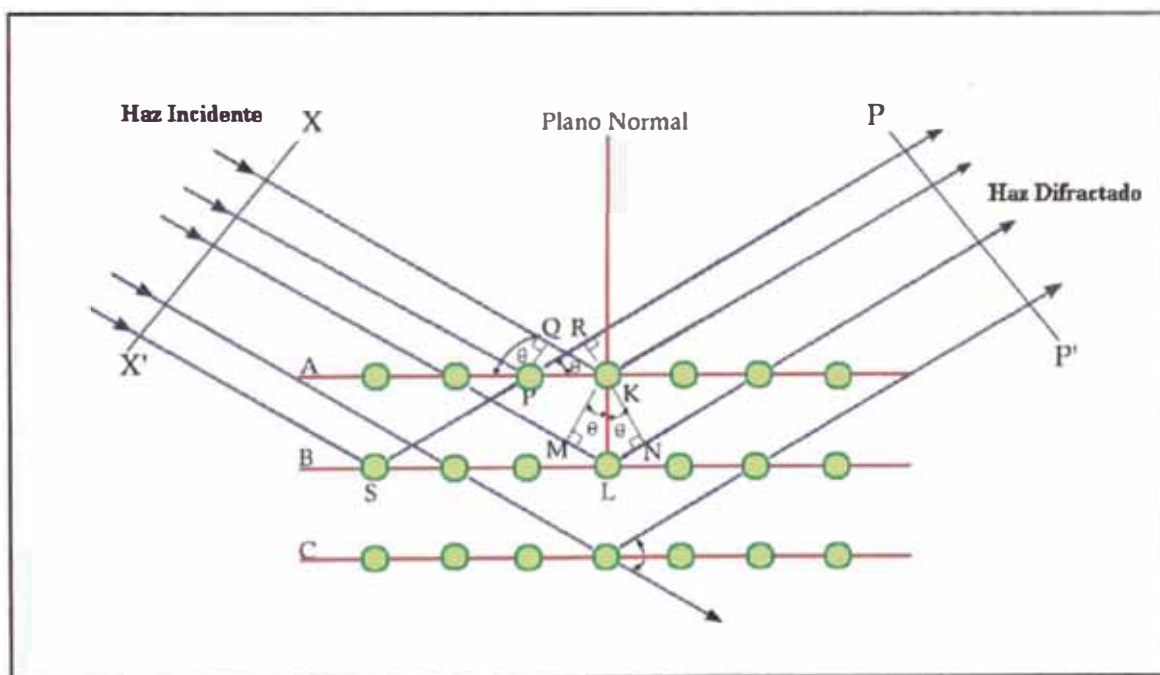


Figura 2.3 Diagrama de Difracción de Rayos X

Por ejemplo los espectros de XRD de las espinelas NiCo_2O_4 , $\text{K-NiCo}_2\text{O}_4$ y $\text{Al-NiCo}_2\text{O}_4$ [48] se muestran en la figura 2.4. La línea característica de XDR para la espinel NiCo_2O_4 se pueden observar en todos los catalizadores. Sin embargo, en el catalizador NiCo_2O_4 , solamente la línea característica debido al NiCo_2O_4 aparece ($d=2.439, 2.862, 1.429, 1.556, \text{ y } 2.021$). Se debe notar que la intensidad del pico del oxido en la espinel NiCo_2O_4 es más fuerte cuando se ha añadido el potasio y más débil cuando se ha añadido el aluminio. También se puede observar la ausencia de picos característicos del potasio, lo que indica que el potasio ha sido bien dispersado dentro de

la superficie del NiCo_2O_4 en un estado microcristalino. La buena dispersión del potasio, dando un íntimo contacto con el soporte NiCo_2O_4 , conlleva a una fuerte tendencia para la estabilización de la espínela NiCo_2O_4 .

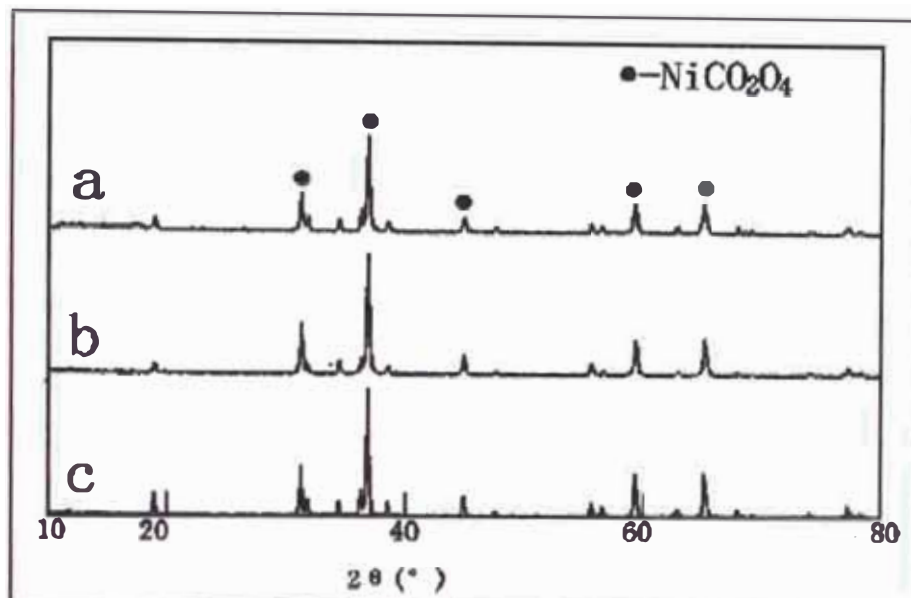


Figura 2.4 Patrones de XDR (a) $\text{Al-NiCo}_2\text{O}_4$, (b) NiCo_2O_4 , y (c) $\text{K-NiCo}_2\text{O}_4$

2.2.2 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Esta técnica es aplicable a todos los materiales que tengan alguna especie química que sea reducible en el rango de temperaturas de 293 a 1500 K. El fundamento de la técnica es el calentamiento a una velocidad determinada (usualmente, entre 1 y 20 K/min) en atmósfera de hidrógeno y medir la variación de alguna propiedad que cambie con la temperatura. Para la detección de las temperaturas de reducción se pueden emplear diversas técnicas, dependiendo de la naturaleza y cantidad del material a estudiar. Una de ellas es la *Termogravimetría*, mediante esta técnica se mide la pérdida de peso (microbalanza) en función de la temperatura o el tiempo. Calculando la derivada de la curva obtenida se obtienen las temperaturas a las que se realiza la reducción. Es aplicable a muestras con alto contenido en material reducible. Si la corriente de gas se conecta a un espectrómetro de masas se pueden determinar los compuestos volátiles que se forman en el proceso de reducción; la otra es *Cuantificando la cantidad de gas H_2 consumido en el proceso*, cuando las muestras tienen un bajo contenido en el compuesto reducible, se puede determinar la temperatura de reducción determinando la concentración de H_2 en la corriente de salida. Para ello se introduce el gas reductor diluido en Ar, entre un 1 y un 5 %, y mediante un detector se

determina la variación de la concentración de H₂. Usualmente se utiliza un detector TCD, que al no ser destructivo permite la detección de productos secundarios de reducción (tales como NO_x durante la reducción de nitratos) si se acopla un espectrómetro de masas en la corriente de salida [49].

En la serie de los catalizadores de NiCo₂O₄. Min Chen & Colaboradores [48], realizaron el experimento de H₂-TPR, el resultado se muestra en la figura 2.5, el perfil de TPR de los catalizadores de NiCo₂O₄ muestra dos picos de reducción α y β en un rango de temperaturas desde 350 hasta 500° C, indicando que existe dos clases de óxidos de espinela NiCo₂O₄ con diversos ambientes químicos en el catalizador NiCo₂O₄. Entre ellos, el pico α es atribuido a la reducción de pequeñas partícula dispersadas de NiCo₂O₄ los cuales fueron reducidos a bajas temperaturas. El pico β es atribuido a la reducción de grandes partículas o la combinación de NiCo₂O₄, los cuales fueron reducidos a temperaturas mayores. En el perfil del catalizador K-NiCo₂O₄, cambió mucho comparado con el de la muestra NiCo₂O₄, se aparecía un área más grande a una temperatura menor, lo que indica que la muestra NiCo₂O₄ puede ser reducida más fácilmente agregando el potasio, por otro lado el pico α desapareció y el área del pico β es más pequeña en el catalizador Al-NiCo₂O₄, lo que indica que la adición del aluminio en NiCo₂O₄ disminuyó la reducción de pequeños tamaños de partículas de NiCo₂O₄.

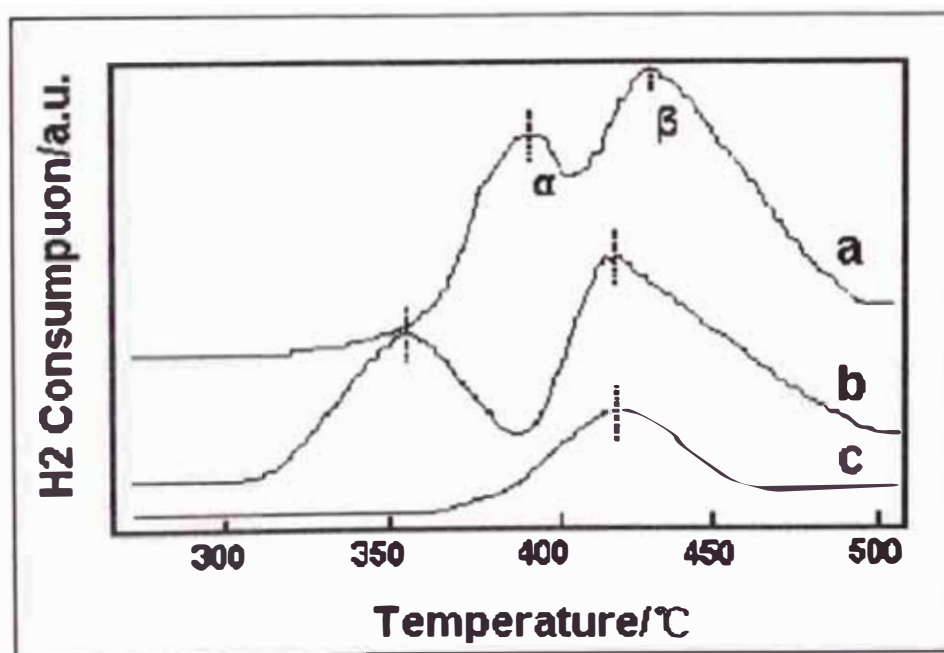


Figura 2.5. Perfiles TPR de tres catalizadores (a) NiCo₂O₄, (b) K-NiCo₂O₄ y (c) Al-NiCo₂O₄

2.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Cuando un haz enfocado de electrones incide sobre una muestra sólida, éste interacciona produciendo emisiones electrónicas y electromagnéticas. La microscopía electrónica aprovecha dos de estos efectos para obtener imágenes de hasta 300 000 aumentos.

La técnica SEM se basa en hacer incidir un haz de electrones muy fino sobre una muestra, y de aquí recogen los electrones retrodispersados o secundarios, que son convertidos en imágenes [49]. La intensidad de estos electrones secundarios es gobernada por la topografía (*textura*) superficial de la muestra, y la morfología (*forma, tamaño y el arreglo de las partículas que componen la superficie de la muestra*). Por lo tanto, la preparación de una muestra conductora es ventajosa porque ésta da lugar a una intensidad alta de electrones secundarios. Por lo tanto, una imagen de la superficie de la muestra es construida midiendo intensidad secundaria del electrón en función de la posición del haz electrónico primario de la exploración [42].

La técnica TEM [49] se basa en hacer pasar a través de la muestra el haz convenientemente enfocado, y recoger en el lado opuesto los electrones que han conseguido atravesar la muestra. Sólo una pequeña parte de estos electrones consiguen pasar, y además la cantidad que pasa depende del peso atómico, obteniéndose a sí imágenes de contraste en las que los átomos más pesados aparecen más oscuros. Ya que generalmente los catalizadores son metales de transición soportados en compuestos cuyos pesos atómicos son mucho más bajos, se pueden estudiar las distribuciones de tamaños de partículas metálicas, ya que éstos absorben mayor cantidad de electrones. En la figura 2.6 se representa la morfología del LiMn_2O_4 [45] calentado por microondas y los especímenes calentados por microondas a varias temperaturas por 8 h, en la figura 2.6 (a) el calentamiento por microondas del LiMn_2O_4 presenta nano-partículas. En la figura 2.6 (b) y (c), debido al calentamiento por microondas del LiMn_2O_4 recocidos entre 600 y 700° C, respectivamente, se tienen una amplia distribución de tamaño de partícula y forman algunas aglomeraciones de la partícula. En la figura 2.6 (d), calentamiento por microondas del LiMn_2O_4 a 800° C, se muestra partículas uniformes y forma planar-laminación cerca de 0.25 μm de tamaño. De acuerdo a la figura 2.6,

resulta evidente que el tamaño de partícula aumenta con el aumento de la temperatura del recocido a partir de 600 a 800° C.

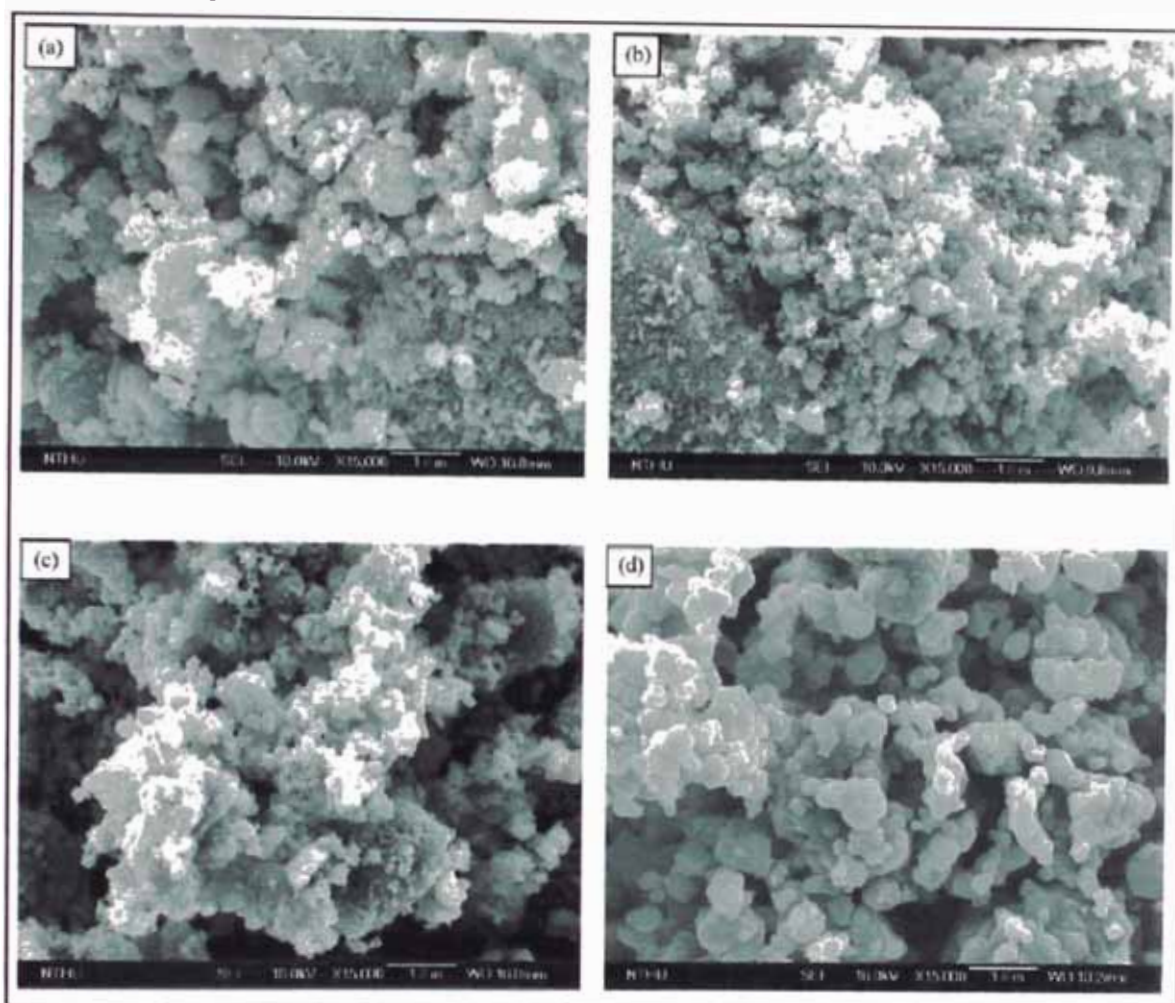


Figura 2.6. Fotografías de SEM de los polvos calentados por microondas LiMn_2O_4 : (a) original, (b) recocido a 600° C por 8 h, (c) recocido a 700° C por 8 h, (d) recocido a 800° C por 8 h

2.2.4 Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS)

La utilización de la Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS) para análisis químico [50] que también se le denomina Espectroscopía de Electrones para Análisis Químico (ESCA) para diferenciarla de los otros dos tipos de espectroscopías de electrones. XPS ó ESCA proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la composición elemental de la materia, en particular de superficies de sólidos. También proporciona, a menudo, información estructural y el grado de oxidación de los elementos que están siendo examinados.

Cuando se examina uno de los picos de un espectro general en condiciones de elevada resolución de energía, se encuentra que la posición del máximo depende en un

pequeño grado del entorno químico del átomo responsable del pico. Esto es, las variaciones en el número de electrones de valencia y sus tipos de enlace tienen influencia sobre las energías de enlace de los electrones más internos. En cada caso, las energías de ligadura aumentan a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Este desplazamiento químico se puede explicar suponiendo que la atracción del núcleo para un electrón interno disminuye por la presencia de electrones externos. Cuando uno de estos electrones es expulsado, la carga efectiva que afecta a los electrones internos aumenta, de modo que la energía de ligadura aumenta [50].

Una de las aplicaciones más importantes del XPS es la identificación de los estados de oxidación de los elementos contenidos en diversos tipos de compuestos. Los espectros XPS proporcionan no sólo información cualitativa sobre los tipos de átomos presentes en un compuesto, sino también sobre el número relativo de cada tipo. Es importante señalar, que los fotoelectrones producidos en XPS son incapaces de pasar a través de más de 10 a 50 Å de un sólido. Por tanto, las aplicaciones más importantes de la espectroscopía de electrones, son la obtención de información sobre las superficies. Ejemplos de algunas de estas utilidades, incluyen la identificación de los sitios activos y de las anomalías de las superficies catalíticas, la determinación de contaminantes en las superficies de los semiconductores, el análisis de la composición de la piel humana y el estudio de las capas superficiales de óxido en metales y aleaciones. Un buen ejemplo para explicar la utilización del XPS se da en los catalizadores NiCo_2O_4 y $\text{K-NiCo}_2\text{O}_4$ [48]. La figura 2.7 (a) y (b) son los espectros XPS del Ni y del Co de catalizadores con y sin potasio. Se puede ver que la energía de enlace de $\text{Ni}2p_{3/2}$ cambia de 856 a 854 eV y la energía de ligadura de $\text{Co}2p_{3/2}$ cambia de 779 a 777 eV después de la adición del potasio. Entonces debido a que hay un cambio químico es razonable considerar que hay una interacción directa del donante interno con la especie del potasio en el catalizador NiCo_2O_4 . Las especies con el oxígeno superficial en el catalizador también juegan un papel importante. La figura 2.7 (c) es el espectro XPS del O1s en los catalizadores de NiCo_2O_4 y $\text{K-NiCo}_2\text{O}_4$. Obviamente, el área máxima del oxígeno electrofílico aumentó después de agregar el potasio. Sokolovskii [51] divulgó que especies nucleofílicas de oxígeno (O^{2-}) situada a 529 eV es responsable principal para la oxidación parcial de los VOC's, mientras que especie

electrofilicas de oxígeno (O^- , O_2^-) situadas a 532 eV tuvieron relación con la oxidación total de los VOC's.

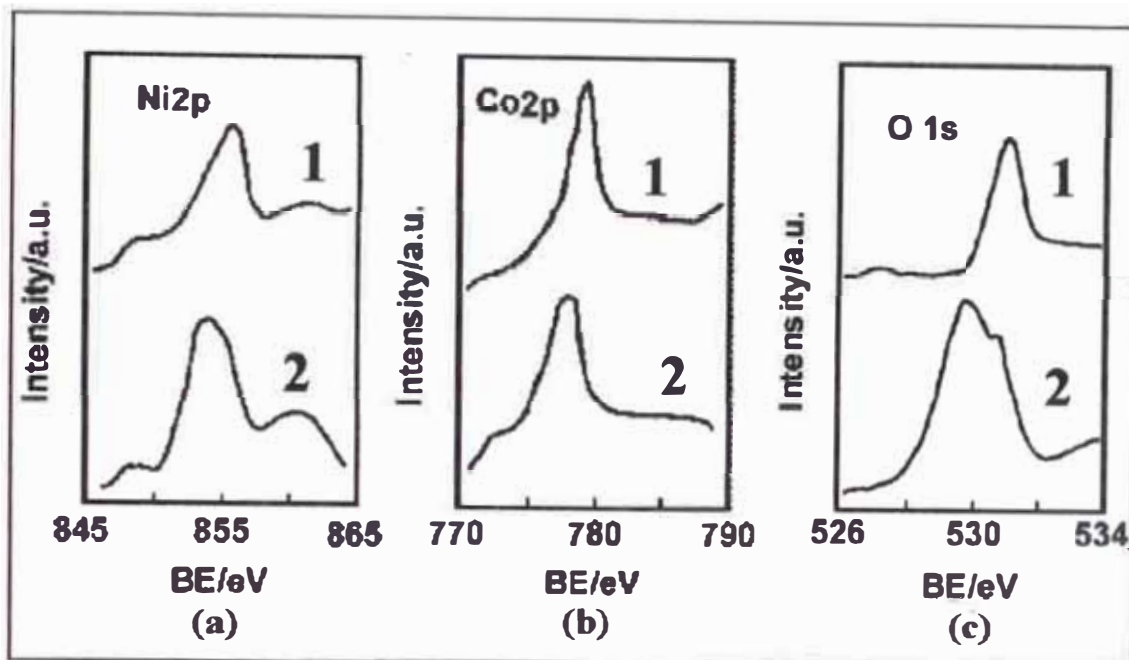


Figura 2.7. Perfiles de los espectros XPS de Ni2p, Co2p, y O1s para los catalizadores (1) $NiCo_2O_4$ (2) $K-NiCo_2O_4$.

2.2.5 Adsorción –Desorción de N_2 (Superficie BET)

El procedimiento más común para determinar el área superficial interna de un material poroso, con área superficial mayor que 1 o 2 m^2/g hasta aproximadamente $1200m^2/g$, es basado en la absorción y condensación de N_2 a la temperatura del N_2 líquido [47]. La presión parcial del N_2 sobre la muestra es gradualmente incrementado, y moléculas de N_2 son físicamente adsorbidos sobre la superficie, aprovechando que cubra la monocapa, primera etapa de la isoterma que se muestra en la figura 2.8 (a). Cada molécula adsorbida ocupa un área de la superficie comparable a un área de sección transversal ($\sim 16.2\text{\AA}^2$). Por la medida del número alcanzado de moléculas adsorbidas en la monocapa, uno puede calcular el área de la superficie interna. En la práctica, la cubierta ocurre más allá de la monocapa, y a presiones parciales relativamente altas de N_2 , la condensación de N_2 líquido en los poros ocurre. La ecuación de Brunauer, Emmett, Teller (BET) que describe la relación entre el volumen adsorbido a la presión parcial que se da y el volumen adsorbido en la monocapa.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$$

Aquí., P es la presión parcial del N_2 , P_0 la presión de saturación a la temperatura experimental, V el volumen adsorbido a P , V_m el volumen adsorbido de la monocapa y C es una constante. Está ecuación puede ser linealizada graficando $P/V(P_0 - P)$ versus P/P_0 , en el cual la pendiente es $(C-1)/V_m C$, considerando el intercepto igual a $1/V_m C$, ver figura 2.8 (b). La suma de la pendiente y el intercepto produce el recíproco del V_m . Los mejores resultados son obtenidos a presiones relativas (P/P_0) de entre 0.05 y 0.3.

Una aplicación de este método de caracterización se da isothermas de adsorción de Nitrógeno. En las áreas superficiales BET cuando se adicionan potasio al $NiCo_2O_4$ [48] conlleva al aumento del área superficial para la muestra $NiCo_2O_4$ desde 35.81 hasta 58.92m²/g, mientras que la adición del Aluminio conlleva a que la muestra $NiCo_2O_4$ decrece el área específica superficial hasta 27.14m²/g. Esto indica que el área superficial de los tres catalizadores también depende de los diferentes adiciones y de los diferentes aditivos. En general se puede decir que las muestras con alta superficie específica tienen mayor actividad catalítica [48].

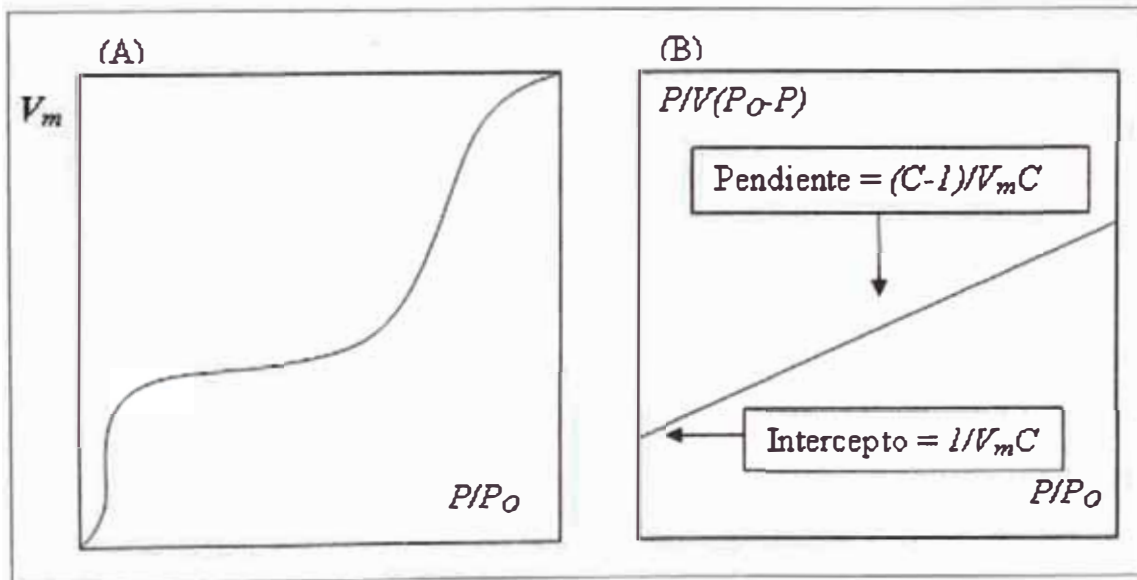


Figura 2.8: Medida del área superficial por el método BET. (a) Típica isoterma de adsorción con una relativa curva plana en la región de la monocapa. (b) Gráfico lineal de la ecuación de BET entre $P/P_0 = 0.05$ y 0.3 usado para calcular el volumen de la monocapa V_m .

CAPÍTULO 3. APLICACIÓN DE ESPINELAS EN REACCIONES DE HIDROGENACIÓN, COMBUSTIÓN, REDOX, CATÁLISIS AMBIENTAL Y EN PROCESOS DE REFORMADO

CAPÍTULO 3. APLICACIÓN DE ESPINELAS EN REACCIONES DE HIDROGENACIÓN, COMBUSTIÓN, REDOX, CATÁLISIS AMBIENTAL Y EN PROCESOS DE REFORMADO

Sin duda, los procesos catalíticos más importantes en la industria son aquéllos donde reactantes, en fase gas, se ponen en contacto con un catalizador sólido con el objeto de transformarlos de forma rápida y eficaz en otros productos. En este tipo de sistemas, conocidos genéricamente como catálisis heterogénea, se sigue investigando intensamente en la búsqueda de nuevos catalizadores que optimicen la calidad o coste de los productos de la reacción o mejoren sustancialmente el proceso utilizado [52].

En 1912, el Premio Nóbel en química fue otorgado a Paul Sabatier por “su método de usar metales finamente divididos”, por el cual el progreso en la química orgánica ha sido enorme.” [53]. Pronto fue reconocido que el papel más importante del catalizador de metal es generar hidrógeno atómico adsorbido, que en contraste con la relativamente molécula inerte de hidrógeno, puede fácilmente ser añadido a varios enlaces insaturados tipo C=C, C=O, C=N, etc. [54].

La hidrogenación de varios compuestos orgánicos insaturados con catalizadores heterogéneos ha sido estudiada extensamente a lo largo de los últimos años. Esto encuentra su razón de ser, en que la hidrogenación es ampliamente utilizada en la industria petroquímica, así como en la industria de alimentos y en la producción de productos farmacéuticos y química fina. La fabricación de productos químico-farmacéuticos y aceites supone la activación catalítica de ciertos enlaces químicos para obtener el producto deseado [55]. Existe un interés creciente en los últimos años por la hidrogenación de compuestos carbonílicos α , β insaturados. Hidrogenar selectivamente el enlace C=O para obtener el alcohol insaturado es el proceso más importante desde el punto de vista catalítico. Para realizarlo se requieren catalizadores altamente selectivos.

3.1 APLICACIÓN DE ESPINELAS EN HIDROGENACIÓN SELECTIVA

Un caso interesante de hidrogenación selectiva es la reacción de hidrogenación del crotonaldehído o 2-butenal ($\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$), que actualmente se aplica en gran escala en la industria farmacéutica (figura 3.1). Esta reacción tiene doble interés; por

una parte en la industria de la Química Fina o Farmacéutica, y por otra tiene importancia académica debido a que el crotonaldehído es un aldehído α - β insaturado que trabaja muy bien como molécula modelo de reacción para moléculas que contengan dobles enlaces conjugados C=O y C=C, debido a que la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo C=O (figura 3.1, posición 1-2) constituye uno de los retos de la química aun no satisfactoriamente resueltos [54].

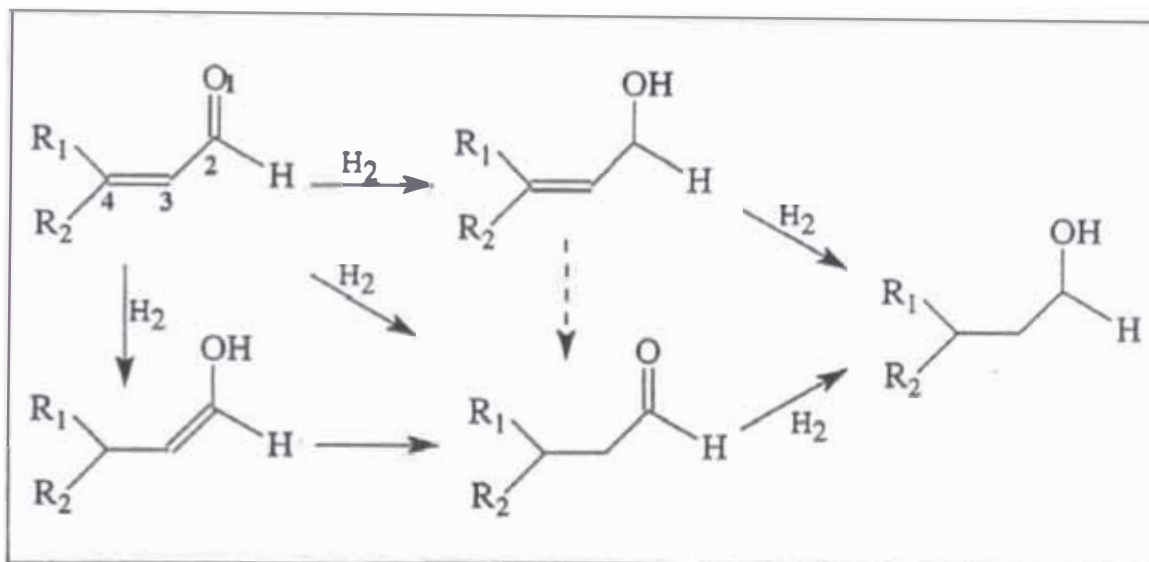


Figura 3.1 Hidrogenación del crotonaldehído

Es especialmente interesante investigar en este caso la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo C=O pues muchos factores podrían jugar un rol importante en el mecanismo del proceso catalítico como la naturaleza del catalizador, la influencia de interacciones metal-soporte, efectos de la preparación del catalizador entre otros.

La hidrogenación del enlace C=C es termodinámicamente más favorable que la del C=O, así la variación de energía libre en el primer caso es de aproximadamente -17 Kcal/mol a 300 K y de -12 Kcal/mol a 500 K siendo por lo tanto una reacción irreversible. En el segundo caso, la variación de energía libre es de aproximadamente -6 Kcal/mol y de -3 Kcal/mol a 300 K y 500 K respectivamente, existiendo por lo tanto un equilibrio, sobre todo a temperaturas elevadas. En la figura 3.2 se muestra de manera detallada las posibles rutas en la hidrogenación selectiva y las posibles reacciones en equilibrio que se producen [54].

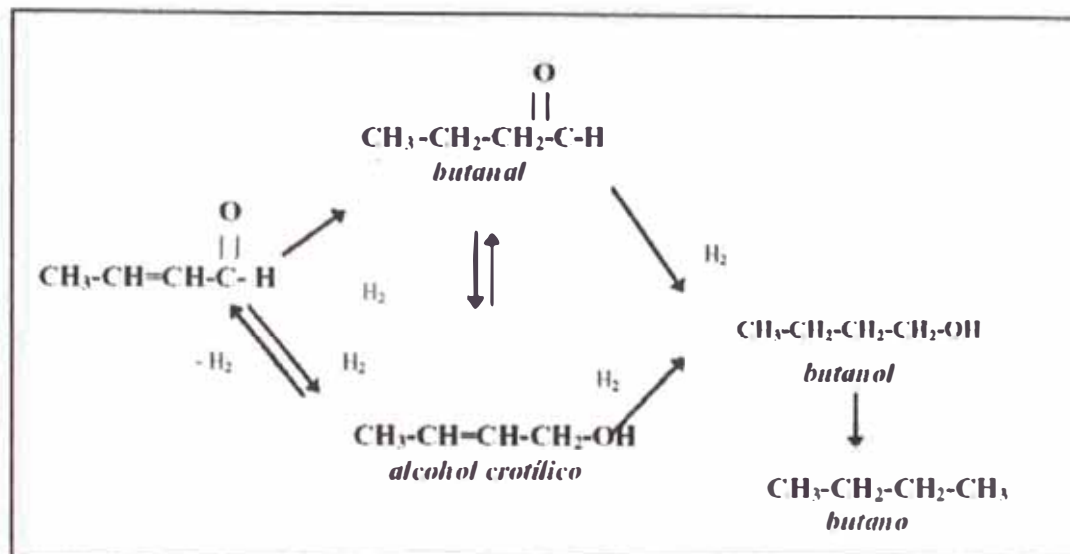


Figura 3.2 Posibles rutas de hidrogenación de crotonaldehído

En el intento de encontrar la mayor selectividad hacia el alcohol insaturado, y teniendo además en cuenta las consideraciones termodinámicas expuestas en el apartado anterior, se plantean los siguientes problemas:

- La hidrogenación selectiva en posición C=O requieren catalizadores altamente selectivos.
- Las condiciones de preparación de los catalizadores deben adecuarse para obtener sistemas altamente eficaces, con buena actividad, selectividad y estabilidad.

La variación del componente metálico para catalizadores monometálicos conduce a diferentes selectividades en el objetivo de hidrogenar solamente el enlace C=O. Excepto en el caso del Pd, que se muestra completamente inactivo hacia el grupo C=O, otros metales muestran similares actividades hacia los enlaces C=C y C=O. Sin embargo, algunos metales muestran tener altas selectividades en la hidrogenación C=O como es el caso del Ir, Os, Ru [56].

Como ejemplo en la aplicación de espinelas en la hidrogenación selectiva del crotonaldehído se muestra el estudio sobre la influencia de la composición química de catalizadores basados en espinelas en un reactor continuo [23]. En este trabajo se han probado los catalizadores 30 % Cu/MgAl₂O₄ (Cu-Mg-Al) preparado por coprecipitación y 30 % Ni-Co/ZnAl₂O₄ (Ni-Co-Zn-Al) preparado por sol-gel. Se realizó un estudio comparativo de los catalizadores Cu-Mg-Al y Ni-Co-Zn-Al (influencia del metal activo, del soporte, de la adición de un segundo metal activo) así como el estudio de la influencia de la variación de la presión parcial de hidrógeno en la selectividad C=O y la

propuesta de un modelo cinético de desactivación del catalizador por formación de coque. Los catalizadores 30%Cu/MgAl₂O₄ (Cu-Mg-Al) sintetizados en el trabajo de Picasso y col [23] se han preparado por el método de coprecipitación a partir de disoluciones patrones M(NO₃)₂ (M:Cu, Mg, Al), 30 % Ni-Co/ZnAl₂O₄ (Ni-Co-Zn-Al) por la técnica sol-gel a partir de Ni(NO₃)₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Al(OBu)₃ y HNO₃. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: adsorción de N₂ a 77 K (área superficial BET), difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). La hidrogenación del crotonaldehído (H₂:crotonaldehído = 14:1) se realizó a una temperatura de reacción de 100° C en un reactor continuo de lecho fijo de acero inoxidable en el cual se introdujo lana de cuarzo como soporte del catalizador. El peso de los catalizadores fue de 100 mg para el Cu-Mg-Al y de 200 mg para Ni-Co-Zn Al [23]. La temperatura de reducción fue de 230° C por 2 h (para el Cu-Mg-Al) y de 450° C por 2 h (para el Ni-Co-Zn-Al) [23].

Para el catalizador ternario (Cu-Mg-Al) calcinado se obtuvo una superficie BET de 144.28 m²/g [23]. La estructura del precipitado obtenido por coprecipitación fue de hidrotalcita (hidroxidos dobles, con una estructura tipo sandwich) que después del tratamiento de calcinación (500 °C por 12 h) se generó una estructura de tipo espinela invertida según datos confirmados por los difractogramas de rayos X. La red de la espinela inversa es catalíticamente conveniente pues los cationes dipositivos (tales como Ni, Co y Cu) responsables del proceso catalítico ocupan posiciones octaédricas de mayor actividad (de mayor índice de coordinación) [57]. Para el catalizador (Ni-Co-Zn-Al) [23] tras la calcinación se obtuvo un S_{BET} = 88 m²/g y como en el caso anterior resultó ser de una estructura de espinela inversa cuyos picos de difracción corresponden al compuesto ZnAl₂O₄. [23]

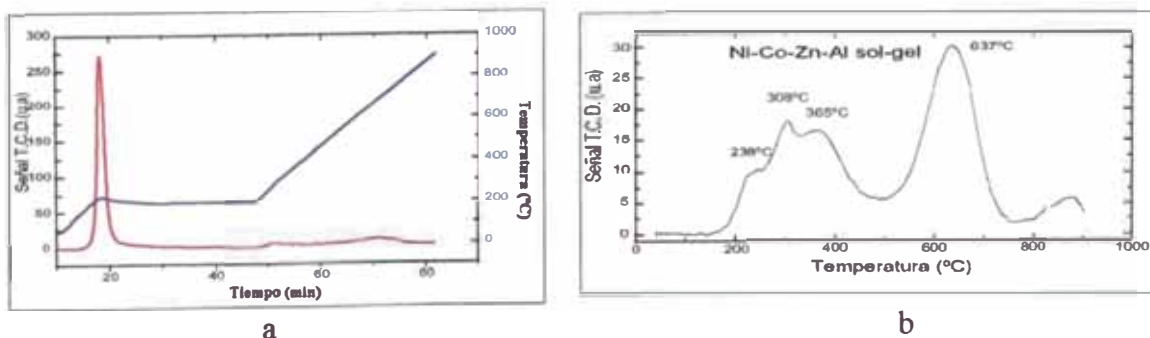


Figura 3.3. Perfiles TPR de las muestras de (a) Cu-Mg-Al y de (b) Ni-Co-Zn-Al

El perfil TPR de la muestra Cu-Mg-Al (figura 3.3a) presenta el pico atribuido a la reducción de Cu^{2+} al Cu^0 semejante al obtenido en muestras similares [58]. En el caso del catalizador Ni-Co-Zn-Al el TPR es más complejo pues se detectan varios picos de reducción a bajas temperaturas (figura 3.3b), que podrían corresponder a la reducción gradual de Co_3O_4 [59]) y otra a 637°C atribuida a la reducción del NiO [58].

El espectro XPS del catalizador Ni-Co-Zn-Al permite asumir que el cobalto se encuentra formando Co_3O_4 en la muestra calcinada notándose un desplazamiento de energía de enlace para el Ni metálico causado posiblemente por una transferencia de carga electrónica hacia el metal. El aumento de la densidad de carga puede por un lado disminuir la energía de enlace C=C mediante un incremento de la repulsión de los 4 electrones que interactúan y por otro, favorecer la interacción con el orbital π^*_{CO} de tal forma que se promociona el enlace C=O frente al C=C [60, 61].

Para el catalizador Cu-Mg-Al, la hidrogenación del crotonaldehído se realizó en flujo de H_2 diluido en He y H_2 puro observándose en ambos casos una caída de actividad del catalizador conforme aumentaba el tiempo de reacción (fig. 3.4a) [23]. En H_2 puro se obtuvo más altas conversiones al favorecerse la hidrogenación sin detrimento de la selectividad (fig. 3.5a.). En el caso del catalizador Ni-Co-Mg-Al los resultados (en flujo de H_2 diluido) revelaron datos de conversión y selectividad mayores que el caso anterior, obteniéndose como dato interesante una selectividad de alcohol crotilico de hasta 9.5% con una conversión del 13% (fig. 3.4b). En la fig 3.5a se compara el comportamiento catalítico del Cu-Mg-Al con el del Ni-Co-Mg-Al. El catalizador Ni-Co-Mg-Al fue sometido a estudios más detallados para observar la dependencia de la presión parcial de H_2 en el proceso catalítico (fig. 3.5b).

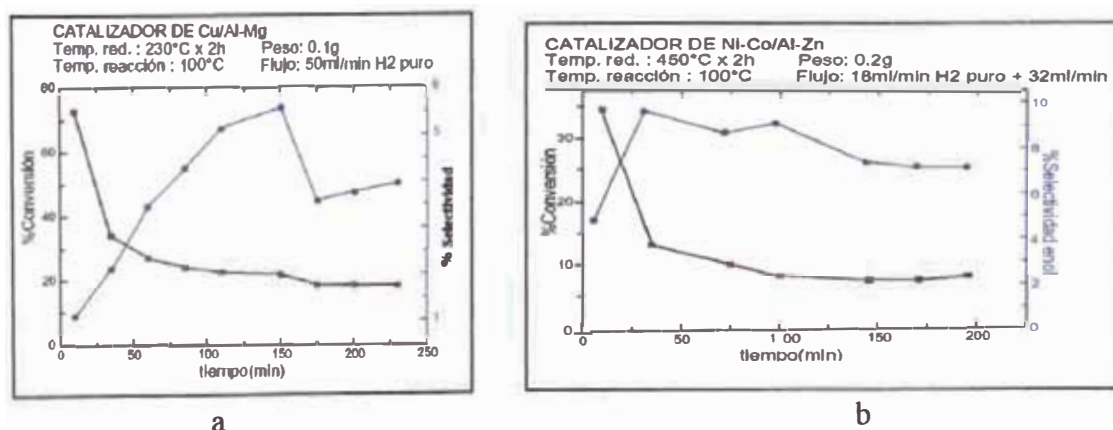


Fig 3.4. (a) Dependencia del %selectividad y %conversión vs tiempo para el Cu-Mg-Al y (b) para el Ni-Co-Mg-Al

En el caso del catalizador Ni-Co-Mg-Al los resultados (en flujo de H₂ diluido) revelaron datos de conversión y selectividad mayores que el caso anterior, obteniéndose como dato interesante una selectividad de alcohol crotilico de hasta 9.5% con una conversión del 13% (fig. 3.4b). En la figura 3.4a se compara el comportamiento catalítico del Cu-Mg-Al con el del Ni-Co-Mg-Al.

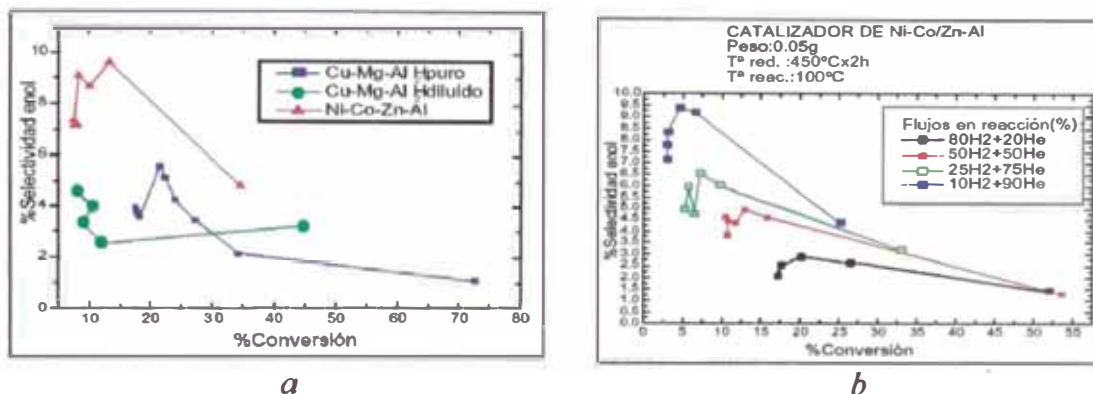


Figura 3.5 a) Selectividad Vs. Conversión para catalizadores Cu-Mg-Al y Ni-Co-Mg-Al. b) Selectividad Vs. Conversión para el catalizador Ni-Co-Mg-Al

Para el catalizador Ni-Co-Mg-Al se ha propuesto un modelo cinético de la hidrogenación selectiva del crotonaldehído basado en la desactivación más probable, que se debe a la formación de coque sobre la superficie del catalizador en los centros activos ocupados, en el se tiene en cuenta su gasificación con hidrógeno de la reacción. Este modelo conduce a la aparición de una actividad residual como consecuencia del equilibrio desactivación-gasificación que se produce sobre la superficie del catalizador [23].

En resumen, la aplicación de espinelas basadas en Ni-Co/ZnAl₂O₄ en el trabajo de Picasso y col [23] el catalizador Ni-Co/ZnAl₂O₄ ha mostrado buena selectividad C=O en la hidrogenación del crotonaldehído. Esto se verificó por la técnica XPS analizando los cambios en las propiedades electrónicas de los metales Ni y Co en la muestra de Ni-Co-Zn-Al tras su reducción y se comprobó que esta característica probablemente favoreció la selectividad hacia alcohol crotilico.

Los catalizadores basados en metales nobles, tales como Pt, Ir, Os han sido ampliamente estudiados para hidrogenación de aldehídos α , β insaturados, sin embargo los metales nobles hidrogenan el enlace C=C más rápido que el grupo C=O, debido a que la hidrogenación del enlace de C=C es termodinámico más favorable, además

diversos promotores son frecuentemente requeridos para mejorar la selectividad hacia los alcoholes insaturado [62]. Diversos autores han seguido diversos acercamientos para modificar las características intrínsecas de los metales noble, mediante:

- i.- adición de un segundo el metal para formar un componente bimetálico, (Pt-Fe, Pt-Ru o Pt-Co, o Pd-Fe [62]
- ii.- zeolitas y ayudas reducibles, como TiO_2 [63];
- iii.- métodos especiales de reducción a baja temperatura [64];
- iv.- adición de cationes metálicos, tales como Sn^+ [65].

El uso de metales no-nobles para la hidrogenación selectiva de los aldehídos α,β insaturados se ha extendido en la literatura. El níquel y el cobre han demostrado características interesantes de chemo-, regio-, y del estereoselectividad para las reacciones de la hidrogenación [66], pero no exhiben una alta selectividad para formar alcoholes insaturados a partir de α,β aldehídos insaturados. Tentativas para mejorar las características catalíticas intrínsecas del cobre y del níquel incluyendo la formación de partículas bimetálico Ni-Cu [67] y la interacción metal-soporte, como en el caso de Cu/ Cr_2O_3 [68]. Envenenamiento de los catalizadores de cobre por cloro o sulfuro incrementa la selectividad de alcoholes insaturados, pero a expensas de la decaimiento importante de actividad [69].

Últimamente, los esfuerzos de investigación han ido en aumento en la dedicación de desarrollar catalizadores para hidrogenar selectivamente al grupo carbonilo. Materiales con interesante potencial catalítico son los óxidos no estequiométricos de estructura espinela como los óxidos preparados por descomposición a bajas temperaturas de precursores coprecipitados. Marchi y col. [70] trabajaron en la preparación de un sistema de catalizadores preparados por el método de coprecipitación una de serie de catalizadores que contienen una serie de partículas muy pequeñas de Cu^0 altamente dispersados en una fase espinel de Zn-aluminato. La fórmula general del catalizador espinela como base, fue $\text{Cu}_{0.5}^0 \cdot [\text{MO}] 0.5 \cdot \text{ZnAl}_2\text{O}_4$, donde M^{2+} es Zn^{2+} , Co^{2+} , o Ni^{2+} . Luego estos catalizadores fueron probados en la hidrogenación en fase líquida del cinamaldehído (3-fenil-2-propanal) y comparado con el desempeño de un catalizador monofuncional Cu/ SiO_2 , preparado por el método de impregnación de humedad incipiente. Los autores tuvieron como objetivo explorar la posibilidad de

Capítulo 3. Aplicaciones de las Espinelas en Reacciones de Hidrogenación, Combustión, Redox, Catálisis Ambiental y en Procesos de Reformado

mejorar drásticamente las propiedades intrínsecas del cobre en la hidrogenación del grupo C=O por generación de una alta densidad dual de sitios activos de $\text{Cu}^0\text{-M}^{2+}$.

Los resultados de la caracterización presentados en el trabajo de Marchi y col [70] demostraron que todas las muestras presentan características texturales similares (área superficial, volumen del poro, y radio específicos del poro) pero diferentes características estructurales. El catalizador Cu/SiO_2 no reducido contiene los cristalitas grandes de CuO . Después de la reducción con H_2 , las partículas grandes Cu^0 formadas presentan muy poca interacción con el soporte SiO_2 , (figura 3.6a). El Cu-Zn-Al y las muestras de Cu-Zn-Al y Ni-(Co)-Zn-Al contienen solos al óxidos del Cu(Co,Ni)O muy bien dispersados en una fase no-estequiometrica de Zn-Aluminato .

El tratamiento con hidrógeno a 473K transforma totalmente CuO al cobre metálico, pero no reduce los cationes de Co^{2+} y de Ni^{2+} . El catalizador reducido Cu-Ni (Co)-Zn-Al contiene partículas muy pequeñas de Cu^0 que son altamente dispersadas en la espinela no-estequiométrico, como muestra la figura 3.6(c), estos favorecen la generación de los sitios duales en la superficie Cu-M^{2+} , en donde $\text{M} = \text{Zn, Ni, y Co}$ [70]. Una situación intermedia con respecto al tamaño del cristal del metal y metal-soporte es la interacción que debe esperar la muestra binaria de Cu-Al , figura 3.6 (b)

La hidrogenación del cinamaldehído (CAL) en catalizadores metálicos de Cu formó esencialmente cinamol (COL), hidrocinaldehído (SAL), y el hidrocinalmol (SOL). La evolución de la conversión del CAL se muestra en la figura 3.7. La velocidad de conversión del CAL en los catalizadores terciarios Cu-Zn-Al y cuaternarios Cu-Ni-(Co)-Zn-Al fueron significativamente mas altos que en Cu-Al y Cu/SiO_2 . Después de 5 horas de reacción la conversión del CAL fue total a Cu-Zn-Al y Cu-Ni-(Co)-Zn-Al , pero el X_{CAL} fue solamente de 0.4 y 0.6 para el Cu/SiO_2 y Cu-Al respectivamente

Los resultados catalíticos de Marchi y col [70] sugieren fuertemente que la hidrogenación del cinamaldehído en los catalizadores de Cu ocurre por diversos mecanismos de la reacción dependiendo de las características de composición y de la superficie del catalizador (figura 3.7). La muestra Cu/SiO_2 , que contiene el tamaño más grande del cristallito del medio Cu^0 del sistema de catalizadores, demostró actividad baja para convertir la CAL y era menos selectiva hacia la formación de COL. Porque SiO_2 es una soporte inerte y la interacción entre los cristalitas grandes de Cu^0 y es soporte

Capítulo 3. Aplicaciones de las Espinelas en Reacciones de Hidrogenación, Combustión, Redox, Catálisis Ambiental y en Procesos de Reformado

son débiles, la hidrogenación del CAL sobre Cu/SiO₂ ocurriría por un mecanismo del monofuncional en el cobre metálico. El orden de reacción del CAL es cero en Cu/SiO₂, probablemente porque la gran superficie de los cristales de cobre metálico es rápidamente saturada por la adsorción de las moléculas del CAL (figura 3.8).

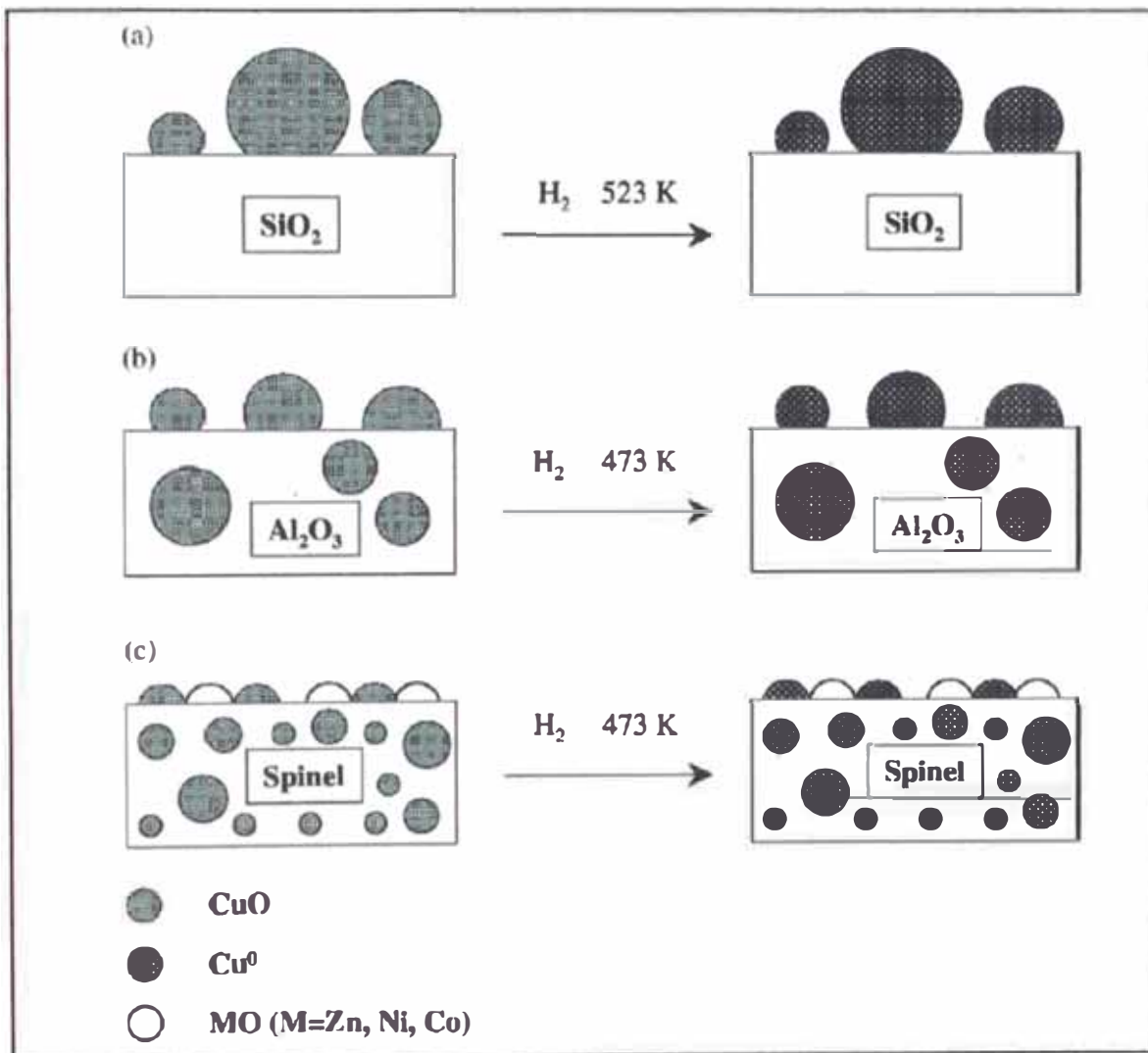


Figura 3.6. Representación simplificada de la superficie y el bulk de las especies reducidas y no reducidas de los catalizadores

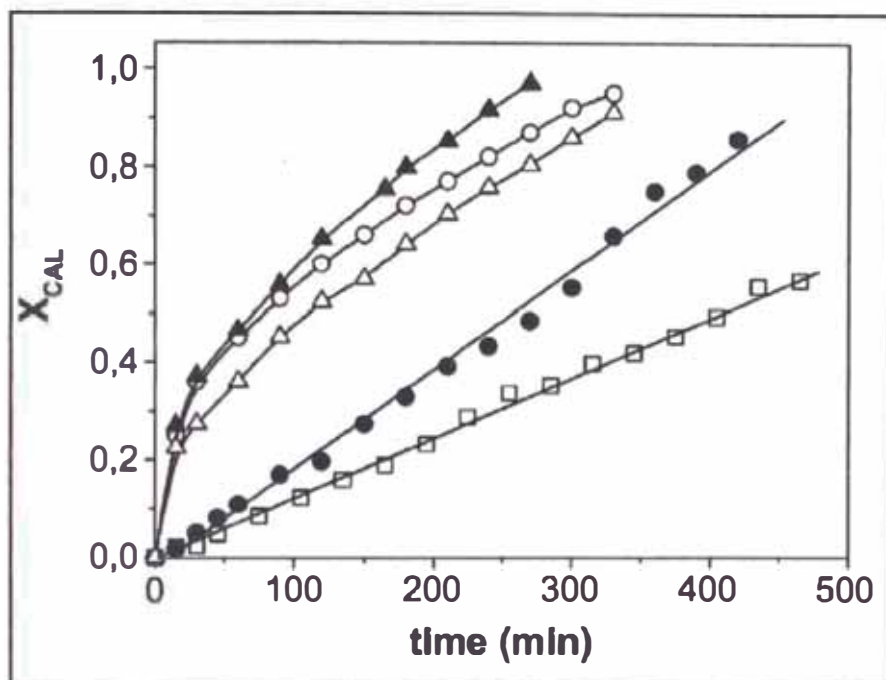


Figura 3.7 Conversión del cinamaldehído en función del tiempo [393 K, 10bar, 1g de catalizador]. Cu/SiO_2 (\square), $Cu-Al$ (\bullet), $Cu-Zn-Al$ (\circ), $Cu-Ni-Zn-Al$ (\blacktriangle), $Cu-Co-Zn-Al$ (\triangle).

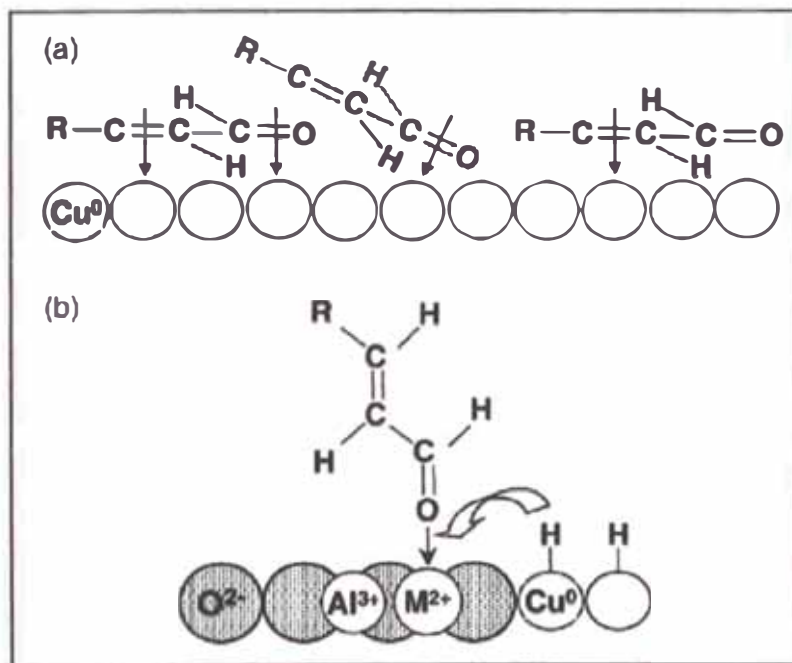


Figura 3.8. Modos de adsorción de las moléculas del cinamaldehído, sobre catalizadores de Cu.

La alumina es mejor soporte para la dispersión del cobre comparado con la silica, pero no provee por si solo centros activos para la hidrogenación del CAL. El catalizador ternario Cu-Zn-Al contiene muy pequeñas partículas de Cu^0 que son

altamente dispersados en una fase de zinc aluminato. La fórmula básica del catalizador tipo espinela es $\text{Cu}_{0.5}^0 \cdot [\text{ZnO}]_{0.5} \cdot \text{ZnAl}_2\text{O}_4$. La alta dispersión de los pequeños cristales de Cu^0 y la concentración de Zn en la matriz de espinela favorece la interacción entre partículas de Cu^0 y sitios cationicos de Zn^{2+} . El catalizador Cu-Zn-Al es aproximadamente de una orden de magnitud más activo que el Cu/SiO₂, e hidrogena preferentemente los grupos C=O de las moléculas de CAL formando predominantemente COL. Estos resultados catalíticos pueden explicarse considerando la presencia de cationes Zn^{2+} que provee de nuevos sitios superficiales por adsorción e hidrogenación del CAL.

3.2 APLICACIÓN DE ESPINELAS EN LA HIDROGENACIÓN DEL ACETILENO

El estudio de catalizadores de hidrogenación basados en espinelas de Ni ha sido un importante campo de trabajo por el grupo de Monzon y col [13] durante los últimos años. El menor coste económico del Ni supone una clara alternativa a los metales nobles. Sin embargo, el principal inconveniente de este metal de transición es su alta tendencia a la formación de coque. No obstante, el níquel soportado en alúmina es usado comúnmente en reacciones industriales, como reformado con vapor de metano e hidrocarburos ligeros, producción de gas de síntesis e hidrogenaciones selectivas. Las altas temperaturas requeridas para los procesos de reformado conducen a la obtención tras calcinación de catalizadores con estructura tipo espinela, NiAl_2O_4 , con una buena resistencia térmica.

Como ejemplo en el trabajo de Monzón y col. [13], la espinela basada en un catalizador Ni-Zn-Al se ha preparado por el método sol-gel (Ni-SG) para su comparación, en hidrogenación selectiva de acetileno, con el método de coprecipitación (Ni-CP) empleado en trabajos anteriores del mismo autor, junto con un catalizador comercial de Pd/Al₂O₃. El mejor comportamiento del Ni-SG frente al Ni-CP parece deberse al mayor tamaño de partícula del Ni y al carbono superficial residual presentes en el primero. Los resultados de reacción se ajustaron a un modelo previamente desarrollado que relaciona actividad, selectividad y formación de coque.

Uno de los principales objetivos en la preparación de catalizadores basados en espinelas es obtener una buena dispersión de los cationes para evitar segregaciones de las

diferentes fases. Con este fin, en el trabajo de Monzón y col. [13] se ha aplicado hidrotalcitas como precursores para la hidrogenación del acetileno. Estas son hidróxidos dobles de tipo $[M^{+2}_{1-x}M_x^{+3}(\text{OH})_2]x^+$. $[A^{n-}_{x/n}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Su estructura consiste en brucita tipo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ donde una sustitución parcial M^{+2}/M^{+3} ha tenido lugar, que constituye la carga positiva balanceándose ésta con las carga aniónica (generalmente carbonatos) asociada con una cantidad variable de agua. Las hidrotalcitas han recibido mucha atención en años recientes como precursor catalítico después de la calcinación. Estos se transforman en óxidos mixtos, usualmente con pequeños tamaño de cristal, alta estabilidad térmica, y una larga área de superficie específica [13].

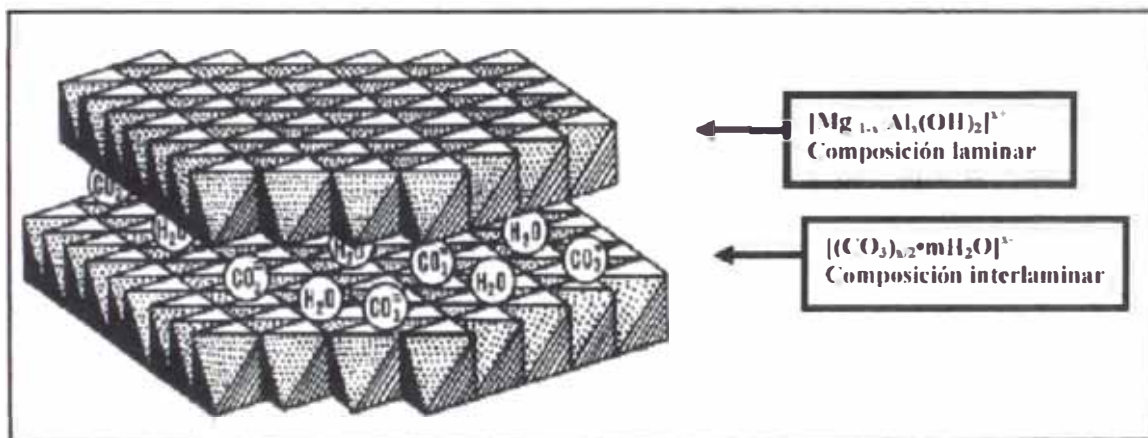


Figura 3.9 Estructura de las Hidrotalcita

Monzon y col. [13], estudiaron el efecto de la relación molar del Ni/Zn en la actividad, selectividad y formación de coque del catalizador $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, que a su vez fueron modificados con Cr^{3+} o Fe^{3+} , durante la hidrogenación del acetileno.

El cambio en la formación de coque versus el tiempo de reacción durante la hidrogenación del acetileno se muestra en la figura 3.10 (a), para las muestras con cromo y figura 3.10 (b) para las muestras con hierro. A medida que el contenido de Ni se incrementa la formación de coque también se incrementa. En las muestras con solo Ni la formación de coque es extremadamente alta, con concentraciones mas grandes que el 50% dentro de pocos minutos de reacción.

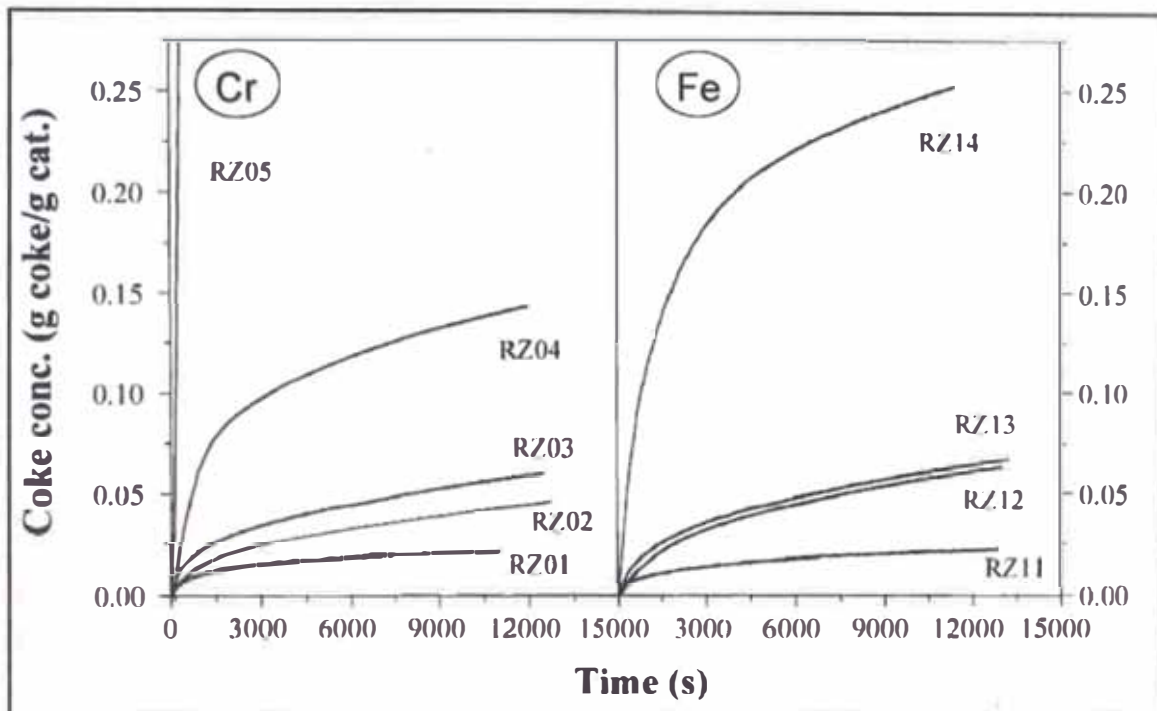


Figura 3.10 Cambio en la concentración del coque durante la hidrogenación del acetileno, muestras conteniendo cromo (izquierda), muestras conteniendo hierro (derecha).

En cuanto a la actividad, el trabajo de Monzón [13] mostró que las muestras sin Ni (RZ01 y RZ11, figura 3.10) no son activas durante la hidrogenación, mientras que para las series de los catalizadores con Fe y Cr, la conversión decreció mientras el contenido de níquel aumenta (figura 3.11). A altos contenidos de níquel no mejora la conversión del acetileno, pero incrementa la formación del coque.

En cuanto a la selectividad (Fig. 3.12) en los catalizadores con Ni mostró que el incremento en selectividad ha sido atribuido al rol benéfico del coque en esta reacción; la hidrogenación del acetileno toma lugar en la monocapa de las especies hidrocarbonosas (etilidina) fuertemente quimisorbidos en los sitios metálicos [13]. Esta conclusión es confirmada en la figura 3.13 donde se observa una relación lineal entre el cambio de formación de selectividad de etileno y la concentración del coque. Con respecto al papel de el catión trivalente agregado (cromo y hierro), puede ser observado para una concentración dada coque, las muestras con contenido de cromo (figura 3.13 (a)) son siempre más selectivas que las muestras con contenido de hierro (figura 3.13 (b)), probablemente debido a la diversa acidez superficial que se presentan estos dos

cationes. Puede por lo tanto inferirse que el Cr tiene un papel benéfico más grande que el hierro.

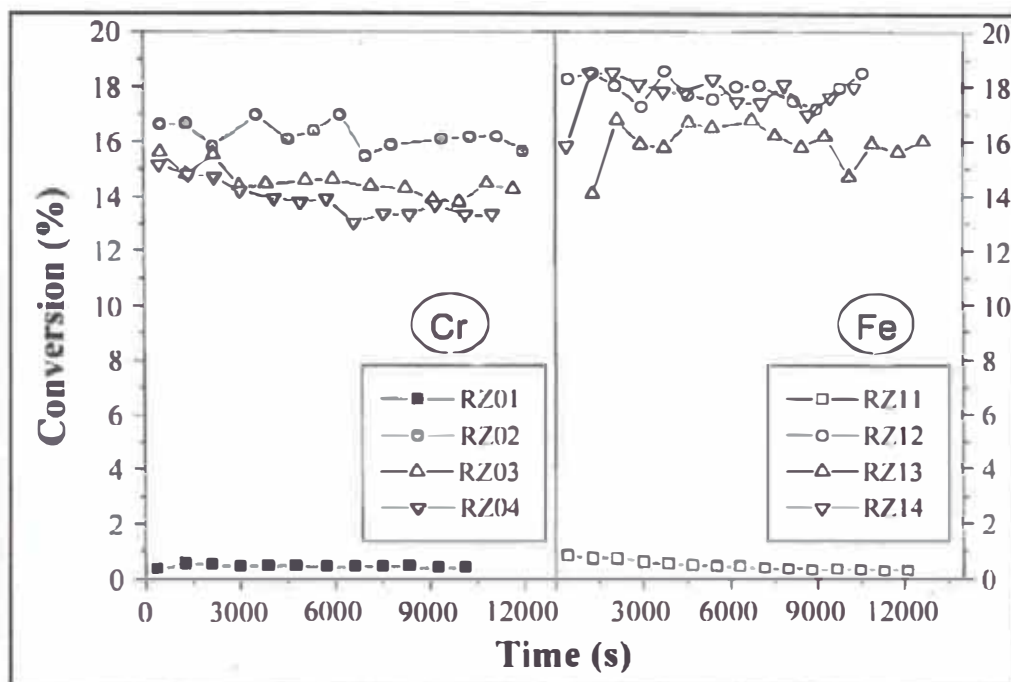


Figura 3.11 conversión del acetileno versus el tiempo de reacción. Muestras con contenido de cromo (izquierda), muestras con contenido de hierro (derecha)

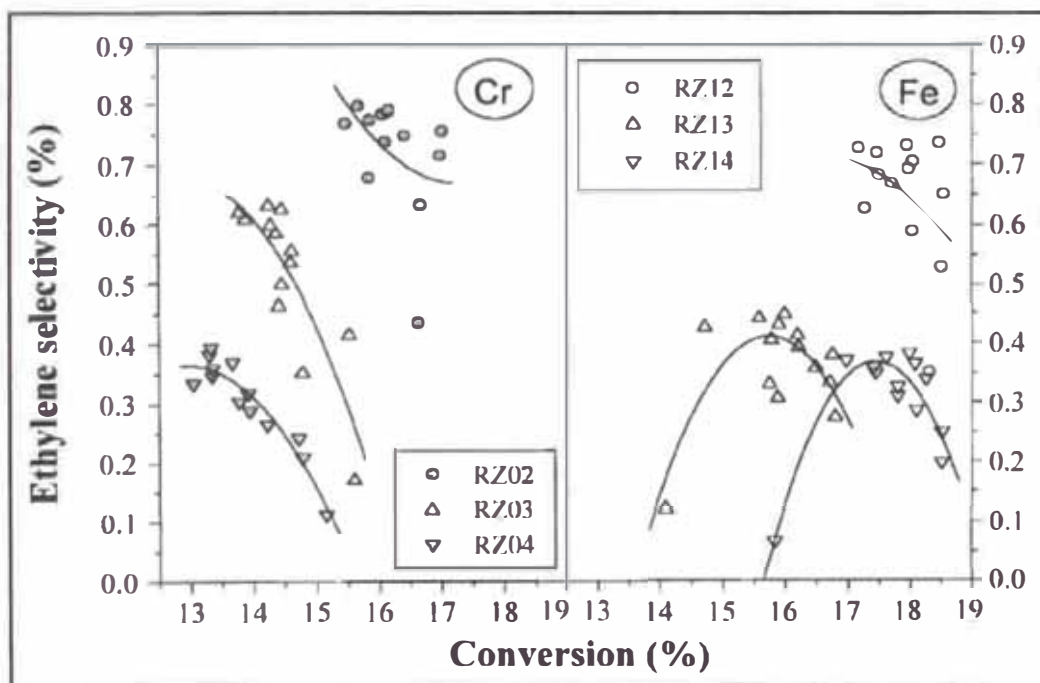


Figura 3.12. Cambio en la selectividad del etileno con la conversión de acetileno. (izquierda) muestras con contenido de cromo, (derecha) muestras con contenido de hierro

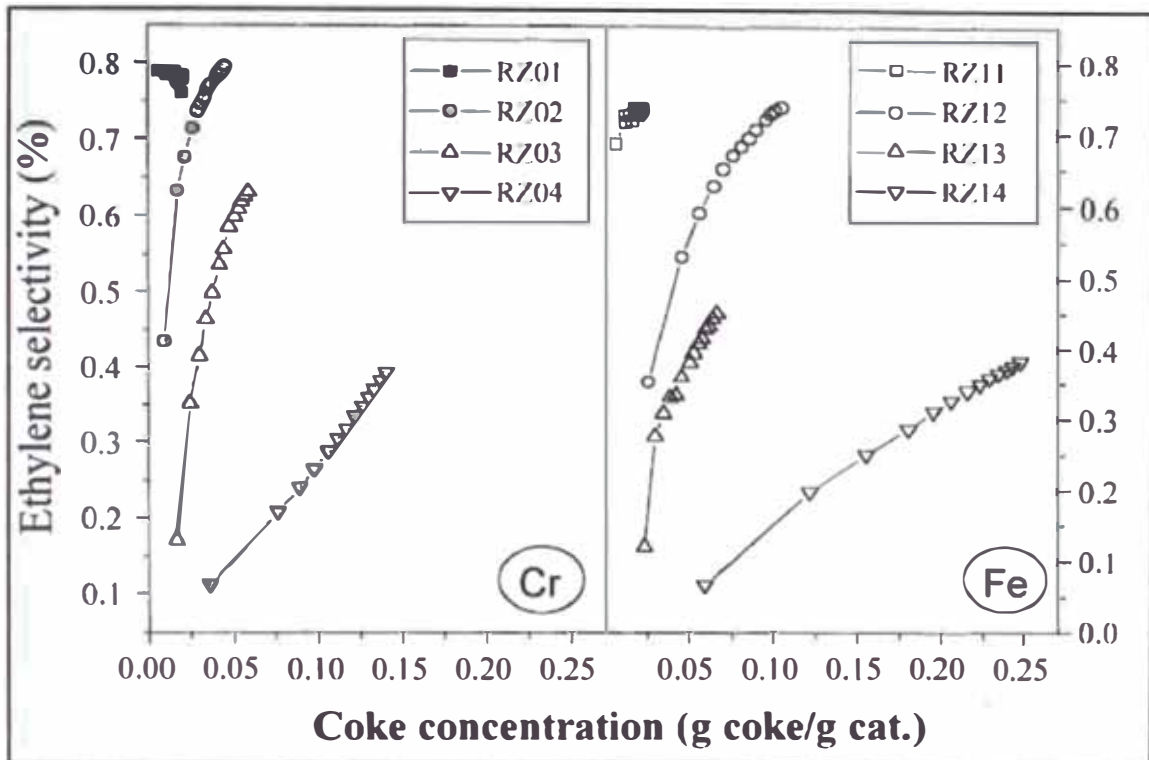


Figura 3.13. Cambio en la selectividad del etileno versus la formación de coque. Izquierda, muestras con contenido de cromo. Derecha muestras con contenido de hierro

En cuanto a la selectividad de la formación del metano versus el tiempo (figuras 3.14 y 3.15), en el trabajo de Monzón [13] se muestra que los catalizadores con Ni presentan una buena selectividad inicial a la formación del metano, pero esta decrece repentinamente a medida que transcurre el tiempo de reacción. Además, tales selectividades hacia el metano aumenta con el contenido de níquel (figura 3.15), mas evidente en muestras que contienen Fe que en las muestras que contiene Cr. Inversamente, estos catalizadores sin contenido de Ni (RZ01 y RZ11) son débilmente selectivos a la formación del metano, y sus selectividades aumentan levemente con el tiempo de reacción. Esto sugiere que la formación de metano sigue diferentes mecanismos en presencia y en ausencia de Ni. La formación del metano y de coque en los catalizadores que contienen Ni debe ser relacionada por la presencia de sitios activos de hidrogenólisis, formados durante la reducción del Ni^{2+} interactuando débilmente con el soporte.

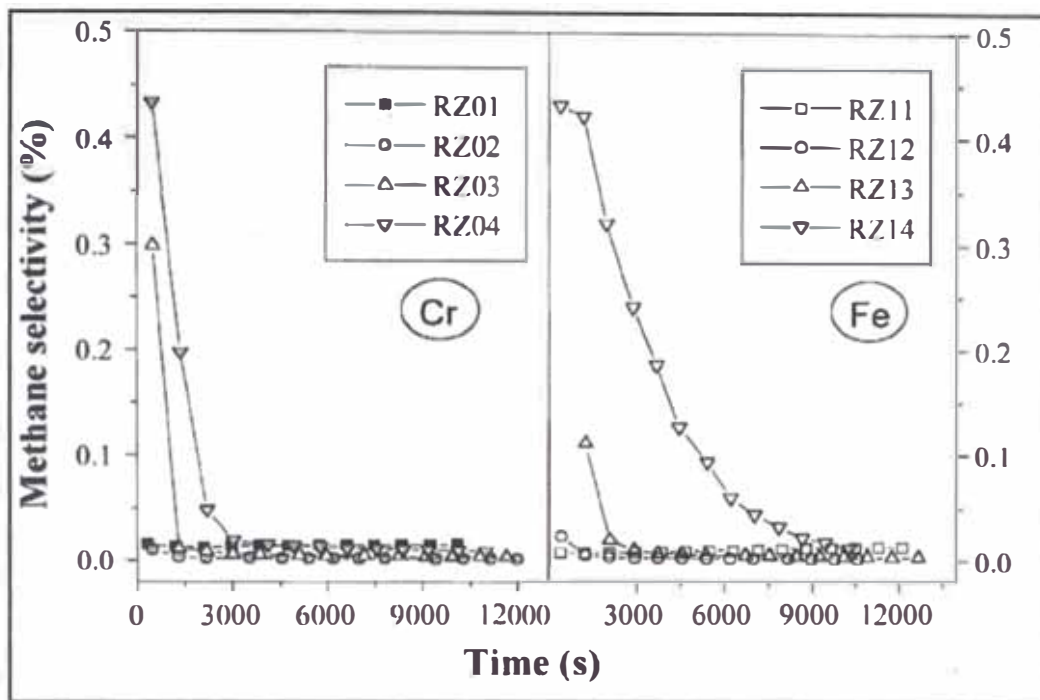


Figura 3.14 Cambio en la selectividad del metano versus el tiempo de reacción. Izquierda muestras con contenido de cromo. Derecha muestras con contenido de hierro

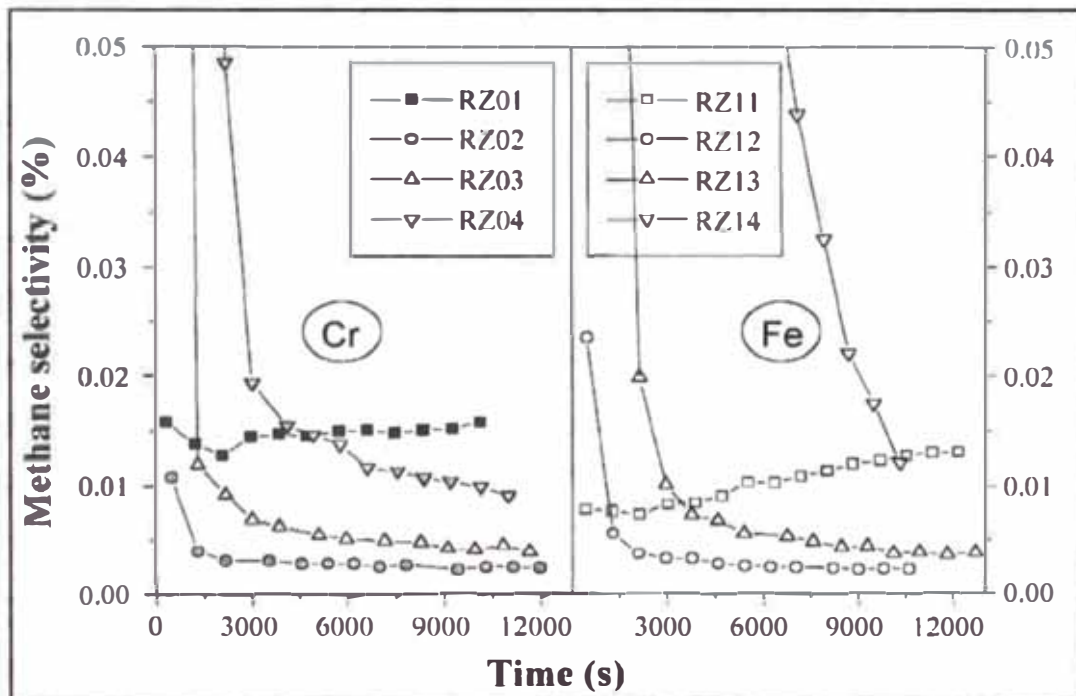


Figura 3.15 Ampliación de la figura 3.14. Izquierda muestras con contenido de cromo. Derecha muestras con contenido de hierro

La relativa concentración de los sitios para la hidrogenólisis depende de la reacción de Ni/Zn. Todos los resultados indican que para ambas series de catalizadores, un valor óptimo del cociente de Ni/Zn conlleva a mejores valores de actividad, selectividad y formación de coque. Los valores de conversión y producción de etileno se muestran en la figura 3.16 (partes (a) y (b), respectivamente) versus $Ni/(Al+M^{3+})$, $M=(Cr^{3+}$ o $Fe^{3+})$.

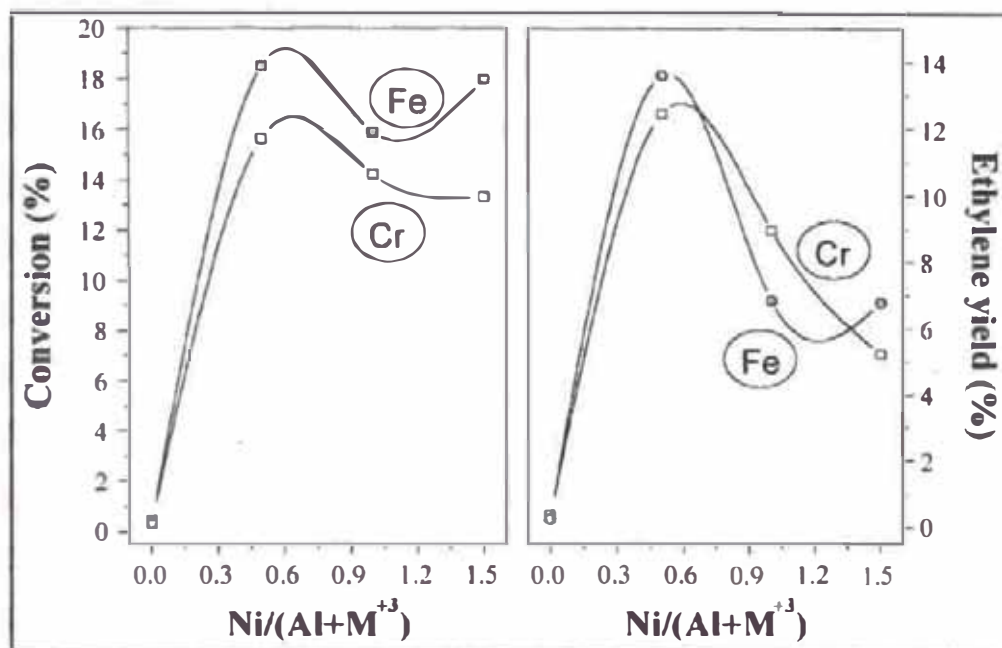


Figura 3.16 cambio en la conversión del acetileno (izquierda) y rendimiento de etileno (derecha) con $Ni/(Al+M^{3+})$. ($M^{3+} = Fe, Cr$)

Como se observa de las figuras 3.16, el máximo observado en ambos diagramas corresponden a la cantidad óptima de níquel en la composición de los soportes (muestras RZ02, RZ12), el cual confirma el rol benéfico de la adición de ZnO para modular propiedades catalíticas del níquel. La presencia de zinc disminuye drásticamente la formación de coque en la superficie del catalizador. Los catalizadores modificados con hierro son más propenso formación de coque que los que contienen cromo.

En resumen, en el trabajo de Monzón [13], la hidrogenación del acetileno es una reacción estructuralmente sensitiva. La selectividad puede ser modificada por cambios en la composición química del catalizador. Se ha encontrado que la adición de cristales de ZnO reduce drásticamente la formación de coque, y esta reducción puede incluso ser mejorado por la adición de cromo en lugar de hierro. Un óptimo valor en la relación de

Ni/Zn pudo ser encontrado, alto rendimiento para la actividad en la hidrogenación del acetileno y bajos valores en la formación de coque. Consecuentemente, la adición de ZnO permitió un buen desempeño catalítico de los catalizadores de Ni. Además, un incremento en la concentración de Ni trajo bajas conversiones y rendimientos en la formación del etileno pero incrementó la formación de coque. La existencia de una relación óptima Ni/Zn según Monzón [13] es la consecuencia de una concentración mínima de sitios metálicos para la hidrogenosis (responsables para la selectividad del metano), siendo la mayor parte de ellos sitios activos para la hidrogenación (responsables de la selectividad del etileno) en el Ni reducido.

3.3 APLICACIÓN EN REACCIONES DE COMBUSTIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COV'S) son unos de los principales contaminantes primarios del aire debido a sus efectos tóxicos. Para su eliminación, la combustión catalítica presenta muchas ventajas frente a la térmica, tales como alta eliminación de contaminantes, bajas temperaturas de operación y emisión baja de hidrocarburos sin quemar [71].

Los catalizadores de combustión normalmente aplicados se basan en metales nobles (como Pd, Pt y Rh). Moro-oka y col. [72] estudiaron las características catalíticas de varios óxidos metálicos en la oxidación de COV's y encontraron que la actividad sobre catalizadores basados en metales nobles fue más alta que la correspondiente a los óxidos. La aplicación de catalizadores basados en metales nobles es limitada por el alto costo. La sustitución total o parcial con el metal de transición en lugar del noble la atraído mucho la atención en estos últimos años [73].

Min Chen y col. [19] han comparado una serie de catalizadores basados en espinelas en la combustión de VOC's (etanol, tolueno, acetona y éter acético). Los ensayos de actividad se realizaron con la prueba de oxidación total del etanol, tolueno, acetona, y éter acético en un reactor del flujo lecho fijo con 150 mg de catalizador. La temperaturas de operación fueron en el rango 25-500° C, velocidad espacial volumétrica de 5000 h⁻¹. La temperatura se monitoreó antes y después del reactor. El análisis del efluente del reactor fue realizado en línea con un cromatógrafo de gases con FID. La actividad catalítica de la tabla 3,1 corresponde a una conversión del 98 %. (T_{98}) en la

Capítulo 3. Aplicaciones de las Espinelas en Reacciones de Hidrogenación, Combustión, Redox, Catálisis Ambiental y en Procesos de Reformado

oxidación total del etanol, tolueno, acetona, y éter acético en muestras de NiCo₂O₄, K-NiCo₂O₄, y Al-NiCo₂O₄.

Tabla 3.1. Temperaturas de la actividad de oxidación de los tres catalizadores

Catalizador	T_{98} (Tolueno)/° C	T_{98} (Acetona)/° C	T_{98} (Etanol)/° C	T_{98} (Acetic Ether)/° C
NiCo ₂ O ₄	300	340	280	370
K-NiCo ₂ O ₄	250	270	220	330
Al-NiCo ₂ O ₄	350	350	300	400

Los resultados de la tabla 3,1 indican que de la serie de catalizadores basados en NiCo₂O₄, el catalizador K-NiCo₂O₄ ha tenido una muy buena actividad entre los tres catalizadores preparados por ellos (NiCo₂O₄, K-NiCo₂O₄ y Al-NiCo₂O₄). Por ejemplo, en el catalizador K-NiCo₂O₄, el T_{98} del tolueno es 50° C y 100° C más bajos comparados con los catalizadores de NiCo₂O₄ y Al-NiCo₂O₄. Resultados similares se obtuvieron con los demás sustratos, sugiriendo que la actividad en la oxidación de COV's fue influenciada virtualmente por el componente alcalino en K-NiCo₂O₄. Los autores sugieren que el efecto promotor del potasio se debe a la existencia de una fuerte interacción de éste con la espinela NiCo₂O₄. Se puede observar también de la tabla 3.1, el etanol fue oxidado más fácilmente, seguido del tolueno y éter acético y corresponde a la facilidad usual en combustión de los compuestos según su estructura [74].

3.4 APLICACIÓN EN PROCESOS REDOX

Otras aplicaciones de los óxidos mixtos con estructura espinela se dan en las baterías recargables en las que se emplea como cátodo, espinelas de litio. La demanda por sofisticados sistemas de almacenaje de energía y capacidad aumentaron grandemente con el desarrollo de la industria electrónica y de los vehículos eléctricos. Estos últimos años, muchos electrodos positivos para las baterías recargables del litio se han divulgado, por ejemplo LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂, Li₂MnO₃, LiMn₂O₄ [75]. Entre ellos, la espinela LiMn₂O₄ [31] ha sido recientemente un material atractivo para la preparación de cátodo de ion litio, debido a su bajo costo, toxicidad más ligera y voltaje más alto [75]. Sin embargo, la capacidad del LiMn₂O₄ decae cuando se cumple un ciclo

por diversas razones, tales como la inestabilidad del electrolito orgánico en atmósfera altamente reductora [76], la disolución del manganeso dentro del electrolito [77], cambio de arreglo de la rejilla cristalina después de completar un ciclo [78], entre otros. El átomo del manganeso ha sido substituido parcialmente por otros elementos de transición, tales como Ni, [79], Cr [80], Co [81], para eliminar la disminución de la capacitancia.

Yen-Pei y col. [45] emplearon un nuevo método llamado **combustión inducido por microondas** para la síntesis del LiMn_2O_4 , y para la caracterización de carga y descarga del cátodo de LiMn_2O_4 fueron examinados mediante una celda, constituida de LiMn_2O_4 como cátodo y el metal Litio como ánodo separado por un separador de polipropileno micro-poroso. El electrolito usado fue 1M LiPF_6 en 50/50% Vol. mezcla de EC/DMC (Carbonato de Etilo/Dimetil Carbonato). El electrodo positivo fue constituido de una mezcla de 83% de LiMn_2O_4 , 10% acetileno negro, y 7% polyvinylidene fluoride (PVDF). La mezcla fue prensada sobre un tamiz de malla inoxidable a 250 kg/cm^2 y el secado al vacío 110° C por 12 h en un horno. Las celdas fueran cicladas en un rango de voltaje de 3,0-4,5V con una densidad corriente típica de $0,1 \text{ mA/cm}^2$ a temperatura ambiente.

El funcionamiento de LiMn_2O_4 como cátodo en la batería del ion litio fue examinado por el método del voltagrama. La figura 3.17 muestra el voltagrama cíclico para la celda de LiMn_2O_4 calcinadas a diferentes temperaturas, para la muestras A (LiMn_2O_4 600° C , 8 horas) y C (LiMn_2O_4 800° C , 8 horas), con una velocidad de barrido de 0.05 mV/s entre 3 y 4.5V. La curva corriente-voltaje muestra claramente la reversibilidad de este material sobre el deintercalación y el intercalación de Li^+ sobre el rango de 3.0-4.5V frente Li/Li^+ . Claramente, ambas muestras A y C revelaron dos pares picos redox en el voltagrama cíclico, implicando que los iones Litio son extraídos e insertados en la espinela LiMn_2O_4 por un proceso de dos etapas. Para la muestra A, dos picos anódicos fueron observados en 4.09 y 4.18 v. Sin embargo, para la muestra C, los picos del rendimiento anódico son más grandes y cambian hacia un potencial más bajo, aproximadamente entre 4.05 y 4.16V respectivamente. Por otra parte, como se ve en la figura 3.17, la muestra C tiene un pico mas agudo que la muestra A, indicando que la descarga ocurre en la parte plana de la curva de la muestra C. Por otro lado, como se muestra en la figura 3.18 según el diagrama, la primera descarga de la celda $\text{Li/LiMn}_2\text{O}_4$

funciona entre 3.0 y 4.5V a una densidad de corriente constante de 1 mA/cm². Para LiMn₂O₄ (A, B y C) calcinados a 600° C, 700° C y 800° C por 8 horas respectivamente, se presentan dos mesetas distintas en las curvas de descarga. Estas mesetas llegan a ser más pronunciadas con el aumento de la temperatura de calcinación que se atribuye generalmente a la mejor cristalinidad y de la disminución del número de los defectos en la estructura de las muestras [82]. Este resultado es fuertemente consistente con el voltograma cíclico de la figura 3.17

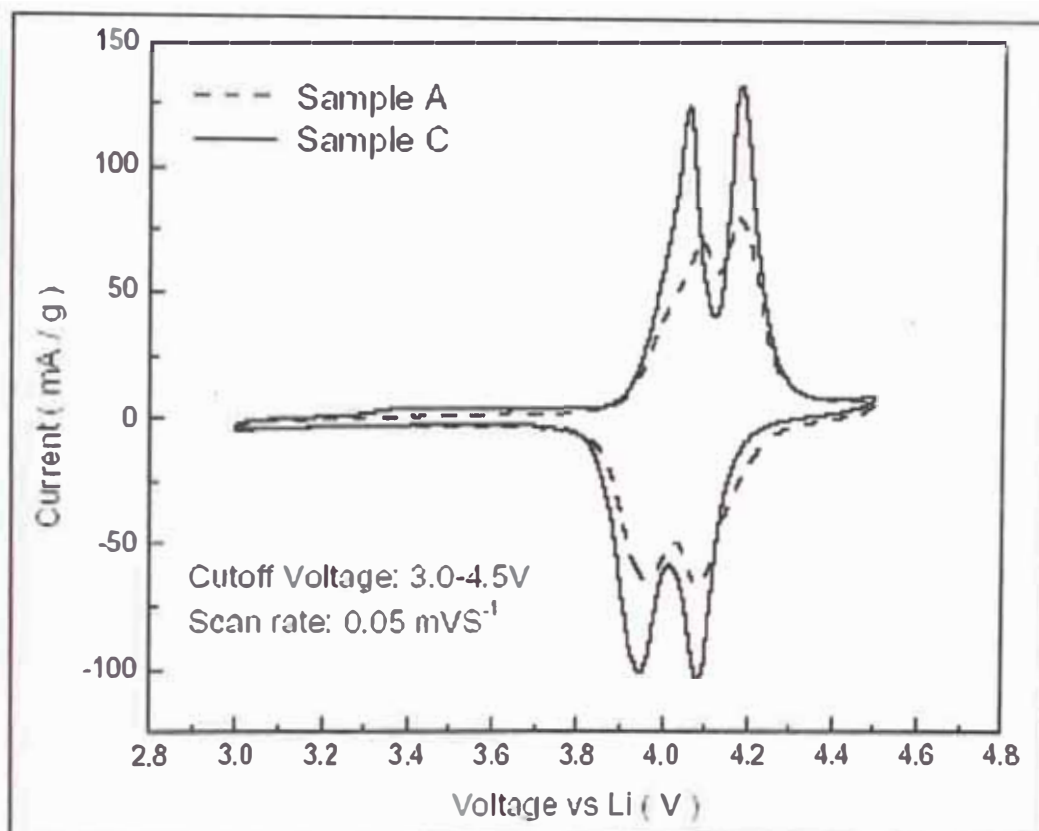


Figura 3.17 Voltograma cíclico sobre el potencial 3.0-4.5V para las muestras A y C a un velocidad de barrido de 0.05 mV/s

Los electrodos correspondientes experimentan dos procesos de oxidación-reducción reversibles. La muestra A presenta dos mesetas en 4,10 y 3,94V con una capacidad de corriente de descarga de 112mAh/g, comparado con la muestra B que tiene dos mesetas en 4,10 y 3,96V con una capacidad de corriente de descarga 125mAh/g, y la muestra C tiene dos mesetas en 4,10 y 3,97V con una capacidad de corriente de descarga 133mAh/g al inicio del ciclo. La muestra A proporciona una capacidad inicial mas baja y no bien definida las mesetas en la curva de la descarga debido a la pobre cristalinidad el calentamiento inducido por microondas a una baja temperatura (600° C). La muestra C proporciona una capacidad inicial más alta de

133mAh/g en la curva de descarga para todas las muestras. Por lo tanto, la espinela LiMn_2O_4 (muestra C) preparado por el método de combustión inducida por microondas puede ser usado como cátodo para las baterías de ion litio.

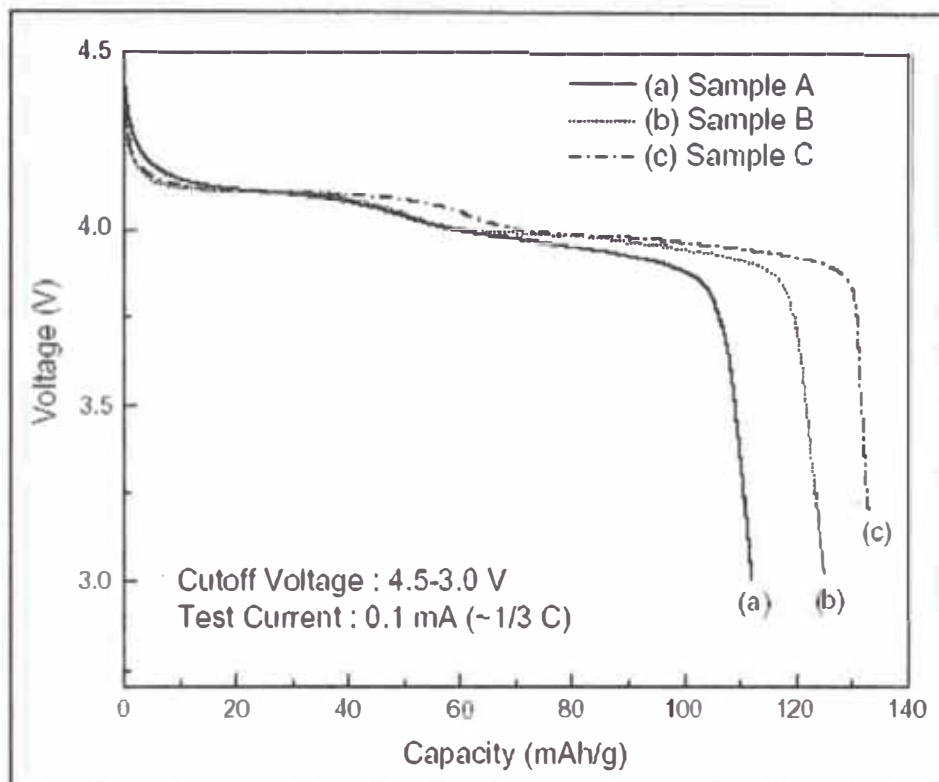


Figura 3.18. Curva para la primera descarga (a) Muestra A, (b) Muestra B, y (c) Muestra C, a una velocidad de corriente 0.1 mA

La relación entre la capacidad de descarga y el número del ciclo se observa en la figura 3.19 para las celdas $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ a una velocidad de corriente de 0,1mA y entre 3,0 y 4,5V con varias muestras operadas a temperatura ambiente. La caída de la capacidad de descarga de las celdas que usan la muestra C es un poco más rápida que las celdas para la muestra A y la muestra B. La pérdida de capacidad para los primeros 20 ciclos estaban cerca de 4,17% de la capacidad inicial para la muestra A, comparado a 7.20 % y a 8.27 % para las muestras B y C, respectivamente. La caída en la capacidad al usar una celda en una reacción de estado sólido, que fue preparada por la mezcla de Li_2CO_3 y MnCO_3 pre-calentado a 800°C por 8 horas con molienda intermitente y luego calentado a 800°C para 24 horas en aire, proporcionó una capacidad inicial de 118 mAh/g en la curva de descarga y una pérdida de capacidad alrededor de 4,38% para los primeros 20 ciclos.

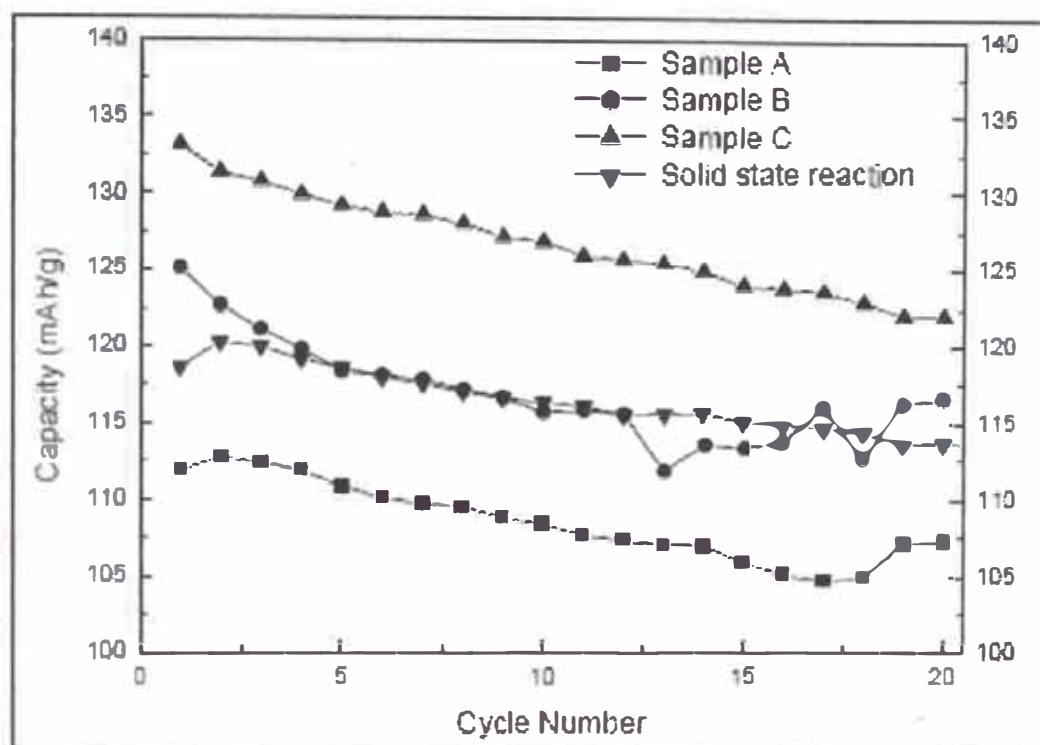


Figura 3.19 La variación de la capacidad de descarga versus número de ciclo para las celdas $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$: La muestra A, muestra B, muestra C, y la mezcla de los polvos Li_2CO_3 y MnCO_3 fue pre-calcinada a 800°C por 8 h y finalmente calcinada a 800°C por 24 h en aire.

Comparando la muestra C y la muestra en estado sólido, el trabajo de Yen Pei y col. [45] revela que la muestra C tiene una capacidad inicial más alta pero con una velocidad de caída de descarga un poco más rápida para los primeros 20 ciclos, quizás debido a la pérdida del oxígeno y el contenido más alto de Mn^{3+} aparecido para los polvos calentados por microondas LiMn_2O_4 recocido a la temperatura alta (800°C), como se sugiere. Se puede observar también que la capacidad de descarga aumenta con la temperatura del tratamiento térmico y que capacidad de descarga obtenida en el primer ciclo muestra un bajo valor (~ 112 mAh/g) para la muestra A (LiMn_2O_4 , calcinado a 600°C), este bajo valor puede ser atribuido principalmente a la baja velocidad de inserción entre el Li^+/Li .

Resumiendo, las muestras basadas en espinelas LiMn_2O_4 preparadas por combustión inducida por microondas [45] y mediante un apropiado calentamiento presentan una capacidad inicial excelente y propiedades reversibles comparadas con la reacción de estado sólido para la batería de ion-litio. Estos resultados puede deberse a que las muestras LiMn_2O_4 sintetizadas por combustión inducida por microondas [45] presentan una área superficial específica más alta.

Capítulo 3. Aplicaciones de las Espinelas en Reacciones de Hidrogenación, Combustión, Redox, Catálisis Ambiental y en Procesos de Reformado

El proceso denominado **Chemical Looping Combustión (CLC) o combustión química de bucle** ha sido propuesto como un método potencial de conversión de energía a bajo costo manteniendo una alta eficiencia de energía [83]. En tal proceso la combustión se realiza en dos reactores separados: el primero (oxidante) en el cual el combustible es oxidado por un óxido metálico como portador de oxígeno (usando por ejemplo óxidos tipo espinela), mientras que en el segundo reactor (regenerador), el material reducido, generado en el primer reactor, es reoxidado por aire. El material redox es continuamente recirculado entre los dos reactores. La corriente de aire caliente del regenerador es extendida a una turbina para la producción de energía, mientras que la corriente del oxidante, consistente en CO_2 y H_2O , es enviada a una unidad de separación de CO_2 , donde la alta concentración de CO_2 permite una recuperación económica. El desarrollo del proceso CLC confía en la disponibilidad de materiales redox capaces de presentar los siguientes requisitos [20]:

- i.- Buena reactividad redox con alta selectividad hacia productos completos de la oxidación.*
- ii.- Alta eficacia del intercambio del oxígeno, relación masa del oxígeno implicada en el proceso redox con la masa total del sólido*
- iii.- Regenerabilidad, es decir estabilidad durante ciclos redox repetidos a altas temperaturas (encima 800°C).*
- iv.- Resistencia mecánica a las tensiones de la fricción se asociaron a la recirculación de los polvos sólidos.*
- v.- Bajo costo.*

En base a consideraciones termodinámicas, materiales basados en espinelas de Ni, Co o Fe fueron identificados como candidatos potenciales para la CLC. Entre éstos, los óxidos del Ni muestran las características más prometedoras, que son [84]:

- i.- Poca volatilidad de la especie del Ni debajo de 1000°C .*
- ii.- Bien determinados para usos a altas temperaturas tales como reformado de vapor y reformado secundario.*

Ishida y col. [85] investigaron las propiedades redox del NiO, puro y dispersado en diversas compuestos inorgánicas: MgO, Y-estabilizado ZrO_2 (YSZ) y NiAl_2O_4 , por

medidas termogravimétricas durante los ciclos redox a temperatura constante y de combustión de carga química con recirculación de sólidos. Observaron que bajo una reducción en H_2 a $600^\circ C$ el NiO puro ya no puede ser reoxidado totalmente en aire a $1000^\circ C$, mientras que la reoxidación ocurre rápidamente cuando las partículas de NiO se mezclan completamente con YSZ o $NiAl_2O_4$. Villa y col. [20] prepararon un sistema NiO/ $NiAl_2O_4$ (relación de pesos 60/40) por el método de disolución/precipitación y se reportó un mejor funcionamiento en términos de regenerabilidad bajo diversos ciclos redox usando H_2 y CH_4 como reductores.

3.5 APLICACIÓN EN CATÁLISIS AMBIENTAL

El curtido al cromo es el método más utilizado por las industrias curtidoras en México, alrededor de un 80% utilizan al sulfato de cromo básico y solo el 20% utilizan el método de curtido al vegetal [22]. En el proceso de curtido de las pieles se utiliza el cromo (III) como $Cr_2(SO_4)_3$ y, consecuentemente la mayor parte del cromo encontrado en las aguas residuales es de este tipo y solo una pequeña cantidad de Cr (VI) en forma de cromato (CrO_4^{2-}) y dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), se ha reportado la presencia de Cr (VI), sospechando influencia de la industria curtidora. No obstante, existen circunstancias en la naturaleza que promueven la oxidación de especies de Cr(III) a Cr(VI) sobre todo en presencia de grandes cantidades de Mn y pequeñas cantidades de materia orgánica. En su calidad de metal pesado, el cromo se identifica como un agente de alta toxicidad, particularmente en forma de Cr (VI), con efectos potencialmente carcinogénicos, mutagénicos para el ser humano, bajo exposiciones prolongadas. Los óxidos mixtos basados en $MgAl_2O_4$ con estructura cristalográfica tipo espinela han sido obtenidos con grandes áreas superficiales con valores entre $150-300 m^2g^{-1}$ muy útiles para captura de especies metálicas y iones en solución. Otras aplicaciones de las espinelas son:

- i.- Aditivo para la captura de vanadio y óxido de azufre en craking catalítico,
- ii.- conversión de CO y O_2 a CO_2 , soportando metales (Pt y Fe),
- iii.- Obtención de cordierita,
- iv.- Elaboración de componentes electrónicos,
- v.- Retardador de flama.

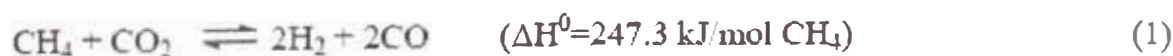
Capítulo 3. Aplicaciones de las Espinelas en Reacciones de Hidrogenación, Combustión, Redox, Catálisis Ambiental y en Procesos de Reformado

El trabajo de Flores y col. [22] muestra el uso potencial de los óxidos de aluminio, óxidos de magnesio y su combinación en la adsorción de cromo. En la literatura existen pocos trabajos relativos a la aplicación de materiales tipo espinela como adsorbente de Cr. En algunos trabajos sobre la adsorción de cromo se ha utilizado la alúmina (Al_2O_3) [86] y se reportó una capacidad máxima de 14 mg Cr (VI)/g de alúmina cuando se usó una solución de 20 ppm de Cr (VI). Comparativamente, la magnesia (MgO) en su fase periclasa con área específica inferior a las alúminas y espinelas posee sitios activos básicos que permiten la adsorción de aniones ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) dicromato.

3.6 EN PROCESOS DE REFORMADO

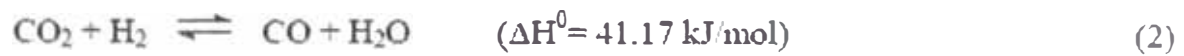
El dióxido de carbono que es lanzado a la atmósfera cuando los combustibles fósiles tales como gasolinas, gas natural, y carbón se queman, como resultado del enorme consumo mundial, la concentración del CO_2 en la atmósfera ha aumentado en el último siglo, incrementándose a razón de 1ppm por año, estimado para ser alrededor 2×10^{15} g del carbón por año. El incremento de la concentración de los gases de efecto invernadero, particularmente CO_2 en la atmósfera, es el responsable del cambio climático mundial.

En los últimos años ha tomado gran interés la reacción de reformado de metano con CO_2 , también conocido como reformado seco del metano (DRM) [87] para obtener gas de síntesis ($\text{H}_2 + \text{CO}$) ya que ofrece muchas ventajas frente a otros procesos tales como: aprovechamiento de gases causantes del efecto invernadero, la posible utilización como sistema de almacenamiento y transporte de energía, disponibilidad simultánea y a bajo coste de los reactantes en yacimientos naturales, y una relación de productos H_2/CO (1:1) favorable para la síntesis de hidrocarburos ligeros y compuestos oxigenados como ácido acético y metanol. La reacción de equilibrio de la producción del gas de síntesis, del CH_4 y del CO_2 es [87]:



Capítulo 3. Aplicaciones de las Espinelas en Reacciones de Hidrogenación, Combustión, Redox, Catálisis Ambiental y en Procesos de Reformado

Esta reacción es influenciada por la siguiente reacción simultánea el cual al final nos da una relación H₂/CO menor a 1



Para la producción de alcanos directamente del gas de síntesis, la reacción estequiometrica observada es la siguiente con una relación de alimentación requerida de H₂/CO igual a (n+1)/2n, el cual se puede ver es menor a la unidad



Aunque el reformado del metano se muestra como una ventaja económica y medioambiental, la realización de este proceso esta lleno de dificultades, ya que presenta una fuerte reacción endotérmica (ecuación 1) donde se requiere de altas temperaturas (> 1123K) para obtener una aceptable conversión. Sin la presencia de un catalizador, la velocidad de reacción es demasiada lenta para ser económicamente justificable. Estas dificultades necesita la presencia de un catalizador el cual pueda acelerar la reacción a una temperatura industrialmente factible (<1023K) y cinéticamente inhibido a la formación del carbón. Desde el punto de vista industrial el más prometedor de los metales para la utilización industrial son los catalizadores basados en Ni con baja tendencia a la formación de depósitos carbonosos y con alta actividad para la reacción, como alternativa a la utilización de catalizadores basados en metales nobles (Rh, Ru, Ir, Pt y Pd). Éstos son altamente activos y baja sensibilidad a los depósitos de carbón. La indisponibilidad de metales nobles limitan su utilización en procesos a gran escala además de costos elevados [87].

La mayor parte de los estudios están basados en catalizadores de níquel debido a su actividad y bajos costos usando Al₂O₃ o SiO₂ como soportes [87]. Al-Ubaid y Wolf [8] encontraron una estabilidad mucho mayor para el Ni soportado en Al₂O₃ que en otros soportes. Sin embargo, el carácter fuertemente endotérmico de la reacción de reformado de metano con CO₂ hace necesario trabajar a altas temperaturas de operación (700-1000 K) para la obtención de conversiones elevadas, lo que provoca que la mayoría de los catalizadores sufran una fuerte desactivación por transformación de la fase (formación de NiAl₂O₄) además de su tendencia a formar depósitos de coque y a la sinterización [8]. Hay dos razones importantes para la formación del coque. Primero la

Capítulo 3. Aplicaciones de las Espinelas en Reacciones de Hidrogenación, Combustión, Redox, Catálisis Ambiental y en Procesos de Reformado

descomposición del metano (ecuación 4) se favorece a altas temperaturas y bajas presiones, mientras que la desproporción del CO (ecuación 5) se favorece a bajas temperaturas y altas presiones [8]. Por lo tanto, es recomendable trabajar a temperaturas inferiores, por lo que es necesario el desarrollo de un catalizador con una estructura que limite la formación de depósitos carbonosos, y que presente una elevada actividad.



Lamber y col. [89] demostraron que cristales de níquel con NiAl_2O_4 son cruciales para la alta estabilidad de los catalizadores $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$. Ni soportado en otros compuestos como la espinela CaAl_2O_4 o perovskita $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, BaTiO_3 , y $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ [45], presenta mayor actividad y estabilidad que el Ni depositado en el Al_2O_3 . Estas estructuras permiten una limitación de la formación del carbón. De este modo, la utilización de óxidos con centros activos de carácter básico, que presentan un mayor grado de interacción de la molécula de CO_2 con el soporte, frente a otros óxidos más ácidos, resulta en un aumento de la actividad de los catalizadores para esta reacción. Por otra parte, los gases reactantes empleados para reformado suelen contener impurezas siendo una de las más importantes el azufre que conducen al envenenamiento del catalizador y los sistemas de desulfuración empleados en las plantas de reformado con vapor de agua utilizan óxido de zinc. Se puede observar en la figura 3.20 el % de conversión del CO versus la temperatura, para el reformado del CH_4 con CO_2 [29].

Las conversiones de CO versus la temperatura dan un acercamiento de la actividad de los tres catalizadores de NiAl_2O_4 ; Al-S ($\text{Ni/Al} = 0.30$), S($\text{Ni/Al} = 0.50$) y Ni-S ($\text{Ni/Al} = 0.59$) [29]. A 800°C , los rendimientos son similares. Sin embargo a baja temperatura, la actividad es sensiblemente diferente. El catalizador del Ni-S es activo a 450°C , cuando S y Al-S están iniciando su reducción, alrededor de 520 y 575°C . respectivamente.

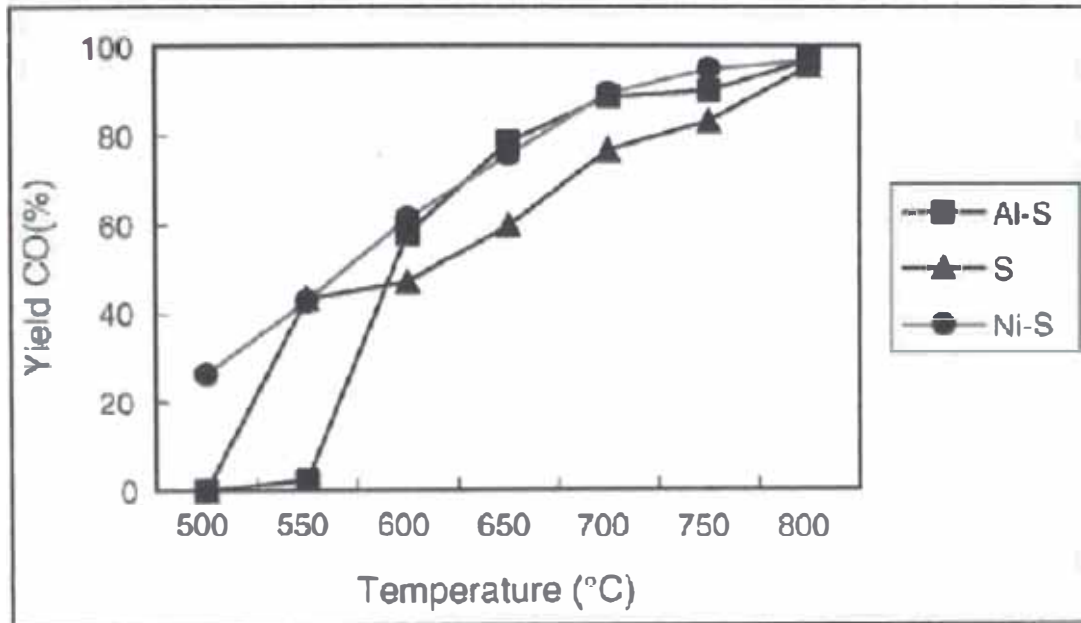


Figura 3.20 Conversión CO en función de la temperatura. $CH_4/CO_2 = 1:1$; velocidad de flujo = 50 ml /minimo ($CH_4:CO_2:Ar:N_2$ 5:5: 35: 5)

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

CAPITULO 4. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

4.1 CONCLUSIONES

A lo largo del presente trabajo se ha detallado las propiedades químicas de los óxidos mixtos tipo espinela AB_2O_4 , aplicados a catálisis heterogénea. Entre las conclusiones más importantes de este trabajo se desprenden las siguientes:

- 1.- La energía por la preferencia de situarse en coordinación octaédrica para los metales de transición puede calcularse para cada caso asumiendo que el modelo de enlace entre los iones es puramente iónico. La preferencia se atribuye a la estabilización de esos cationes por efecto del desdoblamiento de los orbitales d al entrar en el campo de los ligandos, teniendo en cuenta la TCC. Otra consecuencia del efecto TCC que conduce en ciertos casos a la aparición de distorsión sobre la estructura original, es el llamado efecto “Jahn - Teller” que lleva consigo a la deformación de los poliedros de coordinación.
- 2.- La técnica más común de preparación de espinelas es por coprecipitación y posterior tratamiento térmico aunque últimamente el método sol-gel ha tomado mucha importancia por la mejor homogeneidad, la alta pureza, las temperaturas de procesos menores ($\sim 100^\circ \text{C}$) y la mayor uniformidad en distribución de fases en sistemas con multicomponentes.
- 3.- Los óxidos mixtos tipo espinela tienen la propiedad de ser materiales catalíticos debido a que presentan estructuras compactas donde los cationes metálicos pueden ocupar posiciones octaédricas o tetraédricas que se encuentran en la superficie misma del catalizador (sitio activo). En las espinelas inversas, las posiciones octaédricas ocupadas por los cationes metálicos divalentes activos son las más expuestas desde el punto de vista catalítico y por esta razón son las estructuras más buscadas como se ha mostrado para la hidrogenación del crotonaldehído y acetileno.

- 4.- Los óxidos de estructura espinela han encontrado aplicaciones en diversos tipos de reacciones. El uso de las espinelas para reformado en seco del CH_4 que es una fuente de producción de energía y SYNGAS (gas de síntesis) permite disminuir las temperaturas de operación del proceso catalítico haciendo rentable el proceso industrial. Otra aplicación importante es en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV's), contaminantes primarios con toxicidad comprobada para el entorno. La estructura de la espinelas presenta apreciable cantidad de oxígeno estequiométrico que favorece la oxidación de los COV's.
- 5.- Otras aplicaciones de los óxidos mixtos con estructura espinela se dan en las baterías recargables en las que se emplea como cátodo, espinelas de litio. La demanda por sofisticados sistemas de almacenaje de energía y capacidad aumentaron grandemente con el desarrollo de la industria electrónica y de los vehículos eléctricos. Estos últimos años, muchos electrodos positivos para las baterías recargables del litio se han divulgado, por ejemplo LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , Li_2MnO_3 , LiMn_2O_4 .

4.2 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

- 1.- Este trabajo ha intentado mostrar algunas aplicaciones de las espinelas en catálisis heterogénea. Esta monografía es un trabajo teórico pero puede servir de llama inicial para un posible trabajo de tesis. Los métodos de síntesis son totalmente asequibles y fácilmente reproducibles. Se recomienda por tanto continuarlo y este trabajo sugiere diversos puntos interesantes para ser desarrollados más adelante.
- 2.- El material bibliográfico aquí reunido permite inferir la vigencia de las espinelas como estructuras altamente activas para la realización de procesos catalíticos de procesos industriales altamente rentables como la combustión de compuestos orgánicos volátiles, hidrogenaciones selectivas y procesos de reformado. Aunque la aplicación de estos materiales no se aborda en su totalidad en este trabajo, la intención de llamar su atención ha sido el primer objetivo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. Schüth, Unger K., in: Ertl G., KnoÈzinger H., Weitkamp J. (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, vol. 1, p. 72-86 (1997).
- [2] Wright C.J., Windsor G.C., Puxley D.C., J. Catal. 78, 257 (1982).
- [3] Alzamora L.E., Ross J.R.H., Kruissink E.C., van Reijen L.L., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 77, 665 (1981).
- [4] Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., Catal. Today 11, 173 (1991).
- [5] Rodriguez J.C., Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, p. 85, Zaragoza, España, (1996).
- [6] Bradford M.C.J., Vannice M.A., Appl. Catal. A 142, 73 (1996).
- [7] Zhang T., Amiridis M.D., Appl. Catal. A 167, 161 (1998).
- [8] Al-Ubaid A., Wolf E.E., Appl. Catal. 40, 73 (1988).
- [9] Peña J.A., Herguido J., Guimon C., Monzón A., Santamaria, J. Catal. 159, 313 (1996).
- [10] Clause O., Rebours B., Merlen E., Trifiro F., Vaccari A., J. Catal. 133, 231 (1992).
- [11] Trifiro F., Vaccari A., Clause O., Catal. Today 21, 185 (1994).
- [12] Marchi A.J., Di Cosimo J.I., Apesteguia C.R., Surf. Sci. Catal. 75, 1171 (1993).
- [13] Monzón A., Romeo E., Royo C., Trujillano R., Labajos F.M., Rives V. Appl. Catal. A 185, 53 (1999).
- [14] Rodriguez J.C., Guimon C., Marchi A., Borona A., Monzon A., Stud. Surf. Sci. Catal. 111, 183 (1997).
- [15] Nishikawa S., Proc Tokyo Math. Phys. Soc., 8, 199 (1915).
- [16] Blesa de la Parra C.. “*Síntesis y caracterización de ferritas obtenidas por procedimientos de química suave a partir del α -NaFeO₂*” Tesis doctoral en Ciencias Químicas, Universidad de Complutense, Madrid (1998).
- [17] Dunitz J.D., Orgel L.E., J. Phys. Chem. Solids., 3, 20 (1957).
- [18] Garcia Fierro J.L., *Técnicas de preparación de catalizadores. Instituto de catalisis/petroquímica C.S.I.C.*
- [19] Min Chen, Xiao-Ming Zheng, J. Mol. Catal. A 221, 77-80 (2004).

- [20] Villa R., Cristiani C., Groppi G., Lietti L., Forzatti P., Cornaro U., Rossini S., J. Mol. Catal. A, 204-205, 637-646 (2003).
- [21] Rodríguez J.C., Romero E., Fierro J.L., Santamaría J., Monzon A., Catalysis Today 37, 253-265 (1997).
- [22] Flores M.I., Maldonado M., Martínez J.M., Guzmán J.J., *Información Tecnológica v. 15, N° 320004, p. 85-90 (2004).*
- [23] Picasso G., Cruz S., Romero E., Monzón A., *XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis (2002).*
- [24] Rodríguez J.C., Marchi A.J., Borona A., Monzon A., J. Catal. 171, 268-278 (1997).
- [25] Rodríguez J.C., Romero E., Fierro J.L., Santamaría J., Monzon A., Catalysis Today 37, 253-265 (1997).
- [26] Zawadzki M., Mista W., Kepinski L., Vacuum 63, 291-296, (2001).
- [27] Evans O., Bell A., Don Tilley T., J. Catal. 226, 292-300 (2004).
- [28] Alvarado Navarro J., Aguilar Garbi J.A., Ingenierías, vol IX, N° 31, (2006).
- [29] Salí N., Petit C., Roger A.C., Kiennemann A., Libs S., Bettahar M.M., Catalysis Today 113, 187-193 (2006).
- [30] Nguyen Kim Nga y Dang Kim Chi, Advances in Technology of Materials and Materials Processing, 6 [2], 336-343 (2004).
- [31] Yanhua Tong, Mingwang Shao, Youbao Ni, Guixiang Qian, Ying Ye, Ping Zhang, Materials letters, in press (2006).
- [32] Tarascon J.M., Wang E., Shokoohi F., Makinnon W.R., Colson S., J. Electrochem. Soc. 138, 2859 (1991).
- [33] Lee Y.S., Sun Y.K., Nahm K.S., Solid State Ionics 109, 285 (1998).
- [34] Liu H.X., Lu X.L., OuYang S.X., Met. Funct. Mater. 6, 153 (1999).
- [35] Liu W., Farrington G.C., Chaput F., Dunn B., J. Electrochem. Soc. 143, 879 (1996).
- [36] Hwang K.T., Um W.S., Lee H.S., J. Power Sources 34, 147 (1991).
- [37] Xia Y.J., Yasufumi H., Masamitsu N., J. Power Sources 24, 24 (1998).
- [38] Santiago E.I., Amancio-Filho S.T., Bueno P.R., Bulhoes L.O.S., J. Power Sources 97-98, 447 (2001).

- [39] Park H., Kim J., Lee C., J. Power sources 92, 124 (2001).
- [40] Rodrigues S., Munichandraiah N., Shukla A.K., J. Power Sources 102, 322 (2001).
- [41] Du K., Zhang H., J. Alloys Compd. 352, 250 (2003).
- [42] Santiago E.I., Andrade A.V.C., Paiva-Santos C.O., Bulhoes L.O.S., Solid State Ionics 158, 91-102 (2003).
- [43] Quénard O., Laurent Ch., Peigney A., Rousset A., Materials Research Bulletin 35, 1967-1977 (2000).
- [44] Ganesh I., Srinivas B., Johnson R., Bhaskar P., Yashwant S., Mahajan R., Journal of the European Ceramics Society 24, 201-207 (2004).
- [45] Yen-Pei Fu, Cheng-Hsiung Lin, Yu-Hsiu Su, Jau-Ho Jean, She-Huang Wu, Ceramics International 30, 1953-1959 (2004).
- [46] Gadjov H., Gorova M., Kotzeva V., Avdeev G., Uzunova S., Kovachea D., Journal of Power Sources 134, 110-117 (2004).
- [47] Robert J. Farrauto, Melvin C. Hobson, Catalysis Characterization, Engelhard Corporation.
- [48] Min Chen, Xiao-Ming Zheng, J. Molec. Catal. A 221, 77-80 (2004).
- [49] Álvaro Morato Campos, “*Preparación y caracterización de nuevos catalizadores activos en la hidrodechloración selectiva de CFCs y HCFCs*” Para optar el grado de Doctor en Ingeniería Química, Universidad Rovira y Virgili, Octubre, 2002
- [50] Gonzales-Elipe A.R., Munuera G., “Fundamentos y Aplicaciones de la espectroscopia de fotoelectrones (XPS/ESCA)”, Ed. Universidad de Sevilla, (1986).
- [51] Sokolovskii V.D., Catal. Rev.-Sci. Eng. 32, 1 (1990).
- [52] Blanco J., An. Quím., 4, 25 (2003).
- [53] Ponec V., Appl. Catal. A: Gen., 149, 27 (1997).
- [54] Vesna Krstić “*Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído*”, Tesis para optar al grado de Doctora, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Universidad de Cantabria.
- [55] Consonni M., Touroude R., D. Yu. Murzin, Chem. Eng. Tech., 21, 7 (1998).
- [56] Gallezot and Richard D., Catal. Rev.-Sci. Eng., 40, 81 (1998).

- [57] Jacobs J. P., Maltha A., Reintjes J.G.H., Drimal J., Ponec V. And Brongersma H. H. "The surface of catalytically active spinels", *J. Catal.* 147, 294-300 (1994).
- [58] Rodríguez J.C., "*Estudio de la selectividad y estabilidad de catalizadores de hidrogenación selectiva*", Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza (1996).
- [59] Kim K.S., *Phys. Rev.*, B11, 2177 (1975).
- [60] Delbecq F. , Sautet P., *J. Catal.*, 152, 217 (1995).
- [61] Delbecq F., Sautet P., *J. Catal.*, 165, 152, (1996)
- [62] M. Englisch, V.S. Ranade, J.A. Lercher, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 121 (1997) 69.
- [63] Coloma F., Sepúlveda-Escribano A., Rodriguez-Reinoso F., *Appl. Catal. A: General* 123 (1995) L1.
- [64] Arai M., Usui K., Nishiyama Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 24 (1993) 1853.
- [65] Poltarzewski Z., Galvagno S., Pietropaolo R., Staiti P., *J. Catal.* 102 (1986) 190.
- [66] Bonelle T.R., Hubant R., Daage M., *Appl. Catal.* 22 (1986)
- [67] Noller H., German J.E., *J. Catal.* 85 (1984) 25.
- [68] Bonelle T.R., Hubant R., Daage M., *Appl. Catal.* 22 (1986).
- [69] Hutchings G.J., King F., Okoye I.P., Rochester C.H., *Catal. Lett.* 23, 127 (1994).
- [70] Marchi A., Gordo D., Trasarti A., Apesteguía C., *Appl. Catal. A* 249, 53-67 (2003).
- [71] Arnoldo P., Moulijn J.A., *J. Catal.* 117, 311 (1989).
- [72] Moro-oka Y., Ozaki A., *J. Catal.* 5, 116 (1966).
- [73] Artizzu P., Garbowski E., Primet M., Brulle, Saint-Just Y., *Catal. Today* 47, 83 (1999).
- [74] Picasso G., Tesis Doctoral "Combustión de compuestos orgánicos volátiles en reactores de membrana catalítica mesoporosa basados en óxidos metálicos. Estudio cinético y simulación", Universidad de Zaragoza (2004).
- [75] Ohuzuka T., Kitagawa M., Hirai T., *J. Electrochem. Soc.* 137, 760 (1990).
- [76] Gummow R.J., De Kock A., Wakihara M., *Solid State Ionics* 69, 59 (1994).
- [77] Xia Y., Zhou Y., Yoshio M., *J. Electrochem. Soc.* 144, 2593 (1997).
- [78] Arora P., Popov B.N., White R.E., *J. Electrochem. Soc.* 145, 807 (1998).
- [79] Guohua L., Ikuta H., Uchida T., Wakihara M., *J. Electrochem. Soc.* 143, 178 (1996).

Referencias Bibliográficas

- [80] Amine K., Tukamoto H., Yasuda H., Fujita Y., *J. Power Sources* 68, 604 (1997).
- [81] Banov B., Todorov Y., Trifonova A., Momchilov A., Manev V., *J. Power Sources* 68, 578 (1997).
- [82] Hernan L., Morales J., Sanchez L., Santos J., *Solid State Ionics* 104, 205 (1997).
- [83] Richter H.J., Knocke K.F., *ACS Symp. Ser.* 235, 71 (1983).
- [84] Rostrup-Nielsen J.R., Rostrup Nielsen T., *Cat. Tech.* 6, 150 (2002).
- [85] Ishida M., Jin H., *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 2469 (1996).
- [86] Reyes, V., Adsorción de cromo sobre alúmina de superficie modificada, Tesis de licenciatura, Universidad de Guanajuato, México, pp. 5-40, Diciembre (1998).
- [87] Blesa M., Romero E., Monzón A., *REVISTA MEXICANA DE INGENIERÍA QUÍMICA*, vol. 1, 1-12 (2002).
- [88] A. Al-Ubaid, E.E. Wolf, *Appl. Catal.* 40, 73 (1988).
- [89] Lamber R., Schulz-Ekloff G., *J. Catal.* 146, 601 (1994).