



Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

Efecto de la adición de Ce^{3+} o La^{3+} a la Boehmita en catalizadores de $Pd/\gamma-Al_2O_3-Ce$ y $Pt/\gamma-Al_2O_3-La$ en la combustión de benceno y tolueno.

Presenta:

Q. Juan Manuel Padilla Flores

Para obtener el grado de doctor en ciencias (química)

Directora de tesis:

Dra. Gloria Alicia. Del Ángel Montes.

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Departamento de Química

México D.F., diciembre de 2009

ÍNDICE

	Pag.
RESUMEN	v
INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES	4
1.1. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES	4
1.2. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE COV	4
1.3. LA ALÚMINA COMO SOPORTE	4
1.4. MODIFICIÓN DE LA γ -ALÚMINA CON La y Ce.	6
1.5. CATALIZADORES DE Pd y Pt SOPORTADOS EN γ -ALÚMINA-La Y γ -ALÚMINA-Ce EN LA COMBUSTIÓN DE COV.	7
1.6. JUSTIFICACIÓN	8
1.7. HIPÓTESIS	9
1.8. OBJETIVO GENERAL	10
1.9. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	11
2.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	11
2.1.1. Preparación del soporte γ -Al ₂ O ₃	11
2.1.2. Preparación de los soportes promovidos (γ -Al ₂ O ₃ -Ce y γ -Al ₂ O ₃ -La).	11
2.1.2.1. Preparación de la γ -Al ₂ O ₃ -Ce.	11
2.1.2.2. Preparación de la γ -Al ₂ O ₃ -La.	11
2.1.3. Impregnación de Pt y Pd	12
2.1.3.1. Preparación de los catalizadores Pt/ γ -Al ₂ O ₃ , Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce y Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -La.	12
2.1.3.2. Preparación de los catalizadores Pd/ γ -Al ₂ O ₃ y Pd/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce.	12
2.2. CARACTERIZACIÓN	13
2.2.1. Caracterización de los soportes	13
2.2.1.1. Adsorción física de de N ₂ .	13
2.2.1.2. Resonancia magnética nuclear (RMN-MAS Al ²⁷)	14
2.2.1.3. Difracción de rayos -X.	14
2.2.1.4. Espectroscopia FT-IR de Piridina Adsorbida (FTIR-Piridina).	15
2.2.2. Caracterización de los catalizadores.	16
2.2.2.1. Absorción atómica	16
2.2.2.2. Espectroscopia ultravioleta-visible (Reflectancia Difusa)	17

2.2.2.3. <i>Determinación de la dispersión metálica por Espectroscopía FTIR de CO Adsorbido (FT-IR-CO).</i>	17
2.2.2.4. <i>Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).</i>	18
2.2.2.5. <i>Análisis a temperatura programada (TPR, TPO)</i>	19
2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA.	20
RESULTADOS Y DISCUSIONES.	23
3. LOS SOPORTES γ -Al ₂ O ₃ Y γ -Al ₂ O ₃ -Ce	24
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES	24
3.1.1. Área específica.	24
3.1.2. Patrones de difracción de rayos- X	26
3.1.3. Resonancia magnética nuclear RMN-MAS Al ²⁷	28
3.1.4. Espectroscopía FT-IR de piridina adsorbida	30
3.1.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	32
3.2. ACTIVIDAD DE LOS SOPORTES	35
3.2.1. Combustión catalítica de tolueno en los soportes γ -Al ₂ O ₃ y γ -Al ₂ O ₃ -Ce	35
3.2.1.1. <i>Determinación del contenido de carbón en superficie de los soportes</i>	39
3.3. CONCLUSIONES.	40
4. CATALIZADORES DE Pd y Pt PROMOVIDOS Ce	42
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Pd/Al ₂ O ₃ Y Pd/ Pd/Al ₂ O ₃ -Ce CON 1, 5 y 10 % EN PESO DE Ce	42
4.1.1. Determinación del contenido de Pd y Pt por absorción atómica.	42
4.1.2. Espectroscopia ultravioleta-visible (Reflectancia Difusa)	42
4.1.3. Determinación de la Dispersión por FTIR-CO	44
4.1.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	49
4.1.5. Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H ₂)	55
4.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES DE Pd SOPORTADO EN γ -Al ₂ O ₃ y γ -Al ₂ O ₃ -Ce	56
4.2.1. Combustión de benceno	58
4.2.2. Combustión de tolueno	61
4.2.2.1. <i>Determinación del contenido de carbón superficial</i>	64
4.2.3. Reacción de combustión del catalizador de referencia	65
4.2.4. Determinación de la relación Pd ⁰ /PdOx en el catalizador de Pd/ACe10, después de 20 h de combustión de tolueno, por Espectroscopía FTIR de CO Adsorbido (FTIR-CO).	69
4.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES DE Pt/A y Pt/ACe CON 1 y 10 % EN PESO DE Ce.	70
4.3.1. combustión de tolueno	
4.4. CONCLUSIONES	73

5. CATALIZADORES DE Pt PROMOVIDOS CON La.	75
5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES	75
5.1.1. Área específica.	75
5.1.2. Resonancia magnética nuclear (RMN-MAS Al ²⁷)	76
5.1.3. Patrones de difracción de rayos- X	77
5.1.4. Espectroscopia FT-IR de piridina adsorbida	78
5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	81
5.2.1. Determinación del contenido de Platino por Absorción atómica	81
5.2.2. Espectroscopía FT-IR de CO adsorbido	82
5.2.3. Determinación de la Dispersión por FTIR-CO	82
5.2.4. Perfiles de reducción a temperatura programada de H ₂ (TPR)	86
5.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES DE Pt SOPORTADO EN γ -Al ₂ O ₃ y γ -Al ₂ O ₃ -La	87
5.3.1. Combustión de tolueno	88
5.3.1.1. <i>Determinación del contenido de carbón en la superficial</i>	91
5.3.2. Combustión de benceno	92
5.4. CONCLUSIONES	95
CONCLUSIONES GENERALES	97
PERSPECTIVAS	98
REFERENCIAS	99
ANEXO 1. DESCRIPCIÓN DE TÉCNICAS EXPERIMENTALES.	103

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃-Ce (0, 1, 5 y 10% en peso de cationes de cerio), Pt/ γ -Al₂O₃-Ce (0, 1, y 10% en peso de cationes de cerio) y Pt/ γ -Al₂O₃-La (0.5, 1, 10 y 20% en peso de lantano) para ser usados en combustión de benceno (2600 ppm.) y tolueno (1400 ppm.) a baja temperatura. La γ -Al₂O₃ fue impregnada desde la fase Boehmita con iones de Ce³⁺ o de La³⁺ provenientes de una sal de nitrato con el objetivo de aumentar las interacciones entre las diferentes especies en el catalizador y de esta manera mejorar la estabilidad térmica, la actividad catalítica en la combustión de benceno y tolueno a baja temperatura (100 °C) e inhibir la formación de especies carbonaceas.

Los catalizadores fueron caracterizados por: adsorción de N₂ para la obtención del área específica por método BET, difracción de rayos-X, Resonancia magnética nuclear (RMN), Espectrofotometría Ultravioleta-visible, Infrarrojo FT-IR de la Adsorción de piridina y de CO, análisis a temperatura programada TPR, TPO, y Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

Las pruebas catalíticas de la combustión de benceno y tolueno se llevaron a cabo en los intervalos de temperatura de 100-300 °C y 100-400 °C respectivamente. A los catalizadores se les realizó dos pruebas catalíticas y una de estabilidad. La prueba de estabilidad se realizó a 250 °C para el benceno y 310 °C para el tolueno, todos los catalizadores trabajaron a un flujo de tolueno o benceno/aire de 100 mL/min en un sistema a presión atmosférica.

El análisis de difracción de rayos-X muestra la ausencia de la señal correspondiente a la fase cristalina de la especie CeO₂ en el difractograma del soporte con 1 % en peso de cerio, esto puede ser debido a una alta dispersión de la especie CeO₂ o a la ausencia de esta.

El estudio de XPS nos muestra que el soporte con 1% de cerio solo presenta la especie Ce₂O₃, mientras que en los soportes con 5, 10 y 20 % de cerio se hace presente la señal de difracción correspondiente a la fase cristalina correspondiente al CeO₂ y los espectros de XPS presenta el pico característico en 915 eV a la especie CeO₂.

El análisis FT-IR de piridina adsorbida nos indica una disminución en el número de sitios ácidos en la γ -Al₂O₃ cuando se incrementa el porcentaje de cerio o de lantano siendo más grande la disminución con éste último. Con respecto al área específica solo se nota un cambio significativo en los soportes con 20 % de cerio o lantano; esto puede ser debido a que el % en peso de Ce o La contribuye con un área menor a la que proporciona el mismo peso de γ -Al₂O₃, esto se debe a que los óxidos de cerio y lantano son más cristalinos que la γ -Al₂O₃. En el caso del estudio de RMN de Al²⁷ se observa una tendencia en el incremento de los aluminios en sitio tetraédricos con respecto a los aluminios en sitios octaédricos lo cual podría deberse a que los aluminios de la superficie que interacciona con las especies de cerio y lantano logran completar su coordinación. Los perfiles de reducción de los catalizadores de Pd muestran un pico a los 79 °C correspondiente a la oxidación del PdO los picos en 136 y 200 °C pueden ser el resultado de las especies oxidadas de PdOx y CeO₂ que se encuentran interaccionando de tal forma que aumenta la estabilidad del óxido de PdOx y facilita la reducción del óxido de cerio CeO₂ en el caso de los catalizadores de Pt promovido con lantano se observa que un incremento en el contenido de lantano estabiliza a las especies PtO ya que la señal en el perfil de reducción se presenta a mayor temperatura conforme se incrementa el contenido de lantano lo que sugiere que la interacción de especies de platino con especies de lantano da estabilidad a las primeras. Los espectros de UV-Vis de los catalizadores de Pd nos muestran una aproximación del entorno químico del Paladio el cual es de gran importancia en conjunto con los XPS ya que un entorno más o menos electronegativo le dará a las especies de paladio un comportamiento catalítico diferente en la combustión de benceno o tolueno.

Los resultados de la primer prueba de la actividad catalítica durante la combustión de benceno y tolueno, mostraron que los catalizadores con bajos contenidos de cationes de cerio (0, 1 % en peso) o de cationes de lantano (0,0.5,1 % en peso) presentan una mejor actividad que los catalizadores con alto contenido de cerio (5,10 % en peso) o de lantano(5,10,20 % en peso). Este comportamiento cambia conforme transcurre el tiempo de reacción. En la segunda prueba catalítica, luego de 20 h de reacción, se tiene un incremento en la actividad de los catalizadores con mayor contenido de cerio o de lantano igual, e incluso en algunos casos supera la actividad de los catalizadores con bajo contenido. La prueba de estabilidad mostró que después de 30 h de reacción, los catalizadores con mayor contenido de cerio o de lantano,

presentan mejor estabilidad catalítica que los catalizadores con bajos contenidos de cerio o lantano.

Los perfiles de oxidación TPO mostraron un menor contenido de carbono superficial en los catalizadores con mayor contenido de cerio. Este resultado junto con la actividad catalítica nos permite concluir que los catalizadores con mayor contenido de cerio, presentan una mejor actividad durante la combustión de benceno y tolueno. Esto es explicado por una fuerte interacción entre los diferentes pares redox ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ y $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{2+}$) y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo que permite tener una superficie más oxidante que evita la formación de especies carbonaceas que inhiben la actividad catalítica.

Los catalizadores con cationes de lantano, presentan un comportamiento gaussiano en la estabilidad a contenidos mayores del 10 % de La, esto es interpretado por un bloqueo de los sitios ácidos del catalizador (propiedad importante en un catalizador para una buena combustión). Un contenido del 10 % en peso de lantano, es el mas adecuado ya que no se bloquean totalmente los sitios ácidos del catalizador además aseguramos un mayor número de interacciones entre las especies Pt^0 , PtO_x , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y La_2O_3 donde esta última proporciona estabilidad evitando la sinterización del catalizador.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son conocidos como los principales contaminantes del aire ya sea a través de su naturaleza tóxica o maloliente, o indirectamente como precursores de ozono y de “smog”. Sus principales fuentes de emisión, según la USA Environmental Protection Agency (EPA) [1], son los vehículos de transporte como automóviles y camiones, los cuales contribuyen aproximadamente con un 40% de las emisiones de COV. El 60% restante resulta de las fuentes estacionarias como son las plantas industriales como la industria química orgánica, polímeros, fibras y unidades más pequeñas tales como las de pinturas, impresiones, etc. Generalmente se encuentran dos grupos de COV los hidrocarburos que incluye los compuestos oxigenados como los alcoholes, y los hidrocarburos halogenados. Se han desarrollado diversos métodos para la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles (COV), debido al continuo aumento de emisiones y en relación con restricciones legislativas. Los métodos para la eliminación se pueden clasificar en dos grupos: destructivos y no destructivos [2]. En los métodos destructivos, los COV se transforman en compuestos inertes o menos tóxicos que los de partida, mientras que en los métodos no destructivos, los COV presentes en las corrientes gaseosas son retenidos pero no son transformados (ver Tabla 1).

Tabla 1. Resumen de los métodos de control de COV [3].

<i>Método destructivo</i>	<i>Fuente emisora</i>	<i>Categoría de COV</i>	<i>Concentración de COV, ppmv</i>
Oxidación térmica	PV,ST,TO,WW	AHC, HHC, A, K	20-1000
Oxidación catalítica	PV,ST,TO,WW	AHC,HHC * , A,K	50-10.000
<i>Método no destructivo</i>			
Encendido	F,PV,ST,TO,WW	AHC,A,K	
Condensación	PV,ST,TO	AHC,HHC * , A,K	5-12.000
Adsorción	PV,ST	AHC, HHC, A	20-20.000
Absorción	PV,ST,TO	A,K	1.000-20.000
Boilers y Procesos decaentado	PV	AHC,A,K	
Biofiltración	PV,WW	AHC,HHC * , A,K	500-2.000
Membranas de separación	PV,TO	AHC,HHC, A,K	0-1000
Oxidación UV	PV	AHC,HHC, A,K	

Leyenda:

Fuente emisiones: F = fugitivas; PV = procesos venteo; ST = tanques;
TO = operación de transferencia; WW = operaciones con aguas de desecho.

Categorías COV:

AHC = hidrocarburos alifáticos y aromáticos;
HHC = hidrocarburos halogenados (* = aplicabilidad limitada);
A = alcoholes, glicoles, éteres, epóxidos y fenoles;
K = cetonas y aldehídos

A continuación se exhibe algunos COV más comunes: Tolueno, Xilenos, Isopropanol, Eteres glicólicos, Olefinas, Naftas, Destilados del petróleo, Acetona, Parafinas, Metil-etil-cetona Aromáticos (benceno, etc.) y Tricloroetilen.

La incineración es el método más utilizado para la combustión de COV en fuentes fijas. Los sistemas de oxidación o incineración pueden dividirse, a su vez, en dos tipos principalmente: oxidación térmica y oxidación catalítica.

En la oxidación térmica, la eficiencia de un incinerador puede verse afectada por la naturaleza y concentración de los compuestos orgánicos, la temperatura de ignición y el tiempo de residencia o el volumen del catalizador. La combustión total de los COV en un incinerador es conseguida en un intervalo de tiempo de 0,5 a 2 s si se tiene la temperatura adecuada, de 760 °C en adelante, y una turbulencia que asegure una buena mezcla del COV con el aire. La destrucción no es completa si alguno de estos criterios no se cumple, debido a que se pueden presentar los siguientes inconvenientes:

1. Los gases pueden sufrir tensiones térmicas, generando explosiones, que pueden romper un ducto, dando como resultando una contaminación severa a la atmósfera [1].
2. Favorece la formación de compuestos nocivos como los NO_x, que se forman a alta temperatura (mayores a 700 °C).por lo que resulta importante desarrollar catalizadores para la oxidación completa de COV con el fin de satisfacer los niveles de emisión que serán permitidos en un futuro cercano por muchos países, entre los cuales se incluye México.

La oxidación catalítica es un proceso similar a la incineración térmica que actualmente es uno de los más importantes para la destrucción de COV, sin embargo en la oxidación catalítica se requiere una energía de activación menor que el quemado térmico, logrando que la oxidación completa se produzca a temperaturas cercanas a 400 °C y de esta manera se evite la formación de compuestos nocivos como los NO_x [1,4].

La oxidación catalítica de COV se lleva a cabo a bajas concentraciones de reactivos y alta concentración de oxígeno. Las reacciones de oxidación son altamente exotérmicas y cuando se llevan a cabo con alta concentración de reactivos estos procesos son realmente generadores de calor. Cuando la concentración de reactivos es baja, el proceso es un consumidor de calor y la corriente gaseosa debe ser precalentada hasta cierta temperatura. En consecuencia, puede ser un proceso costoso calentar la corriente gaseosa para alcanzar niveles de velocidad de reacción apreciables. Como resultado, la oxidación catalítica de COV resulta más económica si la reacción se lleva a cabo a temperaturas mas bajas. La combustión catalítica de COV presentes en bajas concentraciones (10-10.000 ppm) en efluentes gaseosos es una técnica promisoría en la tecnología de descontaminación. En la mayoría de los casos la combustión catalítica parece ser la tecnología óptima para reducir drásticamente las emisiones de COV, sin embargo la formulación catalítica no parece ser tan fácil debido a la gran variedad de moléculas de COV y a la naturaleza complicada de las mezclas de COV. La combustión catalítica permite alcanzar conversiones cercanas al 99% operando a temperaturas mas bajas (300-500 °C) comparada con la combustión térmica (700-1200 °C), la disminución de la temperatura de operación significa un ahorro en combustible para precalentar la corriente gaseosa y el reactor.

Actualmente se están llevando a cabos investigaciones hacia el desarrollo de catalizadores multifuncionales para mejorar la destrucción de los COV hacia productos finales mas benignos De acuerdo a las consideraciones anteriores, se requiere un catalizador altamente activo (>95% de conversión), selectivo (es decir que no se obtengan productos de oxidación parcial), estables y velocidad de desactivación baja.

No existe una teoría general acerca del mecanismo de oxidación catalítica de hidrocarburos, sin embargo se pueden formular algunas observaciones que conducen a la hipótesis general acerca de como la reacción tiene lugar. El mecanismo para la oxidación catalítica total depende del tipo de catalizador usado. Como el oxígeno está siempre presente en gran exceso,

la concentración superficial de oxígeno es siempre relativamente alta. Esto significa que la concentración de oxígeno es constante y la velocidad de reacción es solamente función de la concentración de COV.

Los catalizadores utilizados en la combustión de COV se clasifican en dos tipos óxidos metálicos y metales nobles. Los catalizadores de óxidos metálicos se caracterizan por su alta movilidad electrónica y estados de oxidación positivos. Son menos activos que los metales nobles soportados, pero son resistentes al envenenamiento. Los catalizadores de óxidos más estables son los metales alcalinos, alcalino-térreos, tierras raras y actínidos. Los óxidos de estabilidad intermedia son: Fe, Co, Ni, Cd, Sb y Pb. Los óxidos que son inestables son los de metales nobles Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Au y Ag. Ésta clasificación se debe a que los metales que no forman óxidos estables permanecen como metales reducidos durante las reacciones de oxidación a temperaturas moderadas. Lo cual sugiere que los catalizadores de metales nobles son a base de Pt, Pd, Ag y Au y suelen estar soportados sobre óxidos del tipo γ -Al₂O₃ o SiO₂ de los cuales utilizamos la γ -Al₂O₃ ya que presenta una buena área superficial y acidez que son propiedades importantes que debe tener el soporte para la elaboración de catalizadores para la combustión.

Numerosos estudios de oxidación [5,6] de hidrocarburos han sido realizados utilizando catalizadores a base de metales nobles soportados en diferentes óxidos metálicos los cuales pueden ser promovidos principalmente con cationes metálicos de la familia de los alcalinos, alcalino-térreos, tierras raras y actínidos, buscando que los catalizadores adquieran mayor estabilidad térmica y área.

En la presente tesis se presentan los resultados de la síntesis, la caracterización y la actividad catalítica de los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃- CeO₂, Pt/ γ -Al₂O₃- Ce y Pt/ γ -Al₂O₃- La₂O₃, en la combustión de benceno y tolueno.

Con el objeto de una mayor interacción entre la γ -Al₂O₃ con los iones de lantano o de cerio, buscando aumentar la interacción de las especies de óxido de lantano u óxido de cerio con la γ -Al₂O₃, que la que se tiene cuando esta es impregnada desde la fase γ -Al₂O₃, con el fin de favorecer la combustión de contaminantes como benceno y tolueno a baja temperatura. *El soporte γ -alúmina fue impregnada con una sal de nitrato de lantano o de nitrato de cerio desde la fase bohemita.*

La obra esta escrita en 5 capítulos, un apartado de conclusiones y recomendaciones así como una lista de 68 referencias consultadas.

A continuación se describen brevemente los contenidos fundamentales de cada capítulo y del apartado.

En el capítulo 1 se presenta una breve revisión de las características de los soportes y metales nobles más empleados en la síntesis de catalizadores utilizados en la combustión de compuestos orgánicos volátiles, así como los antecedentes sobre la combustión de benceno y tolueno obtenidos hasta el momento.

En el capítulo 2 se describen las técnicas que se usaran para la caracterización de los soportes y los catalizadores, así como el sistema de reacción. Entre las técnicas de análisis figuran: Adsorción física de N₂, Difracción de rayos X (r-X), Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN-MAS Al²⁷), Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia Ultravioleta-Visible de reflectancia difusa (UV-VIS de reflectancia difusa), Análisis a temperatura programada como son reducción a temperatura programada (TPR) desorción a temperatura programada y oxidación a temperatura programada (TPO), Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y Espectroscopia de Absorción atómica (A.A.). La cuantificación de los productos de reacción por cromatografía de gases.

En los capítulos 3, 4 y 5 se presentan los resultados de la caracterización de los soportes y catalizadores, así como su actividad catalítica en la combustión de benceno y tolueno. Los resultados de la alúmina promovida con cerio se muestran en el capítulo 3. Los resultados de los catalizadores Pd/alúmina-cerio se muestran en el capítulo 4 y los resultados de los soportes alúmina promovida con lantano y los catalizadores Pt/alúmina-La se presentan en el capítulo 5.

También se incluye, un apartado de conclusiones del trabajo y las líneas de investigación que se desprenden de el. Se incluye un anexo en el cual se describe de manera breve los fundamentos de cada técnica de análisis.

1. ANTECEDENTES

1.1. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

Los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) son aquellas sustancias a base de carbono presentes en la atmósfera, con una presión de vapor superior a 0.14 mmHg a 25°C. Generalmente, contienen entre 2 y 12 átomos de carbono.

A partir de la revolución industrial del siglo XIX el ser humano ha ido modificando gradualmente el balance natural del contenido de COV presentes en la atmósfera, hasta el punto en que sus efectos se hacen notar de forma evidente.

La necesidad de vigilar las concentraciones de COV en la atmósfera, se deriva fundamentalmente de tres factores:

1. Su propia toxicidad.
2. La formación de oxidantes fotoquímicos.
3. Su importancia como precursores de partículas finas en áreas urbanas, especialmente los hidrocarburos aromáticos y sus productos de oxidación.

Las fuentes de COV más importantes son:

- Fuentes móviles: tráfico rodado principalmente (coches)
- Refinamiento, almacenamiento y distribución de productos petrolíferos
- Evaporación de disolventes orgánicos
- Residuos (depósitos de basura)
- Agricultura e industria alimentaria
- Fuentes naturales [2]

Los métodos para la eliminación de COV se pueden clasificar en dos grupos: destructivos y no destructivos [2]. En los métodos destructivos, los COV se transforman en compuestos inertes o menos tóxicos que los de partida. En los métodos no destructivos, los COV presentes en las corrientes gaseosas son retenidos pero no son transformados. Entre los primeros se

encuentran la incineración o quemado térmico y la oxidación catalítica, mientras que entre los métodos no destructivos están la adsorción (generalmente sobre un carbón activo), la condensación y la absorción sobre agua o compuestos orgánicos. La selección de uno u otro método depende de: la naturaleza, el caudal y la concentración del contaminante, la concentración permitida en la corriente de salida y la presencia de venenos para el catalizador o de sólidos en la corriente gaseosa.

El presente trabajo esta dirigido a la eliminación de COV por el método de oxidación catalítica

1.2. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE COV

La oxidación catalítica de COV se ha llevado a cabo utilizando ya sea metales nobles ú óxidos de metales de transición. Ambos han sido empleados tanto para oxidación completa como para oxidación selectiva, pero los metales nobles han resultado ser más activos, sobre todo para la oxidación total [5,6].

Los requisitos que debe cumplir un catalizador para ser usado en la oxidación catalítica son:

1. Actividad a baja temperatura: en algunos casos la mitad de los costos de operación de un sistema de oxidación catalítica corresponden al combustible para precalentar el gas, por lo tanto cuanto menor sea la temperatura de operación del catalizador, menores serán los costos de combustible auxiliar y en consecuencia la oxidación catalítica se vuelve más competitiva.
2. Actividad para una amplia gama de COV: como la composición química de las emisiones de COV varía de una fuente a otra, es necesario desarrollar catalizadores que oxiden una amplia gama de compuestos de forma completa y no selectiva
3. Diseño de catalizadores que minimicen su desactivación: La desactivación debido a impureza o por envenenamiento con átomos de cloro es inevitable pero se debe minimizar. Por lo tanto las propiedades físicas y químicas deben optimizarse para lograr una mayor vida útil del catalizador.
4. Multifuncionalidad: Investigaciones recientes han mostrado que la destrucción de COV sobre ciertos catalizadores no solo ocurre por oxidación sino que también lo hace por hidrólisis [2]. Actualmente se están llevando investigaciones hacia el desarrollo de

catalizadores multifuncionales para mejorar la destrucción de los COV hacia productos finales más benignos.

Numerosos estudios de oxidación [5,6] de hidrocarburos han sido realizados utilizando catalizadores a base de metales nobles y las conclusiones a las que se ha llegado es que:

1. Pueden seguir tanto un mecanismo Langmuir-Hinshelwood (reacción entre el oxígeno y el reactivo ambos adsorbidos), como el mecanismo de Downie (reacción entre oxígeno adsorbido y una molécula de reactivo en fase gaseosa).
2. Sobre Pt, se ha demostrado que la oxidación ocurre mas rápido en aire que con oxígeno puro debido a la formación de óxidos relativamente inactivos de Pt(IV) en atmósferas altamente oxidantes.
3. El Pt y el Pd tienen alta actividad para la oxidación total de parafinas, y son más activos que los óxidos metálicos.
4. El mecanismo general de oxidación sobre metales nobles implica la adsorción disociativa del oxígeno de manera rápida



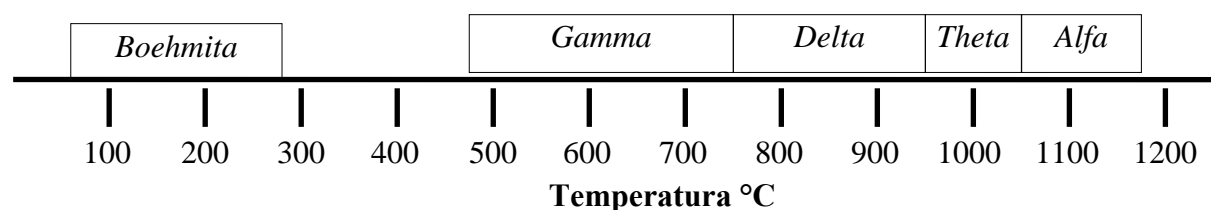
Donde, la [] representa un centro activo. A continuación el reactivo orgánico gaseoso reacciona con [] o el reactivo puede adsorberse.

La mayoría de las investigaciones están centradas en medidas de la conversión en función de la temperatura y de la composición del catalizador. El desarrollo de catalizadores para el control de la contaminación del aire puede llevar a un conocimiento fundamental de los procesos catalíticos superficiales [7]

1.3. LA ALÚMINA COMO SOPORTE

La alúmina es obtenida por precipitación de soluciones acuosas que contienen iones Al^{3+} . Estos precipitados presentan una consistencia gelatinosa que contiene pequeños cristales de boehmita, que es luego trasformada por tratamientos térmicos en sus diferentes fases.

El siguiente diagrama indica los intervalos de temperatura en que se forman las diferentes fases de la alúmina cuando se parte de una Boehmita.



Las fases de alúmina que son relevantes en este trabajo son la γ -alúmina y la α -alúmina. La γ -alúmina se obtiene por calcinación de boehmita en un intervalo de temperaturas de 500 a 700 °C, y la α -alúmina se obtiene por la calcinación de boehmita o por calentamiento de γ -alúmina hasta temperaturas de alrededor de 1100 °C. La γ -alúmina presenta un arreglo cúbico empacado, con un esquema ABCABC, en el cual hay espacios octaédricos y tetraédricos donde se pueden acomodar los cationes [8,9].

La γ -alúmina, es un material mesoporoso, con una relativa alta área específica, que puede presentar sitios ácidos de Brønsted y Lewis y un diámetro de poro grande por lo que es ampliamente usada como soporte de metales, permitiendo una alta dispersión del metal. Estas características sumadas a su bajo costo, hace que sea uno de los soportes más utilizados en la elaboración de catalizadores [10].

En el uso de la γ -alúmina como soporte de metales en procesos de alta temperatura y cuando existen procesos exotérmicos, como la combustión, se observa una reducción de la actividad catalítica de los metales. Las principales causas reportadas de este fenómeno son la formación de depósitos de coque y la sinterización metálica [10]. En cuanto a la sinterización metálica se ha mostrado que el efecto es causado parcialmente por la recrystalización del soporte debido a la transformación de la γ -alúmina [11,12] en corundum (α -alúmina); cambiando así la superficie activa y produciendo una estructura de baja área específica que a su vez genera una modificación en las partículas de metal dispersas [13]; Esto, motivo la búsqueda de aditivos que mantuvieran y mejoraran las características de la alúmina, encontrando que el empleo de SiO_2 , BaO , CeO_2 y La_2O_3 inhiben la sinterización de la γ -alúmina [10, 11, 14,15].

1.4. MODIFICIÓN DE LA γ -ALÚMINA CON La y Ce.

Debido a los efectos de promoción que genera la adición de CeO_2 y La_2O_3 a catalizadores metal-soportados, se han publicado una amplia variedad de estudios. A continuación se presentan resúmenes sobre las aportaciones de trabajos en la literatura.

En la literatura se ha encontrado que catalizadores preparados por impregnación sucesiva con cerio y metales preciosos (utilizando sales de nitrato o cloruro) seguido por secado y calcinado. La presencia de iones cloruro, residuales de la preparación del catalizador aumenta la estabilidad del cerio en un bajo estado de oxidación con la formación de un oxicloruro CeOCl [16,17]. No es necesaria la presencia de un metal noble para la formación de CeOCl , sin embargo, facilita la reducción superficial de CeO_2 a bajas temperaturas y favorece la aparición de oxicloruros [18].

Cuando los aditivos utilizados son lantano (La) y/o el cerio (Ce), se ha encontrado por medio de difracción de rayos X y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X, que las especies responsables de la estabilización de la γ -alúmina es el aluminato de lantano, LaAlO_3 y el aluminato de cerio CeAlO_3 , respectivamente. Por otra parte, se ha concluido que la γ -alúmina se estabiliza por interacciones superficiales con un óxido tipo perovskita, LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ce}$). La fuerza de interacción entre LnAlO_3 y Al_2O_3 que da la estabilidad, podría ser resultado de analogías estructurales entre estos dos óxidos que presentan un empaquetamiento cúbico centrado en las caras fcc [11, 14, 15, 19, 20], los cuales se depositan en sitios superficiales que poseen una alta acidez de Lewis (aristas o esquinas) donde forma microdominios que obstaculizan los cambios estructurales que conduce a la α -alúmina [14, 19].

La alúmina modificada con la adición de lantano o cerio por el método sol-gel muestra que a bajos contenidos de cerio o lantano provoca que la alúmina presente cambios texturales que incrementan la acidez Lewis y aumente la estabilidad térmica de la alúmina [21].

El acoplamiento redox entre Ce^{3+} - Ce^{4+} con la habilidad para cambiar a Ce^{4+} (CeO_2) bajo condiciones oxidantes y a Ce^{3+} (Ce_2O_3) bajo condiciones reductoras le da la característica de promover la reducción u oxidación del óxido metálico o del metal noble respectivamente ($\text{MO} = \text{PtO}_x, \text{PdO}_x, \text{Rh}_x\text{O}_y$ y $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}$), además de la formación de compuestos

intermetálicos M-Ce [22, 23].

El óxido de cerio CeO_2 tiene una estructura de fluorita (CaF_2) que consiste de un arreglo de empaquetamiento cúbico. A bajos contenidos de cationes de cerio se ha detectado por XPS y Raman la formación de CeAlO_3 y la formación del aluminato debida a la presencia del metal (Pd, Pt) [23].

En el caso de la adición de cationes de cerio a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método de impregnación, seguido de un tratamiento térmico a alta temperatura, se ha reportado que el óxido de cerio CeO_2 segrega formando cristales mas grandes [23].

1.5. CATALIZADORES DE Pd O Pt SOPORTADOS EN γ -ALÚMINA-La Y γ -ALÚMINA-Ce EN LA COMBUSTIÓN DE COV.

La literatura sobre la combustión catalítica de diferentes contaminantes nos presenta una gran variedad de catalizadores preparados por diferentes técnicas y cuyos métodos de activación son variados. A continuación presentamos la bibliografía tomada como referencia para los resultados obtenidos en la presente tesis.

Los óxidos metálicos de tipo peroskita utilizados comúnmente como soportes de metales nobles presentan actividad catalítica en combustión COV [24, 25].

Los catalizadores más utilizados para la combustión de COV son los metales nobles principalmente Pt y Pd, donde la actividad catalítica depende de varios factores: en el soporte, el catalizador y condiciones de reacción. Los catalizadores de paladio presentan una mayor actividad para la oxidación de NO, metano y olefinas, mientras que los catalizadores de Pt son mas activos para la oxidación de las parafinas que contienen tres o mas átomos de carbono [1].

La actividad de los catalizadores de metales nobles (Pd, Pt, Rh) soportados durante la combustión de compuestos orgánicos volátiles depende considerablemente de la acidez del soporte. Ishikawa y col. [26] encontraron que la actividad de los catalizadores Pt/soporte en la combustión de propano siguen el orden de actividad $\text{Pt/SiO}_2 > \text{Pt/Al}_2\text{O}_3 = \text{TiO}_2 = \text{CeO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3$. Este orden es similar a la fuerza ácida de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{TiO}_2 >$

$\text{SiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3$ aunque existe evidencia que Pt/SiO_2 es la excepción en esta relación [26, 27, 28].

Se han realizado estudios de combustión en catalizadores de metales soportados con y sin cationes de Ce o de La, donde se observa que dopar con cationes de lantano favorece la dispersión del metal y evita la sinterización de éste. Shyu y Otto [29] encontraron que los catalizadores de Pt soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$, tienen una fuerte interacción entre Pt-CeO_2 bajo condiciones oxidantes, dando como resultado la formación de Pt^{2+} en la superficie en forma de PtO que interactúa con CeO_2 , posteriormente con un tratamiento de reducción a 500 °C el Pt oxidado pasa a ser Pt^0 y la CeO_2 permanece sin cambio.

Un estudio de Meng - Fei Lou y col. Reporta la actividad de catalizadores de Pd soportado en $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ en la combustión de 5 ppm de tolueno en un intervalo de temperatura que va de 200 a 300 °C. Como resultado tienen la obtención del 100% de combustión de tolueno a 210 °C, lo cual lo atribuyen a la estabilidad térmica y la interacción entre el Pd y $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [30].

En la literatura se encuentra que la combustión de tolueno (800 ppm) se lleva a baja temperatura (intervalo de la prueba 200-450 °C) cuando iones de Cs son adicionados al catalizador de Cu/Zeolita se tiene un 20 % de conversión de tolueno a CO_2 y H_2O , alcanzando el 100% de conversión a una temperatura de 350 °C. El comportamiento de la actividad en estos catalizadores puede ser atribuido a dos efectos el primero a la modificación de la distribución natural de las especies de Cu en el soporte por la presencia de los cationes de Cs. El segundo efecto al cual se le atribuye [31].

Por otra parte se han realizado estudios de zirconia pilariada modificada con cerio, lantano y/o praseodimio y cuyos resultados muestran mejorar la actividad catalítica del catalizador de Pd soportado en zirconia pilariada, obteniendo combustión de tolueno desde los 160 °C y alcanza el 98 % de combustión a partir de los 210 °C y donde concluyen que este comportamiento en la actividad puede ser debido a las propiedades morfológicas de cada catalizador [32].

Una propiedad química como la electronegatividad juega un papel muy importante en la combustión ya que de acuerdo a los estudios de la combustión de propano en catalizadores de

Pt/ Al₂O₃ modificado con diferentes aditivos muestra que la actividad de los catalizadores de Pt se incrementa conforme es mayor la electronegatividad. Esta variación en la actividad se debe al efecto del aditivo sobre el estado de oxidación del Pt. El platino que se encuentra con un aditivo electrofilico es más resistente a la oxidación en una atmósfera oxidante [33].

En la literatura se reporta que el incremento en la concentración de oxígeno adsorbido en el catalizador de Cu soportado en TiO₂ conforme se aumenta el contenido de cobre, presentando un máximo en la actividad catalítica para el catalizador con 5% de Cu. La combustión de benceno se llevó en el intervalo de temperatura de 200 a 500 °C. Los catalizadores con contenido de cobre igual o menor al mencionado arriba presentan un 15 % conversión de benceno a CO₂ y H₂O desde los 200 °C alcanzando el 100 % de conversión a los 300 °C[34].

La investigación de Yazawa y col. [35], muestra que para tener una máxima combustión se necesita tener una relación M^o-MOx óptima. Esto a su vez depende de tener la relación adecuada S (S está definida como la razón estequiométrica [O₂] / [nCOV]) donde n es el coeficiente estequiométrico. La combustión de propano con diferentes concentraciones de oxígeno muestra que se requiere una gran cantidad de éste, lo que ha determinado el uso preferente de aire.

Los estudios de catalizadores que utilizan metales nobles como el Pt y Pd soportados, con el objeto de llevar a cabo la combustión de compuestos orgánicos volátiles COV a bajas temperaturas y ser selectivos a CO₂ y H₂O, reportan un contenido metálico en un intervalo que va de 0.3 a 5 % en peso del metal noble [29,35-39]. El intervalo de las partes por millón del reactivo utilizado durante las pruebas catalíticas oscila entre 25 y 1000 ppm. Usando alrededor de 100 ppm en las pruebas catalíticas los autores han reportado combustión a partir de 150 °C, alcanzando el 100% de la combustión a temperaturas alrededor 260 °C; cuando, las concentraciones son mayores a estas la combustión inicia alrededor de los 180 °C. En la combustión de tolueno se presenta un comportamiento similar, donde las temperaturas de combustión inician a 250 °C y se alcanza el 100% de la combustión alrededor de los 340 °C. Los métodos utilizados en la activación de estos catalizadores es tan variado y en ocasiones presentan un alto costo ya que requieren de varios tratamientos térmicos así como el uso de una gran variedad de gases (N₂, H₂, He) [1,4, 26-29, 35-39].

Se conoce que la actividad catalítica para la mayoría de reacciones se favorece al aumentar el grado de dispersión de Pt; sin embargo, en la combustión de COV presenta un efecto inverso en los catalizadores de Pt, donde, una alta dispersión de Pt disminuye la actividad catalítica y un aumento en dicha actividad se favorece con partículas grandes de Pt [40,41]

EL estudio de la actividad catalítica de los catalizadores de Pd soportado en ZrO, SiO₂, Nb₂O₃, SnO₂, WO₃ y MgO durante la combustión de tolueno (950 ppm) se realizó entre 150 y 550 °C muestra que la afinidad del Pd por el oxígeno depende de la acidez o basicidad del soporte. Cuando el soporte es de ácido se facilita la oxidación del metal y cuando el soporte es básico se dificulta la oxidación del Pd [42].

Un estudio de Teresita F. Garetto y col. [43] sobre la combustión de benceno en catalizadores de Pt/V₂O₅-TiO₂ a diferentes contenidos de V₂O₅, donde el vanadio se dispersa como V⁴⁺ formando una monocapa sobre el óxido de titanio. El catalizador de Pt/V₂O₅-TiO₂ fue más activo que Pt/V₂O₅ y Pt/TiO₂. La dispersión del platino en el soporte V₂O₅-TiO₂ crece con el contenido de V₂O₅ mientras que la actividad del catalizador decrece, esto nos lleva a la conclusión de que la reacción de combustión es sensible a la estructura, siendo favorecida sobre cristales metálicos de Pt grandes. La combustión de benceno se realizó entre 150 y 600 °C alcanzando el 100% de conversión a 475 °C.

Por otra parte el estudio de la combustión de tolueno (40ppm) sobre catalizadores de Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂, muestra que la conducta redox y la actividad catalítica dependen de la razón molar entre el Ce y Zr. El orden de la actividad en términos de “x” es 0.4>0.2>0. La combustión de tolueno se llevó a cabo entre 190 y 250 °C, el 100% de conversión se obtuvo a 250 °C [44].

1.6. JUSTIFICACIÓN

El depósito de cationes de lantano y de cerio en óxidos metálicos como alúmina se ha realizado ya sea por impregnación en el sólido comercial o bien por el método de sol-gel. En el primer caso los cationes de cerio se depositan en la superficie mientras que en el segundo caso se favorece que los cationes de lantano o cerio puedan eventualmente introducirse en la red de la alúmina. En el presente trabajo, la propuesta es la obtención de soportes γ -Al₂O₃-La y γ -Al₂O₃-Ce por medio de la impregnación de cationes de cerio o de lantano a partir de la

fase Boehmita con el objeto de favorecer una mayor interacción con la superficie de la γ - Al_2O_3 .

Investigaciones realizadas [26] han mostrado que la actividad de los catalizadores utilizados en la combustión se ve favorecida, conforme aumenta la acidez del soporte, lo que hace que la γ -alúmina sea una buena candidata para ser utilizada como soporte; sin embargo, la combustión es un proceso altamente exotérmico que provoca la sinterización de la γ -alúmina y la sinterización de las especies metálicas soportadas, lo cual trataremos de evitar tras la adición de cationes de lantano o de cerio que proporcionen estabilidad térmica al soporte.

Se evaluarán los diferentes catalizadores (γ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 -Ce, Pd/ γ - Al_2O_3 , Pd/ γ - Al_2O_3 -Ce, Pt/ γ - Al_2O_3 , Pt/ γ - Al_2O_3 -Ce y Pt/ γ - Al_2O_3 -La) en reacción para determinar el efecto de los promotores (cationes de lantano o cationes de cerio) durante la combustión catalítica de benceno y tolueno. En el caso de los materiales impregnados con cationes de cerio, se evaluará las características redox que le permite almacenar oxígeno para mantener libre de carbón los sitios activos.

En la literatura se mencionan diferentes tratamientos dados a los catalizadores antes de iniciar las pruebas catalíticas por mencionar algunos: tratamiento con Helio a 400 °C por 2 h posteriormente con H_2 a 300 °C por 1 h seguido de una limpieza del H_2 restante con He por 0.25 h y finalmente se inicia la reacción de combustión con una mezcla aire u oxígeno/COV a partir de los 100 °C. En otros casos el catalizador solo es tratado con aire antes de que se le haga pasar la mezcla de aire u oxígeno/ VOC para iniciar la prueba catalítica. Los tratamientos que se les realiza a los catalizadores es un parámetro importante ya que buscan activar la superficie catalítica con el fin de obtener combustiones a baja temperatura. Los tratamientos son variados y en algunos casos presentan alto costo. El tratamiento dado a los catalizadores de este trabajo consiste en hacerles pasar la mezcla de reacción (aire/COV, COV: tolueno, benceno) y 500 °C por 15 min. Posteriormente se enfría hasta la temperatura de 100 °C, temperatura a la cual inicia la prueba catalítica, con esto pretendemos que la relación óptima entre los diferentes pares redox se alcance rápidamente.

1.7. HIPÓTESIS

"La impregnación de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ desde la fase Boehmita Ce^{3+} o La^{3+} como promotores favorecerá la interacción entre las diferentes especies presentes, lo que podría incrementar la estabilidad térmica del soporte con respecto a la ya reportada en la literatura y favorecer la combustión a baja temperatura (100°C)"

En el caso de cationes de cerio se sabe que por su característica redox este puede pasar de Ce^{3+} a Ce^{4+} o viceversa dependiendo del ambiente químico en que se encuentre. Por lo que buscamos que exista una mayor interacción entre los cationes de cerio y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al introducir partir de la Boehmita, es que una mayor cantidad de estos cationes de cerio interaccione sobre la superficie de la alúmina y que al mismo tiempo de origen a especies de oxido de cerio que puedan reducirse u oxidarse en la reacción de combustión de acuerdo a la necesidad de ésta.

Una superficie con un contenido adecuado de una especie que presente comportamiento redox como es el caso del $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ impregnado en la alúmina desde la fase Boehmita o del metal noble M^0/M^{x+} (Pt, Pd) promoverá la combustión de COV a baja temperatura, siempre y cuando el tratamiento le permita alcanzar al catalizador las condiciones óptimas de una relación estequiométrica entre las diferentes especies con carácter redox presentes en el catalizador.

En cuanto al uso de cationes de lantano como promotor se espera que la estabilidad térmica que proporcione el oxido de lantano a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sea mas importante que la disminución de la acidez en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ conforme se incrementa el contenido del oxido de lantano en ésta. Y de esta manera ver el límite, donde la estabilidad térmica es mas importante en los catalizadores Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -La en la combustión de benceno y tolueno. Por otra parte esperamos que la interacción del metal noble (Pt) sobre la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ rica en especies de lantano favorezca la estabilidad del metal y por consiguiente la combustión de COV (benceno y tolueno).

1.8. OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de los óxidos de lantano o de cerio en catalizadores de Pd/ γ -alúmina y Pt/ γ -alúmina en la combustión de benceno y tolueno.

1.9. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

1. Establecer las propiedades químicas, los cambios estructurales y texturales que adquiere el soporte con la adición de cationes de Ce y La, utilizando las siguientes técnicas: Adsorción de N₂, Difracción de rayos X, Resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia de Infrarrojo de piridina (IR), Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Espectroscopia UV-VIS de reflectancia difusa.
2. Caracterización de los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃, Pd/ γ -Al₂O₃-Ce, Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/ γ -Al₂O₃-Ce y Pt/ γ -Al₂O₃-La, utilizando las siguientes técnicas: Absorción atómica (A.A), Reducción a temperatura programada (TPR), Oxidación a temperatura programada (TPO), Espectroscopia de Infrarrojo de CO (IR), Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).
3. Estudio de la combustión catalítica de benceno y tolueno en catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃ modificados con cerio o lantano.

2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

2.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

2.1.1 Preparación del soporte (γ -Al₂O₃).

La fase γ -alúmina se obtuvo por la calcinación de Boehmita catapal-B (pureza, 99.99 %) a 650 °C durante 24 h con un flujo de 3.6 L/h de aire (Praxair grado 5) para obtener la fase γ -Al₂O₃ que se usó como soporte.

2.1.2 Preparación de los soportes promovidos (γ -Al₂O₃-Ce y γ -Al₂O₃-La).

2.1.2.1 Preparación de la γ -Al₂O₃-Ce.

La Boehmita Catapal-B (99.9 % de pureza) fue impregnada con la cantidad adecuada de una solución acuosa de Ce(NO₃)₃ · 6H₂O (99.9 % de pureza) para obtener 1, 5, 10 y 20 % en peso nominal de Ce en el soporte. La mezcla se agitó en un rotavapor por tres horas, posteriormente se drenó toda el agua, y se secó a 120°C durante 12 h en una estufa. El sólido se calcinó en aire con un flujo de 3.6 L/h a 650°C durante 24 h.

Los soportes promovidos con cationes de Ce fueron identificados como:

ACe1	→	γ -alúmina con 1% de Ce
ACe5	→	γ -alúmina con 5% de Ce
ACe10	→	γ -alúmina con 10% de Ce
ACe20	→	γ -alúmina con 20% de Ce

2.1.2.2 Preparación de la γ -Al₂O₃-La.

La Boehmita Catapal-B (99.9 % de pureza) fue impregnada con la cantidad adecuada de una solución acuosa de La(NO₃)₃ · 6H₂O (99.9 %) de pureza, Aldrich para obtener 0.5, 1, 10 y 20 % en peso nominal de La en el soporte. La mezcla se agitó en un rotavapor por tres horas, posteriormente se drenó toda el agua, y se secó a 120 °C durante 12 h en una estufa. El sólido se calcinó en aire con un flujo de 3.6 L/h a 650°C durante 24 h.

Los soportes promovidos con La fueron identificados como:

A	→	γ -alúmina
ALa0.5	→	γ -alúmina con 0.5% de La
ALa1	→	γ -alúmina con 1% de La
ALa10	→	γ -alúmina con 10% de La
ALa20	→	γ -alúmina con 20% de La

2.1.3 Impregnación de Pt y Pd.

2.1.3.1 Preparación de los catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/ γ -Al₂O₃-La y Pt/ γ -Al₂O₃-Ce.

Los soportes γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃-La al 0.5, 1, 10 y 20 % en peso y γ -Al₂O₃-Ce al 1, 10 % en peso fueron impregnados con una solución acuosa de H₂PtCl₆.6H₂O (99.9 % de pureza, Aldrich), con la cantidad adecuada para obtener 0.5% en peso de Pt en cada catalizador. La mezcla se dejó en agitación en un rotavapor por tres horas y posteriormente se drenó toda el agua, el sólido se secó a 120°C durante 12 h. Después se calcinó a 500 °C durante 4 h en aire y posteriormente se sometió a una atmósfera reductora (hidrógeno, Praxair grado 5) a 500°C por 4 h, ambos tratamientos se realizaron con una velocidad de flujo de 3.6 L/h. El contenido de Pt real en los catalizadores fue confirmado por absorción atómica.

Los catalizadores impregnados con Pt fueron identificados como:

Pt/A
Pt/ALa0.5
Pt/ALa1
Pt/ALa10
Pt/ALa20
Pt/ACe1
Pt/ACe10

2.1.3.2 Preparación de los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃, Pd/ γ -Al₂O₃-Ce.

Los soportes γ -alúmina y γ -alúmina-Ce (1, 5 y 10%) fueron impregnados con una solución acuosa de PdCl₂ (99.9 % de pureza, Aldrich) a un pH aproximadamente de 1 y una [Cl⁻] = 0.1M. De acuerdo a estas condiciones el diagrama de zonas de predominio nos indicó que la especie que interaccionó con el soporte es PdCl₄²⁻ como se puede ver en la Fig. 2.1. La concentración de Pd fue de 0.5% en peso. Los catalizadores fueron secados a 120°C por 12h y calcinados a 500°C con flujo de aire de 3.6 L/h durante 4 h y finalmente fueron sometidos a una atmósfera reductora (hidrógeno) de 3.6 L/h por 4 h a 500 °C. El contenido de Pd real en los catalizadores fue confirmado por absorción atómica.

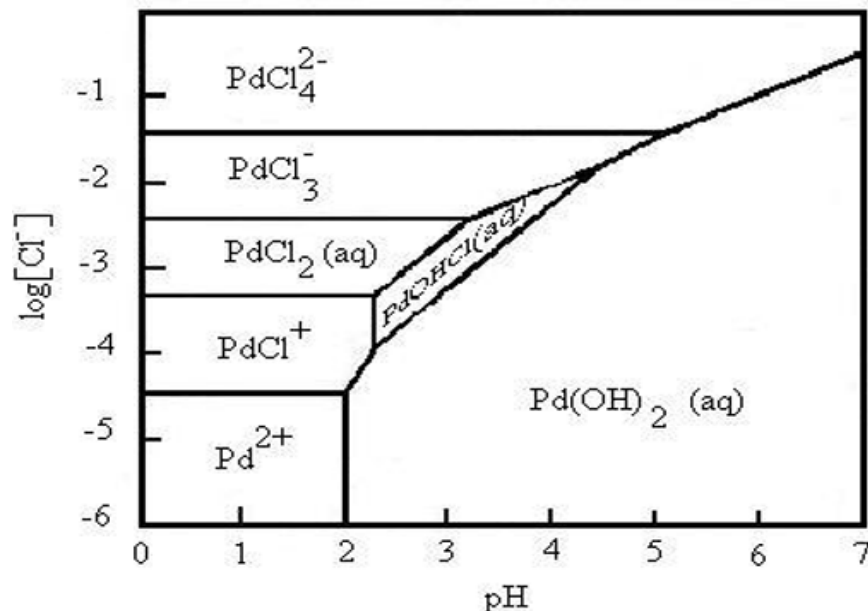


Fig.2.1 Diagrama de zonas de predominio para las especies Pd-OH-Cl a 25 °C [45].

Los catalizadores impregnados con Pd fueron identificados como:

- Pd/A
- Pd/ACe1
- Pd/ACe5
- Pd/ACe10

2.2 CARACTERIZACIÓN

2.2.1 Caracterización de los soportes.

2.2.1.1 Adsorción física de N₂

La técnica, a partir de medidas de adsorción de gases, permite determinar el área superficial y la distribución de tamaños de poro de materiales sólidos. El área específica fue calculada con la ecuación de BET y el diametro de poro por el método BJH [46].

Procedimiento: Antes de la adsorción de N₂ la muestra fue desgasificada a 300 °C (temperatura a la cual se considera que todo las partículas adsorbidas físicamente son retiradas) en vacío (10⁻³ Torr) por 12 h. Posteriormente la muestra fue puesta en el puerto de medición del Autosorb 3B para la determinación del el área se usó el programa Autosorb Multistation 1.20 de Quantachrome.

2.2.1.2 Resonancia magnética nuclear (RMN-MAS Al²⁷).

Esta técnica aplicada a sólidos es útil ya que por medio del espectro obtenido se identifica la presencia del átomo a estudiar y su concentración relativa (respecto a un estándar) y es un indicador de propiedades estructurales y enlace químico. Puede servir para la identificación de fases así como para la caracterización en materiales desordenados. En particular la técnica nos proporcionará información con la que se puede obtener una relación entre los aluminios hexacoordinados (Aluminio en sitios octaédricos) y tetracoordinados (Aluminio en sitios tetraédricos) presentes en la γ -Al₂O₃, la γ -Al₂O₃ – Ce y la γ -Al₂O₃ - La. Que nos indique un cambio estructural entre los diferentes catalizadores

La γ -alúmina presenta aluminios en sitios octaédricos y tetraédricos que aparecen entre 0-10 ppm y entre 60 y 70 ppm respectivamente [47, 48, 49].

El análisis se realizó en un equipo BRUKER ASX300 utilizando una sonda de 4mm para llevar a cabo el experimento. CPMAS es una metodología de polarización cruzada (CP) para obtener resultados específicos, a temperatura ambiente y 12 KHz.

Procedimiento: La muestra en polvo fue soportada en el porta-muestras que fue a su vez colocado en el equipo.

2.3.1.3 Difracción de rayos -X.

En particular, esta técnica nos permite determinar las fases cristalinas presentes en nuestros soportes de alúmina y de alúmina impregnada con una sal de lantano o cerio desde su fase Boehmita. La determinación de las fases se realiza a partir de la comparación de los patrones obtenidos con patrones de referencia.

El equipo utilizado fue un difractómetro marca SIEMENS D500 con un ánodo de Cu y monocromador de haz secundario con sistema computarizado.

Procedimiento: La muestra en polvo se colocó en un porta-muestras de vidrio. A la muestra se le hizo un barrido en un intervalo de 2° a 70° con una velocidad de paso de 0.02° y un tiempo de 1 s/punto. La determinación del compuesto se hizo con referencia a tarjetas 40-184, 04-0593, 10-0425, 16-0394, 11-0517, 10-0173, 21-0175 y 9-072 que corresponden al óxido de lantano, (La₂O₃), óxido de cerio (CeO₂), γ -alúmina, δ -alúmina, θ -alúmina, α -alúmina, aluminato de cerio y aluminato de lantano según archivo JCPDS.

2.2.1.4 Espectroscopia FTIR de Piridina Adsorbida (FTIR-Piridina).

Esta técnica permite conocer la abundancia y fuerza de los sitios ácidos presentes en la γ -alúmina y γ -alúmina impregnada desde su fase boehmita con una sal de lantano o de cerio. La determinación de la acidez Brønsted y acidez Lewis en el sólido se hace por medio de la adsorción de un compuesto que adquiere comportamiento anfótero es decir, ácido o base según el medio en el que se encuentre. La molécula que en general es utilizada para determinar acidez total (Lewis y Brønsted) es la piridina. La adsorción de piridina fue estudiada en un espectrofotómetro Nicolet modelo 170-SX FT-IR.

Procedimiento: El estudio de adsorción de piridina se realizó a cada uno de los soportes, alúmina y alúmina promovida con lantano o cerio. El procedimiento para el análisis fue el siguiente:

1. La muestra se pulverizó en un mortero de ágata y fue pastillada sin aglutinantes (KBr).

2. La pastilla se coloca en un porta muestras de cuarzo, el cual se introduce en una celda de vidrio Pyrex con ventanas de fluoruro de calcio, que cuenta con un termopar tipo K para medir la temperatura.
3. La celda fue colocada en un espectrofotómetro de IR (FTIR Nicolet modelo 170-SX y 710) controlado con una unidad de procesamiento de datos Nicolet 660. La celda fue acoplada a la línea de vacío.
4. Se dio un pretratamiento en vacío (1×10^{-5} Torr) por 30 min a una temperatura de 400°C . se tomó como criterio la banda ancha e intensa que aparece en la región de los 3400 cm^{-1} la cual pertenece a los OH del agua adsorbida en nuestra muestra que al ser removida permite observar los grupos $-\text{OH}$ estructurales del material.
5. La adsorción de piridina se llevó a cabo a temperatura ambiente desde un capilar incorporado al sistema, donde estaba contenida la pastilla. El sistema permite que el capilar se rompa y así la piridina por acción del vacío sea absorbida por el sistema donde se encuentra la muestra, luego es extraído el exceso con vacío durante 5 min. Después de ese tiempo se toma el primer espectro, los siguientes se tomaron a diferentes temperaturas.
6. Se integró la absorbancia de la banda a 1545 cm^{-1} correspondiente a sitios Brønsted y la banda a 1450 cm^{-1} correspondiente a sitios Lewis para las diferentes temperaturas. La integración fue realiza de acuerdo a la ley de Lambert-Beer:

$$a = cb\varepsilon.$$

En donde:

a = absorbancia

c = concentración

b= longitud de la celda

ε = coeficiente de extinción molar

2.2.2 Caracterización de los catalizadores.

2.2.2.1 Absorción atómica.

Esta técnica permite determinar el contenido metálico. Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Spectr AA-20 equipado con un GTA (Graphite Tube Atomizer), para la determinación del contenido metálico de Pt y Pd, usando estándares Aldrich, grado analítico.

Procedimiento:

1. Con la solución estándar de platino se prepararon soluciones a diferentes concentraciones de forma que estuvieran dentro del intervalo observable para el metal. Estas soluciones se pasan por el espectrofotómetro de absorción atómica (A.A.), para obtener una determinada curva de calibración.
2. Posteriormente se hizo la digestión, la cual consiste en colocar 300 mg de muestra junto con 10 mL de agua regia ($1\text{HCl}/3\text{HNO}_3$) en un recipiente de teflón herméticamente cerrado. Este recipiente se introdujo en un horno de microondas durante 10 min. El proceso se realizó para cada una de las muestras.
3. La muestra que se obtuvo de este tratamiento fue diluida en agua desionizada a un volumen de 25 mL y entonces fue analizada en el espectrómetro de A.A. con ayuda de la curva de calibración. Las lecturas que así se obtuvieron son dadas en ppm de metal, que con una serie de cálculos nos permiten conocer la cantidad de metal en el catalizador.

2.2.2.2 Espectroscopia ultravioleta-visible (Reflectancia Difusa).

Esta técnica proporcionará información sobre los posibles complejos de paladio que pudieran formarse.

Los espectros de UV-VIS fueron obtenidos con un equipo de espectrofotometría Cary-III acoplado a una esfera de integración para estudios de reflectancia difusa. Una muestra de MgO fue utilizado como referencia ya que esta presenta un 100 % de reflectancia.

Procedimiento:

1. La muestra fue molida en un matraz de ágata hasta tener un tamaño de grano fino de tal manera que se apelmace con facilidad ya que esto facilita su ubicación en el porta muestras
2. La muestra se colocó en el equipo para ser analizada y el espectro de UV-Vis fue registrado por una computadora.

2.2.2.3 *Determinación de la dispersión metálica por Espectroscopía FTIR de CO Adsorbido (FTIR-CO).*

El estudio por FT-IR de la adsorción de CO se realizó con el fin de determinar la dispersión y tamaño de partícula del Pt y Pd metálicos en los catalizadores, para ello se uso en un espectrofotómetro Nicolet modelo 170-SX FT-IR.

El monóxido de carbono sobre metales forma el mejor sistema de adsorción estudiado en espectroscopia vibracional. Más aun, la frecuencia de alargamiento del enlace oxígeno carbono del CO adsorbido sobre la superficie metálica o del oxido metálico del catalizador, es un excelente indicador de la forma en que el CO está adsorbido al sustrato. El CO adsorbido linealmente absorbe en frecuencias entre 2000 y 2130 cm^{-1} , el CO doblemente enlazado entre 1880 y 2000 cm^{-1} , el CO triplemente enlazado entre 1800 y 1880 cm^{-1} y finalmente el CO enlazado de manera cuadruple en números de onda por debajo de 1800 cm^{-1} . La frecuencia vibracional del CO adsorbido depende del sustrato metálico (Pd y Pt), la existencia de oxido metálico, su estructura superficial y el recubrimiento de CO.

Procedimiento: El estudio de adsorción de CO se hizo a cada uno de los catalizadores que fueron preparados. La metodología fue la siguiente:

1. La muestra se pulverizó en un mortero de ágata y fue pastillada sin aglutinantes.
2. La muestra se colocó en un porta muestras de acero inoxidable y se colocó en una celda de vidrio pyrex con ventanas de fluoruro de calcio, que cuenta con termopares tipo K para medir la temperatura.
3. La celda se colocó en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo FX710. La celda se acopló a las líneas de vacío y de gases.
4. Se dio un pretratamiento en vacío durante 0.5 h (1×10^{-5} Torr) a una temperatura de 400°C.

5. La adición de CO se realizó a una temperatura de 200 °C hasta alcanzar una presión de 20 Torr. Posteriormente se disminuyó la temperatura hasta temperatura ambiente en atmósfera de CO.
6. Cuando se alcanzó la temperatura ambiente, se evacuó el exceso de CO con vacío por 5 minutos, después de este tiempo se tomó el espectro de FT-IR.

2.2.2.4 *Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).*

Esta técnica aplicada a catalizadores proporciona información sobre la composición elemental superficial, el estado de oxidación de los elementos, y en casos favorables sobre la dispersión de una fase en otra.

Los estudios de XPS se realizaron en un espectrómetro de electrones VG Escalab 200R equipado con un analizador hemisférico, cuyo modo de operación fue a paso de energía constante. La fuente de rayos-X $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu=1486.8$ eV, 1 eV= 1.603×10^{-19} J) no-monocromática fue operada a 10 mA y 12 kV. Una computadora (digital Co) a PDP 11/04 fue utilizada para el registro y análisis de los espectros. Las muestras fueron colocadas en una placa delgada de Indio y luego bombardeadas con un flujo de electrones con el fin de compensar la carga.

Los catalizadores Pd/A, Pd/ACe1, PdACe5 y PdACe10 fueron reducidos *in situ* en atmósfera de hidrógeno a 300 °C durante 1 h previo al análisis. Los soportes A, ACe1, ACe5, ACe10 y ACe20 se analizaron sin tratamiento alguno. Las intensidades de los picos fueron estimadas mediante el cálculo de la integral de cada pico (al cual previamente se eliminó un fondo en forma S), y ajustando el pico experimental a una combinación de líneas Lorentz/Gaussiana de proporciones variables. La calibración del espectro se realizó fijando la energía de enlace (EE) del carbón residual (C 1s), con un valor para este equipo de 284.6 eV.

2.2.2.5 *Análisis a Temperatura Programada (TPR, TPO).*

Las Técnicas de análisis a temperatura programada nos permiten estudiar la superficie catalítica a través de la adsorción y/o desorción de moléculas sonda (NH_3 , CO_2 , CO, O_2 e H_2 etc.) que son medidas con un detector de conductividad térmica. Los perfiles obtenidos reportan un pico a la temperatura a la cual se realiza la desorción y/o adsorción de las

moléculas sonda; el área bajo la curva del pico, representa el número de moléculas sondas adsorbidas y/o desorbidas, que son cuantificadas por medio de pulsos de calibración.

El Análisis a temperatura programada utilizadas en este trabajo son:

Reducción a Temperatura Programada (TPR): Esta técnica nos proporciona información sobre el grado de dificultad de la reducción de los cationes presentes en la superficie catalítica. Es importante aclarar que no todos los cationes presentes en la superficie catalítica son reducibles, en nuestro caso en particular el catión Al^{3+} perteneciente a la alúmina no es reducible así mismo como el Pd^0 y el Pt^0 .

Procedimiento:

Para realizar TPR- H_2 :

1. Se colocaron 100 mg. de muestra en reactor y fue montada en el equipo.
2. A la muestra se le hizo pasar un flujo de He o N_2 de 10 mL/min a 300 °C por 0.5 h, con el fin de limpiar la superficie, después la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente bajo las mismas condiciones de flujo.
3. Se le hizo pasar una mezcla (H_2/N_2) con una velocidad de flujo de 10 mL/min mientras se lleva a cabo una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta una temperatura de 500 °C.
4. La variación en la concentración del H_2 presente en la mezcla (25% H_2 /75% N_2) durante el proceso de reducción fue medido por un detector de conductividad térmica y registrado por una computadora.

Oxidación a Temperatura Programada (TPO): Esta técnica nos permite cuantificar el contenido de carbón proveniente de las especies carbonaceas que se depositen en la superficie catalítica durante la combustión de benceno o tolueno.

Procedimiento:

1. Se colocaron 10 mg de muestra en el reactor y fue montado en el equipo.
2. Se le hizo pasar una mezcla de 5% O_2 /95 % de He con una velocidad de flujo de 10 mL/min mientras se lleva a cabo una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta una temperatura de 500 °C.

3. La variación en la concentración del O₂ presente en la mezcla (5% O₂/95% He) durante el proceso de oxidación fue medido por un detector de conductividad térmica y registrado por una computadora.

2.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA

El análisis de reactivos y productos se realizó en un cromatógrafo de gases Varian 3400 Cx con detector de ionización de flama (FID) y un detector de conductividad térmica.

- Inyección con válvulas automáticas.
- Columnas PONA y J&W Scientific fase GSQAX de 30m x 0.53mm ID.
- Las columnas trabajaron en base a una rampa de calentamiento en el intervalo de 60°C a 250 °C con una velocidad de calentamiento de 50 °C/min
- Flujo de la columna 1mL/s de helio.
- Los productos de la combustión de benceno y tolueno son CO₂ y H₂O.

Procedimiento:

La combustión de benceno y de tolueno se realizó con 100 mg de catalizador colocado en un reactor de lecho fijo, de flujo continuo (ver Fig. 2.2). El protocolo del experimento fue el siguiente:

El catalizador fue tratado, haciendo pasar un flujo de aire de 5.4 L/h a una temperatura de 500°C por 45 min. A continuación bajo las mismas condiciones se le hizo pasar una mezcla de benceno o tolueno/aire con una concentración de 2600 y 1400 ppm respectivamente, durante 15 min. Posteriormente, bajo estas mismas condiciones de flujo, el catalizador es enfriado hasta una temperatura de 100 °C, temperatura de la cual parte el estudio de la combustión catalítica de benceno o tolueno. El incremento en la temperatura de reacción fue de 2 °C por min., hasta alcanzar la temperatura a la cual se obtiene el 100 % de combustión de benceno o de tolueno. Los productos (CO₂ y H₂O) se analizaron en un cromatógrafo de gases equipado con dos columnas: PONA de 50m x 0.25 mm ID y J&W Scientific fase GSQAX de 30m x 0.53mm ID, conectadas a un detector FID y un detector TCD respectivamente.

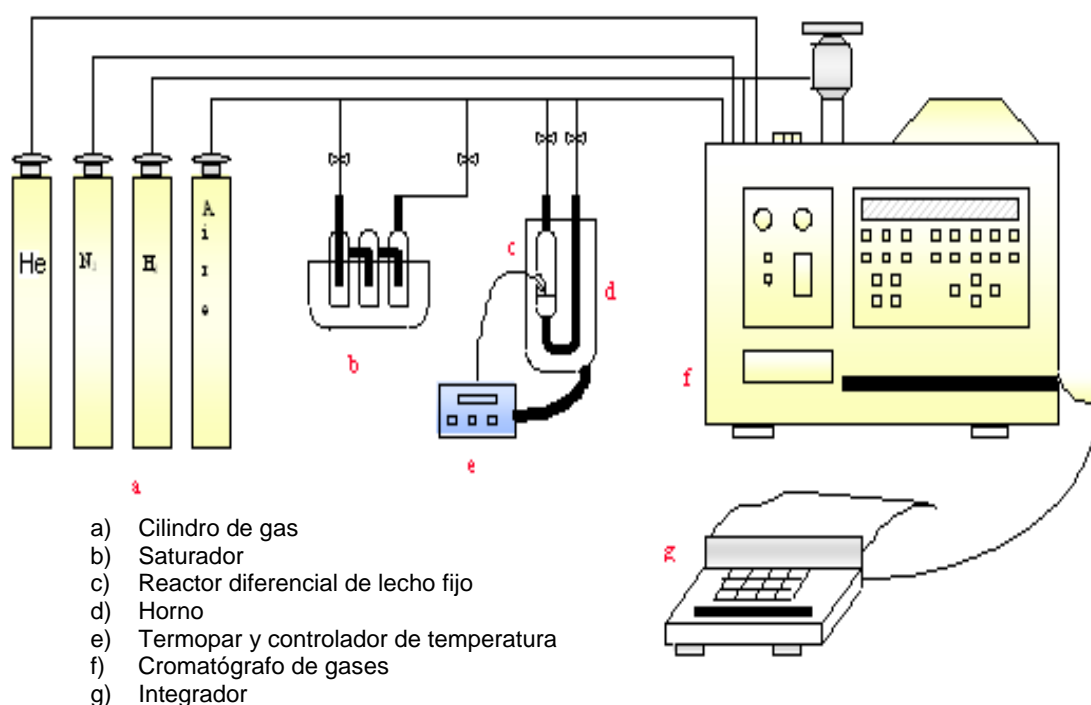


Fig.2.2 Sistema de reacción para la combustión de benceno y tolueno.

A continuación se presentan los valores reportados en la literatura del punto de ignición^{*†} para el benceno y tolueno; así como las temperaturas tomadas como referencia en la prueba de estabilidad de los catalizadores durante la combustión de benceno y tolueno [50,51].

Tabla. 2.1. Valores del punto de ignición para el benceno y tolueno, y temperaturas tomadas como referencia en la prueba de estabilidad.

	<i>Benceno</i>	<i>Tolueno</i>
<i>Peso molecular</i>	78.11	92.19
<i>Punto de inflamación (copa cerrada)</i>	-11 °C	4 °C
<i>Temperatura auto ignición</i>	555°C	535°C
<i>Punto de ignición tomado como referencia para la evaluación de la estabilidad del catalizador</i>	250 °C [33] [‡]	310 °C [34] [§]

* El punto de ignición o de combustión se define como la temperatura a la que un material sólido, líquido o gaseoso mantiene su propia combustión cuando esta se inicia mediante una chispa o llama.

† Datos tomados de hojas de datos de seguridad de reactivos consultada en la red.

http://www.docs.citgo.com/msds_pi

[‡] En los trabajos de M. J. Patterson [33] se reportó un 50% de conversión a 250 °C para 25 ppm de benceno en una mezcla de 0.1% de O₂/He.

[§] En los trabajos de K. Okumura [34] se reportó un 50% de conversión a 310 °C para 25 ppm de tolueno en una mezcla de 0.1% de O₂/He.

RESULTADOS Y DISCUSION

3. LOS SOPORTES γ -Al₂O₃ Y γ -Al₂O₃-Ce

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES

3.1.1 Área específica

En la Tabla 3.1 se reportan los valores del área específica de los soportes γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃-Ce obtenidos por adsorción de N₂ y calculados con el modelo matemático de BET, así como el diámetro promedio de poro calculado por el método matemático BJH. Los valores obtenidos para las áreas de los soportes A, ACe1, ACe5, ACe10 son todos semejantes, por lo que no se aprecian cambios texturales en estos soportes, salvo a contenidos de 20 % de cerio donde se observa una disminución del 23% del área específica respecto al soporte A; esto puede ser debido a que ciertos poros de la γ -alúmina sean bloqueados por las especies de cerio (Ce₂O₃ y CeO₂) y/a que el área superficial que aportan las especies de cerio, sea menor al área superficial de su equivalente en porcentaje en peso de γ -alúmina. El diámetro de poro varió entre 95-78 en los soportes γ -Al₂O₃-Ce.

Tabla 3.1 Área específica y diámetro de poro para los soportes A, ACe1, ACe5, ACe10 y ACe20, calcinados a 650°C por 24 h.

Soportes	Área BET (m ² /g) (±6m ² /g)	Diámetro de poro (Å)
A	164	79
ACe1	163	75
ACe5	155	95
ACe10	156	89
ACe20	126	78

La γ -alúmina calcinada a 650 °C (A) fue tomada como referencia.

Con el fin de determinar el efecto de la estabilidad térmica entre la gama alúmina promovida desde la fase Boehmita o desde la fase γ -alúmina, se prepararon y caracterizaron los siguientes soportes:

- A-800 → γ -alúmina tratada a 800 °C en aire
- ACe1a-1000 → γ -alúmina impregnada con 1% de Ce, calcinado en aire a 1000 °C
- ACe1-1000 → γ -alúmina promovida desde la fase Boehmita impregnada con 1% de Ce
- ACe10a-1000 → γ -alúmina impregnada con 10% de Ce, calcinada en aire a 1000 °C
- ACe10-1000 → γ -alúmina promovida desde la fase Boehmita impregnada con 10% de Ce

Las calcinaciones fueron llevadas a cabo en aire con un flujo de 3.6 L/h durante 24 h.

Los resultados del área específica y diámetro de poro de los soportes son reportados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Área específica y diámetro de poro para los soportes: A-800, ACe1a-1000, ACe10a-1000, ACe1-1000 y ACe10-1000, tratados a 1000 °C.

Soporte	Área específica (m^2/g) ($\pm 6\text{m}^2/\text{g}$)	Diámetro de poro (Å)
A-800	95	114
ACe1a-1000 (gamma)	81	182
ACe1-1000 (Boehmita)	102	150
ACe10a-1000 (gamma)	57	135
ACe10-1000 (Boehmita)	68	116

El resultado de las áreas que se presentan en la Tabla 3.2 muestran que los soportes impregnados desde la fase Boehmita, presentan un área mayor que la de los soportes impregnados en la fase alúmina, esto indica que el primer método de impregnación de la sal de cerio podría dar una mejor estabilidad térmica que el segundo. A contenidos de 10% de cerio la disminución del área específica es mayor que en los catalizadores con 1% de Ce. De las muestras que contienen 10% de Ce la que retiene mayor área es la muestra obtenida por impregnación de la Boehmita, ACe10-1000 que la ACe10a-1000. En ambos casos puede asumirse que a altos contenidos de cerio parte del CeO_2 puede segregarse en superficie bloqueando los poros de la alúmina y/o a una menor aportación del cerio segregado al área

específica. Las muestras tratadas térmicamente a 800 y 1000 °C presentan un crecimiento en el diámetro de poro relacionado con la disminución en el área de los soportes.

3.1.2 Patrones de difracción de rayos - X

La Fig. 3.1 presenta los patrones de difracción de rayos X de las muestras A y ACe al 1, 5, 10 y 20 % en peso de cerio (se toma como referencia el patrón de difracción de rayos-X de la γ -alúmina (A)). La determinación de los compuestos se hizo con referencia a las tarjetas 10-0425 y 04-0593 que corresponden al CeO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los patrones de difracción de la Fig.3.1 muestran que las posibles especies de óxido de cerio en el soporte ACe1 se encuentra muy disperso motivo por el cual no son detectadas por el equipo, sin embargo conforme se aumenta el contenido de cationes de cerio se hace presente la fase cristalina que de acuerdo a la tarjeta 10-0425 corresponde al óxido de cerio CeO_2 [52].

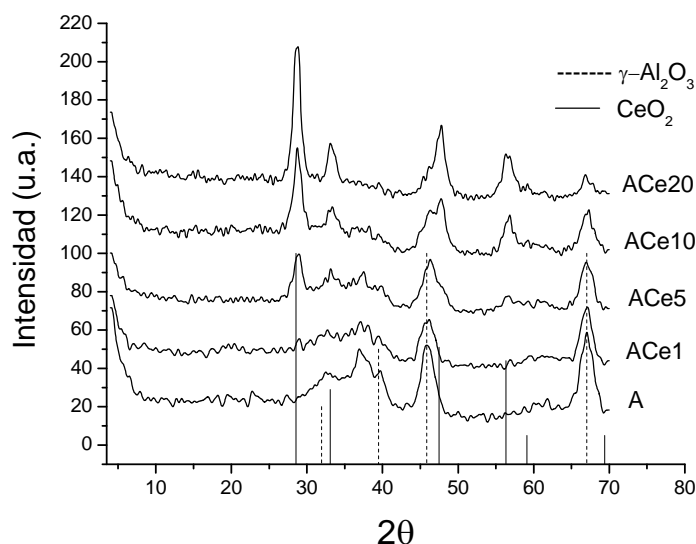


Fig.3.1 Comparación de los difractogramas de rayos-X de alúmina y alúmina modificada con cerio, calcinadas a 650 °C.

Los soportes tratados térmicamente a 1000 °C fueron etiquetados de la siguiente forma ACe1-1000 y ACe10-1000 para los soportes impregnado con cerio desde la fase Boehmita, mientras que ACe1a-1000, y ACe10a-1000 para los soportes impregnados desde la fase γ -alúmina. En el caso de los soportes ACe1-1000 y ACe1a-1000 (ver Fig. 3.2), se observan picos de difracción característicos a la fase cristalina del aluminato de cerio, el cual esta reportado a temperaturas mayores de 700 °C [53], siendo ligeramente más intensos en la

γ -alúmina impregnada con cerio desde su fase Boehmita (ACe1-1000), que aquella que fue impregnada desde la fase γ -alúmina (ACe1a-1000), lo que nos permite suponer que la interacción de los cationes de cerio con la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnada desde la fase Boehmita es tal que le permite a los cationes de cerio formar una cantidad ligeramente mayor de la fase cristalina correspondiente al aluminato de cerio a la que logra formarse cuando el catión de cerio se impregna desde la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. También se puede notar la aparición de picos de difracción correspondientes a las fases δ -alúmina y θ -alúmina. Este resultado nos permite pensar que la γ -alúmina impregnada desde la fase Boehmita presentara una estabilidad térmica ligeramente mas estable que los soportes impregnados con cationes de cerio desde la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin cationes de cerio.

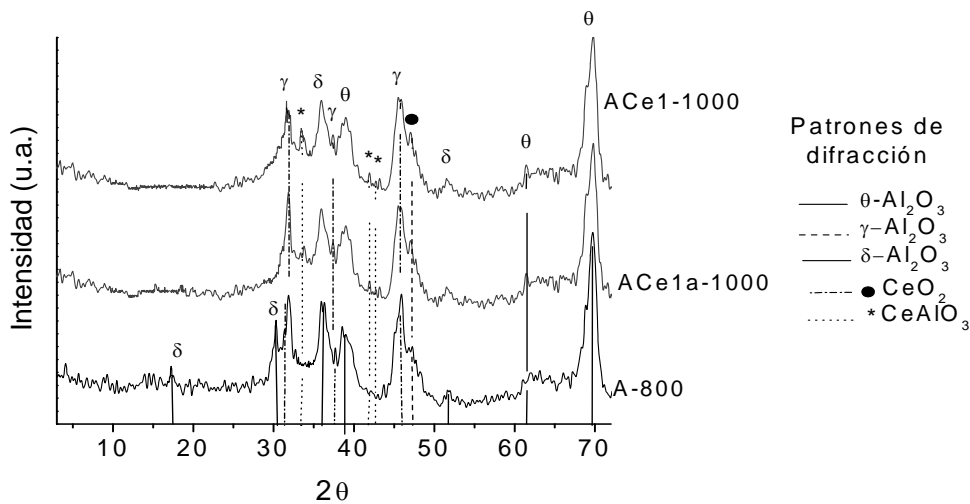


Fig. 3.2. Comparación de los patrones de difracción de rayos-X de los soportes A-800 tratado a 800 °C y los soportes ACe1-1000 y ACe1a-1000 donde estos fueron tratados a 1000 °C en flujo de aire.

Los patrones de difracción de los soportes ACe10-1000 y ACe10a-1000 que se muestran en la Fig.3.3, presentan señales intensas correspondientes a la fase CeO_2 dejando ver solo algunas señales correspondientes a las fases γ -alúmina, δ -alúmina y θ -alúmina. En los soportes ACe10-1000 y ACe10a-1000 no se observan picos de difracción correspondientes a la fase del aluminato de cerio, los cuales suponemos existen pero debido a los intensos picos de difracción correspondientes al CeO_2 no se logran ver. La presencia de picos de difracción característicos de la fase γ -alúmina en el patrón de difracción del soporte ACe10-1000, hace

suponer que la alúmina modificada con cationes de cerio desde la fase Boehmita (ACe10-1000) es más cristalina, que la modificada desde la fase γ -alúmina (ACe10a-1000). Estos resultados muestran que el soporte ACe10 (γ - Al_2O_3 impregnada con una sal de cerio desde la fase Boehmita) presenta un contenido mayor CeO_2 al que presenta el soporte ACe10a (γ - Al_2O_3 impregnada con la sal de cerio desde la fase γ -alúmina).

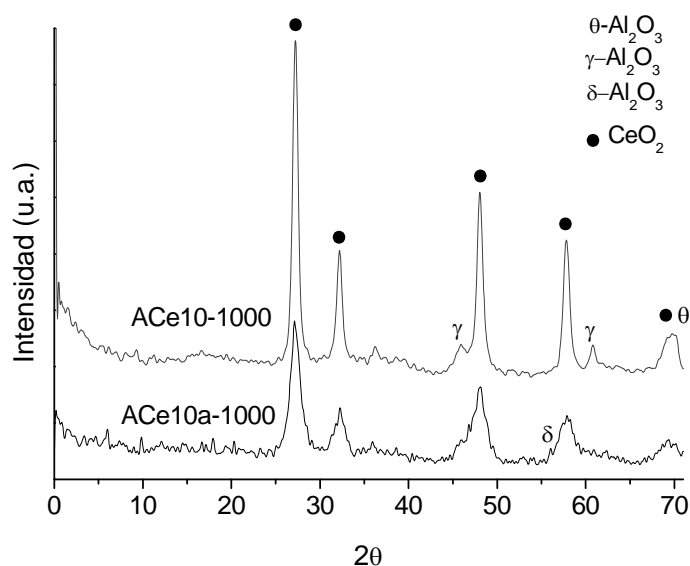


Fig. 3.3 Comparación de los patrones de difracción de rayos-X de los soportes ACe10-1000 y ACe10a-1000, los cuales fueron tratados a 1000 °C en flujo de aire.

3.1.3 Resonancia magnética nuclear RMN-MAS Al^{27}

El análisis de RMN-MAS de la alúmina y la alúmina modificada con Ce nos proporciona una serie de espectros (ver Fig.3.4) los cuales presentan dos señales únicamente. La de mayor intensidad que se encuentra en el intervalo de 4-8 ppm representa a los aluminios en los sitios octaédricos, mientras que la señal de menor intensidad se encuentra en el intervalo de 58-65 ppm y corresponde a los aluminios que se encuentran en los sitios tetraédricos [54].

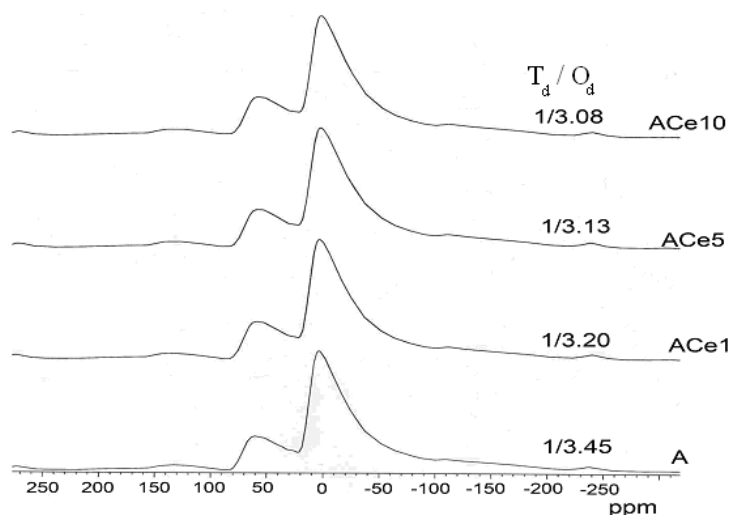


Fig. 3.4 RMN-MAS Al^{27} de alúmina y alúmina modificada con cerio (tratadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$).

En nuestro caso la información que nos proporciona esta técnica a través de cada espectro es una relación con respecto a las intensidades relativas que existe entre el pico que representa a los aluminios en sitios tetraédricos y el pico que representa al aluminio en los sitios octaédricos.

Los datos que se muestran en la Fig. 3.4 y la Tabla. 3.3, corresponden a los valores relativos de la intensidad de los picos de menor tamaño. En este caso, al aluminio que se encuentra en sitios tetraédricos y cuya intensidad es tomada como 1, se relaciona con el pico de mayor intensidad correspondiente al aluminio en sitios octaédricos para obtener la relación T_d/O_d . (aluminios en sitios tetraédricos/ aluminios en sitios octaédricos).

Tabla. 3.3 Relación obtenida de los aluminios que se encuentran en los sitios tetraédricos T_d y de los aluminios presentes en los sitios octaédricos O_d .

Soportes	$\text{Al}T_d$ (ppm)	$\text{Al}O_d$ (ppm)	Relación T_d/O_d
A	60.535	4.526	1/3.45
ACe1	59.339	4.287	1/3.20
ACe5	59.448	4.407	1/3.13
ACe10	58.484	4.018	1/3.08

Los espectros de RMN de los soportes A y ACe con 1, 5 y 10 % en peso de cerio de la Fig.3.4 muestran que al aumentar la cantidad de cationes de cerio, disminuye la intensidad de la señal

correspondiente a los aluminios en sitios octaédricos y por consiguiente la razón T_d/O_d se incrementa. El incremento relativo de los aluminios en sitios tetraédricos de los catalizadores con cationes de cerio indica que el aluminio superficial podría estar completando su coordinación por la presencia de los óxidos de cerio en la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de tal manera que se ve ligeramente reflejado en el incremento de la señal correspondiente al aluminio tetraédrico, que antes se encontraba con vacancias de oxígeno.

Los espectros de RMN de la Fig. 3.5 corresponden a la γ -alúmina calcinada en aire a 650 y 800°C y a la γ -alúmina modificada con Ce al 1 y 10% en peso, calcinada en aire a 800 y 1000°C. Los espectros de estos sólidos presentan un incremento en la señal correspondiente a los aluminios de sitios octaédricos debido a la formación de las fases δ -alúmina y θ -alúmina, las cuales presentan un número mayor de aluminios en sitios octaédricos a la que presenta la γ -alúmina. El tratamiento térmico provoca un desplazamiento de los aluminios de sitios tetraédricos hacia sitios octaédricos.

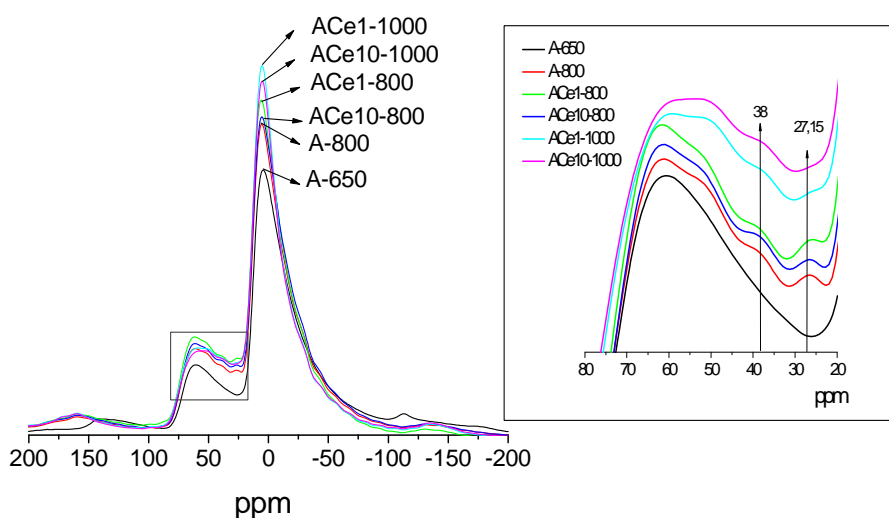


Fig. 3.5. RMN-MAS Al^{27} de alúmina y alúmina modificada con cerio y tratada térmicamente a 800 y 1000°C con flujo de aire.

En el recuadro de la Fig. 3.5., se observan señales en el intervalo de 27-38 ppm correspondientes al aluminio pentacoordinado [54,55] el cual es una coordinación transitoria que tiene lugar durante la formación de las nuevas fases cristalinas de la alúmina (δ -alúmina, θ -alúmina y α -alúmina) donde los aluminios aumentan su preferencia por ocupar sitios

octaédricos siguiendo el orden de formación de las fases de la alúmina hasta llegar a la α -alúmina donde todos los aluminios ocupan sitios octaédricos.

3.1.4 Espectroscopía FT-IR de piridina adsorbida.

Los espectros de infrarrojo de los soportes con piridina adsorbida muestran solamente la presencia de bandas a 1445 y 1490 cm^{-1} correspondientes a sitios ácidos de Lewis. La Fig. 3.6 y 3.7 muestran los espectros de piridina adsorbida a diferentes temperaturas del soporte A y del soporte ACe10, respectivamente.

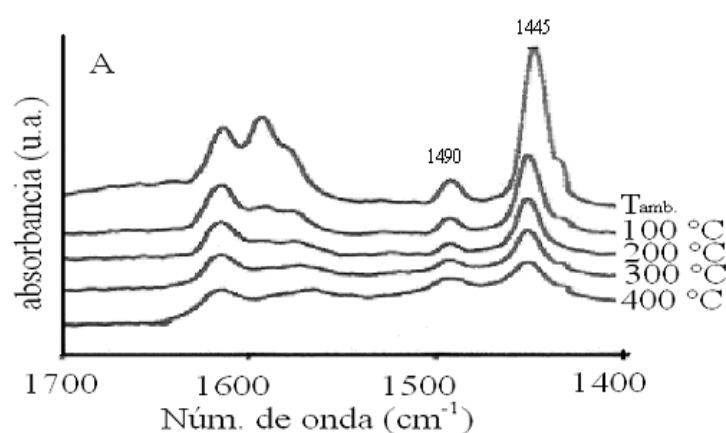


Fig. 3.6 Espectros FT-IR de piridina adsorbida en el soporte A.

La Tabla 3.4 muestra los valores de piridina fisisorbida, la cual se da a temperaturas menores de 150°C y la piridina quimisorbida que se da a temperaturas mayores a los 150°C expresados en $\mu\text{moles/g}$ de catalizador. El número de $\mu\text{moles/g}$ de piridina adsorbida en la superficie fueron obtenidos aplicando la ley de Beer-Lambert a través de la ecuación $N(\text{piridina})_{\text{adsorbida}} = A_i \cdot S / W \cdot \epsilon$, donde A_i es la absorbancia máxima de las bandas de absorción obtenidas de los espectros de IR, S = área de la pastilla usada en el experimento de IR, W = peso de la pastilla y ϵ = coeficiente de extinción molar (total) de la piridina adsorbida sobre la γ -alúmina: 0.9374 cm/mol [56,57, 58]. El número de sitios ácidos en $\mu\text{moles/g}$ de catalizador en este caso, corresponde directamente al número de piridina obtenido en $\mu\text{moles/g}$ de catalizador. Los resultados de la acidez total presente en los soportes nos indican que el número de sitios disminuye conforme se incrementa el porcentaje de Ce en la alúmina. Esto es debido a que el óxido de cerio bloquea los sitios de mayor acidez, ya que éste presenta un carácter básico con respecto a la alúmina.

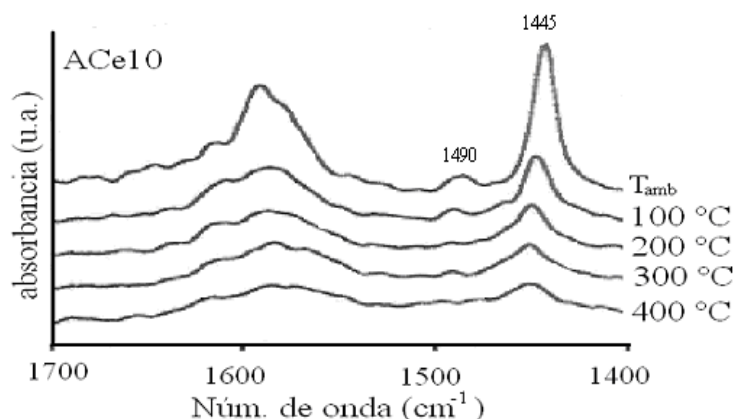


Fig. 3.7 Espectros FT-IR de piridina adsorbida en el soporte ACe10.

Tabla 3.4 Valores de acidez total determinados a partir de las bandas de absorción de la Piridina adsorbida, para los soportes A y ACe al 1, 5, 10 y 20 % en peso.

Temperatura (°C)	Acidez total ($\mu\text{moles/g}$)				
	A	ACe1	ACe5	ACe10	ACe20
T amb.	540	511	460	400	317
100	219	216	181	173	105
200	147	89	75	73	42
300	105	51	35	26	10
400	72	31	25	13	5

3.1.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Los soportes ACe al 1, 5, 10 y 20 % en peso de cerio fueron analizados por XPS sin tratamiento térmico.

Antes de realizar el cálculo de las especies presente en el soporte, se identificaron las posibles especies presentes con base en los resultados reportados en la literatura [59]. Las especies que pueden estar presentes son CeO_2 y Ce_2O_3 (Ce^{3+} y Ce^{4+}). Se realizó la deconvolución de cada uno de los espectros de Ce en la región 3d, los cuales se muestran en las Figuras 3.8 a la 3.11.

Teniendo en cuenta la energía de enlace correspondiente al máximo de cada uno de los picos obtenidos de la deconvolución, se realizó la asignación de la posible especie que representa cada pico. Esta asignación se realizó teniendo en cuenta los datos reportados por las bases

NIST [60] y SURFACE SCIENCE [61] que agrupan los resultados obtenidos a lo largo de los años por diferentes investigadores en XPS.

Sin embargo hay que tener en cuenta que los datos reportados son específicos para cada matriz (cerio puro o soportado en otro óxido diferente a la alúmina) y al compararlos con la matriz usada en este trabajo pueden presentar ciertos corrimientos en los valores de la energía de enlace. Estos corrimientos dificultan la asignación de las especies, lo que hace necesario combinar la información de las posibles especies presentes, los picos de deconvolución y la información reportada en las bases de datos de XPS.

El porcentaje de cada especie es calculado a partir del área del pico principal $3d_{5/2}$ más el área de su correspondiente pico secundario $3d_{3/2}$. El método de deconvolución usado en este trabajo para cálculo de áreas, divide cada región en gaussianas que corresponden al área total bajo la curva, lo que permite asignarle a cada pico un porcentaje del área total.

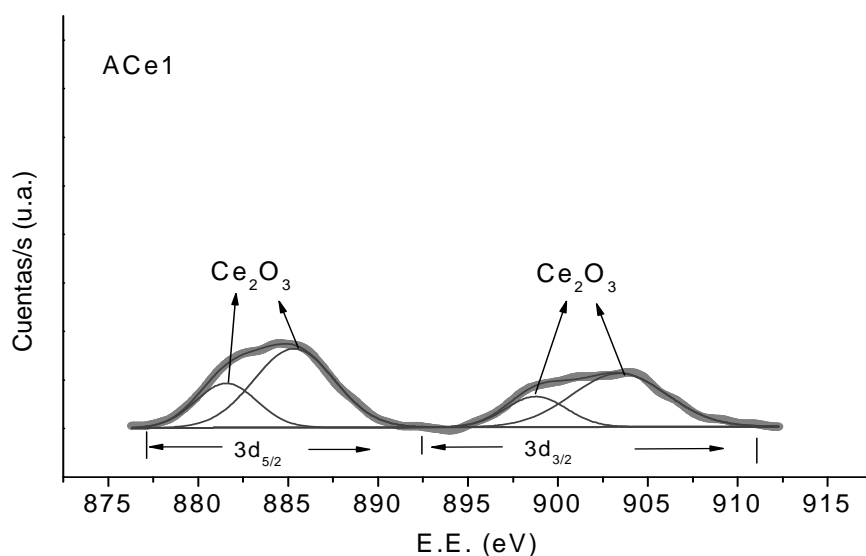


Fig.3.8 Espectro fotoelectrónico de rayos-X (XPS) en la región 3d del Ce presente en el soporte ACe1.

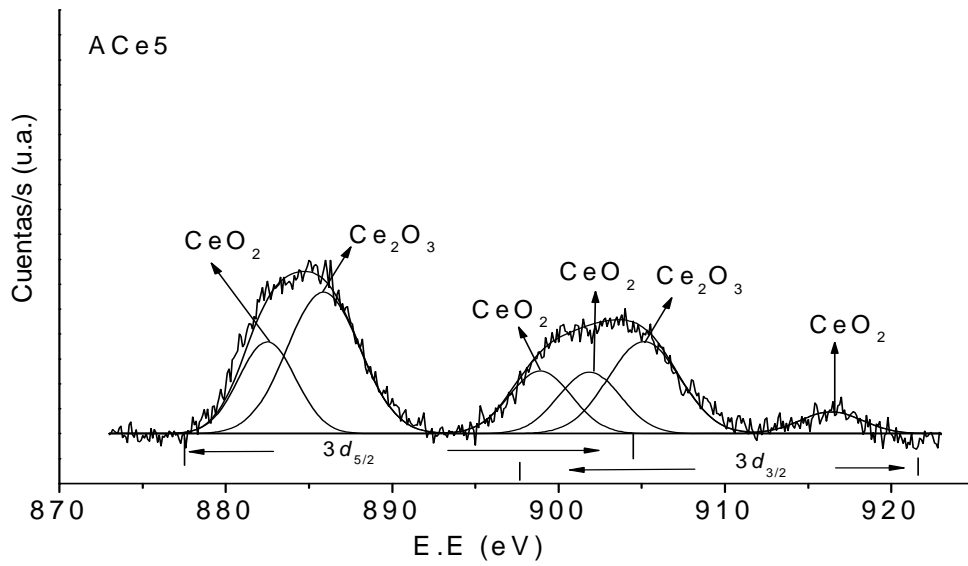


Fig.3.9 Espectro fotoelectrónico de rayos-X (XPS) en la región 3d del Ce presente en el soporte ACe5.

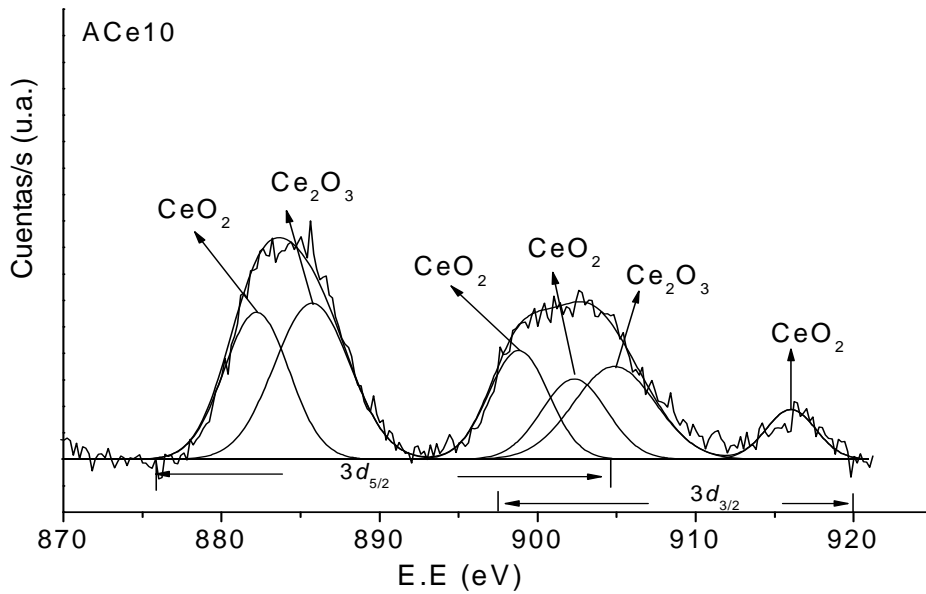


Fig.3.10 Espectro fotoelectrónico de rayos-X (XPS) en la región 3d del Ce presente en el soporte ACe10.

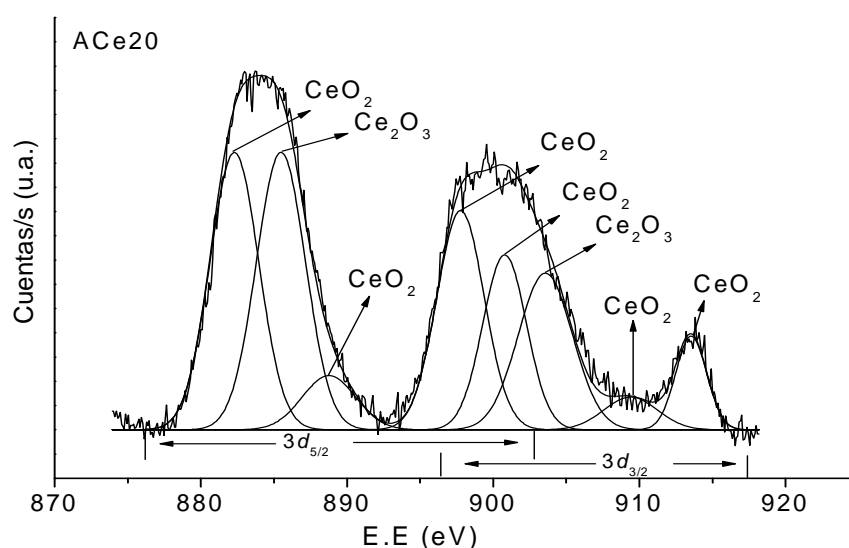


Fig.3.11 Espectro fotoelectrónico de rayos-X en la región 3d del Ce, para el soporte ACe20.

En la tabla 3.5 se reporta la razón de las especies Ce^{4+} y Ce^{3+} y sus correspondientes energías de enlace del Ce en la región $3d_{5/2,3/2}$ [59] cabe señalar que dichas energías no son exactamente iguales a las reportadas ya que el entorno químico no es el mismo, a su vez los valores de energía de enlace nos muestran que a contenidos de Ce del 1 % solo existe la especie Ce^{3+} , ya que esta se ve estabilizada por la alúmina debido a su similitud en la coordinación, mientras que conforme se incrementa el porcentaje de cerio en la Boehmita, la razón $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ indica un incremento de la especie Ce^{4+} con respecto al Ce^{3+} . El incremento de la razón atómica entre el cerio y el aluminio nos muestra de alguna manera indirecta que las proporciones de cerio (1, 5, 10 y 20 % en peso de cerio) en los soportes se conserva.

Tabla.3.5 Energía de enlace, razón atómica y % de las especies Ce^{3+} y Ce^{4+} en cada soporte.

Soporte - especies	Ce $3d_{5/2}$ (eV)	Ce $3d_{3/2}$ (eV)	Ce/Al (razón atómica)	$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (razón del %)	
ACe1	Ce^{3+}	881.5	899.0	0.0036	0
	Ce^{3+}	885.3	903.4		
ACe5	Ce^{4+}	882.5	901.8	0.0191	0.8
	Ce^{3+}	885.8	904.7		
	Ce^{4+}	898.7	916.5		

ACe10	Ce ⁴⁺	882.3	901.3	0.0339	1.2
	Ce ³⁺	885.5	904.6		
	Ce ⁴⁺	898.6	916.1		
ACe20	Ce ⁴⁺	882.26	900.7	0.0556	2.1
	Ce ³⁺	885.48	903.4		
	Ce ⁴⁺	888.70	909.4		
	Ce ⁴⁺	897.79	914.0		

Estos resultados permiten concluir que a bajos contenidos de cerio (1%) se estabiliza la especie Ce³⁺ por la alúmina, mientras que a mayores contenidos de cerio el efecto de la alúmina decrece permitiendo la formación de Ce⁴⁺. Esta disminución del efecto se debe a que a medida que aumenta el contenido de cerio, aumenta el tamaño del cristal.

3.2. ACTIVIDAD DE LOS SOPORTES

3.2.1. Combustión catalítica de tolueno en los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$.

El proceso de cada catalizador siguió los siguientes pasos:

Paso 1. Inicialmente el tratamiento se realizó llevando el material a una temperatura de 500 °C en flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto. Al alcanzar la temperatura de 500 °C el material fue dejado por 45 minutos en flujo de aire.

Paso 2. Trascurrido los 45 min., en flujo de aire a 500 °C, se introdujo la mezcla de aire/COV y se mantuvo por 15 minutos posteriormente se dejó enfriar hasta 100 °C con la misma mezcla reactante.

Paso 3. Una vez tratado el catalizador, se realizaron dos pruebas catalíticas. En la primera de ellas se realizó un calentamiento a 2 °C por minuto hasta la temperatura a la cual se alcanzó un 100% conversión.

Paso 4. Después de la primera prueba catalítica el catalizador se enfrió hasta la temperatura en la cual se ha reportado en la literatura un 50% de conversión del COV (tolueno 310 °C), y se dejó por 20 horas con el fin de medir la estabilidad del catalizador.

Paso 5. Posteriormente se repitió el ciclo de combustión descrito en el paso tres para llevar acabo la segunda prueba catalítica y final mente se llevó acabo el cuarto paso, donde se mide

la estabilidad del catalizador por un periodo de 10 horas. Todas las pruebas fueron realizadas usando una velocidad espacial (GHSV) de 10800 h^{-1} .

En la Fig.3.12 se presenta el protocolo usado para los catalizadores durante la combustión del COV.

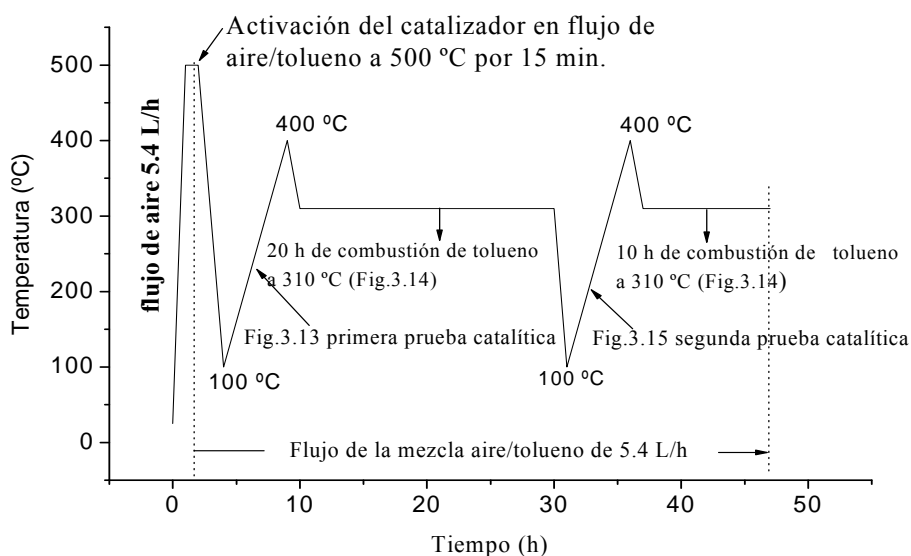


Fig.3.12 Esquema del protocolo usado para la combustión de COV.

En la Fig. 3.13 se reporta la primera prueba catalítica de la combustión de tolueno en los soportes A, ACe1, ACe5 ACe10 y ACe20, en un intervalo de temperatura de 100 a 400 C.

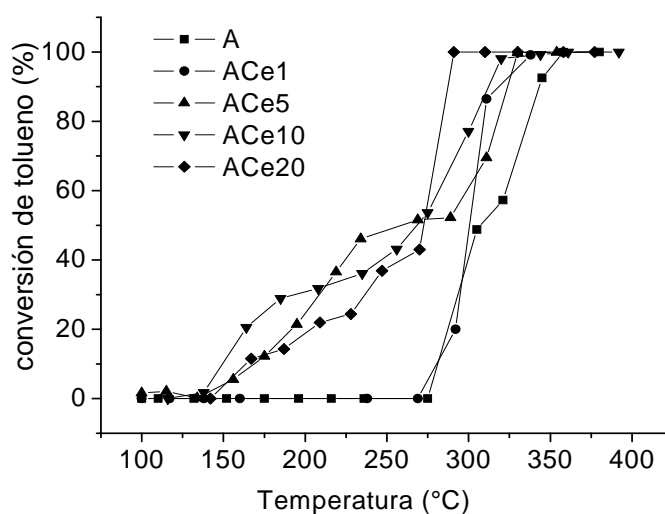


Fig.3.13 Actividad para la combustión de tolueno (1400 ppm) de los soportes A y ACe en la primera prueba catalítica.

La forma de los gráficos de la Fig. 3.13 muestra dos comportamientos diferentes. El primero se da en los soportes A (temperatura de ignición fue 307°C) y ACe1 (temperatura de ignición fue 300 °C) los cuales no presentan actividad catalítica en el intervalo de temperatura 100-270 °C y 100-275 °C respectivamente. La combustión total de estos soportes se dio a 379 y 358 °C respectivamente.

La segunda conducta la presentan los soportes con un contenido de 5, 10 y 20 % de Ce los cuales presentan actividad catalítica, desde los 140°C y alcanzan el 100% de conversión total de tolueno a 354, 343 y 290 °C respectivamente. La presencia de dos puntos de inflexión en estas curvas de conversión nos indica que la reacción presenta dos cinéticas, la primera de orden uno que depende del tolueno y la segunda de orden cero que depende del oxígeno [62].

El comportamiento catalítico de éstos últimos tres soportes durante la combustión de tolueno también puede deberse al método de activación (Activación del catalizador en flujo de aire/tolueno a 500 °C por 15 min.) con el cual es posible haber conseguido una relación estequiométrica entre el par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ que permite a estos soportes realizar la combustión a baja temperatura. Estos resultados muestran que hay un efecto favorable cuando se incrementa el contenido de cerio en los soportes, ya que la temperatura de combustión total de tolueno disminuyó hasta 89 °C en el caso del soporte ACe20, comparado con el soporte A que es tomado como referencia. Este resultado hace suponer que la combustión a baja

temperatura dependerá de la superficie estequiométrica del par redox en el soporte [24, 25,62].

La estabilidad catalítica de los soportes A y ACe con 1, 5,10 y 20 % en peso de Ce, durante 30 h de combustión de tolueno a 310 °C, se muestra en la Fig.3.14. La temperatura de 310 °C tomada para evaluar la estabilidad del soporte fue seleccionada de los resultados obtenidos por de K. Okumura [51] el cual reportó un 50% de conversión a 310 °C para 25 ppm de tolueno en una mezcla de 0.1% de O_2/He . Se observa que el soporte A presentó una conversión constante del 25% durante las 30 h de combustión, mientras que los soportes con cerio presentan el siguiente orden de mayor a menor actividad $\text{ACe20} > \text{ACe10} > \text{ACe1} > \text{ACe5}$. Un incremento en el contenido de cerio favorece a tener una superficie con mayor disponibilidad de oxígeno al tener un porcentaje mayor de la especie CeO_2 como se puede ver en la Tabla 3.5 lo que favorece a tener una superficie más limpia de carbón como lo muestra la Fig. 3.16. La combustión de tolueno en los soportes ACe con 1, 5, 10 y 20 % en peso de cerio, empiezan a disminuir después de 15-20 h de reacción probablemente debido al bloqueo de los sitios activos por el depósito de carbón que se acumula después de varias horas de reacción y a la posible sinterización del soporte ya que la combustión es una reacción exotérmica que puede presentar temperaturas alrededor de los 700 °C en sitio del catalizador donde se este llevando acabo la oxidación del tolueno.

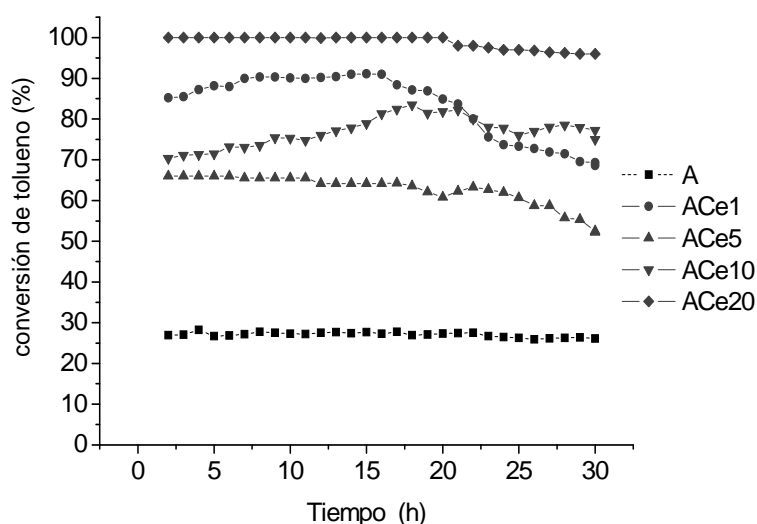


Fig. 3.14 Estabilidad catalítica, de los soportes A y ACe con 1, 5, 10 % en peso de Ce durante la reacción de combustión 1400 ppm de tolueno contenido en un flujo de 5.4 L/h de una mezcla tolueno/aire a una temperatura de 310 °C por 30 h.

La segunda prueba catalítica realizada sobre los soportes A y ACe con 1, 5, 10 y 20 % en peso de Ce, después de 20 h de reacción a 310 °C es mostrada en la Fig. 3.15. Se observa que los soportes A y ACe1 no presentan actividad catalítica en el intervalo de temperatura de 100 a 275 °C y de 100 a 225 °C respectivamente, mientras que la alúmina con 5 y 10 % de cerio mejoran su actividad obteniéndose conversiones de tolueno de 20 y 33 % respectivamente a 100 °C y ambas alcanzaron el 100 % de conversión a una temperatura de 368 °C. En el caso de ACe20 la combustión de tolueno inicia a la temperatura de 150 °C y alcanza el 100 % de conversión a 300 °C. Los resultados obtenidos a baja temperatura (entre 100 y 150 °C) muestran que existe un contenido de cerio favorable para la combustión de tolueno desde los 100 °C, esto hace suponer que hay un porcentaje óptimo de cerio en la γ -alúmina que le permite tener una superficie con una acidez y una relación del par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ que permite a los soportes ACe5 y ACe10 llevar a cabo la combustión de tolueno a baja temperatura (100 °C).

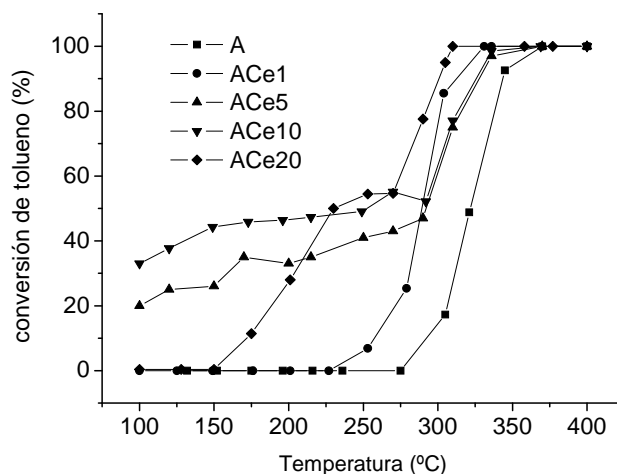


Fig.3.15 Actividad en la combustión de tolueno (1400 ppm) de los soportes A y ACe en la segunda prueba catalítica.

3.2.1.1. Determinación del contenido de carbón en superficie de los soportes.

En la Fig.3.16 se presentan los resultados de la oxidación a temperatura programada de los soportes (tomando como referencia al soporte A), después de haber sido utilizados en la reacción de combustión de tolueno. Estos muestran que el contenido de carbón disminuye conforme se aumenta el porcentaje de cerio en el soporte, lo que es de esperarse ya que las

propiedades redox que presenta el cerio hacen que éste actúe como un agente oxidante cuando se encuentra como CeO_2 , oxidando el carbón que se forma en la superficie del catalizador.

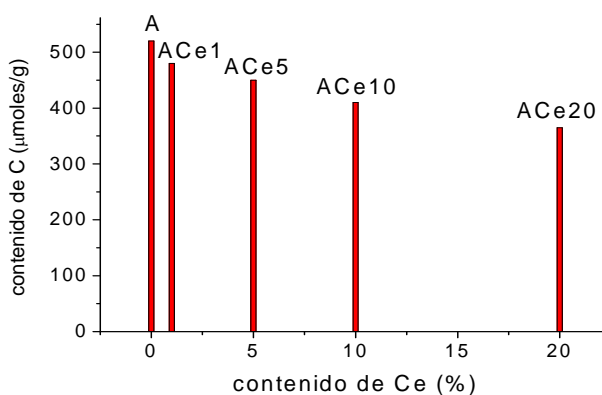


Fig. 3.16 Contenido de carbón total en los catalizadores A y ACE al 1, 5, 10 y 20 % en peso, calculados a partir de los perfiles de oxidación a temperatura programada TPO.

Los resultados de actividad en la combustión de tolueno obtenidos en la primera y segunda prueba (Fig. 3.13 y Fig. 3.15) sobre los soportes de alúmina con y sin cerio muestran una mejora en la actividad de la segunda prueba catalítica sobre la primera. La diferencia entre estas pruebas es que la segunda se realizó luego de 20 horas de reacción, tiempo en el cual los soportes (alúmina-cerio) continúan de cierta forma activándose permitiendo mejorar sus conversiones a baja temperatura. Lo que hace suponer que el tiempo que se considero de activación no fue suficiente para alcanzar las condiciones óptimas de los diferentes pares redox.

La disminución en el contenido de carbón que presenta los catalizadores A y ACE al 1, 5, 10 y 20 % en peso conforme se incrementa el contenido de cerio que muestra la Fig. 3.16 nos permite inferir que un soporte con una superficie redox es más favorable para la combustión de tolueno que un soporte con una superficie ácida.

3.3. CONCLUSIONES

En la Fig.3.17 se presentan los resultados normalizados de la conversión de tolueno en función del contenido de Ce^{4+} presente como CeO_2 , de la acidez total y del número de Al^{3+} en sitios octaédricos, con el fin de comparar en forma directa las tendencias o comportamientos según el contenido de cerio.

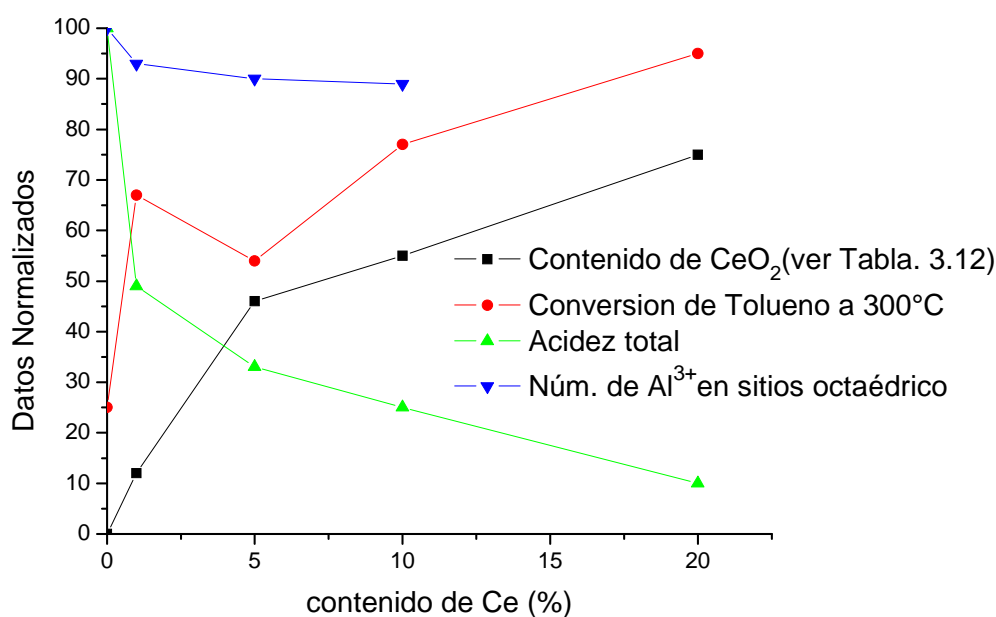


Fig. 3.17 Porcentaje de conversión de tolueno en los soportes de A y ACe en función del contenido de CeO₂, de la acidez total y del número de Al³⁺ en sitios octaédricos.

Estos resultados nos permiten concluir que la combustión de tolueno a CO₂ y H₂O llevada a cabo en nuestros materiales se ve principalmente favorecida con el incremento de la especie CeO₂ a pesar de que esta (CeO₂ presenta un carácter básico con respecto a la γ -alúmina) genere una disminución en la acidez del soporte. Esto se debe a que la superficie del soporte se vuelve más oxidante conforme se incrementa el contenido de CeO₂ el cual tiene la propiedad de ser una fuente de oxígeno durante el proceso de combustión.

La disminución de aluminios octaédricos se debe posiblemente a que en la interfase entre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la especie de cerio Ce₂O₃ podría haber cierta penetración entre ambas estructuras cristalinas que diera origen a que prevalecieran los aluminios en sitios tetraédricos, donde los cationes de aluminio tetraédrico que antes se encontraban con vacancias de oxígeno se encuentran en contacto con la especie Ce₂O₃ de tal manera que los cationes de aluminios logran a completar su coordinación. Esta interacción entre ambas estructuras cristalinas podría proporcionar al catalizador mayor estabilidad térmica, evitando así su sinterización.

4. CATALIZADORES DE Pd y Pt PROMOVIDOS CON Ce

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Pd/A Y Pd/ACe CON 1, 5 y 10 % EN PESO DE Ce

4.1.1 Determinación del contenido de Pd y Pt por absorción atómica

El contenido real de paladio y platino en los catalizadores se muestra en la Tabla 4.1. La cantidad teórica, para todos los catalizadores fue de 0.5% en peso de Pd o Pt. Como podemos observar el contenido real de Pd y Pt concuerda bastante bien con el contenido teórico.

Tabla 4.1 Contenido de paladio y platino determinado por absorción atómica en catalizadores Pd/A y Pd/ACe al 1, 5 y 10 % en peso de cerio y Pt/ACe al 1 y 10 % en peso de cerio.

Catalizador	Pd (% en peso)
Pd-A	0.51
Pd-ACe1	0.49
Pd-ACe5	0.52
Pd-ACe10	0.50
Pt-ACe1	0.48
Pt-ACe10	0.50

4.1.2 Espectroscopia ultravioleta-visible (Reflectancia Difusa)

En la Fig.4.1 se observan los espectros de absorción UV-VIS para los catalizadores Pd/A, Pd/ACe al 1, 5 y 10 % en peso de cerio, los cuales presentan bandas de absorción nuevas, comparados con los espectros de absorción de los soportes sin metal; estas nuevas bandas son indicadores de las diferentes especies de paladio. Los catalizadores Pd/A y Pd/ACe1 presentan tres máximos a 280, 315 y 415 nm. Los valores de la energía de la banda prohibida, obtenidas por el análisis tangencial, para el Pd/A dieron como resultado una intersección en 361.2, 397.3 y 765.5 nm y cuyas energías de transición electrónica son 3.4, 3.1 y 1.7 eV respectivamente.

En el catalizador Pd/ACe1 que presenta los mismos máximos que Pd/A. Su espectro de absorción muestra una ligera diferencia donde el análisis tangencial da como resultado intersecciones en 408.3, 458.4 y 662.1 nm con una energía de transición electrónica respectivamente de 3, 2.7 y 1.9 eV.

Las bandas de absorción máxima que presentan Pd/A y Pd/ACe1 se asignan a complejos PdCl_4^{2-} (280 nm), $\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3^-$ (315 nm) y $\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ (415 nm) respectivamente, en estas especies donde el Pd se encuentra como Pd^{2+} [63]. Así, también Gaspar y col. [64] presentan espectros similares a la de los catalizadores PdA y PdACe1, donde las bandas de absorción 270, 280 y 315 nm son asociadas a complejos de Pd y cloro superficiales que pueden ser reportados como PdxOyClz . Mientras que la banda a 415 nm es asociada a la especie PdO [64].

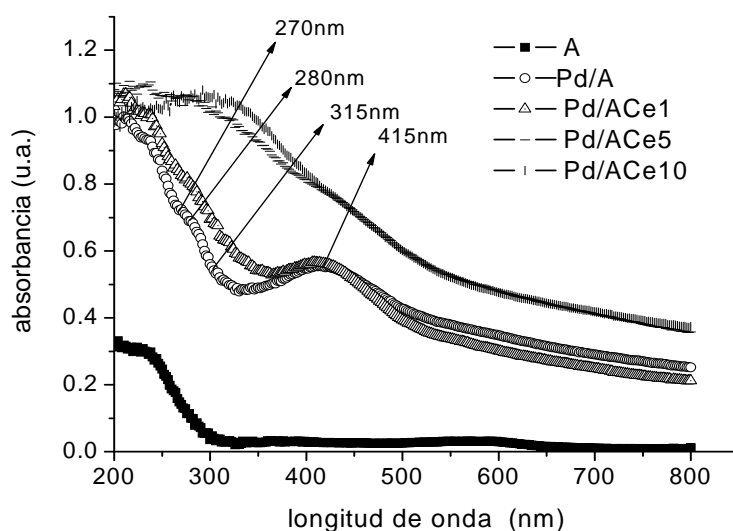


Fig.4.1 Espectros de UV-VIS de reflectancia difusa de los catalizadores Pd/ACe al 1,5 y 10 % en peso de cerio.

El espectro de absorción del catalizador Pd/ACe5 presenta máximos en 270 y 418 nm; el análisis tangencial muestra las siguientes intersecciones 750.9 y 772 nm a las que les corresponden los siguientes valores de energía de transición electrónica respectivamente, 1.65 y 1.60 eV. Por último, el catalizador Pd/ACe10 tiene dos bandas de absorción máxima en 299 y 418 nm, donde el análisis tangencial dio como resultado las siguientes intersecciones 675.6 y 767.5 nm, a las que les corresponden respectivamente los valores de 1.8 y 1.6 eV.

La forma de los espectros de los catalizadores Pd/ACe5 y Pd/ACe10 se debe a la banda de absorción correspondiente al CeO_2 que se suma a las bandas de absorción de los complejos de Paladio con cloro ($\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$) y PdO. Todos los catalizadores presentaron absorción hasta los 800 nm., posiblemente debido a la formación de plasmones*.

4.1.3 Determinación de la Dispersión por FTIR-CO.

La Fig.4.2 presenta los espectros FT-IR del CO adsorbido en los catalizadores de Pd/A y Pd/ACe con 1, 5, 10 % en peso de Ce. Estos resultados nos permiten confirmar que con el tratamiento térmico con hidrógeno a 500 °C se obtiene paladio en estado metálico (Pd^0), debido a la presencia de las bandas de absorción localizadas entre 1810-1980 cm^{-1} asignadas al CO doblemente enlazado, y a las bandas de absorción localizadas entre 2073 y 2085 cm^{-1} asignada al CO adsorbido de forma lineal sobre el Pd^0 [65].

Adicionalmente, los catalizadores con 5 y 10 % de Ce presentan una banda de absorción en 2160 cm^{-1} asignada al CO adsorbido en el óxido de paladio (CO-Pd^{2+}) [66], que permite evidenciar la presencia de Ce^{4+} .

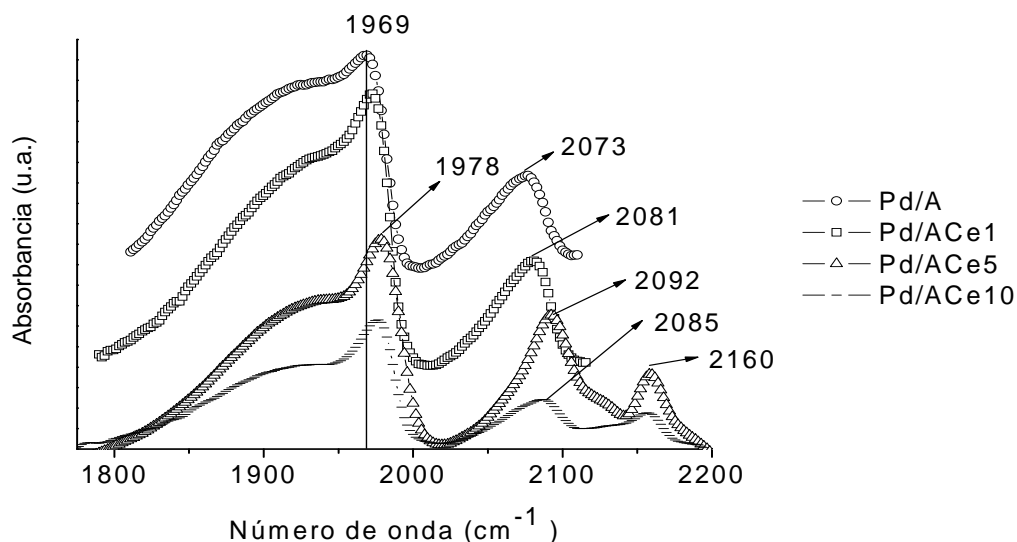
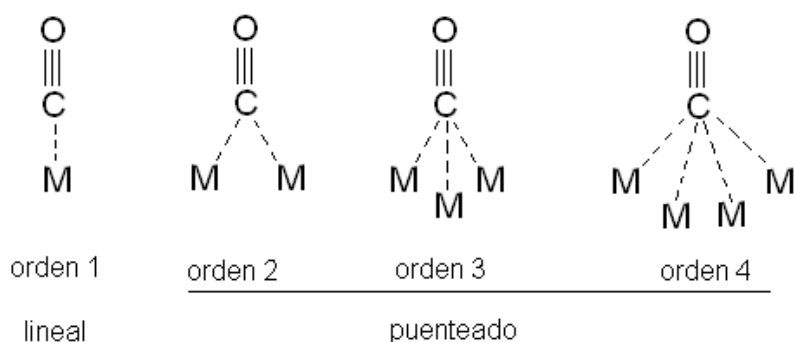


Fig.4.2 Espectros de FT-IR del CO adsorbido en los catalizadores de Pd/A y Pd/ACe al 1, 5 y 10 % en peso de cerio.

* Un plasmón es un electrón que adsorbe un fotón y genera una superficie resonante, en este caso en particular el fotón se encuentra resonando en la banda de conducción del metal.

Con el fin de determinar la dispersión del paladio sobre la superficie de los diferentes soportes se realizó la deconvolución de los espectros FTIR-CO en los catalizadores Pd/A y Pd/ACe al 1, 5 y 10 % en peso de cerio, con el objetivo de asignar las diferentes tipos de interacciones entre el CO sobre la superficie metálica. Para esto se tomaron en cuenta las bandas elementales reportadas por Théophile (Tesis 1992) para los catalizadores de Pd soportados sobre alúmina [67].

A continuación se presenta de manera esquemática las diferentes formas en que puede adsorberse el CO sobre la superficie metálica de Pd [67].

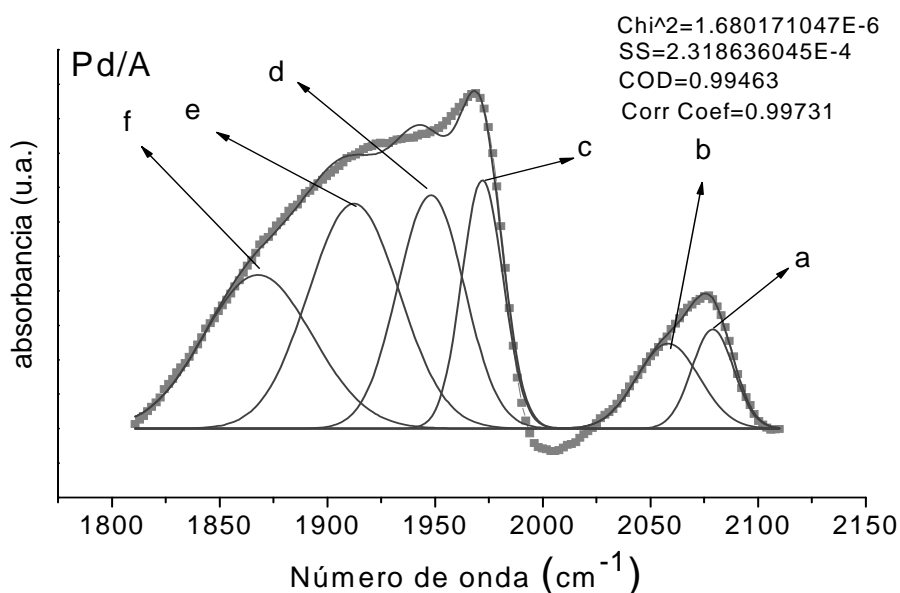


Las bandas elementales del CO adsorbido sobre una superficie metálica reportada son 7 y están organizadas según los intervalos de absorción del CO y los sitios de adsorción metálicos, tal como se muestran en la Tabla 4.2.

Los picos (a) y (b) correspondientes a la región de $2050-2100\text{ cm}^{-1}$ y $2030-2050\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, son atribuidos a la adsorción lineal del CO sobre las discontinuidades de los planos (aristas, vértices, caras y defectos cristalinos) en los cristales de Pd. El pico (c) que se encuentra en $1950-1990\text{ cm}^{-1}$ fue asignado a la adsorción de tipo puenteada del CO sobre los planos (100) de la misma manera el pico (d) que se encuentra entre $1910-1940\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la adsorción de tipo puenteada sobre el plano (111), los picos en el intervalo de $1840-1880\text{ cm}^{-1}$ y $1810-1940\text{ cm}^{-1}$ (e) y (f) son asociados a la interacción del CO sobre tres átomos metálicos, mientras que los picos (x) y (z) de los catalizadores Pd/Ace5 y Pd/Ace10 son asignados al CO adsorbido sobre la especie PdO, el cual es estabilizado por el Ce [68-70].

Tabla 4.2 Intervalos de las bandas elementales de los diferentes tipos de adsorción de CO.

<i>Bandas elementales</i>	<i>Intervalos de absorción [67].</i>	<i>Sitios de adsorción [68].</i>
a b	2050-2100 2030-2050	Orden 1, adsorción lineal del CO sobre las discontinuidades de los planos (aristas, vértices, caras y defectos cristalinos) en los cristales de Pd ⁰
c	1950-1990	Orden 2, adsorción puenteada del CO sobre los planos (100)
d	1910-1940	Orden 2, adsorción puenteada del CO sobre los planos planos (111)
e	1840-1880	Orden 3, adsorción puenteada del CO sobre los planos planos (111)
f	1810-1940	Orden 3 adsorción puenteada del CO
g	1690-1790	Orden 4 se presenta en los defectos de los planos (111)
x	2150-2156	Adsorbidos en el PdO estabilizado por el Ce
z	2110-2200	

**Fig.4.3** Deconvolución del espectro FT-IR de CO adsorbido sobre el catalizador Pd/A.

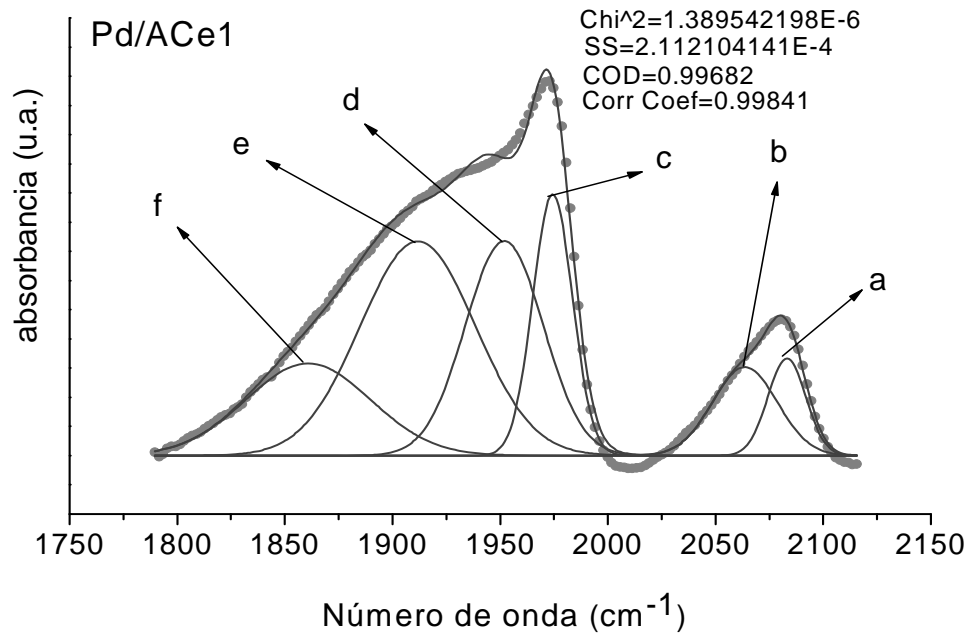


Fig.4.4 Deconvolución del espectro FT-IR de CO adsorbido sobre el catalizador Pd/ACe1.

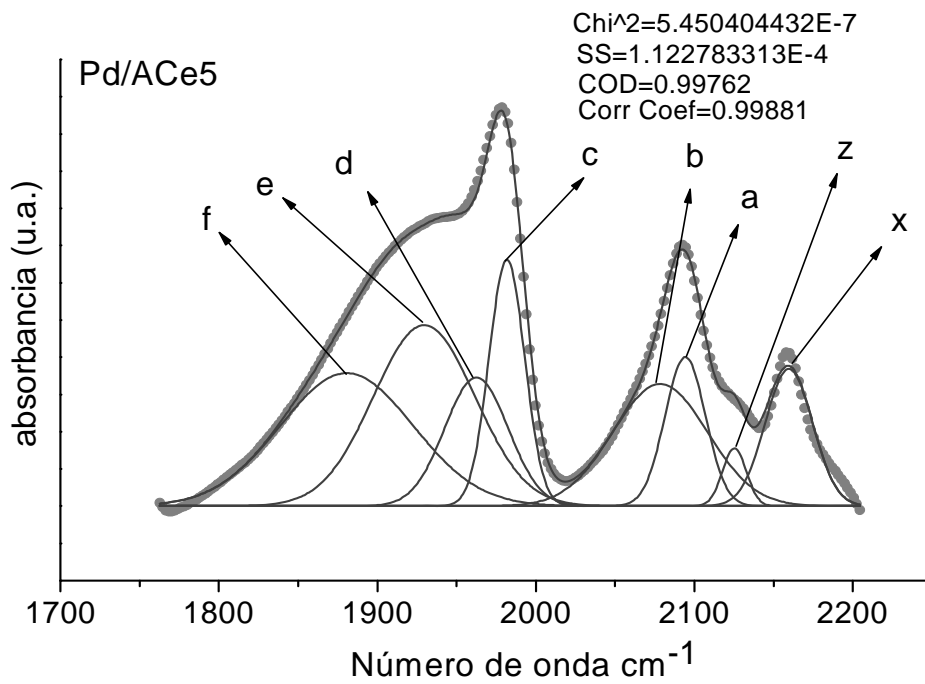


Fig.4.5 Deconvolución del espectro FT-IR de CO adsorbido sobre el catalizador Pd/ACe5.

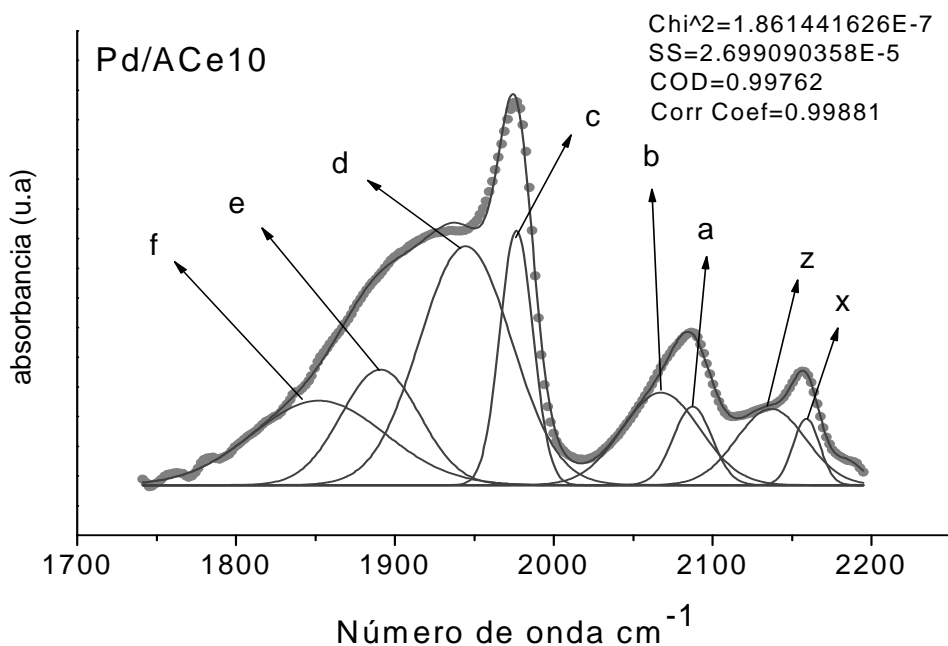


Fig.4.6 Deconvolución del espectro FT-IR de CO adsorbido sobre el catalizador Pd/ACe10.

La dispersión del metal (tabla 4.3) fue calculada con la ecuación $\%D = N(\text{CO})_{\text{sup}} / N(\text{Pd})_{\text{total}} \times 100$ y aplicando la ley de Beer-Lambert. Para ello se requiere obtener el número de moléculas de CO adsorbidas en la superficie a través de la ecuación:

$$N(\text{CO})_{\text{sup}} = A_i \cdot S / W \cdot \varepsilon$$

Donde:

A_i = absorbancia máxima de las bandas de absorción obtenidas de los espectros de IR

S = área de la pastilla usada en el experimento de IR

W = peso de la pastilla

ε = coeficiente de extinción molar (total) de CO adsorbido sobre Pd: 2.9×10^{-7} cm/mol [71].

Los valores de la dispersión de la Tabla 4.3 fueron calculados utilizando el contenido metálico superficial obtenido a través de la deconvolución de los espectros de FT-IR de adsorción de CO.

El tamaño de partícula (Φ) se obtuvo con la formula:

$$\Phi = (K / \%D)$$

Donde:

K = Constante característica del metal = $(MA \cdot 100\sigma) / N \cdot \rho$, $K_{Pd} = 1059 \text{ \AA}$,

σ = Sitios activos/ m^2

ρ = Densidad del metal (Pd)

MA = Masa atómico del metal (Pd)

N = Número de Avogadro

Tabla 4.3 Dispersión y tamaño de partícula del paladio en los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃ y Pd/ γ -Al₂O₃-Ce.

Catalizador	Pd (% en peso)	Dispersión (%)	Tamaño de partícula (Å)
Pd/A	0.51	85	12.4
Pd/ACe1	0.49	91	11.6
Pd/ACe5	0.52	83	12.8
Pd/ACe10	0.50	68	15.6

4.1.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Los catalizadores Pd/A, Pd/ACe1, Pd/ACe5 y Pd/ACe10 fueron reducidos con H₂ a 300°C por una hora antes del análisis.

Antes de realizar el cálculo del porcentaje de cada especie presente en el catalizador, se identificaron las posibles especies presentes, usando el diagrama de zonas de predominio (Fig. 2.1) y los resultados UV-VIS obtenidos en la sección 4.1.2. El primero de ellos, el diagrama de zonas de predominio, nos indica que pueden estar presentes las especies PdCl₄²⁻, PdCl₃⁻, PdCl₂, PdCl⁺ y Pd²⁺, y en el segundo de ellos, los resultados de UV-VIS obtenidos, y cotejados con los resultados reportados en la literatura [63, 64] muestran la presencia de las especies: PdCl₄²⁻, PdCl₃(H₂O)₃⁻, Pd_xO_yCl_z, y PdO.

Luego de identificar las posibles especies, se realizó la deconvolución de cada uno de los espectros de Pd en la región 3d, los cuales se muestran en las figuras 4.7 a la 4.10.

Teniendo en cuenta la energía de enlace correspondiente al máximo de cada uno de los picos obtenidos de la deconvolución, se realizó la asignación de la posible especie que representa

cada pico. Esta asignación se realizó teniendo en cuenta los datos reportados por las bases NIST y SURFACE SCIENCE que agrupan los resultados obtenidos a lo largo de los años por diferentes investigadores en XPS [60,61].

Sin embargo hay que tener en cuenta que los datos reportados son específicos para cada matriz (catalizador y soporte) y al compararlos con la matriz usada en este trabajo pueden presentar ciertos corrimientos en los valores de la energía de enlace. Estos corrimientos dificultan la asignación de las especies, lo que hace necesario combinar la información de las posibles especies presentes (determinadas por diagramas de zonas de predominio y UV-VIS), los picos de deconvolución y la información reportada en las bases de datos de XPS.

El porcentaje de cada especie es calculado a partir del área del pico principal $3d_{5/2}$ más el área de su correspondiente pico secundario $3d_{3/2}$. El método de deconvolución usado en este trabajo para cálculo de áreas, divide cada región en gaussianas que corresponden al área total bajo la curva, lo que permite asignarle a cada pico un porcentaje del área total.

En la tabla 4.4 se reporta los porcentajes de las especies asignadas y sus correspondientes energías de enlace del Pd en la región $3d_{5/2}$. Adicionalmente en la tabla se reporta la energía de enlace para aluminio en la región 2p que fue usado para calibrar cada espectro [59-61, 72, 73].

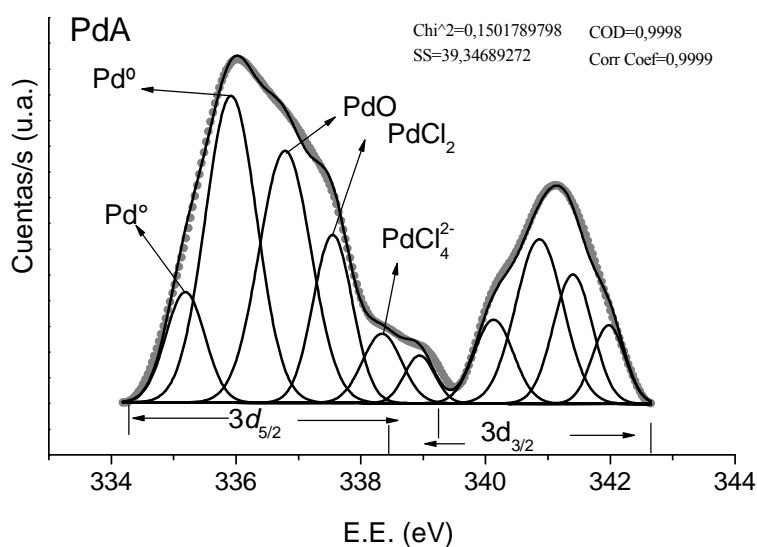


Fig.4.7 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) en la región 3d del Pd del catalizador Pd/A.

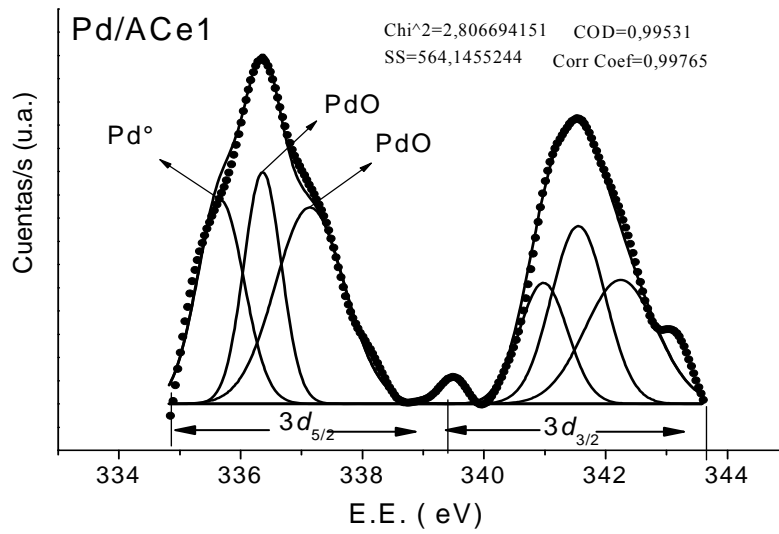


Fig.4.8 Espectro fotoelectrónico de rayos-X (XPS) en la región 3d del Pd presente en el catalizador Pd/ACe1.

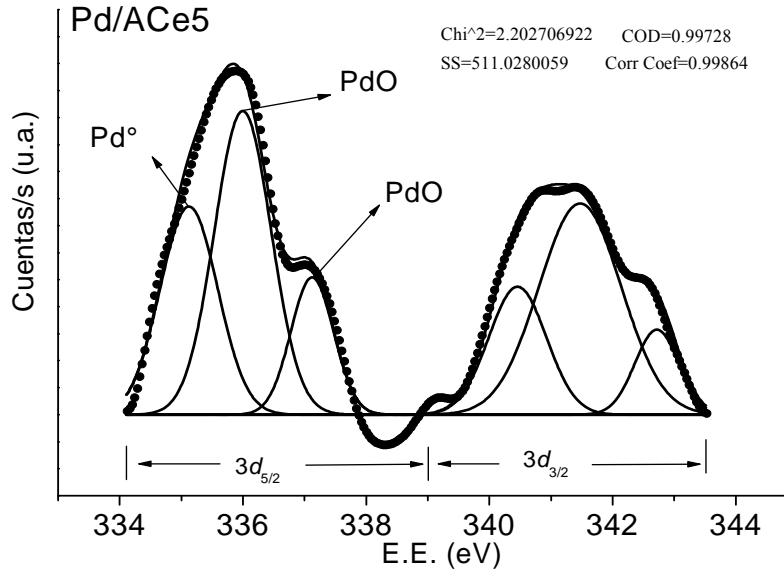


Fig.4.9 Espectro fotoelectrónico de rayos-X (XPS) en la región 3d del Pd presente en el catalizador Pd/ACe5.

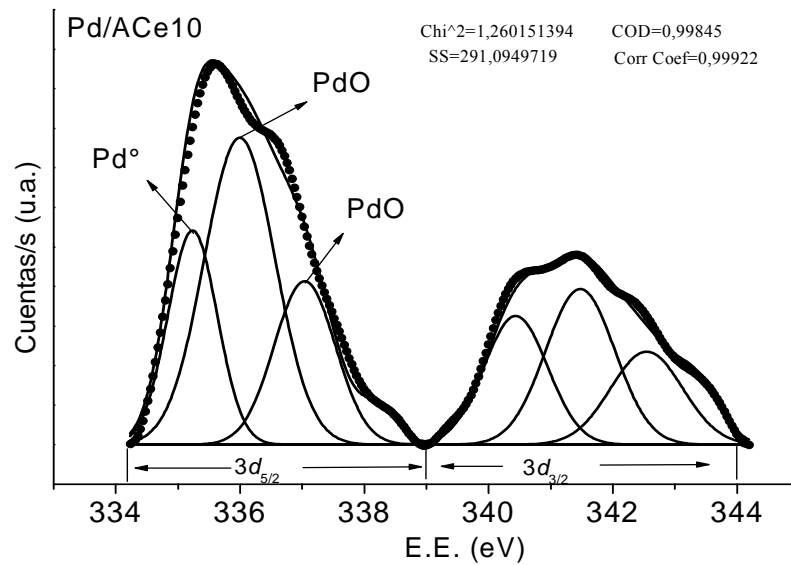


Fig.4.10 Espectro fotoelectrónico de rayos-X (XPS) en la región 3d del Pd presente en el catalizador Pd/ACe10.

Tabla 4.4 Energías de enlace obtenidas por XPS para el Pd 3d presente en los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃-Ce.

Catalizador	Energía de Enlace (eV)	Especies de Pd (%)
	Pd 3d _{5/2}	
Pd/ γ -Al ₂ O ₃	335.2	41 (Pd°)
	335.8	15 (Pd°)
	336.7	7 (PdO)
	337.8	31 (PdCl ₂)
	338.4	21 (PdCl ₄ ²⁻)
Pd/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce1	335.6	32 (Pd°)
	336.3	28 (PdO)
	337.1	40 (PdO)
Pd/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce5	335.1	34 (Pd°)
	336.0	50 (PdO)
	337.1	16 (PdO)
Pd/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce10	335.2	28 (Pd°)
	336.0	52 (PdO)
	337.1	19 (PdO)

Los resultados en los espectros muestra la presencia de los dobletes correspondiente a las especies de Pd metálico y a las especies de Pd²⁺ en cada catalizador. Comparando los porcentajes de Pd⁰ y Pd²⁺ obtenidos podemos decir que el incremento de cerio estabiliza y favorece la formación de la especie PdO y evita la formación de complejos de cloruros de paladio.

En el caso del catalizador de paladio sin cerio Pd/A (Fig 4.7) los picos 337.8 y 338.8 eV son asignados con la ayuda de una base de datos a las especies PdCl₂ y PdCl₄²⁻ respectivamente [59,60].

En las figuras 4.11 a 4.13 se presentan los espectros deconvolucionados de la región 3d del cerio, donde, solo se observa la presencia de Ce³⁺ [59-60]. Esto es debido al tratamiento térmico de reducción con hidrógeno que llevo el Ce⁴⁺ presente a un estado de oxidación Ce³⁺.

En la tabla 4.5 se presentan las energías de los enlaces obtenidas por XPS para el Ce3d presente en los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃-Ce.

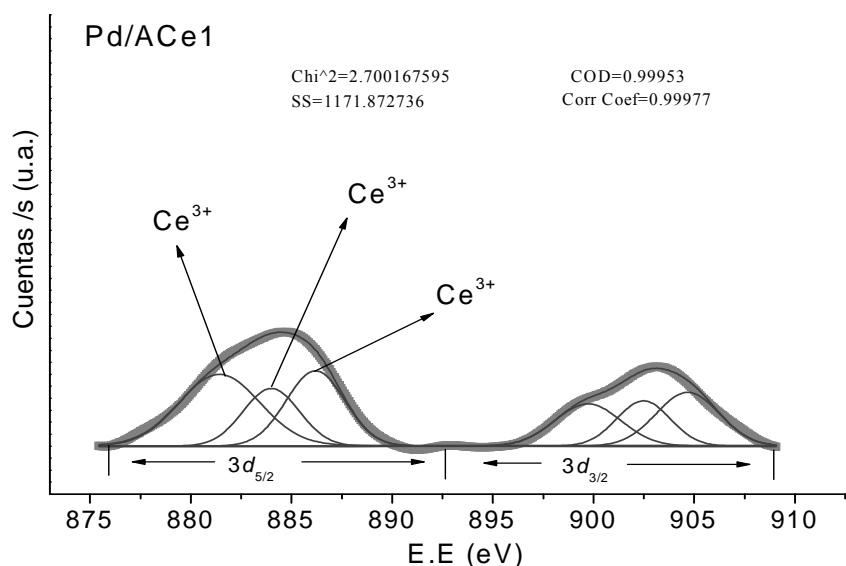


Fig.4.11. Espectro fotoelectrónico de rayos-X (XPS) en la región 3d del Ce, presente en el catalizador Pd/ACe1

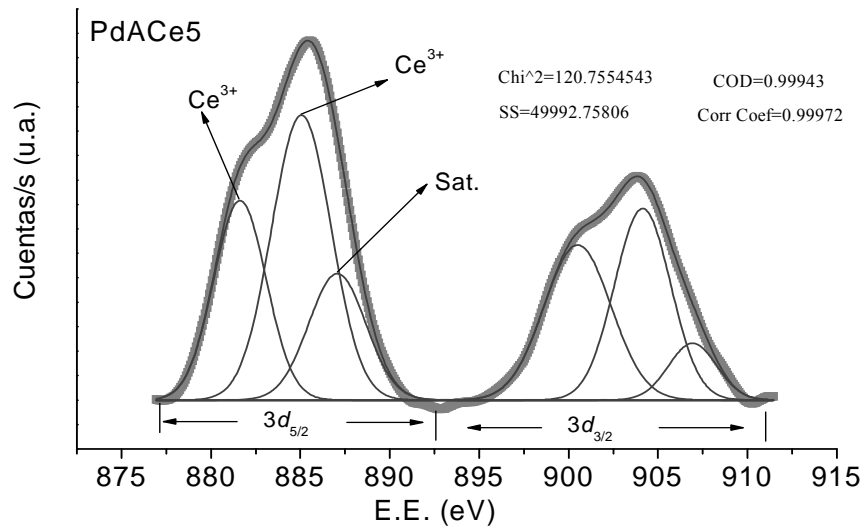


Fig.4.12 Espectro fotoelectrónico de rayos-X (XPS) en la región 3d del Ce, presente en el catalizador Pd/ACe5.

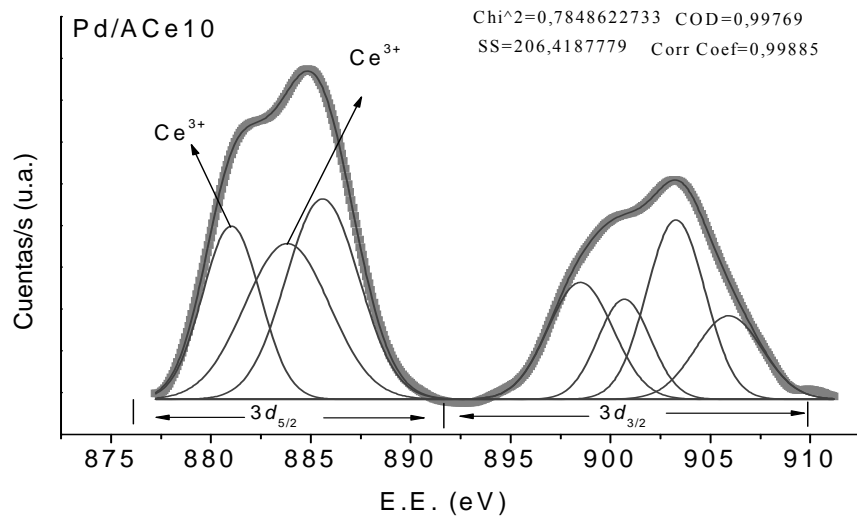


Fig.4.13 Espectro fotoelectrónico de rayos-X (XPS) en la región 3d del Ce, presente en el catalizador Pd/ACe10.

Tabla 4.4 Energías de enlace obtenidas por XPS para el Ce 3d presente en los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃-Ce.

Catalizador	Energía de Enlace (eV)	
	Ce 3d _{5/2}	Especies de Ce
Pd/ACe1	881.4	Ce ³⁺
	884.0	
	886.0	
Pd/ACe5	881.5	Ce ³⁺
	885.0	
	887.0	
Pd/ACe10	881.2	Ce ³⁺
	883.7	
	885.5	

Los resultados que muestran los espectros deconvolucionados de XPS para el cerio de las Figuras 4.12 a 4.14, en conjunto con las energías de enlace reportadas en la Tabla 4.4 muestran la ausencia de la especie Ce⁴⁺ [60, 61]. Lo que nos permite inferir que el paladio se depositó sobre la superficie del Ce⁴⁺ lo que le dio estabilidad en su estado de oxidación Pd²⁺. Mientras que el Ce⁴⁺ restante se redujo debido al pretratamiento con H₂ antes del análisis de XPS.

4.1.5 Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

Los perfiles de reducción (TPR) de los catalizadores Pd/A y Pd/ACe al 1, 5 y 10 % en peso de cerio, previamente calcinados durante 24h a 650 °C en flujo de aire de 3.6 L/h (Fig. 4.14), muestran la reducción de las especies PdO_x presente en los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃ y Pd/ γ -Al₂O₃-Ce al 1, 5 y 10 % en peso de Ce. Los perfiles de reducción muestran 3 picos los cuales pueden ser atribuidos, en base a los resultados XPS, al estado de oxidación del paladio (Pd²⁺) y del entorno químico de las especies PdO_x. Los perfiles de los catalizadores con cerio muestran que la presencia de éste genera cambios en las intensidades y anchura de los picos (ver Fig. 4.7), efecto que lo podemos atribuir a las propiedades redox que presenta el cerio, dando estabilidad a las diferentes especies de óxidos paladio.

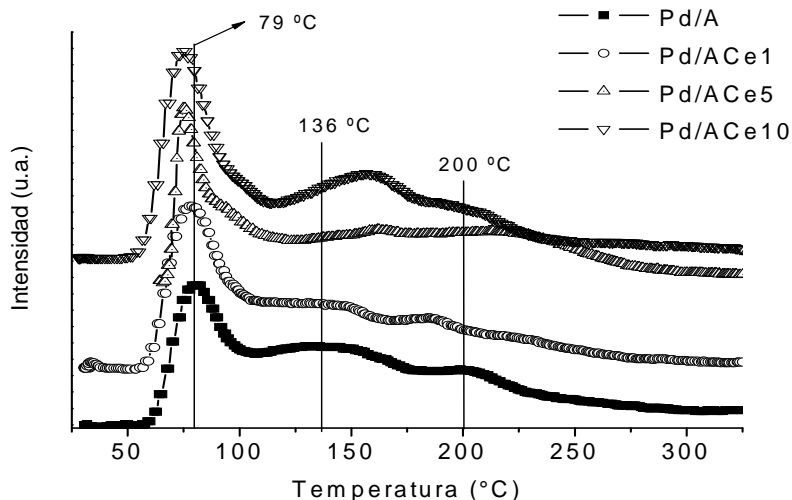


Fig.4.14 Perfiles de reducción de los catalizadores de Pd/A y Pd/ACe al 1, 5 y 10 % en peso de cerio.

El pico que presentan todos los catalizadores a baja temperatura (79 °C) corresponde al óxido de PdO en la superficie. En los catalizadores que contienen cerio, la intensidad y la anchura de las señales siguientes al pico de 79 °C presentan cambios conforme se aumenta el contenido de cerio, los cuales los atribuimos a un incremento en el número de especies de paladio y de óxido de cerio que se encuentran interaccionando originando que la reducción de las especies oxidadas de paladio sean más difícil de reducir, mientras que las especies de óxido de cerio por la presencia del paladio metálico se vea favorecida su reducción a temperatura menor a la que los óxidos de cerio requieren si no se encontraran en presencia de paladio metálico.

4.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES DE Pd SOPORTADOS EN γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃-Ce

El proceso de cada catalizador siguió los siguientes pasos:

Paso1. Inicialmente el tratamiento se realizó llevando el material a una temperatura de 500 °C en flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto. Al alcanzar la temperatura de 500 °C el material fue dejado por 45 minutos en flujo de aire.

Paso 2. A 500 °C, se introdujo la mezcla de aire/COV (benceno o tolueno) y se mantuvo por 15 minutos posteriormente se dejó enfriar hasta 100 °C con la misma mezcla reactante.

Paso 3. Una vez tratado el catalizador, se realizaron dos pruebas catalíticas consecutivas. En la primera de ellas se realizó un calentamiento a 2 °C por minuto hasta la temperatura a la cual se alcanzó un 100% conversión.

Paso 4. En la segunda prueba se enfrió hasta la temperatura en la cual se ha reportado en la literatura un 50% de conversión del COV (benceno 250 °C y tolueno 310 °C), y se dejó por 20 horas con el fin de evaluar la estabilidad del catalizador.

Paso 5. Posteriormente se repitió el ciclo de combustión descrito en el paso tres y cuatro, pero evaluando solo la estabilidad del catalizador por un periodo de 10 horas. Todas las pruebas fueron realizadas usando una velocidad espacial (GHSV) de 10800 h⁻¹.

En la Fig.4.15 se presenta el protocolo usado para los catalizadores durante la combustión del COV.

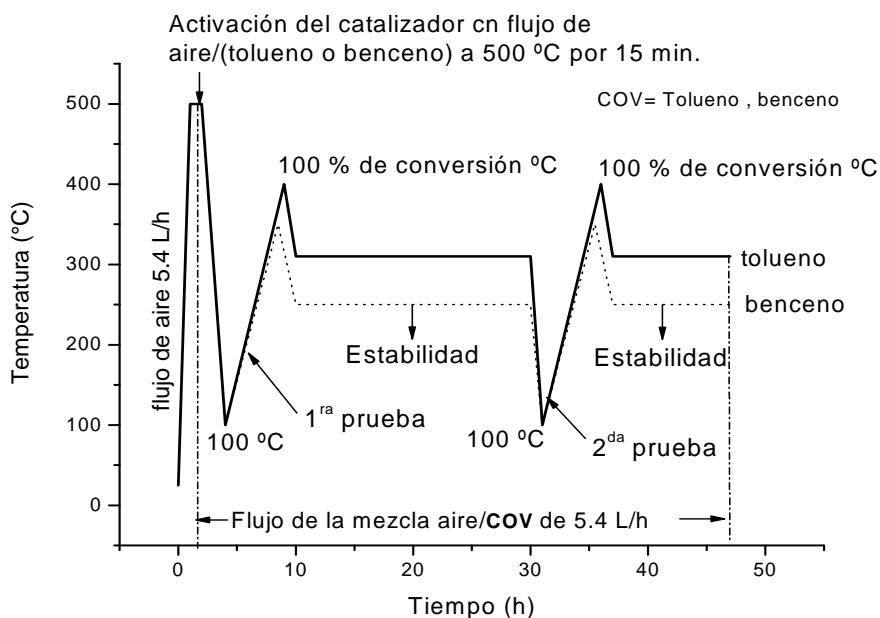


Fig.4.15. Esquema del protocolo usado para la combustión de COV.

4.2.1 Combustión de benceno

En la Fig.4.16 se reporta la primera prueba catalítica durante la combustión de benceno, entre 100 y 280 °C, en catalizadores Pd/A, Pd/ACe1, Pd/ACe5 y Pd/ACe10. Los catalizadores de Pd/A y Pd/ACe1 presentan una conversión del 38% y 32% respectivamente a partir de los 100 °C y que va en aumento conforme se incrementa la temperatura. Los catalizadores con 5 y 10 % de cerio no muestran actividad catalítica en el intervalo de temperatura de 100 a 220 °C. Todos los catalizadores presentan una combustión total y una selectividad del 100 % a CO₂ y H₂O a 280 °C.

La conversión a baja temperatura que mostraron los catalizadores Pd/A y Pd/ACe1 en el intervalo de temperatura de 100-180 °C puede ser debida a que el tratamiento de activación que se les dio (15 min. a 500 °C, en flujo de la mezcla de reacción) fue suficiente para lograr alcanzar una relación entre el par redox Pd⁰/PdOx en el caso de PdA, y los pares redox Pd⁰/PdOx y Ce³⁺/Ce⁴⁺ para el caso de PdACe1, que en ambos casos favoreció la combustión a baja temperatura.

En el caso de los catalizadores con 5 y 10 % de cerio la interacción entre las diferentes especies redox del paladio y cerio aumenta. Esto impide que se inicie la combustión a bajas temperaturas ya que no solo se busca la relación óptima entre el Pd⁰/PdOx, si no una relación óptima entre el cerio Ce³⁺/Ce⁴⁺ y a su vez entre éstos pares redox.

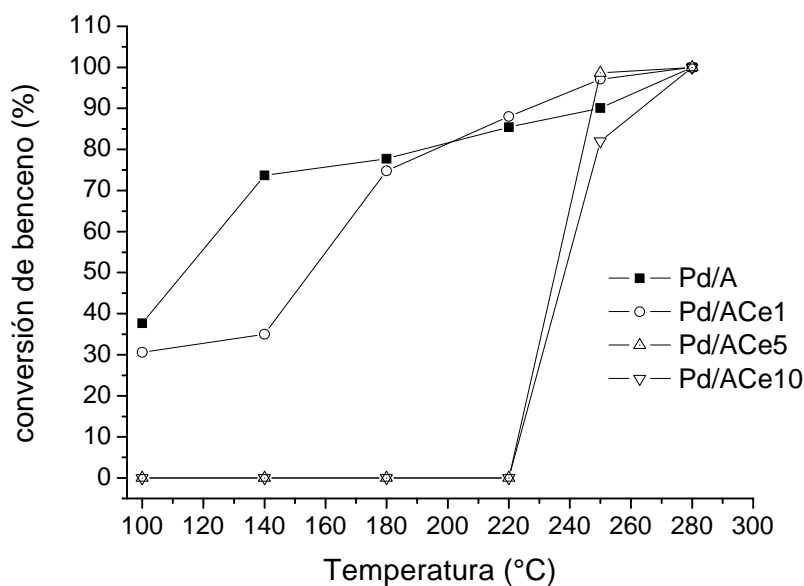


Fig.4.16 Actividad en la combustión de benceno (2600 ppm) de los catalizadores Pd/A y Pd/ACe en la primera prueba catalítica.

La estabilidad catalítica de los materiales Pd/A, Pd/ACe1, Pd/ACe5 y Pd/ACe10 durante 30 h de combustión de benceno a 250 °C, se muestra en la Fig. 4.17. Se observa que los catalizadores con 5, 10 % en contenido de cerio tienden a mejorar la conversión de benceno conforme transcurre el tiempo de combustión, mientras que los catalizadores con 1% de Ce y sin Ce tienden a desactivarse después de 20 horas de reacción. La desactivación de los catalizadores con 1% de Ce y sin Ce, puede ser debido a la formación de carbón, el cual se deposita en la superficie del catalizador provocando que los sitios activos disminuyan, lo cual no ocurre en los catalizadores con mayor contenido de cerio (5 y 10 %) donde el depósito de carbón es inhibida por la presencia de CeO_2 , el cual manifiesta sus propiedades oxidantes-reductoras $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ actuando como una fuente de oxígeno limpiando la superficie de paladio. La conversión y selectividad a CO_2 es mantenida en los catalizadores de Pd/ACe5 y Pd/ACe10 a 250°C después de 30 horas de la reacción en continuo.

La temperatura de 250 °C a la cual se llevó a cabo el estudio de estabilidad catalítica fue seleccionada de los resultados previamente reportados en la literatura científica abierta. En los trabajos de M. J. Patterson [50] se reportó un 50% de conversión a 250 °C para 25 ppm de benceno en una mezcla de 0.1% de O_2/He .

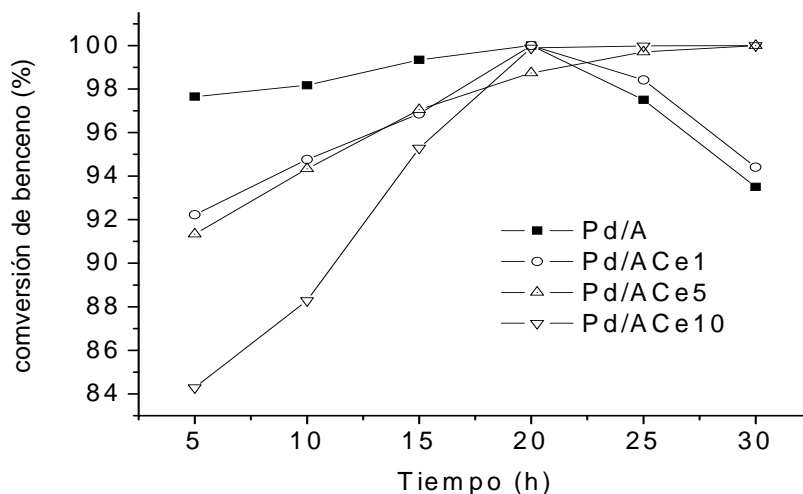


Fig.4.17 Estabilidad catalítica de los materiales Pd/A y Pd/ACe con 1, 5 y 10 % en peso de Ce durante la reacción de combustión de 2600 ppm de benceno contenido en un flujo de 5.4 L/h de una mezcla benceno/aire a una temperatura de 250°C por 30 h.

La segunda prueba catalítica realizada en los catalizadores Pd/A y Pd/ACe con 1, 5 y 10 % en peso de Ce, después de 20 h de reacción a 250 °C es mostrada en la Fig.4.18. Se observa que la actividad en los catalizadores con 5 y 10 % de cerio después de 20 h de reacción, presentan conversiones a baja temperatura (100 °C) con un incremento paulatino en la zona (100-220 C) en la cual no se observó actividad en la primera prueba catalítica. Este incremento en la actividad puede ser debido a que se ha obtenido una relación estequiométrica adecuada entre los diferentes pares redox Pd/PdO_x y Ce³⁺/Ce⁴⁺, ya que de acuerdo a la literatura [35], la máxima actividad catalítica en la combustión se tiene cuando se alcanza una relación óptima entre el metal noble y su correspondiente óxido M/MO_x, (M=Pd o Pt).

En los catalizadores con altos contenidos de cerio se observó que la conversión mejoró después de 20 horas de reacción a 250 °C. Estos resultados nos llevan a pensar que durante este tiempo los materiales siguieron activándose hasta encontrar una mejor relación entre los diferentes pares redox, lo que les permitió presentar combustión a baja temperatura.

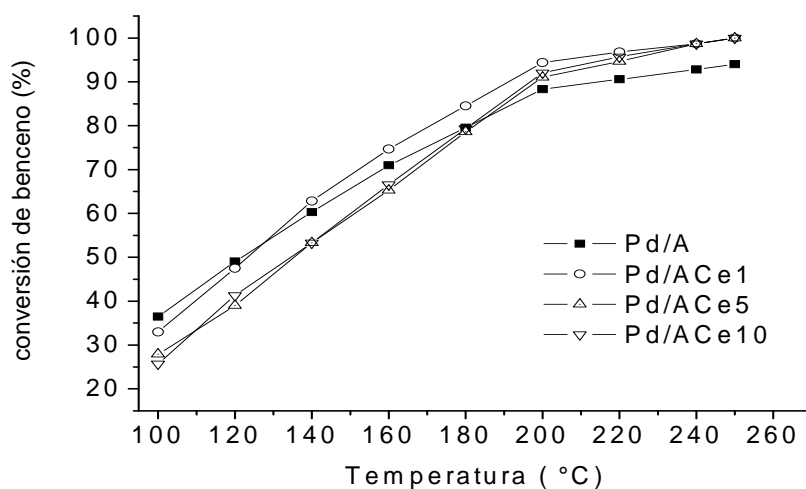


Fig.4.18 Actividad en la combustión de benceno (2600 ppm) de los catalizadores Pd/A y Pd/ACe en la segunda prueba catalítica.

4.2.2 Combustión de tolueno

En la primera prueba catalítica se observa el comportamiento de los catalizadores Pd/A, Pd/ACe1, Pd/ACe5 y Pd/ACe10 durante la combustión de tolueno entre 100 y 350 °C (ver Fig.4.19). Se observa que la actividad catalítica para los catalizadores con cerio inicia desde los 100 °C mientras que para el catalizador Pd/A inicia después de los 189 °C. Esto sugiere que el método de activación ha dado origen a una relación de los diferentes pares redox (Pd^0/PdO_x y $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) que ha permitido conversión de tolueno a baja temperatura. Estos resultados muestran que la combustión catalítica se ve favorecida a baja temperatura con el incremento en el porcentaje de cerio en los catalizadores. Las temperaturas para la conversión del 100 % del contaminante para los catalizadores Pd/A, Pd/ACe1, Pd/ACe5 y Pd/ACe10 son 350, 312, 312 y 340 °C, respectivamente.

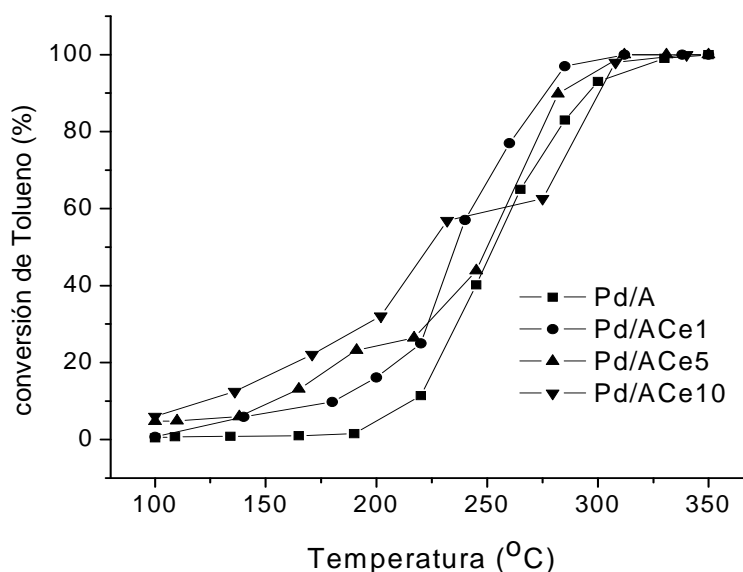


Fig.4.19 Actividad en la combustión de tolueno (1400 ppm) de los catalizadores Pd/A y Pd/ACe en la primera prueba catalítica.

La estabilidad catalítica de los materiales Pd/A, Pd/ACe1, Pd/ACe5 y Pd/ACe10 durante 30 h de combustión de tolueno a 310 °C, se muestra en la Fig.4.20. Se observa que los catalizadores con 5, 10 % en contenido de cerio presentan una mayor estabilidad catalítica durante la combustión de tolueno, a la que presentan los catalizadores Pd/ACe1 y Pd/A. La desactivación de los catalizadores con 1% de Ce y sin Ce, es debido a la formación de carbón que se deposita en su superficie, originando que su actividad disminuya, lo cual no ocurre en los catalizadores con mayor contenido de cerio (5 y 10 %) donde el depósito de carbón es inhibido por la presencia de CeO_2 , el cual actúa como un agente oxidante que limpia la superficie del catalizador.

La temperatura de 310 °C a la cual se llevó a cabo el estudio de estabilidad catalítica fue seleccionada de los resultados previamente reportados en la literatura científica abierta. En los trabajos de K. Okumura y col. [51] se reportó un 50% de conversión a 310 °C para 25 ppm de tolueno en una mezcla de 0.1% de O_2/He .

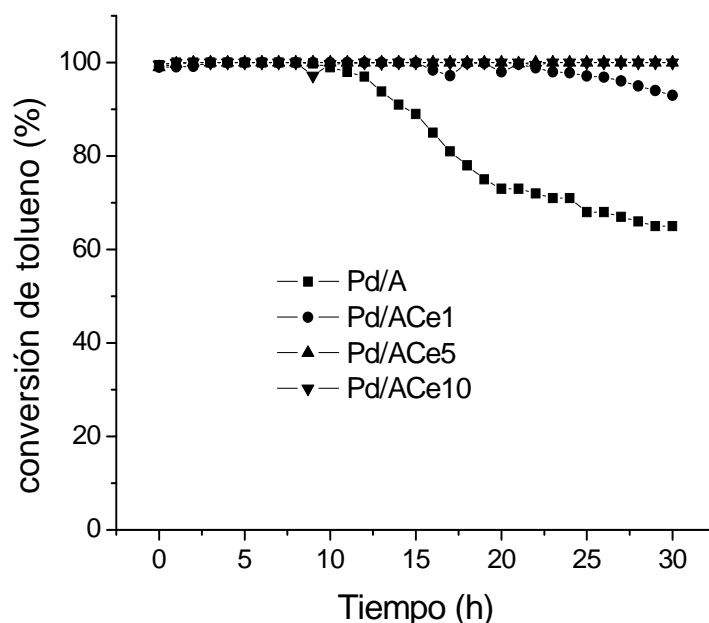


Fig.4.20 Estabilidad catalítica de los materiales Pd/A y Pd/ACe con 1, 5 y 10 % en peso de Ce durante la combustión de 1400 ppm de tolueno a una temperatura de 310 °C por 30 h.

La segunda prueba catalítica realizada sobre los catalizadores Pd/A y Pd/ACe con 1, 5 y 10 % en peso de Ce, después de 20 h de reacción a 310 °C es mostrada en la Fig.4.21. Nuevamente se prueba la actividad catalítica de los catalizadores a partir de 100 °C dando como resultado que el catalizador Pd/A presenta actividad a partir de los 260 °C con una temperatura de ignición de 302 °C y alcanzó el 100 % de conversión a una temperatura de 325 °C. En catalizadores con 1, 5 y 10 % en peso de cerio la actividad catalítica mejoró a bajas temperaturas, obteniendo conversiones de tolueno (a 100 °C) del 17, 24 y 39 % respectivamente y presentan un incremento paulatino en la conversión conforme se aumenta la temperatura. Los catalizadores Pd/ACe10, Pd/ACe5 y Pd/ACe1 presentaron el 100% de conversión a las siguientes temperaturas 290, 300, 313 y 325 °C, respectivamente. Este resultado muestra que después de 20 h de reacción los catalizadores Pd/ACe10, Pd/ACe5 y Pd/ACe1 presentan una relación entre los diferentes pares redox que favorece la combustión a baja temperatura. El incremento de cerio en los catalizadores favorece la combustión de tolueno debido a que la superficie es rica en oxígeno, el cual es proporcionado a la reacción durante el proceso de reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} .

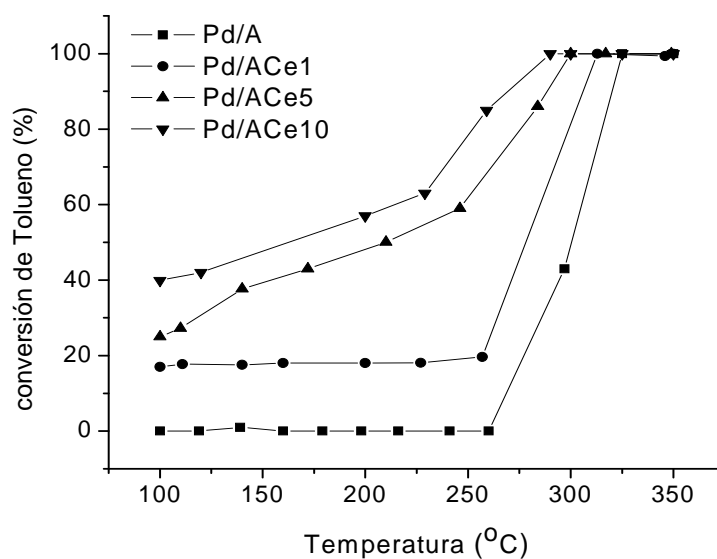


Fig.4.21 Actividad en la combustión de tolueno (1400 ppm) de los catalizadores Pd/A y Pd/ACe en la segunda prueba catalítica.

4.2.2.1 Determinación del contenido de carbón superficial.

Como se puede observar en la Fig.4.22 los resultados obtenidos en la oxidación a temperatura programada de los catalizadores después de haber sido utilizados en la reacción de combustión de tolueno por casi 47 h de reacción en continuo, nos muestran que el contenido de carbón disminuye conforme se aumenta el % de cerio en el catalizador. Como ya hemos mencionado las propiedades redox que presenta el cerio hacen que la superficie del catalizador sea más oxidante cuando aumenta el contenido de CeO_2 el cual junto con los diferentes pares redox presentes en el catalizador pueden oxidar el carbón que se forman en la superficie del catalizador. Este proceso es complejo ya que participan todas las especies redox presentes en el catalizador, las cuales pueden estar o no interaccionando.

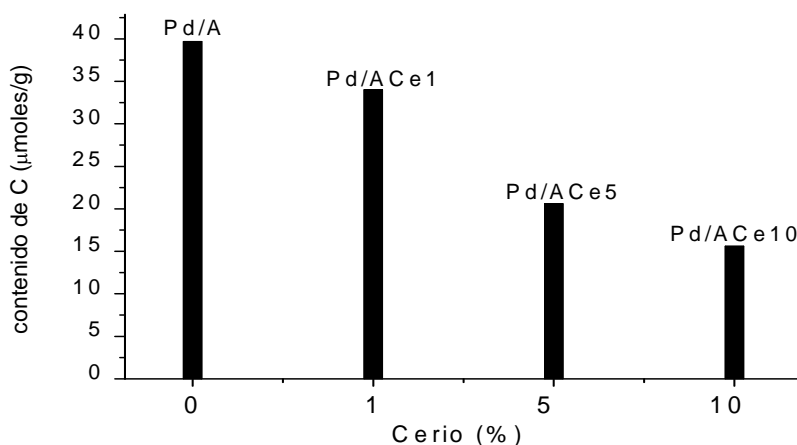


Fig.4.22 Contenido de carbón total en los catalizadores Pd/A y Pd/A con Ce al 1, 5, 10 % en peso de cerio, calculados a través de los perfiles de oxidación a temperatura programada TPO.

4.2.3 Reacciones de combustión del catalizador de referencia

Con el fin de determinar si existe algún efecto sobre la combustión de los COV con el método de impregnación del cerio, desde la fase Boehmita o directamente en la fase γ -alúmina, se realizaron pruebas adicionales con el fin de corroborar la influencia del método de impregnación del promotor.

Para esto, se preparó un catalizador de Pd soportado en γ -alúmina promovida con 10% peso de cerio el cual fue impregnado directamente en la fase γ -alúmina.

La evaluación de la reacción se llevó a cabo usando tolueno y bajo las mismas condiciones de reacción de los catalizadores reportados en la sección 4.2 de la tesis.

En la Fig. 4.23 se muestran los resultados de combustión de Tolueno para los dos catalizadores de paladio, en los soportes con cerio preparados desde la fase Boehmita y directamente de la fase γ -alúmina entre 100 y 350 °C.

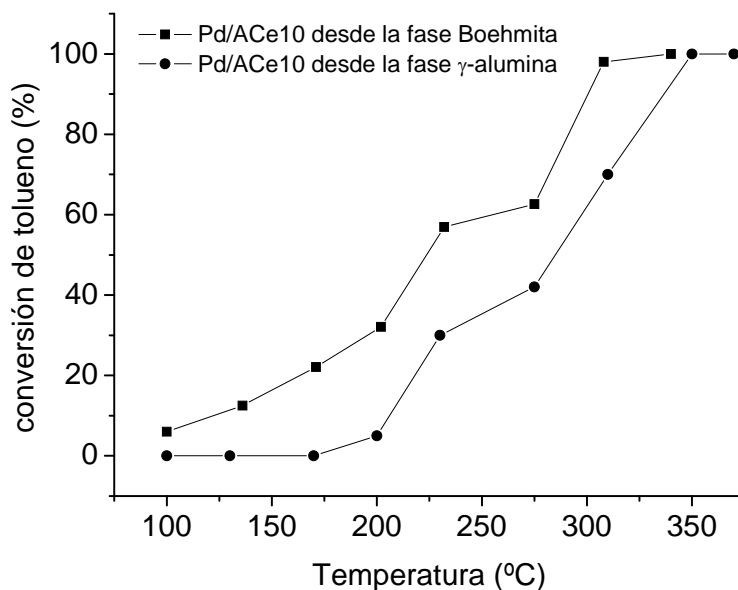


Fig. 4.23 Actividad en la combustión de tolueno (1400 ppm) de los catalizadores Pd/ACe10-boehmita y Pd/ACe10- γ -alúmina en la primera prueba catalítica.

Se observa que la actividad catalítica para el catalizador Pd/ACe10-Boehmita inicia desde los 100 °C mientras que para el catalizador Pd/ACe10- γ -alúmina inicia después de los 171 °C. Esto puede ser debido a que el catalizador Pd/ACe10-boehmita presenta una mejor estabilidad térmica y al mismo tiempo es posible que alcance una relación adecuada entre los diferentes pares redox (Pd^0/PdO_x y $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$), lo que le permite tener una conversión de tolueno a baja temperatura. Estos resultados muestran que la combustión catalítica se ve favorecida a baja temperatura al lograr una mayor interacción del cerio con la γ -alúmina al ser impregnado este desde la fase Boehmita. Las temperaturas para la conversión del 100 % del contaminante para los catalizadores, Pd/ACe10-boehmita y Pd/ACe10- γ -alúmina son 340 y 350 °C, respectivamente.

La estabilidad catalítica de los materiales Pd/ACe10-boehmita y Pd/ACe10- γ -alúmina durante 30 h de combustión de tolueno a 310 °C, se muestra en la Fig. 4.24. Se observa que el catalizador Pd/ACe10-boehmita tiene una mayor conversión de tolueno a 310 °C durante las 30 h con respecto al catalizador Pd/ACe10- γ -alúmina. Ambos materiales presentan estabilidad catalítica durante las 30 h de combustión analizadas. El depósito de carbón se inhibe en ambos catalizadores por la presencia de CeO_2 , el cual actúa como un agente oxidante que

limpia la superficie del catalizador. La diferencia en la conversión alcanzada por cada catalizador, puede ser debida a que el catalizador impregnado desde la fase Boehmita presenta una mayor penetración del cerio en la red cristalina de la alúmina mejorando la estabilidad térmica del catalizador.

La temperatura de 310 °C a la cual se llevó a cabo el estudio de estabilidad catalítica fue seleccionada de los resultados previamente reportados en la literatura científica abierta. En los trabajos de K. Okumura y col. [51] se reportó un 50% de conversión a 310 °C para 25 ppm de tolueno en una mezcla de 0.1% de O₂/He.

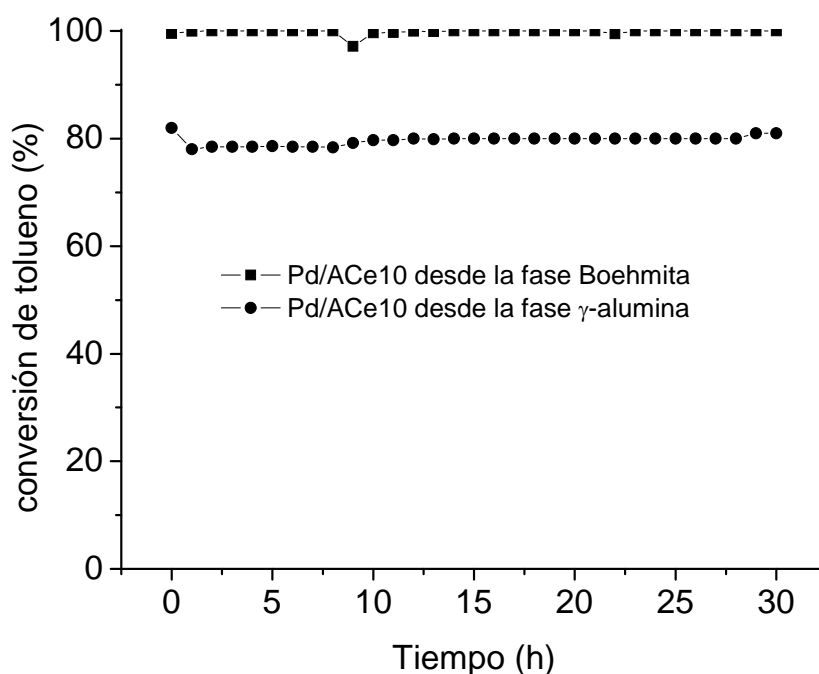


Fig. 4.24 Estabilidad catalítica de los materiales Pd/ACe10-Boehmita y Pd/ACe10- γ -alúmina durante la combustión de 1400 ppm de tolueno a una temperatura de 310 °C por 30 h.

La segunda prueba catalítica realizada sobre los catalizadores Pd/ACe10-Boehmita y Pd/ACe10- γ -alúmina, después de 20 h de reacción a 310 °C es mostrada en la Fig. 4.25. Nuevamente se prueba la actividad catalítica de los catalizadores a partir de 100 °C dando como resultado que el catalizador Pd/ACe10-Boehmita presenta una mejor actividad catalítica que la del catalizador Pd/ACe10- γ -alúmina durante toda la prueba. La temperatura de 100 °C

de conversión se alcanzo a 290 y 313 respectivamente. Este resultado muestra que después de 20 h de reacción los catalizadores Pd/ACe10-Boehmita y Pd/ACe10- γ -alúmina presentan una relación entre los diferentes pares redox que favorece la combustión a baja temperatura. El contenido de cerio en los catalizadores favorece la combustión de tolueno debido a que la superficie es rica en oxígeno, el cual es proporcionado a la reacción durante el proceso de reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} .

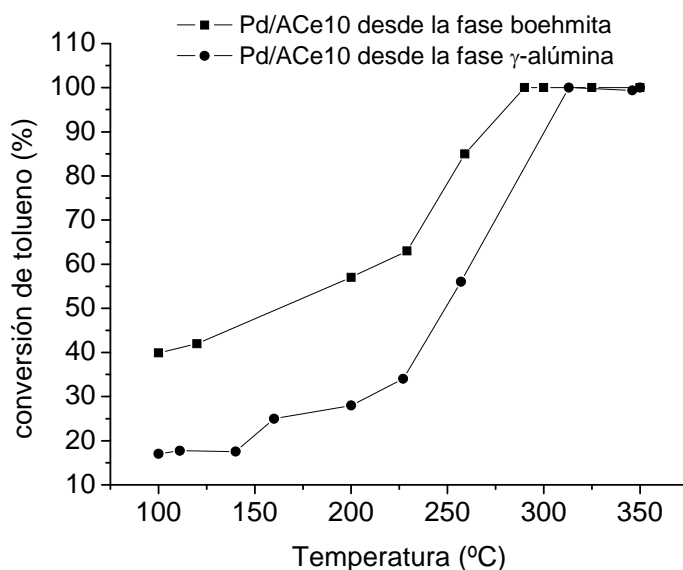


Fig. 4.25 Actividad en la combustión de tolueno (1400 ppm) de los catalizadores Pd/ACe10 y Pd/ACe10a en la segunda prueba catalítica.

Finalmente, estos resultados nos permiten concluir que la impregnación del cerio desde la fase Boehmita genera catalizadores con mejor actividad catalítica en la combustión de tolueno que la que presentan los catalizadores de referencia en los que el cerio se impregnó desde la fase γ -alúmina. Este resultado puede ser debido a que la impregnación de cerio a partir de la Boehmita permite una mejor interacción del cerio con red cristalina de la γ -alúmina lo que le proporciona al catalizador una mejor estabilidad térmica evitando así la sinterización del catalizador.

4.2.4 Determinación de la relación Pd⁰/PdOx en el catalizador de Pd/ACe10, después de 20 h de combustión de tolueno, por Espectroscopía FTIR de CO Adsorbido (FTIR-CO)

En un sistema *in situ* se colocó una pastilla del catalizador Pd/ACe10 la cual siguió el mismo proceso de activación que se menciona en la sección 4.2, hasta concluir el paso 4, donde las pruebas catalíticas presentaron un 100% de combustión de tolueno para el catalizador Pd/ACe10. Al concluir el paso 4 se prosiguió con lo siguiente:

1. Se dio un pretratamiento en vacío durante 0.5 h (1×10^{-5} Torr) a una temperatura de 400°C.
2. La adición de CO se realizó a una temperatura de 200 °C hasta alcanzar una presión de 20 Torr. Posteriormente se disminuyó la temperatura hasta temperatura ambiente en atmósfera de CO.
3. Cuando se alcanzó la temperatura ambiente, se evacuó el exceso de CO con vacío por 5 minutos, después de este tiempo se tomó el espectro de FT-IR.

Un análisis cualitativo entre el espectro de la Fig. 4.5 y el espectro de la Fig. 4.26 del catalizador Pd/ACe10 al inicio y después de 20 h de combustión respectivamente muestra que el contenido de PdOx aumentó en este último. En la Fig. 4.26 se muestra el espectro de FT-IR del CO Adsorbido sobre el catalizador Pd/ACe10 después de 20 h de combustión de 1400 ppm de tolueno/aire, en el que como ya se mencionó, se observa un incremento en la intensidad del área de la banda correspondiente al CO adsorbido sobre PdOx, mientras que la deconvolución de la banda correspondiente a los diferentes órdenes de adsorción del CO sobre el Pd⁰ metálico, solo presentan la adsorción de tipo puenteada de orden 4, 3 y 2. El cálculo semicuantitativo de la relación entre las intensidades de las áreas relativas y los picos correspondientes al CO adsorbido sobre Pd⁰ con respecto al CO adsorbido sobre PdOx al inicio y después de 20h de reacción dan como resultado una relación Pd⁰/PdOx igual a 21 y 8.5 respectivamente, Estos resultados nos indican la relación entre las especies Pd⁰ y PdOx avanza con el tiempo de reacción.

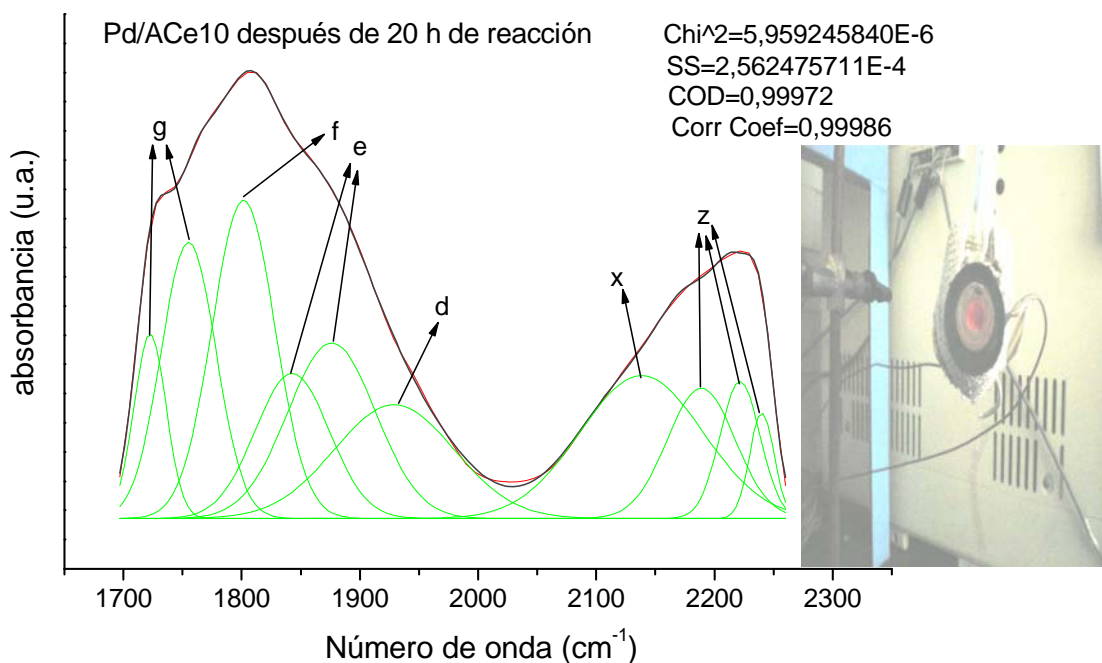


Fig.4.26 Deconvolución del espectro FT-IR de CO adsorbido sobre el catalizador Pd/ACe10 después de 20 h de reacción en un flujo 5.4 L/h de 1400 ppm de tolueno en aire.

4.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES Pt/A y Pt/ACe CON 1 y 10 % EN PESO DE Ce.

4.3.1 Combustión de tolueno

En la Fig. 4.27 se reporta la primera prueba catalítica durante la combustión del tolueno, entre 100 y 400 °C, sobre catalizadores Pt/A, Pt/ACe1, y Pt/ACe10. Se observa que los catalizadores Pt/A y Pt/ACe1 presentan actividad catalítica teniendo conversiones de 28 y 36 % respectivamente, desde los 100 °C mientras que el catalizador Pt/ACe10 presenta actividad catalítica aproximadamente a partir de los 125 °C. Este comportamiento de los catalizadores nos hace pensar que a contenidos mas altos de cerio se necesite mayor tiempo para que se optimice la relación de los diferentes pares redox ($Pt^0/PtOx$ y Ce^{3+}/Ce^{4+}).

Los catalizadores de Pt en la alúmina y alúmina con 1 y 10 % en peso de cerio, alcanzan el 100 % de conversión de tolueno a las siguientes temperaturas 317, 308 y 320 °C, respectivamente.

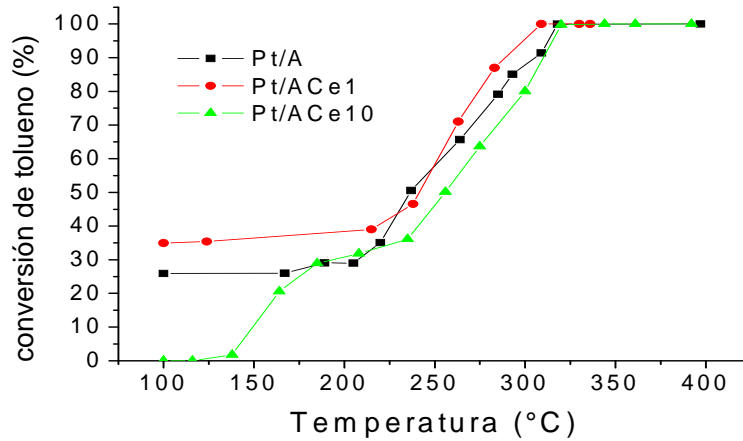


Fig.4.27 Actividad en la combustión de tolueno (1400 ppm) de los catalizadores Pt/A y Pt/ACe en la primera prueba catalítica.

La estabilidad catalítica de los materiales Pt/A, Pt/ACe1 y Pt/ACe10, durante 30 h de combustión de tolueno a 310 °C, se muestra en la Fig. 4.28 Se observa que aunque el Pt/AC10 se requiere mas tiempo en alcanzar el 100% de conversión en comparación con el Pt/A y el Pt/AC1, el Pt/AC10 presenta una mayor estabilidad a través del tiempo.

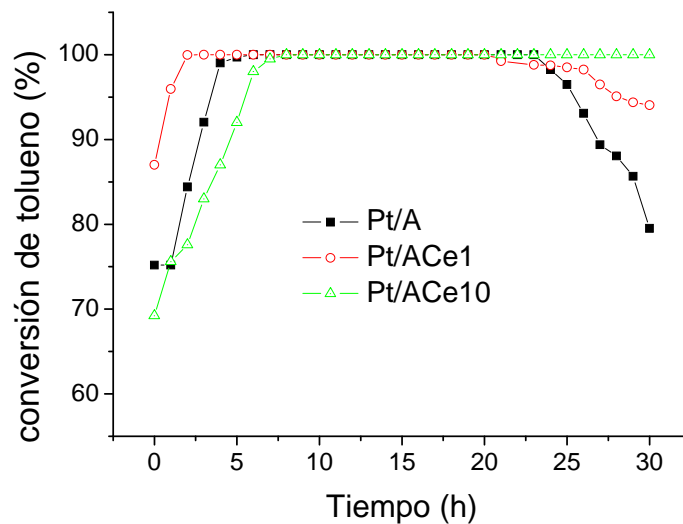


Fig. 4.28 Estabilidad catalítica de los catalizadores Pt/A y Pt/ACe con 1 y 10 % en peso de Ce durante la reacción de combustión de 1400 ppm de tolueno contenido en un flujo de 5.4 L/h de una mezcla tolueno/aire a una temperatura de 310 °C por 30 h.

La segunda prueba catalítica realizada sobre los catalizadores Pt/A y Pt/ACe con 1y 10% en peso de Ce, después de 20 h de reacción de tolueno a 310 °C es mostrada en la Fig.4.29 Se observa que la alúmina con 1 y 10 % en peso de cerio mejoran su combustión a baja temperatura teniendo un 26 y 10 % de combustión de tolueno respectivamente a partir de los 100 °C. La temperatura del 100 % de conversión de tolueno a CO₂ para los catalizadores Pt/A, Pt/ACe1 y Pt/ACe10 fueron de 341, 282 y 297 °C respectivamente, estos resultados muestran que el catalizador con 1 % en peso de cerio presenta la mejor combustión catalítica de tolueno.

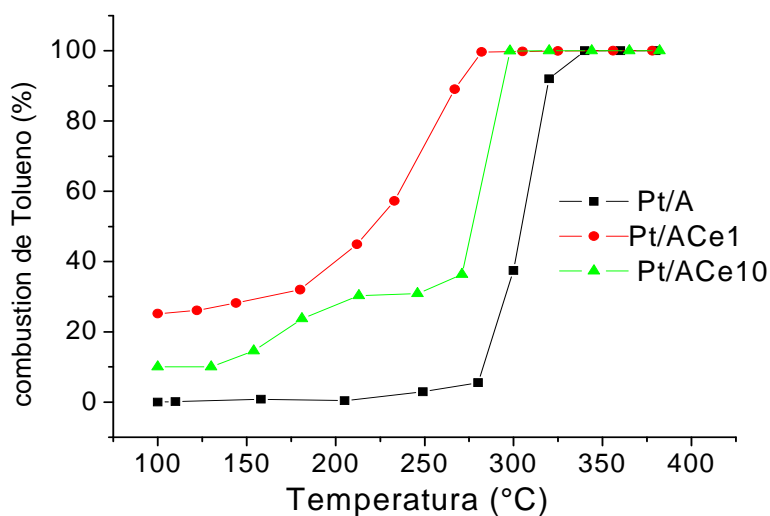


Fig.4.29 Actividad en la combustión de tolueno (1400 ppm) de los catalizadores Pt/A y Pt/ACe en la segunda prueba catalítica..

Los resultados de actividad en la combustión de benceno y tolueno obtenidos en la primera (Fig. 4.16 y Fig. 4.19) y segunda prueba (Fig. 4.18 y Fig. 4.21) sobre los catalizadores de Pd soportado en alúmina con y sin cerio muestran una mejora en la actividad en la segunda prueba catalítica sobre la primera. La diferencia entre estas pruebas es que la segunda se realizó luego de 20 horas de reacción, tiempo en el cual los soportes (alúmina-cerio)

continúan de cierta forma activándose permitiendo mejorar sus conversiones a baja temperatura. Un comportamiento similar se observa en la primera y segunda prueba (Fig. 4.27 y Fig. 4.29) sobre los catalizadores de Pt soportado en alúmina con y sin cerio en la actividad durante la combustión de tolueno.

4.4. CONCLUSIONES

La Fig.4.30 presenta los resultados normalizados de la conversión de tolueno y benceno, en función de la acidez total para los catalizadores de Pd/A con y sin cerio, después de 30 h combustión (Benceno a 250 °C y para el tolueno a 310 °C) con el fin de comparar en forma directa las tendencias o comportamientos según el contenido de Ce.

De acuerdo al análisis cualitativo y semicuantitativo realizado a los espectros de FT-IR de CO adsorbido sobre el catalizador Pd/ACe10 al inicio Fig.4.6 y después 20 h de reacción Fig.4.26, podemos decir que los catalizadores Pd/ACex tienden a una relación Pd⁰/PdOx óptima, la cual favorece la combustión de benceno y tolueno. Esto lo podemos atribuir al efecto del óxido de cerio CeO₂, el cual estabiliza al Pd en especies de óxido de Pd (PdO) permitiendo que coexistan Pd⁰ y PdO en una proporción que favorece la combustión e inhibe la formación de especies carbonaceas sobre la superficie del Pd.

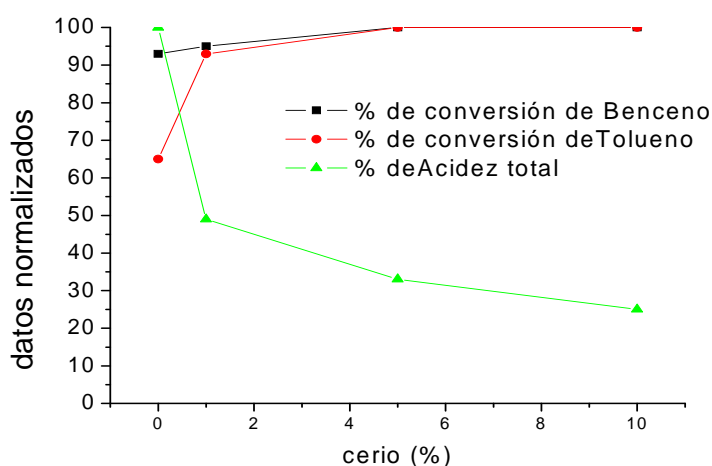


Fig.4.30 Conversión de tolueno y benceno a CO₂ y H₂O en los catalizadores Pd/A y Pd/ACe en función de la acidez total.

En la Fig.4.31 se presentan los resultados normalizados del porcentaje de conversión de tolueno en función del porcentaje de Ce en los catalizadores de Pt/A, Pd/A con y sin óxido de cerio, con el fin de comparar en forma directa las tendencias o comportamientos según el contenido de óxido de cerio CeO_2 y tipo de metal noble utilizado (Pt, Pd).

En la Fig. 4.31 podemos observar que el comportamiento catalítico de los catalizadores Pd/A con y sin óxido de cerio y los catalizadores Pt/A con y sin óxido de cerio presentan un comportamiento similar conforme se incrementa el contenido de óxido de cerio CeO_2 . Esto nos permite concluir que la presencia e incremento de cerio en los catalizadores de Pd/A y Pt/A permite una mayor formación de CeO_2 la cual es favorable para la combustión de tolueno. Ya que la superficie catalítica se vuelve más oxidante conforme se incrementa el contenido de CeO_2 , además de proporcionar una superficie redox que inhibe la formación de especies carbonáceas.

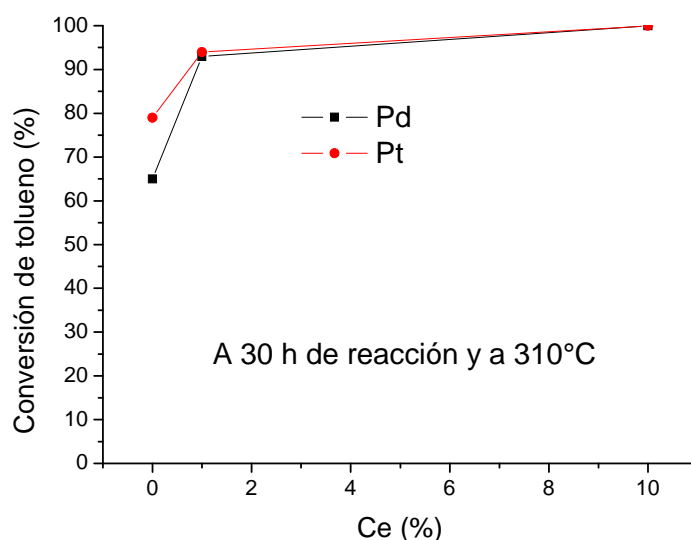


Fig.4.31 conversión de tolueno después de 30 h de combustión en los catalizadores de Pt/A y Pd/A ambos con y sin cerio.

5. CATALIZADORES DE Pt PROMOVIDOS CON La

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES

5.1.1 Área específica.

En la Tabla 5.1 se reportan los valores del área específica de los soportes γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃-La obtenidos por adsorción de N₂ y calculados con el modelo matemático de BET, así como el diámetro promedio de poro calculado por el método matemático BJH. Los valores de las áreas y diámetro de poro para la alúmina sin lantano y con 0.5, 1, 10 y 20 % en peso de La no muestran variaciones significativas que indiquen un cambio textural. En el caso de la alúmina con 20 % en peso de La se observa una reducción del área aproximadamente de un 35 %. Esta pérdida de área, que también fue observada en los soportes preparados con Ce, puede ser atribuida al bloqueo de poros por parte del La₂O₃, ya que el lantano al igual que el Ce forma microdominios. Otra posible explicación ésta en la pérdida de área que aporta la especie La₂O₃ al área total del soporte puede ser menor a la que aporta su equivalente en % en peso de la γ -alúmina. El diámetro de poro varió entre 81-94 en los soportes γ -Al₂O₃-Ce

Tabla 5.1 Áreas BET y diámetros de poro de los soportes A, ALa0.5, ALa1, ALa10 y ALa20 tratados a 650 °C por 24 h.

soporte	Áreas BET (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)
A	164	89
ALa-0.5	162	94
ALa-1	164	85
ALa-10	166	95
ALa-20	107	81

5.1.2 Resonancia magnética nuclear (RMN-MAS Al^{27})

En la Fig.5.1 se reportan los espectros de resonancia de la $\gamma-Al_2O_3$ y $\gamma-Al_2O_3-La$. Todos los soportes prestan dos señales, la primera atribuida al aluminio en sitio tetraédricos (T_d) entre 61.22 y 64.4 ppm y la segunda a aluminios en sitios octaédricos (O_d) entre 4.22 y 7.4 ppm. Teniendo en cuenta la intensidad de las señales se determinó la relación T_d/O_d reportadas en la tabla 5.2.

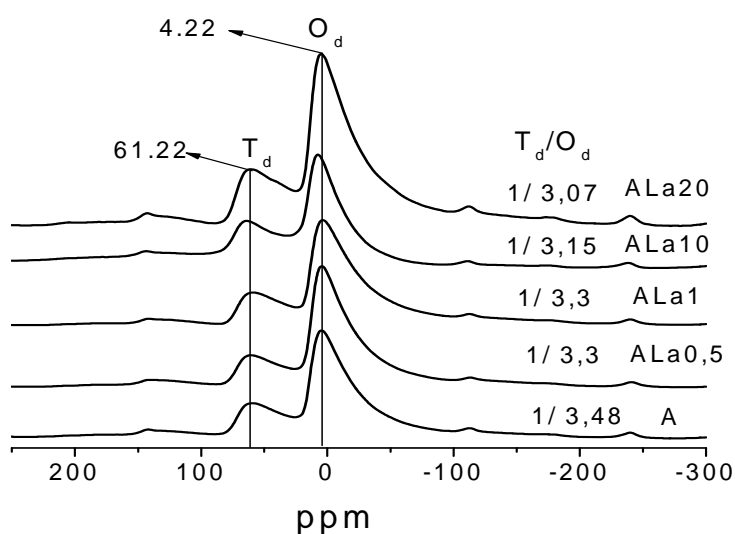


Fig.5.1 RMN-MAS Al^{27} de alúmina y alúmina modificada con lantano.

Tabla. 5.2 Relación obtenida de RMN- MAS Al^{27} para los soportes γ -alúmina y γ -alúmina-La al 0.5, 1, 10 y 20 % en peso de lantano, donde AlT_d son los aluminios que se encuentran en los sitios tetraédricos y los AlO_d son los aluminios presentes en los sitios octaédricos.

Soportes	AlT_d (ppm)	AlO_d (ppm)	Relación T_d/O_d
A	61.22	4.22	1/3.48
ALa0.5	61.22	4.22	1/3.3
ALa1	61.22	4.22	1/3.3
ALa10	64.4	7.4	1/3.15
ALa20	61.22	4.22	1/3.07

Se observa que al aumentar la cantidad de lantano se incrementa la relación T_d/O_d , posiblemente debido a que en la interfase entre la $\gamma-Al_2O_3$ y la especie de lantano La_2O_3

podría haber cierta penetración entre ambas estructuras cristalinas que diera origen a que prevalecieran los aluminios en sitios tetraédricos, los cuales presentan vacancias de oxígeno que pueden estar en contacto con la especie La_2O_3 de tal manera que los cationes de aluminios logran a completar su coordinación. Esta interacción entre ambas estructuras cristalinas podría proporcionar al catalizador mayor estabilidad térmica, evitando así su sinterización [54, 55].

5.1.3 Patrones de difracción de rayos-X

En la Fig.5.2 se muestran los patrones de difracción de la γ -alúmina con 0.5, 1, 10 y 20% en peso de lantano. Con el fin de identificar las posibles especies cristalinas, aluminato (LaAlO_3), óxido de lantano (La_2O_3) y γ -alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) presentes en el soporte, se incluyen las señales de las tarjetas patrones de difracción 9-072, 40-184 y 10-0425 respectivamente, correspondientes al archivo JCPDS.

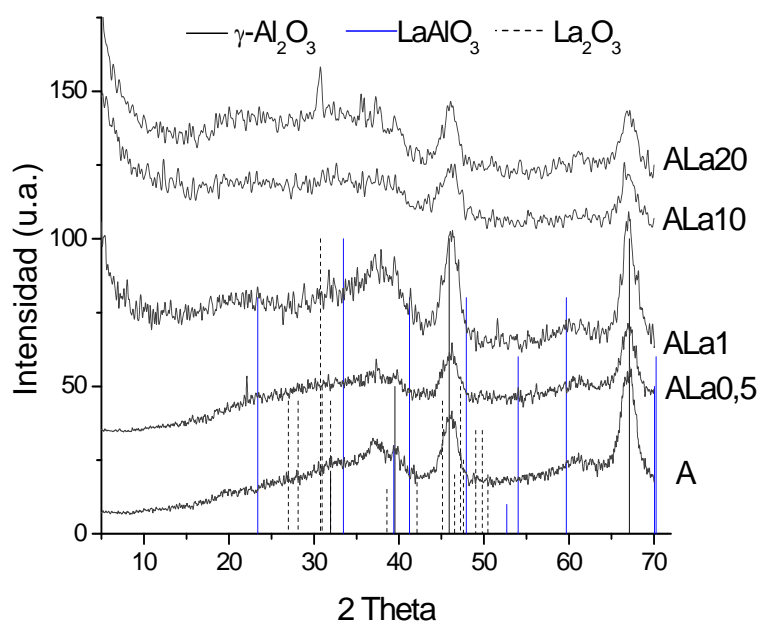


Fig.5.2 Patrones de Difracción de R-X de alúmina y alúmina modificada con lantano.

Los resultados nos permiten asegurar que la fase cristalina de la alúmina en todos los soportes es la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el caso de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$ no se puede asegurar la presencia de las especies La_2O_3 y LaAlO_3 . Sin embargo no se puede descartar la presencia de éstas ya que en el caso del óxido de lantano podría estar muy disperso en el soporte formando pequeños cristales que

no puede ser detectado por los rayos-X; y en el caso del aluminato de lantano podría concluirse que la cantidad formada no es suficiente para ser percibida por el equipo.

5.1.4 Espectroscopía FT-IR de piridina adsorbida.

En las Figs. 5.3-5.7 se muestran los espectros FT-IR de piridina adsorbida por los soportes A y ALa a diferentes temperaturas. Estos muestran la presencia de dos bandas una a 1445 cm^{-1} y la otra a 1490 cm^{-1} , las cuales son atribuidas a la piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Lewis.

A la piridina que se adsorbió a temperatura ambiente y a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se le considera piridina fisisorbida, mientras que la piridina adsorbida a 200 , 300 y $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ se le considera piridina quimisorbida [56].

En la Tabla 5.3 se muestran los resultados de la integración de las bandas a 1445 y 1490 cm^{-1} . Para los soportes con 10 y 20% de lantano se observa una fuerte reducción de la fuerza de los sitios ácidos comparado con los materiales sin La y con un contenido 0.5 y 1% de La conforme se incrementa la temperatura.

Teniendo en cuenta la alta basicidad del lantano respecto a la alúmina y los resultados de ácidos obtenidos por FT-IR de piridina de los soportes con cerio (Tabla 3.5) y lantano (Tabla 5.3), se puede inferir que la disminución de los sitios ácidos en los materiales con lantano, puede ser debida a la alta dispersión de éste sobre la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bloqueando así los sitios ácidos. Este resultado concuerda con el observado en los análisis de rayos X, en el cual no se detectan los cristales correspondientes al óxido de lantano.

Tabla 5.3 FT-IR de Piridina para los soportes A y ALa al 0.5 , 1 , 10 , 20% en peso.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Acidez total ($\mu\text{moles/g}$)				
	A	ALa0.5	ALa1	ALa10	ALa20
Tamb	540	511	493	221	74
100	284	276	219	108	11
200	147	153	137	40	0
300	105	103	93	0	0
400	72	0	0	0	0

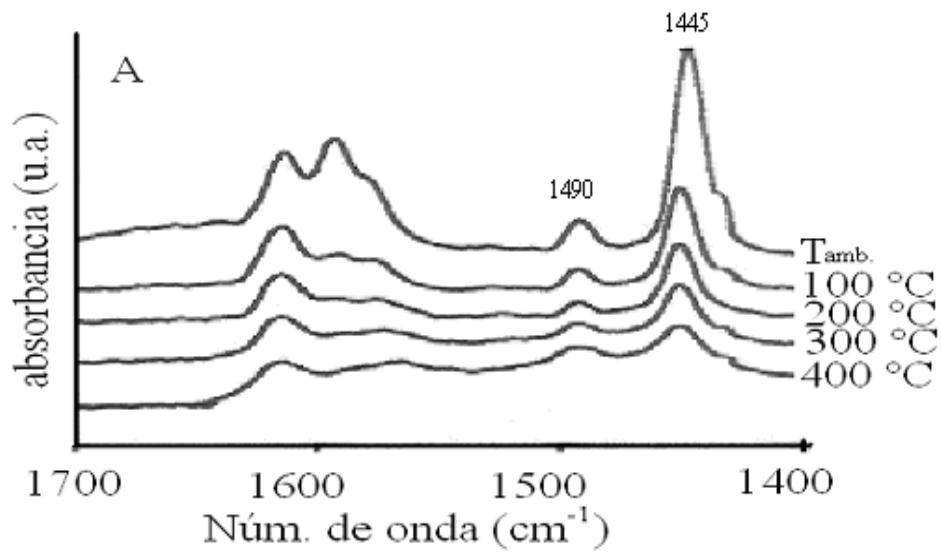


Fig.5.3 Espectros FT-IR de piridina sobre el soporte A.

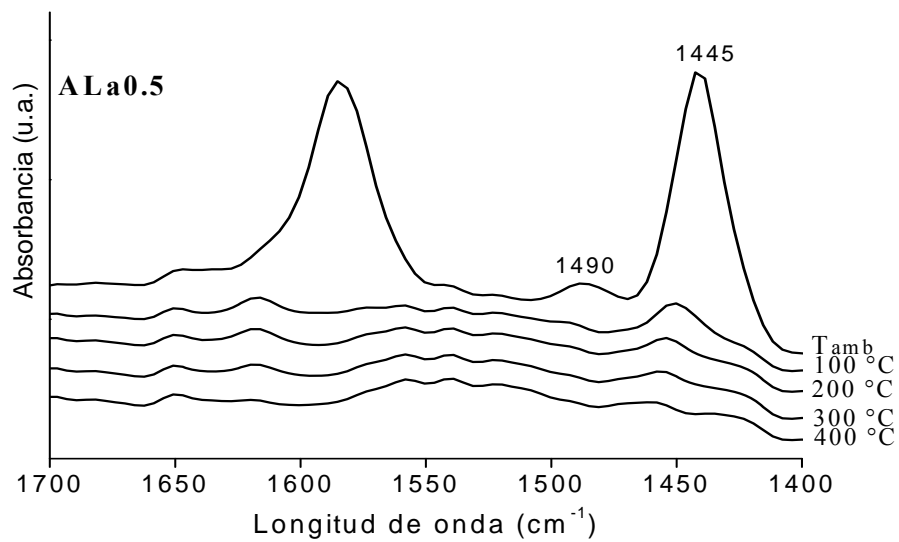


Fig.5.4 Espectros FT-IR de piridina sobre el soporte ALa0.5.

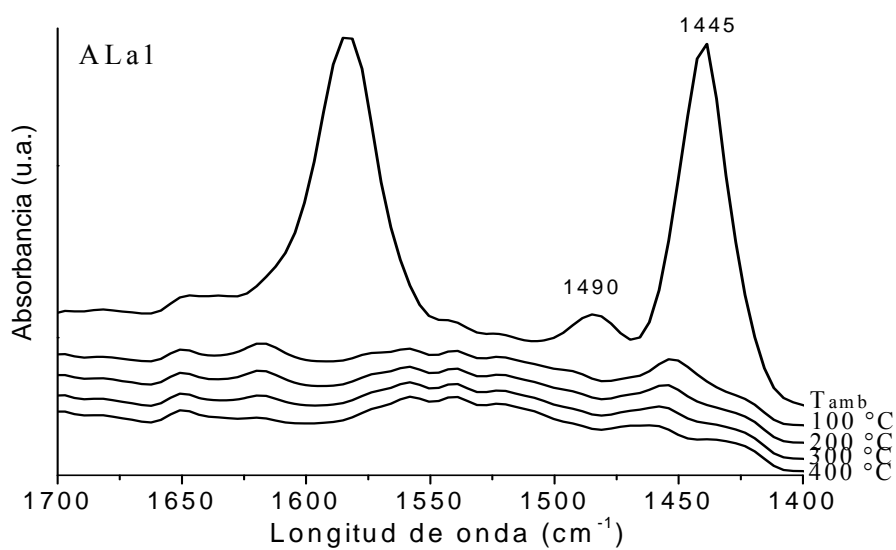


Fig.5.5 Espectros FT-IR de piridina sobre el soporte ALa1.

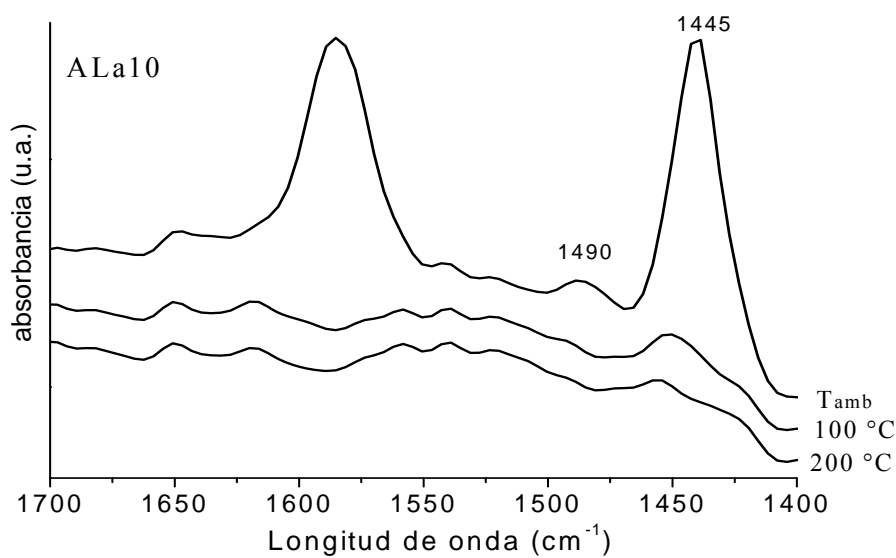


Fig.5.6 Espectros de FT-IR de piridina sobre el soporte ALa10.

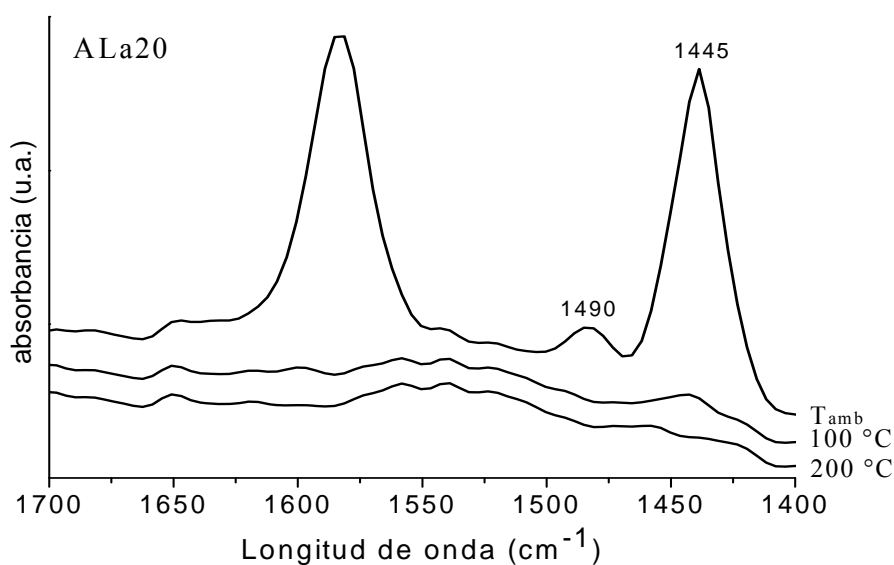


Fig.5.7 Espectros FT-IR de piridina sobre el soporte ALa20.

5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

5.2.1 Determinación del contenido de platino por absorción atómica

Los contenidos reales de platino presentes en los catalizadores se muestran en la Tabla 5.4. La cantidad teórica, para todos los catalizadores es de 0.5% en peso de Pt.

El contenido real de Pt determinado por absorción atómica varió entre 0.29 – 0.56, los valores mas bajos correspondieron a la alúmina conteniendo lantano (al 10 y 20 %).

Tabla 5.4 Contenido de platino determinado por absorción atómica para los catalizadores Pt/A y Pt/ALa al 0.5, 1, 10 y 20 % en peso de lantano.

Catalizador	Pt (%peso)
Pt/A	0.56
Pt/ALa0.5	0.50
Pt/ALa1	0.52
Pt/ALa10	0.29
Pt/ALa20	0.33

5.2.2 Espectroscopía FT-IR de CO adsorbido.

La adsorción de CO en Pt tiene tres diferentes bandas vibracionales las cuales han sido asignadas a CO linealmente enlazado a átomos de Pt en las caras (2081 cm^{-1}), aristas (2070 cm^{-1}) o vértices (2063 cm^{-1}) [74].

En la Fig. 5.8 se muestran el conjunto de espectros de FTIR de la adsorción de CO en la superficie metálica de los catalizadores Pt/A y Pt/ALa con 0.5, 1, 10 y 20 % de lantano. La disminución del área bajo la curva a medida que aumenta el contenido de La nos indica una disminución del CO adsorbido sobre el platino superficial que se vera reflejada en la dispersión del metal.

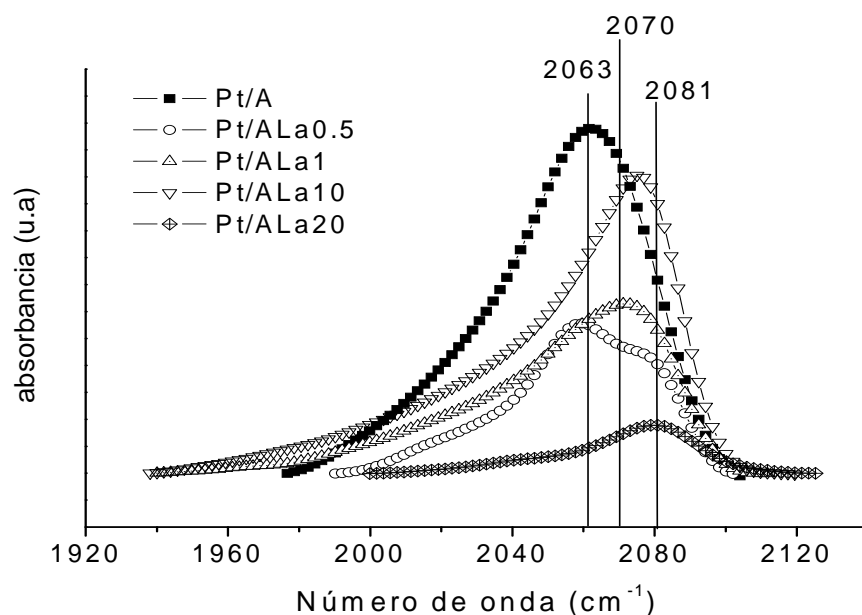


Fig. 5.8 Espectros de FT-IR del CO adsorbido sobre los catalizadores de Pt/A y Pt/ALa al 0.5, 1, 10 y 20 % en peso de lantano.

5.2.3. Determinación de la Dispersión por FT-IR-CO

La deconvolución de cada uno de los espectros de FT-IR del CO adsorbido en los diferentes catalizadores (Figs 5.9 – 5.13) nos permite determinar la dispersión del platino en cada uno de los soportes, la cual se reporta en la tabla 5.5. Se utilizó la ley de Beer (ver en las técnicas de análisis FT-IR de CO) para determinar el contenido de platino superficial de esta manera poder determinar la dispersión platino.

La información de los espectros de infrarrojo de adsorción de CO obtenidos para nuestros catalizadores que se muestran en las Figs. 5.9-5.13, y donde la banda elemental se deconvoluciona en tres picos que de acuerdo a la literatura han sido asignadas a CO linealmente enlazado a átomos de Pt [74].

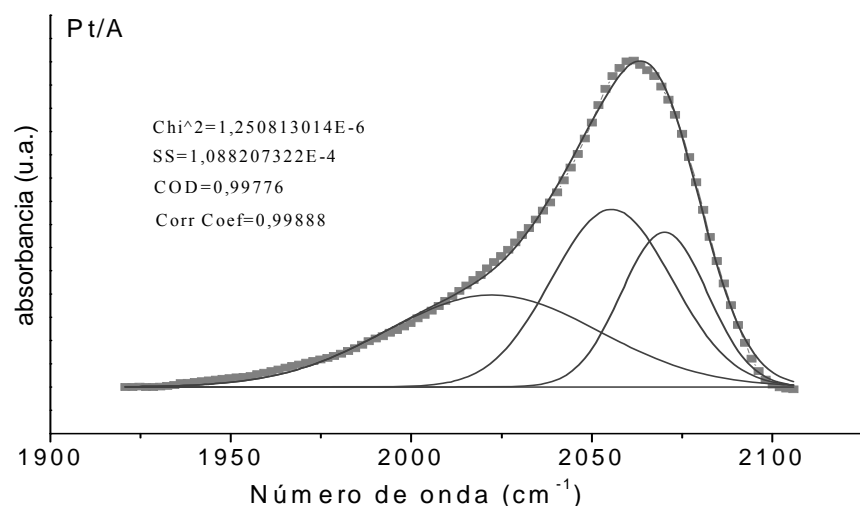


Fig. 5.9 Deconvolución de los espectros de FT-IR del CO adsorbido sobre el catalizador de Pt/A.

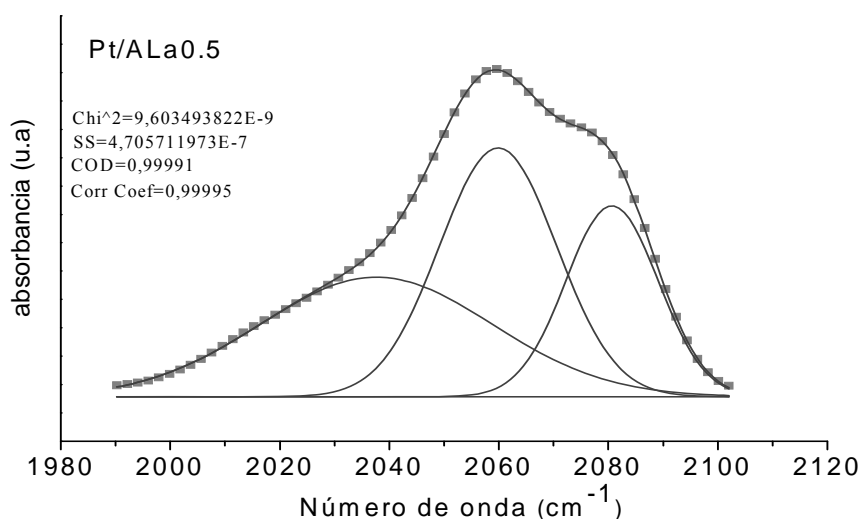


Fig. 5.10 Deconvolución de los espectros de FT-IR del CO adsorbido sobre el catalizador de Pt/ALa0.5.

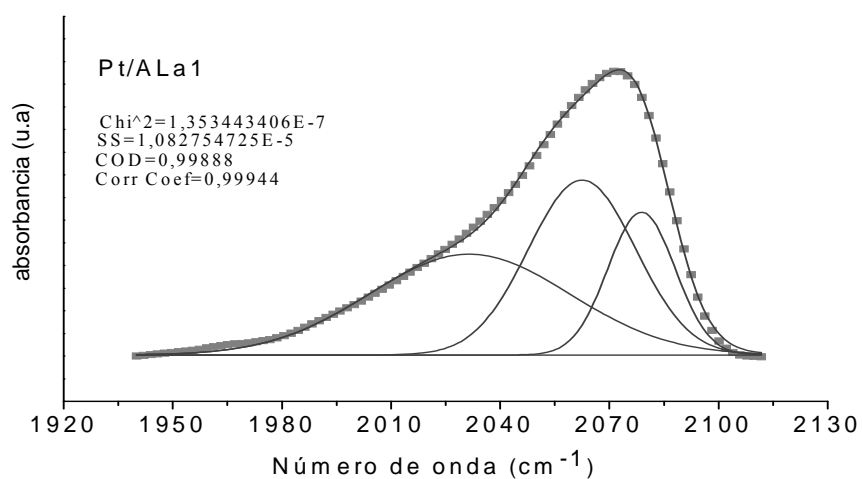


Fig. 5.11 Deconvolución de los espectros de FT-IR del CO adsorbido sobre el catalizador de Pt/ALa1.

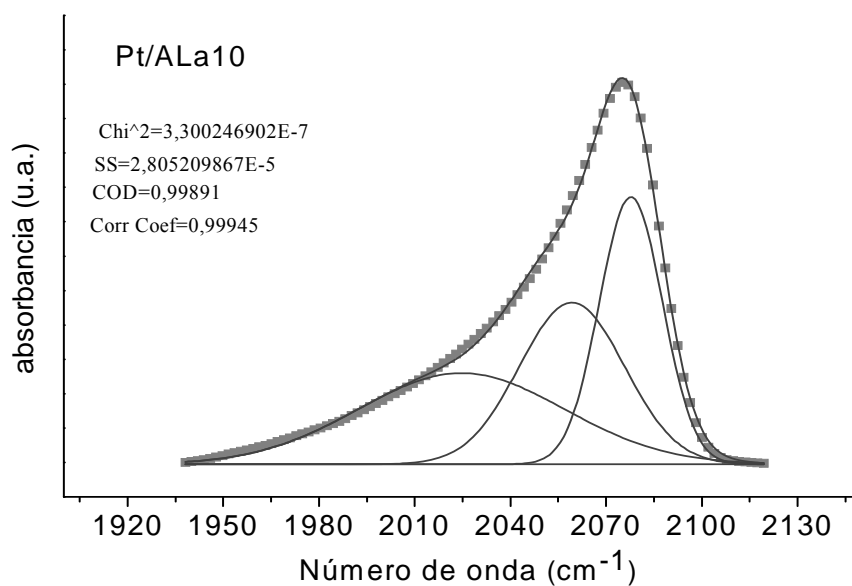


Fig. 5.12 Deconvolución de los espectros de FT-IR del CO adsorbido sobre el catalizador de Pt/ALa10.

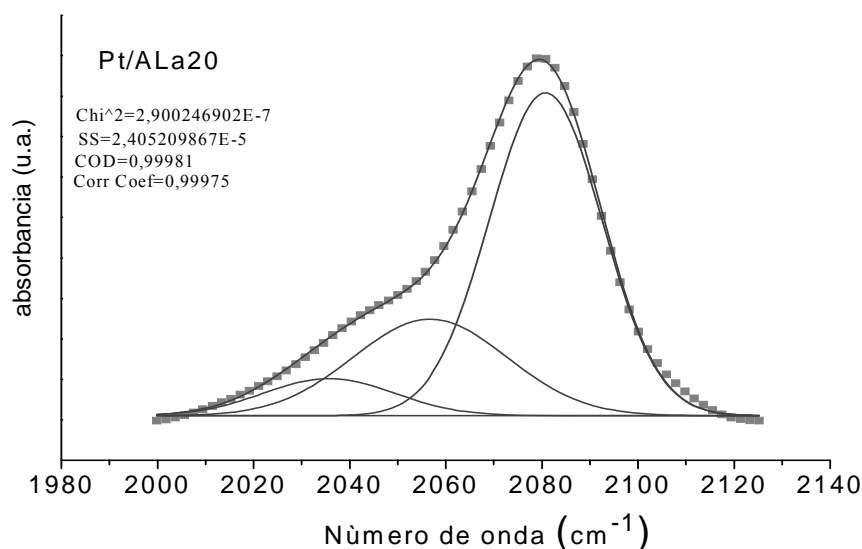


Fig 5.13 Deconvolución de los espectros de FT-IR del CO adsorbido sobre el catalizador de Pt/ALa20.

La dispersión del metal fue calculada con la ecuación $\%D = N(\text{CO})_{\text{sup}} / N(\text{Pt})_{\text{total}} \times 100$ y aplicando la ley de Beer-Lambert nosotros obtenemos el número de moléculas de CO adsorbidas en la superficie a través de la ecuación:

$$N(\text{CO})_{\text{sup.}} = A_i * S / W * \epsilon$$

Donde:

A_i = absorbancia máxima de las bandas de absorción obtenidas de los espectros de IR

S = área de la pastilla usada en el experimento de IR

W = peso de la pastilla

ϵ = coeficiente de extinción molar (total) de CO adsorbido sobre Pt: 3.08×10^{-5} cm/mol [56,75].

Los valores de la dispersión de la Tabla 4.2 fueron calculados utilizando el contenido metálico superficial obtenido a través de la deconvolución de los espectros de FT-IR de adsorción de CO.

El tamaño de partícula (Φ) se obtuvo con la fórmula:

$$\Phi = (K / \%D)$$

Donde:

K = Constante característica del metal = $(MA \cdot 100\sigma) / N \cdot \rho$, $K_{Pt} = 1016 \text{ \AA}$.

σ = Sitios activos/ m^2

ρ = Densidad del metal (Pt)

MA = Masa atómico del metal (Pt)

N = Número de Avogadro

Tabla 5.5 Dispersión y tamaño de partícula de los catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt/ γ -Al₂O₃-La

Catalizador	Pt (wt%)	Dispersión (%)	Tamaño de Partícula (Å)
Pt/A	0.56	52	19.5
Pt/ALa0.5	0.52	56	18.0
Pt/ALa1	0.52	60	16.8
Pt/ALa10	0.29	45	22.6
Pt/ALa20	0.33	55	18.6

5.2.4. Perfiles de reducción a temperatura programada H₂ (TPR)

El análisis de reducción a temperatura programada (TPR), en presencia de hidrógeno, de los catalizadores Pt/A y Pt/ALa al 0.5, 1, 10 y 20 % en peso de lantano presentan los siguientes perfiles de reducción (Fig.5.14). Se observa que hay un incremento en la temperatura de reducción de las especies PtO_x conforme aumenta el contenido de lantano lo que nos hace suponer que la interacción de las especies de PtO_x sobre una superficie de Al₂O₃-La₂O₃ adquieren mayor estabilidad con respecto aquellas que solo interaccionan sobre una superficie de γ -Al₂O₃ [76,77,78].

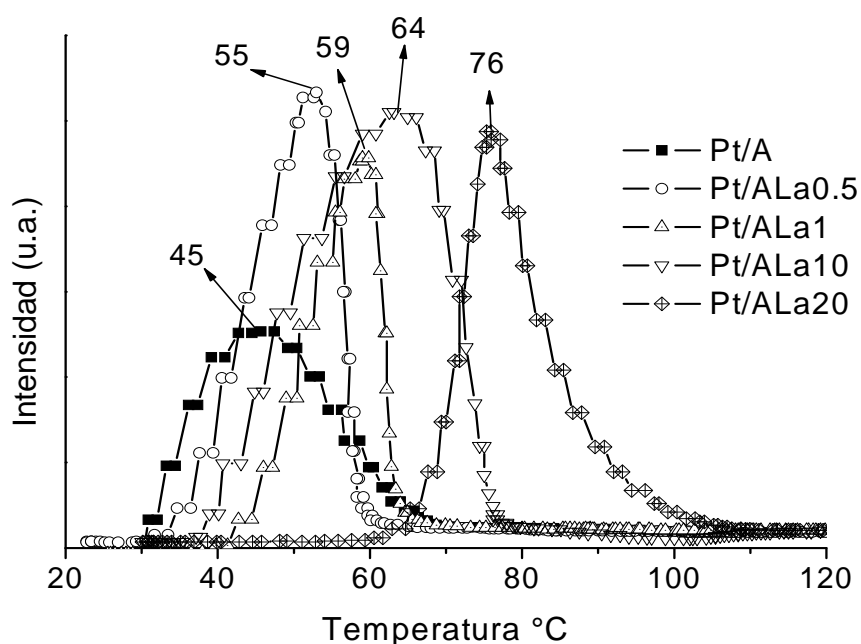


Fig.5.14 Perfiles de reducción de los catalizadores de Pt/A y Pt/ALa al 0.5, 1, 10 y 20 % en peso de lantano.

5.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES DE Pt SOPORTADO EN $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$.

El proceso de cada catalizador siguió los siguientes pasos:

Paso1 Inicialmente el tratamiento se realizó llevando el material a una temperatura de 500 °C en flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto. Al alcanzar la temperatura de 500 °C el material fue dejado por 45 minutos en flujo de aire.

Paso 2 A 500 °C, se introdujo la mezcla de aire/COV y se mantuvo por 15 minutos posteriormente se dejó enfriar hasta 100 °C con la misma mezcla reactante (Fig. 5.15)

Paso 3 Una vez tratado el catalizador, se realizaron dos pruebas catalíticas consecutivas. En la primera de ellas se realizó un calentamiento a 2 °C por minuto hasta la temperatura a la cual se alcanzó un 100% conversión.

Paso 4 En la segunda prueba se enfrió hasta la temperatura en la cual se ha reportado en la literatura un 50% de conversión del COV (benceno 250 °C y tolueno 310 °C), y se dejó por 20 horas con el fin de evaluar la estabilidad del catalizador.

Paso 5 Posteriormente se repitió el ciclo de combustión descrito en el paso tres y cuatro, pero evaluando solo la estabilidad del catalizador por un periodo de 10 horas. Todas las pruebas fueron realizadas usando una velocidad espacial (GHSV) de 10800 h⁻¹.

En la Fig.5.15 se presenta el protocolo usado para los catalizadores durante la combustión del COV.

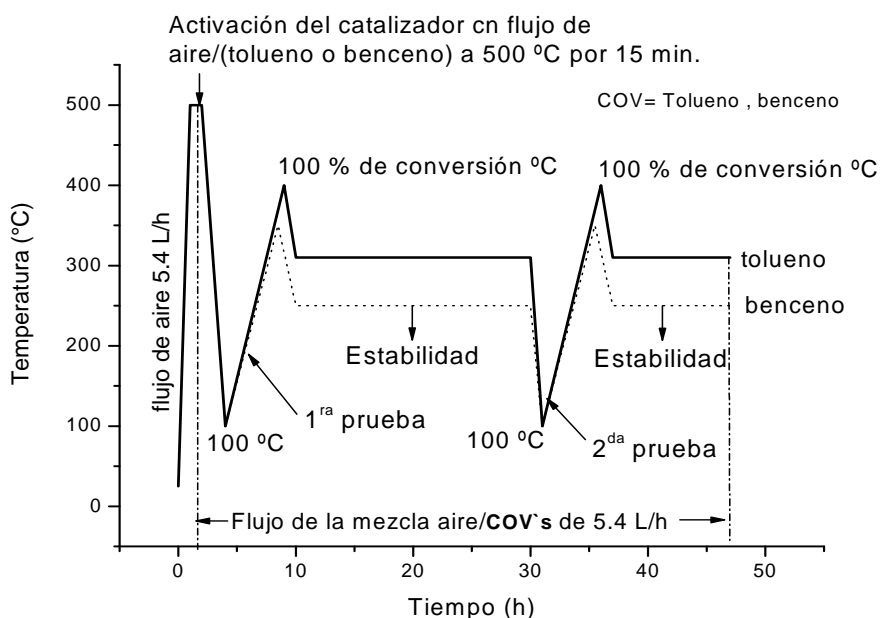


Fig.5.15. Esquema del protocolo usado para la combustión de COV.

5.3.1 Combustión de tolueno

En la Fig. 5.16 se reporta la primera prueba catalítica durante la combustión de tolueno, entre 100 y 400 °C, sobre catalizadores Pt/A y Pt/ALa al 0.5, 1, 10, 20 % en peso de La. A 100 °C la conversión del tolueno oscila en un intervalo de 24 - 32 % de conversión a CO₂ y H₂O. El 100 % de combustión se alcanzó a temperaturas de 321, 371, 284, 302 y 305 °C para Pt/A, Pt/ALa1, Pt/ALa10 y Pt/ALa20 respectivamente.

Consideramos que para poder conocer la relación del par redox (Pt^0/PtO_x , $x = 2, 4, 6$) a las cuales la reacción alcanza su mayor conversión, hubiese sido apropiado realizar dicha reacción *in situ* en un equipo XPS*. Sin embargo la literatura indica que la máxima conversión en el sistema se alcanza cuando existe una relación óptima entre los pares redox presentes, por lo que se infiere que la máxima conversión que se alcanza en el sistema, es en el momento en el que se obtiene la mejor relación entre los diferentes pares redox [35].

De acuerdo a los resultados obtenidos suponemos que el método de activación ha permitido que el par redox Pt^0/PtO_x alcance una relación que permite al catalizador realizar la combustión de tolueno a baja temperatura (entre 100 y 250 °C).

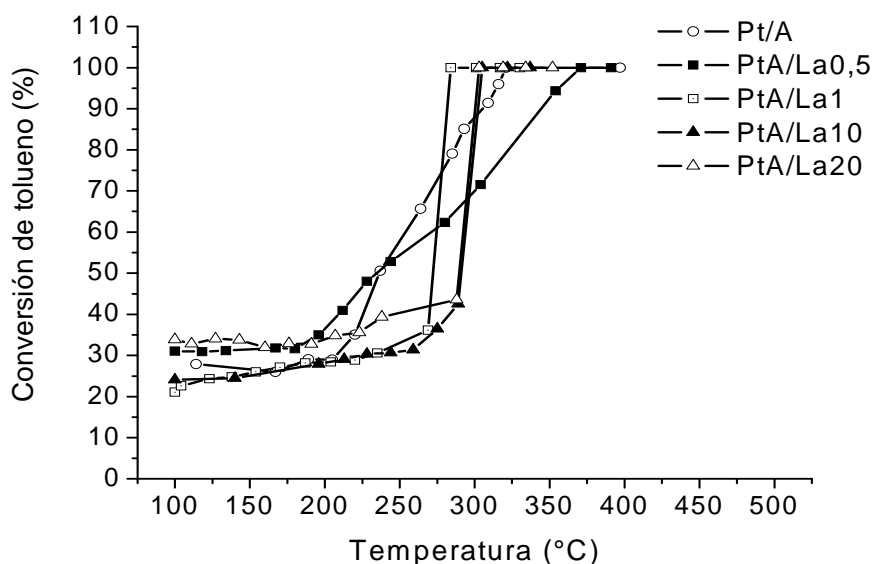


Fig.5.16 Actividad en la combustión de tolueno (1400 ppm) de los catalizadores Pt/A y Pt/ALa en la primera prueba catalítica.

La estabilidad catalítica de los materiales Pt/A y Pt/ALa al 0.5, 1, 10, 20 % en peso de La durante 30 h de combustión de tolueno a 310 °C, se muestra en la Fig.5.17.

Los resultados obtenidos nos muestran que el aumento en el contenido de lantano proporciona al catalizador mayor estabilidad. Esto puede ser debido a que siendo la reacción de combustión una reacción fuertemente exotérmica pudiera darse la formación de aluminatos de lantano que le dan al catalizador estabilidad térmica evitando así la sinterización. Esta

estabilidad permite mantener el área superficial y la superficie activa en el tiempo de reacción. En el caso de los materiales sin La y con bajos contenidos de este, se observa una reducción en la conversión, que puede ser originada por la sinterización y desactivación por depósito de residuos carbonaceos en el catalizador.

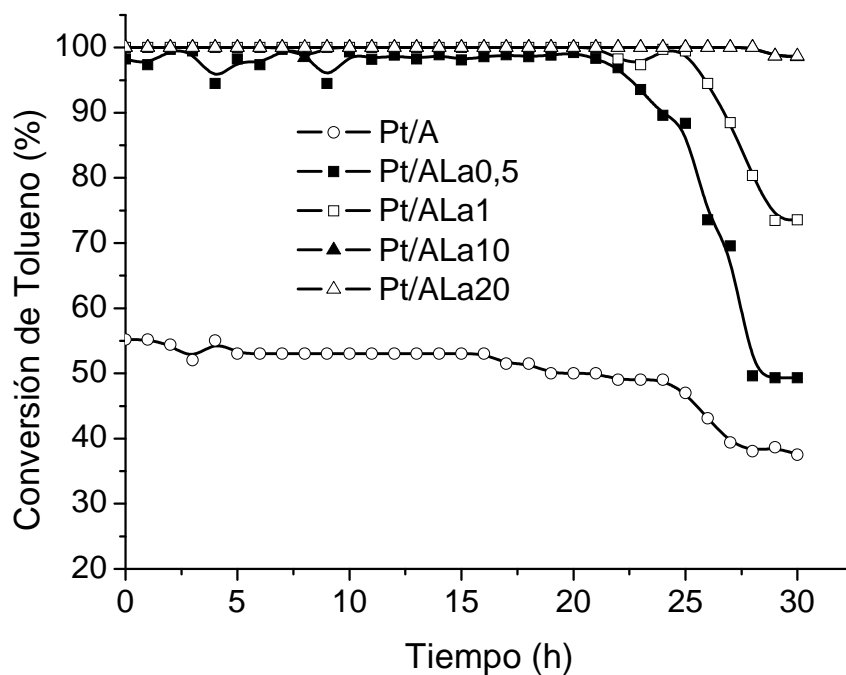


Fig.5.17 Estabilidad catalítica de los materiales Pt/A y Pt/ALa con 0.5, 1, 10, 20 % en peso de La durante la reacción de combustión de 1400 ppm de tolueno.

La segunda prueba catalítica realizada sobre los catalizadores Pt/A y Pt/ALa con 0.5, 1, 10, 20 % en peso de La, después de 20 h de reacción a 310 °C es mostrada en la Fig.5.18.

Se observa que los catalizadores sin lantano y con 0.5 y 20 % en peso de lantano no muestran actividad a baja temperatura. Esto puede ser atribuido en primer lugar, al depósito de carbón en la superficie del catalizador y en segundo lugar a la pérdida de sitios activos debido a la sinterización del catalizador, y en el caso especial del catalizador PtALa20 a la formación La_2O_3 que bloquea los sitios ácidos.

Los catalizadores con 1 y 10 % en peso de lantano muestran ser los mejores en la combustión de tolueno a baja temperatura. Sin embargo se puede concluir que existe una cantidad óptima

de lantano que permite una acidez adecuada que mejora el desempeño del catalizador en la reacción, que en este caso es del 1% de La.

Las temperaturas a las cuales los catalizadores Pt/A y Pt/ALa al 0.5, 1, 10, 20 % en peso de lantano, alcanzaron el 100% conversión son las siguientes: 350, 305, 280, 298 y 298 °C respectivamente.

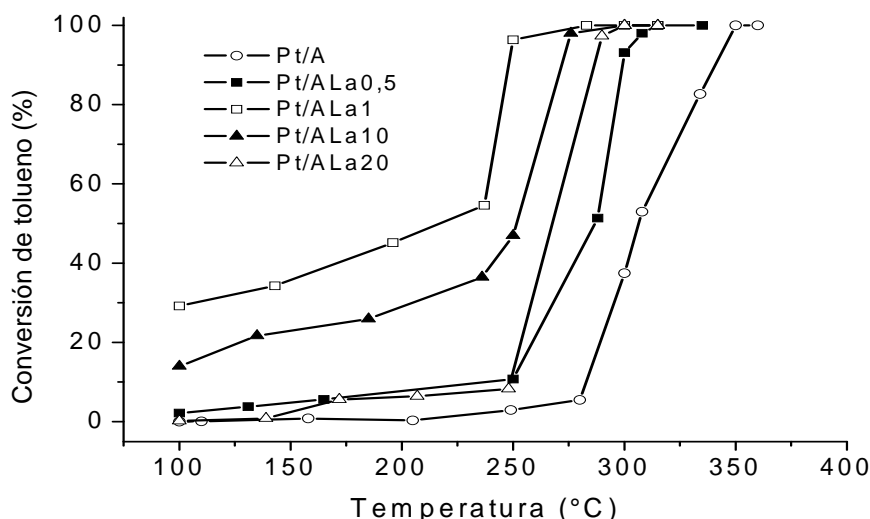


Fig. 5.18 Actividad en la combustión de tolueno (1400 ppm) de los catalizadores Pt/A y Pt/ALa en la segunda prueba catalítica.

Los resultados observados en las Figs. 5.16, 5.17 y 5.18 nos muestran que el catalizador Pt/A a pesar de tener una superficie con mayor acidez como lo muestran los estudios de adsorción de piridina, presenta una actividad catalítica menor a los catalizadores con lantano. Entre los catalizadores de alúmina promovida con lantano se observa que la estabilidad del catalizador se ve favorecida con el incremento del contenido de lantano, ya que éste evita la sinterización del catalizador y por consiguiente de la superficie activa.

5.3.1.1 Determinación del contenido de carbón superficial.

En la Fig.5.19 se presentan los resultados de la oxidación a temperatura programada de los catalizadores Pt/A, Pt/ALa05, Pt/ALa1, Pt/ALA10 y Pt/ALa20 después de haber sido utilizados en la reacción de combustión de tolueno por 30 h a 310 °C. Los resultados obtenidos son congruentes con la actividad que presentan los catalizadores en la Fig. 5.17. Al

parecer hay un contenido óptimo de de lantano como promotor que impide el envenenamiento del catalizador por deposito de carbón.

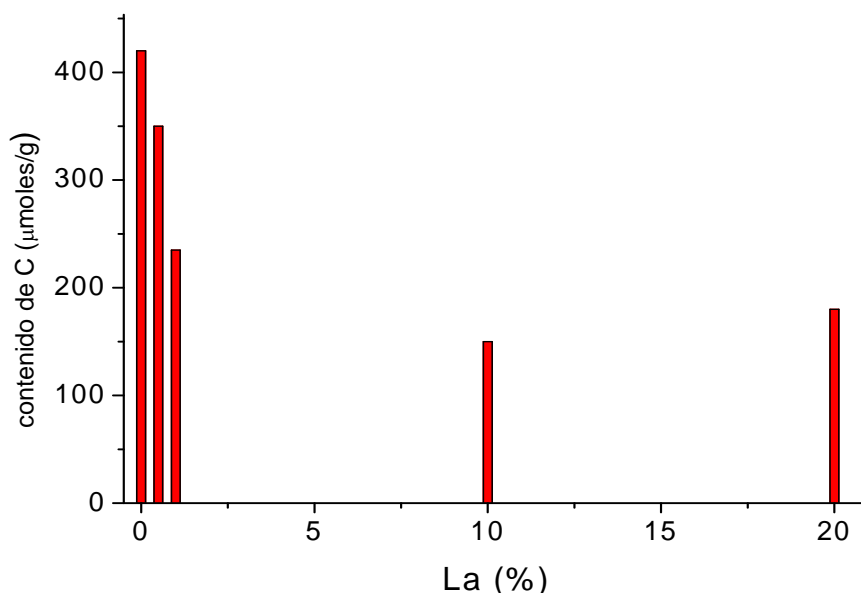


Fig. 5.19. Determinación del contenido de carbón total en la superficie de los catalizadores Pt/A, Pt/ALa0.5, Pt/ALa1, Pt/ALa10 y Pt/ALa20 a través de los perfiles de oxidación a temperatura programada TPO

5.3.2 Combustión de benceno

En la Fig.5.20 se reporta la primera prueba catalítica durante la combustión de benceno, entre 100 y 400 °C, sobre catalizadores Pt/A y Pt/ALa con 0.5, 1, 10 y 20 % en peso de lantano.

A baja temperatura (entre 100-200 °C) no se observa actividad catalítica para la combustión de benceno. La temperatura de ignición de los catalizadores Pt/A, Pt/ALa0.5, Pt/ALa1, Pt/ALa10 y Pt/ALa20 se obtuvo a 223, 247, 237, 237 y 237 °C. Las temperaturas de 100 % de combustión obtenidas para los catalizadores Pt/A, Pt/ALa0.5 y Pt/aLa1 son 280, 318 y 347 °C respectivamente. Los catalizadores Pt/ALa10 y Pt/ALa20 solo alcanzaron una conversión máxima del 76% a partir de una temperatura de 267 °C en adelante. Este comportamiento puede ser debido a que el incremento en el contenido de lantano como La_2O_3 (que presenta un carácter básico) origina una disminución en la actividad catalítica que es función de la acidez del catalizador [26].

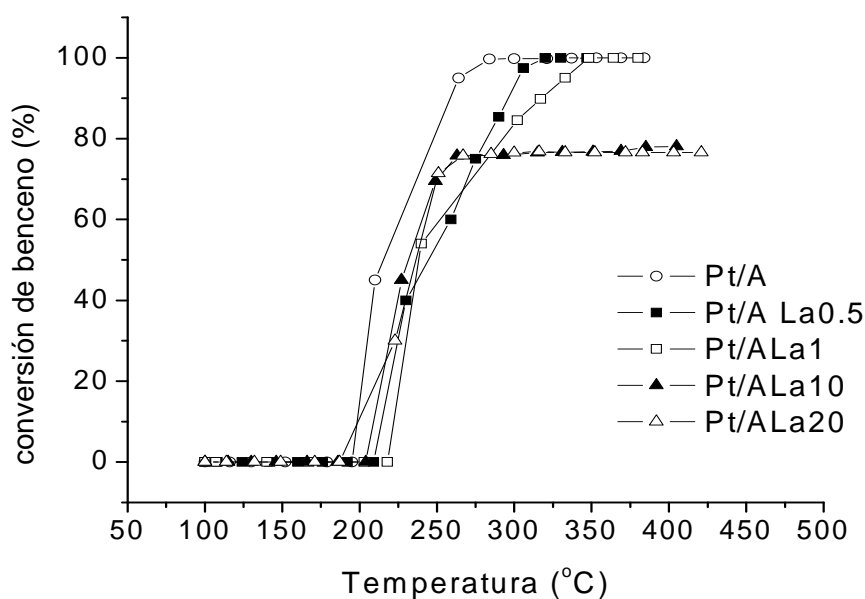


Fig.5.20 Actividad en la combustión de benceno (2600 ppm) de los catalizadores Pt/A y Pt/ALa en la primera prueba catalítica.

La estabilidad catalítica de los materiales Pt/A y Pt/ALa con 0.5, y 1, 10 y 20 % en peso de La durante 30 h de combustión de benceno a 250 °C, se muestra en la Fig.5.21. Los resultados obtenidos nos muestran que el aumento en el contenido de lantano proporciona al catalizador mayor estabilidad, lo cual supone que al ser la reacción de combustión una reacción fuertemente exotérmica que promueve la sinterización del catalizador el cual pierde actividad de una forma gradual conforme pasa el tiempo. De acuerdo a estudios que reporta la literatura [11, 14, 15, 19, 20] la promoción de lantano en la alúmina le proporciona estabilidad térmica por lo que suponemos que la sinterización del catalizador se ve frenada conforme se aumentó del contenido de La. La interacción entre las especies de Pt con una superficie de alúmina – lantano que le proporcione mayor estabilidad podría ser la causa de que los catalizadores con 10 y 20 % de lantano presenten un comportamiento ascendente en su actividad la cual compite con la pérdida de acidez de la alúmina por la presencia del La_2O_3 que presenta un carácter básico.

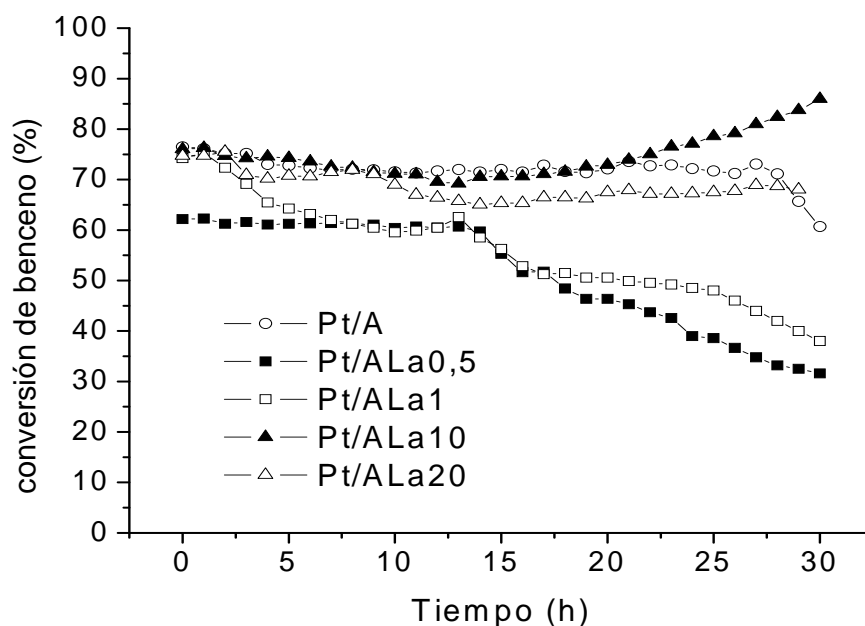


Fig.5.21 Estabilidad catalítica de los materiales Pt/A y Pt/ALa con 0.5, 1, 10 y 20 % en peso de La durante la reacción de combustión de 2600 ppm de benceno contenido en un flujo de 5.4 L/h de una mezcla benceno/aire a una temperatura de 250°C por 30 h.

La segunda prueba catalítica realizada sobre los catalizadores Pt/A y Pt/ALa con 0.5, 1, 10 y 20 % en peso de La, después de 20 h de reacción a 250 °C es mostrada en la Fig.5.22. Las temperaturas de ignición para los catalizadores Pt/A y Pt/ALa con 0.5, 1, 10 y 20 % en peso de lantano son 302, 284, 274, 242 y 268 °C, mientras que el 100 % de conversión lo consiguieron a las siguientes temperaturas 309, 300, 300, 279 y 300 °C respectivamente. Después de 20 h de reacción los catalizadores presentan una temperatura de ignición ligeramente mayor a los obtenido en la primera prueba catalítica realizada después de la activación. También se puede ver que los catalizadores con 10 y 20 % en peso de lantano logran alcanzar el 100 % de combustión. La actividad entre ellos se debe a que el primero PtALa10 es menos básico que el segundo PtALa20 (ver resultados de piridina). Estos resultados nos muestran que después de 20 h de reacción los catalizadores con 10 y 20 % de lantano, adquieren una estructura más estable que los catalizadores sin y con bajo contenido de lantano.

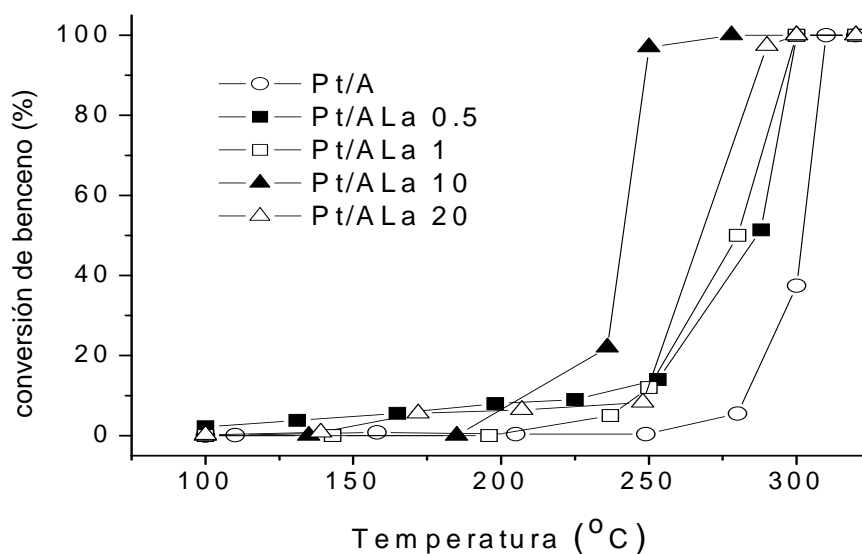


Fig.5.22 Actividad en la combustión de benceno (2600 ppm) de los catalizadores Pt/A y Pt/ALa en la segunda prueba catalítica.

Los resultados de actividad en la combustión de tolueno y benceno obtenidos en la primera prueba (Fig. 5.16 y Fig. 5.20) y segunda prueba (Fig. 5.18 y Fig. 5.22) sobre los catalizadores de Pt soportado en alúmina con y sin lantano muestran una mejora en la actividad en la segunda prueba catalítica con respecto a la primera. La diferencia entre estas pruebas es que la segunda se realizó luego de 20 horas de reacción, tiempo en el cual los soportes (alúmina-lantano) continúan de cierta forma activándose permitiendo mejorar las temperaturas del 100 % de conversión.

5.4. CONCLUSIONES

En la Fig. 5.23 Podemos observar la conversión de benceno y de tolueno en los catalizadores de Pt/A con y sin óxido de lantano, al concluir las 30h de reacción a 250 y 310 °C respectivamente, donde los catalizadores de Pt/A con y sin óxido de lantano presentan mejor actividad en la combustión de tolueno que en la combustión de benceno.

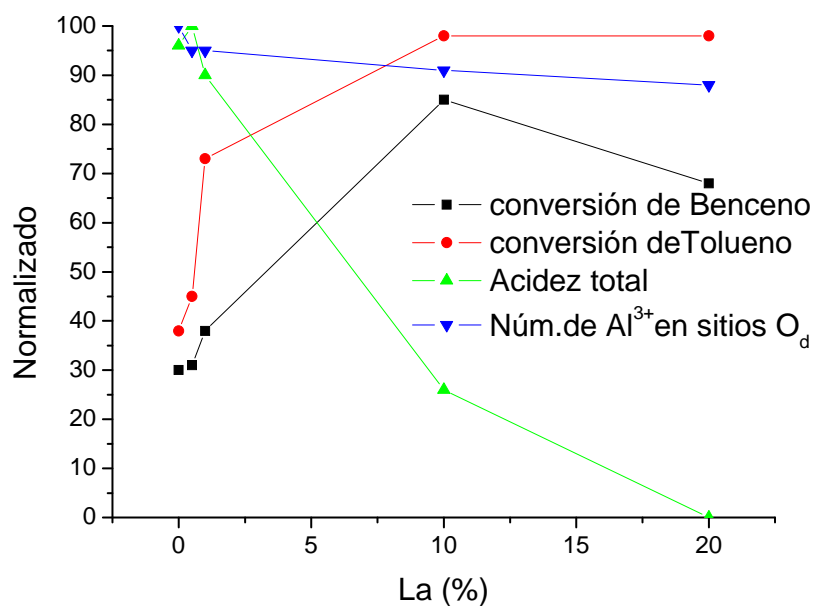


Fig.5.23 Conversión de tolueno y benceno a CO₂ y H₂O en los catalizadores Pt/A y Pt/ALa en función del núm. de Al³⁺ en sitios O_d (estabilidad térmica) y la acidez total.

La relación de la disminución de acidez en los catalizadores Pt/ALax al incrementar el contenido de lantano, con respecto a la actividad de los catalizadores Pt/ALax en la combustión de tolueno y benceno muestra que existe un contenido de lantano adecuado donde alcanza la máxima combustión. Esto puede ser debido a lo siguiente: a contenidos menores del 10 % de lantano no son suficientes las interacciones del Pt con una superficie de Alúmina-La₂O₃ la cual pueda permitir la formación de un pseudo estado de oxidación para el platino como es Pt⁺, mientras que para contenidos mayores al 10 % de lantano la superficie se vuelve totalmente básica factor por el cual la actividad del catalizador disminuirá con el tiempo.

La disminución de aluminios octaédricos se debe posiblemente a que en la interfase entre la γ -Al₂O₃ y la especie de lantano La₂O₃ podría haber cierta penetración entre ambas estructuras cristalinas que diera origen a que prevalecieran los aluminios en sitios tetraédricos, donde los cationes de aluminio tetraédrico que antes se encontraban con vacancias de oxígeno se encuentran en contacto con la especie La₂O₃ de tal manera que los cationes de aluminios logran completar su coordinación. Esta interacción entre ambas estructuras cristalinas podría proporcionar al catalizador mayor estabilidad térmica, evitando así su sinterización.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos nos permiten concluir que el incremento de cationes de Ce favorece la interacción de éstos con el metal noble, dando origen a la formación de su óxido correspondiente, permitiendo que coexistan la especie metálica con su respectivo óxido, generando una superficie redox que facilita el proceso de oxidación de los COV (benceno y tolueno) así mismo evita la formación de especies carbonáceas sobre los sitios activos.

Durante la combustión de benceno y tolueno se observaron sitios rojos en el catalizador, los cuales pueden presentar de manera local temperaturas alrededor de los 700 °C, temperatura a la cual está reportada la formación de aluminatos especie que proporcionan estabilidad al catalizador. Esto nos permite suponer que durante el mismo proceso de combustión tendremos la formación de estas especies.

A pesar de que el carácter básico del óxido de lantano, provoca disminución de la acidez en los catalizadores de Pt/ALax conforme se incrementa el contenido de éste, los resultados de la combustión de benceno y tolueno muestran que existe un máximo, donde la estabilidad catalítica es más importante que la acidez del catalizador aunque ésta última es considerada como una característica importante en los catalizadores utilizados en la combustión de COV.

El tiempo de activación de los catalizadores (Pd/A y Pt/A promovidos con cerio y lantano) se incrementa conforme aumenta el contenido de cerio o lantano, ya que la interacción de las especies del metal noble con las especies de óxido de cerio o de lantano las estabilizan.

La mejor actividad catalítica durante la combustión de tolueno a baja temperatura la presentan en orden decreciente los siguientes catalizadores $Pd/ACe_{10} > Pt/ACe_1 > Pt/ALa_1$.

En el caso de la combustión de benceno a baja temperatura los mejores catalizadores en orden decreciente son $Pd/ACe_{10} > Pt/ALa_{10}$.

La determinación de carbón total en superficie metálica de los catalizadores promovidos con cationes de lantano, favorecen tener una superficie más limpia de carbón. Ya que el lantano proporciona estabilidad térmica al catalizador evitando que la superficie activa se sinterise favoreciendo así la oxidación de las especies carbonáceas y de los COV (benceno, tolueno).

La impregnación del cerio desde la fase Boehmita genera catalizadores con mejor actividad catalítica en la combustión de tolueno que la que presentan los catalizadores de referencia en los que el cerio se impregnó desde la fase γ -alúmina. Este resultado puede ser debido a que la impregnación de cerio a partir de la Boehmita permite una mejor interacción del cerio con red cristalina de la γ -alúmina lo que le proporciona al catalizador una mejor estabilidad térmica evitando así la sinterización del catalizador.

Finalmente, se logró obtener combustión a baja temperatura al usar un método de activación que favorece la obtención de una relación estequiométrica óptima de los diferentes pares redox presentes en los catalizadores de Pd/ γ -alúmina-Ce, Pt/ γ alúmina-La y Pt/ γ alúmina-Ce. A su vez, la combustión a baja temperatura se favorece por las características redox en el caso del óxido de cerio y en el caso del óxido de lantano la estabilidad térmica que éste puede proporcionarle a los catalizadores

PERSPECTIVAS

Los temas de investigación que se desprenden de este trabajo son:

1. Demostrar que el método de activación propuesto es aplicable para estudiar la combustión de otros COV distintos a los estudiados en esta tesis. Como por ejemplo el CH₄ la cual es una de las moléculas más difíciles de degradar.
2. El uso de los catalizadores Pd/ACe y Pt/ACe y Pt/ALa en otras reacciones de oxidación como son la combustión de metano, oxidación de CO y NO_x.
3. Una posible alternativa sería la incorporación de estos sistemas a matrices monolíticas cerámicas para utilizarse como catalizadores nanoestructurados en procesos de combustión para prevenir la producción de radicales libres y minimizar la formación de NO_x.
4. Intentar un óxido mixto AL/Ce/La ya que talvez no sería necesario la incorporación de un metal precioso para una eficiencia de combustión de COV a baja temperatura.

REFERENCIAS

- [1] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. E. Verykios. Appl. Catal. B Environmental.13, 175-184, (1997).
- [2] J.J.Spivey. Ind. Eng. Chem.Res. 77, 9, (1987)
- [3] E.C. Moretti., Mukhopadhyay N.; Baker Environmental, INC., Chem. Eng. Progress, 20-26, July 1993.
- [4] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. E. Verykios. Appl. Catal. B Environmental.15, 75-92, (1998).
- [5] F.H.Ribeiro, M.Chow and A. Dalla Beta, J.Catal.146,537 (1994)
- [6] G.I.Golodets, Studies in Surf. Sci., 15, Amsterdam (1983)54
- [7] M. Rosa-Brididin, Universidad Central de Venezuela, Facultad de ciencias, Apartado de correos 47102 Caracas 1041-A Venezuela.
- [8] B.G. LINSSEN, Physical and Chemical aspects of adsorbents and catalyts, Great Britain, Ed. Academic Press, 1970, 650p.
- [9] B.C. Gates et al, Chemistry of Catalytic Processes, USA, Ed. McGraw-Hill, 1979, 464p.
- [10] F.L. M. Jonson, J. Catal., **123**, 245-259 (1990).
- [11] H. Shaper, E.B.M. Doesburg and L.L. Van Reijen, Appl. Catal., **7**, 129-132 (1984).
- [12] H. Schaper, D.J. Amesz, E.B.M. Doesburg and L.L Van Reijen, Appl. Catal., **9**, 129-132 (1984).
- [13] S. Blonski and S. H. Garofalini, Catal. Letters, **25**, 325-336 (1994).
- [14] F.Oudet, P. Courtine, and A. Vejux, J. Catal., **114**, 112-120 (1988).
- [15] M. Bettman, R.E. Chase, K. Otto y W.H. Weber, J. Catal., **117**, 447-454 (1989).
- [16] L. Kepinski, M. Woleyrz and J. Okal, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 91 (2), 507-515(1995).
- [17] F. Fajardie, J.-Francois Tempere, J.-Marie Manoli, Gerald Djega-Maradassou and Gilbert Blanchard, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 94, 3727-3735(1998)
- [18] L. Kepinski, and J. Okal, J. Catal. 192, 48-53(2000)

- [19] F.Oudet, P. Courtine, and A. Vejux, *J. Catal.*, **50**, 325-336 (1994).
- [20] X. Chen, Y. Liu, G. Niu, Z. Yang, M. Bian, A. He *Appl. Catal. A: General* **205** 159–172 (2001).
- [21] A. Vázquez, T. Lopez, R. Gómes, Bokhimi, A. Morales, And O. Novaro, *J. of Solid State Chem*, **128**, 161-168 (1997).
- [22] N.E. Bogdanchikova, S. Fuentes, M. Avalos-Borja, M.H. Farías, A. Boronin, G. Díaz. *Appl. Catal. B Environmental*, **17**, 221-231, (1998).
- [23] A. Trovarelli, *Catalysis Reviews*, **38**, 439-520 (1996).
- [24] T. García, B. Solsona, S.H. Taylor, *Appl. Catal. B Environmental*, **66**, 92-99 (2006).
- [25] B. Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, *Appl. Catal. A: General*, **314** 54-63 (2006).
- [26] K. Fujimoto, F. H. Ribeiro, M.Avalos-Borja, y E. Iglesia. *J. Catal.*,**179**, (1998).
- [27] A. Ishikawa, S. Komai, A. Satsuma, T. Hattori y Y. Murakami. *Appl. Catal. A General*.**110**, 61-66, (1994).
- [28] Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi, S. Komai, A. Satsuma y T. Hattori. *J. Catal.*, **187**, (1999).
- [29] J.Z. Shyu and K Otto, *J. Catal.*, **115**, 16-23 (1989).
- [30] M.-Fei Luo, M. He, Y.-Long Xie, P. Fang, L.-yun jin, *Appl. Catal. B: Enviromental* **69** (2007) 213-218.
- [31] M.F. Ribeiro, J.M. Silva, S. Brimaud, A.P. Antunes, E.R. Silva, A. Fernández, P. Magnoux, D.M. Muphy, *Appl. Catal. B: Enviromental* **70** (2007) 384-392
- [32] M. Chen, L. Qi, L. Fan, R. Zhou, X. Zheng, *Materials Letters* 62 (2008) 3646-3648
- [33] Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi, S. Komai, A. Satsuma y T. Hattori. *Appl. Catal.A: General* 233 (2002) 113-124
- [34] J. S. Yang, W. Y. Jung, S. H. Back, K.-Tack Lim, S. S. Park, G.- Dae Lee and S.-Soo Hong, *React. Kinet. Catal.ett* Vol93 No2 219-226(2008)
- [35] Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi, S. Komai, A. Satsuma y T.Hattori.*Appl. Catal. B Environmental*, **19**, 261-266, (1998).

- [36] K. Persson*, P.O. Thevenin, K. Jansson, J. Agrell a , S.G. Järås, L.J. Pettersson, Appl. Catal. A: General **249** 165–174 (2003).
- [37] M. Luo, M. He, Y. Xie, P. Fang, L. Jin, Appl. Catal. B: Environmental **69** 213-218 (2007).
- [38] S. Ordóñez, L. Bello, H. Sastre, R. Rosal, F.V. Diez, Appl. Catal. B: Environmental **38** 139-149 (2002).
- [39] S. Bruehlmann, nP. Novak, P. Lienemann, M. Trottmann, U. Gffeller, C.N. Zwicky, B. Bommer, H. Huber, M. Wolfensberger, N. V. Heeb. Appl. Catal. B: Enviromental **70** 276-283 (2007).
- [40] T.F.Garetto, C.R. Apesteguía, Catal. Today. 62,189 (2000).
- [41] T.F.Garetto, C.R. Apesteguía, Appl. Catal B: Enviromental, 32, 83 (2001).
- [42] L.S. Felo, J.C. Escritori, F.B Noroña, C. E. Hori, Catal. Lett. 120:229-235 (2008).
- [43] T. F. Garetto, M. S. Avila, C. I. Vignnatti, V. V. Ran, K. Cari, C. R. Apesteguía, Catal Lett, DOT 10.1007/s10562-009-9924-z.
- [44] Q. Zhang, L. Zhao and L. Yue, React.,Kinet., Catal., Lett., Vol.93, No1, 27-33 (2008)
- [45] F. B. Charles, Jr. R. E. Mesmer, The Hydrolisis of cations, US. Florida, Ed. Publishing company, 1973, 266p.
- [46] I.E. Wachs y L.E. Fitzpatrick, Characterization of Catalytic Materials, USA, Ed Manning, 1992, 202p.
- [47] A. Vázquez, et.al, J. Solid State Chem., **128**, 161-168 (1997).
- [48] C.N. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Practice, USA, Ed. McGraw-Hill, 1980, 416p.
- [49] J.A. Wang, X. Bokimi, A. Morales, O. Novaro, T. López y R.Gómez, J.Phys. Chem.B, **103**, 299-303(1999).
- [50] M. J. Patterson, D. E. Angove, N. W. Cant, Appl. Catal. B: Environmental **26**, 47-57 (2000).
- [51] K. Okumura, T. Kobayashi, H. Tanaka, M. Niwa, Appl. Catal. B: Environmental **44**, 325-331 (2003).

- [52] L. Xiao, K. Sun, Y Yang, and X. Xu, *Catal. Lett.*, **95** 151-155 (2004).
- [53] K. Bak, L. Hilaire. *Appl. Surf. Science*, **70-71**, 191-195 (1993).
- [54] D. Coster and J.J. Fripiat, *Chem. of Mat.*, **5** 1204-1210 (1993).
- [55] L.J. Alvarez, J.P. Jacobs, J.F. Sanz, J.A. Odrizola, *Solid State Ionics* **95** 73-79 (1997).
- [56] C. A. Emeis, *J. Catal.*, **141**, 347 (1993).
- [57] C. Morterra and G. Magnacca, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **92/11** 1991-1999 (1996).
- [58] C. Morterra and G. Magnacca, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **92/24** 5111-5116 (1996).
- [59] F. Zhang, P Wang, J. Koberstein, S. Khalid, S. Chan. *Surf. Sci.* **563**74-82. (2004)
- [60] Base de datos <http://srdata.nist.gov/xps>
- [61] Base de datos <http://www.lasurface.com>
- [62] M. Alifanti, M. Florea, S. Somacescu, V.I. Parvulescu. *Appl. Catal. B: Environmental* **60** 33-39(2005).
- [63] N. Mahata and V. Vishwanathan, *J. Catal.*, **196**, 262-270 (2000)
- [64] A.B. Gaspar, L.C. Dieguez, *Appl. Catal. A General*, **201**, 241-251 (2000)
- [65] M. Chesters, G.McDouglas, M.Pemble and N. Sheppard, *Surf. Sci.*, 164 (1985) 425.
- [66] R. Queau, D. Labroue and R. Poilblanc, *J. Catal.*, 69 (1981) 249.
- [67] M. Théophile, Thèse Docteur de L'Université de Poitiers Francia. Préparation et Caractérisation de Catalyseurs au Palladium Modifiés par des Ajouts Métalliques, 1993.
- [68] H. Kato, J. Yoshinobu, M. Kawai, *Surf. Sci.*, **427-428**, 69-73 (1999).
- [69] M. Primet, M. El Azhar, R. Frety, M. Guenin, *Appl. Catal.*, **59**, 153-163 (1990).
- [70] G. Sitja, C.R. Henry, *Surf. Sci.*, **517**, 115-122, (2002).
- [71] C. Binet, A. Jadi, JC Lavalley, *J. Chem. Phys.*, 86, 3, 451-470 1989.
- [72] D. Zemlyanov, B. Aszlos-Kiss, E. Kleimenov, D. Teschner, S. Zafeiratos, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, H. Gabasch, W. Unterberger, K. Hayek, B Klötzer, *Surf. Sci.*, **600**, 983-994 (2006).

- [73] O. Rodríguez de la Fuente, M. Borasio, P. Galletto, G. Rupprechter, H. J. Freund, *Surf. Sci.*, **566-568**, 740-745 (2004).
- [74] L.C. De Ménorval, A. Chaqroune, B. Coq and F. Figueras, *J. Chem.Soc., Faraday Trans.* **93**(20),3715-3720 (1997).
- [75] J. Sarkany, R. D. Gonzalez, *Appl. Spectroscopy*, **36** 848 (1982).
- [76] D.A.M. Monti and A. Baiker, *J. Catal.*, **83** 323-335 (1983).
- [77] J.T. Millar, B.L. Meyers, M.K. Barr, F.S. Modica, and D.C. Koningsberger, *J Catal.*, **159** 41-49 (1996).
- [78] V. Pitchon, J.F. Zins, L. Hilaire and G. Maire, *React. Kinet Catal. Lett.* **59** 203-209 (1996).
- [79] F. Stoop, F.J.C.M. Toolenaar, and V. Ponc, *J. Catal.*, **73**, 50-56 (1982).
- [80] Daniel C. Harris, *Análisis químico cuantitativo*, Ed. Gpo editorial Iberoamérica, 1991, 580-581 p.
- [81] W. N. Delgass, G. L. Haller, R. Kellerman, J. H. Lunsford, *Spectroscopy in heteroneous catalysis*, USA, Ed. Academic press, Inc (London), 1979, 267p.
- [82] S. J. Thomson, G. Webb. *Heterogeneous Catalysis*. 1968. Pag. 3 y 36.

ANEXO 1

DESCRIPCIÓN DE TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

A.1 Caracterización de los soportes

A.1.1 Adsorción física de N₂ (Área específica, BET).

La medida de adsorción en la interfase gas/sólido forma también parte esencial de muchas investigaciones fundamentales y aplicadas sobre la naturaleza y comportamiento de la superficies sólidas.

El área específica de sólidos generalmente es determinada por la adsorción de N₂ y con la metodología diseñada por Brunauer, Emmett y Teller (BET) donde la muestra es desgasificada con tratamiento térmico en un sistema con vacío, posteriormente se enfría a 77K, después una cantidad de nitrógeno es admitida, se espera que alcance el equilibrio.

De la presión relativa (P/P_0) y el volumen de adsorbato, se calcula la cantidad de nitrógeno adsorbido. El proceso se repite generando una serie de valores de volumen adsorbido correspondiente a una serie de datos de la presión de equilibrio (isotermas de adsorción). De estas isotermas de adsorción de la muestra, encontradas experimentalmente, se determina la cantidad de gas necesario para formar una monocapa. Conociendo el área ocupada por cada molécula de gas adsorbida, se puede determinar el área específica para todos los sólidos finamente divididos sin importar su composición química [46].

A.1.2 Resonancia magnética nuclear (RMN-MAS Al²⁷)

La resonancia magnética nuclear de sólidos estudia la interacción de momentos magnéticos nucleares con ondas electromagnéticas en la región de radio frecuencia. En el experimento una muestra sólida cristalina o amorfa es colocada en un campo magnético muy fuerte (1-14 Tesla) y se irradia con pulsos intensos de radio frecuencia en un intervalo de frecuencias requerido para excitar un núcleo atómico específico, la cual es detectada por inducción electromagnética y transformadas de Fourier que proporciona una grafica de intensidad contra frecuencia.

El espectro obtenido identifica la presencia del átomo y su concentración relativa (respecto a un estándar) y es un indicador sensible de propiedades estructurales y enlace químico. Puede servir para la identificación de fase, así como para la caracterización de enlaces locales en materiales desordenados [46].

El uso de RMN-MAS es una herramienta útil para comprender la estructura de sólidos y de esta manera entender los cambios generados por la introducción de promotores. La distinción entre aluminio coordinado en forma tetraédrica y octaédrica se muestran claramente usando Al^{27} RMN-MAS. El aluminio octaédrico aparece entre 0 –10 ppm, mientras que aluminio tetraédrico aparece entre 60 y 70 ppm [48].

A.1.3 Difracción de rayos -X.

En esta técnica un haz colimado de rayos X, con longitud de onda de 1.546 Å, incide sobre una muestra y es difractado por las fases cristalinas presentes de acuerdo a la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde,

d = espacio entre planos atómicos en la fase cristalina.

λ = longitud de onda DE LA RADIACIÓN incidente.

θ = ángulo de incidencia del haz de rayos -X

n = número entero

La intensidad de los rayos-X difractados es medida como una función del ángulo de difracción 2θ y la orientación de la muestra. Este patrón de difracción es utilizado para identificar las fases cristalinas de la muestra y para medir sus propiedades estructurales.

A partir de los patrones de difracción de rayos-X, se pueden determinar con gran exactitud los espaciamentos para los diferentes planos cristalográficos en un material cristalino. Se puede determinar todas las fases presentes en un sólido al comparar el patrón de difracción desconocido con patrones conocidos de metales, aleaciones y demás sólidos [46].

A.1.4 Espectroscopía FT-IR de piridina adsorbida

La principal aplicación de la espectroscopía FT-IR dentro de la catálisis es la de identificar especies adsorbidas y estudiar la forma en la cual estas especies son quimisorbidas sobre la superficie del catalizador.

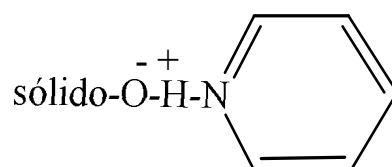
El espectro infrarrojo de moléculas de prueba, adsorbidas, tales como CO y NO proporciona información importante sobre los sitios de adsorción que están presentes en el catalizador [54].

Vibraciones en moléculas o en la red del sólido, son excitadas por la absorción de fotones en el caso de espectroscopia infrarroja. Las frecuencias vibracionales se incrementan con el aumento en la fuerza del enlace y masa de los átomos que vibran.

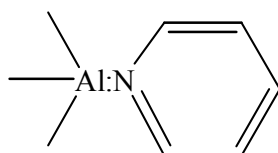
En la actualidad el tipo de equipos que se utilizan son los espectrómetros infrarrojos con transformadas de Fourier (FT-IR). Estos aparatos cuentan con componentes ópticos que pueden ser hechos de NaCl (transparente de 650-4000 cm^{-1}), KBr, el cual es transparente a partir de 400 cm^{-1} o CsI cuya transparencia inicia en 200 cm^{-1} . La fuente de poder es usualmente un filamento de cerámica térmicamente estabilizado que opera alrededor de 1500 K. El detector en análisis de rutina es el sulfato triglicina deuterio o detector DTGS [53].

La determinación de la acidez Brönsted y acidez Lewis en el sólido se hace por medio de la adsorción de una molécula en este caso la piridina.

Cuando la piridina se adsorbe sobre un sitio Brönsted se tiene la siguiente especie:



Cuando la piridina se adsorbe sobre un sitio Lewis se tiene la especie:



Y cada una de ellas tiene un modo vibracional fácilmente distinguible en espectroscopia infrarroja. En la espectroscopia infrarroja, la muestra consiste de 10-100 mg de catalizador, comprimidas en forma de pastilla circular de 1 cm^2 de diámetro y unas décimas de milímetro de espesor. Esta oblea es suspendida en una celda, la cual permite desgasificación y tratamiento térmico de la muestra.

A.2 Caracterización de catalizadores.

A.2.1 Espectroscopia FT-IR de CO adsorbido

El monóxido de carbono sobre metales forma el mejor sistema de adsorción estudiado en espectroscopia vibracional. El fuerte dipolo asociado con el enlace C-O hace a esta molécula

particularmente fácil de estudiar. Más aún, la frecuencia de alargamiento es muy informativa sobre los alrededores más próximos a la molécula.

La frecuencia de vibración del enlace C-O es un excelente indicador de la forma en que el CO está adsorbido sobre la superficie metálica. El CO adsorbido linealmente absorbe en frecuencias entre 2000 y 2130 cm^{-1} , CO doblemente enlazado entre 1880 y 2000 cm^{-1} , CO triplemente enlazado entre 1800 y 1880 cm^{-1} y finalmente CO enlazado de manera cuadruple en números de onda por debajo de 1800 cm^{-1} . La frecuencia de vibración depende del metal, su estructura superficial, de su estado de oxidación y el recubrimiento de CO. Esta última dependencia se debe a interacciones mutuas en el dipolo de la molécula de CO en el medio, con el efecto de que la frecuencia de alargamiento de CO se incrementa con el incremento en el recubrimiento. La presencia de los efectos de acoplamiento de dipolos ha sido investigada al usar mezclas de ^{12}CO y ^{13}CO [79].

Al identificar las diferentes interacciones del CO sobre la superficie metálica, esta técnica nos permite calcular la dispersión del metal sobre el catalizador.

A.2.2 Absorción atómica.

La longitud de onda de la energía radiante emitida esta directamente relacionada a la transición electrónica que se ha producido, puesto que un elemento dado tiene una estructura electrónica única que lo caracteriza; la longitud de onda de la luz emitida es una propiedad específica y característica de cada elemento.

En un análisis cuantitativo se mide la intensidad de la luz emitida a la longitud de onda del elemento por determinarse. La intensidad de la emisión a esta longitud de onda será cada vez más alta conforme se incremente el número de átomos del analito.

En espectroscopia atómica de absorción, la muestra líquida se aspira hacia una flama con temperatura de 2000 a 3000 K.

La muestra se atomiza, es decir, se separa en átomos, en la flama, la cual corresponde a la celda de la espectrofotometría ordinaria [80].

A.2.3 Análisis a Temperatura Programada.

Durante los experimentos de adsorción y desorción a temperatura programada, una muestra se expone a diferentes ambientes gaseosos, y la temperatura de la muestra se incrementa a una velocidad constante. La variación de la concentración de alguno de los componentes en el gas

del sistema es medida con un detector de conductividad térmica (TCD).

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR-H₂) utilizada en la caracterización de los catalizadores, proporciona información acerca de la reducibilidad del óxido metálico sobre el soporte.

La oxidación a temperatura programada (TPO) permite determinar el contenido de carbono superficial sobre los soportes y catalizadores después de ser utilizados en la reacción de combustión; y la desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD- NH₃) permite determinar la acidez total en los soportes [46].

A.2.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

Esta técnica aplicada a catalizadores proporciona información sobre la composición elemental superficial, el estado de oxidación de los elementos, y en casos favorables sobre la dispersión de una fase en otra.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X está basada, en el efecto fotoeléctrico [81], es decir, cuando un átomo absorbe un fotón de energía $h\nu$, un electrón es desprendido con energía cinética:

$$EC = h\nu - EE - \phi$$

Donde:

EC = energía cinética del electrón emitido.

h = cte. de Planck.

ν = frecuencia de la radiación excitante.

EE = energía de enlace fotoelectrón con respecto al nivel de Fermi de la muestra.

ϕ = la función trabajo del espectrómetro.

El XPS mide el número de fotoelectrones $N(E)$ como una función de su energía cinética. El espectro XPS, es usualmente una gráfica de $N(E)$ contra EC, o más frecuentemente, contra la energía de enlace EE expresada en eV.

Los picos de fotoelectrones son etiquetados de acuerdo a los números cuánticos del nivel que se origina el electrón. El acoplamiento del momento orbital l (0, 1, 2, 3 se indica como s, p, d, f) y el momento espín (s) tiene un momento total $j = l \pm s$.

El número cuántico de spin puede tomar valores de $(\pm 1/2)$, cada nivel con $l \geq 1$ tiene dos subniveles, con una diferencia en energía llamada desdoblamiento espín-orbital. Así, el nivel

4f del Pt da lugar a 2 picos de fotoemisión, $4f_{7/2}$ (con $l=3$ y $j=3+1/2$) y $4f_{5/2}$ (con $l=3$ y $j=3-1/2$), mientras que el nivel 3d del paladio y del cerio dan lugar a dos picos de fotoemisión, $3d_{5/2}$ con $l=2$ y $j=2+1/2$) y $3d_{3/2}$ (con $l=2$ y $j=2-1/2$). La degeneración de los dos estados está dada por la ecuación $2j+1$, esperando con alta certeza que la intensidad relativa del XPS de un spin-orbital de un doblete sea $(2l+2)/2l$. El desdoblamiento espín-orbital y la energía de enlace de un nivel electrónico particular se incrementa con el número atómico. Los picos de un doblete espín-orbital son determinados por la multiplicidad de los niveles correspondientes. Así, picos de fotoelectrones de niveles cercanos al núcleo vienen en pares (dobletes) excepto para niveles s, que dan lugar a un solo pico.

La asignación de los picos se realizó con la ayuda de la base de datos reportada por Nist y Surface, la cuales recopilan los resultados obtenidos por diferentes investigadores a nivel mundial.

Un espectrómetro de XPS contiene una fuente de rayos-X, usualmente Mg $K\alpha$ (1253.6eV) o Al $K\alpha$ (1486.3eV) y un analizador. El analizador hemisférico es usado en al menos todos los espectrómetros comerciales.

Los electrones emitidos por la muestra pueden ser retardados o acelerados a un valor llamado el paso de energía, en el cual ellos viajan a través del filtro hemisférico. Tanto más bajo es el paso de energía, tanto más pequeño el número de electrones que alcanzan el detector pero su energía es determinada con mayor precisión. A pesar de ello, el filtro de energía es el detector actual. El cual consiste de un multiplicador de electrones que amplifica los fotoelectrones generando corrientes medibles. Al menos todos los fotoelectrones utilizados en XPS tienen energías cinéticas en el intervalo de 0 a 1.5 keV.

La Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) es una técnica de análisis que nos permite analizar los primeros 10 nm de una superficie:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H₂, He) en concentraciones mayores al 0.1 %.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error ± 10).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.

A.2.5 Espectroscopía ultravioleta-visible (Reflectancia Difusa).

La espectroscopia de UV-Vis de reflectancia difusa se da en la región del espectro electromagnético de 200-900 nm, donde se produce la transferencia electrónicas de los electrones de valencia a niveles de mayor energía.

Bases físicas. Cuando la luz incide sobre una muestra (L_i), una parte de los fotones puede transmitirse a través de la muestra (L_t) y el resto es reflejado (L_r), o absorbido (L_a) por los electrones de valencia para llevar a cabo una transición electrónica. La energía absorbida por los electrones de valencia durante una transición electrónica posteriormente durante el relajamiento atómico se disipa, provocando un mero calentamiento de la muestra. La absorción es selectiva y depende de los grupos moleculares involucrados. Así, la absorción de luz se estima por diferencia entre la luz incidente y la reflejada o transmitida. Cuando se trabaja en el modo de reflexión, se utiliza una muestra lo suficientemente opaca para que la transmisión (L_t) sea igual a cero, calculándose la absorción de luz por diferencia: $L_a = L_i - L_r$.

En el modo de transmisión, se define absorbancia (A), como $\log I/T$, en tanto que en el modo de reflexión, A corresponde al $\log I/R$. Se asume que ambos casos obedecen a la ley de Beer-Lambert, que establece que la absorbancia a cualquier longitud de onda, es proporcional al número o concentración de moléculas absorbentes presentes en el camino recorrido por la radiación.

En términos más rigurosos, la energía total reflejada por una muestra, es la suma de la reflexión especular (superficial o en forma de espejo) más la reflexión difusa, que es aquella temporalmente absorbida y luego re-emitada por la muestra. Sólo esta última forma (reflexión difusa) entrega información útil acerca de la naturaleza o composición de la muestra.

La espectroscopía de UV-VIS con reflectancia difusa, es una técnica que permite determinar las propiedades conductoras, semiconductores o aislantes y la formación de complejos en un material. Un catalizador con propiedades semiconductoras es adecuado en procesos de oxidación [82].

Deconvolución

La deconvolución se llevó a cabo con software OriginPro 7 el cual se le adiciono una utilería llamada peakfit. Module que nos permite tener un mejor ajuste de los espectros, los pasos que sigue esta utilería en la deconvolucion es la siguiente:

Paso 1. Se delimita el área bajo la curva que se desea ajustar.

Paso 2. Se suaviza la curva en caso de que sea necesario.

Paso 3. Se le asigna una línea base a la curva.

Paso 4. Se ajusta la línea base asignada a la curva, al eje de las abscisas.

Paso 5. Se determina el tipo de función que proporcione un mejor ajuste de la curva problema.

En este caso se eligió la siguiente:

Categoría Espectroscopía

Función : GaussAmp.

$$y = Y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_0)^2}{w^2}}$$

Paso 6. Se lleva acabo el proceso de ajuste el cual utiliza el método matemático de Newton (conocido también como el método de Newton-Rapson o el método de Newton-Fourier) es un algoritmo eficiente para encontrar el máximos o mínimos de una función, encontrando su primera derivada.



Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

Casa abierta al tiempo

Efecto de la adición de Ce^{3+} o La^{3+} a la Boehmita en catalizadores de $Pd/\gamma-Al_2O_3$ y $Pt/\gamma-Al_2O_3$ en la combustión de benceno y tolueno.

Presenta:

Q. Juan Manuel Padilla Flores

Para obtener el grado de doctor en ciencias (química)

Directora de tesis:

Gloria A. del Ángel m.
Dra. Gloria Alicia. Del Ángel Montes.

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Departamento de Química

México D.F., marzo del 2010