

*Efecto de la Adición de Ceria en las Propiedades  
Fisicoquímicas y Redox  
de Catalizadores de Platino Soportado en Alúmina-  
Ceria para la  
Oxidación Total de Compuestos Orgánicos Volátiles*

**T E S I S**

Que para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)**

Presenta:

**M.C. HUGO PÉREZ PASTENES**



Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

Area de Ingeniería Química

**Efecto de la Adición de Ceria en las Propiedades Físicoquímicas y Redox  
de Catalizadores de Platino Soportado en Alúmina-Ceria para la  
Oxidación Total de Compuestos Orgánicos Volátiles.**

Tesis que para obtener el título de Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

Presenta:

**M. C. Hugo Pérez Pastenes**

Bajo la asesoría de:

**Dr. Tomas Viveros García**

Noviembre de 2008

## RESUMEN

Se preparó una serie de óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  con diferentes concentraciones de ceria (0, 2, 5, 10, 20 y 50 % en peso) como soportes catalíticos, por el método sol-gel. Otra serie de soportes  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  se preparó por impregnación húmeda incipiente con 2, 5 y 10 % de peso en  $\text{CeO}_2$  sobre alúmina sol-gel. Las muestras, después de ser calcinadas (700 °C sol-gel, 500 °C impregnación), se impregnaron con un precursor de platino para obtener los catalizadores. Los soportes catalíticos se caracterizaron por análisis térmicos (DTA y TGA), fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), resonancia magnética nuclear de  $^{27}\text{Al}$  ( $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR), termo-desorción a temperatura programada de amoníaco ( $\text{NH}_3$ -TPD) y reducción a temperatura programada (TPR). Los catalizadores se caracterizaron por espectroscopía de absorción atómica (AAS), quimisorción de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía electrónica (TEM y EDS). Los catalizadores también se analizaron mediante un ciclo redox que incluye experimentos para determinar la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC), capacidad de almacenamiento de oxígeno completa (OSCC), la capacidad de atenuar las oscilaciones de oxígeno (OBC), la termo-desorción de oxígeno ( $\text{O}_2$ -TPD) y la quimisorción de  $\text{CO}$ . Para las pruebas catalíticas de oxidación total se utilizaron 1-butanol y tolueno como moléculas base de alcoholes y aromáticos.

El objetivo de este trabajo fue establecer la variación de las especies de ceria (ceria superficial y ceria aglomerada) con el contenido de ceria y su método de adición, determinar su influencia en las propiedades texturales, estructurales y redox del sistema catalítico  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ , así como

su rol en la combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles (COV) en bajas concentraciones.

Los soportes sol-gel con bajo contenido de ceria (2 y 5% de peso) presentan una alta dispersión de ceria, la cual está relacionada con la ausencia de señal en las difracciones de rayos-X y de electrones, y con la presencia exclusiva de especies de ceria superficial determinadas por TPR. En los materiales con alto contenido, la presencia de aglomerados de ceria se detectó por TPR entre 10 y 20%, pero los cristales mayores a 4 nm de ceria sólo se detectaron por XRD en el soporte con 50% en peso de ceria. Por otro lado, los soportes por impregnación presentan cristales de ceria  $> 4\text{nm}$  (por XRD) y aglomerados de ceria (por TPR) en materiales entre 5 y 10% en peso de ceria.

La relación de especies de ceria superficiales y ceria total se relaciona bien con los sitios penta-coordinados. En el caso de materiales sol-gel, la cantidad de sitios  $\text{Al}^{\text{V}}$  correlaciona bien con la cantidad de ceria superficial relativa, debido a que el precursor de ceria se introduce desde la síntesis de la alúmina sol-gel. Los materiales por impregnación de ceria no presentan variaciones significativas de sitios de  $\text{Al}^{\text{V}}$ , debido a que el precursor se adiciona en un soporte de alumina sol-gel previamente calcinado.

Los resultados de la combustión de 1-butanol y tolueno en catalizadores de platino soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  muestran que la adición de ceria en la red de la alúmina incrementa la actividad de la reacción entre 50 y 100% de conversión. Sin embargo, el contenido de ceria en alúmina no tiene un efecto lineal en la actividad catalítica de ambos compuestos orgánicos. Esto se

atribuyó a un efecto conjugado entre el sinterizado *in situ* del platino debido a la producción de agua durante la combustión, las diferencias en la dispersión de Pt para los diferentes materiales, la presencia de interacciones metal-soporte fuerte, y la contribución de ceria como fuente de oxígeno.

Finalmente, se encontró que la correlación entre la ceria superficial/ceria total y la cantidad de sitios de aluminio penta-coordinados también sirvió de base para explicar las diferencias entre las propiedades óxido-reductoras de los catalizadores y de la actividad catalítica en la combustión de compuestos orgánicos.

## CONTENIDO

Resumen.....	i
1. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.....	1
1.1. Catálisis en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV).....	1
1.1.1. Oxidación de hidrocarburos (HCs).....	1
1.1.2. Eliminación de COV. Combustión Catalítica.....	3
1.1.3. Actividad catalítica en la combustión de COVs. Estado del arte...9	
1.1.4. Mecanismos de reacción de la oxidación total de HCs.....	14
1.2. Propiedades de los materiales alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y ceria ( $\text{CeO}_2$ ).....	16
1.2.1. Propiedades de la alúmina. Estado del arte.....	16
1.2.2. Propiedades de la ceria. Enfoque catalítico.....	17
1.2.3. Propiedades de la alúmina en óxidos mixtos.....	19
1.2.4. Aplicaciones de los soportes catalíticos ceria/alúmina.....	19
1.3. Propiedades de los catalizadores de Pt para la combustión de COV.....	20
1.3.1. Propiedades del platino como fase activa.....	21
1.4. Propiedades del sistema Pt/ $\text{CeO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	23
1.4.1. Caracterización de Pt/ $\text{CeO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	23
1.4.2. La capacidad de almacenamiento y desprendimiento de oxígeno (OSC y OSCC).....	24
Referencias.....	26

2. DEFINICION DEL PROYECTO.....	31
2.1. Motivación.....	31
2.2. Hipótesis.....	32
2.3. Objetivo general.....	33
2.4. Objetivos particulares.....	33
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	35
3.1. Obtención de soportes catalíticos alúmina-ceria.....	36
3.1.1. Método sol-gel.....	36
3.1.2. Impregnación húmeda incipiente.....	37
3.2. Obtención de catalizadores de platino.....	37
3.3. Caracterización de soportes.....	37
3.3.1. Análisis térmicos.....	38
3.3.2. Fisorción de nitrógeno.....	38
3.3.3. Difracción de rayos-X.....	39
3.3.4. Resonancia magnética nuclear.....	39
3.3.5. Desorción de amoniaco a temperatura programada.....	40
3.3.6. Reducción a temperatura programada.....	41
3.3.7. Microscopía electrónica de transmisión.....	42
3.4. Caracterización de Catalizadores.....	43
3.4.1. Absorción atómica.....	43
3.4.2. Quimisorción de hidrógeno. Experimentos volumétricos.....	44

3.4.3. Quimisorción de monóxido de carbono (pulsos).....	45
3.4.4. Reducción a temperatura programada.....	45
3.4.5. Microscopía electrónica (TEM y EDS).....	46
3.4.6. Determinación de las propiedades óxido-reductoras de los catalizadores.....	47
3.5. Actividad catalítica.....	52
3.5.1. Reacciones de combustión catalítica.....	52
Referencias.....	54
4. RESULTADOS.....	56
4.1. Caracterización de soportes.....	56
4.1.1. Análisis térmicos.....	56
4.1.2. Fisorción de nitrógeno.....	58
4.1.3. Difracción de rayos-X.....	63
4.1.4. Resonancia magnética nuclear.....	65
4.1.5. Termodesorción de NH <sub>3</sub> a temperatura programada.....	69
4.1.6. Reducción a temperatura programada.....	72
4.1.7. Microscopía electrónica de transmisión.....	78
4.2. Caracterización de Catalizadores.....	82
4.2.1. Absorción atómica.....	82
4.2.2. Quimisorción de hidrógeno (experimentos volumétricos).....	82
4.2.3. Quimisorción de monóxido de carbono (método de pulsos).....	85
4.2.4. Reducción a temperatura programada.....	90

4.2.5. Microscopía electrónica (TEM y EDS).....	99
4.2.6. Obtención de las propiedades redox de los catalizadores.....	106
4.3. Actividad catalítica.....	120
Referencias.....	124
5. DISCUSION.....	130
5.1. Propiedades de los óxidos mixtos alúmina-ceria.	
Bajo contenido de CeO <sub>2</sub> .....	130
5.2. Propiedades y actividad catalítica del sistema Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> . Alto contenido de CeO <sub>2</sub> .....	141
5.3. Ceria incorporada vs. ceria soportada.....	148
5.4. Obtención de las propiedades óxido-reductoras de los catalizadores.....	157
5.5. La combustión catalítica y la capacidad de almacenamiento y atenuación de las oscilaciones de oxígeno.....	168
CONCLUSIONES.....	173
Referencias.....	175
6. APENDICES.....	180
6.1. Apéndice 1. Datos de las reacciones de 1-butanol.....	180

## **1. ANTECEDENTES**

### **1.1. Catálisis en la oxidación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV)**

Los problemas de contaminación del aire se deben a la presencia de compuestos ajenos a la composición natural de la atmósfera, emitidos principalmente por fuentes fijas (industriales) y fuentes móviles (automotores). Entre los compuestos más reactivos concentrados en la troposfera se encuentran los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), los clorofluorocarbonos (CFC) y los compuestos orgánicos volátiles (COV). Los COV junto con los  $\text{NO}_x$  y la acción de la luz solar favorecen las reacciones fotoquímicas para la formación de ozono y otros oxidantes. Existen varias técnicas para evitar la emisión de COV, de entre las cuales la oxidación catalítica de estos hidrocarburos (HC) emerge como un método adecuado para la remoción de estos compuestos en bajas concentraciones, debido a su flexibilidad en las fluctuaciones de las condiciones de operación.

#### **1.1.1. Oxidación de Hidrocarburos (HCs)**

Históricamente, las reacciones de oxidación se han llevado a cabo utilizando ya sea metales nobles u óxidos de metales de transición. Ambos se han empleado tanto en la oxidación completa como en la oxidación selectiva, pero los metales nobles han resultado mucho más activos, sobre todo para la oxidación total [1-4], también conocida como oxidación profunda, oxidación completa o combustión.

El principio de la combustión catalítica consiste en que una corriente de combustible (hidrocarburos) y aire interactúen sobre un catalizador que se mantiene a una temperatura lo suficientemente alta para favorecer la oxidación total. Las reacciones son exotérmicas (desprenden energía) y los productos de la reacción son dióxido de carbono y agua.

La aplicación de la combustión catalítica se puede dividir en dos bloques: para generar energía, mediante calentadores catalíticos, incineradores catalíticos, turbinas catalíticas de gas, dispositivos de post-combustión de aeronaves, sistemas con extracción de calor, calentadores a pequeña escala (*e.g.* domésticos), etc. [1]; y para la eliminación de contaminantes, utilizando convertidores catalíticos de automotores, equipos de combustión catalítica en industrias, etc. [2].

Referente a la generación de energía, desde hace más de dos décadas se ha dado un incremento en la preocupación de los problemas causados por los contaminantes atmosféricos y la disminución de las reservas de combustibles fósiles. Se ha impulsado tanto la mejora de las técnicas de combustión para reducir la emisión de contaminantes como el incremento en la eficiencia. Se han desarrollado, por lo tanto, sistemas catalíticos como los catalizadores de celdas graduadas, catalizadores basados en óxidos y monolitos activos [2]. Hay que enfatizar que en la combustión catalítica se pueden utilizar combustibles alternos (gases producidos por la gasificación de carbón, alcoholes, residuos del petróleo, líquidos derivados del carbón y, posiblemente, carbón pulverizado [1], además de destilados pesados, residuos combustibles y combustibles sintéticos [2]). Este punto es importante por la disponibilidad de estos hidrocarburos en

las siguientes décadas. Actualmente se continúan realizando proyectos para el desarrollo de nuevos equipos de combustión catalítica, calentadores y turbinas automotoras de gas. La otra parte importante en combustión catalítica, en la que se centra este trabajo, es su aplicación en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV), tema que como se describe en 1.1.2 está relacionado con el mejoramiento del medio ambiente.

### **1.1.2. Eliminación de COV. Combustión catalítica**

La formación de ozono troposférico se produce en la atmósfera por reacciones químicas entre compuestos orgánicos y óxidos de nitrógeno, en general favorecidas por la presencia de luz solar. Estos compuestos orgánicos comprenden una variedad enorme de especies químicas, con muy distintas volatilidades, vidas medias y reactividades químicas en la atmósfera. En general, se les ha clasificado como Compuestos Orgánicos Volátiles (COV), para los cuales no existe una definición internacionalmente aceptada; la más aceptada es la de la Comisión Económica Europea de las Naciones Unidas del año 1991, que textualmente los define como “compuestos orgánicos, distintos del metano, de naturaleza antropogénica capaces de producir oxidantes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción con óxidos de nitrógeno” [5]. En este contexto el término COV se referirá a compuestos aromáticos y alifáticos gaseosos (excluyendo el metano) que tienen presiones de vapor mayores de 0,14 mm Hg a 25 °C, y que generalmente tienen un número de átomos de carbono en el intervalo de C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, los cuales contribuyen al sobrecalentamiento de la tierra por efecto invernadero entre otros efectos nocivos para la salud y el medio ambiente [ibíd.].

Los COV se producen en una gran variedad de industrias de procesos químicos debido a que se utilizan ampliamente como reactivos y disolventes, en la manufactura de plásticos, en procesamiento de alimentos, vapores de gasolinas emitidos desde los tanques de almacenamiento y en muchas pequeñas y medianas industrias (*e.g.*, productos relacionados con pinturas, limpieza, adhesivos, abrasivos, aerosoles, etc.). Además, una gran parte de las fuentes de emisión de COV proviene de los vehículos automotores [6].

Debido al incremento en la conciencia ambiental en las últimas décadas, se ha incitado la formulación de reglas más estrictas en las actividades industriales con respecto a la emisión permitida de COV. En el caso de México, la norma de la calidad del aire para el ozono consiste en no rebasar la concentración horaria promedio de 0.11 ppm, mientras que en Estados Unidos la concentración horaria promedio no debe exceder 0.12 ppm más de una vez al año en promedio de tres años [7].

La importancia de eliminar cada una de las especies de COV se puede dividir en tres vertientes: la cantidad emitida hacia la atmósfera; su reactividad incremental máxima (RIM), que es el potencial para formar ozono [8]; y la dificultad para llevarse a oxidación total. Los alcanos ligeros (*e.g.* propano y butano) son de los compuestos más emitidos, pero su RIM es muy baja con respecto a otro tipo de hidrocarburos insaturados, aromáticos y aldehídos (ver Fig 1.1) [8]. Otros compuestos, como el metil-ter-butil-eter, el acetato de etilo y varios aromáticos (principalmente benceno y tolueno) tienen altas temperaturas de combustión (*ca.* 300 °C) aún sobre catalizadores muy activos. Por tanto, La estrategia de eliminación de cada HC es función de su RIM, de la

cantidad que se emite (concentración y flujo) y de que tan recalcitrante resulta (dificultad para su eliminación).

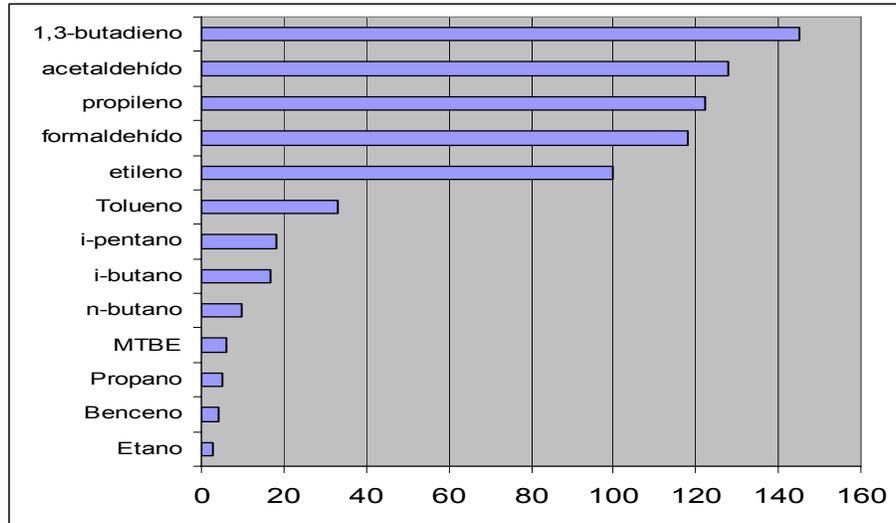


Figura 1.1 Reactividad Incremental Máxima para diferentes compuestos orgánicos [8].

Existe una gran variedad de técnicas para el control de emisiones contaminantes: oxidación térmica, oxidación catalítica, flamas térmicas, incineradores, absorbedores y condensadores. Por mucho tiempo el método más utilizado ha sido la combustión puramente homogénea (flamas térmicas y oxidación térmica). Sin embargo, ésta siempre tuvo los inconvenientes de ser difícil de controlar, al ocurrir sólo dentro de relaciones específicas combustible-aire, y el de producir contaminantes. Ya que en la combustión homogénea se alcanzan temperaturas muy elevadas (por encima de los 1650°C en flamas y de 850°C en oxidación térmica) el nitrógeno y el oxígeno reaccionan para formar  $\text{NO}_x$  [2]. Estos óxidos se forman ya sea por la oxidación de nitrógeno atmosférico a altas temperaturas ó por la oxidación de compuestos nitrogenados en el combustible. La combustión catalítica disminuye considerablemente la temperatura de operación, dando como resultado una reducción de 2 órdenes de

magnitud en la producción de  $\text{NO}_x$  y de la energía de activación a un rango entre 10-15 kcal/mol (las energías de activación de la combustión térmica están entre 25-40 kcal/mol) [2]. Además, la utilización de catalizadores heterogéneos permite un mejor control de la oxidación en un amplio rango de razones aire-combustible, produciendo menos contaminantes y, si el catalizador se diseña cuidadosamente, se puede mejorar la eficiencia en la recuperación de energía. Por ejemplo, en los catalizadores de tres vías (TWC), el calor liberado se disipa hacia el ambiente; sin embargo, en otros dispositivos de control ambiental el calor altamente exotérmico de reacción puede utilizarse en una planta química [1].

La elección del dispositivo de eliminación de COV depende esencialmente de 2 parámetros: la concentración de COV y el flujo de operación en aire. Las emisiones de COV generalmente caen entre 10 y 10000 ppmV y flujos entre 100 y 10000 pies<sup>3</sup>/min estándar (scfm). En las Figuras 1.2 y 1.3 se presenta la información de los diferentes métodos de eliminación de COV con base en sus intervalos de eficiencia para diferentes concentraciones de COV y para diferentes flujos de operación, respectivamente, la cual fue tomada del libro de Hunter y Oyama [9]. Se observa, por ejemplo, que el método de oxidación catalítica tiene un campo de acción entre 100 y 10000 ppmV y todo el intervalo de flujo previamente descrito. Mención aparte merece el método de oxidación catalítica de ozono, que emerge como una técnica que incluye gran versatilidad en concentración y flujo de COV en aire. Sin embargo, es un método que apenas comienza a tener su desarrollo comercial.

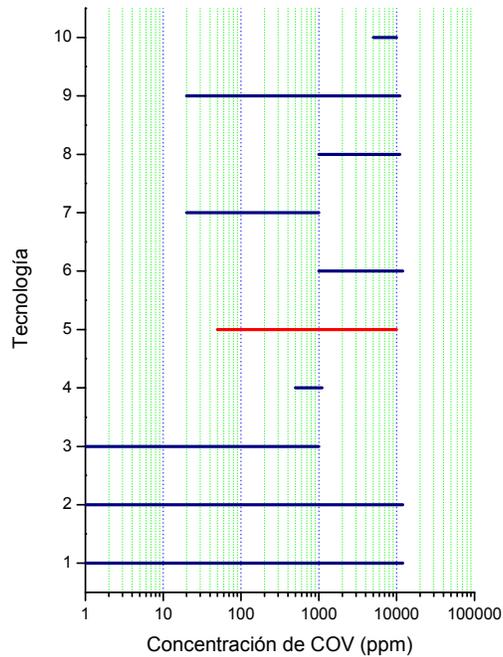


Figura 1.2. Intervalo de concentraciones de COV aplicables para las diferentes tecnologías\* de eliminación de COV (adaptado del libro de Hunter y Oyama [9]).

\*Los números indican una tecnología diferente de acuerdo a la lista presentada a continuación:

1. Oxidación catalítica de ozono
2. Tratamiento ultravioleta
3. Separación por membranas
4. Biofiltración
5. Combustión catalítica
6. Combustión térmica con recuperación de calor
7. Combustión térmica sin recuperación de calor
8. Absorción
9. Adsorción
10. Condensación

Se sabe que las condiciones típicas de operación de un incinerador catalítico convencional son de 1-3 atm, 450-650 K y una velocidad espacial *ca.* 100,000 hr<sup>-1</sup> [1]. En estas condiciones, la oxidación catalítica resulta un método viable para el control de emisiones de la mayoría de COV, ya que opera a temperaturas más bajas que los métodos térmicos, reduce el requerimiento energético del precalentamiento de las

corrientes de desecho y elimina la producción de  $\text{NO}_x$  [9]. Además, es funcional aún en variaciones importantes de la concentración de entrada con respecto al tiempo y en mezclas de COV.

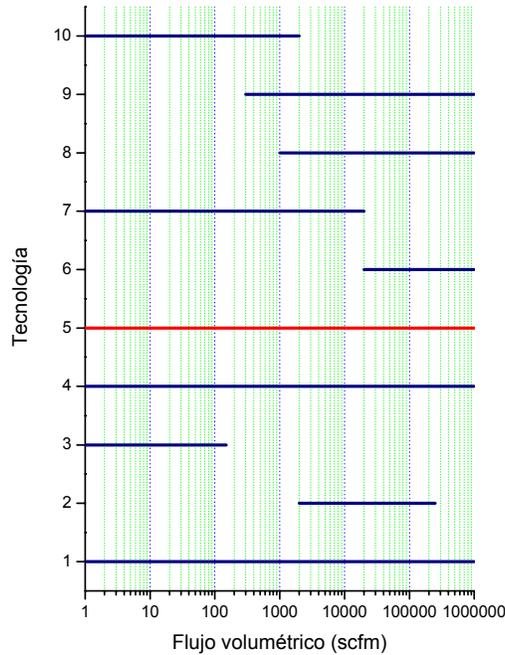


Figura 1.3. Intervalo de velocidades de flujo volumétrico para varias tecnologías\* para la eliminación de COV (adaptado del libro de Hunter y Oyama [9]).

\*Los números indican una tecnología diferente, igual que en la Figura 1.2.

Las desventajas de los dispositivos de combustión catalítica resultan evidentes. Un catalizador es costoso y con un tiempo de vida corto. Puede envenenarse por adsorción a temperaturas muy por debajo de la temperatura de oxidación. Las altas temperaturas de operación pueden causar un gran sinterizado del metal, incluso hasta fundirlo. Además, los equipos de combustión catalítica operan mejor para condiciones en donde la concentración de hidrocarburos es mucho más baja que para la combustión homogénea (con recuperación de energía) [9].

### 1.1.3. Actividad catalítica de la combustión COVs. Estado del arte

Las primeras revisiones de la capacidad de los metales y los óxidos metálicos para la oxidación total fueron semi-cuantitativas, y fue hasta el trabajo de Moro-oka y col. cuando se hizo una correlación entre la oxidación de propileno [10] y la oxidación de otros hidrocarburos [11] con la fuerza de enlace metal-oxígeno. Reportaron que la velocidad de reacción incrementa cuando el  $\Delta H_0$  decrece (i.e., la fuerza de enlace disminuye), siendo platino y paladio las fases más activas para oxidación, aunque en realidad este comportamiento lo reportan en una gráfica tipo volcán (con un máximo en dichos metales). De hecho, los metales nobles se presentan como las fases más activas y estables a altas temperaturas en comparación con los óxidos metálicos. Además, el uso de otros metales nobles en lugar de Pt y Pd está muy limitado debido a su gran volatilidad, fácil reoxidación y difícil abastecimiento. También relacionaron la alta actividad de estos materiales con su capacidad de activar enlaces de  $H_2$ ,  $O_2$ , C-H, y O-H.

Desde hace más de un cuarto de siglo se ha reportado que el paladio es más activo para la oxidación de CO y el platino lo es para hidrocarburos saturados. Por otro lado, aceptando que el metano es el hidrocarburo más difícil de oxidar, las actividades de los diferentes catalizadores se comparaban con la combustión de metano para diferentes soportes del platino [3]. Sin embargo, recientemente se ha encontrado que las pruebas de oxidación de metano no pueden ser concluyentes respecto a la combustión de los demás hidrocarburos, es decir, existe una dependencia compleja entre sistema catalítico (fase activa-soporte-promotor) y el hidrocarburo. Por ejemplo, hace más de una década que se sabe que el paladio tiene un mejor desempeño que el platino (ambos en alúmina)

para la combustión de metano, CO y olefinas, siendo empero para hidrocarburos con moléculas más grandes, el platino más activo (parafinas  $\geq C_3$ ) [2,3]. De lo anterior se podría hacer la conjetura de que el paladio oxida mejor las moléculas más pequeñas, mientras que el platino funciona mejor para hidrocarburos más grandes.

Los parámetros más utilizados para reportar las condiciones de operación de combustión catalítica de COV son la velocidad espacial y las partes por millón de COV. En el caso de la velocidad espacial, reportada generalmente en  $\text{hr}^{-1}$  (*Gas Hourly Space Velocity*, GHSV), contiene información sobre los parámetros como la masa de catalizador y el flujo volumétrico de la mezcla gaseosa. Sin embargo, no siempre se incluyen los datos suficientes que permitan discernir entre los diferentes trabajos, además de que los valores para GHSV que se reportan llegan a ser diferentes hasta en dos órdenes de magnitud. Por otro lado, la concentración de COV se reporta generalmente en ppmV (volumen del contaminante por cada millón de volúmenes de aire), aunque no siempre es claro si esta definición de ppm de COV es la que se utiliza. Además, como sucede para velocidad espacial, las concentraciones de COV utilizadas suelen ser muy diferentes, hasta en 3 órdenes de magnitud. La Tabla 1.1 muestra un resumen de la actividad en la oxidación total de tolueno, benceno y 1-butanol, utilizando platino como fase activa. En ella se observa la discordancia entre los parámetros experimentales para sistemas reaccionantes similares, lo que hace complicado un análisis comparativo de forma cuantitativa.

Así, la actividad para la combustión de 1-butanol, benceno y tolueno reportada en la literatura (generalmente como una gráfica de conversión vs. temperatura, ver la

siguiente sección), no provee elementos de comparación que permitan discernir entre los diferentes catalizadores de Pt.

Tabla 1.1 Recopilación sobre trabajos donde se reporta la oxidación total catalítica de 1-butanol, benceno y tolueno utilizando catalizadores de Pt

<i>Referencia</i>	<i>Sistema(s) catalítico(s)</i>	<i>Hidrocarburo(s)</i>	<i>Parámetros de Operación</i>	<i>Observaciones</i>
Yu Yao, 1984 [12]	(Pt, Pd, Rh) / (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Tolueno, 1- hexeno, propeno, CO	0.02-0.03 g 25 ml/min 300 000 h <sup>-1</sup>	Proponen dos cinéticas: una de primer orden y una de orden cero para el oxígeno. Sugieren que la similitud entre la actividad de las olefinas y del tolueno se relaciona con la adsorción del doble enlace en platino
Barresi y Baldi, 1994 [13]	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tolueno, benceno, etil- benceno, o- xileno, estireno.	200–2000 ppmv 134000 h <sup>-1</sup>	Proponen un modelo asumiendo una adsorción fuerte competitiva del hidrocarburo y una adsorción fuera del equilibrio del oxígeno
Pina y col., 1996 [14]	✓	tolueno	100-510 ppm 7.5 m/h	Reactor de membrana catalítica. Régimen de difusión de Knudsen. Combustión completa del tolueno a 206 °C
Papaefthimiou y col, 1997 [15]	(Pt, Ru, Pd, Co, Rh, Ni) /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Benceno, butanol, acetato de etilo	50-3000 ppm 30-60 mg 30 000 h <sup>-1</sup>	Pt, Pd y Co resultaron los metales más activos dentro del grupo VIII. La combustión de benceno resultó sensible a la estructura en el catalizador de Pt

Pina y col., 1997 [16]	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tolueno, metil-etil cetona	100-7000 ppm 1000-3600 h <sup>-1</sup>	Reactor de membrana catalítica. Régimen de difusión de Knudsen. Encuentran una fuerte dependencia de la actividad con la concentración COV y con la velocidad espacial
Papaefthimiou y col, 1998 [17]	Pt/(TiO <sub>2</sub> - W <sup>6+</sup> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> )	Benceno, acetato de etilo, mezclas	250 ppm 20-60 mg 30000 – 400000 h <sup>-1</sup> 0.3% Pt	Pt/TiO <sub>2</sub> -W <sup>6+</sup> es una orden de magnitud más activo que Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para la reacción de benceno
Garetto y Apesteguía, 2001 [18]	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Benceno	Bz:O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 0.65:10:90 0.4 g 50 g <sub>cat</sub> h mol <sup>-1</sup> 0.3-0.58% Pt	Las curvas se desplazan temperaturas mas bajas cuando se aumenta el tamaño de partícula de Pt.
Paulis y col., 2001 [19]	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tolueno	1.7 g <sub>cat</sub> min/cm <sup>3</sup> GHSV 9700 h <sup>-1</sup>	Encontraron un efecto inhibitor en los catalizadores clorados, debido a la formación de especies de platino oxiclорadas.
Xia y col., 2001 [20]	✓	tolueno, benceno, cumeno, etil-benceno, mesitileno	4,340-45,000 ppm 0.1-0.2 g <sub>cat</sub> VHSV 15,000 h <sup>-1</sup> 2% Pt	El catalizador más hidrofóbico resultó el más activo con el siguiente orden tolueno > benceno > cumeno > etil-benceno > mesitileno
Burgos y col., 2002 [21]	✓	tolueno, 2- propanol, metil- etil-cetona, acetona	225 ppm 700 ml/min GHSV 3680 h <sup>-1</sup>	Sólo el 2-propanol presenta un intermediario de la oxidación total (acetona). Se encontró que la actividad se afecta por la competencia de átomos de oxígeno

				quimisorbidos en Pt
Ordóñez y col., 2002 [22]	✓	Tolueno, benceno, n-heptano	4200 ppmV $3.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 0.5 % Pt	La temperatura de encendido de la reacción incrementa al aumentar la concentración de aromáticos, ya sea en reacciones simples o en mezclas
Rymes y col., [23]	✓	Tolueno	F/W = 10000 $\text{m}^3/(\text{hKg}_{\text{cat}})$ 75 $\text{ml}_{\text{cat}}$ 1% Pt	Catalizadores preparados por microemulsión. Tamaño de partícula de Pt fue 3 veces menor que por impregnación. No se observó ningún efecto para la combustión catalítica.
de Jong y col., 2002 [24]	✓	Benceno, Hexa-deuterobenceno, clorobenceno	1000 ppm Tiempo de contacto de 0.3 s, 2% Pt	El benceno reacciona mucho más rápido que clorobenceno. al aumentar la concentración de $\text{O}_2$ , aumenta la velocidad de reacción.
Marsh y Gland, 2003 [25]	Pt (111)	benceno	Sin datos	El benceno se oxida entre 300 y 500 K. Existe una oxidación preferencial sobre los átomos ligados en los puentes.
Yang y col., 2004 [26]	Pt/TiO <sub>2</sub>	Tolueno, benceno, acetato de etilo, metanol, etano, n-hexano	1000 ppm GHSV $2000 \text{ h}^{-1}$ 1% Pt	Impregnación de Pt/TiO <sub>2</sub> en un panel recubierto de Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Maldonado-Hodar y col., 2004 [27]	Pt/C	Tolueno	0.1-0.45 % vol. 0.10 $\text{g}_{\text{cat}}$ 3.6 L/h	Reportan que existe un tamaño de partícula de Pt crítico por encima del cual la combustión de tolueno disminuye

Shijie y col., 2005 [28]	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al	Tolueno, propileno	200-500 ppm 225-450 ml/min 248 mg <sub>cat</sub> 10000-20000 h <sup>-1</sup>	Bajas concentraciones de COV benefician la eficiencia en la combustión catalítica.
--------------------------------	---------------------------------------	-----------------------	---	---

#### 1.1.4. Mecanismos de reacción de la oxidación total de HC

En la Figura 1.4 se presentan las curvas típicas de temperatura vs. conversión para la combustión catalítica. La temperatura de iniciación de la oxidación puede distinguirse de la temperatura a la cual la velocidad de reacción aumenta bruscamente (temperatura de encendido) y de la del estado estacionario. De acuerdo con Trimm [1], en la región A (Fig. 1.4) la velocidad de reacción se controla por la cinética química; el desempeño del catalizador en esta región está relacionado con la actividad intrínseca y la dispersión del metal (obsérvese que el catalizador promovido es más activo). Al incrementar el avance de reacción, el calor incrementa al punto donde el catalizador “se enciende” (región B). Como el suministro de hidrocarburo y aire al catalizador es limitado, el sistema llega al estado estacionario o a la conversión total (región C).

Obviamente, los mecanismos (y por tanto la cinética) con metales nobles o óxidos metálicos difieren. Sin embargo, a pesar de las grandes diferencias en los mecanismos, una similitud se puede reconocer en todos los casos donde exista combustión catalítica: la activación del oxígeno y/o de las moléculas combustibles en la superficie catalítica, y a que debido a esta activación es posible llegar a la combustión completa a temperaturas menores en comparación con la combustión térmica.

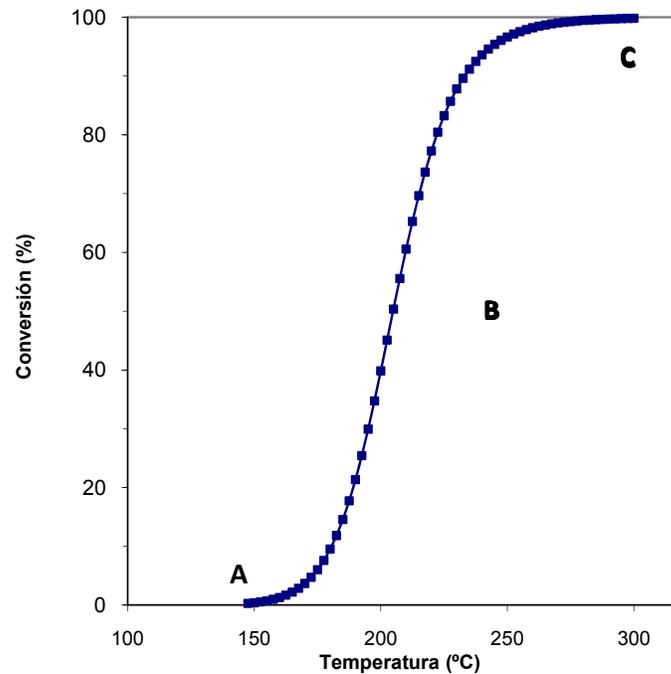


Figura 1.4. Curva de encendido (light-off) típica de las reacciones de combustión catalítica. Las regiones A, B y C se explican dentro del texto.

Las especies de oxígeno pueden activarse por la interacción con la superficie del óxido en el catalizador. Los oxígenos de coordinación, disociados o incorporados en la red del óxido pueden ser las etapas del proceso de activación. Pueden existir dos estados posibles de oxígenos activados:

- i) Oxígenos adsorbidos en la superficie, altamente reactivos
- ii) Especies de oxígenos incorporados en la red, menos activos

De hecho, es la especie de oxígeno superficial la que se considera más importante para las reacciones de oxidación completa mientras que el oxígeno de red se cree que participa en oxidaciones parciales [3].

Arai y col. [29] demostraron la participación de los dos tipos de especies de oxígeno en la oxidación completa de metano. Asumieron que la oxidación a baja temperatura

procedía de la reacción de oxígeno superficial con metano gaseoso, y encontraron una clara participación del oxígeno de red a temperaturas elevadas; lo anterior fue corroborado por Wise y col., según se reporta en la revisión de Zwinkels y col. [3].

## **1.2. Propiedades de la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y la ceria ( $\text{CeO}_2$ ) como soportes catalíticos**

De acuerdo con Prasad y col. [2] la elección de un soporte catalítico para la oxidación total debe tomarse en cuenta sus tres funciones principales:

- i) Aumentar o mantener el área superficial del metal o del óxido metálico
- ii) Reducir el sinterizado de la fase activa del sistema catalítico
- iii) Aumentar la actividad del material catalítico

En las secciones 1.2.1 y 1.2.2 se abordan las propiedades de la alúmina y de la ceria como soportes catalíticos, principalmente en relación con su influencia en la actividad de la oxidación catalítica.

### **1.2.1. Propiedades de la alúmina. Estado del arte**

El óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ha sido el soporte catalítico más utilizado a escala industrial debido a que ofrece propiedades tales como alta área superficial, estabilidad térmica, y actividad catalítica en algunas reacciones. Por tanto, existe una gran variedad de estudios sobre las propiedades de este material. Por ejemplo, Knözinger y Ratnasamy en 1978 [30] recapitularon las propiedades de las fases meta-estables de la alúmina  $\eta$  y  $\gamma$ . Sin embargo, aún en años recientes, se continúan realizando estudios que relacionan

las propiedades texturales con la estructura de las alúminas no-cristalinas [30,31] o nanoestructuradas [32], utilizando métodos no convencionales de preparación, por ejemplo, el método sol-gel [30-32]. Con estos métodos se han logrado obtener, en comparación con el método de impregnación, materiales de alúmina con mayor área superficial [34-36] y estabilidad térmica [34,35,37], entendiéndose ésta como una mayor resistencia al sinterizado y a los cambios de fase en condiciones de alta temperatura ( $> 700$  °C), conservando su alta área superficial.

### 1.2.2. Propiedades de la ceria. Enfoque catalítico

El uso de la ceria ha tenido un gran impulso en varios campos de la química y la ingeniería. Particularmente en catálisis heterogénea ha tenido un gran auge tanto en aplicaciones industriales como de investigación científica [38]. La ceria es el referente catalítico en el abatimiento de emisiones contaminantes de fuentes móviles, el catalizador de tres vías, y como aditivo del proceso de rompimiento catalítico fluidizado [38]. Además de estos procesos industriales bien establecidos, el potencial de la  $\text{CeO}_2$  está en los campos de remoción de hollín, oxidación húmeda catalítica, combustión catalítica, reacciones redox y electroquímicas [38], y más recientemente en la producción de hidrógeno mediante el reformado en vapor de etanol [39] y el reformado oxidativo del diesel [40] y de etanol [41].

La configuración electrónica del cerio es  $4f^2 5d^0 6s^2$  y puede exhibir los estados de oxidación +3 y +4, y estados intermedios. La influencia de la ceria en la actividad catalítica está relacionada con su alta capacidad que tiene para cambiar de estado de oxidación de  $\text{Ce}^{+4}$  a  $\text{Ce}^{+3}$ , o a especies no-estequiométricas de ceria, y viceversa [38,

42]. Esta labilidad se ha relacionado con la capacidad de proveer átomos de oxígeno reactivos, incrementando la actividad catalítica en reacciones tipo redox, como las mencionadas en el párrafo anterior.

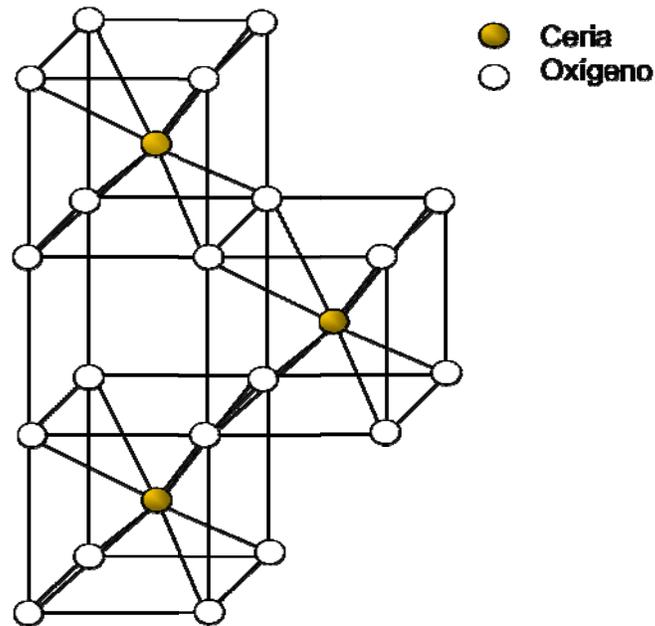


Figura 1.5. Esquema que representa el arreglo de los oxígenos en una celda cubica primitiva de la cerianita,  $\text{CeO}_2$  (Recordar que la celda unitaria es fcc).

Es bien sabido que la  $\text{CeO}_2$  cristaliza en la estructura de la fluorita (fluoruro de calcio). Tiene una celda unitaria cubica centrada en las caras, fcc (*face centered cubic*). Un esquema sencillo para visualizar la estructura de  $\text{CeO}_2$  se presenta en la Figura 1.5. La reducción de la ceria se puede representar como sigue:



Una consecuencia de la reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  es el cambio en el radio iónico, siendo mayor para  $\text{Ce}^{3+}$  que para  $\text{Ce}^{4+}$  (1.14Å y 0.97 Å, respectivamente).

### 1.2.3. Propiedades de alúmina en óxidos mixtos

La alúmina se ha utilizado como componente principal de soportes catalíticos al que se le adicionan agentes dopantes como promotores (e.g.,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$ , etc). Estos materiales se han preparado ya sea por impregnación húmeda convencional o por métodos novedosos para la deposición o incorporación de estos promotores, con lo que se pretende modificar las propiedades finales del soporte catalítico. Los materiales resultantes ofrecen, en general, un mejoramiento en las propiedades texturales y la generación de nuevos sitios ácidos, básicos o vacancias. Por ejemplo, está reportado que el sistema  $CeO_2/Al_2O_3$  provee especies de oxígeno muy reactivo, útiles en la oxidación de CO y  $H_2$ , y en la combustión de hidrocarburos [43], así como en la reducción de  $NO_x$  [44].

### 1.2.4. Aplicaciones de soportes catalíticos ceria/alúmina

Tomando en cuenta los métodos de preparación de materiales alúmina-ceria, el de impregnación ha sido un método extensamente utilizado, aunque recientemente se han empleado también el método sol-gel debido a que con este método se obtienen materiales más homogéneos con propiedades controladas [45]. Vázquez y col. [46] reportaron la preparación de alúmina sol-gel dopada con ceria y lantana, en donde encontraron una correlación entre la estabilidad de la alúmina y la presencia de iones de aluminio en simetría tetraédrica cuando las muestras se calcinan a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Liotta y Deganello [47] reportaron la formación de un óxido ternario  $Al_2O_3-CeO_2-BaO$ , donde el BaO promueve la estabilidad térmica y la dispersión de  $CeO_2$ . También encontraron que

a contenidos bajos de ceria (4-8%) los catalizadores exhiben una mejor actividad en la combustión de metano utilizando Pd como fase activa.

Por otro lado, algunos investigadores han estudiado la relación entre la reducibilidad de la ceria soportada en alúmina ( $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), con la estructura y la morfología de los cristales de ceria [48,49]. Básicamente, ellos han reportado que entre mayor sea el cristal de ceria, los aglomerados de ceria se formarán, y que conforme disminuya el tamaño de cristal de ceria, se encontrará ceria dispersa.

### **1.3. Propiedades de los catalizadores de Pt para la combustión de COV**

Los catalizadores mayormente utilizados para la combustión de COV son los metales nobles soportados, principalmente Pt y Pd, donde la actividad catalítica depende de varios factores en el soporte, el catalizador y condiciones de reacción.

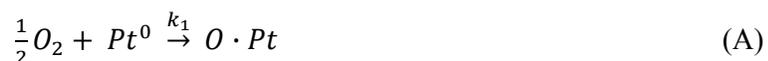
De los metales del grupo VIII, se ha encontrado que Pt, Pd y Co presentan una mayor actividad catalítica sobre los COV que se han estudiado [50]. De varias pruebas con diferentes moléculas de hidrocarburos, el acetato de etilo resultó ser de los compuestos que presenta una mayor dificultad para oxidarse, ya que durante la reacción se forman varios compuestos derivados de la oxidación parcial. Los catalizadores de paladio presentan una mayor actividad para la oxidación de CO, metano, y olefinas, mientras que el platino es más activo para la oxidación de las parafinas que contienen tres o más átomos de carbono [2].

### 1.3.1. Propiedades del platino como fase activa

Se sabe que al aumentar el grado de dispersión del Pt, la actividad catalítica en la mayoría de las reacciones se favorece. Sin embargo, en la combustión de hidrocarburos se presenta un efecto inverso, i. e., en general, una alta dispersión de Pt disminuye la actividad catalítica, y un aumento en dicha actividad se favorece con partículas grandes de Pt [51,52].

Garetto y Apesteguía [51] relacionaron este efecto con las etapas que controlan la velocidad de reacción, asumiendo que la combustión catalítica procede mediante el mecanismo de Mars-van Krevelen. Ellos estudiaron las diferencias en la actividad de combustión de ciclopentano y metano. Encontraron que cuando el tamaño de Pt soportado en alúmina aumenta, la actividad en la combustión de ciclopentano aumenta y la actividad en la oxidación de metano disminuye; lo anterior lo explicaron mediante consideraciones mecanísticas (mecanismos de Mars-van Krevelen), donde propusieron una etapa limitante y encontraron diferencias entre los mecanismos de reacción, lo que correlacionaron con las diferencias de actividad, donde los cristales grandes favorecieron la combustión de ciclopentano y no así la oxidación de metano.

Por ejemplo, para la oxidación de ciclopentano (CP) en Pt, ellos asumieron que el mecanismo de reacción se puede representar mediante las siguientes etapas:



Donde la etapa controlante fue la adsorción disociativa de oxígeno en platino (A). Finalmente, sus resultados fueron consistentes con la premisa de que el número de enlaces Pt-O con la energía de enlace más baja (esto es, la densidad de sitios de los oxígenos superficiales más reactivos) aumenta en las partículas de Pt más grandes. También, se han hecho estudios sobre la dechloración que resulta en los materiales llevados a temperaturas elevadas de reacción, donde se observa que mientras los catalizadores pierden cloro, la TOF aumenta; sin embargo, el estudio de Garetto y Apesteguía [51] da indicios de una relación más fuerte en el tamaño de cristal con la actividad, además de que concluyen que las diferencias de actividad entre los compuestos se deben a que los mecanismos y las etapas controlantes son diferentes para cada compuesto.

Los catalizadores de platino soportado han resultado ser los más activos para la oxidación de una gran variedad de hidrocarburos, excepto para el metano, donde se ha encontrado una mayor actividad para su combustión en catalizadores de paladio soportado [2,53]. Por otro lado, Papaefthimiou y col. [50] reportan una influencia fuerte, en la combustión catalítica, de la naturaleza de hidrocarburo, es decir, los mecanismos de oxidación son diferentes para cada tipo de compuesto. Recientemente se ha reportado que la actividad para la oxidación catalítica de varios hidrocarburos está influenciada por el tamaño del cristal de Pt; sin embargo, no existe un efecto claro entre el tamaño de partícula de platino y la actividad catalítica, debido a que la actividad no sólo depende de la dispersión de la fase activa, sino también, como se mencionó, del tipo de compuesto a oxidar. Se ha encontrado en la literatura una tendencia general en la relación entre el tamaño de partícula y la actividad catalítica, que indica que el incremento en la actividad por centro activo (*Turn Over Frequency*,

TOF) se relaciona con el incremento del tamaño de partícula de platino para reacciones de combustión de metano [3,54], propano [55], butano [56], ciclopentano [51], benceno [52] y, en menor medida, acetato de etilo [57].

Sin embargo, existe todavía una controversia sobre la relación dispersión/actividad. Pliangos y col. [58] reportan que el cambio en la TOF se debe a interacciones entre los cristales del Pt y el soporte, sin considerar los posibles cambios en la estructura de Pt que pueden influir en la TOF. Papaefthimiou y col. [50] reportan que la TOF para la oxidación de benceno en Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crece drásticamente con el aumento de las partículas de Pt, pero dicho efecto no es tan evidente en catalizadores de Pt/SiO<sub>2</sub> y Pt/TiO<sub>2</sub>.

#### **1.4. Propiedades del sistema Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Para los soportes catalíticos se ha encontrado que los materiales basados en ceria y alúmina ofrecen una buena alternativa para utilizarse en la oxidación de hidrocarburos. Esto se debe a las propiedades texturales, a la estabilidad térmica de la alúmina, y a la capacidad de almacenar y desprender oxígeno de la ceria [38,42].

##### **1.4.1. Caracterización de Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

La interacción de los reactantes con la superficie catalítica es un parámetro clave para la comprensión de los sistemas de reacción heterogéneos. Se sabe, por ejemplo, que la temperatura a la cual se desorben las especies a partir de una superficie es un indicativo de la fuerza del enlace adsorbato-adsorbente; a mayor temperatura de desorción, mayor fuerza del enlace. Por tanto, el interés por desarrollar técnicas experimentales para monitorear las concentraciones en fase gas con mayor sensibilidad y tiempos de

respuesta menores ha incrementado el uso de métodos tanto a temperatura programada (TP) como dinámicos (MD), además de que éstos presentan la ventaja de aproximar las condiciones experimentales a las de la operación industrial [59].

Entre los métodos TP se encuentran la desorción, la reducción, la oxidación y la reacción (superficial) a temperatura programada (TPD, TPR, TPO y TPSR, respectivamente) [59]. Los MD, en nuestro caso experimentos de pulso, que han resultado de mayor relevancia para caracterizar catalizadores conteniendo ceria son la capacidad de almacenamiento oxígeno (OSC) [60], la capacidad (completa) de almacenamiento de oxígeno (OSCC) [60], la capacidad de atenuación de (las oscilaciones de la concentración de) oxígeno (OBC) [61], y la determinación dinámica de área metálica por quimisorción de CO [62].

#### **1.4.2. Capacidad de Almacenamiento y de Desprendimiento de Oxígeno (OSC y OSCC)**

Desde la publicación de Yao y Yu Yao en 1984 [63], se han desarrollado varias alternativas en las mediciones de la capacidad de almacenar/desprender oxígeno, debido a la relación que existe entre ella y la actividad en los catalizadores de tres vías (TWCs). Otros estudios relacionados con la activación del oxígeno superficial se han realizado para desarrollar un mejor desempeño en los TWCs, entre los que se encuentran la capacidad de atenuar las oscilaciones en la presión parcial de oxígeno (OBC) [61], la capacidad de almacenar oxígeno en pulsos y completa (OSC, OSCC) [59,60], experimentos a temperatura programada (TPR-TPO-TPD) [59], y propiedades de manejo de oxígeno (estudio con EPR de la interacción del oxígeno con la superficie y

determinación de la difusividad del oxígeno de bulto mediante métodos de intercambio isotópico) [62], los cuales incluyen métodos en estado transitorio con condiciones cercanas a las reales [59,60].

## REFERENCIAS

1. D.L. Trimm, *Applied Catalysis*, **7**, 249 (1983).
2. R. Prasad, L.A. Kennedy, and E. Ruckenstein, *Catalysis Reviews. Science and Engineering*, **26 (1)**, 1 (1984).
3. M.F.M Zwinkels, S.G. Järås, T.A. Griffin, and P. G. Menon, *Catalysis Reviews. Science and Engineering*, **35 (3)**, 319 (1993).
4. D. Ciuparu, M.R. Lyubovsky, E. Altman, L.D. Pfefferle, and A. Datye, *Catalysis Reviews*, **44 (4)**, 593 (2002).
5. <http://www.unece.org/env/lrtap/full%20text/1991.VOC.e.pdf>
6. S. Shelley, *Chemical Engineering*, **July**, 57 (1997).
7. V. Múgica-Álvarez, M. Ruiz-Santoyo y R. Aguirre-Saldívar, *Ecoquímica*, abril, 87 (1997).
8. J.L. Arriaga, S. Escalona, A.D. Cervantes, R. Ordúñez y T. López, *Contaminación Atmosférica Vol. II* (Universidad Autónoma Metropolitana, Colección CBI, 1997) p. 67.
9. P. Hunter and S.T. Oyama, *Control of Volatile Organic Compound Emissions. Conventional and Emerging Technologies* (Wiley Inter-Science, 2000) p. 18.
10. Moro-oka and A. Ozaki, *Journal of Catalysis*, **5**, 116 (1966).
11. Moro-oka, Y. Morikawa, and A. Ozaki, *Journal of Catalysis*, **7**, 23 (1967).
12. Y.F. Yu Yao, *Journal of Catalysis* **87**, 152 (1984).
13. A.A. Barresi and G. Baldi, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **33**, 2964 (1994).

14. M.P. Pina, M. Menéndez, and J. Santamaría, *Applied Catalysis B: Environmental*, **11**, L19 (1996).
15. P. Papaefthimiou, T. Ioannides, and X.E. Verykios, *Applied Catalysis B: Environmental*, **13**, 175 (1997).
16. M.P. Pina, S. Irusta, M. Menéndez, R. Hughes, N. Boag, and J. Santamaría, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **36**, 4557 (1997).
17. P. Papaefthimiou, T. Ioannides, and X.E. Verykios, *Applied Catalysis B: Environmental*, **15**, 75 (1998).
18. T.F. Garetto and C.R. Apesteguía, *Applied Catalysis B: Environmental*, **32**, 83 (2001).
19. M. Paulis, H. Peyrard, and M. Montes, *Journal of Catalysis*, **199**, 30 (2001).
20. Q.-H. Xia, K. Hidajat, and S. Kawi, *Catalysis Today*, **68**, 255 (2001).
21. N. Burgos, M. Paulis, M.M. Antxustegui, and M. Montes, *Applied Catalysis B: Environmental*, **38**, 251 (2002).
22. S. Ordóñez, L. Bello, H. Sastre, R. Rosal, and F.V. Díez, *Applied Catalysis B: Environmental*, **38**, 139 (2002).
23. J. Rymes, G. Ehret, L. Hilaire, M. Boutonnet, and Kveta Jiratova, *Catalysis Today*, **75**, 297 (2002).
24. V. de Jong, M.K., Cieplik, W.A. Reints, F. Fernandez-Reino, and Robert Louw, *Journal of Catalysis*, **211**, 355 (2002).
25. A.L. Marsh and J.L. Gland, *Surface Science*, **536**, 145 (2003).
26. K.S. Yang, J.S. Choi, S.H. Lee, and J.S. Chung, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **43**, 907 (2004).

27. F.J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla, and A.F. Pérez-Cadenas, *Applied Catalysis B: Environmental*, **54**, 217 (2004).
28. L. Shijie, Y. Weiyong, F. Dingye, and K. Hideo, *Reaction and Kinetics Catalysis Letters*, **85 (1)**, 205 (2005).
29. H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, and T. Seiyama, *Applied Catalysis*, **26 (1-2)**, 265 (1986).
30. H. Knözinger and P. Ratnasamy, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **17(1)**, 31 (1978).
31. J.A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, and R. Gómez, *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 229 (1999).
32. T J. A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos, E. López-Salinas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **137 (1-3)**, 239 (1999).
33. J. Sanchez Valente, X. Bokhimi, J.A. Toledo, *Applied Catalysis A: General*, **264**, 175 (2004).
34. J. Escobar, J.A. de los Reyes, and T. Viveros, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **39**, 666 (2000).
35. E. Elaloui, A.C. Pierre, and G.M. Pajonk, *Journal of Catalysis*, **166**, 340 (1997).
36. J.M. Miller and L.J. Lakshmi, *Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 6465 (1998).
37. F. Mizukami, K. Maeda, M. Watanabe, K. Masuda, T. Sano, and K. Kuno, *Catalysts and Automotive Pollution Control II*, edited by A. Crucq (Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, 1991) p. 557.

38. A. Trovarelli, *Catalysis and Related Materials*, edited by A. Trovarelli (Imperial College Press, London, 2002) Preface.
39. T. Montini, L. De Rogatis, V. Gombac, P. Fornasiero, and M. Graziani, *Applied Catalysis B: Environmental*, **71**, 125 (2007).
40. M.C. Alvarez-Galvan, R.M. Navarro, F. Rosa, Y. Briceño, F. Gordillo-Alvarez, and J.L.G. Fierro, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 652 (2008).
41. R.M. Navarro, M.C. Álvarez-Galván, M. Cruz Sánchez-Sánchez, F. Rosab, and J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental*, **55**, 229 (2005).
42. A. Trovarelli, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **5**, 439 (1996).
43. M. Primet and E. Garbowsky, in *Catalysis by Ceria and Related Materials*, edited by A. Trovarelli (Catalytic Science Series – Vol. 2, Imperial College Press, 2002) p. 407.
44. J.H. Holles, M.A. Switzer, and R.J. Davis, *Journal of Catalysis* **190**, 247 (2000).
45. J.B. Miller and E.I. Ko, *Catalysis Today* **35 (3)**, 269 (1997).
46. A. Vázquez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales, and O. Novaro, *Journal of Solid State Chemistry*, **128**, 161 (1997).
47. L.F. Liotta and G. Deganello, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **204-205**, 763 (2003).
48. A. Piras, S. Colussi, A. Trovarelli, V. Sergo, J. Llorca, R. Psaro, and L. Sordelli, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 11110 (2005).
49. S. Damyanova, C. A. Perez, M. Schmal, and J. M. C. Bueno, *Applied Catalysis A: General*, **234 (1-2)**, 271 (2002).
50. P. Papaefthimiou, T. Ioannides, and X.E. Verykios, *Applied Catalysis B: Environmental*, **13**, 175 (1997).

51. T.F. Garetto and C.R. Apesteguía, *Catalysis Today*, **62**, 189 (2000).
52. T.F. Garetto and C.R. Apesteguía, *Applied Catalysis B: Environmental*, **32**, 83 (2001).
53. R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young, and R.G. Lee, *Journal of Catalysis*, **122**, 280 (1990).
54. P. Briot, A. Auroux, D. Jones, and M. Primet, *Applied Catalysis*, **59**, 141 (1990).
55. P. Marécot, A. Fakche, B. Kellali, G. Mabilon, M. Prigent, and J. Barbier, *Applied Catalysis B: Environmental*, **3**, 283 (1994).
56. V. Labalme, E. Garbowsky, N. Ghilhaume, and M. Primet, *Applied Catalysis A: General*, **138**, 93 (1996).
57. P. Papaefthimiou, T. Ioannides, and X.E. Verykios, *Applied Catalysis B: Environmental*, **15**, 75 (1998).
58. C. Pliangos, I. V., Yentakakis, V.G. Papadakis, C.G. Vayenas, and X.E. Verykios, *Applied Catalysis B: Environmental*, **14**, 161 (1997).
59. M. Boaro, M. Vicario, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, and A. Trovarelli, *Catalysis Today*, **77**, 407 (2003).
60. S. Bedrane, C. Descorme, and D. Duprez, *Catalysis Today*, **73**, 233 (2002).
61. S. Bernal, G. Blanco, M.A. Cauqui, P. Corchado, J.M. Pintado, and J.M. Rodríguez-Izquierdo, *Chemical Communications*, 1545 (1997).
62. J. L.G. Fierro and J. Garcia de la Banda, *Catalysis Reviews - Science and Technology* **28(2,3)**, 265 (1986), y las referencias dentro del artículo.
63. H.C. Yao and Y.F. Yu Yao, *Journal of Catalysis* **86**, 254 (1984).

## 2. DEFINICION DEL PROYECTO

### 2.1. Motivación

Recientemente se ha impulsado el desarrollo de catalizadores más eficientes para la combustión de hidrocarburos debido a su aplicación ambiental (remoción de COVs) y aprovechamiento energético. Se ha encontrado que la actividad de la combustión sobre catalizadores de Pt (el más activo para la mayoría de los hidrocarburos) está en función de los siguientes factores:

- La dispersión de Pt, que varía principalmente con el tratamiento térmico antes de la reacción, aunque puede sufrir modificaciones *in situ*.
- El tipo de compuesto a oxidar; cada compuesto puede presentar mecanismos de reacción y cinéticas diferentes y,
- la contribución del soporte; específicamente las interacciones metal-soporte, que son determinantes en la actividad catalítica.

Así, un sistema catalítico de Pt soportado en óxidos mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ , a diferencia del tradicional  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  por impregnación, emerge importante para oxidación total ya que puede producir diferentes especies de  $\text{CeO}_2$ , las cuales influyen en la dispersión del metal soportado, la cantidad de oxígeno superficial y en las interacciones metal-soporte. En este trabajo se hace un estudio sobre el efecto en las propiedades óxido-reductoras,

interacciones metal-soporte, estructura y cristalinidad, que se tiene al utilizar diferentes formas de adición de ceria en los catalizadores; estas propiedades pueden correlacionarse con las especies de ceria presentes y éstas a su vez, con la actividad y mecanismos de las reacciones de oxidación catalítica de COVs.

## 2.2. Hipótesis

- i. El método de adición (y la cantidad) de ceria como promotor catalítico en alúmina modifica la forma de incorporación de ceria en la estructura total de alúmina.
- ii. La forma de incorporación de ceria en alúmina hace que varíen las relaciones de las especies de ceria (Ce-2D y Ce-3D) presentes en el material catalítico.
- iii. Al variar las especies de ceria (Ce-2D y Ce-3D) en el soporte se modifican las propiedades fisicoquímicas del sistema catalítico Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, particularmente las propiedades redox.
- iv. Al modificar las propiedades redox de los catalizadores que contienen ceria se modifica la cantidad de oxígeno reactivo en la superficie catalítica, y por tanto, se tiene un efecto en la actividad catalítica en reacciones con mecanismos del tipo Mars-van Krevelen, específicamente, la oxidación completa de compuestos orgánicos volátiles.

- v. Finalmente, al variar las especies de ceria, también se modifican las interacciones electrónicas entre la fase activa y el soporte, lo cual tendrá un efecto en el desempeño catalítico.

### **2.3. Objetivo General**

Determinar el efecto de la incorporación de ceria en alúmina en las propiedades fisicoquímicas y óxido-reductoras, las interacciones metal-soporte y la actividad catalítica en la combustión de Compuestos Orgánicos Volátiles de catalizadores de Pt soportado.

### **2.4. Objetivos particulares**

- Comparar las propiedades texturales y estructurales de los materiales basados en ceria obtenidos mediante la formación de óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  e impregnación de ceria en alúmina ( $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- Estudiar la incorporación de ceria mediante caracterizaciones fisicoquímicas en la formación de soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  con diferentes relaciones másicas obtenidos por el método sol-gel.

- Determinar el efecto de la presencia de ceria en la dispersión y las propiedades óxido-reductoras de catalizadores de platino soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ .
- Determinar la actividad de estos catalizadores en la combustión de tolueno, 1-butanol y benceno.
- Encontrar una correlación entre la dispersión de Pt, las propiedades redox de los catalizadores y la cantidad de especies de  $\text{CeO}_2$  presentes en los soportes y los catalizadores con la combustión catalítica de COVs.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

Se sintetizaron soportes catalíticos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  y  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , con diferentes concentraciones de ceria, por el método sol-gel y por impregnación húmeda incipiente (IHI), respectivamente. Los catalizadores se prepararon por IHI de Pt en los soportes calcinados. Las muestras se caracterizaron con las siguientes técnicas: Análisis térmicos (diferencial, DTA y gravimétrico, TGA) para determinar el comportamiento térmico de la calcinación de los soportes secos; fisisorción de nitrógeno para evaluar las propiedades texturales de los soportes calcinados y de las muestras secas; TPD- $\text{NH}_3$  para determinar la cantidad total de sitios ácidos en la superficie de los soportes; resonancia magnética nuclear (NMR) y difracción de rayos-X (DRX), para determinar el modo de incorporación de la ceria en la alúmina; también se llevaron a cabo experimentos transitorios: TPR y TPD- $\text{O}_2$ , para observar el comportamiento de las muestras en ambientes oxidantes o reductores; la reducibilidad de las especies de Pt y Ce fue complementada, de los experimentos de TPR, por las espectroscopias de absorción atómica (AAS) y de energía dispersa de rayos-X (EDS); la dispersión y el tamaño de cristal de Pt fueron obtenidos mediante la quimisorción de moléculas sonda ( $\text{H}_2$  y CO) y las micrografías de TEM; la capacidad de almacenar/desprender oxígeno se evaluaron mediante diferentes experimentos de pulso (OSC, OSCC y OBC); finalmente, se propuso un nuevo ciclo de experimentos para correlacionar los diferentes experimentos de pulso y transitorios con las propiedades óxido-reductoras.

La evaluación catalítica se realizó en reacciones de oxidación total de 1-butanol, tolueno y benceno, donde el primero representa el grupo funcional orgánico de alcoholes y los siguientes representan los aromáticos.

### **3.1. Obtención de soportes catalíticos alúmina-ceria**

#### **3.1.1. Método sol-gel**

Se prepararon óxidos mixtos de alúmina-ceria con diferentes concentraciones de  $\text{CeO}_2$  como soportes catalíticos. Los soportes obtenidos por este método se dividen en dos bloques de acuerdo con la concentración de ceria presente: bajo contenido, con 0, 2 y 5% en peso de  $\text{CeO}_2$  (muestras A, AC2 y AC5) y alto contenido, con 10, 20 y 50% en peso de ceria (muestras AC10, AC20 y AC50, respectivamente).

La ruta de síntesis utilizada fue la siguiente: i) Se disolvió tri-sec-butóxido de aluminio (Aldrich, 99.99%) en 2-propanol (Baker, 99.5%) en un reactor de vidrio sumergido en una tina Technec, la cual se mantuvo a  $0^\circ\text{C}$  durante toda la síntesis, utilizando un equipo de enfriamiento con recirculador; ii) soluciones de  $\text{HNO}_3$  (Aldrich, 69%) diluido en agua desionizada y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (Aldrich, 99%) disuelto en 2-propanol se adicionaron lentamente al reactor ( $\sim 1$  ml/min); iii) los soles obtenidos se añejan 24 h a la temperatura de síntesis y subsecuentemente se secan en una cámara de vacío a temperatura ambiente y una presión manométrica de ca. -40 torr, donde se forman los geles, sin sinéresis apreciable durante el proceso sol-gel (después de 72 h), los cuales se

van secando hasta obtener las muestras en polvo, iv) posteriormente se secan por 12 h en una estufa a 100 °C; v) los materiales secos se calcinaron en un horno tubular provisto con un reactor de cuarzo, utilizando un flujo de aire de 20 cm<sup>3</sup>/min y con una rampa obtenida de los análisis térmicos (Ver 4.1.1). Las relaciones molares de los precursores y reactivos de síntesis alcóxido: alcohol: agua: ácido fue 1:65:30:0.2 de acuerdo con varios trabajos de la literatura [2,3].

### 3.1.2. Impregnación Húmeda Incipiente

Se prepararon soportes de ceria impregnada sobre alúmina sol-gel previamente calcinada a 700°C (muestras CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), con un porcentaje en peso de cerio de X = 2, 5, 10 (denominadas ACI-X) mediante el método convencional de impregnación húmeda incipiente, usando soluciones de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O en agua acorde a las concentración requerida de CeO<sub>2</sub>; los materiales se secaron a 100 °C por 12 h, y posteriormente se calcinaron a 500 °C por 4 h en flujo de aire.

### 3.2. Obtención de Catalizadores de Platino

Los catalizadores se obtuvieron por impregnación incipiente de dos precursores de Pt: H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O y Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sobre los soportes obtenidos tanto por sol-gel como por IHI. La carga nominal de Pt fue de 1 % en peso. Todos los materiales se secaron por 24 h a 100°C, se calcinaron a 500°C en flujo de aire (30 ml/min) y se redujeron a 500°C en flujo de H<sub>2</sub> (30 ml/min).

### 3.3. Caracterización de Soportes

#### 3.3.1. Análisis Térmicos

Durante la calcinación se presentan cambios fisicoquímicos específicos, como la evaporación de agua y solventes, la formación de agua a partir de radicales OH, evaporación y combustión de materia orgánica, y cambios estructurales. La evolución termoquímica de los precursores se comprueba mediante TGA como cambios en el peso de la muestra y, mediante DTA, los cambios energéticos de la calcinación. Los experimentos se realizaron en un analizador térmico STA 409 EP de NETZSCH con alrededor de 50 mg de muestra seca (sin calcinación previa) que se coloca en un crisol de  $\alpha$ -alúmina. La muestra se calentó, en aire estático, desde temperatura ambiente hasta 1000°C con una rampa de 10°C/min.

#### 3.3.2. Fisisorción de Nitrógeno

Las propiedades texturales como área superficial, volumen de poro, y las distribuciones de diámetro de poro de las diferentes muestras se obtuvieron a partir de los datos de las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno, evaluadas a -196°C en un equipo Autosorb-1 de QUANTACHROME. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas 12 h a 200 °C y a una presión relativa de vacío de  $10^{-6}$  torr. El modelo desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (modelo BET [3]) y el método propuesto

por Barrett, Joyner y Halenda (método BJH [4]) fueron usados para obtener las áreas superficiales y la distribución de la porosidad, respectivamente.

### 3.3.3. Difracción de Rayos-X

Mediante la difracción de rayos-X es posible determinar las fases cristalinas presentes, así como identificar el grado de cristalinidad de las muestras. En nuestro caso, se hizo un estudio de la conformación cristalina de los soportes en función de la cantidad de ceria, del método de obtención y del tratamiento térmico.

Los patrones de difracción de rayos-X se midieron a temperatura ambiente en un equipo de análisis de polvos SIEMENS D-500, utilizando una fuente de radiación Cu K $\alpha$  con  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .

### 3.3.4. Resonancia Magnética Nuclear

El estudio de resonancia magnética nuclear fue realizado para detectar las esferas de coordinación de aluminio. Se utilizó la técnica de giro de ángulo mágico (MAS-NMR) en los isótopos de  $^{27}\text{Al}$  con un espectrómetro ASX300 de Bruker, operando a temperatura ambiente con una frecuencia de fuente de 78.20 MHz, una velocidad de giro de 12 KHz, y pulsos de frecuencia de radio de 2.0  $\mu\text{s}$ . Como referencia del desplazamiento químico del aluminio se utilizó la especie  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .

### 3.3.5. Desorción de amoniaco a Temperatura Programada

La técnica de TPD es un método simple pero muy útil para investigar las interacciones entre una molécula prueba y la superficie de un catalizador; esta técnica fue desarrollada por Cvetanovic y Amenomiya en 1967 [5]. Previo a este trabajo, Kubokawa [6] había presentado una metodología para determinar la acidez (y la fuerza ácida) mediante la desorción del amoniaco a diferentes temperaturas. La diferencia entre los dos procedimientos es que el primero se realiza en continuo, tanto en flujo como en temperatura, mientras que el segundo se realiza de forma discreta, como una adaptación de los experimentos volumétricos.

Los experimentos de desorción a temperatura programada de amoniaco ( $\text{NH}_3$ -TPD) han sido ampliamente utilizados para determinar la densidad de sitios ácidos de los soportes, y es bien conocido que entre mayor es la temperatura de desorción de la molécula adsorbida, mayor es la fuerza de interacción adsorbato-adsorbente. En este trabajo se utiliza el siguiente procedimiento:

Una corriente de  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{NH}_3$  al 5% vol. en He (Praxair) se hizo pasar a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min en 100 mg de soporte previamente tratado con  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  de He (99.99%, Praxair) a  $500^\circ\text{C}$  por 1 hr. Después de la adsorción de amoniaco, las moléculas físicamente adsorbidas se eliminaron mediante un flujo de He a  $120^\circ\text{C}$  por 1 h. Los análisis de  $\text{NH}_3$ -TPD fueron llevados a cabo con una rampa de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  desde  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se utilizó un detector de conductividad térmica

(TCD) con tarjeta de adquisición de datos. La acidez total se expresa en  $\mu\text{-mol}$  de  $\text{NH}_3$  por  $\text{m}^2$  de soporte.

### 3.3.6. Reducción a Temperatura Programada

Una rama de los experimentos a temperatura programada ampliamente utilizada es la reducción a temperatura programada (TPR), donde un sólido se pone en contacto con un gas reductor, principalmente  $\text{H}_2$  (aunque se usa también  $\text{CO}$ ), y se monitorea el consumo de este gas en función de una rampa de temperatura.

Los experimentos de TPR nos dan la información cuantitativa y cualitativa de los procesos de reducción de las diferentes especies reducibles (para el caso de los soportes, en este trabajo, la reducción de la ceria presente en los materiales) a diferentes temperaturas. Los perfiles de TPR se obtuvieron utilizando un equipo automático ISRI modelo RIG-100 equipado con un detector de conductividad térmica, *TCD*, el cual está basado en el esquema típico reportado en la literatura (ver por ejemplo la Ref. [7]). Las especificaciones del experimento son las siguientes:

Se cargaron 100 mg de soporte en un reactor diferencial empacado de cuarzo al cual se le hizo pasar una corriente ( $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) de un gas reductor con 10 % vol  $\text{H}_2$  en argón (99,99%, Infra). Se utilizó una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

En la literatura se encuentran al menos 2 trabajos [8,9] que establecen los criterios para seleccionar las condiciones experimentales, definiendo números característicos como el siguiente [9]:

$$K = \frac{S_0}{V^* \cdot c_0}$$

Donde  $S_0$  = cantidad inicial de especies reducibles ( $\mu\text{mol}$ )

$V^*$  = flujo volumétrico total del gas reductor ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

$c_0$  = concentración de hidrógeno a la entrada del reactor ( $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$ )

Estos autores encontraron que los límites para una resolución en los perfiles de TPR son  $55 < K \text{ (s)} < 140$ , para rampas de calentamiento entre 0.1 y 0.3 K/s (*i. e.*, entre 6 y 18  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Con las condiciones experimentales del párrafo anterior, es posible calcular el parámetro de sensibilidad para TPR, obteniéndose que para nuestros materiales, el valor de  $K$  siempre fue superior a 55 s. Para los soportes con alto contenido de ceria, los valores de  $K$  fueron superiores al límite superior recomendado para  $K$ . En estos casos, se hicieron experimentos disminuyendo la cantidad de muestra hasta obtener un valor de  $K$  cercano a 140, sin que se observaran cambios notables en los perfiles de TPR.

### 3.3.7. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) puede dar información sobre la morfología y la estructura de los materiales. De la misma forma que con la difracción de

rayos-X, con la difracción de electrones es posible determinar las fases cristalinas y el grado de cristalinidad de las muestras; sin embargo, la difracción de electrones corresponde a la zona donde se enfoque el haz. Por otro lado, mediante imágenes de campo claro, es posible obtener, para ciertos sistemas, la morfología y el tamaño de las partículas cristalinas de los materiales.

Los patrones de difracción de electrones y las micrografías se obtuvieron a temperatura ambiente a 120 kV con un filamento de tungsteno, en un equipo Carl Zeiss, modelo EM-910, obteniéndose imágenes de hasta 100 000 ampliificaciones.

### **3.4. Caracterización de Catalizadores**

#### **3.4.1. Absorción Atómica**

El contenido real de platino que se adicionó por impregnación en cada catalizador fue determinado por espectroscopía de absorción atómica (AAS). El catalizador se sometió a una digestión en ácido fluorhídrico al 40% en volumen, la cual fue aforada con agua desionizada y posteriormente se introdujo en el equipo Varian modelo AA-20 provisto con una lámpara de emisión de iones de Pt.

### 3.4.2. Quimisorción de Hidrógeno. Experimentos Volumétricos

La quimisorción de moléculas prueba como  $H_2$ , CO y  $O_2$  ha sido extensamente utilizada para determinar el área metálica y la dispersión de fases metálicas soportadas. A diferencia de la adsorción física (ver Sección 3.3.2), la adsorción química sólo ocurre, para ciertos sistemas catalíticos, en un componente particular del sólido. De entre las técnicas más utilizadas para quimisorción [10] se encuentran los métodos volumétricos (esta sección) y los experimentos por pulsos (siguiente sección). En los métodos volumétricos, la cantidad de gas adsorbida se determina mediante un seguimiento en la variación de la presión de gas en un volumen conocido. Este tipo de mediciones tiene más de medio siglo en desarrollo, y actualmente existen equipos automatizados para realizar los experimentos.

Las mediciones de quimisorción de  $H_2$  se realizaron utilizando un equipo MICROMERITICS modelo Accusorb 2100E con las siguientes condiciones experimentales: se cargaron 200 mg de catalizador previamente reducido a  $500^\circ C$  por 2 h (*ex situ*); la muestra reducida se desgasifica a  $500^\circ C$  en vacío 12 hrs; las adsorciones se realizaron a tres diferentes temperaturas (25, 200 y  $250^\circ C$ ) inyectando diferentes dosis de  $H_2$  extra-puro (99.99% Praxair); el intervalo de las presiones de inyección de  $H_2$  fue de 1-20 torr; el criterio para tomar el dato de las presiones de equilibrio fue de no tener variaciones superiores al .005 torr (aprox. 30 min por punto de la isoterma).

### 3.4.3. Quimisorción de Monóxido de Carbono (pulsos)

El método dinámico más utilizado actualmente para determinar el área metálica y la dispersión de las fases activas es el de flujo con pulsos. Existen, de la misma forma que para los métodos volumétricos, equipos automatizados para la obtención de datos de quimisorción por pulsos.

Las medidas de adsorción de CO se obtuvieron utilizando un equipo ISRI modelo RIG-100 para experimentos de flujo, con válvulas automatizadas para la inyección de pulsos. El procedimiento usado es el siguiente: Se inyecta una cantidad precisa del adsorbato en gas acarreador (lazo de inyección de 250  $\mu\text{L}$ ), con una composición conocida (5% CO, balance He, 99.99% Praxair) en la corriente del gas acarreador (He 99.99% Praxair), la cual fluye ( $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) a través del lecho del catalizador (100 mg). Se programaron 30 pulsos de CO/He con un tiempo de espera de 1 minuto entre cada pulso, y con un tiempo adicional de 30 minutos entre los 20 primeros y los 10 pulsos finales; los primeros son para determinar la cantidad de total de CO adsorbido y los finales para obtener la cantidad de CO fisisorbido. La cantidad de moles quimisorbidos se calculó al restar los moles adsorbidos en los segundos de los primeros.

### 3.4.4. Reducción a Temperatura Programada

Los experimentos de TPR para los materiales de Pt calcinados se realizaron en el mismo equipo automatizado ISRI modelo RIG-100 y con las mismas condiciones

experimentales que las utilizados en la sección 3.3.6. En los materiales de platino que contienen ceria, las especies reducibles son las que forman estos dos componentes por sí solos y/o en interacción (ya sea mutua o con el tercer componente, la alúmina).

La presencia de 1% en peso de Pt (o menos) mantuvo prácticamente invariables los valores de K, el parámetro de sensibilidad de TPR (descrito en la sección 3.3.6), sobre todo en altos contenidos de CeO<sub>2</sub>; es decir, los valores de K fueron prácticamente los mismos que los obtenidos para las muestras antes de la impregnación de Pt. Cuando fue necesario, se realizaron pruebas con 50 mg de muestra calcinada, sin encontrar diferencias significativas en los perfiles de TPR con las obtenidas con la masa establecida de 100 mg.

#### **3.4.5. Microscopía Electrónica (TEM y EDS)**

En la sección 3.3.7 se mencionaron los alcances de utilizar la microscopía electrónica de transmisión para materiales sólidos. Esta técnica se utilizó para obtener información de los soportes catalíticos. Para el caso de los catalizadores, la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utiliza para obtener información sobre la morfología y la estructura de los materiales, específicamente, sobre la dispersión de la fase activa soportada. Para ello, se obtienen varias imágenes de campo claro, en donde por contraste Z (contraste masa-espesor), se puede determinar el tamaño de las partículas metálicas en la superficie, y mediante un mapeo sobre superficies seleccionadas, se puede obtener la dispersión de la fase metálica. Las micrografías fueron obtenidos a temperatura

ambiente a 120 kV con un filamento de tungsteno, en un equipo Carl Zeiss, modelo EM-910, obteniéndose imágenes de hasta 100 000 ampliaciones.

Por otro lado, una variante de la microscopia electrónica, que se refiere a los electrones retrodispersos, es la Espectroscopía de Rayos-X dispersos (EDS). Con esta técnica es posible obtener un análisis semi-cuantitativo de la composición elemental en la superficie de los materiales. Los espectrogramas de rayos-X dispersos se realizaron a temperatura ambiente en un microscopio Carl Zeiss, modelo EM-910.

Tanto en TEM como en EDS, se realizaron entre 15 y 20 escaneos para cada muestra, que aunque son insuficientes para hacer un histograma, proveyeron información relevante sobre el tamaño de partícula de Pt (TEM) y la composición atómica del catalizador (EDS). Debido a las pocas micrografías en las muestras de este trabajo, se optó por utilizar la media aritmética para reportar los datos de tamaño de partícula y composición, teniendo en cuenta el límite de esta información para la interpretación de resultados.

#### **3.4.6. Determinación de las Propiedades óxido-reductoras de los catalizadores**

Desde la publicación de Yao y Yu Yao [11] sobre la medida de la capacidad de almacenamiento de oxígeno en las muestras que contienen ceria, se han hecho modificaciones y nuevas propuestas sobre la forma de medir dicha propiedad. En la literatura se encuentran algunos estudios en los que se proponen ciclos de oxido-

reducción como parte de la caracterización de los catalizadores que contienen ceria [12-14]. Resultan de mayor interés aquellos ciclos redox que incluyen algunas de las técnicas ya establecidas para obtener información sobre la dispersión de la fase activa (metal noble) y experimentos en estado transitorio como TPR o TPD.

En este trabajo se propone un *ciclo redox* que incluye tanto los métodos transitorios para determinar las propiedades óxido-reductoras de los catalizadores, como también algunas de las técnicas ya establecidas para obtener la capacidad de almacenamiento/desprendimiento de oxígeno. Además, con este ciclo se pretende encontrar la relación entre cada uno de los métodos con respecto a la disponibilidad de oxígeno superficial reactivo. Las técnicas utilizadas son:

- *OSC* (capacidad de almacenamiento de oxígeno): mediante pulsos intercalados de CO y O<sub>2</sub> se monitorea, a su vez, la producción de CO<sub>2</sub> [15].
- *OSCC* (capacidad de almacenamiento de oxígeno, completa): saturación del sólido con pulsos de CO seguida de pulsos de oxígeno hasta no observar producción de CO<sub>2</sub> [15].
- *OBC* (capacidad de atenuar las oscilaciones en la concentración oxígeno): monitoreo de pulsos continuos de O<sub>2</sub> sobre el catalizador. Este experimento se realizó de forma isotérmica [16], con varias temperaturas fijas, y además con rampa de calentamiento [16,17].

- *TPD-O<sub>2</sub>* (desorción a temperatura programada de O<sub>2</sub>) [17,18].
- *CO Chem* (Quimisorción de CO, ver sección 3.4.3). Se obtuvieron datos de quimisorción de CO a diferentes temperaturas de los experimentos de OSCC.

Antes de iniciar cada etapa del ciclo, las muestras se desgasifican haciendo pasar una corriente de 60 cm<sup>3</sup>/min del He (99.99 % Praxair), calentando la muestra a 500°C con una rampa de 10°C/min, manteniendo la temperatura a 500°C durante 30 min y dejando enfriar el sistema hasta temperatura ambiente; la cantidad de catalizador fue de 200 mg. El volumen del lazo para los experimentos de pulso fue de 0.25 ml, con un tiempo entre inyecciones de 20 s. Se empleó un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/min tanto para gas acarreador (He) como para la mezcla de gases (O<sub>2</sub>/He, CO/He). La rampa utilizada para los experimentos no isotérmicos fue de 10°C/min, en un intervalo de temperaturas entre 20 y 500 °C. El ciclo redox tiene la siguiente secuencia:

#### 1) OBC.

Después del pretratamiento, se realizaron los experimentos de OBC con rampa de temperatura, los cuales consistieron en enviar pulsos de O<sub>2</sub>(5%)-He hacia la muestra, usando un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/min mientras la temperatura se incrementaba (OBC en estado transitorio). Posteriormente se realizaron experimentos de OBC a 3 temperaturas fijas (OBC isotérmicos); estas temperaturas se escogieron de las zonas donde se observó una mayor atenuación de O<sub>2</sub> (supresión de picos) del experimento con rampa.

Adicionalmente, fuera del ciclo redox propuesto, se realizaron experimentos de OBC en muestras re-reducidas in situ con flujo de  $\text{H}_2(5\%)/\text{He}$  por 30 min a  $500^\circ\text{C}$ .

## 2) TPD- $\text{O}_2$ .

Después de los experimentos de OBC, la muestra se deja enfriar a  $100^\circ\text{C}$  mientras se le hace pasar una corriente de  $60\text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{O}_2(5\%)-\text{He}$  durante 1 hr, para saturar la muestra con oxígeno. Se procede, entonces, a realizar el experimento de TPD- $\text{O}_2$ , haciendo pasar un flujo de  $60\text{ cm}^3/\text{min}$  de He extra seco (99.99% Praxair) con rampa de temperatura. Al finalizar el experimento de TPD, la muestra se mantiene 1 hr en flujo de He a  $500^\circ\text{C}$ .

## 3) OSC

En la parte final del TPD- $\text{O}_2$  (a  $500^\circ\text{C}$ ) se comienzan los experimentos de OSC, intercalando pulsos de  $\text{CO}(5\%)-\text{He}$  con pulsos de  $\text{O}_2(5\%)-\text{He}$ . Los resultados de OSC (producción de  $\text{CO}_2$ , y consumo de CO y  $\text{O}_2$ ) se monitorean utilizando un espectrómetro de masas. Todos los experimentos de OSC se llevaron a cabo de forma isotérmica. También se obtuvieron datos de OSC para temperaturas de 400, 300 y  $200^\circ\text{C}$ . Después de los OSC, el material fue desgasificado a  $500^\circ\text{C}$  por 30 min y enfriado a temperatura ambiente en flujo de helio. La composición de los gases se determinó por espectrometría de masas. Las masas para cada componente fueron  $m/e = 28$  (CO), 32 ( $\text{O}_2$ ) y 44 ( $\text{CO}_2$ ), las cuales fueron monitoreadas cada 0.1 s por espectrometría de masas.

#### 4) Quimisorción de CO

Se realizaron experimentos, a temperatura ambiente, de la quimisorción de CO en los catalizadores utilizando el método de la doble isoterma (adsorción de CO total – adsorción de CO física = adsorción química de CO); se enviaron pulsos de CO(5%)-He en intervalos de 3 min hasta tener la saturación de la muestra (isoterma de adsorción total de CO), se desgasifica la muestra por 30 min y se satura nuevamente (isoterma de adsorción física de CO). El procedimiento descrito para la quimisorción total también se realiza a para las temperaturas de 200, 300, 400 y 500°C, ya que posterior a cada isoterma de quimisorción total, se realiza la OSCC, que se describe en el siguiente punto.

#### 5) OSCC

A partir de las saturaciones con CO, se envía una serie de pulsos de O<sub>2</sub> (5%)- He con un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/min a la misma temperatura de quimisorción. El flujo de gas acarreador (He) entre pulsos fue de 100 cm<sup>3</sup>/min. En el momento que no se observa consumo de O<sub>2</sub> (o producción de CO<sub>2</sub>) se ha completado el experimento de OSCC.

La frecuencia en los experimentos de OSC y OBC fue de 0.05 Hz; es decir, 20 segundos entre un pulso de CO y un pulso de O<sub>2</sub> para los experimentos de OSC, y el mismo tiempo entre cada pulso de O<sub>2</sub> para los experimentos de OBC.

### 3.5. Actividad Catalítica

#### 3.5.1. Reacciones de combustión catalítica

Para determinar la actividad catalítica de los materiales obtenidos, se realizaron las pruebas sobre los diferentes compuestos orgánicos escogidos, los cuales servirán como moléculas representativas de cada grupo funcional. La actividad, en cada caso, se determinó empleando un reactor diferencial continuo, con lo que será posible comparar la actividad para los diferentes catalizadores obtenidos, es decir, se hizo la comparación de la actividad en función del soporte.

Las reacciones de combustión catalítica se realizaron en un microrreactor con 50 mg de catalizador reducido *in situ*, haciendo pasar una corriente (60 cm<sup>3</sup>/min) de hidrógeno (Praxair 99.99%) 1 hr a 500 °C. El catalizador es enfriado hasta temperatura ambiente en ambiente inerte (30 cm<sup>3</sup>/min de He, Praxair 99.99%). Para las reacciones se hizo pasar una corriente de aire extraseco (Praxair 99.99%) a un saturador de 2 pasos que contenía el compuesto orgánico. Esta corriente se mezcló por otra corriente de aire puro en una esfera de vidrio antes de entrar al reactor para obtener la concentración deseada de compuesto orgánico en aire. La temperatura se fue incrementando desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de 100% de conversión con una rampa de 1°C/min.

Los gases de salida del reactor se analizan tanto por cromatografía de gases como por espectroscopia de masas. Se utilizaron 2 diferentes cromatógrafos, uno marca GOW

MAC modelo 750 con FID y una columna Porapak Q y otro modelo GOW MAC modelo 210 con TCD y una columna carbosphere.

## REFERENCIAS

1. J.A. Montoya, J.M. Domínguez, J. Navarrete, I. Shifter, T. Viveros, D. Chadwick, and K. Zheng, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2**, 431 (1994).
2. J. Escobar, J.A. de los Reyes, and T. Viveros, *Industrial and Engineering Chemical Research*, **39**, 666 (2000).
3. S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309 (1938).
4. E.P. Barrett, L.G. Joyner, and P.P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society* **73**, 373 (1951).
5. R.J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, *Advances in Catalysis* **17**, 103 (1967).
6. Y. Kubokawa, *Journal of Physical Chemistry* **67**, 769 (1963).
7. N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, and B.D. McNicol, *Catalysis Reviews - Science and Technology* **24(2)**, 233 (1982).
8. D. A. M. Monti and A. Baiker, *Journal of Catalysis* **83**, 323 (1983).
9. P. Malet and A. Caballero, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1*, **84(7)**, 2369 (1988).
10. J. L.G. Fierro and J. Garcia de la Banda, *Catalysis Reviews - Science and Technology* **28(2,3)**, 265 (1986), y las referencias dentro del artículo.
11. H.C. Yao and Y.F. Yu Yao, *Journal of Catalysis* **86**, 254 (1984).
12. P. Fornasiero, N. Hickey, J. Kaspar, C. Dossi, D. Gava, and Mauro Graziani, *Journal of Catalysis*, **189**, 326 (2000).
13. P. Fornasiero, N. Hickey, J. Kaspar, T. Montini, and Mauro Graziani, *Journal of Catalysis*, **189**, 339 (2000).

14. M.D. Salazar-Vallalpando, D. A. Berry, T.H. Gardner, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 2695 (2008).
15. S. Bedrane, C. Descorme, and D. Duprez, *Catalysis Today*, **73**, 233 (2002).
16. S. Bernal, G. Blanco, M.A. Cauqui, P. Corchado, J.M. Pintado, and J.M. Rodríguez-Izquierdo, *Chemical Communications*, 1545 (1997).
17. M. Boaro, M. Vicario, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, and A. Trovarelli, *Catalysis Today*, **77**, 407 (2003).
18. J. Trawczynski, B. Bielak, and W. Mista, *Applied Catalysis B: Environmental*, **55**, 277 (2005).

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Caracterización de Soportes

#### 4.1.1. Análisis Térmicos

Se realizaron los análisis termo-gravimétricos (TGA) y térmico-diferenciales (DTA) a todas las muestras obtenidas por sol-gel. Los termogramas resultantes de los DTA y TGA se pueden dividir en dos bloques: bajo contenido de ceria (muestras A, AC2 y AC5) y alto contenido de ceria (muestras AC10, AC20 y AC50), ya que son similares los comportamientos de calcinación entre las muestras de cada bloque.

En la Figura 4.1 se presentan los procesos térmicos de la muestra AC2, donde se observa el comportamiento de los materiales con bajo contenido de ceria: a) Una pérdida de peso de *ca.* 15% en la curva TGA entre 22 y 175 °C, la cual coincide con un proceso endotérmico en la curva DTA, que se atribuye a la desorción de moléculas de agua y compuestos orgánicos físicamente adsorbidos; b) la desorción de moléculas de agua quimisorbidas junto con la combustión de moléculas de residuos orgánicos se observa en la curva TGA como una pérdida de peso de cerca del 20% entre 175 y 275 °C; este proceso aparece como un pico exotérmico en la curva DTA debido principalmente a la combustión de compuestos orgánicos de la síntesis (2-propanol y *sec*-butanol) [1]; c) una pérdida de peso (~ 12%) ente 275 y 475°C es producida tanto por la deshidroxilación de la muestra en la transformación de oxihidróxido a óxido como un segundo proceso de combustión de moléculas orgánicas ocluidas dentro del material [1,2]; este último es

observado como un pico exotérmico en la curva DTA y probablemente enmascare la señal endotérmica de pérdida de agua estructural, la cual se ha reportado a una temperatura de 450°C [3]; y d) un cuarto proceso a 500°C en la curva DTA(exotérmico), con una pérdida despreciable de peso en la curva TGA, el cual es atribuido a la conformación estructural final hacia  $\gamma$ -alúmina.

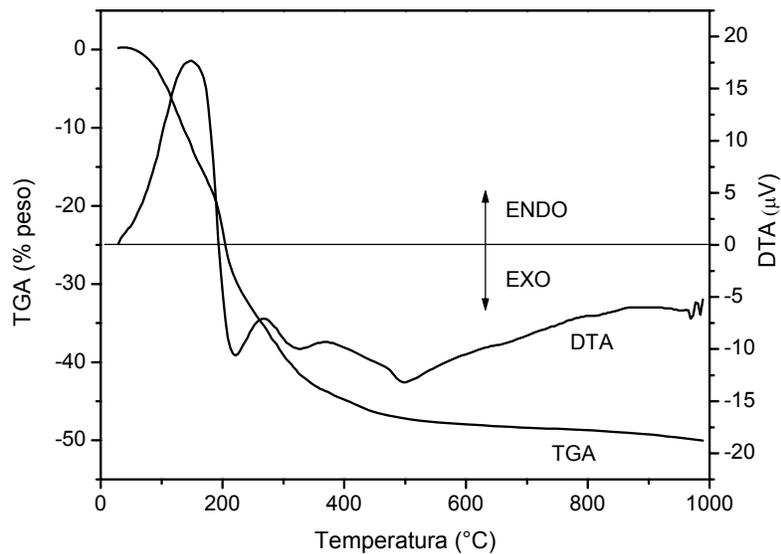


Figura 4.1. Análisis térmicos de la muestra seca con 2% peso de ceria (AC2, sin calcinar).

Todos los procesos de pérdidas de peso fueron corroborados con las curvas diferenciales de los TGA, denominadas DTG. Las curvas DTG expresan la derivada matemática de las líneas obtenidas por TGA, y son de utilidad para diferenciar mejor los procesos de pérdida de peso (en algunos casos estas curvas se han reportado erróneamente como experimentos de DTA, *e.g.* Ref. [4]). En un trabajo previo se encuentran reportadas las comparaciones entre las curvas TGA y DTG de los materiales con bajo contenido de ceria [5].

En la Figura 4.2 se observan, además de los procesos descritos arriba, un par de diferencias significativas entre los materiales con alto contenido de ceria (se muestran los análisis térmicos de la muestra AC10): 1) se presentan de manera más definida tanto el proceso endotérmico entre los 200 y 300 °C, que corresponde a la desorción de agua quimisorbida, así como el proceso exotérmico de conformación estructural a  $\gamma$ -alúmina, *ca.* 500 °C; 2) se observa un segundo pico exotérmico, arriba de 900°C, que se puede atribuir a una posible formación de otra fase, que puede ser  $\text{AlCeO}_3$  o  $\alpha$ -alúmina; sin embargo, los procesos que se llevan a cabo arriba de 700°C no fueron estudiados, ya que los soportes fueron calcinados a esta temperatura y los catalizadores a 500°C.

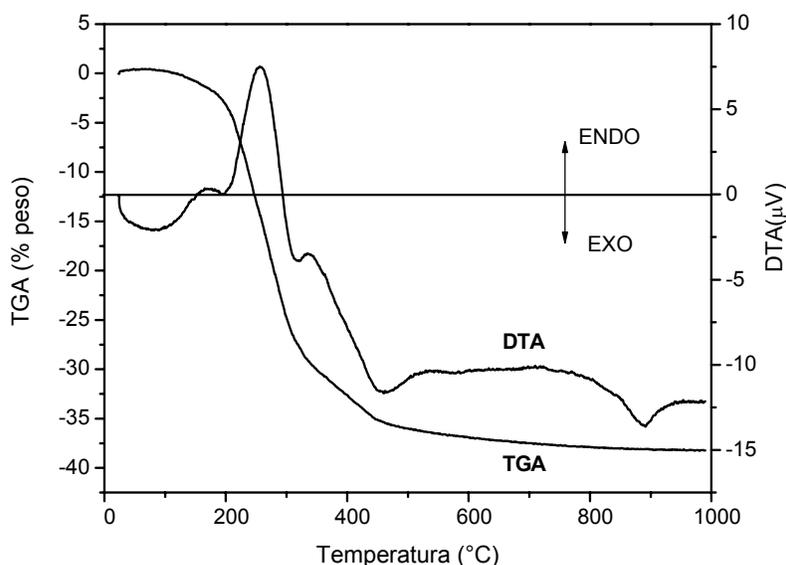


Figura 4.2. Análisis térmicos de la muestra con 10% peso de ceria (AC10, sin calcinar).

#### 4.1.2. Fisisorción de Nitrógeno

De la Tabla 4.1, se observa que la alúmina pura (muestra A) calcinada a 700°C tiene una alta área superficial ( $\sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ ), lo que coincide con los reportes de varios investigadores que usan

también el método sol-gel [1,2, 6-8]. La adición de ceria, por el método de síntesis en este trabajo, disminuye progresivamente los valores de diámetro de poro promedio, áreas superficiales y volúmenes de poro (Tabla 4.1).

Los resultados de fisisorción de  $N_2$  en los materiales que contienen ceria fueron similares a los obtenidos con alúmina pura, obtenida por sol-gel. En la Figura 4.3 se muestran las isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  para muestras con bajo contenido (A, AC5) y en la Figura 4.4 las de alto contenido (AC10 y AC20) de ceria. Las isothermas de adsorción corresponden al Tipo IV [9,10] y las histéresis de adsorción-desorción al Tipo I, que de acuerdo con la clasificación de la IUPAC pertenecen a sólidos mesoporosos. Para todas las muestras, con alto o bajo contenido de  $CeO_2$ , la histéresis de adsorción-desorción es cerrada, lo cual se relaciona con la formación de poros cilíndricos abiertos por los dos lados, cerrados por un solo lado, o en forma de cono [10].

Tabla 4.1. Datos obtenidos del análisis de fisisorción de  $N_2$  para las muestras calcinadas a  $700^\circ C$ , área superficial,  $S_g$ , volumen de poro ( $V_p$ ) y diámetro de poro promedio ( $D_p$ )

<i>Muestra</i>	<i><math>S_g</math> (<math>m^2/g</math>)</i>	<i><math>V_p</math> (<math>cm^3/g</math>)</i>	<i><math>D_p</math> (<math>\text{Å}</math>)</i>
A	347	1.4	158
AC2	311	1.4	177
AC5	254	1.1	192
<b>AC10</b>	<b>285</b>	<b>0.61</b>	<b>86</b>
<b>AC20</b>	<b>233</b>	<b>0.55</b>	<b>95</b>
<b>AC50</b>	<b>126</b>	<b>0.17</b>	<b>53</b>

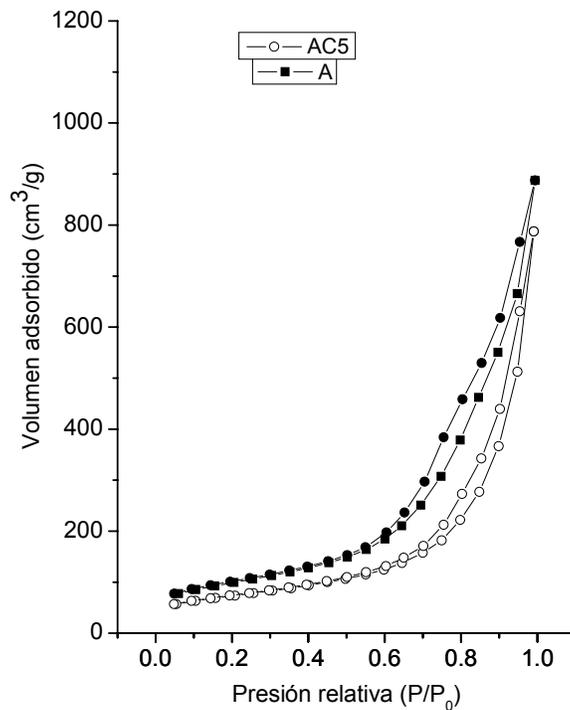


Figura 4.3. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K para las muestras A (alúmina pura) y AC5 (alúmina con 5% CeO<sub>2</sub>) preparadas por el método sol-gel, calcinadas a 700 °C.

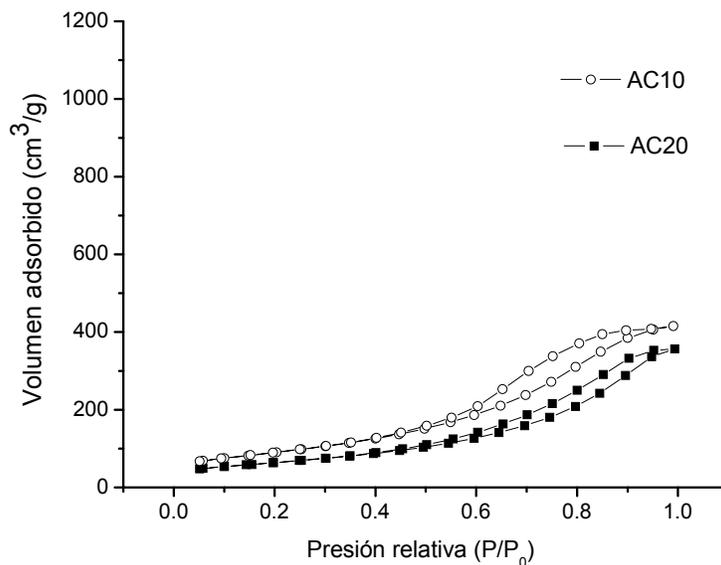


Figura 4.4. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K para las muestras AC10 (alúmina con 10% CeO<sub>2</sub>) y AC20 (alúmina con 20% CeO<sub>2</sub>) preparadas por el método sol-gel, calcinadas a 700 °C.

Como información adicional (no mostrada en la Tabla 4.1), resulta destacable que las muestras con bajo contenido de  $\text{CeO}_2$  tienen volúmenes de poro de alrededor  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$  y áreas específicas entre  $100$  y  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ , aún siendo calcinadas a  $1000^\circ\text{C}$ ; estos valores están en el orden de lo que se reporta para alúminas termo-estables con alta área superficial, las cuales se obtienen generalmente por impregnación de promotores como  $\text{BaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  ó  $\text{SrO}$  [11] o cuando se utilizan agentes complejantes en la síntesis sol-gel [1, 7, 8, 12, 13].

Las Figuras 4.5 y 4.6 respectivamente muestran la distribución de tamaño de poro de las muestras con bajo y alto contenido de ceria, donde se utilizó el método BJH en las isothermas de desorción de  $\text{N}_2$ . Para las muestras con bajo contenido, en las gráficas BJH se puede observar una distribución unimodal para todas las muestras con un pico máximo entre  $100$  y  $200 \text{ \AA}$ , (lo cual concuerda con lo observado en las isothermas de adsorción-desorción) y también, la presencia de macroporos (poros  $> 500 \text{ \AA}$ ). La adición de ceria modifica la textura final de estos materiales, produciendo un incremento en la cantidad de poros más grandes en el límite de meso y macroporosidad; lo anterior concuerda con lo que se presenta en la Tabla 4.1 para los tamaños de poro promedio ( $D_p$ ). Sin embargo, lo anterior no sucede para el caso de las muestras de alto contenido, ya que se observa en las curvas *BJH* una disminución drástica en el diámetro de poro promedio cuando se incrementa de  $10\%$  (AC10,  $D_p \sim 10 \text{ nm}$ ) a  $50\%$  (AC50,  $D_p \sim 3 \text{ nm}$ ) el contenido de ceria, pasando por la muestra AC20 ( $D_p \sim 6 \text{ nm}$ ).

Así, los resultados de fisorción de  $\text{N}_2$  (Tabla 4.1) muestran que las propiedades texturales como área superficial, volumen de poro y diámetro de poro disminuyen gradualmente conforme se adicionan altos contenidos de  $\text{CeO}_2$  en la red de la alúmina, lo cual se atribuye, al igual que para

la alúmina dopada con bajo contenido de ceria, a que ésta presenta *per se* valores menores de estas propiedades en comparación con las de la alúmina.

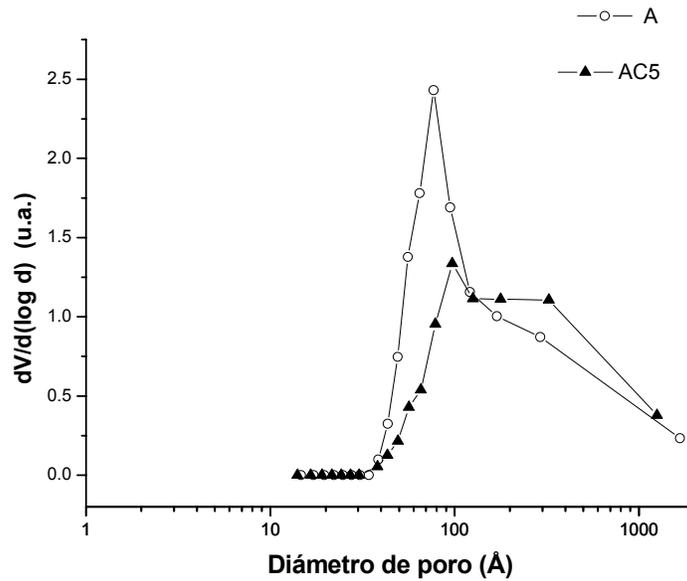


Figura 4.5. Distribución de diámetros de poro por el método BJH para los soportes A y AC5

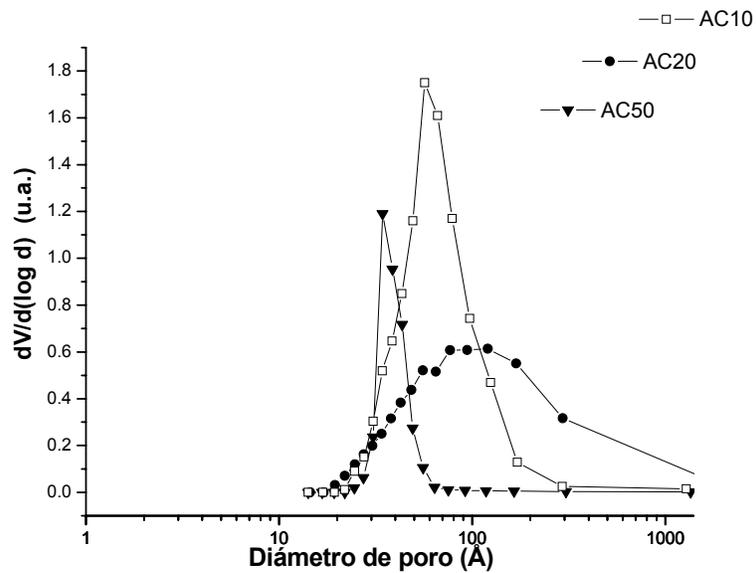


Figura 4.6. Distribución de diámetros de poro por el método BJH para los soportes AC10 y AC20 y AC50.

### 4.1.3. Difracción de Rayos-X

La difracción de rayos-X se realizó en todos los soportes calcinados a 700 °C obtenidos por el método sol-gel; además, se analizaron por DRX las muestras secas a 100 °C y las calcinadas a 1000°C con bajo contenido de ceria (A, AC2 y AC5). En la Figura 4.7 se presentan los difractogramas del soporte AC5 a las diferentes temperaturas de tratamiento; se observa una baja cristalinidad hacia  $\gamma$ -alúmina, la cual se presenta en todas las muestras con bajo contenido de ceria. Para los materiales calcinados a 1000°C se presentan picos correspondientes a  $\gamma$ -alúmina micro-cristalina, sin la presencia de señales de compuestos de ceria.

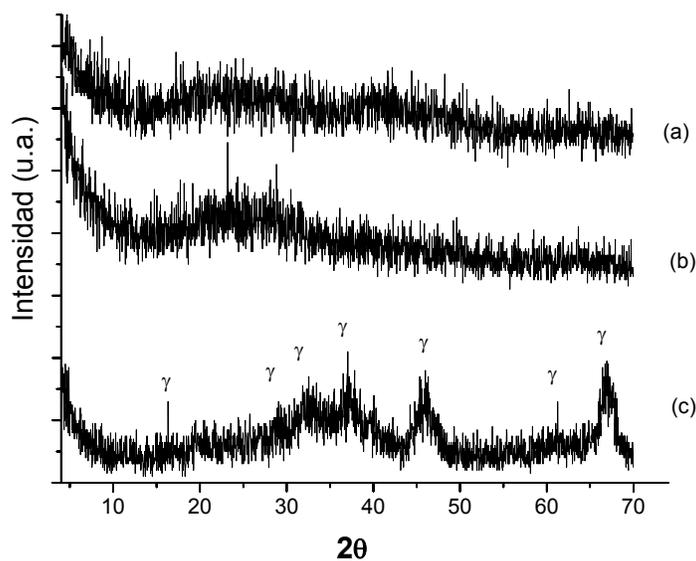


Figura 4.7. Difractogramas de la muestra AC5 con tratamiento de aire de a) 100°C, b) 700°C y c) 1000°C. ( $\gamma$ ) representa la fase cristalina  $\gamma$ -alúmina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

En la Figura 4.8 se presentan los difractogramas de todas las muestras obtenidas por sol-gel calcinadas a 700°C, donde se observa que tanto los materiales con bajo contenido como los de

alto contenido de ceria (AC10, AC20 y AC50) presentan una baja cristalinidad de la fase  $\gamma$ -alúmina. Cabe resaltar que la presencia de ceria cristalina no se observa sino hasta el material con una carga muy grande de ceria, el soporte AC50. Recalquemos aquí que los límites para observar un compuesto por difracción de rayos-X se dan por: i) el grado de cristalinidad, i.e, si el material tiene una fase cristalina definida (estructura repetitiva) o es amorfo (sin repetitividad), ii) la concentración del compuesto en el sólido, la cual debe ser mayor a 4% en peso, y iii) el tamaño de cristal, que debe superar los 4 nm.

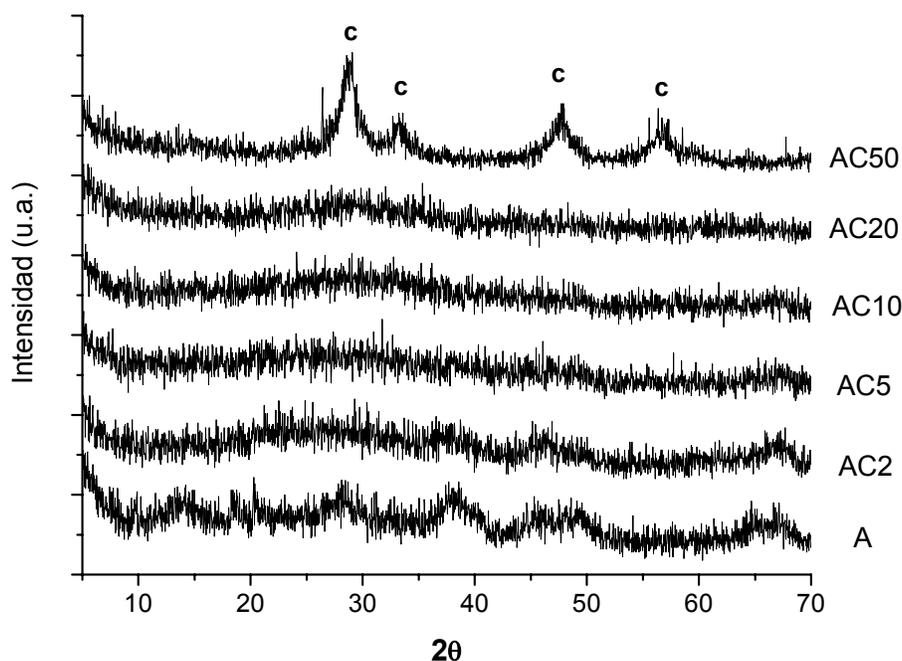


Figura 4.8. Difractogramas de las muestras preparadas por sol-gel calcinadas a 700°C. (c) representa la fase cristalina cerianita ( $\text{CeO}_2$ )

En las muestras preparadas por impregnación de la sal precursora de cerio en alúmina sol-gel se aprecia que con pequeñas cantidades de ceria (hasta un 5% en peso de ceria, muestras A, ACI-2, ACI-5) los picos de difracción de rayos  $\text{-X}$  correspondientes a  $\text{CeO}_2$  no son perceptibles (Figura

4.9). En todas las muestras de ceria impregnada se presentan trazas de  $\gamma$ -alúmina micro-cristalina. En la muestra ACI-10 (10% peso de Ce), aparte de las trazas de  $\gamma$ -alúmina, se observan picos bien definidos de cerianita ( $\text{CeO}_2$ ).

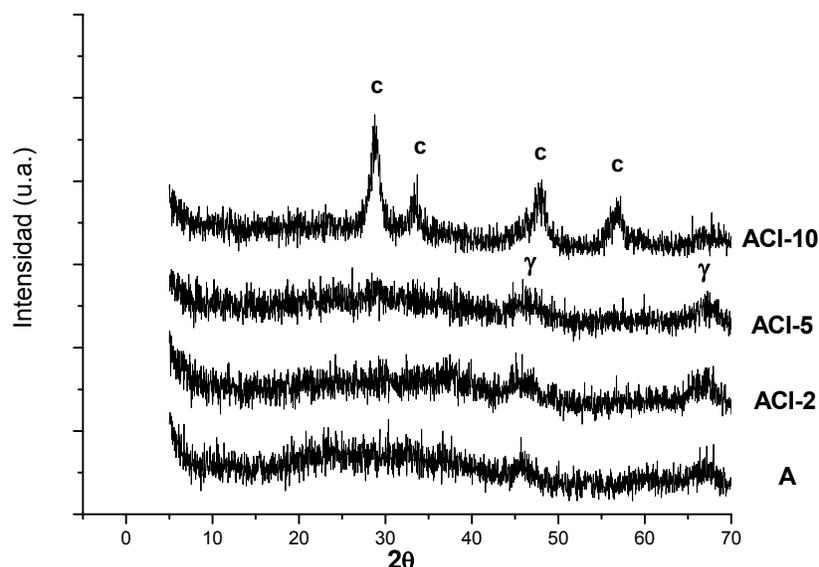


Figura 4.9. Difractogramas de las muestras preparadas por impregnación, calcinadas a 500°C. Los símbolos ( $\gamma$ ) y (c) corresponden a las fases  $\gamma$ -alúmina y cerianita, respectivamente.

#### 4.1.4. Resonancia Magnética Nuclear

Mediante análisis de Resonancia Magnética Nuclear se encontraron las modificaciones en la estructura de alúmina que se obtuvieron al adicionar diferentes cantidades de ceria; también se determinaron las diferencias en las esferas de coordinación de aluminio con respecto a la forma de adición de ceria.

Está reportado que para la fase  $\gamma$ -alúmina, en la estructura espinela modelo (o ideal), se presentan dos sitios de coordinación: aluminios octaédrico ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) y tetraédrico ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) con una relación de

$Al^{VI}/Al^{IV} = 2$  [3,14]. Sin embargo, vacancias y defectos en la fase  $\gamma$  así como la presencia de sitios de aluminio penta-coordinado ( $Al^V$ ) modifican esta relación ideal. Este número de coordinación en sitios de aluminio todavía no está completamente definido para  $\gamma$ -alúmina, ya que algunos autores los referencian como aquellos sitios originados por la sustitución de oxígenos de red en simetría octaédrica por grupos hidroxilos o por defectos en la red de oxígeno adyacentes a núcleos de aluminio [8,15]. Otros autores los asignan, tentativamente, a átomos de Al en la superficie externa de las partículas de alúmina y le confieren a estos sitios pentaédricos la responsabilidad de la actividad catalítica de la  $\gamma$ -alúmina [16].

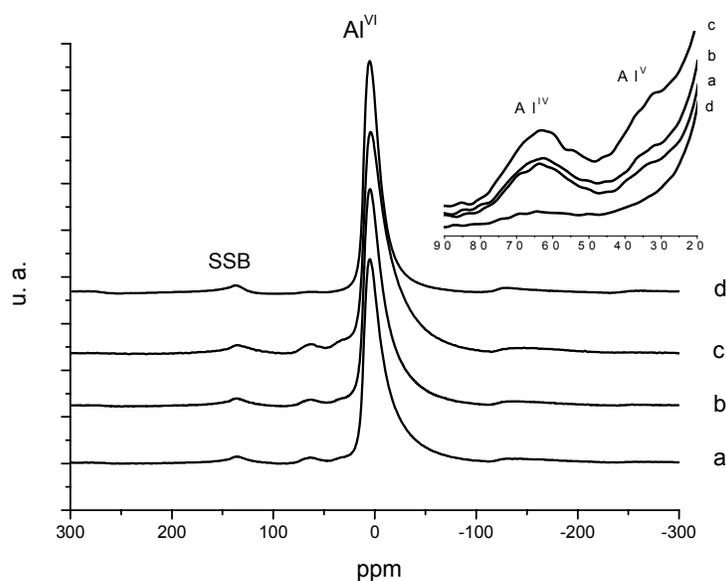


Figura 4.10. Espectros  $^{27}Al$  MAS-NMR de las muestras secas a) A, b) AC2, c) AC5 y d) muestra boehmita de referencia.

La Figura 4.10 muestra los resultados de  $^{27}Al$  MAS-NMR para las muestras secas. Se observa una mayor cantidad de Al en coordinación octaédrica ( $Al^{VI}$ ) para todas las muestras, con poca

presencia de esferas de coordinación tetraédrica ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) y casi imperceptible en sitios pentaédricos ( $\text{Al}^{\text{V}}$ ). Se observa que la cantidad de átomos de  $\text{Al}^{\text{V}}$  se incrementa con el contenido de ceria, lo que indica que ésta modifica la estructura de la alúmina desde antes de las transformaciones en la red debidas a la calcinación.

Todas las señales de MAS-NMR, incluyendo las de las muestras calcinadas, no presentaron buena resolución debido a la amplitud en la difusividad cuadrupolar; sin embargo, se presenta una cuantificación mediante deconvolución de las bandas para dar una estimación de las cantidades de las diferentes coordinaciones de  $^{27}\text{Al}$ .

En la Figura 4.11 se muestran los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR para los materiales con bajo contenido de cerio calcinados a  $700^\circ\text{C}$ . Se observa un incremento progresivo de  $\text{Al}^{\text{V}}$  conforme se aumenta la cantidad de ceria (5.0, 6.7 y 7.8 %  $\text{Al}^{\text{V}}$  en A, AC2 y AC5, respectivamente).

Existen varias formas de realizar los cálculos cuantitativos para obtener la cantidad específica de cada forma de coordinación de aluminio. La deconvolución en tres zonas, como se mencionó en los párrafos anteriores, es un método ampliamente utilizado. Una forma alterna es tomar las intensidades de los picos en los espectros de RMN para cada tipo de coordinación, y hacer una relación tomando como 100% al más intenso, que para la mayoría de alúminas es aluminio octaédrico. En ambos casos, una forma útil de reportar es la relación  $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$  que nos indicaría que tan cercano está nuestro material de la estructura espinela ideal.

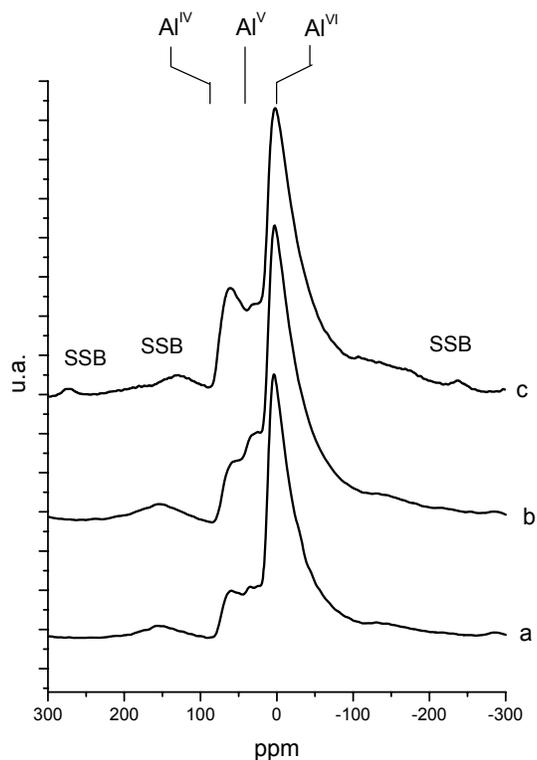


Figura 4.11. Espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR de las muestras calcinadas a  $700^\circ\text{C}$  a) A, b) AC5, y c)  $\gamma$ -alúmina de referencia

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados que se obtuvieron por deconvolución de las curvas de NMR, tanto para los soportes sol-gel (calcinados a  $700^\circ\text{C}$ ) como para los obtenidos por impregnación (calcinados a  $500^\circ\text{C}$ ). Se observa una presencia casi constante de sitios de Al tetraédricos para cada método de preparación, con un porcentaje relativo mayor para los materiales obtenidos por IHI ( $\sim 14$  con sol-gel vs.  $\sim 20$  con impregnación).

Tabla 4.2. Porcentajes relativos de las diferentes especies de  $^{27}\text{Al}$  encontrados por MAS-NMR para los soportes sol-gel calcinados a  $700^\circ\text{C}$  y para los soportes obtenidos por IHI.

Muestra	Método	% $\text{CeO}_2$	% $\text{Al}^{\text{IV}}$	% $\text{Al}^{\text{V}}$	$\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$
A	sol-gel	-	14.15	5.0	5.71
AC2	sol-gel	2	14.73	6.7	5.33
AC5	sol-gel	5	14.75	7.8	5.25
AC10	sol-gel	10	14.69	9.19	5.18
AC20	sol-gel	20	13.67	10.43	5.55
ACI-2	IHI	4	19.84	5.35	3.77
ACI-5	IHI	8	19.22	5.21	3.93
ACI-10	IHI	17	20.27	5.71	3.65

#### 4.1.5. Desorción a Temperatura Programada de Amoniac (TPD- $\text{NH}_3$ )

La desorción a temperatura programada de amoniac se usa frecuentemente para determinar la acidez total de sólidos así como la fuerza ácida. Una forma de reportar la primera es tomando el cociente de la cantidad de moles desorbidos de  $\text{NH}_3$  (sitios ácidos totales) por unidad de área; a dicho cociente se le ha denominado “densidad de sitios ácidos”. La fuerza ácida está relacionada con la temperatura a la cual se desorben las moléculas de amoniac [17,18].

La Figura 4.12 muestra que la densidad de sitios ácidos está distribuida en tres regiones de temperatura para la muestra A, con máximos de pico centrados en 250, 330 y  $405^\circ\text{C}$ , los cuáles representan a los sitios ácidos débiles, moderados y fuertes, respectivamente [17,18]. De los experimentos realizados se encontró que las muestras con bajo contenido de ceria presentan un

perfil parecido de desorción de  $\text{NH}_3$  que el de alúmina no dopada, pero con diferencias en la cantidad total y relativa de cada tipo de sitio. Cabe mencionar que a estas muestras fueron a las únicas a las que se les hizo este análisis, debido a que sólo interesaba observar la influencia en la superficie (en este caso para acidez total) entre la alúmina pura y la alúmina dopada con ceria.

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados tanto de la acidez total como de la cantidad de cada tipo de fuerza ácida, las cuáles fueron calculadas por deconvolución gaussiana de los perfiles de TPD. Se observa, en los datos de la tabla, una disminución tanto en la cantidad de sitios ácidos totales como para cada tipo de fuerza ácida, conforme se incrementa gradualmente la cantidad de ceria; es decir, la disminución de la densidad de sitios ácidos, debida a la presencia de ceria, se distribuye entre cada tipo de sitio ácido: fuertes, moderados y débiles, y no se ve una clara preponderancia hacia un solo tipo sitio en particular.

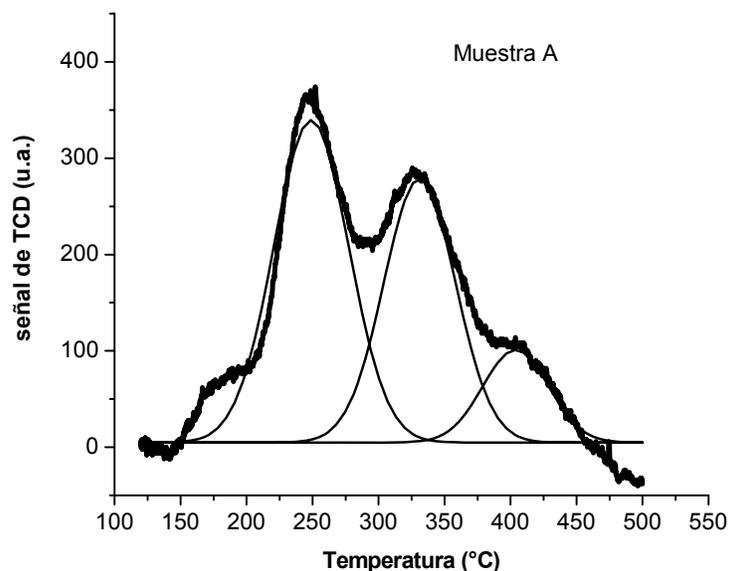


Figura 4.12. Perfil del TPD-NH<sub>3</sub> y la deconvolución gaussiana para la muestra A

Tabla 4.3. Valores de acidez obtenidos de los experimentos NH<sub>3</sub>-TPD para las muestras calcinadas a 700°C

Muestra	Sitios ácidos ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ )			
	Sitios débiles	Sitios moderados	Sitios fuertes	Total
A	0.33	0.48	0.14	0.96
AC2	0.24	0.06	0.03	0.33
AC5	0.08	0.13	0.05	0.26

La aplicación de las reglas de Tanabe [19] a nuestro sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> demuestra de manera teórica que no hay generación de sitios ácidos en el caso de la formación del óxido mixto. Tomando en cuenta la estructura más probable de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> los números de coordinación atómica son 6 para Al y 8 para Ce, y éstos se mantienen en la formación del óxido mixto; aunque se sabe que el Al<sup>+3</sup> presenta tres números de coordinación, se considera sólo Al<sup>VI</sup> debido a la mayor cantidad de este tipo de átomos de aluminio, como se observó en los resultados de NMR. La distribución de carga está relacionada con la carga de los átomos de oxígeno; la carga de los oxígenos ligados al aluminio es -1/2 y entonces su número de coordinación es 4. De acuerdo con las reglas de Tanabe, el oxígeno asume el número de coordinación del óxido en mayor proporción en el material, en este caso el ligado al aluminio. Se calcula el exceso de carga que se formaría cerca del catión de cerio (componente menor) distribuyendo la carga formal de cada ion equitativamente a cada enlace en el cual participa; es decir, el cerio que tiene carga +4 se distribuye entre los ocho enlaces con el oxígeno, y el oxígeno mantiene su carga de -1/2, quedando Ce:  $8(4/8 - 1/2) = 0$ . De esta forma, siguiendo las reglas de Tanabe no se genera un exceso de carga en este sistema.

Además, se sabe que los óxidos de las tierras raras tienen propiedades de basicidad [19], y que la presencia de grupos hidroxilo y los aniones de oxígeno de estos óxidos actúan como sitios básicos, los cuales, según un trabajo de Shen y col. [20], neutralizan los sitios ácidos de la  $\gamma$ -alúmina. En este trabajo, más que considerar una neutralización de los sitios de alúmina, proponemos un bloqueo de éstos por la presencia de los sitios de ceria en la superficie, con propiedades básicas y/o de menor acidez.

#### 4.1.6. Reducción a Temperatura Programada

Los experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) son la parte medular de la caracterización de los soportes en este trabajo. La reducción a temperatura programada es un método, que aunque simple en su diseño e interpretación, es muy útil para obtener el perfil de reducción de las diferentes especies de óxidos en función de la temperatura.

El primer TPR para un sistema conteniendo ceria ( $V_2O_5/CeO_2$ ) se encuentra reportado desde 1980 [21]; sin embargo, fue hasta la publicación de Yao y Yu Yao [22] cuando se presentó el perfil de reducción para el óxido de cerio ( $CeO_2$ ), el cual contenía dos procesos de consumo de  $H_2$ . En la literatura se encuentran reportados ampliamente estos dos procesos de reducción para la ceria (no soportada): un pico de reducción a bajas temperaturas ( $\sim 570^\circ C$ ) y otro pico de consumo de hidrógeno a alta temperatura ( $\sim 820^\circ C$ ). Estos procesos se han relacionado con los procesos de reducción de ceria superficial (remoción de los oxígenos estructurales más accesibles) y reducción de ceria en el seno de las partículas (eliminación de los oxígenos de la red más difíciles de acceder), respectivamente [22-26]. Existen otras formas de nombrar los procesos mencionados. Martínez-Arias y col. [27] han denominado ceria en dos dimensiones (2D-Ce), o

parches de ceria, a las especies que se reducen a bajas temperaturas y las consideran especies bien dispersas de  $\text{CeO}_2$ ; a los agregados cristalinos de ceria, los cuales se reducen a altas temperaturas, les dieron la denominación de ceria tridimensional (3D-Ce). Por otro lado, algunos autores prefieren relacionar las diferentes especies de ceria con el tamaño de cristal, y éste a su vez con las especies de oxígeno [28, 29]: las especies de  $\text{CeO}_2$  en la superficie,  $\eta^1$  ( $\text{O}_2^-$ , superóxido) y  $\eta^2$  ( $\text{O}_2^{2-}$ , peróxido), las cuales fueron reportadas por primera vez por Li y col. en 1989 [30]. Sin embargo, estas especies han sido detectadas por espectroscopías y aunque se han relacionado con la dispersión de Ce, no se ha reportado la relación de éstas con las obtenidas por TPR.

Los TPR para  $\text{CeO}_2$  soportada en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentan un perfil con tres etapas de reducción, donde las dos primeras corresponden a los mismos procesos de reducción que para la ceria másica (*i.e.* picos de consumo alrededor de 570 y 820°C), y el tercer proceso se ha atribuido a la remoción de oxígenos en la interfase ceria-alúmina. Las temperaturas y el consumo de hidrógeno para cada proceso varían dependiendo de la cantidad de ceria impregnada [22, 24, 26, 31].

En este trabajo utilizaremos extensamente la nomenclatura de Martínez-Arias y col. [27] para denominar los primeros procesos de reducción mencionados en el párrafo anterior, y al último como reducción de oxígeno interfacial.

En la Figura 4.13 se presentan los experimentos de TPR para las muestras obtenidas por sol-gel. Se observa que para los materiales con bajo contenido de  $\text{CeO}_2$  (muestra AC5 en la Fig. 4.13), se presenta sólo un proceso de reducción, correspondiente a la ceria superficial, sin trazas de la reducción de conglomerados de ceria. Los materiales con alto contenido de  $\text{CeO}_2$  (AC10, AC20 y

AC50) presentan la reducción tanto de las especies 2D-Ce como de las 3D-Ce hasta un contenido de 20% de  $\text{CeO}_2$ . Sólo el material AC50 presenta un amplio proceso que incluye, además de reducción de ceria 2-D y 3-D, la remoción de oxígenos en la interfase. En otras palabras, tomando en cuenta los soportes obtenidos por sol-gel, para cargas entre 10-20 % de  $\text{CeO}_2$  se puede observar por TPR la reducción de la ceria 3D y para contenidos mayores de 20% de  $\text{CeO}_2$  se puede detectar la remoción de los oxígenos interfaciales.

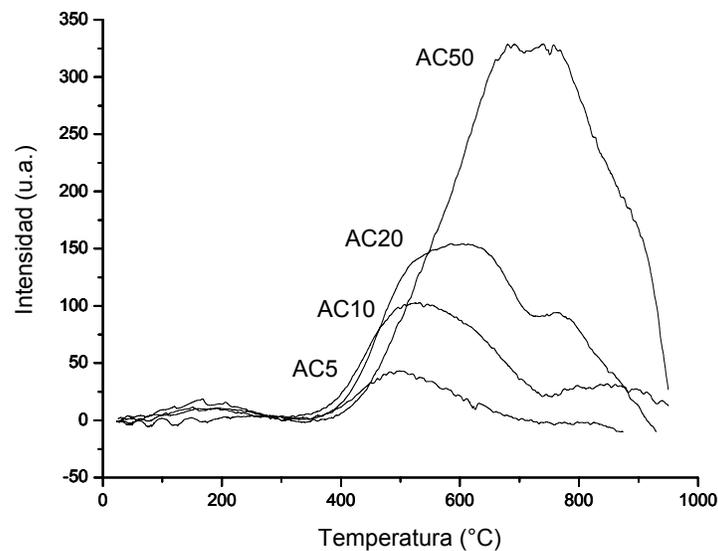


Figura 4.13. Perfiles de TPR para los óxidos mixtos obtenidos por sol-gel calcinados a 700 °C.

Los materiales preparados por impregnación presentan la reducción de una cantidad considerable de especies de ceria en conglomerados desde un contenido de 10% en peso de  $\text{CeO}_2$  (Figura 4.14), lo cual concuerda bien con lo reportado en la literatura [22, 24, 26], en donde se aprecia que los soportes con bajo contenido de ceria (mejor dispersada) no presentan procesos de reducción a altas temperaturas, mientras que materiales con  $> 10\%$  de  $\text{CeO}_2$  presentan una cantidad considerable de reducción de ceria 3D.

Se puede observar, tanto en los materiales obtenidos por sol-gel como por impregnación, que las temperaturas de reducción de cada proceso varían con la carga de  $\text{CeO}_2$ . Conforme aumenta la cantidad de ceria, en general, la temperatura de reducción de  $\text{CeO}_2$  2D y 3D es mayor, siendo más evidente para los soportes obtenidos por sol-gel. Lo anterior concuerda con lo reportado con los trabajos donde se hace un barrido con diferentes cargas de  $\text{CeO}_2$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en materiales obtenidos por impregnación [26, 31].

Por otro lado, la remoción de oxígenos interfaciales sólo es apreciable en materiales con el mayor contenido de  $\text{CeO}_2$  de cada método utilizado, a saber, el material AC50 (sol-gel) y el material ACI-10 (IHI). En materiales como AC2 y AC10 se presentan cantidades despreciables (y en AC5, ACI-2 y ACI-5, imperceptibles) de remoción de estas especies de oxígeno, en comparación con el desprendimiento de oxígeno superficial.

En la Tabla 4.4 se presentan las temperaturas máximas de reducción de cada uno de los tres procesos previamente descritos en función tanto de la cantidad de ceria como del método de preparación. Para el caso de los materiales obtenidos por sol-gel, la temperatura de reducción de la ceria 2-D incrementa de 500 a 687°C en el intervalo de 5 a 50 % de peso en ceria; sin embargo, en el material con muy bajo contenido de ceria (2%), la temperatura de reducción es de 530°C. Por otro lado, los procesos de reducción de ceria 3-D y remoción de oxígenos interfaciales se observan, en general y cuando son detectables, a temperaturas más bajas que para los materiales obtenidos por impregnación.

Para los materiales obtenidos por impregnación, se presenta un comportamiento similar al descrito para materiales obtenidos por sol-gel. La temperatura de reducción de la ceria superficial aumenta de 515°C con muy bajas cantidades de ceria a 555°C con 10% de CeO<sub>2</sub> impregnada. La reducción de conglomerados de ceria sólo se observa en este material.

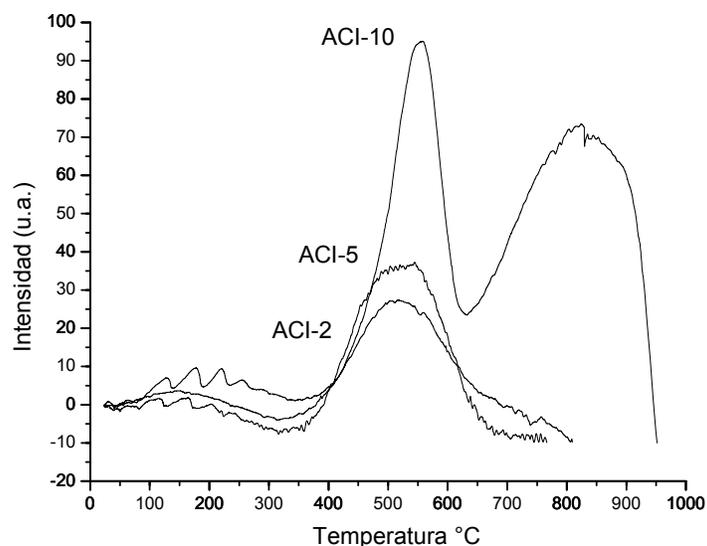


Figura 4.14. Perfiles de TPR para los soportes impregnados con CeO<sub>2</sub> calcinados a 500 °C.

Tabla 4.4. Temperaturas de reducción de los experimentos de TPR para las diferentes muestras. T<sub>red</sub> 2D, T<sub>red</sub> 3D y T<sub>red</sub> Inter son las temperaturas de reducción (°C) de las especies de ceria superficial (baja T), ceria en el interior del material (T moderada) y ceria en interacción con alúmina (alta T), respectivamente.

Muestra	AC2	AC5	AC10	AC20	AC50	ACI-2	ACI-5	ACI-10
T <sub>red</sub> 2D	530	500	530	605	687	515	525	555
T <sub>red</sub> 3D	-	-	-	765	765	-	-	800
T <sub>red</sub> Inter	-	-	-	-	885	-	-	885

Con los TPRs de los soportes fue posible calcular la cantidad de especies reducibles de ceria. En la Tabla 4.5 se presentan los resultados de acuerdo con la calibración previa del equipo para determinar la cantidad de H<sub>2</sub> consumido (ver la sección 3.3.6), y de ahí, poder calcular la cantidad de CeO<sub>2</sub> reducida de acuerdo con la estequiometría de la siguiente reacción:



Se hicieron los cálculos para obtener las cantidades de ceria superficial y, conjuntamente, la de conglomerados de ceria y ceria en interacción con alúmina. Para los materiales obtenidos por sol-gel existe un incremento en la cantidad de ceria 2D proporcional a la cantidad total presente; sin embargo, en cantidades equivalentes de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el porcentaje de ceria superficial decrece drásticamente. La cantidad de ceria aglomerada e interfacial empieza a ser considerable a partir de la muestra AC20, y es completamente mayoritaria para la muestra AC50. Para los materiales obtenidos por IHI, la cantidad de ceria 3D e interfacial comienza a ser importante a partir de cargas menores de  $\text{CeO}_2$  (entre 5-10%), si se compara con los materiales sol-gel (entre 20-50%); lo anterior queda mejor establecido si se comparan los materiales AC10-I y AC10.

Tabla 4.5. Resultados para los diferentes % peso en  $\text{CeO}_2$  en los soportes obtenidos de los experimentos de TPR

Muestra	AC2	AC5	AC10	AC20	AC50	AC2-I	AC5-I	AC10-I
nominal	2	5	10	20	50	2	5	10
superficial	1.1	3.5	8.9	16.2	7.3	2	3.5	4.3
aglomerada e interfacial	-	-	1.1	5.1	37.5	-	-	7.4
total	1.1	3.5	10	21.3	44.8	2	3.5	11.7

Se puede observar que el contenido de  $\text{CeO}_2$  total medido por TPR es mayor en algunas muestras al contenido nominal (aunque relativamente cercanos). En el caso del material AC20 se puede atribuir a que el rendimiento en la formación de alúmina no es de 100% y por tanto, el porcentaje

final de ceria puede resultar mayor que el de los cálculos teóricos. Para el caso de los materiales impregnados, los contenidos nominales reales fueron de 3, 6 y 12, pero después ver su contenido total de  $\text{CeO}_2$  por TPR, por su similitud se decidió cambiar a la nomenclatura propuesta.

#### 4.1.7. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Mediante la microscopía electrónica se pueden obtener resultados sobre la estructura, con la difracción de electrones, e imágenes en 2-dimensiones de la muestra, con los electrones transmitidos. Se pueden obtener también otro tipo de señales, como la de los electrones retrodispersados, de los transmitidos, de los Auger y de los secundarios, y la de los rayos-X característicos.

Los patrones de difracción de electrones generan una serie de puntos cercanos al haz transmitido que determinan la fase cristalina presente en la zona del sólido donde incide el haz. Si en vez de obtenerse una serie de puntos aparecen círculos concéntricos bien definidos es por la presencia de varias fases cristalinas y se dice que el sólido es policristalino. Aún, si se presentan círculos muy alejados se dice que los materiales son amorfos. En la figura 4.15-a se presenta el patrón de difracción de electrones para la muestra A, alúmina sol-gel. Se observa que los círculos formados por la difracción de electrones, se encuentran muy alejados del haz transmitido, por lo que no es posible hacer cálculos de distancias interplanares, y por tanto, no es posible determinar las fases cristalinas de la muestra. Cabe señalar que la resolución para difracción de electrones es mayor que para la difracción de rayos-X, es decir, mediante DRX es posible detectar la presencia de cristales más pequeños que los que pueden ser detectados TEM. Los resultados de la difracción de electrones de todos los soportes hasta un 10% de ceria (*e.g.* AC5, Figura 4.16-a)

no presentaron, al igual que para la muestra A, ningún indicio de cristalinidad hacia  $\gamma$ -alúmina o cerianita (para los materiales con ceria), lo que corrobora la baja cristalinidad de los materiales obtenidos por sol-gel, como ya se había estipulado en los resultados de difracción de rayos-X (sección 4.1.3). Para los materiales AC20 y AC50 no se realizó un análisis exhaustivo por esta técnica.

En la figura 4.15-b se presenta la imagen de campo claro para la muestra A donde se observan cúmulos de partículas muy finas, las cuales son características de los materiales obtenidos por sol-gel. En las micrografías de campo claro de los óxidos mixtos no se logra distinguir las partículas de ceria de las de alúmina; por ejemplo, las muestras AC5 y AC10 (Figuras 4.16-b y 4.17-a) consisten, de la misma forma que la muestra A, de aglomerados gruesos sin ninguna forma u orientación determinada. Lo anterior se debe a que no existe contraste entre las partículas de ceria y las de alúmina, lo cual puede deberse a que las especies de ceria son nanocristalinas y/o se encuentran muy bien dispersas, con lo que no es posible generar dicho contraste.

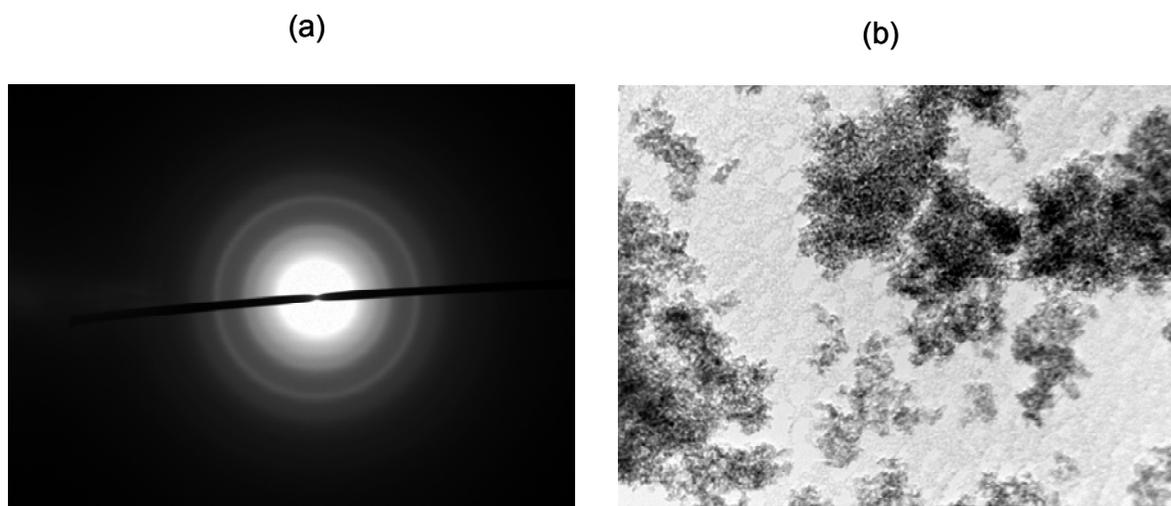


Figura 4.15. Patrón de difracción (a) y micrografía de campo claro (b) para la muestra A calcinada a 700°C

Es importante destacar que las muestras de alúmina-ceria, tanto las obtenidas por sol-gel como las preparadas por impregnación, no presentan diferencias apreciables en las micrografías; es decir, no fue posible observar las partículas de  $\text{CeO}_2$  impregnadas sobre la alúmina, con contenidos bajos de ceria. Lo anterior confirma la baja cristalinidad de la ceria (debida a la alta dispersión de  $\text{CeO}_2$ ) por los dos métodos de adición de ceria, como se observó también por DRX.

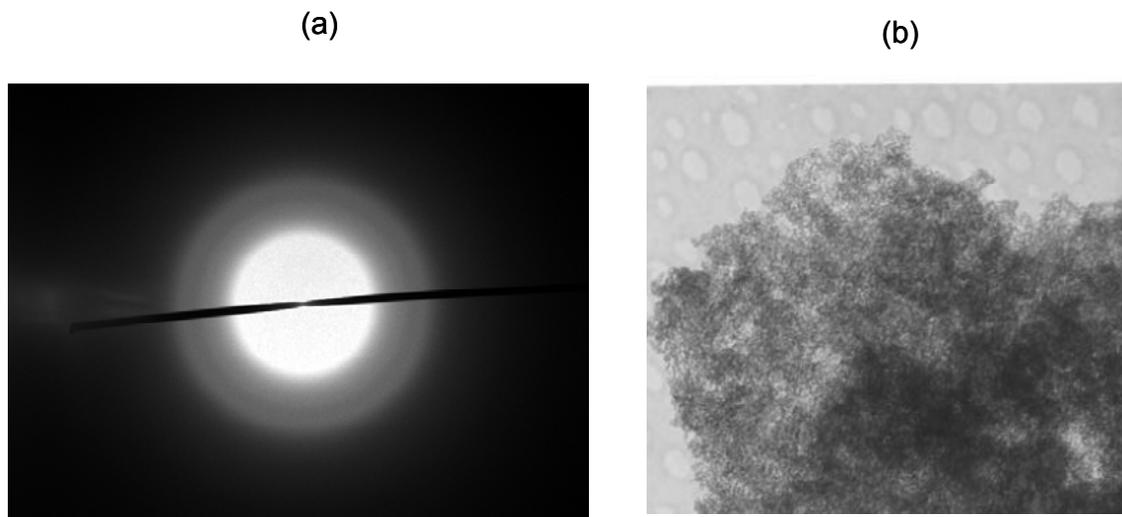


Figura 4.16. Patrón de difracción (a) y micrografía de campo claro (b) para la muestra AC5 calcinada a  $700^\circ\text{C}$ .

Cuando los materiales se calcinan a  $1000^\circ\text{C}$  (Figura 4.17-b) se observa la presencia de cristalitos en los materiales con alto contenido de  $\text{CeO}_2$ , lo cual puede atribuirse principalmente al sinterizado por efecto térmico, es decir, a la conformación de cristalitos más grandes que sí pueden observarse en las imágenes de campo claro de TEM (*e.g.* Figura 4.17-b, muestra AC10).

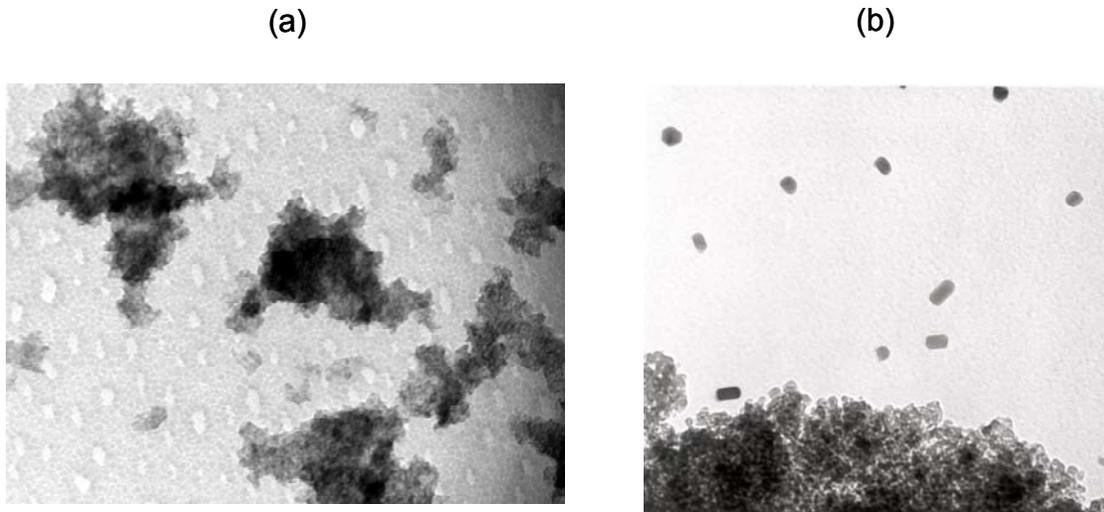


Figura 4.17. Imágenes de campo claro del soporte AC10 calcinado a 700°C (a) y 1000 °C (b).

## 4.2. Caracterización de Catalizadores

### 4.2.1. Absorción Atómica

El contenido real de Pt depositado por impregnación húmeda incipiente se midió por análisis elemental utilizando un equipo de absorción atómica, con una calibración previa utilizando soluciones estándar de Pt. El contenido nominal para todos los catalizadores fue de 1% peso de Pt; los resultados para cada muestra se describen en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Contenidos de Pt de los catalizadores sol-gel obtenidos por absorción atómica.

Muestra	% Pt
Pt/A	0.62
Pt/AC2	0.65
Pt/AC5	0.64
Pt/AC10	0.72
Pt/AC20	0.73
Pt/AC50	0.91

### 4.2.2. Quimisorción de Hidrógeno (Experimentos Volumétricos)

La quimisorción de algunas moléculas prueba, típicamente H<sub>2</sub> y CO, se utiliza ampliamente para caracterizar superficies metálicas soportadas. Esta caracterización está orientada, aparte de proveer información química básica del material, hacia la obtención de datos para calcular la dispersión del metal soportado y el área metálica de los catalizadores.

Se realizaron las isotermas de quimisorción de  $H_2$  para el catalizador de platino soportado en alúmina sol-gel (Pt/A) a las temperaturas de 25, 200 y 250°C, tomando como base experimental las referencias [32], [33] y [34], respectivamente. En el intervalo de presiones entre 1 y 5 torr se obtuvieron los puntos que formaron claramente una isoterma tipo Langmuir. Ya que el número de moles calculado para cada temperatura de quimisorción de  $H_2$  fue equivalente, se optó por tomar como base los experimentos realizados a temperatura ambiente, donde la isoterma tipo Langmuir no se obtiene con detalle, pero que como se explica más adelante, facilita la obtención de información de moles quimisorbidos para los materiales que contienen ceria.

La cantidad de hidrógeno quimisorbido se obtuvo de restar la cantidad de moles de  $H_2$  fisisorbido; es decir, se utilizó el método de la doble isoterma [35] como sigue:

$$\text{No. moles quimisorbidos} = \text{No. moles totales} - \text{No. moles fisisorbidos} \quad (4.1)$$

En la Figura 4.18 se muestran las isotermas de quimisorción de  $H_2$  a temperatura ambiente para los diferentes catalizadores de Pt soportado en alúmina y alúmina-ceria con bajo contenido. En esta gráfica se toman en cuenta las presiones de  $H_2$  mayores a 5 torr ya que se observa que los materiales con cerio presentan una mayor adsorción de  $H_2$ , la cual se incrementa progresivamente junto con la carga de  $CeO_2$ . Es evidente que los puntos de equilibrio se vuelven asintóticos para la muestra de Pt°/alúmina, mientras que para los materiales se genera una curva con pendiente positiva, indicando que el consumo de  $H_2$  continúa aumentando, a pesar de que se restó la cantidad de moles fisisorbidos.

Una forma alterna para obtener la cantidad de  $H_2$  quimisorbido es restarle a la curvas de adsorción total, la curva de fisorción, y trazar una línea recta hacia el eje de las ordenadas, con lo que se obtiene la cantidad de moles totales de  $H_2$  quimisorbidos en la ordenada al origen [32]. Con el dato anterior y la cantidad de Pt total, obtenida por análisis elemental (sección 4.2.1), es posible determinar la dispersión de Pt en cada material. En este trabajo se hace la consideración de que un átomo de hidrógeno (H) se adsorbe en un sitio de platino superficial (quimisorción disociativa de  $H_2$ ). La dispersión (D) se define como la relación entre la cantidad de átomos de Pt en la superficie ( $Pt_s$ ) y los átomos totales de Pt ( $Pt_t$ ) en el catalizador. Por tanto,  $D = Pt_s/Pt_t$ , y asumiedo que  $Pt_s = H$ , entonces  $D = H/Pt_t$ .

Con el método anterior, la dispersión para el material Pt/ $Al_2O_3$  obtenida en este trabajo fue *ca.* 0.46. Para el catalizador con el contenido más bajo de ceria (Pt/AC2) la dispersión resultante fue de *ca.* 0.59. Sin embargo, para un contenido mayor de ceria (material Pt/AC5) el consumo de  $H_2$  es mayor que el correspondiente al 100% de dispersión,  $D = 1.14$ . Esta sobre-adsorción de  $H_2$  se ha atribuido inicialmente al llamado efecto de derrame (*spillover*) de  $H_2$  en el soporte, el cual, se ha reportado ampliamente, se favorece con la presencia de ceria. También se podría considerar la reducción *in situ* del cerio en estado de oxidación +3. Lo anterior se discute con detalle en la Sección 5.4.

El objetivo principal de los experimentos de quimisorción de  $H_2$  era obtener la dispersión de Pt en los catalizadores. Debido a la sobre-adsorción que presentaron los materiales con bajo contenido de ceria, se consideró que los materiales con alto contenido tendrían un consumo de  $H_2$  aún mayor, impidiendo también el cálculo de la dispersión de Pt. Por lo tanto, los experimentos para las muestras AC10, AC20 y AC50 no se realizaron.

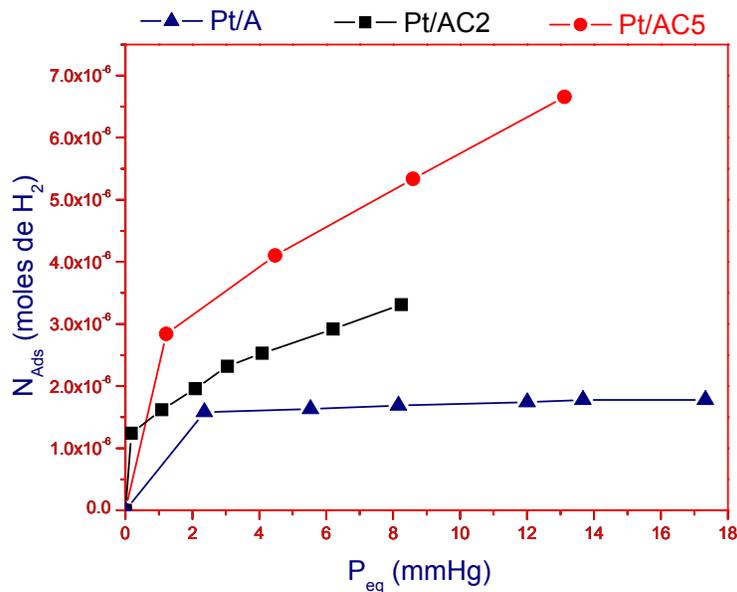


Figura 4.18. Quimisorción de H<sub>2</sub> (temperatura ambiente) para catalizadores de Pt soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>.

#### 4.2.3. Quimisorción de Monóxido de Carbono (Método de pulsos)

El monóxido de carbono (C=O) es otra molécula prueba ampliamente utilizada para calcular la dispersión de fases metálicas soportadas. Sin embargo, dos grandes diferencias entre lo hecho con la quimisorción de H<sub>2</sub> y CO resaltan, ya que el procedimiento empleado en esta sección fue mediante pulsos de CO diluido en He (en flujo continuo de He) y además, el catalizador fue reducido *in-situ*.

Las isothermas de quimisorción de CO se realizaron para todos los catalizadores de Pt impregnado en los soportes obtenidos por sol-gel, es decir, tanto los de bajo como los de alto contenido de ceria. A diferencia de la quimisorción de H<sub>2</sub>, con la adsorción de CO sí fue posible hacer cálculos

de dispersión de Pt en todo el intervalo de carga de ceria utilizada en este trabajo. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, ya que de acuerdo a Perrichon y col. [36], en estas condiciones se obtiene una mayor confiabilidad en quimisorción de CO, dando resultados en concordancia con experimentos de quimisorción de H<sub>2</sub> a 195K, sobre todo para catalizadores donde un metal noble se soporta en un material con propiedades óxido-reductoras.

Los cálculos para la obtener los moles quimisorbidos de CO se obtuvieron aplicando el método de la doble isoterma según la ecuación 4.1. Un ejemplo de cómo se realizaron los experimentos se presenta en la Figura 4.19, donde se percibe cómo el material consume completamente los primeros pulsos de CO, disminuyendo gradualmente su capacidad de adsorción en los siguientes, hasta finalmente llegar a la saturación del material (picos máximos constantes en los últimos pulsos); después de 30 min en flujo de inerte, donde presumiblemente se eliminarían las moléculas de CO débilmente adsorbidas, se envía otra serie de pulsos para calcular la cantidad reabsorbida de CO por fisisorción. En la mayoría de los experimentos los moles fisisorbidos resultaron casi despreciables en comparación con los quimisorbidos.

La isoterma de quimisorción se obtiene de restarle a la curva de adsorción total, la curva de fisisorción, como se hizo también en 4.2.2. En la Figura 4.20 se presenta la isoterma de quimisorción de la muestra Pt/AC2 a temperatura ambiente. En esta gráfica se observa claramente la construcción de la isoterma tipo Langmuir hasta llegar a una línea horizontal, zona donde ha ocurrido la saturación del sólido con CO; es decir, la extrapolación hacia el eje de las y de la línea horizontal indica el número de moles de CO de quimisorción total.

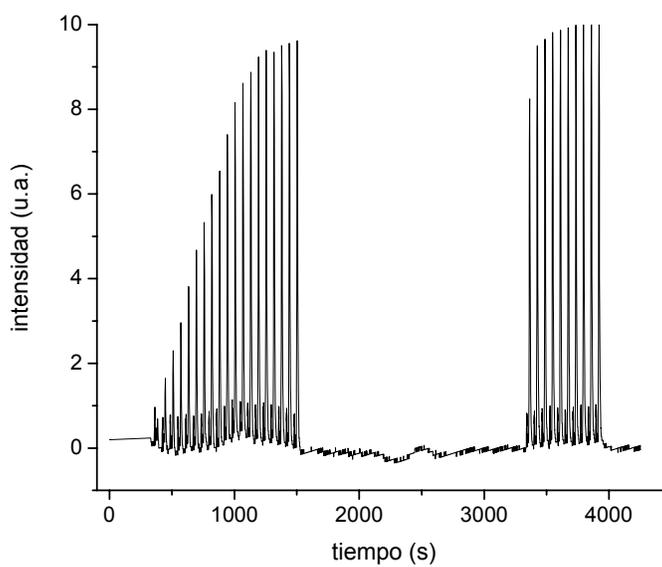


Figura 4.19. Adsorción total (primeros 20 pulsos) + fisisorción (siguientes 10 pulsos) de CO en el material Pt/AC2

De la misma forma que sucedió en la quimisorción de  $H_2$ , los materiales con bajo contenido de ceria presentaron una mayor adsorción de CO en comparación con el material de referencia, el Pt/A; sin embargo, en ningún caso de materiales con ceria se presentó una adsorción mayor a la posible en la estequiometría  $CO/Pt = 1$ . Aunque muchos trabajos refieren a la existencia de relaciones diferentes a 1 en la estequiometría de adsorción de CO en Pt soportado en diferentes óxidos metálicos (por ejemplo las ref. 37 y 38), en este trabajo tomamos la relación unitaria debido a que, por un lado, existe también una amplia cantidad de trabajos que utilizan la adsorción de una molécula de CO por cada átomo de Pt (por ejemplo las ref. 36 y 39), y por otro lado, porque sólo se pretende presentar una comparación entre diferentes cargas de ceria, y por tanto cualquier estequiometría utilizada arrojaría resultados con una misma tendencia.

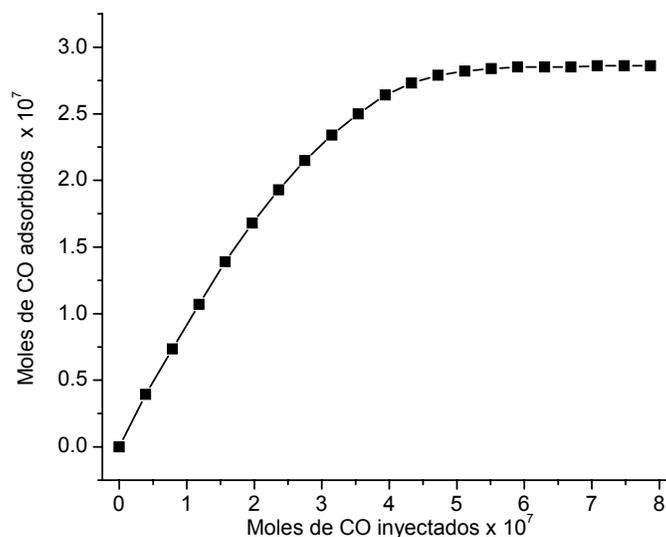


Figura 4.20. Isoterma de quimisorción de CO a 25°C en la muestra Pt/AC2

En la Figura 4.21 se muestran los niveles de las cantidades de adsorción para diferentes contenidos de ceria en el material. Se observa que la adsorción de CO se incrementa drásticamente en el material con el menor contenido de ceria, la muestra Pt/AC2, con respecto al material Pt/A. Sin embargo, y a diferencia con lo observado en la Figura 4.18 (quimisorción de hidrógeno), este incremento no es progresivo conforme las muestras contienen mayor cantidad de ceria. Como se puede apreciar, la cantidad de CO quimisorbida a partir de ese material comienza a disminuir; es decir, se tiene un máximo de quimisorción en el material AC2, siendo este el punto máximo de una tendencia tipo volcán. Otro dato destacable, siguiendo con la comparación entre los resultados de quimisorción de H<sub>2</sub> y CO, es que la dispersión obtenida por cada técnica es diferente para los mismos catalizadores, aunque cabe aclarar que los experimentos fueron realizados con lotes de muestras diferentes. Por ejemplo, para la muestra Pt/A (un material catalítico ampliamente estudiado) la dispersión obtenida por quimisorción de H<sub>2</sub> fue del 46%, mientras que con adsorción de CO fue del 30%. En el caso de los materiales dopados con ceria,

por las razones que se presentaron en la sección anterior (i.e., las diferencias en tratamientos y condiciones experimentales), tampoco hubo concordancia en los cálculos de dispersión de fase metálica a partir de los resultados de quimisorción de CO y H<sub>2</sub>.

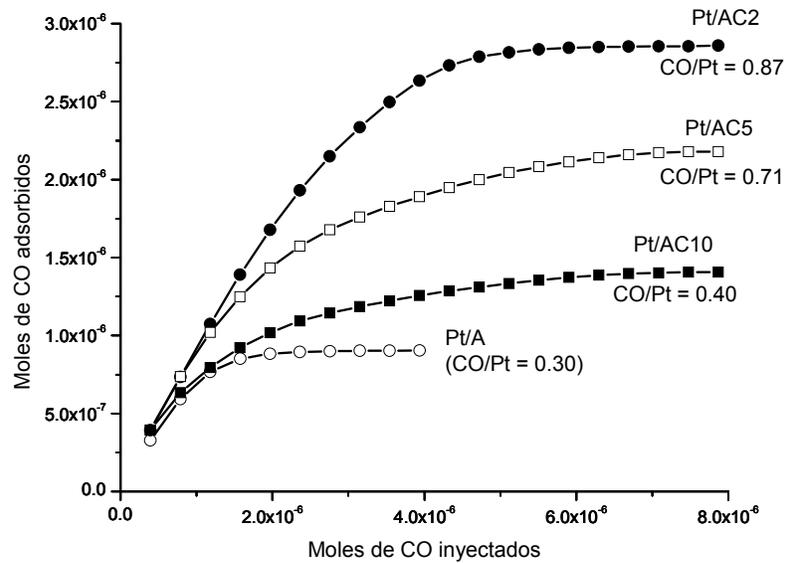


Figura 4.21. Isotermas de quimisorción de CO en los catalizadores de Pt soportado en A, AC2, AC5 y AC10

Los resultados de dispersión obtenidos por las dos técnicas de quimisorción se resumen en la Tabla 4.6. Se agregan resultados adicionales de quimisorción de CO para el caso de catalizadores reutilizados, los cuales fueron se expusieron previamente a diversos ambientes oxidativos y reductores. En estos últimos se pueden apreciar dos cosas: por un lado, los catalizadores reutilizados que contiene ceria (ver las condiciones experimentales en la sección 3.2.9) disminuyen su capacidad de adsorción de CO con respecto a los materiales frescos; lo anterior no sucede para el material no dopado con ceria. Por otro lado, se observa una disminución

gradual en la quimisorción de CO conforme el catalizador contiene mayor cantidad de ceria, llegando incluso a ser menor a la que adsorbe el material Pt/A.

Tabla 4.6. Datos de la dispersión por quimisorción de CO y H<sub>2</sub> para catalizadores de Pt soportado en materiales obtenidos por sol-gel. Las estequiometrías utilizadas para los cálculos son de CO/Pt = 1 H/Pt = 1.

Soporte	A	AC2	AC5	AC10	AC20
%D (CO)	30	87	71	40	
%D (CO) <sup>a</sup>	30	44	27	29	14
%D (H <sub>2</sub> )	46	59	114		

<sup>a</sup> Dispersiones calculadas para catalizadores utilizados después de las condiciones experimentales de la sección 4.2.9. y de un proceso de re-oxidación a 500°C.

#### 4.2.4. Reducción a Temperatura Programada

En la sección 4.1.6 se mencionaron los experimentos de TPR como una parte principal de la caracterización de los soportes, donde se presentaron las diferentes especies de CeO<sub>2</sub> en interacción con la alúmina para los diversos soportes obtenidos. Para el caso de los catalizadores, los perfiles de TPR son también parte medular de su caracterización, ya que en ellos se puede observar de forma sencilla las diferencias en las interacciones entre los cristales de platino, de ceria y de alúmina, en función de la cantidad de CeO<sub>2</sub> y del método de preparación del soporte.

El perfil de TPR de los catalizadores de Pt soportado en alúmina ha sido extensamente estudiado. Hurst y col. [40], en un trabajo de revisión sobre la técnica de TPR en 1982, presentan resultados sobre un catalizador calcinado de Pt soportado en  $\gamma$ -alúmina, donde

coinciden en que la reducción de  $\text{PtO}_x$  se hace en una etapa, a  $280^\circ\text{C}$  y con un consumo de hidrógeno correspondiente a un proceso de 4 electrones, es decir, la reducción de  $\text{PtO}_2$  a  $\text{Pt}^0$ . Aunque varios autores siguieron reportando un proceso único de reducción en catalizadores de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a una temperatura entre  $200\text{-}320^\circ\text{C}$  [24, 41-44], después del trabajo mencionado otros grupos de investigación han reportado perfiles de TPR con variación en el número de etapas (generalmente 2) y las temperaturas de reducción [45-48], y por ende, hubo también una variación en la interpretación sobre las especies de  $\text{PtO}_x$  presentes y las interacciones platino-alúmina.

#### *Catalizadores de Pt a partir de sales cloradas. Soportes Sol-Gel*

En la Figura 4.22 se presentan las gráficas de consumo de  $\text{H}_2$  en función de la temperatura para catalizadores de Pt soportado en alúmina y alúmina-ceria con bajo contenido de  $\text{CeO}_2$ . Por un lado, se observan dos bandas principales de reducción en la muestra de Pt/A, además de una señal casi imperceptible de consumo de  $\text{H}_2$  a bajas temperaturas. La totalidad en el consumo de los tres procesos de reducción corresponden a la transformación de  $\text{Pt}^{+4}$  a  $\text{Pt}^0$ . Los cálculos obtenidos de los resultados de TPR y de absorción atómica (Sección 4.2.1) para la muestra Pt/A, usando la calibración previa de ambos equipos, corroboran lo anterior. Los picos de consumo máximo se presentan a *ca.*  $150$ ,  $280$  y  $390^\circ\text{C}$ . El proceso de reducción con el consumo de  $\text{H}_2$  *ca.*  $280^\circ\text{C}$  se atribuye a la reducción de especies  $\text{PtO}_x\text{Cl}_y$  superficiales (debido a la naturaleza del precursor y la temperatura de calcinación [41]), mientras que la banda entre  $390\text{-}430^\circ\text{C}$  (que se presenta generalmente como un hombro) corresponde a especies de Pt con mayor interacción con la alúmina [45-48]; los procesos de reducción a  $T < 200^\circ\text{C}$  se han atribuido a la reducción de partículas de  $\text{PtO}_2$  [46-48]. Por otro lado, para los catalizadores que contienen ceria (*e.g.*

muestra Pt/AC5 en la misma figura), se observa un incremento en el pico principal de consumo de  $H_2$  y una disminución en la banda de reducción a alta temperatura. Lo primero se ha reportado ampliamente como una reducción conjunta entre el Ce y el Pt en catalizadores donde coexisten estos dos elementos [cfr. 22-24, 43, 48-50], lo cual se ha atribuido a que el platino promueve la reducción de la ceria a temperaturas más bajas (ya que el primer pico de reducción de ceria másica se presenta arriba de los  $500^{\circ}C$ ). Lo segundo, como se mencionó para el caso de Pt/A, tiene que ver con las especies de Pt con fuerte interacción con la alúmina, y por tanto, se puede decir que existe una disminución en la cantidad de Pt que interactúa con la alúmina, y que el platino tiene preferencia por depositarse en la ceria presente en el catalizador [ibíd.]. Las diferencias en los comportamientos de estas dos bandas de reducción en función de la carga de ceria se discuten en la sección 5.4.

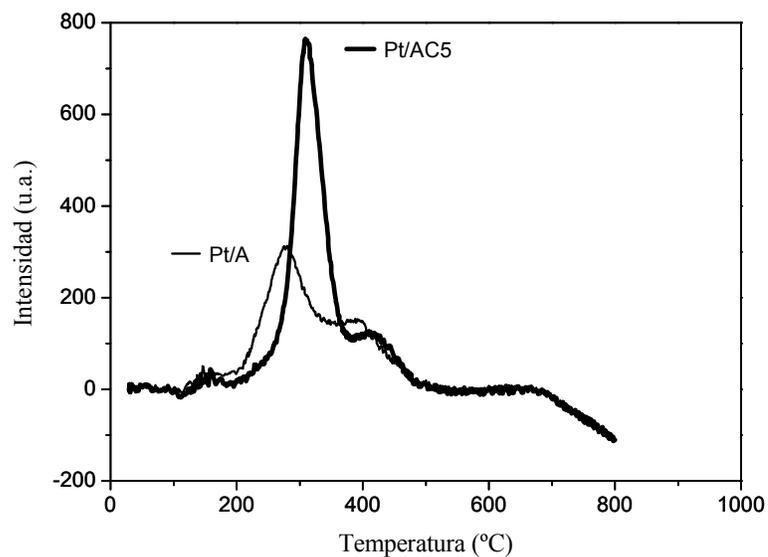


Figura 4.22. Perfiles de TPR para muestras de Pt/alúmina (Pt/A) y Pt/AC5 (5% en peso de  $CeO_2$ )

En la Figura 4.23 se presentan los perfiles de TPR para los catalizadores con alto contenido de ceria. Se observan varios procesos de reducción, los que se dividirán en 2 partes: la reducción a temperaturas menores y mayores de 450°C. Los procesos de reducción menores a 450 °C corresponden a los mismos procesos de reducción que los descritos para las muestras con bajo contenido de ceria, es decir, a la reducción de especies de  $Pt^{+4}$  a  $Pt^0$ , donde la banda principal (285-310°C) se atribuye a la reducción de oxicloruros de platino en conjunto con la reducción de especies de ceria superficial (2D). Además, a diferencia de los materiales con bajo contenido de ceria, sólo en este proceso se presenta la reducción de especies de Pt, ya que las bandas de consumo de  $H_2$  que ocurrían a bajas (<200°C) y a altas (*ca.* 400°C) temperaturas son imperceptibles para los materiales con alto contenido de ceria. Es decir, conforme se incrementa el contenido de ceria se observa un mayor consumo de  $H_2$  en la banda principal y una disminución gradual en el hombro que corresponde a la reducción de las especies de Pt con interacción fuerte con la alúmina. Lo anterior (que se puede observar mejor en la Figura 4.24) se puede atribuir, nuevamente, a la preferencia de especies de Pt a soportarse en sitios de ceria en la superficie del soporte, lo cual se nota aún más con un mayor contenido de ceria.

Por otro lado, se observa que en los materiales con alto contenido de ceria (Fig. 4.23), existen picos de consumo de  $H_2$  a temperaturas mayores de 450°C, lo que no se presentó en los materiales con bajo contenido de  $CeO_2$ . Se pueden observar procesos de reducción en los siguientes intervalos de temperatura: 450-470°C, 675-800 y *ca.* 885°C. Los dos últimos intervalos corresponden bien con las temperaturas de reducción de las diferentes especies de  $CeO_2$  presentadas en la Tabla 4.4. Estos procesos corresponden a la reducción de ceria 3D y ceria en la interfase con alúmina. El primer intervalo no coincide ni con las temperaturas de reducción

de Pt con fuerte interacción con alúmina, ni con las de reducción de ceria 2D. En la sección 5.4 se hace un análisis de este fenómeno.

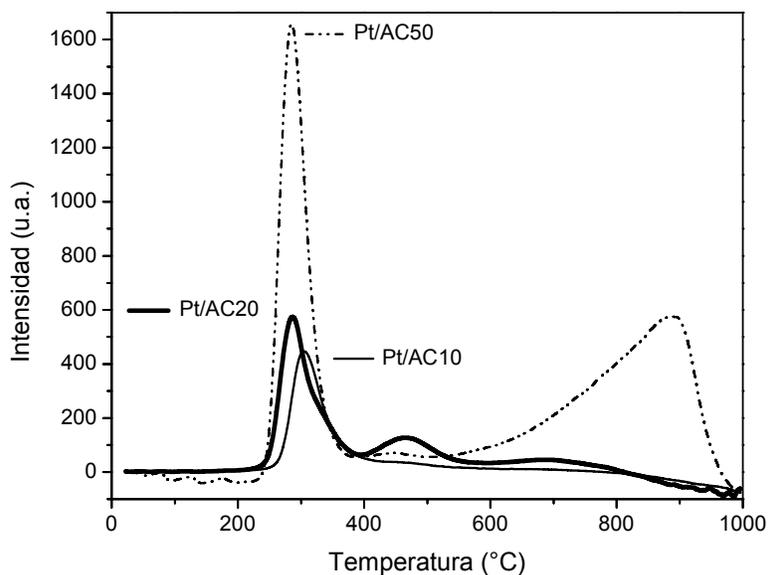


Figura 4.23. Perfiles de TPR para los catalizadores de Pt soportado en materiales con alto contenido de CeO<sub>2</sub>.

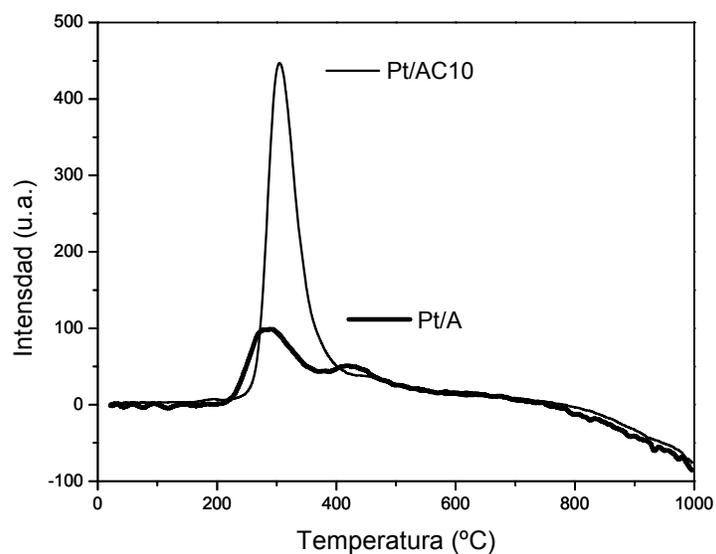


Figura 4.24. Perfiles de TPR para las muestras de Pt soportado en los materiales A y AC10.

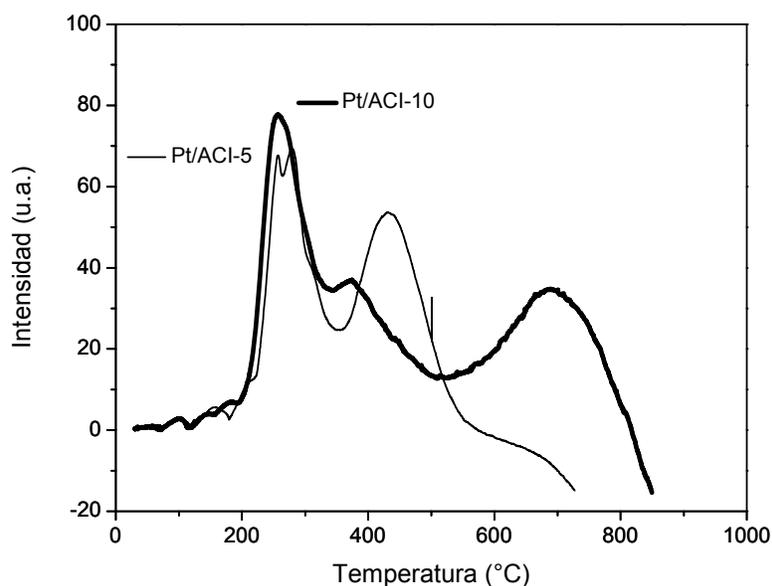


Figura 4.25. Perfil de TPR para catalizadores de Pt soportado en materiales obtenidos por IHI

*Catalizadores de Pt a partir de sales cloradas. Soportes preparados por impregnación de ceria*

Los perfiles de TPR para los sistemas catalíticos Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es decir, los obtenidos por impregnación sucesiva de ceria y platino sobre alúmina, se muestran en la Figura 4.25. Los materiales con bajo contenido de CeO<sub>2</sub> (e.g. Pt/ACI-5) presentan dos picos de reducción a las temperaturas de 265 y 430 °C. El primer pico de consumo de H<sub>2</sub> coincide plenamente con la reducción conjunta de especies oxiclорadas de platino en conjunto con la reducción de una parte de ceria superficial. El segundo proceso de consumo de H<sub>2</sub> coincide con la reducción de otra parte de la ceria 2D, la cual no fue inducida por el platino a reducirse a temperaturas más bajas. Para el caso del material con alto contenido de CeO<sub>2</sub> impregnada (Pt/ACI-10), el perfil de TPR cambia drásticamente. Así, mientras el consumo principal debido a la reducción conjunta de especies de ceria y platino (256 °C) no aumenta en proporción a la cantidad de CeO<sub>2</sub> presente, la

reducción de especies de ceria 2D (no inducida por el Pt) es imperceptible. Además, se presentan los dos picos correspondientes a la reducción de Pt con interacción fuerte con alúmina (370 °C) y la reducción de ceria 3D (690°C).

#### *Catalizadores de Pt libres de cloro. Soportes sol-gel*

En la Figura 4.26 se presentan los perfiles de TPR para los catalizadores obtenidos con la sal precursora  $\text{Pt}(\text{NH}_4)_4(\text{NO}_3)_2$ , los cuales son materiales catalíticos libres de cloro con un contenido de hasta un 10% de  $\text{CeO}_2$ . Para el caso del material Pt(2)/A, el perfil de TPR es muy similar al del material Pt/A (catalizador con cloro, Fig. 4.24). Con la presencia de ceria, y como se ha venido reportando, existe reducción conjunta de las especies de Pt con la ceria superficial. Es evidente que la promoción de la reducción de la ceria 2D a una menor temperatura no solo ocurre con las especies oxiclорadas de Pt, sino también con aquellas obtenidas del precursor tetraamínico, de acuerdo a lo reportado en la literatura [48].

Los materiales con bajo contenido de  $\text{CeO}_2$  (como ejemplo se presenta el material Pt(2)/AC5) presentan, además de la reducción conjunta de especies de Pt y de Ce (de igual forma que los catalizadores clorados), una banda de reducción a 455°C que corresponde a la ceria 2D (a diferencia de los materiales con Cl, ya que en éstos toda la ceria 2D se reduce en el proceso anterior). Cabe mencionar que todos los materiales mostraron al menos una presencia ligera de reducción de especies de Pt a temperaturas menores a 200°C, atribuidas a la reducción de partículas de  $\text{PtO}_2$  [46-48], lo cual se vuelve mas evidente en el material con 10% de ceria (Fig. 4.26). Por otro lado, en los materiales que contienen ceria existe una cantidad considerable de especies que se reducen *ca.* 450°C. Esta temperatura de reducción es cercana a la temperatura de

reducción del platino con fuerte interacción con la alúmina y también a la temperatura de reducción de las especies de ceria superficial que no fueron inducidas por el platino a reducirse a temperaturas menores. No obstante, se descarta la posibilidad de que esta señal sea atribuida a la reducción del Pt con mayor interacción con la alúmina, ya que el consumo de  $H_2$  es elevado con respecto a la cantidad de Pt presente en los catalizadores.

En el caso de los catalizadores sin cloro con un alto contenido de ceria (Figura 4.27) se presentan los mismos procesos de reducción que los descritos en el párrafo anterior. Se observa que es a partir de una carga de 20% de ceria cuando comienza a ser perceptible la reducción de conglomerados de  $CeO_2$  y de ceria en interacción con alúmina, lo cual resulta más evidente en catalizador con 50% de  $CeO_2$ .

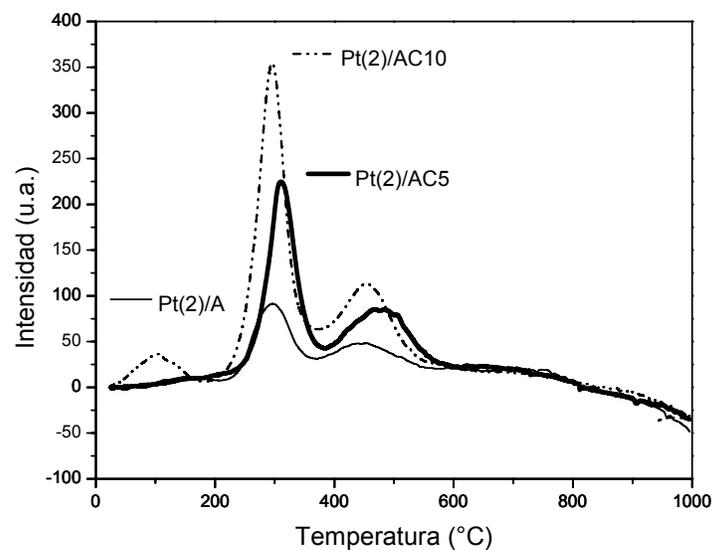


Figura 4.26. Comparación entre los perfiles de TPR de catalizadores libres de cloro con contenido de  $CeO_2$  hasta 10% en soportes obtenidos por sol-gel.

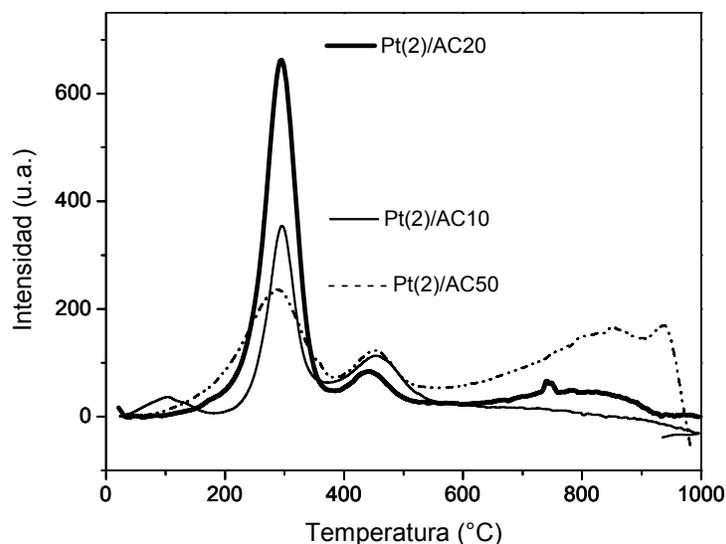


Figura 4.27. Comparación de TPR entre catalizadores no clorados con alto contenido de ceria.

#### 4.2.5. Microscopía Electrónica (TEM y EDS)

Mediante los datos conjuntos obtenidos por TEM y EDS se puede obtener información sobre la estructura (principalmente el tamaño de cristal de Pt) a la par de la composición en la superficie (de la fase activa, Pt, del promotor catalítico, Ce, del soporte, Al, además de otros elementos como el O y el Cl). Lo anterior es posible generalmente en un microscopio electrónico que contenga una ventana para electrones retrodispersos [51]. En este trabajo, se realizaron los experimentos TEM y EDS en diferentes dispositivos, los cuales se describen en 3.4.5.

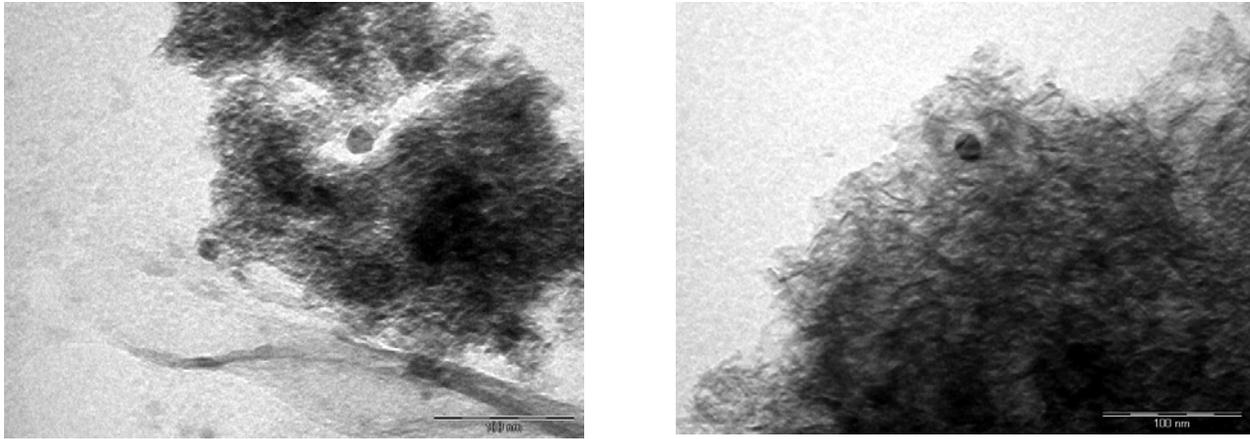


Figura 4.28. Imágenes de campo claro de TEM del catalizador Pt/A previamente reducido a 500°C en flujo de H<sub>2</sub>.

Para determinar las diferencias en tamaño de cristal de Pt dependiendo de la carga de promotor, se utilizaron las imágenes de campo claro de TEM. Debido a que la carga másica de Pt es muy baja (< 1% por análisis elemental), resulta difícil encontrar partículas de Pt para su observación directa. En la Figura 4.28 se presentan dos de las micrografías de la muestra Pt/A. Se puede observar que algunos cristales de platino soportado en alúmina son realmente grandes y que la distribución de tamaños es altamente heterogénea. Lo anterior concuerda con algunos autores que utilizan la misma técnica de impregnación de Pt [52, 53], aunque otros han reportado tamaños de partícula muy pequeños (y por tanto, dispersiones muy altas) [54, 55]. Para el material de Pt/alúmina, en este trabajo, se encontraron cristales entre 5 y 20 nm, entre una población de 30, resultando una media de 13.5 nm.

Las imágenes de TEM de los catalizadores Pt/AC2 y Pt/AC5 se muestran en la Figura 4.29. Se observa que las partículas de Pt de los materiales con bajo contenido de ceria presentan un tamaño de partícula más pequeño que la de los catalizadores sin contenido de ceria, esto es, la presencia de ceria promueve la dispersión de los cristales de Pt [22, 23] obteniéndose tamaños de

partícula promedio de *ca.* 6.8 y 9.5 nm para contenidos de 2 y 5%, respectivamente. Un punto importante que es evidente en la Figura 4.29 (a) es la heterogeneidad del tamaño de los cristales, percibiéndose un cristal *mayor* rodeado de cristales de tamaño mucho menor.

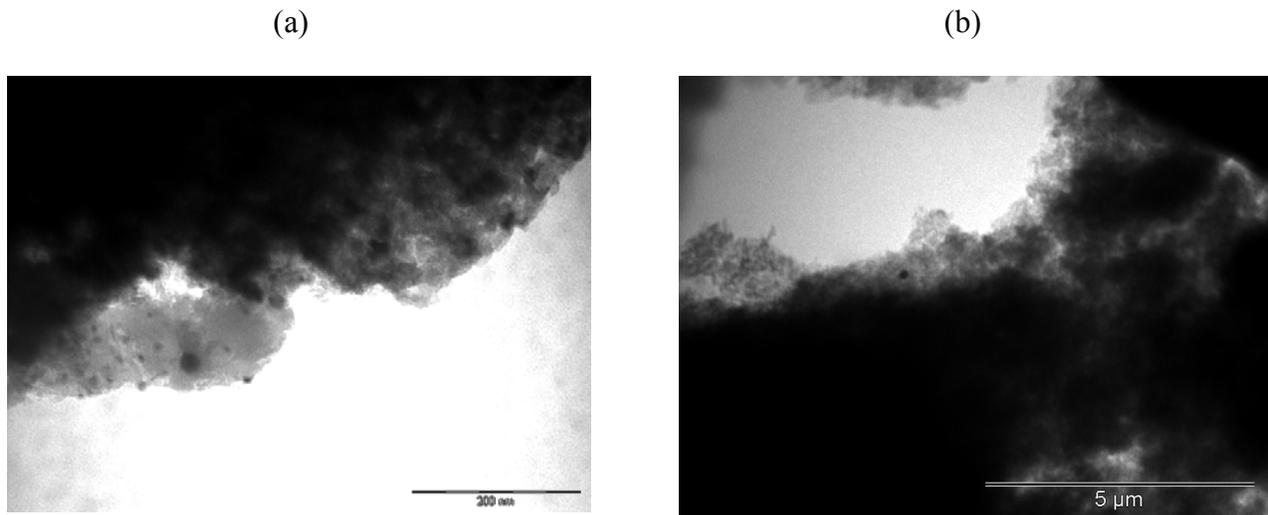


Figura 4.29. Imágenes de campo claro de TEM del catalizador Pt/AC2 (a) y Pt/AC5 (b).

Conforme se incrementa la cantidad de ceria, el tamaño de las partículas sigue decreciendo, hasta un límite en los materiales con alto contenido de ceria. Así, para el caso del material con 10%, el tamaño de partícula decrece hasta aproximadamente  $\sim 5$  nm (promedio de 4.9 nm). El valor en promedio de tamaño de partícula para el material AC20 es también de  $\sim 5$  nm. Lo anterior hace extremadamente difícil poder encontrar partículas de Pt en estos materiales mediante TEM convencional, por lo que se hizo el análisis con solo entre 10 y 15 partículas. Sin embargo, dada la tendencia que se tiene (de que la ceria promueve la dispersión de platino), aun así se tomaron estos datos para comparar con los resultados de quimisorción de CO. Lo anterior se resume en la

Tabla 4.6. Para comparar el TEM con los métodos de quimisorción es necesario transformar los datos de dispersión de la fase metálica a tamaño promedio de partícula, o viceversa.

*Calculo del tamaño de partícula de Pt por TEM y Quimisorción de CO.*

Se han desarrollado varios modelos para pasar de los datos de quimisorción, que bajo ciertas suposiciones permite la transformación de datos de dispersión del metal a tamaño de cristal. El primer trabajo fue desarrollado por Spenadel y Boudart [32], quienes en 1959 reportaron que las densidades de sitios (D.S., sitios por  $\text{cm}^2$ ) para los planos 100 y 110 de platino, son de  $1.31 \cdot 10^{15}$  y  $0.93 \cdot 10^{15}$ , respectivamente. El promedio de estas últimas da un valor de  $1.12 \cdot 10^{15}$  sitios/ $\text{cm}^2$ . Esta densidad de sitios ha sido extensamente utilizada para obtener el área metálica (A.M.), ya que con ella y la densidad del platino ( $\rho = 21.45 \text{ g/cm}^3$ ) es posible calcular el tamaño de cristal. Lo que ha variado a través de los tiempos es el modelo físico empleado para ello, es decir, la forma geométrica que se considera es la más parecida a la de los cristales de Pt. El primer modelo [32] considera el crecimiento del cristal en forma cúbica (ya que los cristales de platino tiene una estructura cúbica centrada en las caras, *fcc*) con 5 caras expuestas, dando la siguiente ecuación para cada partícula:

$$d = \frac{5}{A.M. \times \rho} \quad (4.1)$$

Para transformar los datos de dispersión a tamaño de cristal de Pt, algunos autores han utilizado la suposición, de que el cristal tiene una geometría esférica (formando un hemisferio sobre el soporte), quedando la siguiente ecuación [51,52]:

$$d = \frac{6}{A.M. \times \rho} \quad (4.2)$$

Así, para encontrar el tamaño promedio de cristal de Pt a partir de los datos la dispersión (D) obtenida de los experimentos de CO, y haciendo la suposición de partículas homogéneas, la ecuación queda:

$$\bar{d} * D = \frac{6}{A.M. \times \rho} \quad (4.3)$$

Siendo A.M. = 0.54 m<sup>2</sup>/g, nos da como resultado  $\bar{d} = 1.133/D$  (= .944/D para *fcc*) en nm.

Algunas formas geométricas más complejas (por ejemplo, geometría cubo-octaédrica truncada, sobre los planos 111) se han utilizado [54]. Sin embargo, los modelos tendrán siempre sus limitantes y desviaciones. En este trabajo se consideran los dos modelos mostrados.

Tabla 4.7. Datos del tamaño de cristal de Pt (nm) obtenidos de las micrografías de TEM y de los experimentos de Quimisorción de CO

Muestra	A	AC2	AC5	AC10	AC20	ACI-5	ACI-10
Pt <sub>TEM</sub> (nm)	13.5	9.5	6.9	4.9	5.0	6.4	8.7
$\bar{d}_{CO}^a$	4.5	1.6	1.9	3.4	-	-	-
$\bar{d}_{CO}^b$	3.2	1.2	1.4	2.4	-	-	-

<sup>a</sup> Cálculos obtenidos a partir de una geometría cúbica centrada en las caras

<sup>b</sup> Cálculos obtenidos a partir de una geometría esférica

En la Tabla 4.7 se presentan los valores de los cálculos del tamaño de partícula de Pt que se obtuvieron a partir de la media aritmética de las partículas encontradas en las micrografías de TEM. Se presentan además los valores de tamaño del Pt obtenidos a partir de la ecuación 4.3 con los datos de quimisorción de CO. Es evidente la discrepancia entre los valores obtenidos para la dispersión por las dos técnicas. Mientras que los datos obtenidos de TEM presentan una tendencia a disminuir el tamaño de cristal de Pt al aumentar el contenido de ceria, los diámetros promedio de Pt calculados por la quimisorción de CO no muestran el mismo comportamiento. En la sección de discusión se aborda este tema con más detalle.

En la tabla 4.7 también se incluyeron los datos obtenidos por TEM para los materiales obtenidos por IHI de ceria (los ACI-X), en los cuales también se encontró una disminución en el tamaño de partícula de Pt en comparación con el material Pt/A. Si se comparan los materiales con el mismo contenido nominal de  $\text{CeO}_2$  ,5% y 10%, se observa que para contenidos bajos de ceria los tamaños promedio de los cristales de Pt son muy cercanos, y que para las muestras con alto contenido de ceria la disminución del tamaño de cristal de Pt fue menor a la encontrada en los materiales por IHI de ceria que los obtenidos por sol-gel.

Adicionalmente se obtuvo información de la composición elemental de los materiales utilizando la técnica de EDS, haciendo un mapeo sobre la superficie, lo cual no da información estadística de la concentración de cada elemento, con lo cual se intenta compensar la ausencia de información requerida del contenido real de Ce, la cual no se puede obtener por absorción atómica (pero si mediante transmisión de plasma).

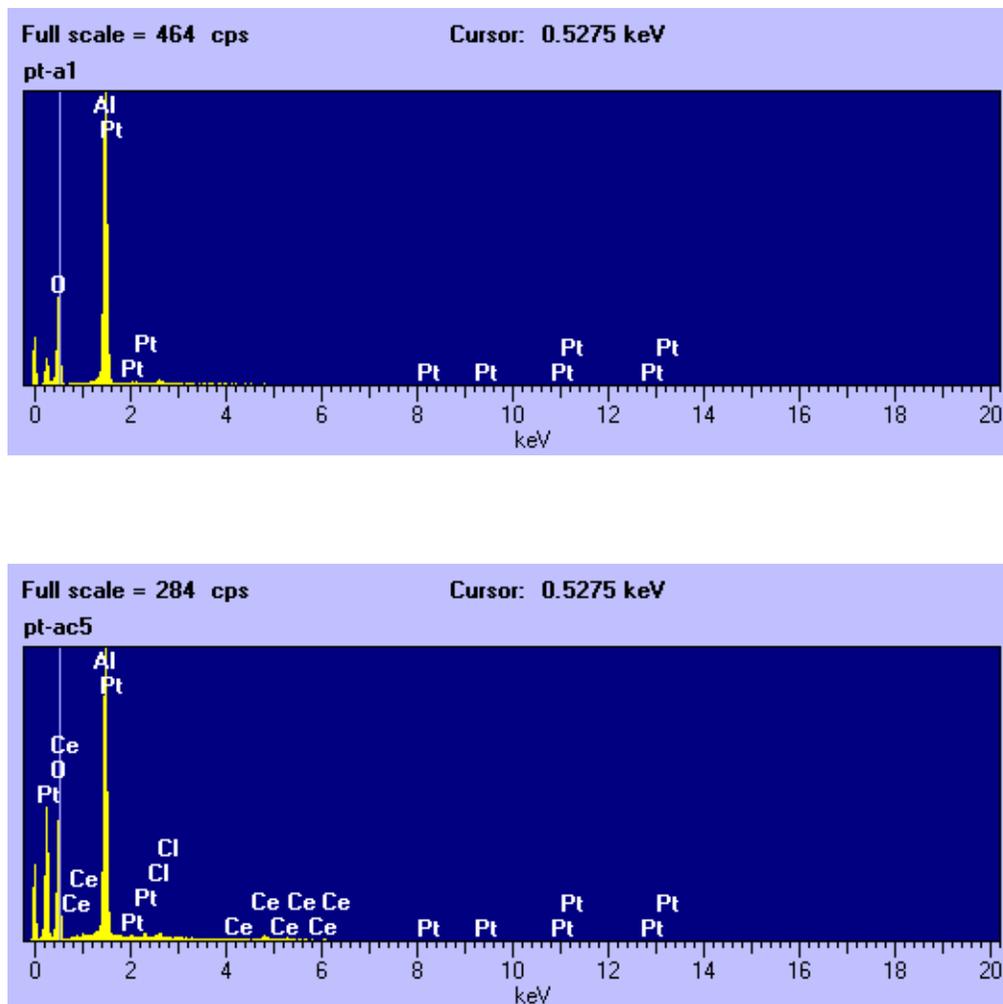


Figura 4.30. Espectrogramas de EDS para las muestras Pt/A (arriba) y Pt/AC5

En la Figura 4.30 se presentan algunos de los espectrogramas de rayos-X retro-dispersos en los que se aprecian los principales componentes de los catalizadores en este trabajo. Es necesario decir que los experimentos se llevaron a cabo en un grupo reducido de muestras (sólo a los de bajo contenido de ceria) y que la población analizada de cada muestra fue muy pobre (10 mapeos por muestra). En la Tabla 4.8 se presentan los datos para las muestras con 5% en peso nominal de ceria de cada uno de los métodos de preparación propuestos. Se puede ver que el contenido de platino y ceria es cercano al contenido nominal, y que difiere el contenido total de ceria obtenido

entre EDS y TPR. También difiere la reducibilidad entre el material AC5 y AC5-I, ya que en el primero se reduce ~75% del total de ceria obtenido por EDS, y para el segundo se reduce ~65%.

Tabla 4.8. Datos sobre el contenido de ceria en los catalizadores Pt/AC5 y Pt/AC5-I obtenidos de diferentes técnicas experimentales.

<b>Muestra</b>	<b>% Pt EDS</b>	<b>% CeO<sub>2</sub> nominal</b>	<b>% CeO<sub>2</sub> EDS</b>	<b>% CeO<sub>2</sub> TPR</b>
<b>Pt/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> sol-gel</b>	<b>1.05</b>	<b>5</b>	<b>4.30</b>	<b>3.2</b>
<b>Pt/CeO<sub>2</sub>/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Impregnación</b>	<b>0.90</b>	<b>5</b>	<b>5.25</b>	<b>3.4</b>

#### 4.2.6. Obtención de las propiedades redox de los catalizadores

En la sección 3.4.6 se definieron las siglas para denominar los diferentes experimentos que conforman el ciclo redox, donde se incluyen experimentos de: i) *OBC*, ii) *TPD-O<sub>2</sub>*, iii) *OSC*, iv) *Quimisorción de CO* y v) *OSCC*, los cuales incluyen experimentos isotérmicos, a diferentes temperaturas fijas, y experimentos con un incremento programado de temperatura. Los resultados se presentan de acuerdo con la etapa que ocupan en el ciclo propuesto.

##### i) *OBC*

Esencialmente, los experimentos de *OBC* se pueden entender como la atenuación que hace el catalizador al presentarse un pulso de oxígeno en el ambiente, minimizando la perturbación al

capturar y desprender oxígeno de manera instantánea. En adelante, a esa disminución del pico de oxígeno adicionado se le mencionará simplemente como *atenuación de O<sub>2</sub>*.

Inicialmente los catalizadores de platino se redujeron previamente *ex situ*. Los experimentos de OBC con rampa programada de temperatura, se realizaron en materiales con dos tipos de pretratamientos: a) eliminación de sustancias físicamente adsorbidas con flujo de He a 500°C y b) re-reducción con flujo de H<sub>2</sub> a 500°C. En los primeros no se observa una atenuación de O<sub>2</sub> considerable, aunque para ciertos materiales hubo zonas con cierta atenuación. Sólo en los análisis para los materiales con pretratamiento en ambiente reductor es cuando se observan atenuaciones equiparables con las reportadas en la literatura.

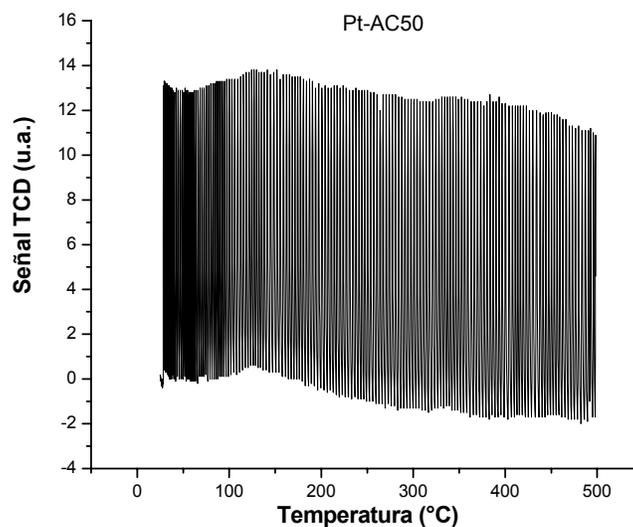


Figura 4.31. OBC de Pt/AC50 después de calcinación en aire a 500°C y pretratamiento en He a 500°C

Los catalizadores con bajo contenido, Pt/A, Pt/AC2 y Pt/AC5, y el de más alto contenido de ceria, el Pt/AC50, presentaron picos de O<sub>2</sub> ligeramente menores a los que se presentaron en reactor vacío, o en reactor con alúmina pura, es decir, no presentaron una atenuación de O<sub>2</sub> significativa. Lo anterior se presenta en la Figura 4.31 con el experimento de OBC para la muestra Pt/AC50. Además, se puede apreciar un pequeño incremento en la línea base entre 100 y 200°C, el cual se explicará más adelante. Para los materiales Pt/AC10 y Pt/AC20 se presentaron diferentes procesos de atenuación, destacando los cercanos a 150, 300°C y 400°C. En la Figura 4.32 se presenta la gráfica de OBC del soporte catalítico AC10, en el que se aprecian algunas zonas de OBC de interés, que también se presentaron en los catalizadores Pt/AC10 y Pt/AC20.

Hasta aquí se han realizado interpretaciones cualitativas de los experimentos de OBC, pero también es posible realizar análisis cuantitativos. Para ello se utiliza el valor del tamaño del pico para reactor vacío, que es de ~14 u.a. para las condiciones de TCD utilizadas en este trabajo. El valor de la atenuación resulta de dividir el valor de este pico por el valor del pico de O<sub>2</sub> en presencia de catalizador [56]:

$$\text{Atenuación} = \text{Intensidad del pulso en reactor vacío} / \text{Intensidad del pico con catalizador}$$

Después de analizar el experimento con rampa de temperatura en los OBC, se realizaron los OBC a temperaturas fijas, tomándose de las zonas donde existe mayor atenuación. En la Figura 4.33 se presentan los experimentos isotérmicos para la muestra AC10 a dos temperaturas diferentes y el experimento con reactor vacío a temperatura ambiente. Al comparar el experimento sin muestra (pico de 0.5 a 14.1) con el experimento del material AC10, se observa una atenuación (pico de 0.1 a 12.1) de los pulsos de O<sub>2</sub> a 150 °C, lo cual coincide con lo presentado en la Fig. 4.32 (OBC con rampa de temperatura, escala x10), donde se observa una atenuación a esa temperatura. A

200°C, se observa en vez de una atenuación, un ligero incremento en el pulso (de 0.5 a 14.5), el cual se explicará más adelante junto con la termodesorción de O<sub>2</sub>.

En la Figura 4.34 se presentan algunos de los experimentos con reducción *in situ* de los catalizadores. Se observa que, en general, en todo el intervalo de temperatura, para el material Pt/A, no hubo atenuación significativa, de la misma forma que para cuando tuvo pretratamiento en ambiente inerte. Se encuentra reportado que la presencia de ceria promueve la atenuación de los pico de O<sub>2</sub> [56-59]. Esto fue corroborado en todas la muestras que contienen ceria. Para el caso del material con 5% de ceria, existen ligeras atenuaciones a temperaturas < 200°C, y algunas más evidentes a temperaturas > 400°C. Conforme existe una mayor cantidad de ceria, aumenta la atenuación, hasta un contenido de 20%. El material AC20 es el que presenta mayores atenuaciones en todo el intervalo de temperaturas, ya que al pasar a 50% de contenido de ceria, las atenuaciones fueron menores. Los datos cuantitativos quedan expresados en la Tabla 4.8 y la Figura 4.35.

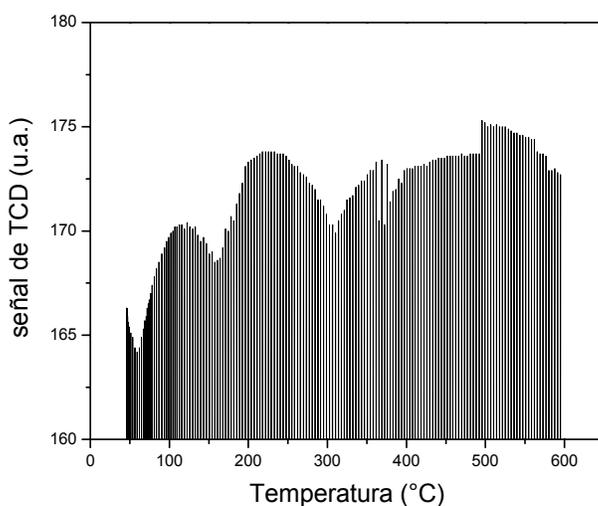


Figura 4.32. OBC del catalizador de Pt/AC10.

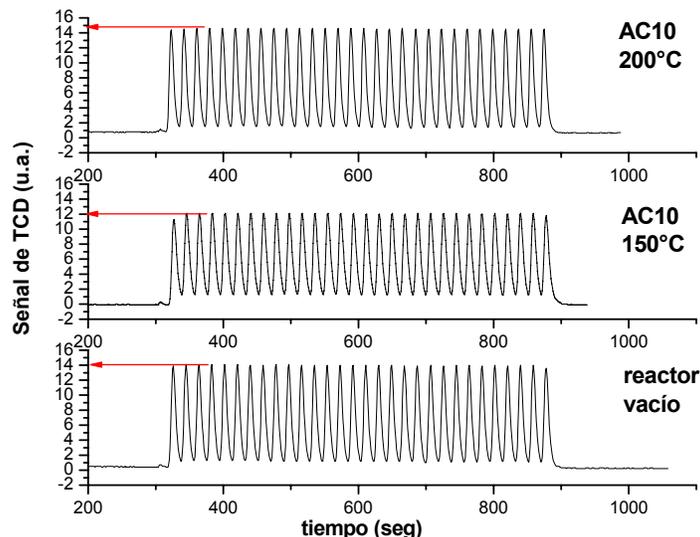


Figura 4.33. OBC a temperaturas fijas del soporte AC10.

De la Figura 4.35 y la Tabla 4.8 se observa que el catalizador sin contenido de ceria tiene un comportamiento de “reactor vacío”, en todo el intervalo de temperaturas del experimento de OBC, con respecto a las atenuaciones de  $O_2$ . Los catalizadores con contenido bajo de ceria presentan pequeñas atenuaciones con ligeros incrementos al aumentar la temperatura. Al aumentar el contenido de ceria, también aumenta la capacidad de atenuación de  $O_2$  de los catalizadores. Como regla general, la capacidad de atenuación de  $O_2$  de los catalizadores aumenta con el contenido de ceria y con el aumento en la temperatura entre 100 y 500 °C. El ejemplo más relevante de esto se presenta con el catalizador Pt/AC20. La excepción es el catalizador Pt/AC50 en dos sentidos: aunque su capacidad de atenuación es significativa, está por debajo del catalizador Pt/AC20, y su máximo de atenuación lo tiene a una temperatura intermedia (300 °C).

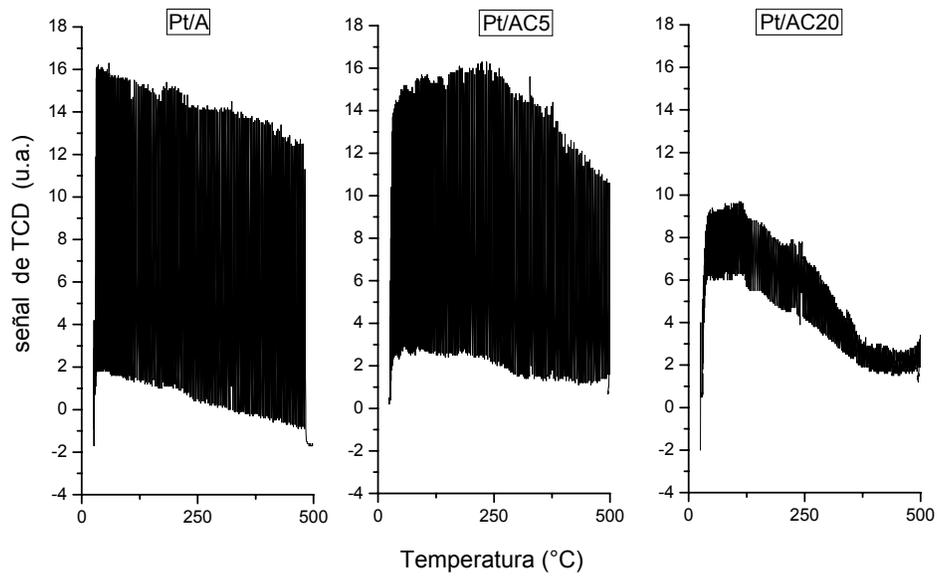


Figura 4.34. Experimentos de OBC a temperatura programada en catalizadores de Pt/A, Pt/AC5 y Pt/AC20 re-reducidos.

Tabla 4.8. Datos de las intensidades de O<sub>2</sub> (u. a.) extraídos de los experimentos de OBC en estado transitorio para los catalizadores re-reducidos

Muestra/ Temperatura	Pt-A	Pt-AC2	Pt-AC5	Pt-AC10	Pt-AC20	Pt-AC50
100°C	14.07	13.57	12.89	10.72	3.33	10.66
200°C	13.98	13.57	13.35	11.76	2.85	7.78
300°C	14	13.65	13.18	11.2	2.36	3.06
400°C	13.85	13.17	11.42	9.09	1.06	3.2
500°C	13.24	11.21	9.17	8.6	1.06	4.19

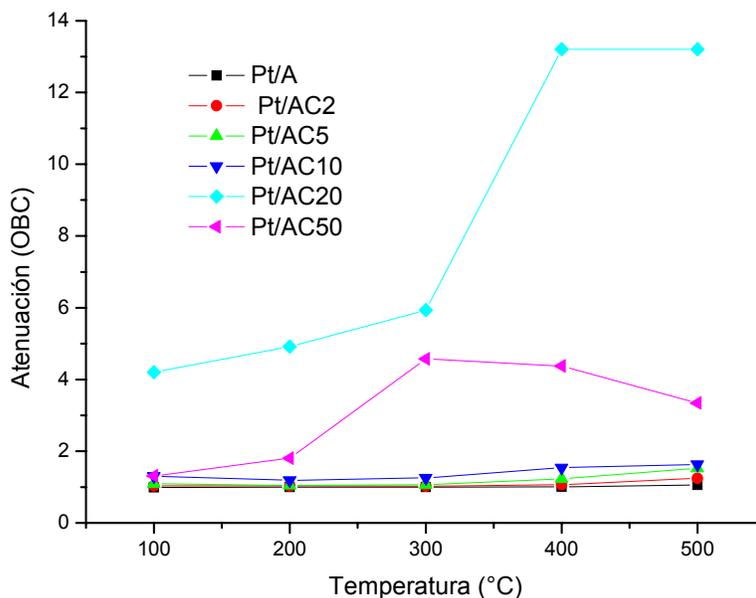


Figura 4.35. Resultados de los experimentos de OBC a diferentes temperaturas

## ii) *TPD-O<sub>2</sub>*

La desorción a temperatura programada de O<sub>2</sub> (TPD-O<sub>2</sub>) es una técnica que se ha utilizado para determinar la evolución térmica de moléculas de oxígeno previamente quimisorbidas [60-64], es decir, se refiere al desprendimiento de moléculas de O<sub>2</sub> desde el material provocado por el incremento en la temperatura.

Poco se sabe de la adsorción de O<sub>2</sub> en materiales que contienen ceria, debido a la alta movilidad del oxígeno en la superficie [65], e incluso a la alta difusividad hacia las capas subsuperficiales de la ceria [25]. Por tanto es difícil diferenciar mediante métodos espectroscópicos, entre los átomos de oxígeno quimisorbidos y los de oxígeno de la red.

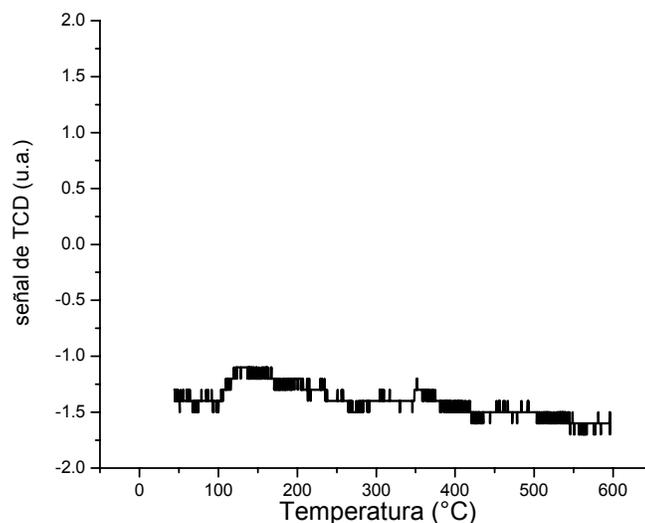
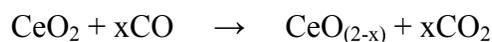


Figura 4.36. Perfil de TPD-O<sub>2</sub> el catalizador Pt/AC5.

Los perfiles de desorción de oxígeno a temperatura programada para todos los catalizadores de este trabajo fueron equivalentes, presentándose una pequeña cantidad de oxígeno desorbido entre 100 y 300°C. En la Figura 4.36 se presenta el TPD-O<sub>2</sub> del catalizador Pt/AC5. En general, no se presentaron cambios considerables en las cantidades de oxígeno desorbido al variar la concentración de ceria. Los resultados de TPD-O<sub>2</sub> están relacionados con los de OBC en estado transitorio, ya que la desorción de O<sub>2</sub> coincide plenamente con lo observado en la línea base de los experimentos de OBC. Esta desorción en los OBC se observa mejor en los catalizadores que presentan una baja atenuación de O<sub>2</sub>. Como ejemplo, la comparación entre la desorción de O<sub>2</sub> en función de la temperatura es clara para el material Pt/AC5 al comparar las Figuras 4.34c y 4.36.

*iii) OSC*

La etapa que correspondió a los experimentos de OSC se realizó con una frecuencia mayor a lo reportado por Yao y YuYao [22] pero con una frecuencia menor a lo propuesto por Duprez y col. [66], es decir, un tiempo intermedio entre los pulsos de ambas propuestas. En este trabajo se intercalaron un pulso de CO con uno de O<sub>2</sub>, produciéndose CO<sub>2</sub> y monitoreando los tres gases mediante espectrometría de masas. Con el pulso del gas reductor sucede la siguiente reacción:



Por lo que la reducción parcial de ceria se da a la par de la producción de CO<sub>2</sub>.

Después, se envía un pulso de gas oxidante, donde la siguiente reacción ocurre:



Con la reacción anterior se regeneran algunos sitios de ceria.

Se sabe que la capacidad de almacenamiento de oxígeno está relacionada con esa facilidad que tiene la ceria para cambia su estado de oxidación [22, 23, 67], lo cual se verá reflejado en la producción de moléculas de CO<sub>2</sub> entre pulsos alternados de CO y O<sub>2</sub>. En adelante, a dicha capacidad de almacenamiento en los experimentos de OSC, se le denominará simplemente *almacenamiento de O<sub>2</sub>* y también como *OSC*.

Existen varias formas de reportar la capacidad de almacenamiento de  $O_2$ , ya que se pueden utilizar los picos de consumo de CO y  $O_2$ , o los de producción de  $CO_2$ . La forma más usual es utilizar la cantidad de  $CO_2$  producida en  $\mu$ moles por gramo de catalizador ( $\mu$ mol de  $CO_2/g$  cat). En este trabajo se utilizarán estas unidades para reportar el OSC, tomándose la media aritmética de todos los picos de  $CO_2$  producido para cada temperatura y haciendo el cálculo con base en los picos calibración (pulsos de  $CO_2$  en reactor vacío).

Debe tomarse en cuenta que, para cada pulso alternado de gas, es posible que coexistan ambos gases (CO y  $O_2$ ) durante una fracción de segundo. En las condiciones de los experimentos de OSC, puede darse la oxidación catalítica de CO con oxígeno gaseoso. Descorme y col. [66] encontraron que la formación de  $CO_2$  por oxidación catalítica aparece como un pico / hombro después de la formación de  $CO_2$  por OSC. En este trabajo se cuantificaron sólo los moles de  $CO_2$  obtenidos en el primer pico que corresponden a la OSC. Además, la cantidad de  $CO_2$  debida a OSC siempre fue mucho mayor que la de  $CO_2$  producida por oxidación catalítica.

En la Figura 4.37 se presentan las secuencias de pulsos para el catalizador Pt/AC20. Se puede apreciar que a temperatura ambiente no hay consumo de CO, ya que no se tiene producción de  $CO_2$ , y los picos de oxígeno fueron equivalentes a los que se obtuvieron en el reactor vacío. Es decir, los pulsos a  $25^\circ C$  tuvieron el comportamiento de un material sin OSC, lo que se corroboró con la corrida en reactor vacío. Además, se observa que el incremento en el almacenamiento es función de la temperatura: entre mayor es la temperatura de proceso, mayor es el OSC, lo cual se encuentra ampliamente reportado [59, 66-68].

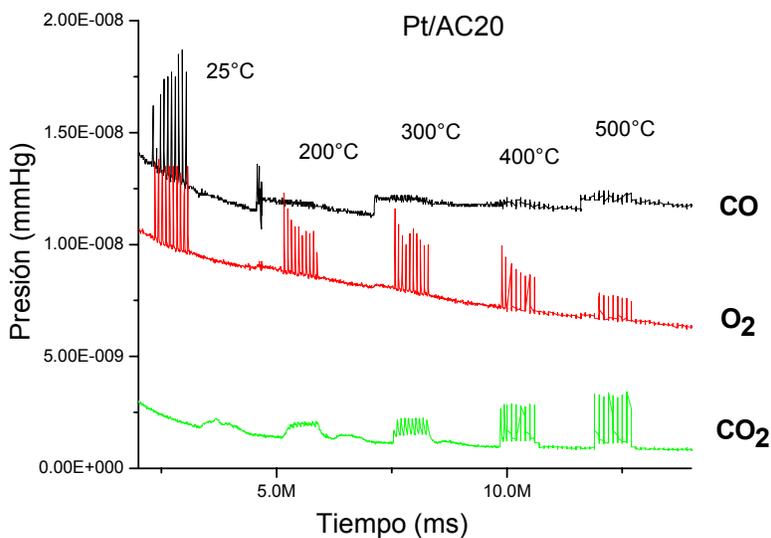


Figura 4.37. OSC de Pt/AC20 a diferentes temperaturas

Los datos cuantitativos para el OSC de los diferentes catalizadores a diferentes temperaturas de análisis se muestran en la Figura 4.38. Se observa que se incrementa paulatinamente la OSC al aumentar la cantidad de ceria. Sin embargo, y como ocurrió en el caso de los experimentos de OBC, para el material AC50 las atenuaciones no continúan esa tendencia, presentando un OSC ligeramente menor al material Pt/AC20 en algunas temperaturas.

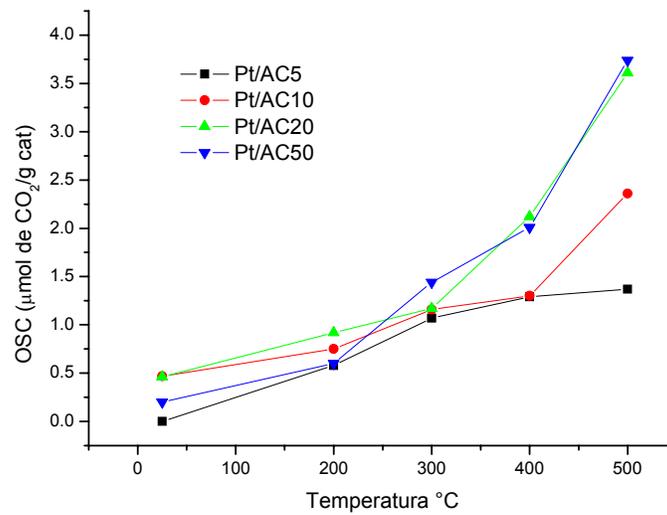
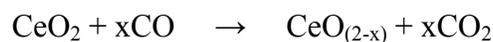


Figura 4.38. Resultados de los experimentos de OSC para los diferentes catalizadores de Pt soportado

*iv) OSCC*

Los experimentos de OSCC también (como los OSC) se realizaron de acuerdo con el diseño presentado por Yao y Yu Yao [22], los cuales se refieren a la saturación completa con pulsos de CO a cierta temperatura. Lo anterior se puede interpretar como la reducción máxima a esa temperatura con CO [22,67], es decir, se obtiene la  $x$  máxima de las especies reducibles de cada catalizador, de acuerdo con la reacción:



Después, se envían una cantidad de pulsos de  $\text{O}_2$  necesaria para recuperar el estado inicial del material, mediante la reacción:



Siguiendo el diseño experimental descrito, la realización de los experimentos a temperaturas entre 25 y 300°C resulta asequible y es similar a los experimentos de OSC. Sin embargo, al aumentar la temperatura, la cantidad de CO consumida para OSCC suele incrementarse considerablemente, y vuelve los experimentos largos y tediosos. En la Figura 4.39 se presenta el OSCC de la muestra Pt/AC5 a 200 °C. Se hicieron varios ciclos de pulsos de CO hasta que ya no se observase consumo de CO, y la producción de CO<sub>2</sub> tendiese a cero; esto sucede en la Fig. 4.39 en el quinto ciclo de pulsos. Una vez que se terminan los ciclos de pulsos de CO se programa una serie de pulsos de O<sub>2</sub> para recuperar el estado de oxidación de Ce<sup>4+</sup>. En las condiciones expuestas en este párrafo, la recuperación del estado inicial se da desde el primer ciclo de pulsos de O<sub>2</sub>.

Existe un incremento de la producción de CO<sub>2</sub> al aumentar la cantidad de ceria en los catalizadores [59]. También, existe un incremento en la OSCC al aumentar la temperatura [59]. Un ejemplo de cómo se va incrementando paulatinamente la producción de CO<sub>2</sub> con la temperatura se muestra en la Figura 4.40 (muestra Pt/AC20, OSCC a 200, 300 y 400 °C) donde la reducción máxima (OSCC) se presenta en el momento que deja de haber producción de CO<sub>2</sub> y que se deja de percibir consumo de CO.

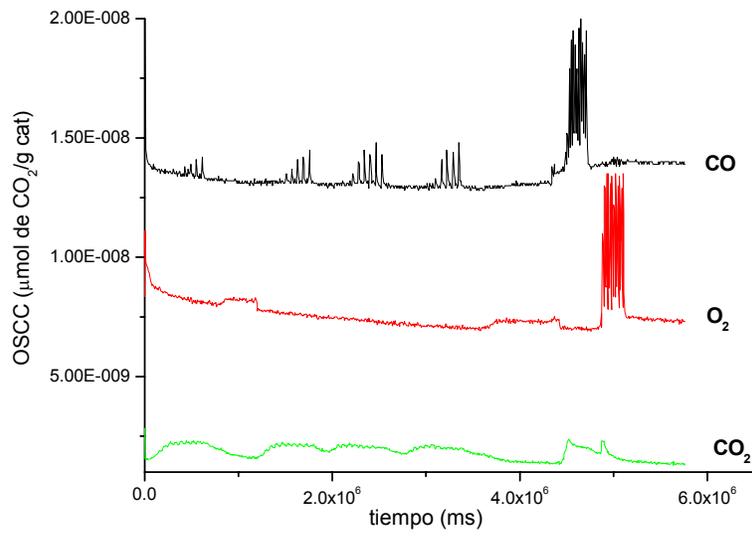


Figura 4.39. OSC del catalizador Pt/AC5 a 200 °C

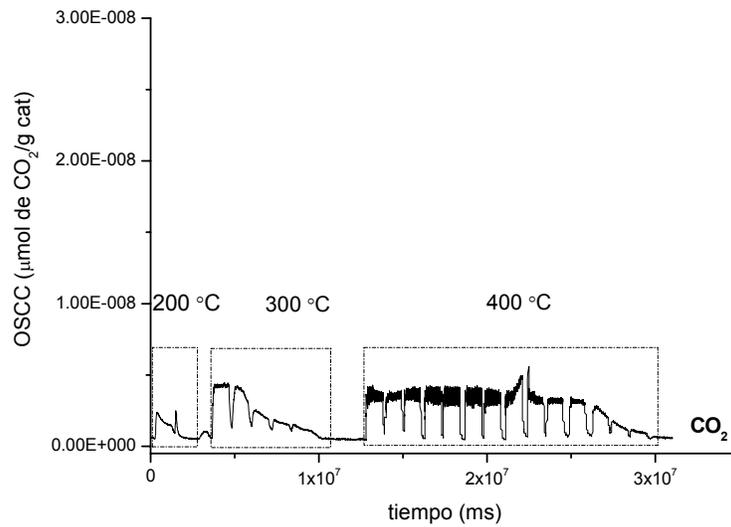


Figura 4.40. Producción de CO<sub>2</sub> de los experimentos de OSC para el catalizador Pt/AC20 a 200, 300 y 400 °C

De los experimentos de OSCC, fue posible obtener algunos resultados de los análisis para ciertas muestras y en ciertas condiciones. En ellos se aprecia una tendencia similar a la obtenida por OSC, es decir, se tienen valores cercanos entre los diferentes catalizadores a bajas temperaturas, se incrementa la OSCC al aumentar la cantidad de ceria en el catalizador y de manera significativa, al aumentar la temperatura de análisis [59], haciendo tanto los experimentos como los cálculos, muy largos y complicados. Por tanto, en este trabajo los experimentos de OSCC están bien representados por los análisis de sus análogos de OSC, en tendencia y valores.

#### v) *CO Chem*

Se ha visto que para realizar varias de las etapas anteriores del ciclo redox (en OSC y OSCC) es necesario enviar pulsos de CO a diferentes temperaturas fijas. Esto no es otra cosa que adquirir datos de las isothermas de quimisorción de CO. Al analizar varios de los datos obtenidos, los que reciben atención especial son los que se realizaron a bajas temperaturas, ya que son donde se minimiza la sobre-adsorción de CO por efecto *spillover* [36]. Con el fin de comparar estos resultados con los datos obtenidos en la sección 4.2.3, en la Tabla 4.6 se presentaron los datos para la quimisorción de CO extraídos de la parte de OSC ( $T_{amb}$ ) del ciclo redox. Cabe recordar que estos catalizadores se re-oxidaron a 500°C con pulsos de O<sub>2</sub>, al hacer la etapa de OBC transitorio hasta 500 °C e isotérmico a 500 °C. En esos datos se observa una disminución de la cantidad de CO adsorbida en comparación con los materiales frescos y reducidos a 500°C (Tabla 4.6). La diferencia en el consumo de CO debida a los pretratamientos en catalizadores con ceria ha sido bien documentada. Esto se discutirá en detalle más adelante.

### 4.3. Actividad Catalítica

Se realizaron diferentes reacciones catalíticas sobre los catalizadores obtenidos tanto por sol-gel como por IHI. Como se mencionó anteriormente, las moléculas seleccionadas para realizar las pruebas catalíticas fueron las representativas de los grupos funcionales de COVs, las cuales fueron 1-butanol, tolueno y benceno.

La actividad catalítica de Pt soportado con las condiciones descritas en la parte experimental, en general, fue la siguiente:

1-butanol > tolueno > benceno

Lo cual coincide con algunos reportes de la literatura que usan catalizadores de platino soportado [69,70]. No obstante, se debe recordar que la concentración para cada molécula fue diferente y que solo en ciertos casos que se mencionan en la sección 5.5, es posible hacer las comparaciones directas.

#### *1-butanol*

Los resultados de la actividad catalítica de 1-butanol muestran un efecto con el contenido de ceria en el catalizador. Se encontró que todos los catalizadores que contienen ceria se disminuyen las temperaturas de conversión al 50% ( $T_{50}$ ) y al 100% ( $T_{100}$ ) de las curvas de *encendido*, en comparación con el material Pt/A. En la Figura 4.41 se presentan los perfiles de Temperatura vs. Conversión (curvas light-off o curvas de encendido) para los catalizadores Pt/A, Pt/AC5 y Pt/AC20. Se observa que la actividad inicial es mayor para los catalizadores con cerio. También,

en general, el encendido de la reacción es mayor para estos catalizadores en comparación con el Pt/A. Sin embargo, la combustión final, y en si los perfiles de T vs  $x_A$  no son proporcionales con la carga de ceria.

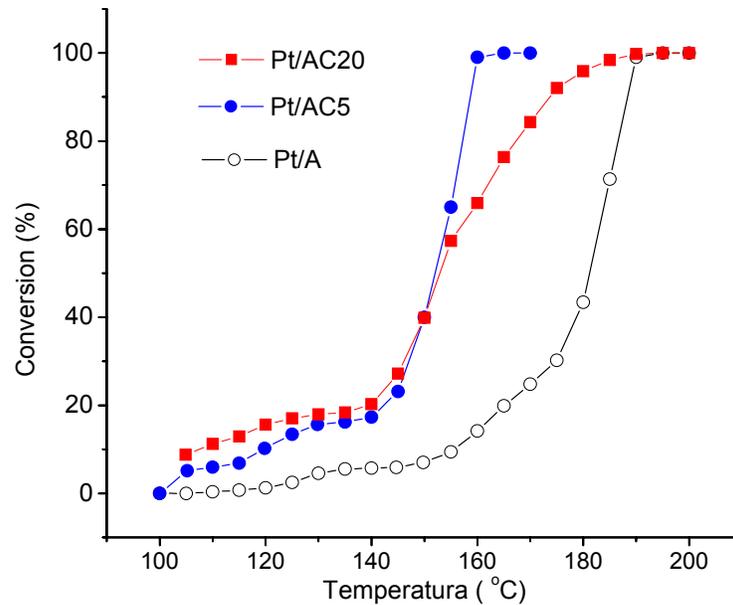


Figura 4.41. Gráficas de Temperatura vs. Conversión (curvas light-off) de la combustión de 1-butanol en los catalizadores de platino soportado en A, AC5 y AC20.

Tabla 4.9. Resultados de la actividad catalítica en la combustión de 1-butanol en catalizadores de Pt en soportes sol-gel.  $T_{50}$  y  $T_{100}$  son las temperaturas a las cuales se detectaron el 50 y el 100 % de conversión, respectivamente.

Muestra	Pt/A	Pt/AC2	Pt/AC5	Pt/AC10	Pt/AC20	Pt/AC50
$T_{50}$	180	167	154	175	155	173
$T_{100}$	194	177	163	199	182	200

Lo anterior se resume en la Tabla 4.9 para todas las muestras, donde se observa que el comportamiento no es lineal en todo el intervalo entre la actividad catalítica ( $T_{50}$  y  $T_{100}$ ) con respecto al contenido de ceria. Así, los catalizadores con bajo contenido de ceria presentan, en general, una mejor actividad que los que tienen alto contenido de ceria, ya que se tienen  $T_{50}$  y  $T_{100}$  con valores más bajos.

### *Tolueno*

Los resultados de la actividad en la combustión de tolueno se presentan en la Tabla 4.10. Se observa, de la misma forma que para la combustión de 1-butanol, que no existe una relación lineal entre las  $T_{100}$  y  $T_{50}$  con el contenido de ceria. También, el contenido de ceria influye de manera positiva en la actividad, reduciendo las temperaturas de conversión al 50 y 100% en comparación con el catalizador Pt/A, a excepción del catalizador con un muy alto contenido de ceria (Pt/AC50).

Tabla 4.10. Resultados de la actividad catalítica en la combustión de tolueno en catalizadores de Pt en soportes sol-gel.  $T_{50}$  y  $T_{100}$  son las temperaturas a las cuales se detectaron el 50 y el 100 % de conversión, respectivamente.

Muestra	Pt/A	Pt/AC2	Pt/AC5	Pt/AC10	Pt/AC20	Pt/AC50
$T_{50}$	265	258	257	258	250	266
$T_{100}$	280	259	258	270	296	282

### *Benceno*

Los experimentos sobre combustión de benceno, en reacciones repetidas sobre el mismo catalizador, se muestran en la Tabla 4.11. Se presentan los resultados de actividad para un 100% de combustión de benceno, en materiales frescos y en reacciones sucesivas, donde el material con

Pt/AC10 presenta una mayor actividad con respecto al catalizador de Pt/A. Se observa que en los materiales reutilizados para ambos materiales se presenta una disminución en la temperatura de remoción de *ca.* 3000 ppm de benceno, lo cual está relacionado con el sinterizado *in situ* a la temperatura del proceso, por el vapor de agua desprendido como producto de la combustión. Sin embargo, el material Pt/A presenta una disminución más drástica y relativamente más fácil, llegando a temperaturas muy bajas (220°C) en la remoción del 100% de benceno diluido en aire, mientras que el material Pt/AC10, aún cuando sí presenta un aumento en la actividad por reacciones sucesivas en combustión de benceno, este incremento es menor en comparación con Pt/A, teniendo que utilizar condiciones más extremas (a 400°C con el doble de flujo de benceno durante 12 h) para su percibir incremento en la actividad.

Tabla 4.11. Temperaturas de remoción del 99% en reacciones repetidas con 3000 ppm benceno en aire para catalizadores de platino soportado. (i) indica el número de reacción; ov300 y ov400 indican 12 h de reacción a 300°C y 400°C después de la última reacción sucesiva, respectivamente.

Pt/A <sup>(i)</sup>	i = 1	i = 3	i = 5	i = 1, ov300	i = 2, ov300
T (°C)	300	280	250	220	220
Pt/AC10 <sup>(i)</sup>	i = 1	i = 2	i = 1, ov300	i = 1, ov300	i = 1, ov400
T (°C)	280	280	270	270	240

Está reportado en la literatura que una mejor dispersión de Pt no favorece la actividad en la combustión de hidrocarburos; a pesar de ello, los catalizadores que contienen ceria formando óxidos mixtos con alúmina (y que promueven la dispersión de Pt) presentan una actividad mayor cuando se prueban en combustión de hidrocarburos.

## REFERENCIAS

1. J. Escobar, J.A. de los Reyes, and T. Viveros, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **39**, 666 (2000).
2. J.A. Montoya, J.M. Domínguez, J. Navarrete, I. Shifter, T. Viveros, D. Chadwick, and K. Zheng, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2**, 431 (1994).
3. B.C. Lippens and J.H. de Boer, *Acta Crystallographica*, **17**, 1321 (1964).
4. T. Armaroli, D. Minoux, S. Gautier, and P. Euzen, *Applied Catalysis A: General*, **251**, 241 (2003).
5. H. Pérez-Pastenes, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, pp. 38 (2000).
6. K. Balakrishnan and R.D. González, *Journal of Catalysis*, **144**, 395 (1993).
7. E. Elaloui, A.C. Pierre, and G.M. Pajonk, *Journal of Catalysis*, **166**, 340 (1997).
8. J. Escobar, J.A. de Los Reyes, and T. Viveros, *Studies in Surfaces Sciences Catalysis*, **143**, 547 (2002).
9. S. Storck, H. Bretinger, and W.F. Maier, *Applied Catalysis A: General*, **174**, 137 (1998).
10. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, *Catalysis Today*, **41**, 207 (1998).
11. F. Mizukami, K. Maeda, M. Watanabe, K. Masuda, T. Sano, and K. Kuno, *Catalysts and Automotive Pollution Control II*, edited by A. Crucq (Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, 1991) p. 557.
12. J.B. Miller and E.I. Ko, *Catalysis Today* **35 (3)**, 269 (1997).
13. J.M. Miller and L.J. Lakshmi, *Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 6465 (1998).

14. H. Knözinger and P. Ratnasamy, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **17(1)**, 31 (1978).
15. J.A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, and R. Gómez, *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 229 (1999).
16. C. Pecharromán, I. Sobrados, J.E. Iglesias, T. González-Carreño, and J. Sanz, *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 6160 (1999).
17. P. Berteau, B. Delmon, *Catalysis Today*, **5**, 121 (1989).
18. L.M. Rodriguez, J. Alcaraz, M. Hernandez, M. Dufaux, Y Ben Taârit, and M. Vrinat, *Applied Catalysis A: General*, **189**, 53 (1999).
19. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, and H. Hattori, *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties* (Elsevier, Tokyo, 1989) p. 27.
20. J. Shen, M.J. Lochhead, K.L. Bray, Y. Chen, and J.A. Dumesic, *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 2384 (1995).
21. F. Roozeboom, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. de Beer, and P. J. Gellings, *Journal of Physical Chemistry*, **84**, 2783 (1980)
22. H.C. Yao and Y.F. Yu Yao, *Journal of Catalysis* **86**, 254 (1984).
23. A. Trovarelli, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **5**, 439 (1996).
24. Rogemond E., Fréty R., Perrichón V., Primet M., Salasc S., Chevrier M., Gauthier C., and Mathis F., *Journal of Catalysis*, **169**, 120(1997).
25. F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, and M. Giona, *Journal of Catalysis*, **193**, 273 (2000).
26. S. Damyanova, and J.M.C. Bueno, *Applied Catalysis A: General*, **253**, 135 (2003).

27. A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, L. N. Salamanca, R. X. Valenzuela, J. C. Conesa, and J. Soria, *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 4038 (2000).
28. J. Guzman, S. Carrettin, and A. Corma, *Journal of the American Chemical Society*, **127(10)**, 3286 (2005).
29. V. V. Pushkarev, V. I. Kovalchuk, and J. L. d'Itri, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 5341 (2004).
30. C. Liu, K. Domen, Maruya, and Onishi T., *Journal of the American Chemical Society*, **111**, 7683 (1989).
31. A. Piras, S. Colussi, A. Trovarelli, V. Sergo, J. Llorca, R. Psaro, and L. Sordelli, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 11110 (2005).
32. J. E. Benson and M. Boudart, *Journal of Catalysis* **4**, 704 (1965).
33. S.F. Adler and J.J. Keavney, *Journal of Physical Chemistry*, **64**, 208 (1960).
34. L. Spenadel and M. Boudart, *Journal of Physical Chemistry*, **64**, 204 (1960).
35. J. L.G. Fierro and J. Garcia de la Banda, *Catalysis Reviews - Science and Technology* **28(2,3)**, 265 (1986), y las referencias dentro del artículo.
36. V. Perrichon, L. Retailleau, P. Bazin, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Applied Catalysis A: General* **260**, 1 (2004).
37. C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, and T. Onishi, *Journal of Chemical Society – Chemical Communications*, 410 (1991).
38. J. Stubenrauch and J. M. Vohs, *Catalysis Letters* **47**, 21 (1997).
39. P. Pantu and G. R. Gavalas, *Applied Catalysis A: General* **223**, 253 (2002).
40. N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, and B.D. McNicol, *Catalysis Reviews - Science and Technology* **24(2)**, 233 (1982) y las referencias dentro del artículo.

41. H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, and J. Volter, *Journal of Catalysis* **81**, 8 (1983).
42. C.H. Lee and Y.W. Chen, *Industrial and Engineering Chemical Research* **36**, 1498 (1997).
43. J. Z. Shyu and K. Otto, *Journal of Catalysis* **115**, 16 (1989).
44. M. Paulis, H. Peyrard, and M. Montes, *Journal of Catalysis* **199**, 30 (2001).
45. P. Malet, G. Munera, and A. Caballero, *Journal of Catalysis* **115**, 567 (1989).
46. C. Laiyuan, N. Yuequin, Z. Jingling, L. Liwu, L. Xihui, and C. Sen, *Journal of Catalysis* **145**, 132 (1994).
47. R. Prestvik, K. Moljord, K. Grande, and A. Holmen, *Journal of Catalysis* **174**, 119 (1998).
48. V. Pitchon, J.F. Zins, L. Hilaire, and G. Maire, *Reaction Kinetics Catalysis Letters* **59(2)**, 203 (1996).
49. C. de Leitenburg, A. Trovarelli, and J. Kaspar, *Journal of Catalysis* **166**, 98 (1997).
50. S. Salasc, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, and N. Mouaddib-Moral, *Journal of Catalysis* **189**, 401 (2000).
51. J. J. F. Scholten, A. P. Pijpers, and A. M. L. Hustings, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, **27 (1)**, (1985).
52. J. Dawody, L. Eurenus, H. Abdulhamid, M. Skoglundh, E. Olsson, and E. Fridell, *Applied Catalysis A: General* **296**, 157 (2005).
53. P. Briot, A. Auroux, D. Jones, and M. Primet, *Applied Catalysis*, **59**, 141 (1990).
54. J.M. Gatica, R. T. Baker, P. Fornasiero, S. Bernal, and J. Kaspar, *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 1191 (2001).

55. W.P.M. Jansen, J.M.A. Harsem, A.W. Denier van der Gon, J.H.B.J. Hoebink, J.C. Schouten, and H.H. Brongersma, *Journal of Catalysis*, **204**, 420 (2001).
56. S. Bernal, G. Blanco, M.A. Cauqui, P. Corchado, J.M. Pintado, and J.M. Rodríguez-Izquierdo, *Chemical Communications*, 1545 (1997).
57. M. Boaro, M. Vicario, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, and A. Trovarelli, *Catalysis Today*, **77**, 407 (2003).
58. L.F. Liotta, G. Pantaleo, A. Macaluso, G. Marci, S. Gialanella, and G. Deganello, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **28**, 119 (2003).
59. D. Duprez and C. Descorme, *Catalysis and Related Materials*, edited by A. Trovarelli (Imperial College Press, London, 2002) p. 243.
60. C.H. Wang and S.S. Lin, *Applied Catalysis A: General*, **268**, 227 (2004).
61. J. Kirchnerova, M. Alifanti, and B. Delmon, *Applied Catalysis A: General*, **231**, 65 (2002).
62. J. Trawczynski, B. Beata Bielak, and W. Mista, *Applied Catalysis B: Environmental*, **55**, 277 (2005).
63. D. Döbber, D. Kießling, W. Schmitz, and G. Wendt, *Applied Catalysis B: Environmental*, **52**, 135 (2004).
64. S. Royer, F. Bérubé, and S. Kalianguine, *Applied Catalysis A: General*, **282**, 273 (2005).
65. D. Martin and D. Duprez, *Journal of Physics and Chemistry*, **100**, 9429 (1996).
66. C. Descorme, R. Taha, N. Mouaddib-Moral, and D. Duprez, *Applied Catalysis A: General*, **223**, 287 (2002).
67. S. Bedrane, C. Descorme, and D. Duprez, *Catalysis Today*, **73**, 233 (2002).

68. S. Bedrane, C. Descorme, and D. Duprez, *Catalysis Today*, **75**, 401 (2002).
69. Q.H. Xia, K. Hidajat, and S. Kawi, *Catalysis Today*, **68**, 255 (2001).
70. P. Papaefthimiou, T. Ioannides, and X.E. Verykios, *Applied Catalysis B: Environmental*, **13**, 175 (1997).

## 5. DISCUSION

De los resultados emergen varios bloques para análisis, discusión y conclusiones. Primero se da una explicación detallada sobre los resultados de la síntesis y caracterización de los materiales con bajo contenido de ceria. Con lo anterior, se realiza una comparación entre alto y bajo contenido de ceria con atención especial en los materiales con ceria bien dispersada. Se proporciona una serie de argumentos para discernir entre las propiedades físico-químicas de ceria incorporada por sol-gel y ceria impregnada, ambas en alúmina. Después, de la secuencia de experimentos para medir la capacidad de almacenar/desprender oxígeno reactivo, se relaciona dicha capacidad con las propiedades de los materiales que presentaron un mayor contenido de ceria bien dispersa contra ceria total reducible. Finalmente, se encuentran y se justifican las interrelaciones entre las propiedades anteriores y la actividad catalítica en la oxidación de COVs.

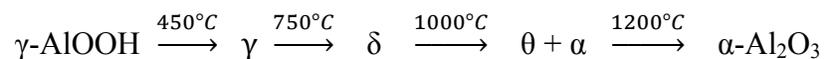
### 5.1. Propiedades de los óxidos mixtos alúmina-ceria. Bajo contenido de CeO<sub>2</sub>.

Se obtuvieron materiales con dos métodos diferentes de preparación: sol-gel e IHI. En esta sección se discuten las diferencias que se encontraron en las propiedades texturales, estructurales y redox para soportes con contenidos entre 0 y 5 % en peso de ceria obtenidos por el método sol-gel.

Con base en la definición usada por Miller y Ko [1], se consideran como óxidos mixtos a aquellos materiales que se aproximan a la homogeneidad, a escala molecular, a través del seno de toda la estructura. Así, un alto grado de mezclado es equivalente a una alta homogeneidad entre los óxidos. En las secciones siguientes se utilizará esta definición de óxido mixto en los materiales obtenidos por sol-gel, y se diferenciarán de los obtenidos por impregnación; aquellos se denominarán como materiales de ceria incorporada (o bien-dispersada) en alúmina. La técnica sol-gel utilizada en este trabajo se puede considerar como una hidrólisis simultánea y lenta, lo que para ciertos materiales ha dado un alto grado de mezclado de los dos componentes [1].

### *Comportamiento térmico*

Se encuentra ampliamente reportado que los procesos de transformación estructural de las alúminas de transición, a partir de boehmita, llevan el siguiente orden en función del incremento de la temperatura de calcinación [2]:



Cabe mencionar que las temperaturas de transformación son aproximadas y que los intervalos varían dependiendo del método de preparación. Aún cuando los estudios sobre cambios en la estructura de materiales están fundamentados en las técnicas de difracción de rayos-X y difracción de electrones, algunas de las transformaciones para alúmina se pueden seguir con análisis térmicos DTA y TGA [3,4]. Es más, con estas técnicas se ha

reportado que la presencia de promotores catalíticos produce cambios sobre el comportamiento térmico de la alúmina [3-6].

Los resultados de los DTA-TGA (detallados en 4.1.1) muestran que la alúmina sol-gel (muestra A) presenta la transformación de boehmita a  $\gamma$ -alúmina, pero que no son perceptibles las transformaciones hacia otras configuraciones cristalinas de la alúmina. Este comportamiento lo presentan también las muestras AC2 y AC5. La similitud entre los análisis térmicos de las muestras A, AC2 y AC5 indica que la presencia de ceria en pequeñas cantidades (hasta 5%) no tiene influencia en los procesos térmicos de las transformaciones estructurales de la alúmina. Esto se atribuye inicialmente al método de preparación y no al bajo contenido de ceria, ya que por otros métodos y con contenidos similares de ceria, se han observado diferencias en el comportamiento térmico durante la calcinación, entre alúmina pura y alúmina dopada con ceria [6]. Por tanto, es el proceso sol-gel propuesto en este trabajo, por sí mismo, el que retarda los procesos de cristalización de las alúminas transicionales, ya que esto sucede tanto en alúmina no dopada como en los materiales de alúmina dopada con pequeñas cantidades de ceria.

#### *Propiedades texturales y ácidas*

Se ha reportado que las propiedades texturales:  $S_g$ ,  $V_p$  y  $D_p$ , para la ceria presentan valores menores que para la alúmina pura [7-9]; y que la impregnación de ceria en alúmina disminuye los valores iniciales de las áreas superficiales de la alúmina, independientemente de la carga de ceria [3-5, 10]. Existen, además, algunos reportes que

muestran que al formarse óxidos mixtos con razones molares altas (i.e, uno de los óxidos con bajo contenido) en algunos casos los valores de área superficial disminuyen, en comparación con los valores de los óxidos simples que conforman el óxido mixto [3,5,11]. Por un lado, resultados recientes en alúminas nanoestructuradas atribuyen la pérdida de área específica, ocurrida por calcinación, a la movilidad de láminas de boehmita cuasi-aisladas con un espesor de la mitad de la celda unitaria [12]; pero por otro lado, la pérdida de área superficial en alúmina sol-gel debida a la presencia de especies dopantes no está aclarada. Una probable explicación para nuestros materiales (con bajo contenido de ceria) es que la presencia de ceria, durante la hidrólisis o la condensación, modifique las interacciones entre los iones durante la conformación de agregados y la contracción de partículas; es decir, es posible que la presencia de iones de cerio promueva la formación de partículas de mayor tamaño en el proceso sol-gel y que contribuya a la formación de poros más grandes. Al incrementar el tamaño de poro promedio con la adición de ceria, las áreas superficiales disminuyen ya que el volumen de poro casi no cambia.

Con los experimentos de TPD de amoníaco se encontró que los materiales obtenidos por sol-gel que contenían ceria en bajas proporciones (AC2 y AC5) disminuyeron los valores de las propiedades texturales no solo en área superficial, sino en la densidad de sitios ácidos, en comparación con alúmina no dopada (muestra A). Se encuentra reportado que los óxidos de las tierras raras tienen propiedades de basicidad [13], y que la presencia de grupos hidroxilo y los aniones de oxígeno de estos óxidos actúan como sitios básicos. Además, Shen y col. [14] reportaron que cuando se impregna ceria en alúmina, los sitios

básicos de la ceria tienen la capacidad de neutralizar los sitios ácidos de la  $\gamma$ -alúmina. En este trabajo, más que considerar una neutralización de los sitios de alúmina, se propone un bloqueo de los sitios activos o de las vacancias en la red de alúmina que generan la acidez, por la presencia de los sitios de ceria en la superficie que presentan propiedades básicas y/o de menor acidez.

### *Estructura*

Los difractogramas de los materiales secos y soportes calcinados a 700°C (A, AC2 y AC5) presentan baja cristalinidad, como se muestra en las Figura 4.7 y 4.8, lo cual es una característica general de las alúminas obtenidas por sol-gel. Esto se atribuye a la conformación de cristales muy pequeños y/o con defectos, por lo que en los difractogramas se presentan bandas amplias y difusas.

Se sabe que la estructura de la  $\gamma$ -alúmina es del tipo espinela, con distorsiones tetragonales; dicha estructura contiene celdas unitarias que se construyen con 32 átomos de oxígeno y sólo 21-1/3 átomos de aluminio, de tal forma que 2-2/3 vacancias por celda están presentes en la red de la  $\gamma$ -alúmina [15]. En principio, la estructura ideal de la  $\gamma$ -alúmina presenta una relación  $Al^{VI}/Al^{IV} = 2$ , sin sitios penta-coordinados (los cuales se discutirán en los párrafos siguientes) [15]; sin embargo, en materiales microcristalinos la relación de sitios no es cercana a la ideal [5,6,16,17]. Tal es el caso de la alúmina pura obtenida por sol-gel en este trabajo, donde su relación de intensidades entre  $Al^{VI}/Al^{IV}$  fue de 5.71, como se detectó en los experimentos de  $^{27}Al$  MAS-NMR.

Lo expresado en el párrafo anterior indica que las muestras obtenidas por sol-gel no están cercanas a la estructura teórica, lo que posiblemente influya para que no se observen señales de difracción de rayos-X. Sin embargo, no hay estudios que relacionen el grado de cristalinidad, por DRX, con la razón de intensidades  $Al^{VI}/Al^{IV}$  o con la presencia de sitios penta-coordinados, por NMR. Este tipo de correlaciones se aborda en los párrafos siguientes, pero para hidróxidos de aluminio, para los que sí existe información al respecto. Así, la ausencia de señales de difracción de cristales en los materiales con bajo contenido de ceria se atribuye en mayor medida a la posibilidad de tener cristales -tanto de ceria como de alúmina- con tamaño menor a 4nm, siendo éste el límite de detección por DRX [18].

En los materiales A, AC2 y AC5, calcinados a 1000°C se presentaron picos correspondientes a  $\gamma$ -alúmina micro-cristalina, sin la presencia de señales de compuestos de ceria ni de las otras fases cristalinas de la alúmina. Ello concuerda con otras investigaciones en el sentido de que utilizando el método sol-gel se obtienen  $\gamma$ -alúminas estables a altas temperaturas; es decir, que la transformación hacia las estructuras  $\theta$ -  $\alpha$ -alúmina, termodinámicamente más estables, se desplaza a mayores temperaturas de calcinación [5,6,19,20]. La presencia de un patrón de DRX con picos anchos en estos materiales, aparte de poderse explicar por efectos de sinterizado -aumento en el tamaño de los cristales- debido a la alta temperatura de calcinación, se correlaciona bien con los datos obtenidos con la técnica de  $^{27}Al$  MAS-NMR. En este sentido, Escobar y col. [20] reportaron que al aumentar la temperatura de calcinación disminuyen las especies de  $Al^V$ ,

las cuales se transforman en  $\text{Al}^{\text{IV}}$ , haciendo que los materiales tengan una conformación cristalina más cercana a la  $\gamma$ -alúmina, lo que puede contribuir a que la fase  $\gamma$  se observe en los difractogramas.

En la Figura 4.11 se presentan los análisis de NMR para los soportes A, AC2 y AC5, calcinados a  $700^\circ\text{C}$ ; en ellos se observan tres señales para las diferentes coordinaciones de aluminio:  $\text{Al}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Al}^{\text{V}}$  y  $\text{Al}^{\text{VI}}$ , los cuales se explican en la sección 4.1.4. Especial atención toman los sitios de Al *penta-coordinados*, que por primera vez Alemany y Kirker [21] observaron como sitios de aluminio con coordinación 5. Encontraron mediante NMR de  $^{27}\text{Al}$  que la señal de este tipo de sitios se encuentra entre la de sitios con coordinación 4 y 6. De entre las 3 hipótesis sobre los sitios  $\text{Al}^{\text{V}}$ , vertidas en la sección 4.1.4, hemos descartado las que los relacionan con la sustitución de O por OH en sitios  $\text{Al}^{\text{VI}}$  [4], y la de sitios de aluminios en la superficie externa [2]; ya que experimentos de CP-MAS (que dan información cercana a la superficie de los materiales) han revelado que la cantidad de  $\text{Al}^{\text{V}}$  entre  $\gamma$ -alúminas con la misma estructura, pero con diferentes áreas superficiales, no se modifica [22]. Así, la hipótesis mejor fundamentada es la de que este tipo de sitios se relaciona con defectos/vacancias en los oxígenos adyacentes a los núcleos de aluminio en toda la estructura [4, 22], y no solo los que se encuentran en la superficie.

En los resultados de NMR de este trabajo, se observa que conforme se aumenta la cantidad de  $\text{CeO}_2$ , la cantidad de sitios pentaédricos se incrementa gradualmente, aun cuando también conlleva una disminución del área superficial. Por tanto, el incremento de sitios penta-coordinados es atribuible, ya sea a la formación de heteroenlaces del tipo

Al-O-Ce (en la superficie de alúmina), y/o a la interacción de átomos de Ce en sitios tetraédricos u octaédricos de aluminio: esto hace que la estructura de pseudo-espinela se distorsione, debido a la diferencia en el tamaño de los cationes de Al y Ce, y a la formación de vacancias.

Isobe y col. [23] presentaron una correlación entre el grado de cristalinidad y las relaciones entre las diferentes coordinaciones para hidróxidos (y oxihidróxidos) de aluminio. Reportaron que en hidróxidos de aluminio amorfos se observan penta, tetra y hexa-coordinaciones de átomos de oxígeno, mientras que cuando sólo aparece coordinación octaédrica, se presentan las fases de gibbsita, bayerita y boehmita. Lo anterior concuerda con un trabajo previo [24], donde se utiliza un método sol-gel diferente al de este trabajo para preparar los soportes, en el que se reporta que utilizando una muestra sin calcinar (precursor seco) con 5% de ceria se observa la conformación de la estructura boehmita en los difractogramas, mientras que por NMR únicamente se detectan especies de  $\text{Al}^{\text{VI}}$ . En las muestras secas de este trabajo, se observó la presencia de las tres formas de coordinación en aluminio ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Al}^{\text{V}}$  y  $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) lo que, junto con la ausencia de señales de fases cristalinas en los difractogramas DRX, también concuerda con lo reportado por Isobe y col. [23], además de que sugiere que la incorporación de los cristales de ceria se da desde la formación de los precursores, antes de la calcinación.

### *Propiedades redox*

En la sección 4.1.6 se presenta una explicación detallada de los procesos de reducción de ceria en los materiales  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El tipo de especies de ceria se relaciona con la temperatura de reducción de la siguiente forma: la ceria superficial (2-D) se reduce a baja temperatura; la ceria aglomerada (3-D), a una temperatura intermedia; y la ceria en la interfase con la superficie de la alúmina, a altas temperaturas. En este trabajo se presta especial atención a la reducción a bajas temperaturas (*i.e.*, a la reducción de ceria superficial), ya que se asocia con especies bien dispersas de  $\text{CeO}_2$ . De los resultados de TPR para los soportes AC2 y AC5, se observa que en estos materiales se presenta un proceso único de reducción a bajas temperaturas, lo que indica que la ceria añadida por sol-gel queda muy bien dispersa. Este hecho, el de obtener ceria bien dispersa en materiales con bajo contenido de ceria como promotor, ha sido reportado por varios autores que utilizan diferentes métodos de preparación [9,25,26]. Además, este hecho también concuerda con lo mencionado en párrafos anteriores: como se observa de los experimentos de DRX, los cristales de  $\text{CeO}_2$  pudieran ser menores de 4 nm en estos soportes (AC2 y AC5), por lo que se deduce que encuentran muy bien dispersos.

Lo mencionado en el párrafo anterior explica la ausencia de señal que correspondería a la reducción de los aglomerados de ceria (que sucede a temperaturas intermedias), en los experimentos de TPR: la dispersión de ceria en alúmina es total hasta un 5% en peso de ceria, por lo que se obtiene sólo ceria superficial y ningún indicio de conglomerados de ceria. Por otro lado, para el caso de las especies de ceria interfaciales (Al-O-Ce), en las

que se asume siempre deberían ser perceptibles por TPR a temperaturas altas, no hubo señales en forma significativa de estas especies para los materiales con bajo contenido de ceria. El que esta especie no sea perceptible por TPR se puede atribuir a la movilidad del  $O_2$  entre las especies de ceria, que a su vez promueve la movilidad de  $H_2$  durante los experimentos de TPR. Dicha movilidad promueve que las zonas interfaciales, donde se fijan los nano-cristales, puedan reducirse al mismo tiempo con las especies de ceria superficial, a bajas temperaturas. Este fenómeno se conoce como efecto *spillover* y se discute con detalle en la sección 5.4.

Existe una clara tendencia entre el aumento de temperatura de reducción de ceria superficial con el incremento el contenido total de ceria (ver Tabla 4.4). Sin embargo, la muestra AC2 (2% de ceria) presenta una temperatura mayor de reducción ( $\sim 530^\circ C$ ) que la muestra AC5 (5% de ceria,  $\sim 500^\circ C$ ). No existe información adicional que explique el hecho de que la temperatura de reducción de la ceria superficial en el material AC2 sea mayor a la de la muestra AC5. Una posible explicación es que estos materiales presenten el tamaño de cristal más pequeño de todas las muestras. Ya que la muestra AC2 contiene la menor carga de ceria, en el proceso de formación del coloide se daría la conformación de partículas muy pequeñas (tal vez del nivel de cúmulos de  $CeO_2$ ). Estas partículas diminutas tendrían una fuerte interacción electrónica con los átomos de oxígeno de red de la alúmina, y por tanto, presentarían una mayor resistencia a la reducción. Esto concuerda con Damyanova *et. al.* [27] que encontraron por *XPS* una fuerte interacción entre la ceria y alúmina para un contenido de 1% en peso de  $CeO_2$ , atribuida a la formación de especies del tipo  $CeAlO_3$ ; a su vez, esto también concuerda con una ligera presencia de la señal de

reducción de los oxígenos interfaciales (Ce-O-Al) en el material AC2, en los experimentos de TPR, la cual no se presentó para el material AC5.

Por tanto, una vez que se pasa a una carga mayor de ceria ( $> 2\%$ ) los cristales van creciendo -pero no lo suficiente para detectarse por DRX-, haciendo que la temperatura de reducción de la ceria superficial en AC5 sea menor que la de AC2; a su vez, las interacciones en la interfase Al-O-Ce disminuyen y debido al efecto *spillover*, hacen que la reducción de ceria interfacial ya no sea perceptible.

En suma, las muestras con bajo contenido de ceria (2 y 5% peso), obtenidas por sol-gel, presentan una alta dispersión de los cristales de  $\text{CeO}_2$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , lo cual tiene influencia en las interacciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ . Esto se deduce de la ausencia de picos debidos a los cristales de  $\text{CeO}_2$  en los difractogramas de DRX (incluso en muestras calcinadas a  $1000^\circ\text{C}$ ), y de la falta de reducción de especies de ceria aglomerada en los experimentos de TPR de estas muestras. Por otro lado, al agregar ceria en pequeñas cantidades se modifica la relación de esferas de coordinación de Al en los resultados de MAS-NMR, lo que junto a la falta de influencia en el comportamiento térmico con respecto a la alúmina, concuerda con que la ceria se encuentra bien dispersa sobre la red de la alúmina.

## 5.2. Propiedades de los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ . Alto contenido de ceria.

Al aumentar a contenidos mayores al 5% en peso de  $\text{CeO}_2$  las propiedades fisicoquímicas de los soportes alúmina-ceria varían notablemente con respecto a los de bajo contenido de ceria (sección 5.1). La discusión de esta sección se enfocará en explicar las diferencias entre los materiales con alto contenido de ceria con respecto a los de bajo contenido, todos preparados por sol-gel.

### *Comportamiento térmico y propiedades texturales*

En los resultados de DTA-TGA de los materiales con bajo contenido de ceria, no se detectaron las transformaciones cristalinas debidas a la calcinación a temperaturas mayores a  $600^\circ\text{C}$ , relacionadas con cambios estructurales de la alúmina -que se presentan en detalle en 5.1.

Para el caso de los análisis térmicos de los materiales con alto contenido de ceria se observa que los picos exotérmicos atribuidos a conformaciones cristalinas aumentan su intensidad con el contenido de ceria, específicamente en los DTA. Estos procesos exotérmicos se presentan a alrededor de  $450^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$ . El primero se ha atribuido en la literatura a la transición de boehmita a  $\gamma$ -alúmina [3,28], y el segundo se puede atribuir a una posible formación de otra fase, que puede ser  $\text{AlCeO}_3$  [7,8] o alguna otra fase de las alúminas transicionales,  $-\alpha$  o  $-\delta$  [28]. Este incremento en la intensidad en los DTA se atribuye a que, al pasar a alto contenido de  $\text{CeO}_2$  (muestras AC10, AC20 y AC50), los

materiales están más compactados, es decir, las transformaciones energéticas son más evidentes en los DTA debido a una mayor coalescencia de los cristales.

Lo anterior concuerda bien con áreas superficiales menores y cristales más grandes para los materiales con alto contenido de ceria en comparación con los materiales con bajo contenido de ceria, lo cual se abordará en los párrafos siguientes.

Con respecto a las propiedades texturales, existe una tendencia clara hacia la disminución de los valores de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro promedio, de manera gradual con el incremento del contenido de ceria, tanto en contenidos bajos como altos de ceria. Esto se ha atribuido a que la ceria, *per se*, presenta valores menores de estas propiedades texturales con respecto a los de la alúmina [7-9]. Así, la explicación que se dio para materiales con bajo contenido –sobre la disminución que se da al agregar ceria- es válida también para altos contenidos de ceria: durante la síntesis sol-gel, la presencia de iones de ceria promueve la formación de conglomerados de mayor tamaño con respecto a la síntesis de boehmita. Existe una excepción a esta tendencia, pero que solo se da en el caso de área superficial: el material AC10 presenta mayor área que el AC5, pero menor a AC2 y A. Cabe destacar que en varios trabajos sobre óxidos mixtos en los que se hace un barrido de relaciones molares se observa este tipo de comportamiento no lineal entre el contenido molar (o másico) de un componente y los cambios en el área superficial [5,11].

### *Estructura*

Los materiales con alto contenido de  $\text{CeO}_2$ , presentan baja cristalinidad en las muestras secas y en las calcinadas a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que se atribuye, de la misma forma que para los materiales con bajo contenido de ceria, a que los cristales son demasiado pequeños ( $< 4\text{ nm}$ ) e imperfectos (con vacancias y distorsiones de red cristalina), dando como resultado picos amplios y difusos en los difractogramas [4]. Un hecho importante de destacar es que la ceria cristalina únicamente aparece en los difractogramas de la muestra 50-50 % en peso de alúmina-ceria; es decir, los cristales de ceria bien dispersa en alúmina siguen siendo menores a  $4\text{ nm}$  aún en contenidos de 20% en peso de  $\text{CeO}_2$ , lo cual no había sido reportado por ningún otro método. Por tanto, mediante el método sol-gel propuesto es posible tener nano-partículas de ceria bien dispersada en alúmina hasta un contenido de 20%. Además, existe la posibilidad de que por este método se pueda tener un contenido todavía mayor a 20% en peso de ceria hasta comenzar a detectar cristales de tamaño mayor a  $4\text{ nm}$ .

La conformación de cristales en los materiales con cargas altas de ceria se explica como sigue: debido a la gran carga de precursor de cerio en la preparación de AC50, no todos los iones de Ce interactúan con las partículas del sol precursor de alúmina, *i. e.*, hay segregación de ceria desde la síntesis, lo cual se ve reflejado en los experimentos de DRX de estas muestras.

### *Propiedades redox*

Como se mencionó en 5.1, existe una tendencia entre la temperatura de reducción de ceria superficial y el contenido total de ceria: en general, entre mayor es la carga de ceria, la temperatura de reducción de ceria superficial se incrementa. De los resultados de TPR (Tabla 4.4) se observa que también para alto contenido de ceria, la temperatura de reducción de  $\text{CeO}_2$  se incrementa gradualmente conforme se adiciona mayor contenido de este promotor catalítico. En este caso (alto contenido de ceria), existe un dato que relaciona el tamaño de cristal de ceria con la temperatura de reducción: el difractograma de rayos-X de la muestra AC50 (Fig. 4.8). Así, se tiene que a mayor tamaño de cristal de  $\text{CeO}_2$  la temperatura de reducción de ceria superficial es mayor, en los óxidos mixtos alúmina-ceria. Lo anterior se puede explicar con la mayor accesibilidad que tienen las especies de ceria superficial en los materiales con mayor dispersión; es decir, se cumple la regla, casi general, de que entre mayor sea el tamaño de partícula de la fase activa (en este caso la ceria), la actividad por centro activo (TOF) es menor, y por tanto, la temperatura de reducción se incrementa.

Tomando en cuenta los resultados de TPR de la Tabla 4.5, es claro que el límite para obtener únicamente especies de  $\text{CeO}_2$  superficial dispersadas en alúmina se encuentra entre los contenidos de 10 y 20% en peso (AC10 - AC20), con el método sol-gel propuesto en este trabajo. Esto corrobora lo encontrado por DRX y TEM, en el sentido de que para la muestra AC10 – muestra a la que se le hizo un mapeo extenso por TEM-, no se encontró la formación de cristales.

Dos puntos importantes, a saber aún, son: ¿todavía se pueden obtener materiales sin que se presenten aglomerados de  $\text{CeO}_2$ , con un contenido mayor a 10% de ceria?; y ¿qué porcentaje de aglomerados de ceria debe haber para poder ser detectados como cristales mediante DRX y TEM? Estos puntos quedan fuera del alcance de este trabajo. Sin embargo, el efecto del porcentaje de ceria en alúmina en la relación ceria superficial/ceria total queda establecido como sigue: una vez que se forman las primeras aglomeraciones de ceria, estas continúan en crecimiento, comenzando a ocluir a las especies de ceria superficial, las cuales se produjeron primero en la formación del *sol*. Lo anterior queda sustentado en el drástico cambio de la muestra AC50 en las cantidades de Ce superficial con respecto a la muestra AC20 -la muestra AC50 presenta cerca de un 16% de ceria superficial vs. 89 y 76 % de las muestras AC10 y AC20, respectivamente-.

De los resultados de  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR, dos aspectos importantes surgen de comparar los dos bloques de contenido de ceria: la influencia que se tiene en la cantidad de sitios pentaédricos y en la relación  $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$ , al pasar de bajo a alto contenido de ceria. Los sitios de aluminio pentaédricos continúan aumentando progresivamente a la par del incremento del contenido de ceria, hasta un 20%. Para el caso del comportamiento de la relación  $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$  existe un ligero decremento hasta un contenido de 10% en peso de ceria; es decir, pasa de un valor de 5.71 en alúmina no promovida a 5.18 en el material AC10 y para el material AC20 la relación aumenta a 5.25.

Por otro lado, tomando en cuenta los materiales con alta carga de ceria y que presentan sólo ceria bien dispersada (superficial) en alúmina, se obtiene una correlación con los

datos obtenidos en los experimentos de RMN; es decir, las relaciones entre cantidad de sitios  $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$  y de sitios pentaédricos en función de la ceria superficial. De los datos de la Tabla 4.5 se observa que la muestra con 10% de ceria es la que presentó el máximo en dispersión de ceria 2-D, entre los materiales con alta carga de ceria. De los datos de la Tabla 4.2 se observa que es esta muestra la que tiene el valor mínimo en la relación  $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$  (5.18) para las muestras obtenidas por sol-gel.

Por tanto, existe una correlación entre la razón de  $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$  y la cantidad de ceria 2-D (de los experimentos de TPR) que sugiere que la incorporación de ceria en alúmina se da hasta un límite de 10%  $\text{CeO}_2$  para caso sol-gel, ya que en la muestra con 20% de ceria, aún cuando la cantidad de sitios  $\text{Al}^{\text{V}}$  es ligeramente mayor, existe también la presencia considerable de conglomerados de ceria detectados por TPR. Ya que el material AC10 presenta el menor valor más bajo en la relación  $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$  (más cercano a 2), se podría suponer que hay una menor cantidad de distorsiones en la red de alúmina; sin embargo, dos cosas deben tomarse en cuenta: 1) las variaciones en las relaciones  $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$  son menores al 5%, por lo que se pueden considerar constantes y 2) la cantidad de sitios pentaédricos es la que se ve modificada significativamente.

Es claro que la presencia de ceria modifica la densidad electrónica de los sitios de aluminio. También es claro que entre mayor cantidad de ceria se añade por sol-gel (al menos hasta un 20 %), mayor es la cantidad de sitios de aluminio influenciados en sus esferas electrónicas de coordinación; esto conlleva a una modificación en la estructura final de la red de la alúmina para cada contenido de ceria. Sin embargo, el método de

síntesis propuesto tiene su límite, el cual tiene que ver con la forma de incorporación de ceria en alúmina, y esto a su vez con las propiedades finales del soporte catalítico: específicamente, la relación entre ceria superficial y ceria aglomerada.

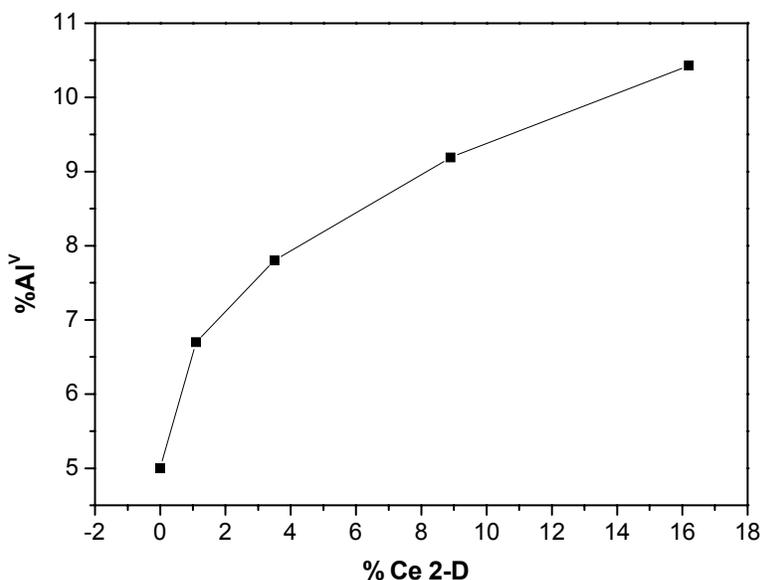


Figura 5.1. Relación entre sitios Al<sup>V</sup> obtenidos por NMR y ceria superficial calculada por TPR

Se debe considerar que a mayor cantidad de ceria bien dispersa, mayor es la cantidad de ceria interactuando con sitios de aluminio, y por tanto, se debe analizar la relación entre ceria superficial y la cantidad relativa de aluminios pentacoordinados. En la Figura 5.1 se presenta esta funcionalidad, en la que se observa como la curva de sitios Al<sup>V</sup> en función de la ceria superficial tiende a volverse asintótica. Por tanto, debe haber un límite cercano, por encima de 20% de ceria, en el que comience el declive de la formación de ceria superficial; es decir, a cierta cantidad superior al 20 % de ceria, una mayor cantidad

de ceria segregada sería formada desde la síntesis del proceso sol-gel, obstruyendo la formación de ceria superficial y su interacción con los iones de los hidróxidos de aluminio en la fase *sol*, como sucede para el material AC50.

Resumiendo, se encontró que la temperatura de reducción de las especies de ceria superficiales aumenta con la carga total de  $\text{CeO}_2$ , debido a que se va perdiendo accesibilidad al formarse particulados más grandes de este componente; utilizando el método sol-gel propuesto, es posible obtener soportes catalíticos entre 10 y 20 % sin conglomerados de ceria detectables por TPR, es decir, únicamente materiales con ceria superficial; además, se encontró una correlación entre el porcentaje de ceria superficial dispersada en alúmina con la cantidad de sitios pentaédricos en la red de alúmina.

### 5.3. Ceria incorporada vs. Ceria soportada.

De la misma forma que los materiales obtenidos por sol-gel, los soportes obtenidos por IHI con bajo contenido de ceria tampoco presentaron picos de DR atribuibles a cristales de ceria, a diferencia de varios reportes que, con contenidos similares de ceria, sí presentan señales de difracción de la fase cerianita [27]. Esto se puede atribuir a las propiedades texturales de la alúmina sol-gel donde fue soportada, específicamente, su alta área superficial [3,5]. Sin embargo, conforme se adiciona un contenido entre 5 y 10% de ceria, ya se presentan picos de difracción de rayos-X de los cristales de ceria, de lo que se deduce que se tienen tamaños de cristal mayores a 4 nm para la ceria. Por otro lado, con la adición de 2, 5 y 10% en peso de ceria por IHI, existe una ligera contribución al patrón

de difracción de los cristales de  $\gamma$ -alúmina, a diferencia de las muestras sol-gel, donde con cargas similares y aun mayores de ceria, no se observan picos de difracción de la fase gamma.

Los resultados de RMN indican que los materiales obtenidos por IHI, en general, presentan una estructura de alúmina con una relación de  $Al^{VI}/Al^{IV}$  de menos del doble de la teórica (entre 3.6 y 3.9) mientras que los obtenidos por sol-gel es casi del triple (entre 5.1 y 5.6). Esto indica que por IHI se obtienen muestras con una menor cantidad de defectos y/o con un ligero incremento en el tamaño de cristal de  $\gamma$ -alúmina (pero no lo suficiente para dar señal plena por DRX) y esa puede ser la razón que se presente una ligera cristalinidad observada por DRX. Por tanto, la adición de ceria por impregnación (con su posterior calcinación a 500°C) induce un ligero crecimiento de los cristales de alúmina mientras que por sol gel se promueve la formación de cristales más pequeños y con distorsiones de red.

Un hecho importante para las muestras IHI es que la cantidad de sitios de  $Al^V$  permanece prácticamente constante a la variación de contenido de ceria, con un porcentaje relativo cercano al de la alúmina preparada por sol-gel, lo que indica que por el método de impregnación húmeda incipiente no se modifica la cantidad de este tipo de sitios de la alúmina sol-gel inicial (utilizada como soporte). Esto refuerza los argumentos vertidos sobre el entendimiento de los sitios  $Al^V$ , en el sentido de que la señal de estos sitios no se debe a átomos de aluminio expuestos a la superficie [2] ni a la sustitución de grupos OH por átomos de oxígeno [4] (ver sección 5.2), ya que se tienen diferentes contenidos de

ceria impregnada interactuando en la superficie sin que se modifique el porcentaje relativo de sitios pentaédricos, mientras que sí existe una modificación clara de el contenido de estos sitios al variar la cantidad de ceria agregada por el método sol-gel.

Lo anterior, junto con el hecho de que el porcentaje relativo de sitios  $Al^{IV}$  sea el que aumente (con una ligera disminución de la relación  $Al^{VI}/Al^{IV}$ ) en los materiales IHI en comparación con los sol-gel, es un indicativo de que la mejor conformación hacia la fase  $\gamma$ -alúmina se debe al incremento de la cantidad de sitios tetraédricos, reduciendo la cantidad de defectos cristalinos. Es un hecho parecido al que se presenta en la sección 5.1 donde se discute la cristalinidad detectada por DRX de los hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio (boehmita) en función de los sitios de aluminio.

El método de preparación modifica sustancialmente la relación de especies reducibles de  $CeO_2$  en el soporte catalítico. Es evidente que por el método sol-gel se obtiene una mayor cantidad de ceria superficial a contenidos altos de ceria, en comparación con los materiales obtenidos por impregnación en este trabajo y con los reportados en la literatura [7,9,26,27]. Por tanto, el método de síntesis modifica la relación de especies de ceria y a su vez, modifica la forma de interacción entre los cationes ( $Ce^{4-x}$  y  $Al^{3+}$ ) y los aniones ( $O^{2-}$ ,  $O^-$  y  $OH^-$ ). Al tener diferentes formas de preparación, se tienen diferentes formas de interacción entre la ceria y la alúmina desde la síntesis. Así, mientras que en el método sol-gel los cristales de  $CeO_2$  se van conformando e incorporando al mismo tiempo que se estructura el sol y luego el gel (lo que concuerda con la variación de sitios  $Al^V$  en función del contenido de ceria), por el método de impregnación la ceria se agrega cuando la

estructura de red de alúmina está ya conformada y aquella se va superponiendo en la superficie de ésta (por lo que la cantidad de sitios  $Al^V$  permanece constante y con un valor cercano al de la alúmina pura).

En los soportes obtenidos por impregnación, no se presentó el mismo fenómeno discutido en la sección 5.1, donde el material AC2 tuvo una temperatura mayor de reducción de las especies de ceria 2D que la muestra AC5; el incremento de la temperatura de reducción de especies de ceria 2D es gradual con el contenido total de  $CeO_2$ . Esto indica que por impregnación no se forman cristales tan pequeños como en el material AC2 ya que el precursor de cerio se va superponiendo en la superficie de la alúmina. Además, por DRX se detectan cristales de ceria hasta un contenido entre 5 y 10% de ceria, lo que corrobora lo descrito en la sección 5.2: entre mayor es el tamaño de cristal de ceria en alúmina, en general, mayor es la temperatura de reducción de las especies de ceria 2D.

Un hecho adicional que va en el sentido del párrafo anterior, es que la reducción de las especies 3-D detectables por TPR sucede a temperaturas más bajas en los materiales obtenidos por sol-gel (muestras AC20 y AC50) que por los obtenidos por impregnación (muestra ACI-10), aun cuando el contenido de los primeros es mucho mayor que en el segundo. Así, la explicación que relaciona el tamaño de cristal de ceria con las temperaturas de reducción de las especies ceria 2-D puede extenderse a las temperaturas de reducción de las especies 3-D. El único proceso de reducción que parece mantenerse constante independientemente del método de preparación y del contenido de ceria es la

reducción de ceria interfacial, lo cual concuerda con lo encontrado en la literatura [26,27].

Con lo discutido en los párrafos anteriores, se propone un modelo sobre los diferentes tamaños de cristal de ceria, para explicar la variación de la temperatura de reducción de las diferentes especies de ceria, en los experimentos de TPR (ver Fig. 5.2):

*i)* Toda la ceria superficial se reduce a temperaturas bajas. Es decir, las especies de ceria bien dispersas (2D-Ce) en la alúmina (Fig. 5.2-a) y las especies de ceria en la superficie de los conglomerados de ceria (Fig 5.2-a y -b) se reducen en el intervalo  $\sim 350-650^{\circ}\text{C}$ . El máximo de reducción depende del tamaño de cristal de ceria y de la cantidad de ceria bien dispersada: entre mayor sea la dispersión de ceria, menor será la temperatura de reducción, ya que se tiene una mayor accesibilidad. Sin embargo, se ha reportado que existe un crecimiento epitaxial de cristales de ceria sobre la alúmina en cristales muy pequeños (Fig. 5.2-a), dándose una mayor interacción entre los parches de ceria (*ceria patches*) y la zona de alúmina donde se inmovilizan [29]. Esto explica por qué la muestra AC2 presenta una mayor temperatura de reducción de ceria superficial que las muestras con mayor carga de ceria.

*ii)* Una vez reducida toda la ceria superficial, son las especies de ceria en el seno de las partículas las que demandan hidrógeno para su reducción, lo cual sucede a temperaturas intermedias  $\sim 700-850$ . De acuerdo con Giordano y col. [25], la remoción de oxígenos de red en el seno de la cerianita no depende del tamaño del cristal, es decir, que la difusión

de oxígenos de red hacia la superficie es un proceso que depende únicamente de la termodinámica. Sin embargo, en experimentos a temperatura variable como lo es TPR, es claro que entre mayor sea el tamaño de cristal de ceria, la accesibilidad a las especies de ceria más adentradas será menor, lo que hace que la temperatura de reducción aumente con el tamaño de partícula de ceria (Fig. 5.2 -b y -c).

iii) La reducción de ceria en la interfase ocurre en dos etapas: Por un lado, existe reducción de ceria en la interfase junto a la reducción de ceria superficial debido al efecto de derramamiento (*spillover effect*) de hidrógeno desde la superficie hasta la interfase; esto sucede en cristales pequeños y grandes de ceria. En parches de ceria puede ser que la cantidad de hidrógeno activado en la superficie que se derrame hacia la zona de interfase ceria-alúmina no sea suficiente para reducir conjuntamente toda la ceria superficial y la ceria en la interfase, y en cristales un poco más grandes que los parches, la cantidad de hidrógeno activado sea suficiente para reducir conjuntamente toda la ceria en la interfase. Esto explicaría la presencia de trazas de reducción de ceria en la interfase en el material AC2 y AC10, y la ausencia de reducción de esta especie en los materiales AC5, AC20, AC2-I y AC5-I. Por otro lado, conforme los cristales son más grandes y existen en mayor proporción, la cantidad de ceria en la interfase aumenta, por lo que los materiales con alto contenido de ceria presentan un alto porcentaje de esta especie (AC10-I y AC50).

Es claro que por el método sol gel se promueve la formación de parches y nano cristales de ceria aún a cargas altas de ceria. También es claro que esto solo sucede a cargas bajas

por el método de impregnación, promoviendo los cristales grandes desde cargas entre 5 y 10% en peso de ceria.

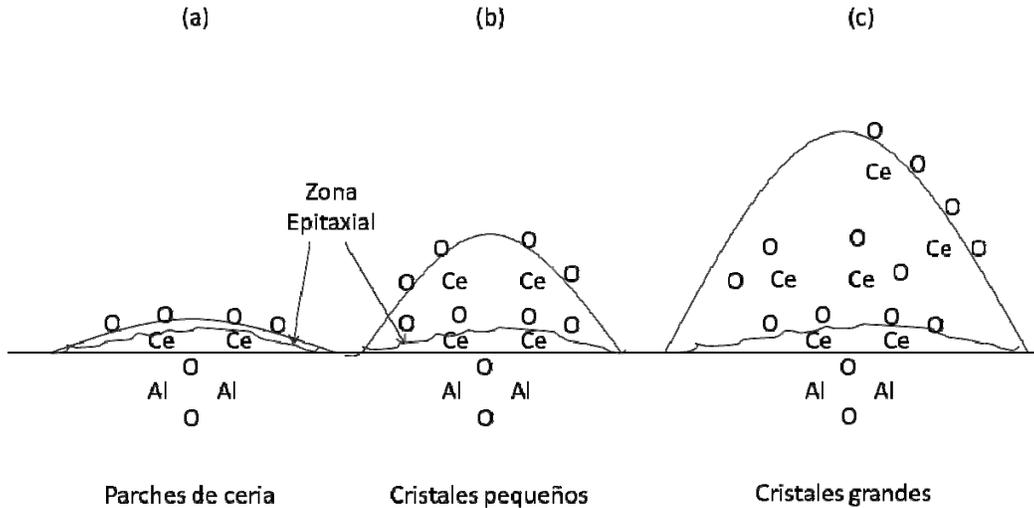


Figura 5.2. Esquema para visualizar la dependencia de la temperatura de reducción de las diferentes especies de ceria en función del tamaño de cristal de ceria.

Se observan dos diferencias principales de la relación entre las especies reducidas y las muestras obtenidas por los dos métodos: que la cantidad de ceria 2-D en las muestras sol-gel a una misma concentración sea mayor, se puede atribuir a la incorporación de  $\text{CeO}_2$  en la estructura de alúmina en el inicio de la síntesis, lo que permite una mejor dispersión de la ceria en la superficie después de la calcinación, siendo mucho más evidente en los materiales con 10% de contenido de ceria; y que, la reducción a mayores temperaturas tanto de ceria 2D como de 3D en los materiales impregnados con ceria, sugiere una diferencia entre la interacción entre los iones de Ce y de Al.

La relación entre la cantidad de  $\text{Al}^{\text{V}}$  y la cantidad de ceria 2-D sugiere una incorporación de la ceria en la alúmina en un intervalo entre 10 y 20 % de  $\text{CeO}_2$  para el caso sol-gel, ya

que en la muestra con 20% de ceria, aún cuando la cantidad de sitios  $Al^V$  es ligeramente mayor, existe también la presencia considerable de conglomerados de ceria detectados por TPR, y en el caso de los materiales impregnados, el porcentaje de sitios  $Al^V$  es mucho menor con respecto a los obtenidos por sol-gel, presentando una cantidad cercana a la de la alúmina pura.

Los materiales obtenidos por sol-gel presentan una mejor dispersión de la ceria al permitir una mayor cantidad de ceria 2-D que los materiales obtenidos por impregnación, con la misma carga de ceria (aproximadamente), como queda establecido en las muestras AC10 y AC10-I. Por tanto, es claro que utilizando el método sol-gel se pueden obtener relaciones de ceria 2D/3D  $\gg 1$ , incluso en materiales con 20% en peso de ceria, mientras que utilizando el método convencional de impregnación, esto sólo es posible para contenidos relativamente bajos de ceria en alúmina.

Así, la presencia de ceria modifica la relación de esferas de coordinación de aluminio dependiendo del método de preparación. Los materiales obtenidos por sol-gel presentan un incremento en la cantidad de aluminio pentaédrico en forma progresiva con la cantidad de ceria, con un mínimo en la relación  $Al^V/Al^{IV}$  de 5.18 para la muestra con 10% de ceria, que es la que presentó el máximo en dispersión de ceria 2-D, de las muestras sin ceria 3-D. Para las muestras con ceria impregnada, donde existe una cantidad considerable de conglomerados de ceria, la cantidad de sitios pentaédricos decrece en comparación con los mismos porcentajes de ceria de los materiales obtenidos por sol-gel. Por tanto, la modificación en la relación de sitios de alúmina depende de la

cantidad de ceria 2D y 3D en el soporte catalítico, más que de la cantidad de ceria adicionada, y es para las muestras con mayor contenido de  $\text{CeO}_2$  superficial donde se presenta una mayor cantidad de sitios de aluminio penta-coordinado. Esto quiere decir que, utilizando el método sol gel, existe una mayor interacción entre los cationes ( $\text{Ce}^{4-x}$  y  $\text{Al}^{3+}$ ) con los aniones ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}^-$  y  $\text{OH}^-$ ), formándose parches y cristales pequeños de ceria, con cierta incorporación de la ceria en la alúmina. En cambio, por impregnación se favorece la formación de agregados grandes de ceria. Lo anterior se explica mediante las diferencias en las interacciones iniciales entre cationes y aniones de los precursores de los soportes: mientras que por sol-gel, existe una interacción entre los cationes de Ce y los aniones del hidróxido de aluminio en una fase coloidal (sol), permitiendo la formación de cristales más pequeños con mayor intimidad entre la alúmina y la ceria después de la calcinación, por impregnación los cationes de ceria interactúan con la alúmina estructurada, y aunque se utilizó alúmina sol-gel microcristalina, no se puede equiparar con la intimidad que se tiene entre los componentes de una solución coloidal.

En suma, dependiendo del método de síntesis, se puede variar la cantidad de ceria superficial y aglomerada. Por el método sol-gel utilizado en este trabajo, se pueden obtener relaciones altas de ceria 2D/3D en materiales hasta con 20% en peso de ceria, lo que no es posible con el método de IHI convencional.

#### 5.4. Obtención de las propiedades óxido-reducción de los catalizadores

En esta sección se consideran los resultados, que se derivan de la quimisorción de moléculas prueba, de los experimentos a temperatura programada y de los experimentos isotérmicos, que se encuentran relacionados con procesos de óxido-reducción. Cabe mencionar que la deposición de Pt en todos los soportes catalíticos fue realizada por impregnación húmeda incipiente, que para obtener la dispersión de Pt se utilizaron varios métodos para su cálculo, y por eso los resultados arrojados por cada técnica fueron diferentes entre sí. Esto concuerda con lo reportado con algunos autores que encuentran discrepancias entre algunos métodos para medir dispersión y/o tamaño de partícula en metales soportados en materiales que contienen ceria [30,31].

##### *Quimisorción y efecto spillover*

Mediante los experimentos de quimisorción de H<sub>2</sub> se encontró que la cantidad de moles adsorbidos en una muestra con bajo contenido (5% en peso) de ceria fue superior a la esperada para la cantidad de moléculas de Pt totales medidos por absorción atómica. Es importante recordar que en estos experimentos no se realizó una reducción del catalizador en el mismo equipo, y aún cuando se conoce la resistencia de Pt a reoxidarse a condiciones normales de temperatura y presión [33], también la alta reoxidación de la ceria en dichas condiciones es bien sabida [34]. Por lo tanto, es muy probable que en el traslado de la muestra, una parte de la ceria se haya reoxidado, lo cual explica *a priori* la sobre-adsorción de moléculas de H<sub>2</sub> en la muestra Pt/AC5. Esta sobre-adsorción también

se puede explicar mediante el efecto *spillover*, donde las moléculas activadas de H<sub>2</sub>, adsorbidas y activadas en los sitios de Pt metálico se *derraman* hacia los sitios receptores de ceria en el soporte. Se puede suponer que esto es posible sólo si la ceria tiene estados de oxidación CeO<sub>2-x</sub>, con 0 < x < 1.

Para corroborar lo anterior, se realizó una serie de experimentos de quimisorción de CO con varias modificaciones con respecto a la de H<sub>2</sub> realizada en este trabajo. Son experimentos que evitarían el efecto *spillover* sobre el soporte, y con ello se podría determinar la cantidad de moles adsorbidos exclusivamente sobre la fase metálica. Para ello, se realizaron experimentos de pulsos a temperatura ambiente, pero lo más importante, con un equipo que cuenta con reducción *in situ*, para disminuir el efecto *spillover* de moléculas de CO activadas en Pt<sup>0</sup> hacia sitios de ceria no estequiométrica en el soporte [35]. Los resultados fueron satisfactorios, ya que, tomando una estequiometría de adsorción de CO/Pt = 1, en ninguna muestra se presentó sobre-adsorción de moléculas de CO, y con ello, en todas las muestras se presentó una dispersión de Pt menor a 1.

En los experimentos de quimisorción de CO, tanto en los materiales frescos como en los re-reducidos, al graficar la dispersión de Pt vs. el contenido de ceria se presenta un comportamiento tipo volcán, con un máximo de dispersión alrededor de 2 % en peso de ceria (Fig. 5.3).

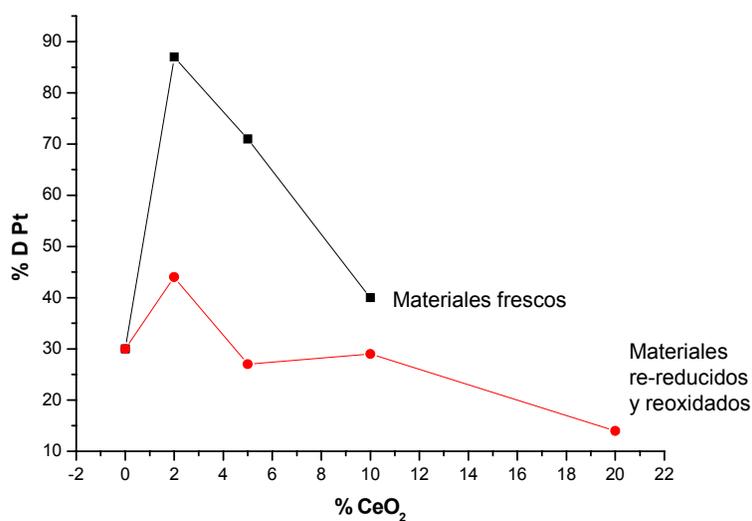


Figura 5.3. Diagrama tipo volcán de los resultados de quimisorción de CO

Haciendo la suposición de que se reduce toda la ceria a 500°C en flujo de hidrógeno y que ello disminuye la sobre-adsorción, el hecho de que en los catalizadores con bajo contenido de ceria (Pt/AC2, Pt/AC5) adsorben más del doble de moléculas de CO que el catalizador Pt/A, se puede atribuir, *a priori*, a que la ceria promueve la dispersión de Pt [7-9]. Además, el que la ceria se encuentre altamente dispersa contribuye a que se promueva a su vez una mejor dispersión de Pt. En las imágenes de campo claro obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión se pudieron detectar tamaños de partícula de Pt. Sin embargo, debido al porcentaje empleado de Pt (1%), resulta complicado encontrar las partículas de Pt, sobretodo en los materiales con cerio. Por tanto, los resultados que se obtuvieron de esta técnica se presentan sólo como análisis semi-cuantitativos, que sirven para hacer una comparación cualitativa de los tamaños de Pt en los catalizadores.

La ausencia de sobre-adsorción de moléculas de CO en estos catalizadores indica que efectivamente se suprime el efecto spillover. Por otro lado, el hecho de que para altas concentraciones de ceria se disminuya la relación CO/Pt<sub>s</sub>, en comparación con los materiales con bajo contenido podría implicar, en principio, que para cargas altas de ceria la dispersión de Pt disminuya. Sin embargo, ello contradiría lo ampliamente reportado en la literatura y las observaciones directas que se hicieron por TEM en este trabajo.

Entonces, ¿por qué para altos contenidos de ceria en los catalizadores disminuye la capacidad de adsorción de CO en comparación con los catalizadores con 2 y 5% en peso de ceria, siendo que, independientemente de la cantidad de ceria, ésta promueve la dispersión del Pt? La respuesta está en lo que se conoce como interacción metal/soporte fuerte (*SMSI*).

A pesar de una gran cantidad de investigaciones, no hay una completa concordancia para poder explicar el origen del efecto SMSI producido por la reducción a altas temperaturas. Los argumentos más usados son: la decoración de los cristales del metal por partículas del soporte, la formación de aleaciones de metal-soporte y la transferencia electrónica desde el metal al soporte.

De acuerdo con la naturaleza reducible de la ceria, los catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> se encuentran entre los sistemas que presentan una interacción metal/soporte fuerte. El SMSI se puede resumir como sigue [35]: i) está asociado con soportes reducibles; ii) se induce por reducciones a altas temperaturas ( $T \geq 450$  °C); iii) se presenta una fuerte

inhibición de las propiedades de quimisorción y cambios significativos en el comportamiento catalítico; iv) es reversible a temperaturas altas de reoxidación ( $T \geq 450$  °C) seguido de una reducción a condiciones moderadas.

Lo anterior aplica bien para sistemas con  $\text{TiO}_2$ . Sánchez y Gázquez [36] establecieron diferencias significativas entre los catalizadores de metales nobles (NM) soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ , aunque en ese tiempo ellos no consideraron que en los materiales con ceria ocurriera un efecto SMSI, sino la penetración de los átomos metálicos hacia el seno del soporte. Sin embargo, estudios más recientes indican que la misma fenomenología resumida en el párrafo anterior sucede para los NM/ $\text{CeO}_2$  [30,35,37,38].

Por un lado, se ha reportado que grandes cantidades de hidrógeno pueden transferirse desde el Pt hacia la ceria en el soporte, incluso a temperatura ambiente. Por lo tanto, los datos obtenidos por quimisorción convencional suelen procurar dispersiones sobrevaluadas del metal en soportes con ceria [39]. Este punto se discutió anteriormente para explicar la sobreadSORCIÓN de hidrógeno en la muestra Pt/AC5. Sin embargo, la sobreadSORCIÓN fue suprimida para los experimentos de CO, y aún más para los catalizadores reutilizados después del ciclo redox. Existen 3 factores que pueden afectar el efecto spillover en materiales con ceria: i) el área superficial de ceria: entre mayor disponibilidad de ceria, mayor spillover [39]; ii) la temperatura de reducción del catalizador: a mayor temperatura de reducción, menor efecto spillover [39,40]; y iii) el contenido de cloro afecta de manera negativa la capacidad de quimisorción [39,41]. En este trabajo los incisos i) y iii) quedan descartados para el SMSI de Pt/ACX porque la

cantidad de ceria disponible en ceria 2-D es mayor en materiales que presentan una menor quimisorción de CO ( $X = 10$  y  $20$ ) y por que la cantidad de cloro en todos los catalizadores es esencialmente la misma, como se estableció de los experimentos de EDS. De ese modo, la temperatura de reducción a que fueron sometidos los catalizadores fue determinante en la capacidad de quimisorción de CO, y por ende, en sus propiedades catalíticas.

Por otro lado, se ha encontrado que la relación de CO/NM disminuye al aumentar la temperatura de reducción, pero no se observa un efecto drástico de inhibición de la capacidad de quimisorción de CO (como ocurre con el  $\text{TiO}_2$ ) [42-45]. Esto se atribuye a la presencia de especies no estequiométricas de ceria [46-47], a la posible disociación de las moléculas de CO sobre la superficie de ceria [48,49] así como, evidentemente, al efecto SMSI.

Bernal y col. [36] reportaron que en catalizadores de  $\text{Pt/CeO}_2$ , el efecto SMSI que se presenta para reducciones  $\leq 500$  °C se debe esencialmente a las perturbaciones electrónicas que ocurren en la fase metálica soportada. De acuerdo a los resultados de este trabajo, el efecto SMSI se presenta en mayor medida en los catalizadores con alto contenido de ceria con respecto a los de bajo contenido. Lo anterior se puede atribuir a las diferencias de tamaño de partícula de ceria dispersada en alúmina. Sin embargo, al no contar con los datos específicos de tamaño de cristal de  $\text{CeO}_2$ , se puede hacer una correlación entre el efecto SMSI y la proporción de especies de ceria 2D / ceria 2D + ceria 3D. El comportamiento presentado en la Figura 5.3 se obtiene de la correlación

anterior. Al incrementar el tamaño de partícula, incrementa el número de conglomerados de ceria, lo cual probablemente sea el factor importante para que incremente el efecto SMSI (disminución en la adsorción de CO por el Pt), ya que los aglomerados de CeO<sub>2</sub> tienen una posibilidad mayor de decorar las partículas de Pt y de influir, debido a un mayor contacto, en las perturbaciones electrónicas del Pt. Aun cuando se ha reportado que la decoración de platino con ceria se da para reducciones  $\geq 700$  °C [35] (los catalizadores fueron reducidos a 500 °C), esto es aplicable sólo para el sistema Pt/CeO<sub>2</sub>, e información al respecto para el Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> no se ha reportado; pero dadas las diferencias en las especies de ceria presentes en uno y otro sistema, es de suponerse que las interacciones ceria-platino en cada sistema son diferentes, y por tanto, no se descarta la posible decoración de Pt en las reducciones de 500 °C para los catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>.

#### *Análisis de los TPRs del sistema Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>*

En la sección 4.2.4 se presentan con detalle los perfiles de TPR para los catalizadores de Pt soportado tanto en catalizadores sol-gel como los obtenidos por impregnación, y utilizando dos sales precursoras de Pt.

Los resultados del perfil TPR para Pt/A, que es un material que contiene cloro, se resumen como sigue: Se tienen picos máximos a ~150, 280 y 390°C, que corresponden a los procesos de reducción de las partículas de PtO<sub>2</sub> [50-52] a las especies PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> superficiales [53] y a las especies de Pt con mayor interacción con la alúmina [50-52,54].

En los materiales que contienen ceria, sin excepción, se incrementa el segundo pico de reducción, progresivamente con la carga de ceria (ver por ejemplo la Fig. 4.22), lo cual se ha atribuido a un efecto *spillover* de átomos de hidrógeno activados en la superficie del Pt hacia la ceria presente en el soporte [7-9, 52, 55-57]. Así, es claro que a mayor cantidad de ceria en el catalizador, la cantidad de especies ceria 2-D que se reduce junto con el platino (entre 225 y 375 °C) aumenta.

Por otro lado, los procesos de reducción entre 450-475 °C de los catalizadores de platino se pueden relacionar con la reducción de Pt con mayor interacción con alúmina [Ref.]. Existe una disminución en la cantidad de especies de Pt que interactúan con la alúmina, ya que el platino prefiere depositarse en la ceria presente en el catalizador [*ibid.*], además de que existen interacciones ceria-alúmina. Sin embargo, la cantidad de que se reduce sobrepasa en mucho el contenido de Pt, por lo que se deduce que son algunas especies de ceria las que se reducen en este intervalo. Al observar el TPR de los catalizadores con alto contenido de ceria, se observa que no aparece la reducción de especies de ceria ca. 765 °C, correspondientes a la ceria 3-D en los soportes. Por tanto, es posible que el proceso de reducción que se presenta en el intervalo de 450-475 °C corresponda a una reducción de ceria 3-D a temperaturas más bajas, promovida por el Pt.

Si comparamos dos materiales representativos de cada uno de los precursores de Pt (Figura 5.4) encontramos que el material Pt/AC10 contiene una mayor cantidad de especies de Pt bien disperso, mientras que el material Pt2/AC10 presenta un

comportamiento similar en la reducción conjunta de Pt y Ce. Sin embargo, se observa una mayor cantidad de especies con mayor interacción con la alúmina, por lo que se puede suponer que la presencia de cloro favorece la formación de los enlaces de Pt-O-Ce durante la impregnación, y que después se eliminan mediante la calcinación.

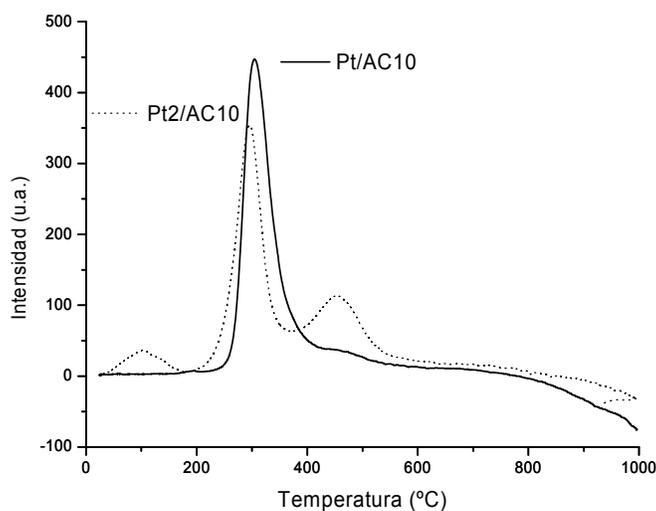


Figura 5.4. TPRs de los materiales Pt/AC10 (precursor clorado) y Pt2/AC10 (precursor sin cloro).

### *Ciclo redox*

En este trabajo se propone una secuencia de experimentos de pulso (métodos dinámicos, MD) y a temperatura programada (TP) en catalizadores promovidos con ceria para obtener una relación entre las propiedades oxidativas de los materiales con la cantidad de especies de ceria presentes en soportes y catalizadores de Pt. Con los TP (desorción de O<sub>2</sub>, reducción y oxidación a temperatura programada) se determina la cantidad total de oxígeno superficial (2-D) y conglomerados de ceria (3-D). Con los MD se obtienen las

diferentes propiedades oxidativas de los materiales: la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC), la capacidad (completa) de almacenamiento de oxígeno (OSCC), la capacidad de atenuación de (las oscilaciones de la concentración de) oxígeno (OBC); adicionalmente se determina el área metálica aprovechando la isoterma de quimisorción de CO necesario para la OSCC. La aplicación de este método en catalizadores promovidos con diferentes formas de incorporar ceria provee una relación entre la cantidad y tipo de especies de  $\text{CeO}_2$  con las propiedades de almacenar/desprender oxígeno de los catalizadores, y así, es posible determinar su potencial en reacciones donde se requiere de suministro de oxígeno reactivo.

Además de la importancia de las especies de ceria en los soportes, es fundamental el entendimiento de la relación que tiene el platino con estas especies en los catalizadores. Principalmente, las señales de TPR que dan información sobre las interacciones del Pt con la ceria y con la alúmina, es decir los procesos de reducción cuya temperatura sea menor a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Tomando en cuenta los experimentos de TPR de los soportes (Fig. 4.13, sección 4.1.6) y de los catalizadores (Fig. 4.23 y 4.24, sección 4.2.4), quedó bien establecida que a mayor cantidad de ceria superficial, la cantidad de especies ceria 2-D que se reduce junto con el platino (entre  $225$  y  $375\text{ }^\circ\text{C}$ ) aumenta.

Lo mencionado en el párrafo anterior se ve reflejado también en la capacidad de atenuar las oscilaciones de la cantidad de oxígeno a diferentes temperaturas en el intervalo donde suceden los OBC; entre los diferentes procesos de atenuación destacan los cercanos a  $150$  y  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , por su relevancia en la reacción en estudio, así como aquel cercano a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , el

cual es de relevancia para el mejoramiento de los TWCs, con particular interés en las operaciones de arranque en frío de los motores automotrices.

Los experimentos de OSC Y OSCC están relacionados con la disponibilidad de “oxígenos reactivos” en la superficie catalítica. Los OSC corresponden a los átomos de oxígeno más “reactivos” y más disponibles, y las OSCC representan la máxima reducibilidad de la muestra [58,59]. Los resultados de OSC indican que conforme se incrementa la cantidad de ceria en el catalizador esta capacidad aumenta, en general, lo cual coincide con lo reportado en la literatura. Existe, además, un rol importante de las interacciones metal-soporte, específicamente, en la región de la interfase metal-soporte y el perímetro interfacial, lo que puede ser la explicación del incremento o decremento en los valores de OSC [58]. Lo anterior se relaciona con el tamaño del cristal de ceria en interacción con el Pt, lo cual se relaciona a su vez con el contenido de ceria. Sin embargo, como el material AC50 no ofrece un aumento en la OSC acorde a su cantidad de ceria total, es probable que la OSC, que depende de los oxígenos superficiales, también dependa fuertemente de la ceria 2D.

Por otro lado, en el caso de los OBC se encontró que los materiales reducidos in-situ tenían un mejor desempeño para las atenuaciones de O<sub>2</sub>. La diferencia de comportamientos debida al pretratamiento puede explicarse con las diferencias en la configuración de Pt reducido y oxidado, de la misma forma que Descorme y col. [60] lo utilizan, pero para las diferencias en OSC en las muestras de Pt. La configuración electrónica del Pt se puede escribir [Xe] f<sup>14</sup> 5d<sup>9</sup> 6s<sup>1</sup>. Tanto los orbitales d como los s no

están llenos y una transferencia electrónica es posible. El platino oxidado (PtO) tiene una configuración electrónica  $[\text{Xe}] f^{14} 5d^{10} 6s^{10}$ . Los orbitales d y s están completamente ocupados y puede ser difícil que la transferencia electrónica ocurra.

Para el caso de la OSCC, en algunos materiales de este trabajo, el consumo de CO nunca termina. Este consumo continuo se puede explicar por la participación de los átomos de oxígeno sub-superficial en el proceso OSCC [58].

### **5.5. La combustión Catalítica y la Capacidad de Almacenamiento/Desprendimiento de Oxígeno.**

En general, existen discrepancias cuando se compara la actividad catalítica en la combustión entre benceno y tolueno. Algunos autores reportan al benceno como una molécula más fácil de oxidar que el tolueno [61-63], a diferencia de lo reportado aquí y por otros autores [64]. Esto se debe a la diferencia en las condiciones experimentales, ya que la actividad catalítica en la combustión de COV depende esencialmente de tres factores: i) la molécula o moléculas orgánicas a oxidar, ii) la concentración de orgánicos en la fase gas, y iii) el sistema catalítico.

En la sección 4.3 se reportó un incremento en la actividad de los catalizadores al hacer repeticiones en la combustión de benceno. Lo anterior se puede explicar primero por un incremento en el tamaño de partícula, el cual se ha determinado parcialmente por TEM, que resulta ser mayor en el caso de Pt/A, ya que los materiales con  $\text{CeO}_2$  presentan una

mayor resistencia al sinterizado de los metales soportados, lo cual ha sido ampliamente reportado [8]. Segundo, se ha observado por TEM cristales de Pt no soportados en los catalizadores de Pt/A, los cuales son más fáciles de sinterizar y por tanto pueden ser los responsables del incremento observado en la actividad después de reacciones sucesivas. Así, es importante destacar que la clave para encontrar catalizadores más eficientes en la combustión de hidrocarburos es encontrar la relación ideal entre incrementar el tamaño de partícula y la capacidad de proveer oxígeno reactivo para la oxidación, ambos relacionados principalmente con la cantidad de  $\text{CeO}_2$  superficial (2-D), y la carga y método de impregnación de Pt.

En general, se presenta un comportamiento sobre la combustión catalítica de los COVs analizados, en el que existe un aumento gradual en la actividad conforme se adiciona ceria en los catalizadores de Pt soportado en óxidos mixtos; sin embargo, el material 50-50 % presenta un decaimiento en la actividad, por lo que se puede deducir que es la ceria bien dispersa y en contacto íntimo con el platino la que favorece la actividad, ya que puede contribuir con oxígenos altamente reactivos y cercanos a la superficie donde se lleva a cabo la reacción. Por otro lado, dependiendo del tipo y de la cantidad de ceria total adicionada se obtienen diferentes relaciones de ceria 2-D y 3-D, las cuales son un factor para conformar las propiedades de almacenamiento/desprendimiento/atenuación de oxígeno, lo que varía la temperatura a la cual son relevantes en cada catalizador, y por tanto, hace versátil su aplicación para diferentes reacciones donde el oxígeno reactivo es fundamental.

En la Figura 5.5 se presenta una correlación entre la actividad catalítica en la combustión de tolueno con la cantidad de ceria total, que de acuerdo con lo expresado en el párrafo anterior, es de cierta forma una correlación entre la actividad a cada temperatura y la dispersión de Pt en los catalizadores. Se comprueba que los materiales con bajo contenido de ceria presentan la mejor actividad en la combustión de tolueno, lo que se traduce en temperaturas más bajas tanto del encendido de la reacción ( $T_{50}$ ) como de la remoción del 100% de tolueno ( $T_{100}$ ). Como se tiene poca cantidad de ceria, se tiene aproximadamente la misma dispersión, pero la cantidad de oxígeno reactivo es suficiente para activar tanto el encendido como la conversión total de tolueno, a temperaturas muy bajas con respecto al catalizador de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Es decir, se tiene aproximadamente la misma dispersión del Pt pero se cuenta con oxígeno superficial reactivo en los catalizadores con ceria.

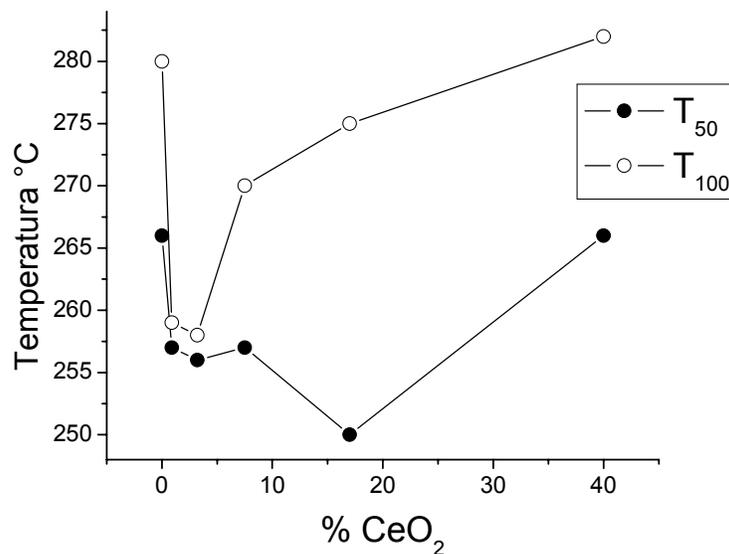


Figura 2. Relación de las temperaturas de encendido de la reacción de combustión de tolueno ( $T_{50}$ , 50% de conversión) y de 100 % de conversión ( $T_{100}$ ) con la cantidad de ceria total (% en peso) en los catalizadores.

Conforme aumenta la cantidad de ceria, se presentan 2 comportamientos diferentes para  $T_{50}$  y  $T_{100}$ . Es claro que conforme se tiene mayor cantidad de ceria aumenta la dispersión, pero también la cantidad de oxígeno superficial reactivo. Es decir, existe un doble compromiso al aumentar la cantidad de ceria, ya que a la vez que promueve la actividad al proveer oxígeno en la superficie del catalizador, también disminuye la actividad del catalizador al aumentar la dispersión. Sin embargo, los materiales con alto contenido de  $\text{CeO}_2$  van aportando cada vez menos  $\text{CeO}_2$  2-D, formando conglomerados de ceria, lo que influye tanto en la dispersión de Pt como en el suministro de oxígeno superficial.

Es importante establecer que un catalizador para combustión de COV, en general, deberá tener una muy baja dispersión pero con un alto contenido de oxígeno superficial. Finalmente, en este trabajo se encontró una relación compleja entre la cantidad de  $\text{CeO}_2$  2-D, el tamaño de partícula de Pt y la capacidad de almacenar/desprender oxígeno (medida en los experimentos de OBC) y la actividad catalítica del encendido ( $T_{50}$ ) y de la conversión al 100% ( $T_{100}$ ) en la combustión de compuestos orgánicos volátiles (COV).

Por tanto, existe una dependencia entre la actividad en la combustión catalítica, el tamaño de partícula de Pt, los estados de ceria (incorporada o impregnada) y las propiedades óxido-reducción, de la que se encontró que aún cuando la ceria promueve la dispersión de Pt, la presencia de  $\text{CeO}_2$  modifica las interacciones de los cristales de Pt con el soporte, incrementando la actividad en oxidación total de hidrocarburos y disminuyendo las temperaturas de encendido de la reacción y del 100% de conversión. En el presente trabajo se establece la relación que existe entre la combustión de compuestos orgánicos

volátiles con la capacidad de almacenar/desprender oxígeno, disminuyendo los efectos del tamaño de partícula en la actividad catalítica.

En suma, las propiedades de OSC y OBC son elementos que permiten explicar la mejor actividad para la combustión de benceno que presentan los materiales que contienen ceria, aún cuando se encontró por TEM una mejor dispersión de Pt en estos catalizadores. Así, los catalizadores diseñados con alta dispersión de ceria, tamaños de cristal grande de Pt, y con tratamientos de reducción a temperaturas moderadas ( $< 500\text{ °C}$ ) pueden resultar activos no solo en las reacciones de combustión catalítica de compuestos orgánicos, sino también en otras de las reacciones con el mecanismo reportado por Mars-van Krevelen.

## CONCLUSIONES

El método de adición de ceria determina las propiedades texturales, la estructura y el comportamiento térmico de los soportes alúmina-ceria. Los valores de área superficial, diámetro de poro promedio y volumen de poro disminuyen progresivamente al incrementar la cantidad de ceria en los materiales alúmina-ceria sol-gel. El comportamiento térmico es similar entre los materiales de cada bloque de contenido de ceria: bajo contenido (0, 2 y 5 % de  $\text{CeO}_2$ ) y alto contenido de ceria (10, 20 y 50% de  $\text{CeO}_2$ ). La estructura de alúmina cambia con el contenido de ceria, modificando la cantidad de cationes de aluminio en coordinación tetra-, penta- y octaédrica. En los materiales sol-gel, la cantidad de sitios  $\text{Al}^{\text{V}}$  aumenta progresivamente con la cantidad de ceria superficial, más que con la cantidad de ceria total en los soportes catalíticos.

La relación de especies reducibles de  $\text{CeO}_2$  depende tanto de la cantidad de ceria adicionada como del método de preparación. Para las muestras obtenidas por sol-gel se encontró que el límite de carga para una de dispersión total de ceria, *i.e.*, donde sólo se observa la reducción de ceria 2-D en alúmina a  $550^\circ\text{C}$ , está entre 10 y 20 % en peso de  $\text{CeO}_2$ . Utilizando el método de impregnación, este límite se encuentra entre 5 y 10 %. Lo anterior indica que existe una mejor dispersión de  $\text{CeO}_2$  en los materiales obtenidos por sol-gel que por impregnación. También se encontró que por el método sol-gel propuesto se pueden obtener altas concentraciones relativas de ceria superficial a contenidos entre 20 y 50% de ceria, lo que no se ha reportado por ningún otro método.

Existe una relación entre la concentración de especies superficiales de  $\text{CeO}_2$  y las capacidades OSC y OBC de los catalizadores. Entre mayor es la cantidad de ceria superficial, se incrementa la OBC y la OSC de los catalizadores. Por otro lado, la actividad catalítica de la combustión de COVs esta íntimamente ligada con ambas, la cantidad de Ce-2D y su capacidad de almacenamiento/desprendimiento de oxígeno.

Así, es importante establecer que un catalizador para combustión de COVs, en general, deberá tener una muy baja dispersión del Pt pero con un alto contenido de oxígeno superficial. Finalmente, en este trabajo se encontró una relación compleja entre la cantidad de  $\text{CeO}_2$  2-D, el tamaño de partícula de Pt, la capacidad de almacenar/desprender oxígeno (medida en los experimentos de OBC, OSC y OSCC), y la actividad catalítica del encendido ( $T_{50}$ ) y de la conversión al 100% ( $T_{100}$ ) en la combustión de compuestos orgánicos volátiles (COV).

## REFERENCIAS

1. J.B. Miller and E.I. Ko, *Catalysis Today* **35 (3)**, 269 (1997).
2. C. Pecharromás, I. Sobrados, J.E. Iglesias, T. González-Carreño, and J. Sanz, *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 6160 (1999).
3. J.A. Montoya, J.M. Domínguez, J. Navarrete, I. Shifter, T. Viveros, D. Chadwick, and K. Zheng, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2**, 431 (1994).
4. J.A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, and R. Gómez, *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 229 (1999).
5. J. Escobar, J.A. de los Reyes, and T. Viveros, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **39**, 666 (2000).
6. A. Vázquez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales, and O. Novaro, *Journal of Solid State Chemistry*, **128 (2)**, 161 (1997).
7. H.C. Yao and Y.F. Yu Yao, *Journal of Catalysis* **86**, 254 (1984).
8. A. Trovarelli, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, **5**, 439 (1996).
9. E. Rogemond, R. Fréty, V. Perrichón, M. Primet, S. Salasc, M. Chevrier, C. Gauthier, and F. Mathis, *Journal of Catalysis* **169**, 120(1997).
10. R.M. Navarro, M.C. Álvarez-Galván, M. Cruz Sánchez-Sánchez, F. Rosa, and J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental*, **55 (4)**, 229 (2005).
11. J. Guzmán-López, H. Pérez-Pastenes, J. Trejo Gaytán, and T. Viveros-García, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, **1 (1-2)**, 29 (2002).
12. J. Sanchez Valente, X. Bokhimi, and J.A. Toledo, *Applied Catalysis A: General*, **264**, 175 (2004).

13. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, and H. Hattori, *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties* (Elsevier, Tokyo, 1989) p. 27
14. J. Shen, M.J. Lochhead, K.L. Bray, Y. Chen, and J.A. Dumesic, *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 2384 (1995).
15. H. Knözinger and P. Ratnasamy, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **17(1)**, 31 (1978).
16. A. Vargas, J.A. Montoya, C. Maldonado, I. Hernández-Pérez, D.R. Acosta, J. Morales, *Microporous and Mesoporous Materials* **74**, 1 (2004).
17. T J. A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos, E. López-Salinas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **137 (1-3)**, 239 (1999).
18. A.R. West, *Basic solid State Chemistry, Second Edition* (Wiley, England, 1999) p. 125
19. E. Elaloui, A.C. Pierre, and G.M. Pajonk, *Journal of Catalysis*, **166**, 340 (1997).
20. J. Escobar, J.A. De Los Reyes, and T. Viveros, *Studies in Surfaces Sciences Catalysis*, **143**, 547 (2002).
21. L. B. Alemany and G.W. Kirker, *Journal of American Chemical Society*, **108**, 6158 (1986).
22. H. Eckert, *NMR Techniques in Catalysis* (A.T. Bell and A. Pines editors, UC and Lawrence Berkeley Laboratory, 1994) p. 195.
23. T. Isobe, T. Watanabe, J. B. D'Espinoze de la Caillerie, A. P. Legrand, and D. Massiot, *Journal of Colloid and Interface Science*, **261**, 320 (2003).

24. H. Pérez-Pastenes, A. Ochoa-Tapia, A. Montoya, and T. Viveros, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **37**, 49 (2006).
25. F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, and M. Giona, *Journal of Catalysis*, **193**, 273 (2000).
26. S. Damyanova, and J.M.C. Bueno, *Applied Catalysis A: General*, **253**, 135 (2003).
27. S. Damyanova, C. A. Perez, M. Schmal, J. M. C. Bueno, *Applied Catalysis A: General*, **234 (1-2)**, 271 (2002).
28. B.C. Lippens and J.H. de Boer, *Acta Crystallographa*, **17**, 1321 (1964).
29. Martínez-Arias, M. Fernández-García, L. N. Salamanca, R. X. Valenzuela, J. C. Conesa, and J. Soria, *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 4038 (2000).
30. J.M. Gatica, R. T. Baker, P. Fornasiero, S. Bernal, and J. Kaspar, *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 1191 (2001).
31. A. Holmgren, B. Andersson, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental*, **22**, 215 (1999).
32. G.A. Somorjai, *Catalysis Reviews*, **7 (1)**, 87 (1972)
33. D. Duprez and C. Descorme, *Catalysis and Related Materials*, edited by A. Trovarelli (Imperial College Press, London, 2002) p. 243.
34. Munuera, G., Fernandez, A., and Gonzalez-Elipse, A. R., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **71**, 207 (1991).
35. A. Holgrem and B. Anderson, *Journal of Catalysis*, **178**, 14 (1998).
36. S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. Larese, J.A. Perez-Omil, and J.M. Pintado, *Catalysis Today*, **50**, 175 (1999).
37. M.G. Sanchez and J.L. Gazquez, *Journal of Catalysis*, **104**, 120 (1987).

38. V. Perrichon, L. Retailleau, P. Bazin, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Applied Catalysis A: General* **260**, 1 (2004).
39. A. Sepulveda-Escribano, F. Coloma, and F. Rodríguez-Reinoso, *Journal of Catalysis*, **178**, 649 (1998).
40. S. Bernal, F.J. Botana, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, C.A. Cifredo, A. Jobacho, J. Pintado, J.M. Rodríguez-Izquierdo, *Journal of Physical Chemistry*, **97**, 4118 (1993).
41. S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, A. Laachir, V. Perrichon, J.M. Hermann, *Langmuir*, **10**, 717 (1994).
42. D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Journal of Catalysis*, **174**, 52 (1998).
43. S. Bernal, F.J. Botana, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, R. Garcia, J.M. Rodríguez-Izquierdo, *Catalysis Today*, **2**, 653 (1988).
44. C. Hardacre, G.M. Roe, R.M. Lambert, *Surface Science*, **326**, 1 (1995).
45. S.E. Golunski, H.A. Hatcher, R.R. Rajaram, T.J. Truex, *Applied Catalysis B: Environmental*, **5**, 367 (1995).
46. J. Cunningham, S. O'Brien, J. Sanz, J.M. Rojo, J. Soria, J.L.G. Fierro, *Journal of Molecular Catalysis*, **57**, 379 (1990).
47. A. Bensalem, J.C. Muller, D. Tessier, F. Bozon-Verduraz, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, **92(17)**, 3233 (1996).
48. C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, **85**, 1451 (1989).
49. J. Stubenrauch, J.M. Vohs, *Catalysis Letters*, **47**, 21 (1997).
50. C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 410 (1991).

51. C. Laiyuan, N. Yuequin, Z. Jingling, L. Liwu, L. Xihui, and C. Sen, *Journal of Catalysis* **145**, 132 (1994).
52. R. Prestvik, K. Moljord, K. Grande, and A. Holmen, *Journal of Catalysis* **174**, 119 (1998).
53. V. Pitchon, J.F. Zins, L. Hilaire, and G. Maire, *Reaction Kinetics Catalysis Letters* **59(2)**, 203 (1996).
54. H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, and J. Volter, *Journal of Catalysis* **81**, 8 (1983).
55. P. Malet, G. Munera, and A. Caballero, *Journal of Catalysis* **115**, 567 (1989).
56. J. Z. Shyu and K. Otto, *Journal of Catalysis* **115**, 16 (1989).
57. C. de Leitenburg, A. Trovarelli, and J. Kaspar, *Journal of Catalysis* **166**, 98 (1997).
58. S. Salasc, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, and N. Mouaddib-Moral, *Journal of Catalysis* **189**, 401 (2000).
59. S. Bedrane, C. Descorme, and D. Duprez, *Catalysis Today*, **73**, 233 (2002).
60. S. Bedrane, C. Descorme, and D. Duprez, *Catalysis Today*, **75**, 401 (2002).
61. C. Descorme, R. Taha, N. Mouaddib-Moral, and D. Duprez, *Applied Catalysis A: General*, **223**, 287 (2002).
62. S. Ordoñez, L. Bello, H. Sastre, R. Rosal, and F.V. Díez, *Applied Catalysis B: Environmental*, **38**, 139 (2002).
63. A. Barresi, and G. Baldi, *Industrial Engineering Chemical Research*, **33**, 2964 (1994).
64. K.S. Yang, J.S. Choi, S.H. Lee, and J.S. Chung, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**, 907 (2004).
65. Q.-H. Xia, K. Hidajat, and S. Kawi, *Catalysis Today*, **68**, 255 (2001).