



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IXTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

PREPARACION, CARACTERIZACION Y EVALUACION
CATALITICA DE CATAIZADORES DE Pt Y Pd
SOPORTADOS EN $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ PARA LA
OXIDACION TOTAL DEL METNO

Tesis que presenta
Román Ramírez López
Para obtener el grado de
Doctor en ciencias (Ingeniería Química)

Asesor: Dr. Tomas Viveros García

México D.F. Septiembre 2010

CONTENIDO

Resumen	1
Introducción	4
Motivación	6
Contaminación atmosférica causada por gases en escape de automóviles	6
Uso del gas natural como combustible para automotores	8
<u>CAPITULO 1. GENERALIDADES</u>	10
1.1 Reacción de oxidación del metano	11
1.1.1 Contaminación atmosférica y oxidación catalítica	14
1.1.2 Actividad catalítica en las reacciones de oxidación	15
1.2 Convertidores catalíticos para automotores a gas metano	16
1.3 La alúmina como soporte (óxido de aluminio)	18
1.4 La cerna como soporte (óxido de cerio)	22
1.5 Soporte de óxido alúmina-ceria	29
1.6 El platino como fase activa	30
1.7 Catalizadores de Platino/Alúmina	31

1.8 Catalizador de platino soportado en Alúmina- Ceria	34
1.9 Ventajas del método sol-gel en la actividad química de los catalizadores de Pt/Al ₂ O ₃ - CeO ₂ y Pd/ Al ₂ O ₃ - CeO ₂ utilizados en la oxidación total del metano	38
Hipótesis	40
Objetivo general	40
Objetivos particulares	41
<u>CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTACIÓN</u>	42
2.1 Preparación de los soportes y Catalizadores	44
2.1.1 Preparación del soporte mixto Al ₂ O ₃ - CeO ₂ por el método de sol- gel	46
2.1.2 Preparación de los catalizadores platino y paladio sobre alúmina- ceria (Pt/Al ₂ O ₃ - CeO ₂ y Pd/ Al ₂ O ₃ - CeO ₂)	51
2.2.1 Análisis térmicos	53
2.2.3 Adsorción de nitrógeno	54
2.2.4 Difracción de rayos x	54
2.2.5 Espectroscopia de emisión de plasma	55
2.2.6 Espectroscopia Uv-visible	55
2.3.1 Construcción de la planta (TPR. y Reacción)	55

2.3.2 Reducción a temperatura programada	58
2.3.3 Evaluación de la actividad de los catalizadores con variación de la relación CH_4/O_2 y variación de la temperatura	58

CAPÍTULO III. RESULTADOS

3.1 Caracterización de soportes	61
3.1.1 Análisis térmicos	61
3.1.2 Análisis texturales de los soportes (óxidos mixtos)	65
3.1.3 Difracción de rayos—X	70
3.1.4 Emisión de plasma y textura de los catalizadores de platino y paladio	71
3.1.5 UV-Visible	73
3.1.6 Reducción a temperatura programada (TPR).	74
3.1.7 Evaluación de la actividad catalítica variando la relación metano-oxígeno	80
3.1.8 Evaluación de la actividad catalítica variando la temperatura para los soportes con platino	82
3.1.9 Evaluación de la actividad catalítica variando la temperatura para los soportes con paladio	83

<u>CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN</u>	85
4.1 Propiedades de la alúmina-ceria	86
Análisis térmico	86
Textura	87
Rayos- X	90
Reducción a temperatura programada de los óxidos mixtos	92
4.2 Espectroscopia UV- Visible	196
4.3 TPR's de PT/ Al_2O_3 - CeO_2 con diferentes cantidades de ceria	100
4.4 TPR's de Pd/ Al_2O_3 - CeO_2 con diferentes cantidades de ceria	101
<u>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES</u>	109
<u>CAPÍTULO VI. REFERENCIAS</u>	113
ANEXOS	129

RESUMEN

Se prepararon, caracterizaron y evaluaron los catalizadores de platino y paladio soportados en alúmina- ceria ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ y $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$), con diferentes cantidades de ceria (2, 5, 10, 15 y 50% en peso) como promotor de la actividad catalítica en la reacción de oxidación total del metano, el cual es uno de los principales componentes del gas natural, utilizado como combustible en vehículos automotores de combustión interna.

La síntesis de los soportes óxido mixto alúmina- ceria se llevó a cabo por el método sol- gel, empleando alcóxido de aluminio y nitrato de cerio como precursores.

Los soportes con diferentes cantidades de óxido de cerio se caracterizaron por las técnicas: Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Análisis Térmico Gravimétrico (TGA) con el fin de determinar las condiciones del tratamiento térmico posterior (calcinación).

Una vez calcinados los soportes, se procedió a determinar las características estructurales (fases cristalinas) por medio de la técnica de difracción de rayos X. También a estos óxidos se les hicieron análisis texturales, para determinar su área específica superficial, diámetro, volumen y distribución de poro.

Para saber las especies de la ceria presentes en los catalizadores, se les hicieron análisis de espectroscopia UV visible.

A los soportes se les impregnó platino y paladio con las soluciones correspondientes y nuevamente se calcinaron estos para obtener ahora los catalizadores propuestos.

La técnica espectroscopía de emisión de plasma permitió determinar las cantidades de los metales en los catalizadores.

La reducción a temperatura programada se realizó a los soportes primero, así como a la ceria pura y posteriormente a los catalizadores de platino y paladio, esto con el fin de obtener el perfil de reducción de las especies de óxidos en función de la temperatura, así como, el efecto del soporte sobre la reducibilidad de los metales (efecto de la interacción metal soporte).

Es importante mencionar que el equipo de reducción a temperatura programada- Reacción, se construyó con las características adecuadas para esta investigación, esto permitió tanto la reducción de las muestras como la evaluación catalítica in-situ, evitando así el contacto del material reducido con atmósferas oxidantes.

Se realizaron pruebas de actividad en un reactor de cuarzo, operando en régimen diferencial (con 50mg de catalizador), el espacio velocidad fue de $52,000\text{hr}^{-1}$ y la temperatura de 550°C , esta temperatura fue resultado de pruebas catalíticas para saber cuál era la mejor relación de alimentación metano-aire en la reacción de oxidación de este y de acuerdo con la bibliografía resultó ser la estequiométrica.

Posteriormente, se llevaron a cabo pruebas de oxidación del metano a presión constante (40psia), con 50mg de muestra y espacio velocidad de 52,000hr⁻¹ en un intervalo de temperatura de 400 a 600°C, para todos los catalizadores de platino y paladio. Los resultados obtenidos de los análisis DTA, TGA, Rayos- X, UV- visible, TPR y actividad, evidenciaron que la técnica de preparación del soporte y luego del catalizador contribuyen a mejorar el comportamiento de estos en la oxidación completa del metano a baja temperatura.

INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas que más atañen al mundo en materia de calidad de vida en nuestros días es sin duda la contaminación atmosférica, ya que se está expuesto a ella en cualquier sitio geográfico y sus efectos son realmente severos para la salud humana.

La problemática es originada, en gran parte, por los automotores (fuentes móviles) y las industrias (fuentes fijas). La baja eficiencia en la reacción de oxidación de los combustibles en los motores de combustión interna provoca que se emitan a la atmósfera gran cantidad de monóxido de carbono e hidrocarburos ligeros, además de otros gases, mismos que reaccionan a ciertas condiciones ambientales produciendo contaminantes secundarios que a su vez son más peligrosos que los primarios.

El cambio de combustibles líquidos a gas natural ha cobrado cada vez mayor importancia. Sin embargo, con la tecnología actual de los motores de combustión interna que usan gas, existen fracciones de combustible sin reaccionar que se emiten al ambiente.

Aunque la tecnología de los convertidores catalíticos con platino como metal activo que reducen los hidrocarburos residuales a especies menos nocivas se ha empleado con éxito en los vehículos a gasolina, en el caso de los vehículos a gas natural no existe un catalizador comprobado capaz de reducir a una cantidad nula las emisiones de metano y monóxido de carbono a productos de la reacción total de este combustible: agua y dióxido de carbono.

Esto debido principalmente a la dificultad que tiene el metano para oxidarse completamente a temperaturas relativamente bajas.

Existen algunos estudios sobre la formulación y empleo de catalizadores para este propósito, sin embargo sólo se han probado a nivel experimental y en este campo es donde se pretende proporcionar un catalizador capaz de llevar a cabo la oxidación total del metano. El catalizador formulado empleando la técnica sol-gel garantiza la dispersión correcta de los componentes, la interacción entre ellos provoca un incremento de su actividad así como un aumento del área específica que garantiza el contacto adecuado de los gases de emisión con los sitios activos mejorando el grado de oxidación de los mismos.

Debido a lo anteriormente expuesto, en este trabajo se estudió la caracterización y evaluación de los catalizadores constituidos a partir de platino y paladio, soportados en óxidos mixtos de alúmina-ceria, preparados por sol-gel, que aseguren una mejora de la actividad con respecto a los catalizadores tradicionalmente preparados por otra técnica, comúnmente impregnación para obtener el óxido mixto; además se estudia el efecto de la cantidad de ceria, que sirve como promotor de la actividad del catalizador al proporcionar el suministro del oxígeno faltante para la reacción de oxidación del metano y se busca optimizar la cantidad de ceria para encontrar la mejor relación que permita mantener una alta actividad del catalizador formulado.

MOTIVACIÓN

CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA CAUSADA POR GASES EN ESCAPE DE AUTOMÓVILES.

Existen alrededor de 800 millones de vehículos (motocicletas, automóviles, colectivos y camiones) para cerca de 5,500 millones de habitantes del planeta; se prevé que para el año 2030 la cifra de automóviles llegue a 1,000 millones ^[1].

La contaminación ambiental generada por semejante parque automotor ha preocupado a las diversas agrupaciones ecologistas, que han denunciado una y otra vez el impacto nocivo que tiene el uso de combustibles fósiles sobre la salud humana y el medio ambiente. Un automóvil emite una mezcla de más de 1,000 gases generados por el uso de naftas que contienen componentes altamente tóxicos que, en algunos casos, son considerados cancerígenos ^[1]. El impacto ambiental por las emisiones de gases de vehículos por hidrocarburos no quemados (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NOx) constituyen cerca del 82% del total de las emisiones de los vehículos automotores.

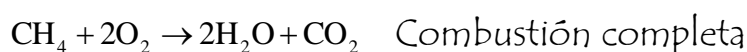
A continuación se citan algunos de ellos:

Compuestos de carbono. Entre estas sustancias se encuentran los óxidos del carbono y varios hidrocarburos (HC). Químicamente los hidrocarburos son compuestos cuya estructura molecular está formada por átomos de carbono e hidrógeno. Para su estudio se clasifican en dos grupos: los alifáticos, con una estructura molecular lineal y los aromáticos, compuestos no saturados de cadena cerrada. Independientemente de su estructura y de su composición

química, desde el punto de vista de contaminación atmosférica, son importantes todos los hidrocarburos gaseosos y líquidos volátiles, ya que son los que se pueden incorporar fácilmente al aire.

El comportamiento químico de estos compuestos es determinante en muchos problemas de contaminación, porque cuando están en el aire pueden reaccionar bajo ciertas condiciones con otros contaminantes o con los componentes del ambiente, transformándose en sustancias iguales o más nocivas para la salud ^[2].

Monóxido de carbono (CO). Es una sustancia contaminante, tóxica y no es raro encontrarla en concentraciones mayores a las normales en el aire donde hay actividades humanas muy intensas. El monóxido de carbono es producto de las combustiones incompletas y se forma al reaccionar el combustible con el oxígeno del aire.



El monóxido de carbono es reductor y se le considera combustible porque puede reaccionar con el oxígeno del aire, liberando calor y transformándose en dióxido de carbono ^[2].

USO DEL GAS NATURAL COMO COMBUSTIBLE PARA AUTOMOTORES.

El gas natural es un combustible fósil, incoloro, inodoro, principalmente compuesto por metano (95% vol.). El cual es el hidrocarburo más simple – símbolo químico CH_4 –, sus derivados de combustión son el bióxido de carbono $-\text{CO}_2$ – y vapor de agua, que resultan totalmente inofensivos al ser humano ^[4]. El gas natural es más ligero que el aire y cuando se libera tiende a dispersarse de forma rápida. En su forma comprimida es un hidrocarburo limpio para ser usado en vehículos automotores, y que además tiene aplicaciones domésticas, comerciales e industriales, así como también contribuye a la reducción de la gran cantidad de las emisiones contaminantes en los procesos de combustión.

Nuestro país es rico en reservas de gas natural, las cuales se estiman en cerca de 62 billones de m^3 comprobados, listos para ser extraídos ^[3], su menor costo comparado con la gasolina hace posible que sea rentable, además de que se incrementa su uso en vehículos automotores en países desarrollados a los que México está ligado y por ello es necesario prevenir las futuras regulaciones de contaminantes provenientes del gas natural usado como combustible en los automotores.

Por lo tanto, el gas natural ha recibido atención creciente por su potencial energético, económico y ventajas para el medio ambiente. El gas natural tiene una excelente resistencia al golpeteo y capacidad de ignición en un amplio intervalo de relaciones aire/combustible ^[5]. Estas propiedades permiten a los motores a gas natural operar a altas relaciones de compresión y con mezclas

muy pobres de combustible, dando por resultado una mayor eficiencia que en motores a gasolina. También el gas natural es más económico que la gasolina sobre una base energética, ya que se produce más energía por kilogramo de gas comparado con la gasolina (55530KJ/Kg vs 44000KJ/Kg) y se espera que se incremente su disponibilidad con el paso del tiempo ¹⁶¹. Los beneficios ambientales del gas natural incluyen una reactividad fotoquímica extremadamente baja ¹⁷¹, reducción de emisiones en frío de CO ¹⁵¹, y casi nulas emisiones por vaporización debido a su bajo peso molecular y prácticamente no contiene azufre u otros componentes como metales (vanadio, níquel, etc.). Aunado a lo anterior, el bajo contenido de carbón del metano permitiría reducir las emisiones de CO₂ (el gas más común que causa el efecto invernadero) de los vehículos a gas natural. Sin embargo, el metano contribuye en mayor proporción que el CO₂ al efecto invernadero ¹⁸¹ ya que el efecto de este gas es diez veces superior al del dióxido de carbono ¹⁹¹ (libera más energía hacia la tierra que al espacio), así, aunque las emisiones de metano sin quemar a través del escape no son en la actualidad reguladas, se anticipa que en un futuro no lejano si lo serán, por lo que el presente estudio tiene como objetivo proponer una solución alternativa para automotores que usan gas natural como combustible (la oxidación total del metano).

CAPÍTULO I
GENERALIDADES
CAPÍTULO I
GENERALIDADES

1.1 REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL METANO.

La molécula de metano consiste en un carbono y cuatro átomos de hidrógeno (CH_4), cada uno de ellos está unido al de carbono por un enlace covalente, es decir, compartiendo un par de electrones. Cuando el carbono está unido a otros cuatro átomos, sus orbitales de enlace (orbitales sp^3 , formados por mezcla de un orbital s y tres p) se dirigen hacia los vértices de un tetraedro (Fig. 1.1.1). Esta disposición tetraédrica es la que permite a los orbitales estar separados al máximo para que cada uno de estos orbitales se traslape al orbital esférico "s" de un átomo de hidrógeno con efectividad máxima, formando así un enlace más fuerte, cada núcleo de hidrógeno debe ubicarse en un vértice de este tetraedro. La estructura tetraédrica del metano se ha verificado por difracción de electrones, lo que muestra la disposición de los átomos en moléculas simples. Los orbitales híbridos Sp_3 están orientados a 109.5° . La longitud del enlace entre C-H es de 1.09 \AA su diámetro es de aproximadamente 2.18 \AA .

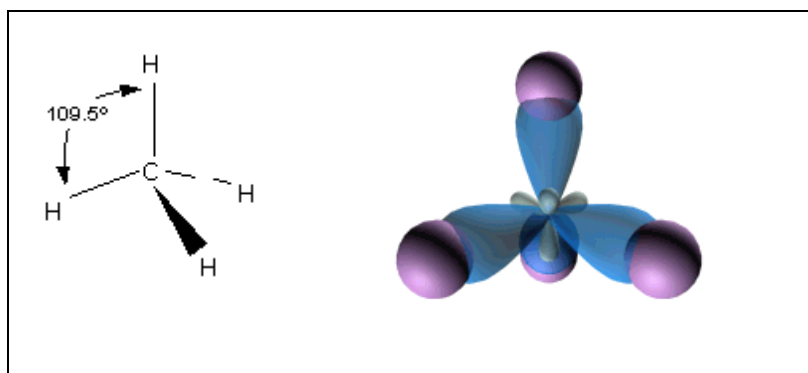
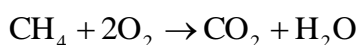


Fig. 1.1.1. Orbitales híbridos de carbono con los hidrógenos del metano y su orientación espacial ^[1]

Dificultad de reacción del metano. La ruptura homolítica de un enlace C-H dependerá del tipo de hidrocarburo o compuesto. Es más fácil romper un enlace C-H de tipo terciario (92 kcal/mol) que uno secundario (95 kcal/mol) o que uno primario (98 kcal/mol), como se observa en la Tabla 1.1.1. Romper homolíticamente el metano es especialmente difícil (105 kcal/mol). Entonces puede inferirse que el metano es más difícil de oxidar que por ejemplo el butano, es decir, requiere de condiciones más severas (mayor temperatura) para poder reaccionar debido a que sus enlaces balancean las cargas y su densidad electrónica es estable.

Se ha comprobado que el radical metilo tiene una geometría trigonal plana. Por tanto, la ruptura de un enlace C-H en el metano debe producir un cambio de hibridación en el carbono, de sp^3 a sp^2 , y el electrón desapareado reside en un orbital "p", como se muestra en la Fig. 1.1.2.

La reacción de oxidación del metano es irreversible y de carácter exotérmico, produciendo agua y bióxido de carbono.



Enlace C-H	Radical	Tipo	ΔH° (kcal/mol)
H_3C-H	$H_3C\cdot$	Metilo	105
H_3C-CH_2-H	$H_3C-CH_2\cdot$	Primario	98
$H_3C-(CH_2)_2-H$	$H_3C-CH_2-CH_2\cdot$	Primario	98
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-CH-CH_2-H \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-CH-CH_2\cdot \end{array}$	Primario	98
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-CH-H \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-CH\cdot \end{array}$	Secundario	95
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C-C-H \\ \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C-C\cdot \\ \\ CH_3 \end{array}$	Terciario	92

Tabla 1.1.1 Energía de disociación C-H (kcal /mol) de algunos alcanos.

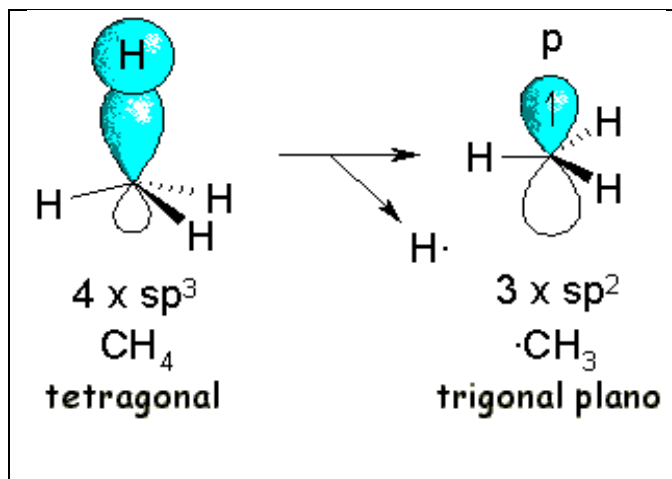
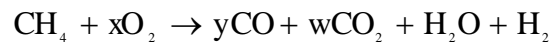


Fig.

1.1.2

Estabilidad de la molécula del metilo.

Cuando el oxígeno está en déficit, la reacción que ocurre es:



1.1.1 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA Y OXIDACIÓN CATALÍTICA

La contaminación del aire es debida principalmente a la presencia de compuestos ajenos a la naturaleza de este, generados en su mayoría por automotores e industrias. La oxidación catalítica es una de las técnicas conocidas para evitar la emisión de hidrocarburos.

Las reacciones de oxidación a lo largo de la historia se han llevado a cabo utilizando tanto metales nobles como óxido de metales de transición y se han empleado de igual forma para la oxidación completa, así como en la oxidación parcial, teniendo como resultado que los metales nobles son los más activos para la oxidación total ^[9-12].

La oxidación total catalítica, consiste en la interacción de una corriente de combustible (hidrocarburos) con aire, sobre un catalizador que se encuentra a una temperatura alta, esto para favorecer la oxidación total (combustión), esta reacción es exotérmica (desprende energía), teniendo como productos dióxido de carbono y agua.

En la actualidad la oxidación catalítica es utilizada para eliminar contaminantes, utilizando convertidores catalíticos de automotores ^[10].

1.1.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN

De acuerdo con reportes de Morooka y col, al estudiar la oxidación del propileno ^[13] y la de otros hidrocarburos ^[14], encontraron que el platino y el paladio son las fases más activas para la oxidación. De hecho, los metales nobles se presentan como las fases más activas y estables a altas temperaturas en comparación con los óxidos metálicos. Desde hace más de 25 años se sabe que el paladio es más activo para la oxidación de CO y el platino lo es para hidrocarburos saturados. Se sabe también que el metano es el hidrocarburo más difícil de oxidar ^[11] y que el paladio tiene un mejor desempeño que el platino (ambos en alúmina) en este tipo de combustión (oxidación total).

1.1.3 MECANISMOS DE LA OXIDACIÓN TOTAL DE HIDROCARBUROS

Los mecanismos (y por tanto la cinética) con metales nobles u óxidos metálicos es diferente para cada caso; sin embargo, a pesar de las grandes diferencias, existe una gran similitud que se puede reconocer en todos estos mecanismos donde exista combustión catalítica y es la actividad del oxígeno en la superficie catalítica, ya que debido a esta actividad es posible llegar a la combustión completa a temperaturas menores en comparación con la combustión térmica.

Las especies de oxígeno pueden activarse por la interacción con la superficie del óxido en el catalizador, los oxígenos de coordinación, disociados o

incorporados en la red del oxido pueden ser las etapas del proceso de activación. Pueden existir dos estados posibles de oxígenos activados:

- a) Oxígenos absorbidos en la superficie, altamente reactivos en las reacciones de oxidación.
- b) Especies de oxígenos incorporados en la red, menos activos.

La especie de oxígeno superficial es la que se considera más importante para las reacciones de oxidación completa, mientras el oxígeno de la red se cree que participa en oxidaciones parciales ^[11].

Arai et al. ^[15] demostraron la participación de dos tipos de especies de oxígeno en la oxidación completa de metano. Asumieron que la oxidación a baja temperatura procedía de la reacción de oxígeno superficial con metano gaseoso, y encontraron una clara participación del oxígeno de la red a temperaturas elevadas ^[11].

1.2 CONVERTIDORES CATALÍTICOS PARA AUTOMOTORES A GAS METANO.

Las pruebas de emisión de gases de escape (también conocidos como gases exhaustos porque ya realizaron el trabajo de expansión y la energía residual disponible en ellos sólo se debe a su temperatura) realizadas a vehículos en los Laboratorios de Investigación de General Motors que incluyeron tipos de motor a gasolina convertidos para operar con gas natural ^[2] mostraron que la conversión del metano era muy baja (<15 % durante FTP -File Transfer Protocol,

procedimiento de ensayo federal de EE.UU. en el control de emisiones de gases contaminantes-) en presencia de catalizadores comerciales de tres vías comúnmente usados para el control de emisiones de gases exhaustos de motores a gasolina ^[2]. Estos vehículos que usan los dos combustibles (gasolina y gas natural) fueron diseñados para operar a ciclo abierto (combustible pobre) cuando arrancan con gas natural comprimido. La observación de la baja conversión del metano en los gases exhaustos del vehículo que utiliza gas natural no es sorprendente, ya que en previos reportes en la literatura ^[3] y sus referencias muestran generalmente que el metano es el hidrocarburo que presenta mayor dificultad para ser oxidado catalíticamente.

Los resultados de estas pruebas de emisión de los vehículos también indican que la formulación del catalizador óptimo para vehículos que consumen gas natural pueden ser muy diferentes de los utilizados para motores a gasolina debido a la composición y propiedades de cada combustible.

El reactor de este laboratorio fue implementado para investigar la posibilidad de controlar las emisiones de metano por oxidación catalítica de este hidrocarburo no quemado presente en los gases exhaustos de motores que consumen gas natural. La mayoría de estudios previos en la materia ^[3-7] se han enfocado a condiciones experimentales donde hay un exceso de oxígeno sobre el metano ($O_2/CH_4 > 2$).

El uso de convertidores catalíticos en automóviles a gas natural, a la fecha no se ha implementado, en primer lugar porque el parque vehicular que emplea este combustible es todavía reducido en comparación con el de automotores a gasolina y, por otro lado, las emisiones de metano de los vehículos a gas no

están reguladas por ninguna legislación ambiental en ningún país. Sin embargo, se espera que en el futuro, con el incremento en el número de vehículos que usen este combustible como medio de propulsión, se implementen normas de calidad que controlen las composiciones de hidrocarburos no oxidados totalmente por lo que habrá necesidad de implementar dispositivos de pos-tratamiento como los convertidores catalíticos actuales de tres vías que también deberán cumplir con la función oxido-reductora de los gases de emisión.

1.3 LA ALÚMINA COMO SOPORTE (OXIDO DE ALUMINIO)

El trióxido de aluminio Al_2O_3 mejor conocido como alúmina, principalmente en su forma γ , es uno de los soportes más comunes en catálisis heterogénea debido a su bajo costo, buena estabilidad térmica, área superficial grande y su significativa interacción con los metales de transición depositados.

Pines y Hang, [21] establecieron que la alúmina activada muestra una acidez intrínseca, a la cual se le atribuye la actividad catalítica. Las formas de alúmina con mayor actividad catalítica son alúmina gamma y la alúmina eta. La actividad catalítica es muy sensible al tipo de preparación, por lo que tanto el tipo de precursor como el procedimiento de síntesis son de gran importancia para la obtención de una alúmina con buena actividad catalítica. Una de las principales propiedades de la alúmina es, que es anfotérica, es decir que puede actuar como ácido en un medio básico o como base en un medio ácido. Además, la alúmina tiene punto de fusión alto, arriba de 2000 °C, esta característica es importante para que se utilice como soporte catalítico.

En la tabla 1.3.1 se muestran otras propiedades importantes de la alúmina. [\[22, 23\]](#)

Propiedad	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Área superficial	230 - 350 m ² /g
Volumen de poro	0.45-0.8 cm ³ /g
Radio promedio de poro	34 -56 Å

Tabla 1.3.1. *Propiedades de la alúmina.*

Wefers y colaboradores publicaron una amplia y completa revisión acerca de las propiedades físicas, químicas, estructurales, superficiales y texturales de los hidróxidos de aluminio y de las fases de transición, así como los diversos métodos de preparación [\[24\]](#).

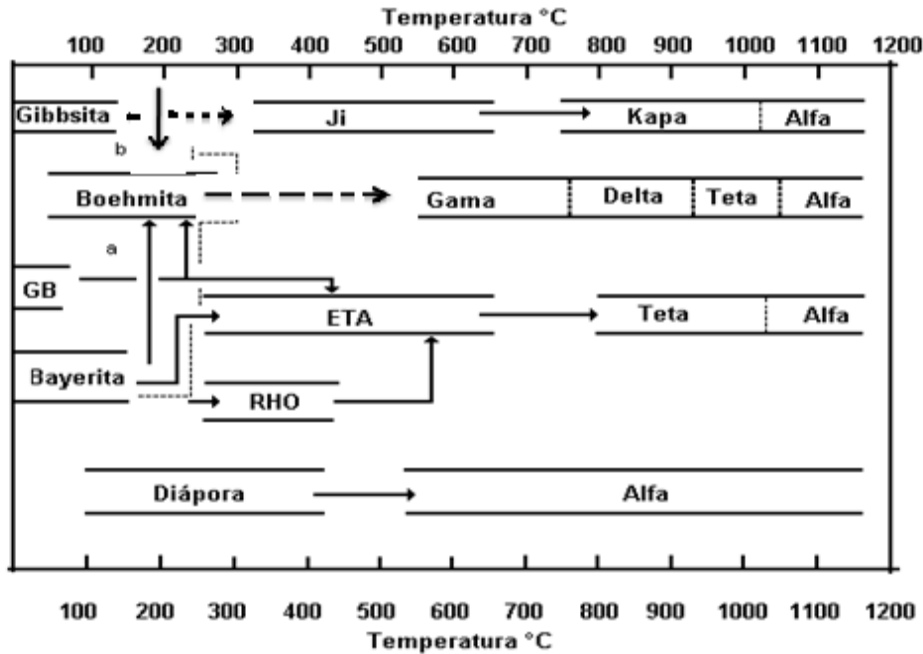


Fig. 1.3.1. Secuencia de deshidratación de los hidratos de alúmina en el aire [94].

Nota: Las áreas en recuadro indican el rango de estabilidad. Las áreas abiertas indican el rango de transición. La dirección en "b" se favorece por la humedad, alcalinidad y por el tamaño de partícula (100 micrómetros); la dirección en "a" por un tamaño de cristal fino (menor a 10 micrómetros).

Los hidróxidos de aluminio, son los precursores del Al_2O_3 (fig. 1.3.1). Las propiedades de las alúminas anhidras dependen fuertemente de la estructura y la textura de los precursores; los hidróxidos de aluminio formados dependen de las condiciones del método de síntesis:

- a) Los oxihidróxidos ($AlOOH$), los cuales pueden ser boehmitas de diferente tamaño de cristal y el α - $AlOOH$ diáspora.

b) Los trihidróxidos, $\text{Al}(\text{OH})_3$, forman los compuestos conocidos como bayerita ($\alpha - \text{Al}(\text{OH})_3$), gibbsita ($\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$) y nordstrandita ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

La textura de la alúmina depende de diversos factores, entendiéndose como textura: el área superficial, tamaño de poro, forma de poro y el volumen promedio del poro. El primer factor depende de la temperatura a la cual se forma cada fase; de tal manera que propiedades texturales tales como el área superficial y el volumen promedio de poro disminuye a medida que aumenta la temperatura de formación. Por ejemplo, el área superficial de la γ -alúmina (formada a temperatura baja) puede llegar hasta $500 \text{ m}^2/\text{g}$ en contraste para la α -alúmina (formada a temperaturas elevadas) que tiene un área superficial de $2 \text{ m}^2/\text{g}$. Como una regla de textura se sabe que a medida que aumenta el área superficial se incrementa la porosidad, pero la resistencia mecánica disminuye.

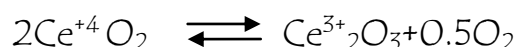
La naturaleza y origen de los poros en las alúminas de transición, es función de la fase cristalina de los hidróxidos, y se genera durante los procesos de secado y calcinación. Por lo que respecta a la porosidad, los factores a controlar son la porosidad inherente de las partículas así como su tamaño y forma, su grado de aglomeración y la estructura de los aglomerados.

La γ -alúmina se emplea actualmente en los principales procesos catalíticos de refinación del petróleo, así como en catalizadores para tratamiento de gases exhaustos de automóviles.

1.4 LA CERIA COMO SOPORTE (OXIDO DE CERIO)

La configuración electrónica del cerio es $4f^2d^06s^2$ y puede exhibir los estados de oxidación +3 y +4 y estados intermedios. La influencia de la ceria en la actividad catalítica está relacionada con su alta capacidad que tiene para cambiar de estado de oxidación, esto es de Ce^{+4} a Ce^{+3} , o a especies no estequiométricas de ceria y viceversa ^[16, 17]. Esta propiedad se ha relacionado con la capacidad de proveer átomos de oxígeno reactivos, incrementando la actividad catalítica en reacciones de tipo redox, como la combustión catalítica.

La reacción de la ceria se puede representar como sigue



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

El CeO_2 tiene una apariencia de polvo amarillo, insoluble en agua y moderadamente soluble en ácidos minerales fuertes, puede absorber pequeñas cantidades de humedad y CO_2 de la atmósfera. Otras propiedades del CeO_2 se muestran en la siguiente Tabla 1.4.1 ^[44]:

PROPIEDAD	CeO ₂
Área superficial	55 – 95 m ² /g
Volumen de poro	1.4 cm ³ /g
Radio promedio de poro	41 Å

Tabla 1.4.1 Propiedades del óxido de cerio.

El óxido de cerio tiene una estructura fluorita (CaF₂) que consiste de un paquete cúbico cerrado formado de átomos metálicos con todos los espacios tetrahedrales ocupados por oxígeno, como se muestra en la siguiente figura. Cuando el óxido de cerio (fig. 1.4.1) es tratado en una atmósfera reductora a elevadas temperaturas forma un déficit continuo de oxígeno. La ceria forma una serie de compuestos distintos. Después de la pérdida de considerables cantidades de oxígeno de su estructura y a la formación de un gran número de vacantes de oxígeno, el óxido de cerio mantiene su estructura cristalina fluorita, y estos subóxidos son rápidamente reoxidados a CeO₂ por la exposición a un ambiente oxidante. El comportamiento reductivo de la ceria (en sistemas M/CeO₂, CeO₂ soportada o pura) y su relación con la catálisis han sido estudiadas detalladamente utilizando diferentes técnicas como la quimisorción, termo-reducción programada, desorción, termo-gravimetría, espectroscopia Raman, entre otras. ^[45]

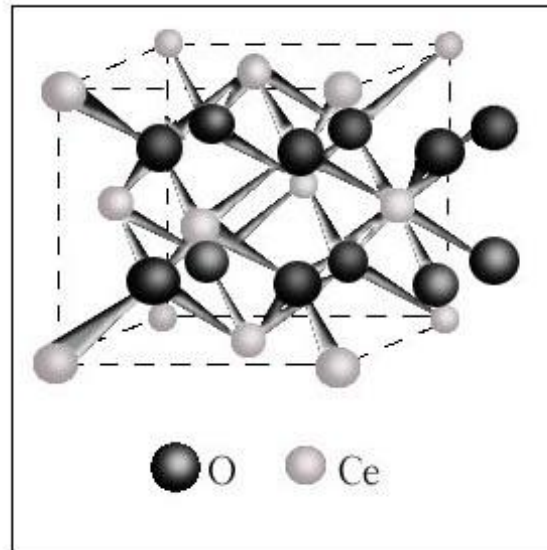


Fig. 1.4.1. Estructura del óxido de cerio.

La ceria incrementa la fuerza mecánica de la alúmina y estabiliza la pérdida de área superficial de ésta, previniendo la formación de γ - alúmina a α -alúmina. Estos efectos dependen de los métodos de preparación y de la cantidad de ceria. La baja cantidad de ceria es más efectiva en la promoción de la estabilidad térmica de la alúmina, mientras que altas cantidades de ceria no lo son.

La ceria puede ser utilizada como soporte para metales de transición, o alternativamente la ceria puede ser soportada y dispersada sobre óxidos como la alúmina o sílica.

Los óxidos de tierras raras se han investigado ampliamente en catálisis como promotores estructurales y electrónicos para mejorar la actividad, selectividad y estabilidad térmica de los catalizadores. El más significativo de estos óxidos en catálisis industrial es el óxido de cerio (CeO_2) o ceria. La ceria ha

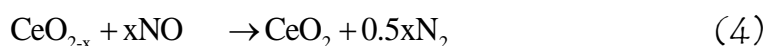
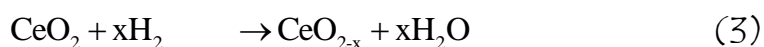
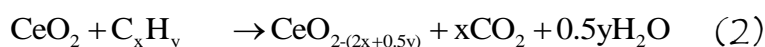
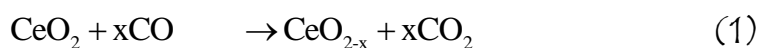
jugado un papel fundamental en los dos más importantes procesos catalíticos comerciales, en términos de relevancia económica y tonelaje: desintegración catalítica en lecho fluidizado (FCC -Fluid Catalytic Cracking-) y catalizadores de tres vías.

Tratamiento de emisiones gaseosas. Los principales usos de la ceria son para el tratamiento de los óxidos de nitrógeno (NO_x) originados por corrientes de gases provenientes de fuentes fijas y móviles. En estas aplicaciones el óxido de cerio rara vez es usado puro, se emplea combinado con otros óxidos o en conjunto con metales activos (generalmente metales nobles) y soportes térmicos estables.

La ceria puede funcionar como promotor estructural o electrónico, dependiendo del tipo de aplicación pero no como un verdadero catalizador, aunque la cantidad de ceria, la cual se usa en la formulación del catalizador puede exceder fácilmente el 20 al 30 % en peso.

Un esquema de control a circuito cerrado típico, tiene variaciones constantes de composición en la corriente de alimentación, cambiando alternativamente de un rico consumo estequiométrico (deficiencia de O_2) a un pobre consumo estequiométrico (exceso de O_2). En este ambiente la ceria tiene la facilidad para donar oxígeno; y así, completar la reacción del CO e HC durante el ciclo de deficiencia de oxígeno (reacciones 1-3), mientras absorbe y almacena oxígeno del O_2 , NO y agua durante la excursión en la parte de empobrecimiento del ciclo (reacciones 4-6).

Estas reacciones afectan positivamente la conversión de los tres principales contaminantes (CO, NO, HC) bajo condiciones típicamente encontradas en operación normal de un catalizador de tres vías. Esta habilidad se deriva de la facilidad con la cual la ceria puede desviarse del formato estequiométrico para dar una continua deficiencia de oxígeno no estequiométrico a los óxidos CeO_{2-x} .



Reacciones de óxido-reducción de HC, CO y NO promovidas por ceria.

El medio en el cual el CeO_2 opera cambia continuamente de una oxidación a una reducción neta de la composición, el estado de oxidación del cerio correspondiente a los cambios +4 a +3, aumenta la conversión del CO e HC durante la oscilación de enriquecimiento y de NO durante la etapa de empobrecimiento. Esta faceta de la ceria es llamada capacidad de almacenamiento de oxígeno (OCS - Oxygen Capacity Storage) ^[46, 47] y ello únicamente se deriva de la cinética y de la termodinámica de los procesos redox

que permiten un buen ajuste del grado y del índice de los procesos en la superficie de la ceria y la fluctuación de la composición en el escape. Esta característica se incrementa si la ceria está en contacto con los metales nobles tales como el rodio, que pueden ayudar a la transferencia del oxígeno de la corriente a la superficie del sólido ^[48].

La principal desventaja del sistema de almacenamiento de oxígeno basado en la ceria pura es la baja resistencia térmica y poca actividad a baja temperatura ^[49]. Las condiciones severas a las cuales los catalizadores están sujetos durante la operación, especialmente el envejecimiento a alta temperatura, provocan una pérdida de capacidad de almacenamiento de oxígeno, aunado a la sinterización de la ceria con los metales soportados y no permite cerrar el ciclo de la ceria entre los estados de oxidación. Además, la baja temperatura alcanzada por el material cuando está en contacto con los gases exhaustos no hace posible que el catalizador de ceria pura cubra las demandas estándares requeridas por la legislación ambiental. El área de superficie de la ceria disminuye drásticamente alrededor de 1000 a 1100 K, dependiendo del proceso de preparación y tipo de tratamiento, aunque un alto grado de estabilidad textural puede ser obtenido por dopado y modificando el proceso de preparación ^[50]. Otro factor por el cual no se aconseja el uso de la ceria pura es su costo, el cual es elevado en comparación con los soportes comunes como la alúmina y sílica. Esto ha llevado a la búsqueda de una nueva composición del catalizador con el objeto de incrementar la estabilidad térmica y realzar el desempeño de la reacción redox a baja temperatura. La nueva composición del catalizador implica el uso de la ceria

dopada con otras tierras raras u óxidos de metales de transición ^[46, 51]. En este caso la cinética de transporte del oxígeno es lentamente modificada y se permiten procesos redox más eficientes a temperaturas mucho más bajas.

Por consiguiente se han enfocado los esfuerzos recientemente a buscar la formulación del catalizador el cual pueda incrementar la estabilidad térmica de la ceria sin disminuir sus rasgos distintivos tales como la propiedad de óxido-reducción (redox) y la movilidad del oxígeno. La principal formulación del catalizador estudiado contiene ceria impregnada sobre un soporte estable térmicamente o completamente mezclado con otros óxidos en la formulación del óxido mixto. En ambos casos, los metales nobles pueden ser usados para mejorar la actividad catalítica. El principal papel de la ceria en esta mezcla compleja es la de proveer oxígeno debido a su capacidad de almacenamiento temporal durante la oscilación de enriquecimiento/empobrecimiento de oxígeno en los gases de escape. Aunque el principal papel de la ceria es proporcionar y almacenar oxígeno, puede también cumplir con otras funciones. Una de las facetas más relevantes es el alto grado de interacción sinérgica con los metales nobles (Pd, Pt, Rh) ^[43] lo cual puede conducir a la promoción de la reducción del volumen total del gas y la superficie con reactividad incrementada hacia el CO y NO, cambio entre el oxígeno de bulto y de los reactivos a partir de la fase gas y un incremento de dispersión del metal activo.

Recientemente el efecto de la ceria fue sometido a prueba en la oxidación de contaminantes orgánicos y efluentes industriales ^[52]. Los autores reportaron que la ceria es efectiva en la promoción de actividad del catalizador convencional

Pt/Al₂O₃, pero se encontró que inhibe la actividad de un catalizador de Pd soportado en alúmina. En ambos casos la dispersión de la ceria y el metal (así como el grado de interacción entre el CeO₂ y el Pd) se encontró que es un factor importante en la actividad, aunque la razón para la acción opuesta de la ceria no fue claramente evidenciada. Una posibilidad es que la alta interacción entre Pd-CeO₂ podría facilitar la oxidación del paladio para dar un complejo de superficie Pd-Oxígeno, mucho menos activo que el Pd metálico y por ende induciría menor actividad de oxidación.

1.5 SOPORTE DE OXIDO MIXTO ALUMINA-CERIA

El sistema Al₂O₃ /CeO₂ provee especies de oxígeno muy reactivo, útiles en la oxidación de hidrocarburos ^[18], así como en la reducción del NO_x ^[19].

Tomando en cuenta los métodos de preparación de materiales de alúmina- ceria, el de impregnación ha sido un método extensamente utilizado, aunque recientemente se ha empleado el método sol- gel, debido a que con este método se obtienen materiales más homogéneos con propiedades controladas ^[20]. Vazquez y Col. ^[61] reportaron la preparación de alumina sol- gel dopada con ceria y lantana, en donde encontraron una correlación entre la estabilidad de la alúmina y la presencia de iones de aluminio en simetría tetraédrica cuando las muestras se calcinan a 1100°C. Liotta y Degnello ^[62] reportaron la formación de un óxido ternario Al₂O₃- CeO₂- BaO, donde el BaO promueve la estabilidad térmica y la dispersión de CeO₂. También encontraron que a contenidos bajos de ceria (4-8%) los catalizadores exhiben una mejor actividad en la combustión de metano utilizando Pd como fase activa.

Por otro lado, algunos investigadores han estudiado la relación entre la reductibilidad de la ceria soportada en alúmina ($\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), con la estructura y la morfología de los cristales de ceria ^[63, 64]. Básicamente, ellos han reportado que entre mayor sea el cristal de ceria, los aglomerados de ceria se formaran, y que conforme disminuya el tamaño de cristal de ceria, se encontrará ceria dispersa. El método de adición de ceria determina las propiedades texturales, la estructura y el comportamiento térmico de los soportes alúmina- ceria. Los valores de área superficial, diámetro de poro promedio y volumen de poro disminuyen progresivamente al incrementar la cantidad de ceria en los materiales alúmina- ceria sol-gel ^[65].

La relación de especies reducibles de CeO_2 depende tanto de la cantidad de ceria como del método de preparación ^[65].

Existe una mejor dispersión de CeO_2 en los materiales obtenidos por sol- gel que por impregnación, además por este método se obtienen concentraciones relativamente altas de ceria superficial a contenidos de entre 20 y 50 % de ceria, lo que no se ha reportado por ningún otro método. ^[65]

1.6 EL PLATINO COMO FASE ACTIVA

Se sabe que al aumentar el grado de dispersión del Pt, la actividad catalítica en la mayoría de las reacciones se favorece. Sin embargo, en la combustión de hidrocarburos se presenta un efecto inverso. En general, una alta dispersión de platino disminuye la actividad catalítica, y un aumento de dicha actividad se favorece con partículas grandes de Pt ^[66, 67].

Los catalizadores de platino han resultado ser los más activos para la oxidación de una gran variedad de hidrocarburos, excepto para el metano, donde se ha encontrado una mayor actividad para su combustión en catalizadores de paladio soportado ^[10, 68]

1.7 CATALIZADORES DE PLATINO / ALÚMINA.

El platino soportado en alúmina se ha empleado ampliamente para la combustión de compuestos volátiles orgánicos no halogenados (VOCs-como el metano, propanos y butanos-) ^[8, 24, 25]. Particularmente, los catalizadores de platino soportados son altamente activos para remover pequeñas cantidades de hidrocarburos de corrientes gaseosas o líquidas; exceptuando el paladio soportado en alúmina en el caso de la oxidación del metano, el platino se reconoce como el metal activo más efectivo para la oxidación de hidrocarburos ^[26, 27]. Se ha estudiado ampliamente el efecto de la variación del tamaño de partícula en la combustión catalítica de diferentes hidrocarburos ^[27, 36], pero la correlación entre la actividad catalítica y la dispersión del metal dependen del tipo de hidrocarburo tratado. Muchos reportes de combustión de alcanos ligeros y aromáticos como el metano ^[27, 29], propano ^[36], butano ^[30], heptano ^[31] y benceno ^[35] han confirmado que la velocidad de reacción se incrementa con el incremento del tamaño de partícula del platino.

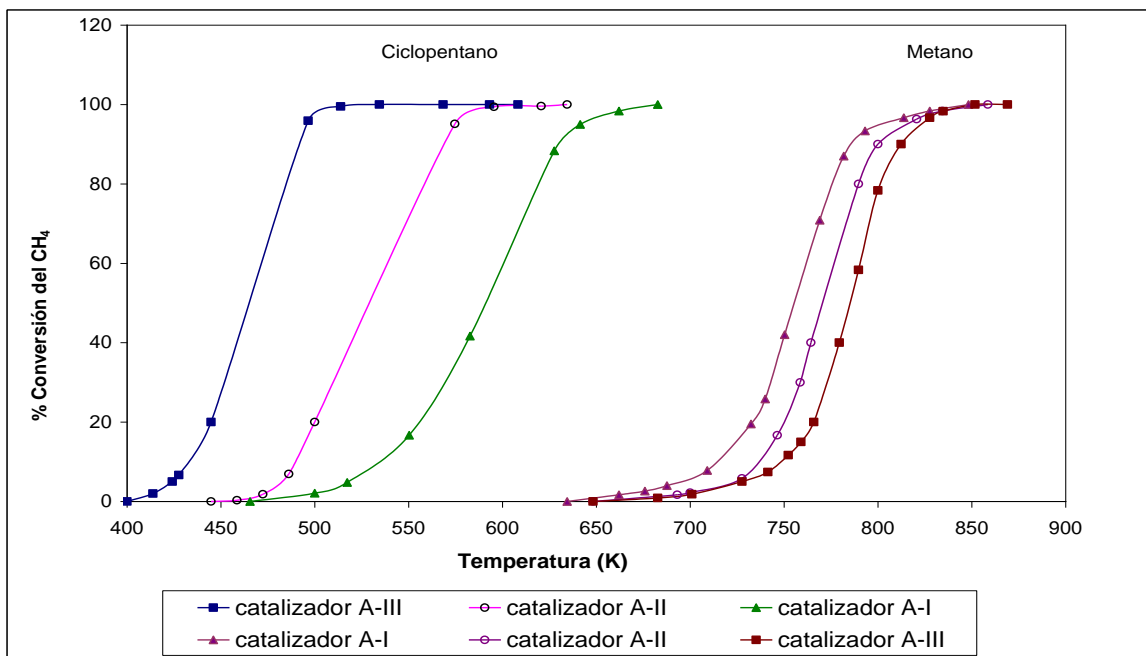
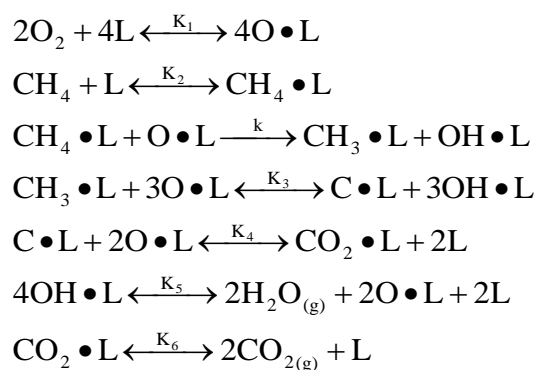


Figura 1.7.1 Curvas para la combustión catalítica del ciclopentano y metano a 1 atm de presión, W/F ciclopentano = 54 gramos de catalizador-h/gmol, $C_5H_{10}:O_2:N_2 = 0.65:10:90$; W/F metano = 20 g de catalizador-h/gmol, $CH_4:O_2:N_2=2:9.8:88.2$. Los catalizadores son de platino soportado en alúmina con un % de dispersión de 65, 38 y 15 para catalizadores A-I, A-II, A-III, respectivamente (66).

La conversión catalítica del metano en presencia de oxígeno ha demostrado ser significativamente más difícil que ningún otro hidrocarburo [37, 38]. En la figura 1.7.1, se observa que se requieren 200 a 300 K más de temperatura para la combustión del metano que para la del ciclopentano manteniendo constantes los otros parámetros. En contraste con la combustión del ciclopentano, la combustión del metano se presenta a mayor temperatura con el incremento del tamaño de partícula del platino.

Los estudios cinéticos muestran que la oxidación del metano en Pt/Al₂O₃ es de orden uno para el metano y de orden cero para el oxígeno [39, 40].

Los órdenes de reacción y la energía de activación no cambian con el cambio de dispersión del metal, por ello se ha sugerido que el mecanismo de oxidación del metano es el mismo en un catalizador correctamente disperso que en uno sinterizado. El comportamiento de velocidad de reacción del metano ha sido interpretado como una consecuencia de una etapa de activación inicial baja debido a que el oxígeno cubre la superficie del catalizador impidiendo el contacto íntimo del hidrocarburo con la fase activa [39- 41]. En particular, una buena correlación ha sido observada entre la energía de los enlaces C-H y sus reactividades, sugiriendo que la activación inicial del alcano es la etapa limitante de todo el proceso de combustión [36, 38]. La interpretación de la secuencia de reacción de oxidación del metano es de acuerdo a los pasos sugeridos propuestos por el mecanismo de oxido-reducción de Mars - van Krevelen [42]



Este mecanismo (L es el sitio activo) conduce a la siguiente expresión de velocidad de reacción:

$$r = \frac{kK_3\sqrt{K_1K_2}P_{CH_4}[P_{O_2}]^{1/2}}{\left[1 + K_3P_{CH_4} + \sqrt{K_1K_2}[P_{O_2}]^{1/2} + K_1P_{O_2} + \sqrt{\frac{(K_1K_2)^{1/2}}{K_5}}[P_{H_2O}]^{1/2}[P_{O_2}]^{1/4} + \frac{P_{CO_2}}{K_6} + \sqrt{\frac{(K_1K_6)^{1/2}}{K_6}}[P_{O_2}]^{1/2}[P_{CO_2}]\right]^2} \quad (1)$$

Cuando el grupo hidroxil (OH) está en grandes cantidades, la expresión de velocidad se reduce a:

$$r = \frac{kK_3K_5P_{CH_4}^0}{P_{H_2O}^0} \quad (2)$$

La ecuación anterior predice el orden cero y uno para el O_2 y metano, respectivamente, de acuerdo con observaciones experimentales de la velocidad de reacción. También la ecuación 2 predice el orden (-1) con respecto al agua.

La conversión del metano disminuye con el tiempo debido a la pérdida de sitios activos por la sinterización del platino en condiciones de reacción más severas que conducen al incremento en la velocidad de formación de cristales metálicos más grandes ^[43].

1.8 CATALIZADOR DE PLATINO SOPORTADO EN ALÚMINA-CERIA.

En un estudio realizado por Oh et al. (1991) se comparó la actividad de oxidación en hidrocarburos utilizando catalizadores tradicionales de Pt/ γ - Al_2O_3 contra un catalizador que contiene aditivos de óxido de cerio Pt/ CeO_2/γ - Al_2O_3 , Tabla 1.8.1, encontrándose que el efecto de la ceria sobre el catalizador, genera un cambio significativo en la actividad de oxidación del metano, como lo muestran las figuras 1.8.1 y 1.8.2

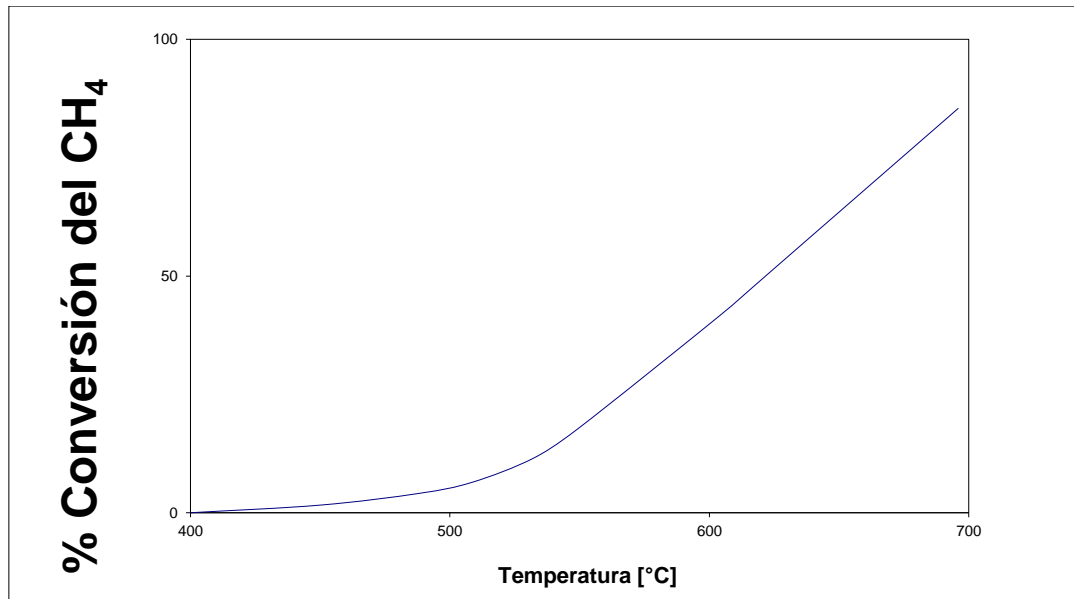


Fig. 1.8.1. Conversión del metano sobre el catalizador de Pt/Al₂O₃ como función de la temperatura ^[69]

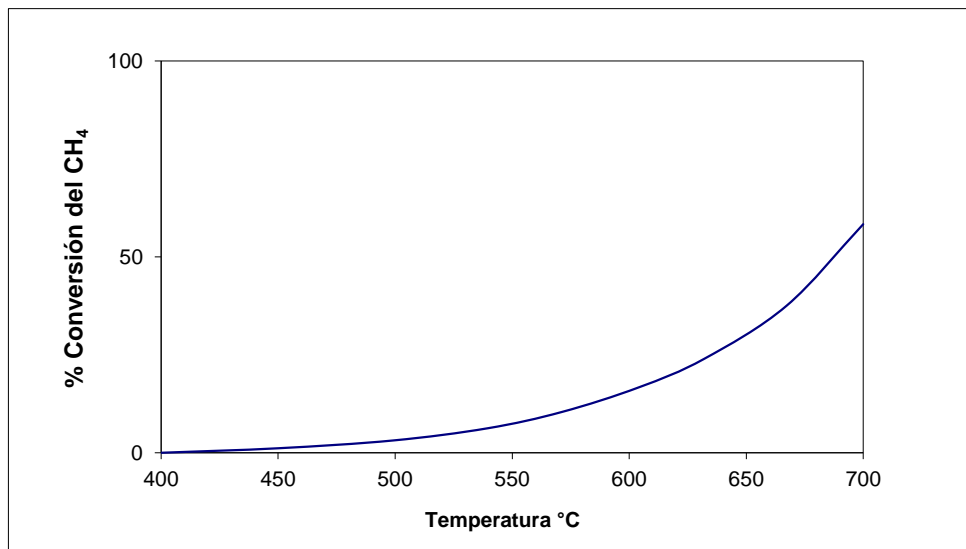


Fig.1.8.2. Conversión del metano sobre el catalizador de Pt/CeO₂/Al₂O₃ como función de la temperatura ^[69].

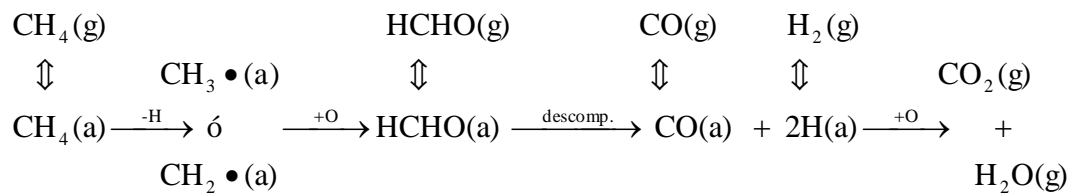
Catalizador	Composición del metal (w%)	Precursor del metal noble
Pt/Al ₂ O ₃	0.20 Pt	H ₂ PtCl ₆
Pt/Ce/Al ₂ O ₃	0.19 Pt, 6Ce	H ₂ PtCl ₆

Tabla 1.8.1. Composición de los catalizadores evaluados.

El oxígeno inhibe la oxidación del metano ^[28, 49, 53, 55]. Esta afirmación se apoya en la evidencia del mecanismo encontrado en la mayoría de los estudios previos. En presencia de exceso de oxígeno, se observa que el orden de reacción para el metano es de uno y cero para el oxígeno ^[28, 46, 54]. La adsorción del oxígeno sobre metales nobles en condiciones oxidantes es más rápida ^[56] mientras que la adsorción del metano es más lenta ^[52], esto como resultado de la sustancial diferencia entre las fuerzas de adsorción (O₂>CH₄), el oxígeno inhibe la oxidación del metano bajo condiciones oxidantes, excluyendo las especies más débilmente absorbidas, CH₄, de los sitios activos.

El mecanismo detallado de la oxidación del metano sobre metales nobles no está aún comprendido del todo. En experimentos de quimisorción del metano ^[19, 57] muestran que ésta involucra disociación y se adsorbe el radical metil o metileno, como resultado del desprendimiento de hidrógeno del átomo de carbono. La subsecuente interacción de los radicales metil con oxígeno adsorbido conlleva a la oxidación del metano para producir CO₂ y agua o la

formación de formaldehído vía metóxido, metil peróxido u óxidos de metileno intermedios ^[48, 53, 58, 59]. Un mecanismo sugerido para la reacción del metano a partir de las observaciones anteriores es el siguiente:



Efecto de los aditivos de Ce en las propiedades catalíticas. La comparación de las figuras 1.8.1 y 1.8.2, muestra que la actividad del catalizador que contiene cerio es menor en relación con el que no lo contiene. Summers y Ausen ^[60] y Yu Yao ^[49] presentaron evidencias de infrarrojo y cinéticas que sugieren que la ceria promueve una especie de platino oxidado. Así, la ceria induce supresión en la oxidación del metano sobre Pt/Al₂O₃, lo que puede ser atribuido a la oxidación del platino, convirtiéndose en una especie menos activa, como resultado de la interacción con la ceria.

1.9 VENTAJAS DEL MÉTODO SOL-GEL EN LA ACTIVIDAD QUÍMICA DE LOS CATALIZADORES DE Pt/Al₂O₃-CeO₂ Y Pd/Al₂O₃-CeO₂ UTILIZADOS EN LA OXIDACIÓN TOTAL DEL METANO.

Los catalizadores de platino y paladio soportados en alúmina-ceria tienen las propiedades de los catalizadores platino-alúmina y paladio-alúmina, que son especiales para la oxidación de hidrocarburos, con la ventaja adicional de incorporar a la ceria que sirve como promotor en la oxidación total del metano a bióxido de carbono y como promotor de la reducción de los óxidos de nitrógeno formados en las fluctuaciones de composición de la relación aire/combustible en la cámara de combustión de los automóviles.

Hasta ahora, los catalizadores para la oxidación total del metano han permanecido en su fase experimental, constituyéndose principalmente de un metal noble como fase activa y un óxido mixto como soporte y promotor. Los metales nobles más empleados son el paladio y el platino, mientras que el óxido mixto más usado es el constituido por alúmina-ceria ^[69].

En estudios anteriores se experimentó con los catalizadores Pt/Al₂O₃-CeO₂ y Pd/Al₂O₃-CeO₂ adicionando la ceria por el método de impregnación encontrándose que su actividad en la oxidación del metano decrecía después de la adición de la ceria, mientras que para oxidar el CO se favorecía ^[43, 69].

El método sol - gel provee de un área de contacto alta al catalizador para tratar los gases de escape de automóviles, aunque tenga el inconveniente de poner en contacto íntimo el óxido de cerio con el metal noble, lo que

desfavorece en el caso de la excesiva adición la actividad del catalizador por formación de óxidos de metal, especies menos activas que los metales sin ceria.

El interés de usar el procesamiento sol-gel es primero la potencialmente alta pureza, partículas de tamaño pequeño y homogéneo y baja temperatura de procesamiento asociada con los materiales obtenidos, comparado con los métodos cerámicos tradicionales de polvos. La meta del procesamiento sol-gel, es en general controlar la superficie e interface de los materiales desde las etapas iniciales de la producción. La aplicación del concepto de manipulación molecular de los procesos de producción de cerámicas, vidrios, composites y soportes catalíticos requiere de una aplicación de conceptos químicos sin precedente. Otra ventaja que ofrece el método, es la obtención de sistemas multicomponentes homogéneos mediante la mezcla de las soluciones de los precursores moleculares correspondientes.

HIPÓTESIS

- El método de preparación de un óxido mixto que incorpora a la ceria en la estructura de la alúmina, modifica sus propiedades fisicoquímicas.
- La cantidad de ceria presente en el soporte, tiene influencia en las propiedades catalíticas de este.
- La variación de las especies de la ceria superficial presentes en el soporte, tienen un efecto en la interacción de este con la fase activa, lo cual modifica su actividad catalítica.
- La preparación del soporte por el método sol- gel, propicia la formación de diferentes especies de ceria superficial, que promueven la movilidad del oxígeno en los catalizadores Pt/ Al₂O₃- CeO₂ y Pd/ Al₂O₃- CeO₂, para llevar a cabo la reacción de oxidación del metano.

OBJETIVO GENERAL:

Estudiar el efecto de la preparación del óxido mixto alúmina- ceria por el método sol-gel, como soporte de los catalizadores Pt/ Al₂O₃- CeO₂ y Pd/ Al₂O₃- CeO₂, con diferentes cantidades de ceria, para la oxidación total del metano.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- Determinar las características tanto texturales como estructurales de los óxidos mixtos, preparados por el método sol-gel, con diferentes cantidades de ceria.
- Encontrar el papel de la ceria incorporada al soporte como óxido mixto y su aporte a la actividad catalítica.
- Determinar el tipo de especies de ceria superficial, y su relación con la movilidad del oxígeno en el soporte, así como en el catalizador.
- Determinar la actividad de los catalizadores Pt/ Al₂O₃- CeO₂ y Pd/ Al₂O₃- CeO₂ en la reacción de oxidación total del metano.

CAPÍTULO II
PARTE
CAPÍTULO II
EXPERIMENTAL
EXPERIMENTAL

Se sintetizaron soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, con diferentes concentraciones de ceria, por el método sol-gel. Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda incipiente de Pt y Pd en los soportes calcinados. La caracterización de las muestras se realizó por las siguientes técnicas: Análisis térmico diferencial, DTA y gravimétricos, TGA para determinar el comportamiento térmico de la calcinación de los soportes secos; adsorción del nitrógeno para evaluar las propiedades texturales de los soportes calcinados y los catalizadores, difracción de rayos-X (DRX), para determinar las fases de la alúmina y la ceria en el soporte de óxido mixto; emisión de plasma para la determinación cuantitativa de los elementos presentes en los catalizadores; Espectroscopia UV visible, para identificar las especies de ceria formadas; TPR, para observar la reducibilidad de las especies Pt, Pd, y Ce en ambientes oxidantes. Para esto se construyó un sistema de termo-reducción programada y reacción, con la finalidad de que posterior a la reducción de los materiales, la evaluación (reacción de oxidación total del metano) se llevara a cabo in situ.

2.1 PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES

Se prepararon óxidos mixtos de alúmina – ceria con diferentes concentraciones de CeO_2 como soportes catalíticos; así como, los catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ y $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, por impregnación húmeda incipiente de las soluciones de Pt y Pd a los soportes secos y calcinados.

Durante la síntesis por el método sol- gel se utilizaron las siguientes relaciones molares de reactivos:

Alcóxido- alcohol 1:65

Alcóxido- ácido 1:0.2

Alcóxido- agua 1:10

A partir de estas relaciones, se llevaron a cabo todos los cálculos para preparar 10gr de muestra (ver anexo), tanto de soportes como de catalizadores.

La tabla 2.1.1 muestra el material utilizado para la obtención de los soportes y catalizadores.

REACTIVOS	MARCA Y ESPECIFICACIONES
Trisecbutóxido de Aluminio.	Aldrich, pureza 98%, $\rho=0.967$, PM=246.33.
Alcohol isopropílico.	J.T. Baker, pureza 65%, $\rho=0.79$, PM=60.
Agua desionizada.	
Ácido nítrico.	Mallinckodt, pureza 65%, $\rho=1.4$, PM=63.
Nitrato de cerio hexahidratado.	Aldrich, pureza 99%.
Ácido hexacloroplatínico.	Aldrich, pureza 99%, $\rho=2.431$, PM=517.92
Nitrato de Paladio	Aldrich, pureza 99%
Cilindro de nitrógeno.	Infra, pureza industrial.
Cilindro de aire industrial.	Aga, pureza industrial.
Cilindro de Helio	Infra, pureza industrial
Cilindro de Metano	Infra, alta pureza

Tabla 2.1.1 Reactivos utilizados para la síntesis de los soportes y Catalizadores

Pt/ Al₂O₃-CeO₂ y Pd/ Al₂O₃-CeO₂.

2.1.1 PREPARACIÓN DEL SOPORTE MIXTO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ POR EL METODO SOL-GEL.

SOLUCIÓN DE CERIO

Una cantidad previamente calculada de nitrato de cerio hexahidratado fue disuelta en 70mL de alcohol isopropílico. La solución se colocó en un embudo de adición. Las cantidades de nitrato de cerio hexahidratado fueron variando de acuerdo al contenido de CeO_2 deseado. Contenido que es dado en % peso en la tabla 2.1.2.

MUESTRA	% CeO_2
NAC1	2
NAC2	5
NAC3	10
NAC4	15
NAC5	50

Tabla 2.1.2 Porcentaje de óxido de cerio contenido en la muestra.

PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DEL ALCÓXIDO METÁLICO

- Se preparó en el reactor la solución del alcóxido metálico a partir de una dilución de tri-sec-butóxido de aluminio (TSA) en una cantidad de alcohol isopropílico previamente calculada. Para homogeneizar la solución se agito a una temperatura de 5 °C.
- Se preparó la solución de Ácido nítrico- Agua y 120mL de alcohol isopropílico, cantidad que es constante para preparaciones posteriores. La solución se colocó en un embudo de adición (ver tabla 2.1.5).
- Se montó el equipo como se muestra en la figura 2.1.1.

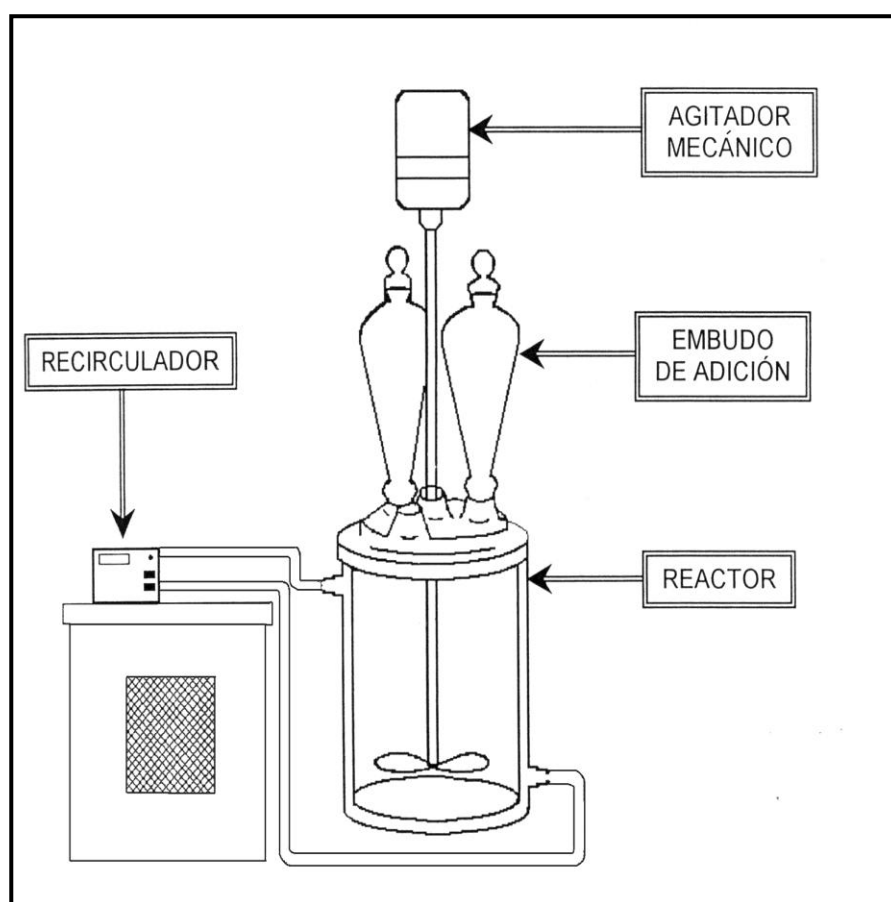


Fig. 2.1.1 Equipo de preparación del óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$.

HIDRÓLISIS

Una vez que se prepararon las soluciones; la de cerio y la de ácido se agregaron gota a gota a la solución de alcóxido, las cuales permanecieron a 5 °C y con una agitación vigorosa durante todo el tiempo de la adición, en esta etapa el ácido participó como catalizador y el agua como hidrolizante, entonces al agregar la solución de ácido se formó el SOL de hidróxido correspondiente. Al término de la adición, se continuó la agitación por 15 minutos más, después se dejó en añejamiento hasta la formación del gel.

El gel de hidróxido se generó por la unión sucesiva de los soles, formando cadenas (polimerización) las cuales se hinchan, esto es posible debido a una alta concentración de los soles, la gelación se llevó a cabo a vacío para separar todo el alcohol que sea posible.

SECADO

Una vez terminado el añejamiento se procede al secado de la muestra, ésta se realizó en dos etapas, la primera consiste en un secado a temperatura ambiente y con sistema de vacío, la segunda se lleva a cabo en una estufa.

CALCINADO

Las muestras secas se calcinaron. Este proceso de calcinación se realizó durante 10 h en un horno rotatorio, con rampa de calentamiento al cual se le suministra aire seco como gas de arrastre, se utilizó un horno rotatorio para obtener una calcinación homogénea a una rampa seleccionada, la cual se determinó mediante la caracterización de Análisis Térmico Gravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA). Esta rampa de calcinación se muestra en la tabla 2.1.3.

Todo este método de preparación se esquematiza en la figura 2.1.2

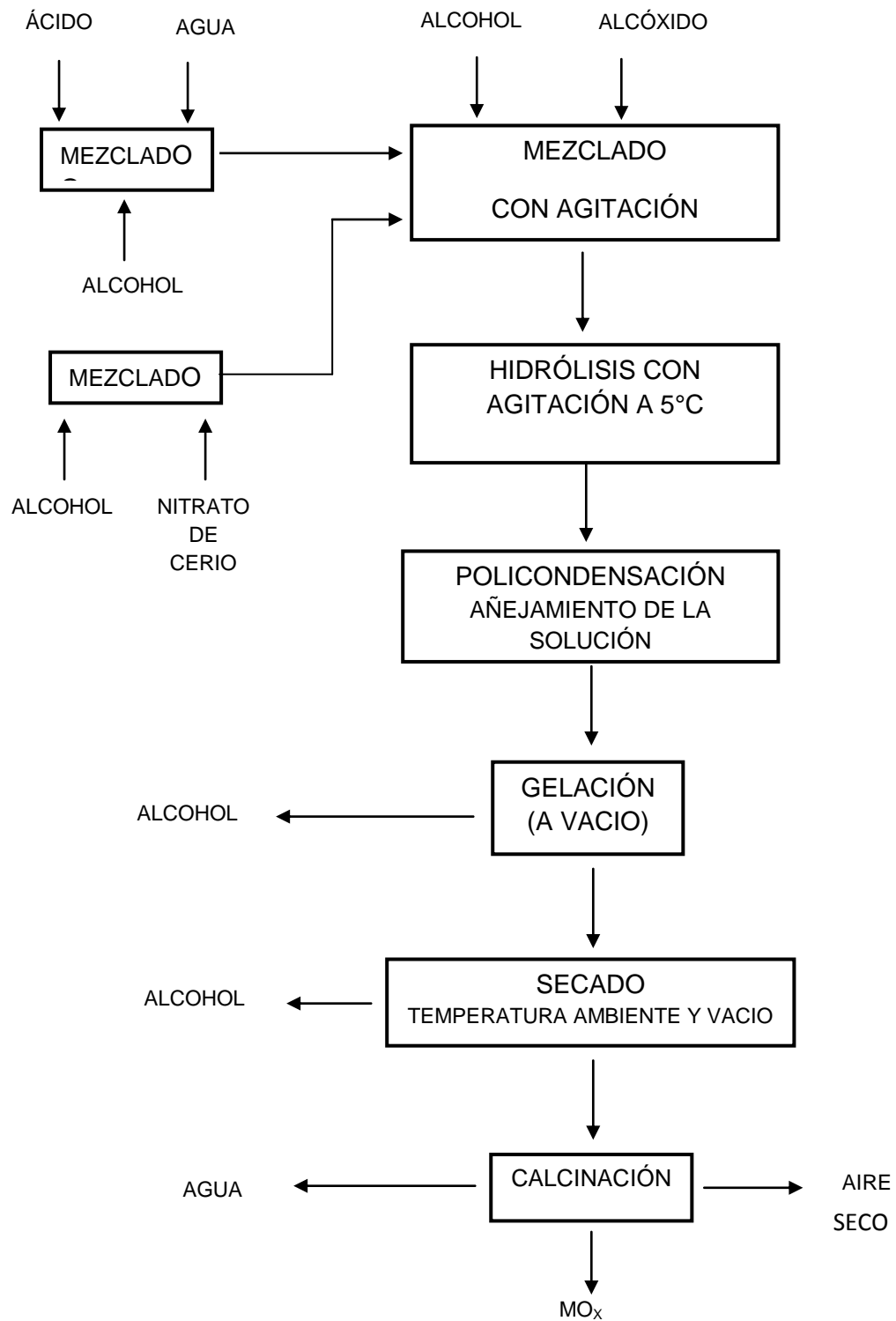


Fig. 2.1.2 Método de preparación de óxidos vía sol-gel.

2.1.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES PLATINO Y PALADIO SOBRE ALÚMINA-CERIA (Pt/Al₂O₃-CeO₂ y Pd/Al₂O₃-CeO₂).

La preparación de los catalizadores se realizó con los óxidos mixtos sintetizados. Las sales de platino y el paladio se adicionaron a los soportes por el método de impregnación húmeda incipiente con soluciones de H₂PtCl₆ (ácido hexacloroplatínico) y nitrato de paladio preparadas previamente y calculadas para tener 0.25% de Pt y 0.25% de Pd depositado. Estos catalizadores se dejaron secar por 24 h a 100 °C y se calcinaron con flujo de aire seco (15cm³/min) de la siguiente forma:

RAMPA	TIEMPO	VELOCIDAD
De 25 °C a 200 °C	2 h.	1 °C / min.
De 200 °C a 400 °C	1 h.	1 °C / min.
De 400 °C a 600 °C	7 h.	1 °C / min.

Tabla 2.1.3 Rampa de calcinación.

Los cálculos para la preparación de los catalizadores se muestran en el Anexo y en las tablas 2.1.4 y 2.1.5 se muestran los resultados de estos.

Muestra	% masa <i>CeO₂</i>	masa (gr) <i>Al₂O₃</i>	masa (gr) <i>CeO₂</i>	Masa (gr) Pt	Masa (gr) Pd
Pt y Pd/NAC1	2	9.775	0.2	0.025	0.025
Pt y Pd/NAC2	5	9.475	0.5	0.025	0.025
Pt y Pd/NAC3	10	8.975	1.0	0.025	0.025
Pt y Pd/NAC4	15	8.475	1.5	0.025	0.025
Pt y Pd/NAC5	50	4.975	5.0	0.025	0.025

Tabla 2.1.4 Cantidades en las diferentes síntesis de los catalizadores

Pt/ Al_2O_3 - CeO_2 y Pd/ Al_2O_3 - CeO_2

MUESTRA	REACTOR		EMBUDO 1			EMBUDO 2	
	TSA (mL)	Alcohol (mL)	Ácido (mL)	Alcohol (mL)	Agua (mL)	Nitrato de cerio (gr)	Alcohol (mL)
NAC1	24.9	295.2	1.35	120	17.6	0.510	70
NAC2	24.1	280.3	1.31	120	17.1	1.274	70
NAC3	22.9	255.5	1.24	120	16.2	2.549	70
NAC4	21.6	230.7	1.17	120	15.3	3.823	70
NAC5	12.7	56.9	0.69	120	9.0	12.744	70

Tabla 2.1.5 Cantidades utilizadas en la síntesis del óxido mixto.

2.2.1 ANÁLISIS TÉRMICOS.

A los óxidos mixtos resultado de la preparación sol- gel después de secarlos, se les realizaron análisis térmicos para estudiar su comportamiento en función de la variación de la temperatura.

Los experimentos se realizaron en un equipo marca Perkin- Elmer DTA1700/ TGA-2 con aproximadamente 50mg de muestra seca que se colocó en un crisol de α - alúmina, la muestra se calentó en aire, desde temperatura ambiente hasta 800 °C.

2.2.3 ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.

Los materiales obtenidos después de la calcinación (soportes) fueron caracterizados por adsorción de nitrógeno, con esta técnica a partir de los datos de las isothermas de adsorción y desorción evaluadas a 195.8 °C. Se determinaron tamaño y volumen de poro, así como, área superficial, en un equipo marca Micrometrics Accusorb 2100E. Las muestras fueron desgasificadas por 12h a 200°C y a una presión de vacío de 10^{-6} torr. Con el modelo BET ^[1] y el método BJH ^[2] se determinaron áreas superficiales y distribución de porosidad respectivamente.

2.2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Por difracción de rayos X es posible determinar las fases cristalinas, así como identificar el grado de cristalinidad de los soportes.

Los patrones de rayos X se obtuvieron en un aparato Phillips a temperatura ambiente. Los rayos X del $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda (λ) de 1.5406 Å se usaron como fuente de rayos X.

2.2.5 ESPECTROSCOPIA DE EMISION DE PLASMA

Esta técnica se realizó a todas las muestras, con el propósito de determinar las cantidades presentes de cada uno de los metales, esto se llevó a cabo en un equipo Jobin- Yvon dotado de un espectrómetro simultáneo JY-48 y un espectrómetro secuencial JY- 38.

2.2.6 ESPECTROSCOPIA UV- Vis.

Los espectros UV- Vis. fueron obtenidos empleando el espectrofotómetro (Perking Elmer) Cary- 100, equipado con una esfera integradora para los estudios de reflectancia difusa. El MgO (100%) fue usado como referencia.

2.3 CONSTRUCCION DE LA PLANTA (TPR Y REACCION)

En esta parte del trabajo se construyó una planta donde se realizaron las pruebas tanto de reducción a temperatura programada, como las de oxidación del metano.

De acuerdo con la figura 2.3.1 se conectaron los accesorios y equipos.

La planta para evaluar las propiedades catalíticas de los catalizadores sintetizados cuenta fundamentalmente con tres zonas:

a) Sistema de alimentación de gases para la reacción:

- Tanques de gases.
- Manómetros.
- Controladores de flujo másico.
- Mezclador.

b) Sistema de reacción.

- Horno de calentamiento.
- Controlador-indicador de temperatura.
- Reactor tubular de cuarzo de diámetro de 1.5 cm.

c) Sistema de análisis de gases de reacción.

- Cromatógrafo de gases HP 5610 con detector de conductividad térmica y gas de arrastre Helio.

- Interfase para registro de datos (Peak Simple) marca SRI, modelo 202.

Los detalles del ensamble, calibración y uso del equipo se encuentran en el anexo.

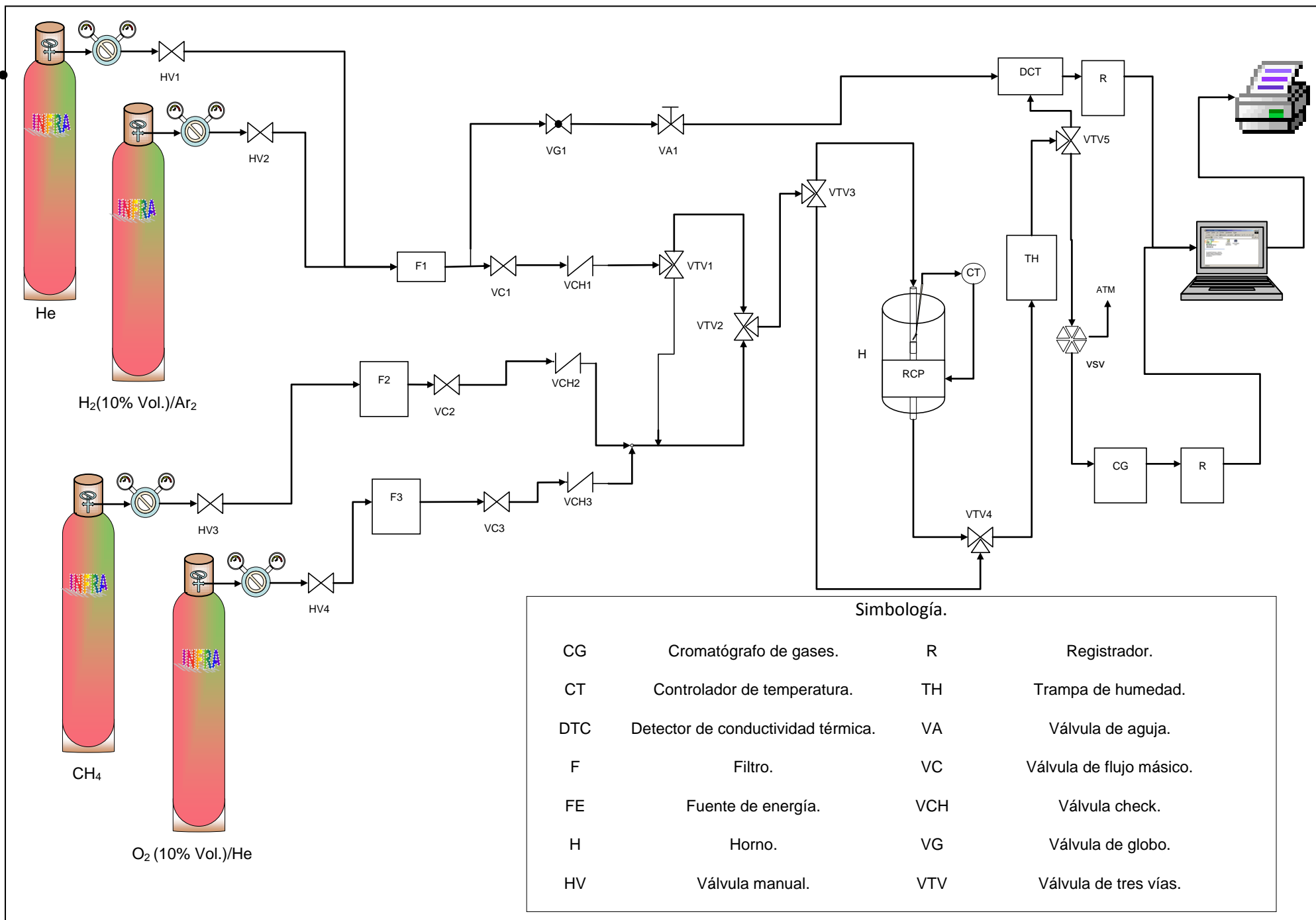


Fig. 2.3.1 DIAGRAMA DEL EQUIPO DE REACCIÓN.

2.3.2 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.

Se utilizaron 50mg de en un reactor diferencial de cuarzo y como pretratamiento para eliminar la humedad se le hizo pasar un flujo de aire extraseco ($15\text{cm}^3/\text{min}$) durante 1 hora a 200°C , se dejó enfriar a temperatura ambiente y se le hizo pasar un flujo ($100\text{cm}^3/\text{min}$) de gas reductor (mezcla de H_2 - Ar) con 10% vol.de H_2 en argón. Se utilizó una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 600°C . Para la ceria pura se utilizó la misma rampa de calentamiento sólo que desde temperatura ambiente hasta 1000°C .

2.3.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES CON VARIACIÓN DE LA RELACIÓN CH_4 / O_2 Y VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA

Se usó un reactor de flujo diferencial de cuarzo de volumen 0.6 centímetros cúbicos, con un diámetro de 1.5 cm y una longitud de 40 cm, sumergido en un horno eléctrico. Los gases de alimentación se hicieron pasar a través de una pastilla de cuarzo donde se depositó el catalizador en forma de polvo. Las temperaturas se midieron con un termopar de cromel - alumel posicionado a lo largo del cuerpo del reactor, con la punta localizada a pocos milímetros de la cama catalítica. Todos los experimentos se hicieron usando 50 mg de catalizador y el flujo total de entrada fue de $208\text{cm}^3/\text{min}$, produciendo un espacio velocidad de $52,000\text{h}^{-1}$. El volumen del lecho catalítico fue de 0.24cm^3 y la altura de 1.3 mm, (Ver Anexo). La composición del flujo de alimentación fue de 0.5 % en

volumen de metano y niveles variables de oxígeno diluidos en helio para encontrar la relación óptima de alimentación. Luego se empleó tal relación que resultó ser la estequiométrica para evaluar los catalizadores a diferentes temperaturas.

El gas de entrada y salida del reactor fue analizado con un cromatógrafo de gases en línea tipo HP serie 5610 equipado con un detector de conductividad térmica. Se empleó una columna empacada con malla molecular 5A (0.32 cm de diámetro y 1.5 m de longitud) , y la separación cromatográfica se llevó a cabo a 60 °C, con helio como gas vector. Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron:

- Temperatura de inyección de 120°C
- Temperatura de detección de 200°C
- Atenuación de 5°C

Para identificar los componentes de la mezcla de reacción de acuerdo a sus tiempos de retención, se hizo primero el análisis por separado de cada uno de ellos, esto con sus patrones.

La actividad del catalizador en la reacción de oxidación del metano, se llevó a cabo con dos velocidades de calentamiento, la primera de $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ en el intervalo de 0°C a 400°C y la segunda de $2 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ en el intervalo de 400°C a 600°C. El catalizador no necesito de activación previa.

CAPÍTULO III
RESULTADOS

CAPÍTULO III
RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES

3.1.1. ANÁLISIS TÉRMICOS

La figura 3.1.1 muestra los análisis DTA y TGA, realizados a la muestra NAC-1 (con 2% peso de ceria). Esta figura muestra una pérdida de peso del 20% para el TGA, entre 20 y 180°C, lo cual coincide con un proceso endotérmico en la curva DTA, que se atribuye a la desorción de moléculas de agua y compuestos orgánicos físicamente adsorbidos; la pérdida de peso de 10% entre 180°C y 325°C es exotérmica en la curva DTA debido principalmente a la combustión de compuestos orgánicos de la síntesis, adicionado a la deshidroxilación de la muestra en la transformación de oxihidróxido a óxido como otro proceso de combustión ^{17, 8, 91}, una pérdida de peso de 5% entre 325 y 375°C en la curva TGA, así como un pico endotérmico de DTA es debido probablemente a la pérdida de agua estructural, la cual se ha reportado a temperaturas mayores de 450°C¹¹⁰¹. Todos los procesos de pérdida de peso fueron corroborados con las curvas diferenciales de los TGA, (fig. 3.1.6). Las curvas DTG expresan la derivada matemática de las líneas obtenidas por TGA. En un trabajo previo (síntesis y caracterización de óxidos mixtos) se encuentran reportadas las comparaciones entre las curvas TGA y DGT de los materiales con bajo contenido de ceria ¹¹¹. Los DTA y TGA para las muestras NAC2 y NAC3 tienen comportamientos muy similares al de la muestra NAC1, figuras 3.1.2 y 3.1.3. En las figuras 3.1.4 y 3.1.5 se muestran los DTA y TGA para las muestras NAC4 y NAC5, el comportamiento de estos es diferente al de las

NAC1, NAC2 y NAC3 esto debido probablemente al gran contenido de ceria.

Todas las muestras presentan cambios hasta antes de 600°C, por este motivo se calcinaron a esa temperatura.

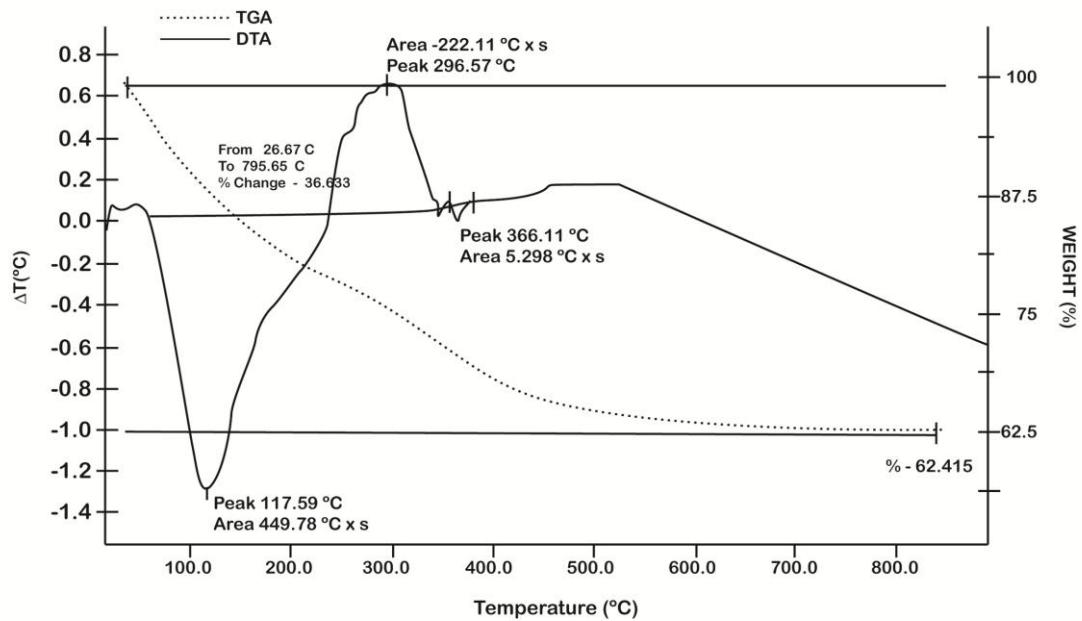


Fig. 3.1.1 Análisis Térmicos NAC1

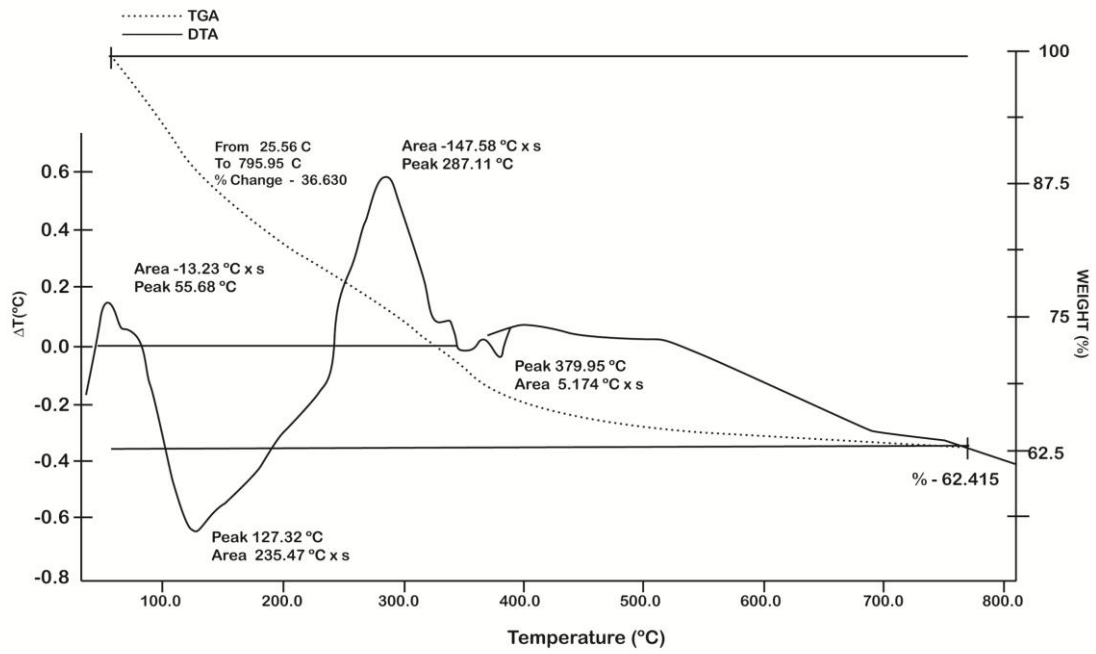


Fig. 3.1.2 Análisis Térmicos NAC2.

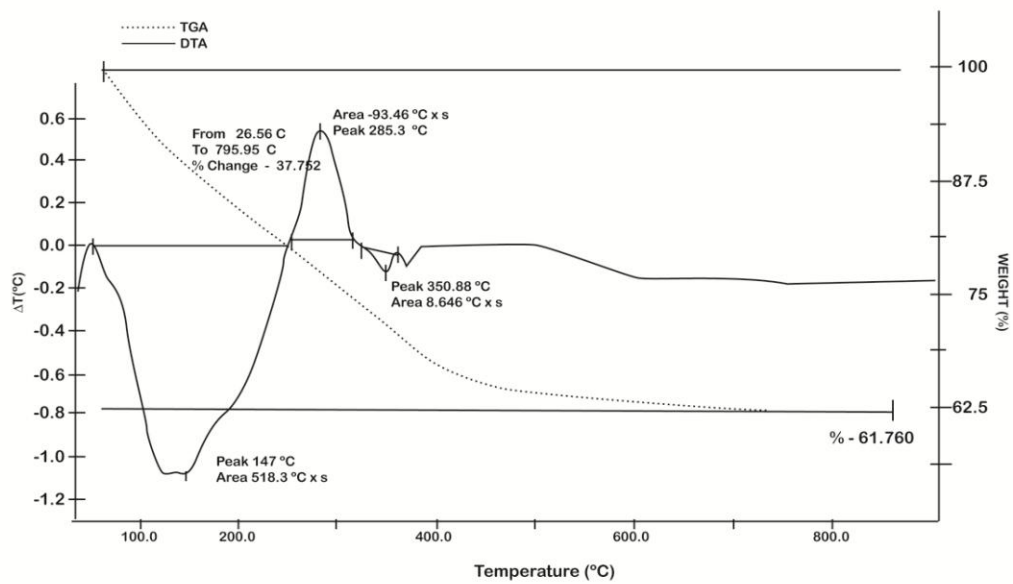


Fig. 3.1.3 Análisis Térmicos NAC3.

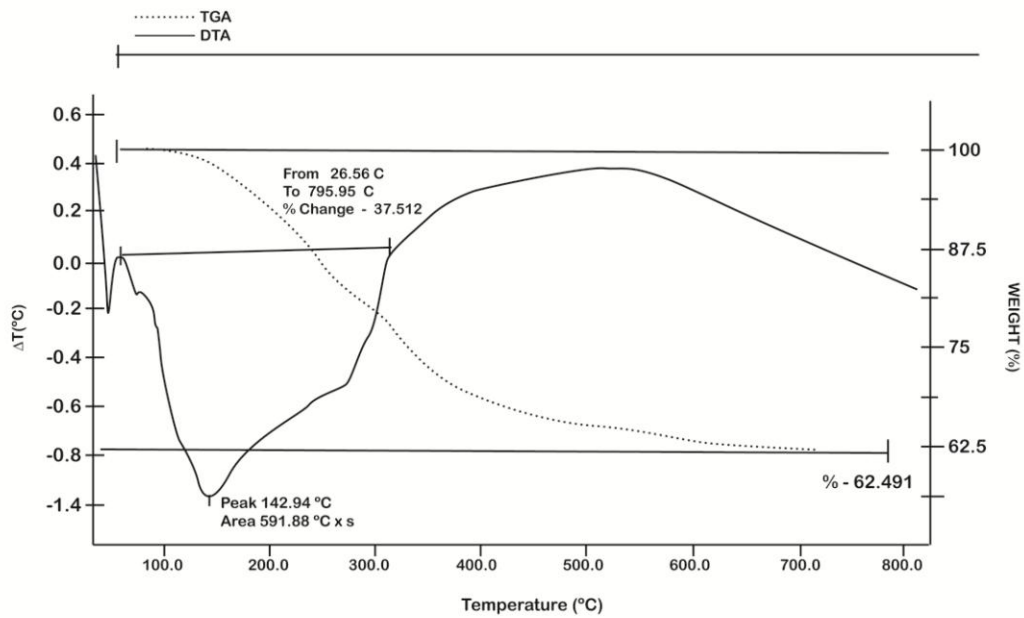


Fig. 3.1.4 Análisis Térmicos NAC4.

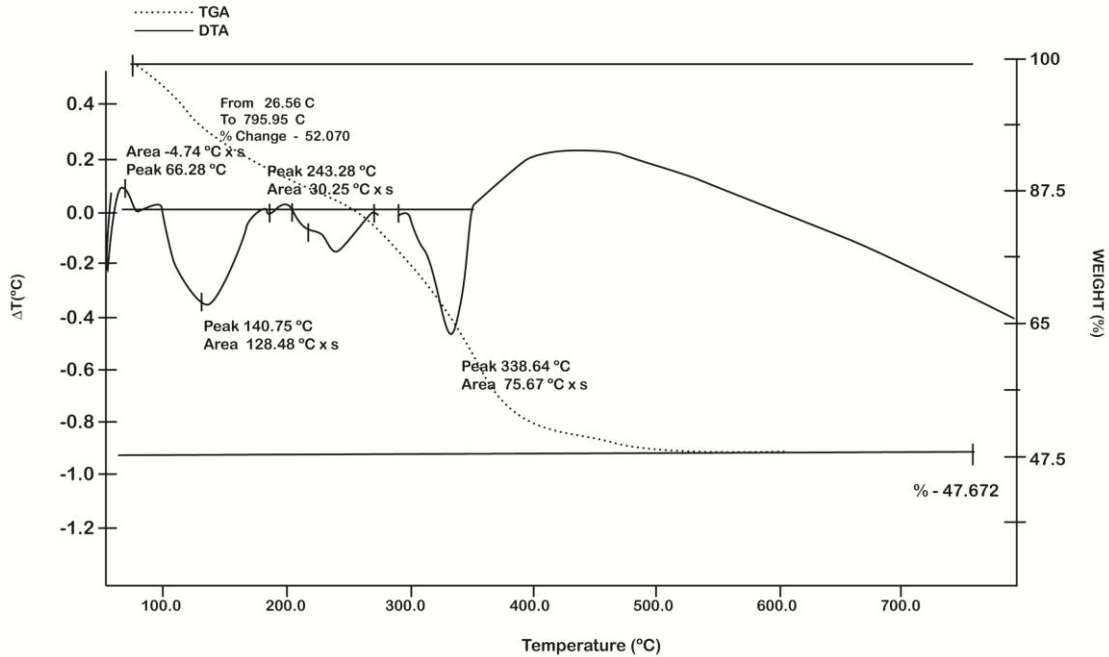


Fig. 3.1.5 Análisis Térmicos NAC5.

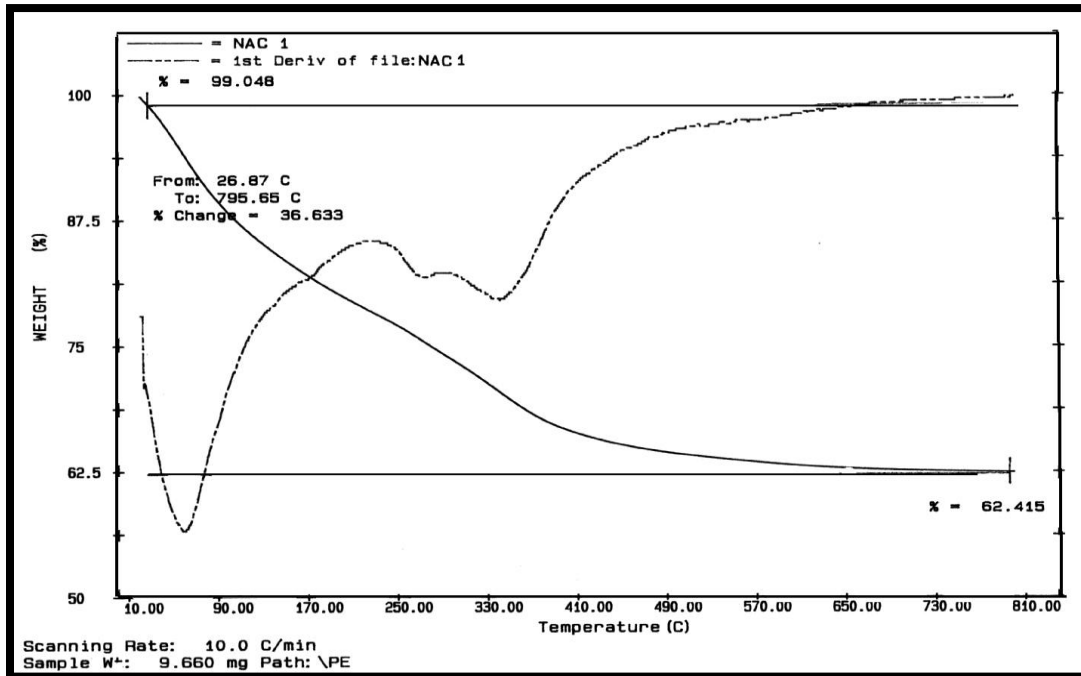


Fig. 3.1.6 TGA para la muestra NAC1 con curva DTG.

3.1.2 Análisis texturales de los soportes (óxidos mixtos)

La tabla 3.1.2 muestra los resultados obtenidos de la caracterización por adsorción del nitrógeno a 77K, para el óxido mixto alúmina- ceria con diferentes cantidades de ceria. Se observan resultados con altas áreas superficiales, lo que coincide con los reportes de varios investigadores que usan el método sol- gel [\[7-9, 12-14\]](#) sin embargo, la adición de grandes cantidades de ceria 15 y 50%, disminuye los valores de diámetro de poro promedio, áreas superficiales y volúmenes de poro, debido a que estas propiedades en la ceria tienen un valor mucho menor al de la alúmina (Tablas 1.3.1 y 1.4.1).

Se observa que la NAC2 tiene los mayores valores de área superficial, volumen y diámetro de poro.

MUESTRA	ÁREA SUPERFICIAL BET	VOLUMEN TOTAL DEL PORO	PROMEDIO DEL DIÁMETRO DE PORO
NAC1 (2)	326 m ² /g	0.87 cm ³ /g	107 Å
NAC2 (5)	359 m ² /g	1.16 cm ³ /g	129 Å
NAC3 (10)	318 m ² /g	1.03 cm ³ /g	120 Å
NAC4 (15)	208 m ² /g	0.66 cm ³ /g	99 Å
NAC5 (50)	85 m ² /g	0.12 cm ³ /g	59 Å

TABLA 3.1.1 Reporte del análisis de adsorción de nitrógeno para las muestras NAC1, NAC2, NAC3, NAC4 y NAC5 calcinados a 600°C

La figura 3.1.7 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes calcinados a 600°C, estas gráficas ilustran la relación de presión relativa (P/P₀) contra volumen absorbido en metros cúbicos por gramo de

material en condiciones estándar de presión y temperatura. Las isothermas de adsorción para NAC2, 3 y 4 corresponden al tipo IV ^[15, 16] y las histéresis de adsorción- desorción al tipo I, que de acuerdo con la clasificación de la IUPAC pertenecen a sólidos mesoporosos, en estas muestras la histéresis de adsorción- desorción es cerrada, lo cual se relaciona con la formación de poros cilíndricos abiertos por los dos lados, cerrados por un solo lado, o en forma de cono ^[16].

La figura 3.1.8 muestra la distribución de diámetro de poros de los óxidos mixtos, los soportes con 2,5 y 15 % peso de ceria tienen una distribución unimodal con picos en 70, 90 y 100 Å y los que tienen 10 y 50% peso de ceria tienen una distribución bimodal.

La adición de ceria modifica la textura final de estos materiales, produciendo un incremento en la cantidad de poros mas grandes, lo anterior concuerda con lo que se presenta en la tabla 3.1.2 para los tamaños de poro promedio.

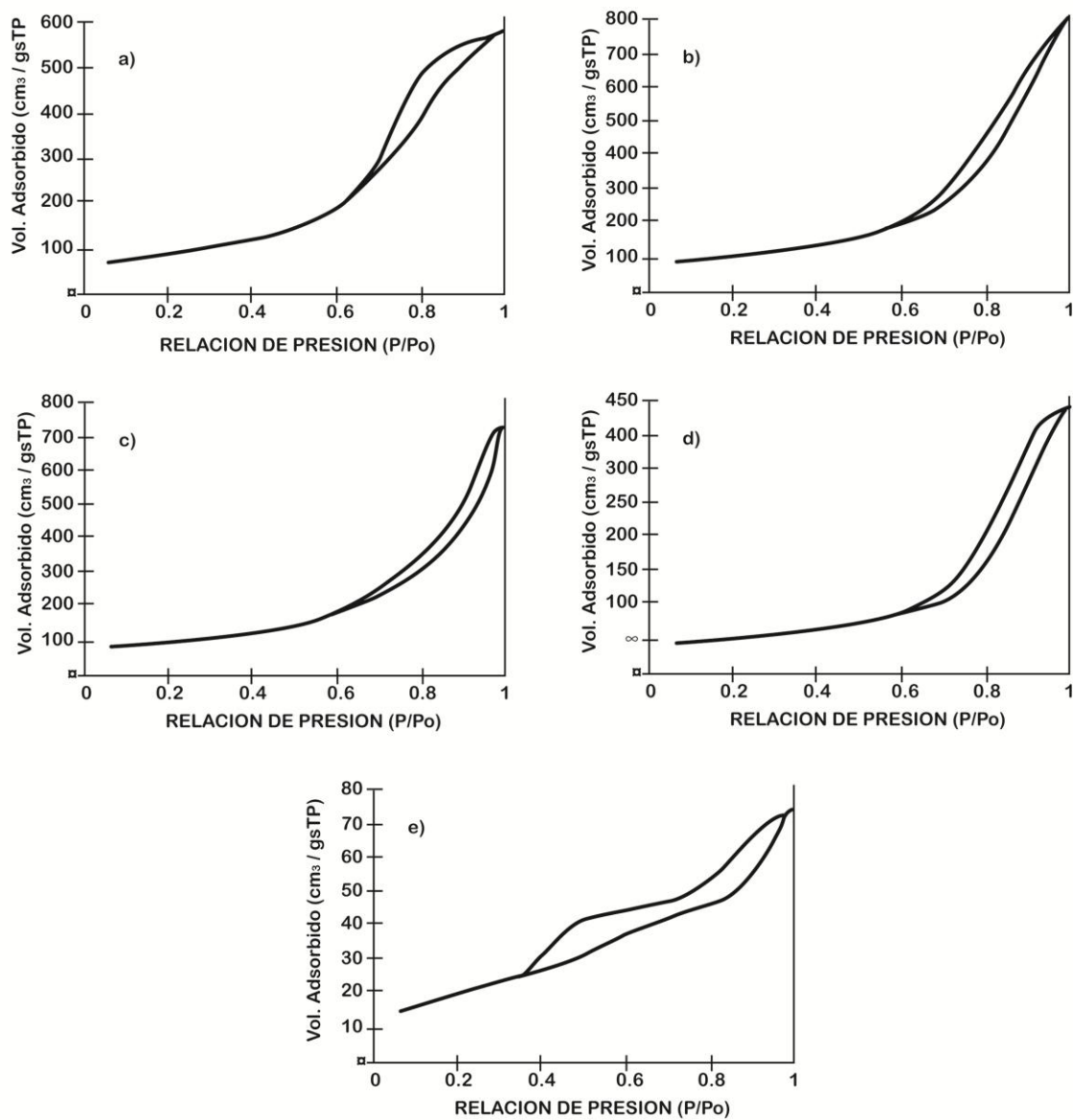


Figura 3.1.7 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los soportes

a) NAC 1, b) NAC 2, c) NAC 3, d) NAC 4, e) NAC 5

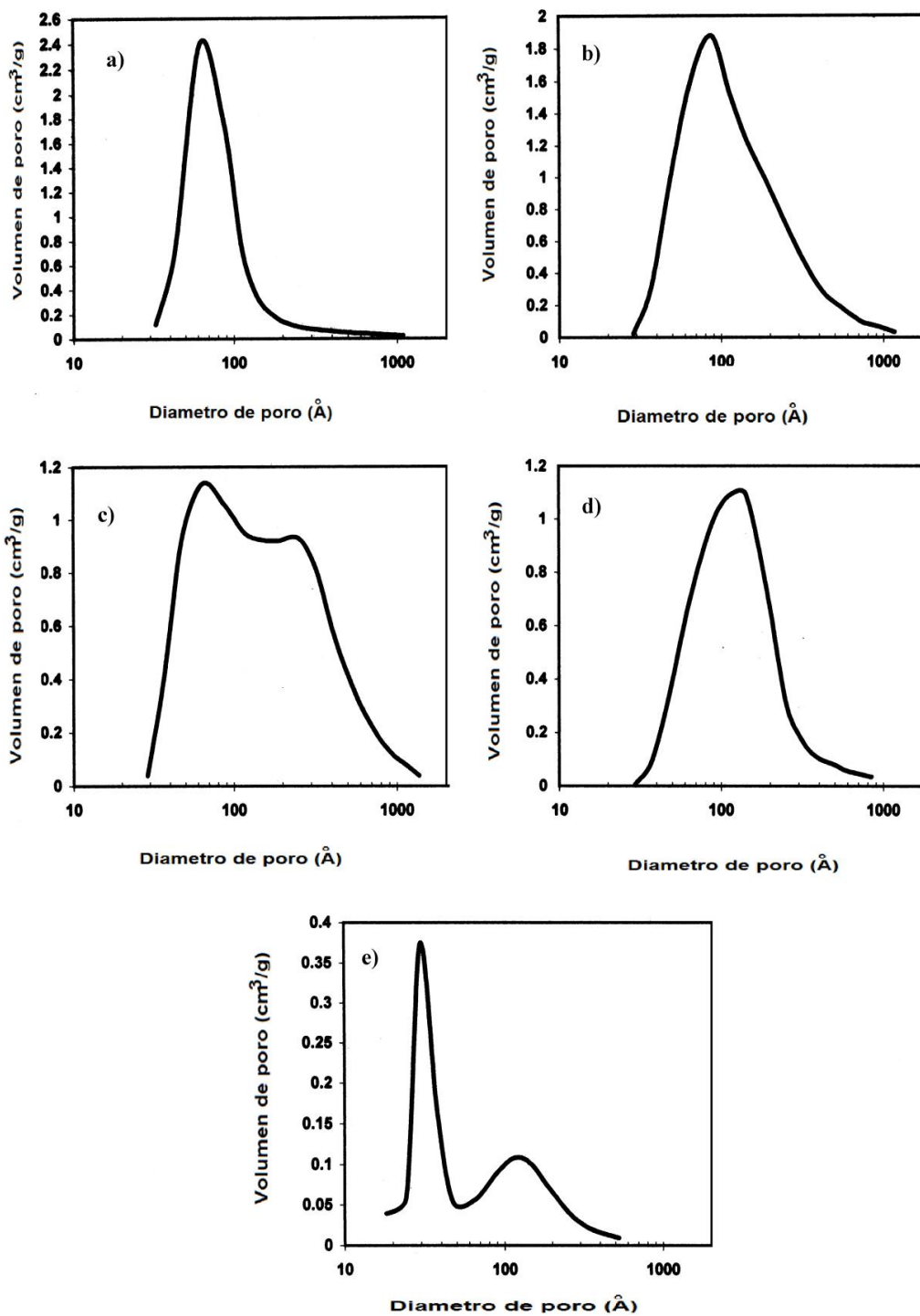


Figura 3.1.8. Distribución de diámetros de poro para los soportes

a) NAC 1, b) NAC 2, c) NAC 3, d) NAC 4, e) NAC 5

3.1.3 DIFRACCION DE RAYOS-X

En la figura 3.1.8 se presentan los difractogramas de los soportes NAC1, NAC2, NAC3 y NAC4, se observa una baja cristalinidad hacia γ -alúmina (no hay picos definidos). Cabe resaltar que la presencia de ceria cristalina no se observa si no hasta el material con una presencia alta de ceria (fig. 3.1.10), el soporte NAC5. Aclaremos aquí que los límites para observar un compuesto por difracción de rayos-x se dan por:

- El grado de cristalinidad, si el material tiene una fase cristalina definida (estructura repetitiva) o es amorfo (sin repetitividad)
- La concentración del compuesto en el sólido, lo cual debe ser mayor a 4% en peso
- El tamaño del cristal, que debe superar los 4nm.

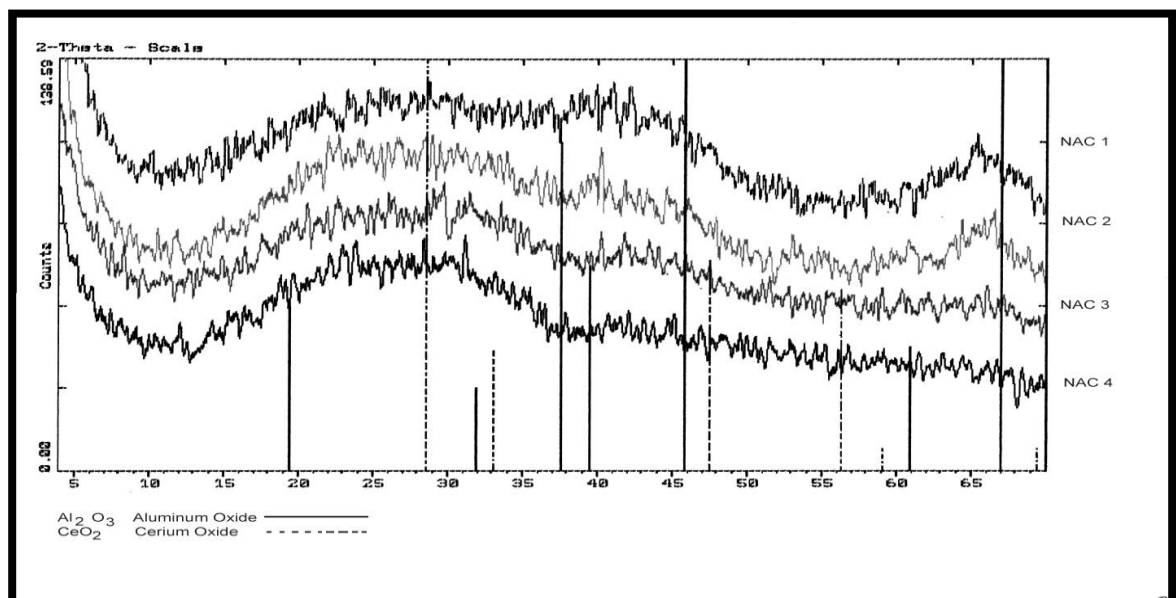


Fig. 3.1.9 Difracción de rayos X para las muestras NAC1, NAC2, NAC3 y NAC4.

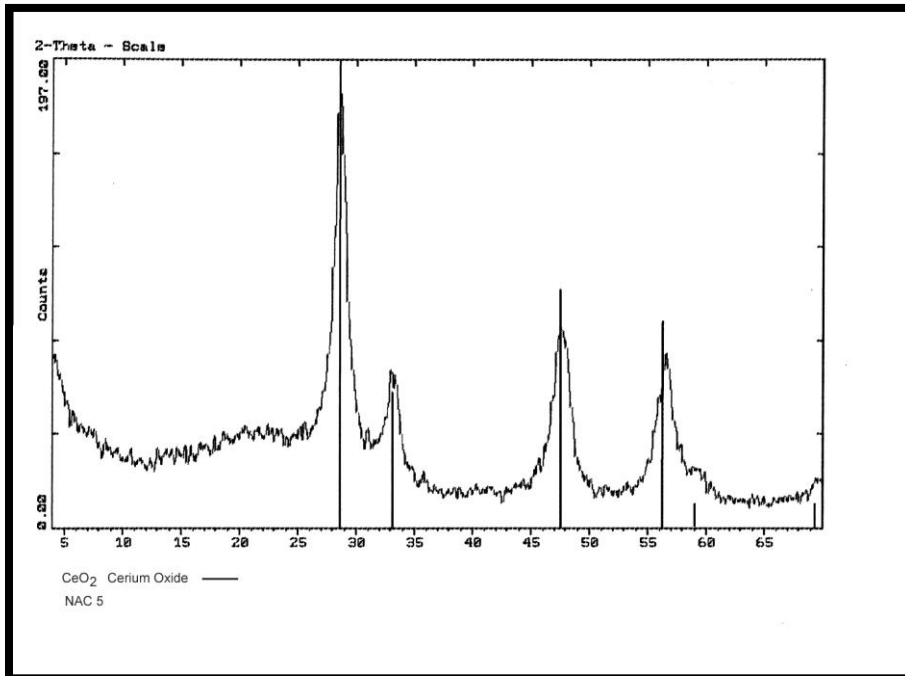


Fig. 3.1.10 Difracción de rayos X para la muestra NAC5.

3.1.4 EMISIÓN DE PLASMA Y TEXTURA DE LOS CATALIZADORES DE PLATINO Y PALADIO

La tabla 3.1.2, muestra las cantidades de Alúmina y Ceria, así como de platino y paladio que están contenidas en los catalizadores preparados.

Si comparamos estas cantidades con las propuestas tenemos que: la del cerio y del aluminio así como las del platino son muy aproximadas, las que difieren un poco son las del paladio.

Soporte	Composición en % peso				Propiedades texturales de los Catalizadores evaluados		
	Alúmina	Ceria	Platino	Paladio	Área superficial BET m ² /g	Volumen total de poro cm ³ /g	Diámetro de poro Å
NAC1	97.85	2.06	0.23	0.18	326	0.87	107
NAC2	94.48	5.39	0.24	0.217	359	1.16	129
NAC3	89.36	10.47	0.24	0.171	318	1.03	120
NAC4	83.63	16.27	0.23	0.175	208	0.66	99
NAC5	52.1	47.81	0.24	0.123	85	0.12	59

Tabla 3.1.2 Catalizadores de platino y paladio preparados para la oxidación del metano

3.1.5 UV VISIBLE

En las siguientes figuras se muestran los espectros de UV- visible, que fueron obtenidos con el objeto de identificar las diferentes especies de ceria formadas; las bandas de absorción están en función de la absorbancia contra la longitud de onda. Todos los materiales muestran una banda de absorción en aproximadamente 200nm, que se incrementa con la cantidad de ceria presente, y sólo el Pt/NAC1 muestra una banda entre 220 y 250nm.

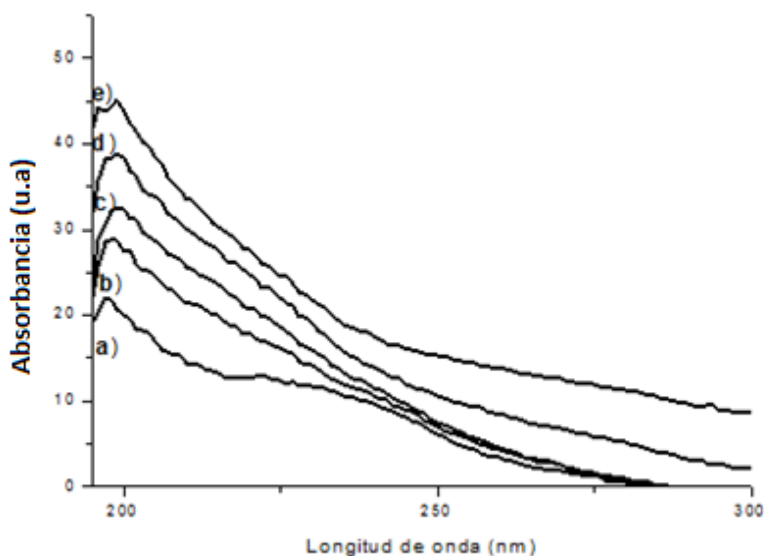


Fig. 3.1.11a: Espectros UV-visible Pt/CeO₂-Al₂O₃ con diferentes cantidades de CeO₂, a) NAC-1, b) NAC-2, c) NAC-3, d) NAC-4 y e) NAC-5.

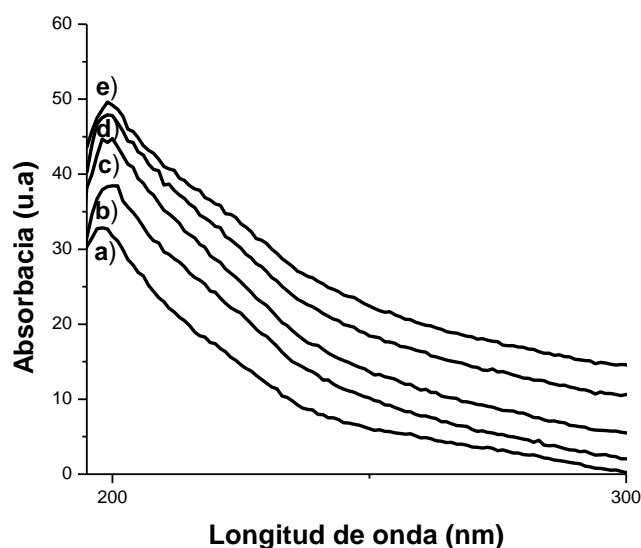


Fig. 3.1.11b: Espectro UV-visible Pd/CeO₂-Al₂O₃ con diferentes cantidades de CeO₂ a) NAC-1, b) NAC-2, c) NAC-3, d) NAC-4 y e) NAC-5)

3.1.6 REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

En la figura 3.1.12 se presenta el TPR para la CeO₂ pura, se observan dos picos presentes (530°C aprox. Y 790°C aprox.) el primer pico es atribuido a la ceria superficial (remoción de los oxígenos estructurales más accesibles) y el segundo a la reducción de la ceria en el seno de las partículas (eliminación de los oxígenos de la red más difícil de acceder) ^[17, 18]

En la figura 3.1.12 también se presentan los TPR para los diferentes soportes, se observan varias señales de reducción en el intervalo de 0°C a 600°C de temperatura.

Se puede observar que la NAC1 con 2% de ceria no presenta señales de reducción mientras que la que tiene 50% peso de ceria (NAC5) tiene el mayor consumo de hidrógeno.

Es fácil observar que la cantidad de hidrógeno consumido está en relación con la cantidad de ceria presente en los soportes. La NAC2 y 3 presentan señales que indican reducción de ceria, las muestras NAC4 y 5 si presentan picos de reducción de ceria a 440 y 580°C respectivamente. Adicionalmente podemos observar que la NAC4 presenta hombros aproximadamente en 360°, 420° y 470°C y la NAC5 presenta también hombros en 340° y 440°C.

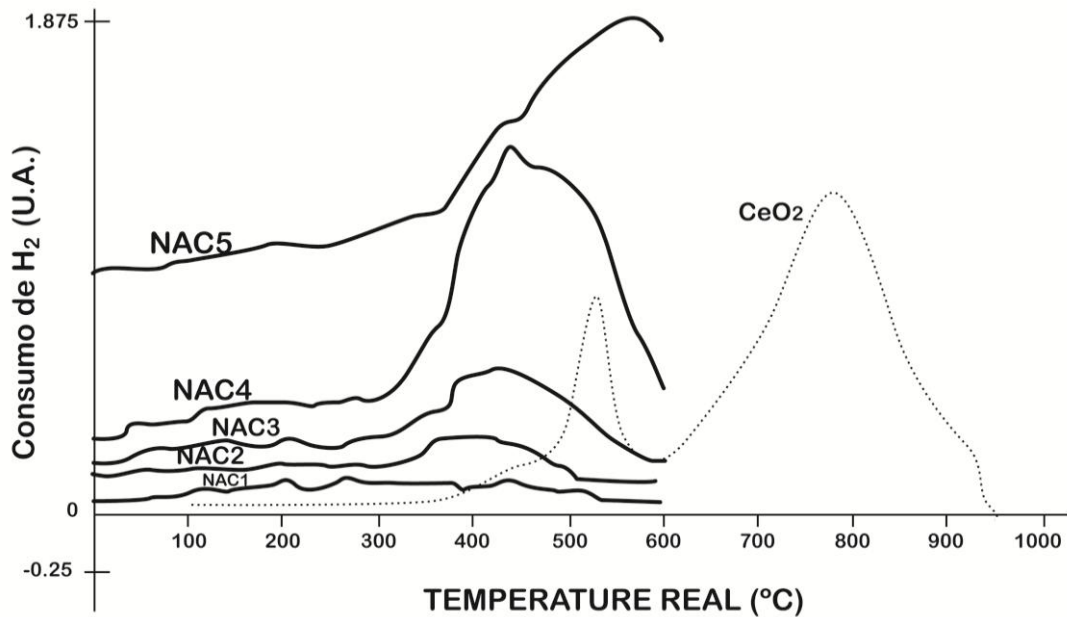


Fig. 3.1.12 Reducción a Temperatura Programada de la CeO₂, NAC1, NAC2, NAC3, NAC4 y NAC5

En la figura 3.1.13 se presentan los perfiles de TPR para catalizadores de Pt soportado en alúmina- ceria, se aprecia una señal de consumo de H₂ a bajas temperaturas en todas las muestras, las muestras Pt/NAC1, 2 y 4 muestran una banda principal y los materiales Pt/NAC3, 4 y 5 muestran además hombros.

Una parte importante en el consumo de estos procesos de reducción corresponden a la transformación de Pt⁺⁴ a Pt⁰. Los picos de consumo se presentan para las muestras Pt/NAC1, 2 y 3 aproximadamente en 120 y 290°C y para las muestras Pt/NAC4 y 5 se presentan picos en 330° y 340°C respectivamente. El proceso de reducción con el consumo de hidrógeno a

280, 325 y 330°C se atribuye a la reducción de especies PtOxCly superficiales (debido a la naturaleza del precursor y la temperatura de calcinación ^[21]), Pt/NAC3 muestra un hombro a 330°C y Pt/NAC5 presenta varios hombros y un pico a 430°C.

Los procesos de reducción a Temperatura menor de 200°C se han atribuido a la reducción de partículas de PtO₂ ^[23, 27].

El pico principal de consumo de H₂ crece en relación a la cantidad de ceria presente en el soporte, esto se ha reportado ampliamente como una reducción conjunta entre el Ce y Pt en catalizadores donde coexisten estos dos elementos ^[17-19, 22, 27-29], lo cual se ha atribuido a que el platino promueve la reducción de la ceria a temperaturas más bajas (ya que el primer pico de reducción de ceria másica se presenta arriba de los 500°C, ver figura 3.1.12)

La Figura 3.1.13 muestra el consumo de hidrógeno debido a la reducción de los catalizadores Pd/CeO₂-Al₂O₃ calcinados a 600°C como una función de la temperatura. Es evidente el efecto de la adición del paladio en las muestras, ya que se observan diferencias en relación con los soportes y con los catalizadores de Pt.

Cuanto mayor es el contenido de ceria en los catalizadores mayor es el consumo de hidrógeno (Yao, 1984). Todas las muestras catalíticas presentan un pico alrededor de 120°C. Este pico y el resto de los picos que pudieran aparecer en la región de baja temperatura han sido asociados con

el oxígeno absorbido en la estructura del catalizador ^[1, 3], ya que se ha observado que el Pd no presenta picos en los espectros de TPR ^[2]. Este pico a 120°C disminuye en intensidad cuando la muestra contiene mayor cantidad de ceria que 2% en peso como se ha reportado anteriormente ^[1], sin embargo para contenidos de ceria de 15% y 50% en el soporte de los catalizadores este pico se incrementa ligeramente en intensidad ^[1]. La muestra con 2% en peso de ceria no presenta señales de reducción por encima de 300°C, lo cual puede atribuirse a la baja cantidad de la ceria. La muestra con 5% de ceria presenta una ligera señal en 315°C. En 420°C se observa un pico para la muestra Pd/NAC3, por otro lado Pd/NAC4 presenta 2 picos uno a 370° y el otro a 420°C.

La muestra con el mayor contenido de ceria presenta un pico ancho a 480°C, así como hombros a 315°, 370° y 440°C.

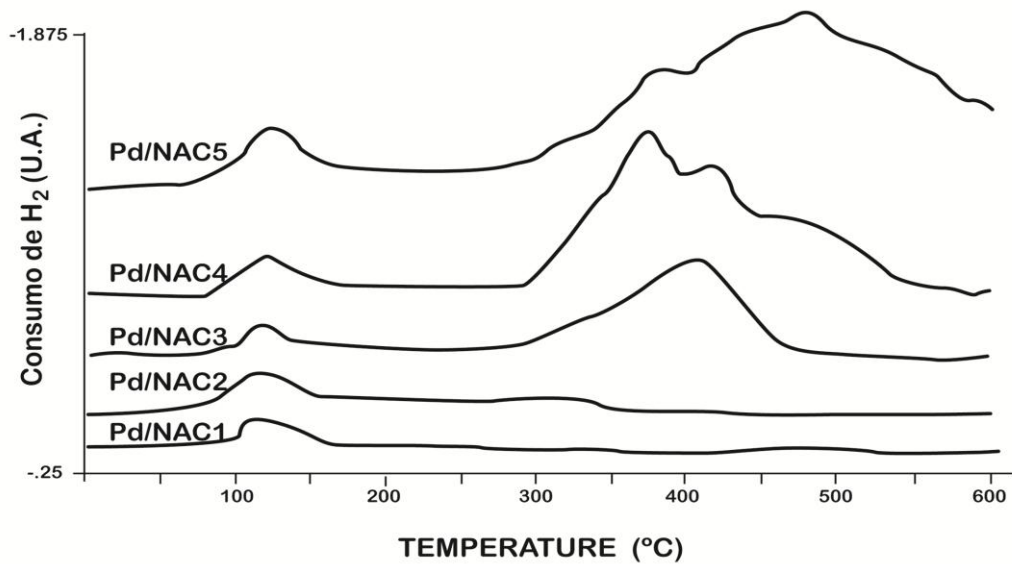
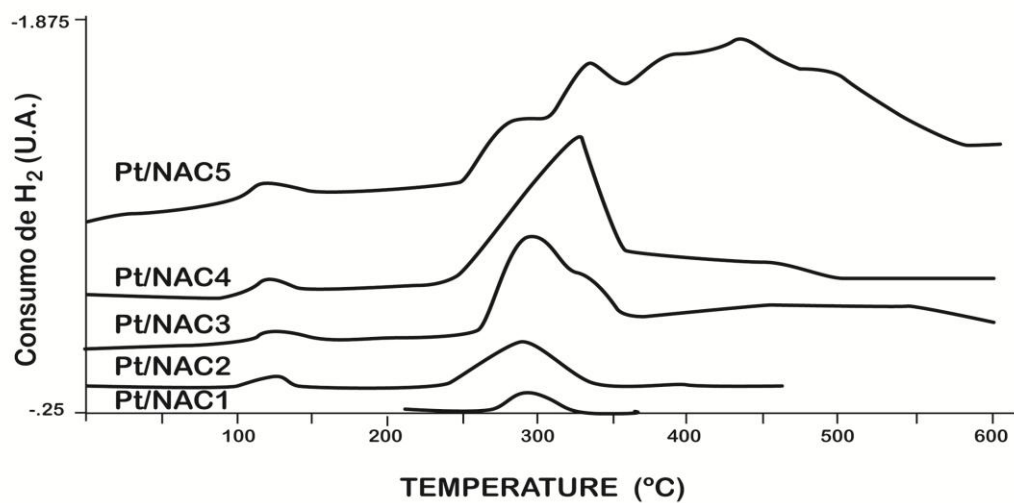


Fig. 3.1.13. TPR: Pd/NAC 1, Pd/NAC 2, Pd/NAC 3, Pd/NAC 4, Pd/NAC5.
 TPR: Pt/NAC 1, Pt/NAC 2, Pt/NAC 3, Pt/NAC 4, Pt/NAC5.

3.1.7 EVALUACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA VARIANDO LA RELACION METANO- OXIGENO

La relación metano- oxígeno adecuada en la oxidación total del metano es la estequiométrica ^[20]. Se realizaron pruebas de los catalizadores de platino soportado en alúmina- ceria; primero para determinar la temperatura óptima de reacción en la oxidación total, se determino la mejor relación de alimentación (metano- oxígeno). Se observa en la figura 3.1.14 que la conversión, a medida que se incrementa la cantidad de óxido de cerio, disminuye desde aproximadamente 100% (Pt/NAC1) hasta llegar a ser mínima, aproximadamente 20% (Pt/NAC4), cuando el contenido del catalizador es alrededor del 15% en masa, sin embargo para el catalizador formulado con mayor cantidad de ceria, la actividad crece considerablemente, llegando incluso a superar la formulación Pt/NAC1.

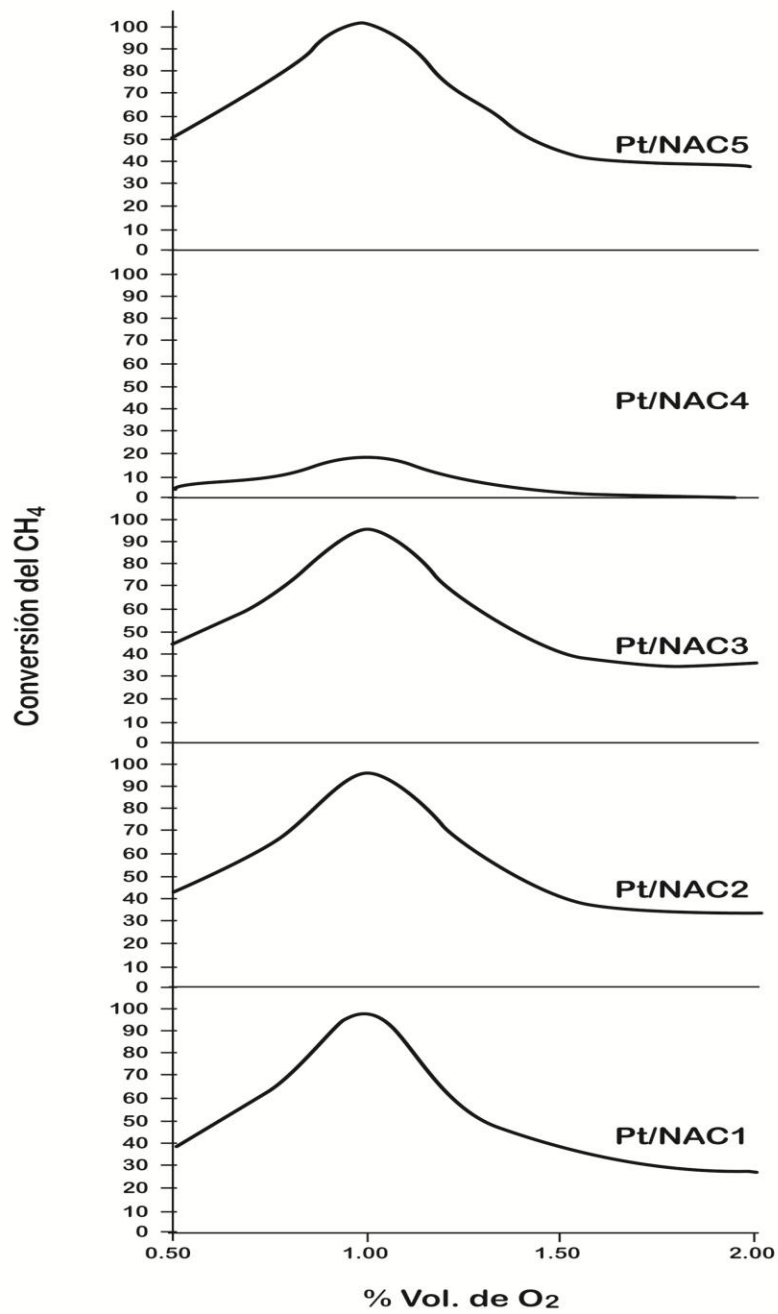


Figura 3.1.14 Conversión de CH₄ sobre catalizadores Pt/NAC1, 2, 3, 4 y 5 a 550 °C, con 0.5 % Vol. de metano y niveles variables de oxígeno.

3.1.8 EVALUACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA VARIANDO LA TEMPERATURA PARA LOS SOPORTES DE PLATINO

La figura 3.1.15 muestra la conversión del metano como una función de la temperatura (desde 300 hasta 600°C) para los catalizadores soportados de platino. De entre los cinco catalizadores probados, la muestra Pt/NAC5 es la más activa a baja temperatura, mientras que la muestra Pt/NAC4 fue la menos activa en términos de la conversión del metano. Los catalizadores con 5 y 10% masa de ceria muestran una actividad comparable. La supresión de la actividad cuando el contenido de la ceria es de 15% se observa debido probablemente a la oxidación del platino por parte del soporte ^[4], contrario a esto el catalizador con el mayor contenido de ceria exhibe la mayor actividad.

3.1.9 EVALUACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA VARIANDO LA TEMPERATURA PARA LOS SOPORTES CON PALADIO

En la Figura 3.1.15 se muestran los perfiles de conversión del metano como una función de la temperatura para los cinco catalizadores Pd/NACx. La muestra con 15% de ceria presenta la mejor actividad respecto a las otras muestras hasta una temperatura de 420°C, pero a esta temperatura la muestra con menor contenido de ceria presenta un mejor desempeño en la oxidación total del metano. La muestra con 15% de ceria, exceptuando la de 2% de ceria, se desempeña mejor que el resto de las muestras en la oxidación del metano a bajas temperaturas. La muestra con mayor contenido de ceria se desempeña pobremente y sólo a temperatura cercana a 600°C se alcanza la conversión total del metano.

Las muestras con contenidos de 15% ceria o menores alcanzaron la conversión total del metano a baja temperatura, <550°C ^[5] y para todos los experimentos con los cinco catalizadores en ningún caso se observó la formación de monóxido de carbono, lo cual se debe a la tendencia de la ceria a suprimir este producto de la oxidación parcial ^[6].

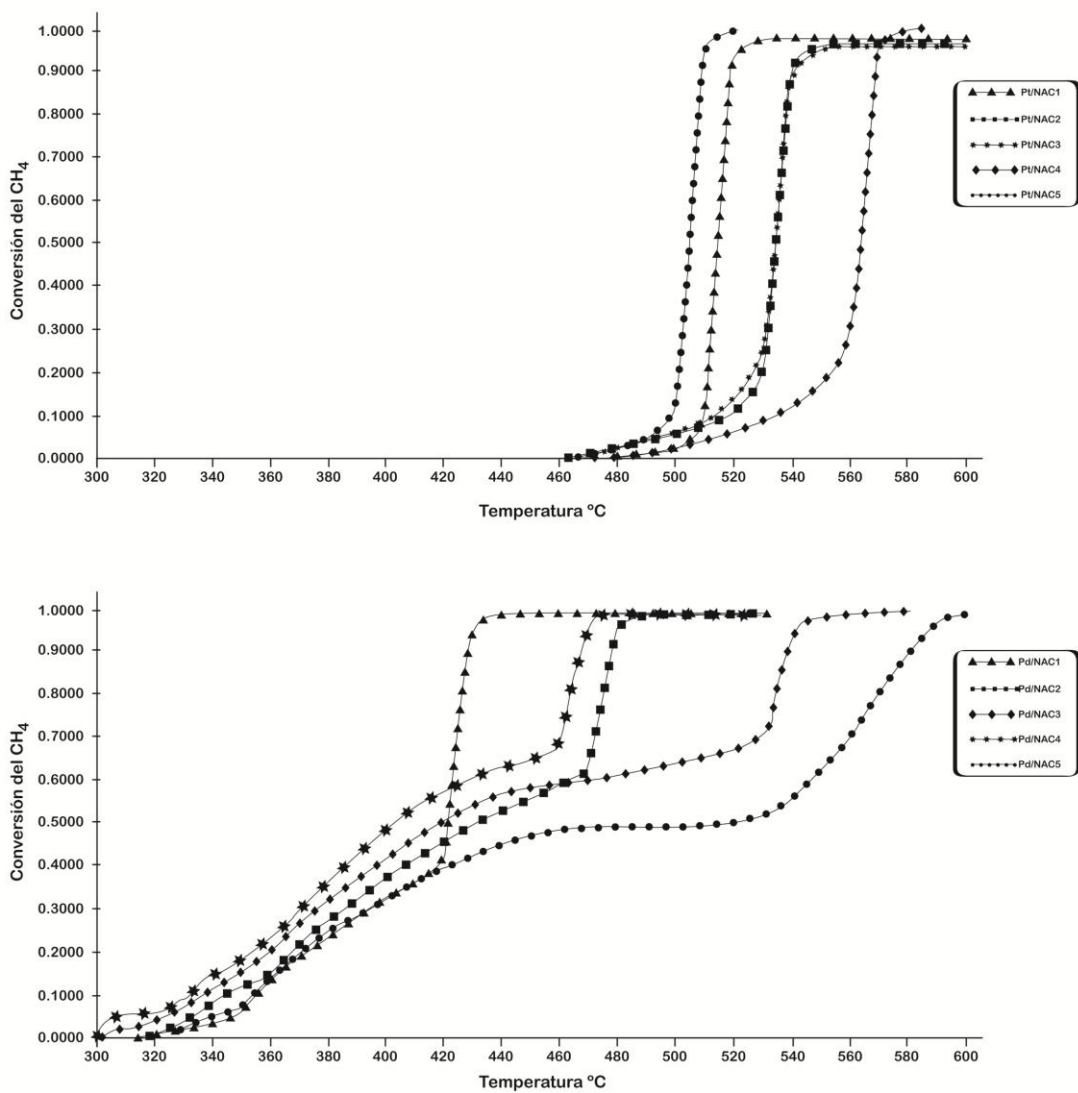


Figura 3.1.15 Conversión de CH₄ sobre catalizador de Pt/CeO₂/Al₂O₃ y Pd/ CeO₂/ Al₂O₃ como función de la temperatura en una alimentación que contiene 0.5% en Vol. de CH₄ y 1.0 % Vol. de O₂.

CAPÍTULO IV
DISCUSIÓN
CAPÍTULO IV
DISCUSIÓN

4.1 PROPIEDADES DE LA ALÚMINA- CERIA

Análisis Térmico:

Las diferentes transformaciones estructurales de la alúmina en función de la temperatura de calcinación están descritas en la figura 1.3.1, las transformaciones estructurales de los materiales pueden fundamentarse con la técnica de Rayos-X y algunas para las alúminas también pueden ser analizadas por DTA y TGA ^[13,14].

Con estas técnicas también se ha reportado que la presencia de promotores catalíticos (como el nitrato de cerio) genera cambios sobre el comportamiento térmico de la alúmina ^[8, 13, 15]. Las muestras NAC1, 2 y 3 son muy similares en sus análisis térmicos, esto indica que la presencia de ceria en cantidades bajas (<10%) no tienen influencia en los procesos térmicos de las transformaciones estructurales de la alúmina.

Esto se atribuye inicialmente al método de preparación y no al bajo contenido de ceria, ya que por otros métodos y con contenidos similares de ceria, se han observado diferencias en el comportamiento térmico durante la calcinación, entre alúmina pura y alúmina dopada con ceria ^[8, 15]. Por lo tanto, es el método sol- gel llevado a cabo en este trabajo el que genera cambios en los procesos de transformación estructural de la alúmina, debido principalmente a un alto grado de mezclado, que es equivalente a una alta homogeneidad.

Para el caso de los Análisis térmicos de los materiales con alto contenido de ceria NAC4 y 5 se tiene una clara diferencia con los de menor contenido, se observan en estos que conforme se adiciona Ce, la señal exotérmica entre 200° y 350°C va disminuyendo, lo cual se asocia con el proceso simultáneo de desprendimiento de nitratos provenientes del precursor de Ce, los cuales se detectan como un proceso endotérmico en el mismo intervalo de temperaturas, por lo tanto la señal entre 200°- 350°C corresponde a la resultante de un proceso exotérmico (combustión de compuestos orgánicos) y otro endotérmico (formación de nitratos)^[8] .

TEXTURA

De la figura 3.1.7 podemos decir:

- a) Mayor volumen absorbido de nitrógeno a partir de valores de P/P_0 igual a 0.6, indica mesoporosos. Para valores de P/P_0 mayores de 0.9 hay menor contribución en el volumen absorbido, por lo tanto hay menor presencia de macroporosos. Histéresis abierta, con cambio notable de pendiente entre 0.8 y 0.7, indica geometría irregular de poros (cuellos de botella)
- b), c) y d) La mayor contribución al volumen adsorbido de nitrógeno se encuentra en valores de P/P_0 mayores de 0.6, lo que indica presencia de mesoporosos y macroporosos. Histéresis estrecha con cambios suaves en la pendiente, indicando una geometría regular de poros.
- e) En la adsorción se observan cambios notables en las pendientes para valores de P/P_0 entre cero y 0.8 y para valores de P/P_0 mayores de 0.8,

indicando que la porosidad es bimodal, con una contribución importante de macroporosos. La isoterma de desorción tiene cambios pronunciados de la pendiente, indicando una geometría irregular de poros.

Con lo que respecta a la figura 3.1.8:

- a) Distribución de poros mesoporosa con uniformidad en el diámetro.
- b) Y d) Combinación de meso y macroporos (diámetro mayor a 100Å), generan una distribución amplia del diámetro de poro, que es característica de conglomerados de partículas con arreglos no uniformes.
- c) Combinación bimodal que refuerza el modelo de conformación del material a partir del agregado y conglomerado de partículas con arreglos no uniformes, relacionados con las diferencias en la capacidad de agregación de los precursores de Al_2O_3 y CeO_2 . El grado de aglomeración depende tanto de las propiedades químicas de los agregados de partículas (Al_2O_3 ó CeO_2) como de las condiciones de síntesis (solvente, temperatura, agitación, secado, calcinación, añejamiento, etc.)
- e) Sistema bimodal, propio de fases segregadas de Al_2O_3 (mesoporosos, diámetro aproximado entre 200 y 300 Å). En este óxido mixto, el contenido de CeO_2 es suficiente alto para provocar su segregación respecto del Al_2O_3 .

Se tienen reportes que las propiedades texturales para la ceria presentan valores menores que para la alúmina pura ^[16-18], y que por lo tanto la impregnación de ceria en alúmina disminuye los valores en sus

propiedades texturales ^[13, 14, 19, 37]. Existen además reportes que muestran que al formarse óxidos mixtos en algunos casos genera que el área superficial disminuya, en comparación con los óxidos simples que conforman el óxido mixto esto en función de la cantidad de precursores adicionados ^[13, 20, 37].

Los resultados texturales de los materiales en este trabajo se presentan en la tabla 3.1.1, en ella se muestra que el soporte con la mayor área superficial ($359\text{m}^2/\text{g}$) también exhibe el mayor volumen y diámetro de poro ($1.16\text{cm}^3/\text{g}$ y 129Å respectivamente), es el NAC2 que tiene 5% en peso de ceria, estos valores son superiores a los de NAC1 con 2% de ceria, sin embargo si observamos los NAC3, 4 y 5 tienen una menor área superficial que el NAC1.

Cabe destacar que en varios trabajos sobre óxidos mixtos en los que se hace un barrido de relaciones molares (o máscas), se observa este tipo de comportamiento no lineal entre el contenido de un componente y los cambios texturales ^[18, 20, 37]; otro trabajo reporto que la presencia de ceria en bajas cantidades produce un incremento en el área específica de los soportes ^[11].

Lo anterior se explica debido a que en el proceso sol- gel, después de la etapa de hidrólisis se forman esferas suspendidas en el solvente (sol) que habrán de unirse en forma tridimensional para formar el gel. Estas esferas formarán al sólido como un conglomerado de partículas, y las propiedades de área superficial, volumen y diámetro de poro dependerán del grado de

compactación de los agregados. Entonces la adición del catión Ce interfiere con la compactación, impidiendo la pérdida de área superficial. El catión debe estar bien disperso en el gel para lograr la mejor interferencia en el proceso de compactación. Grandes cantidades de Ce provocan su segregación, por ende una menor dispersión y se observa una disminución en el área superficial, debido a que el Ce tiene menor interferencia en el proceso de compactación.

Rayos- X

Los patrones de difracción para NAC1, 2, 3 y 4 mostrados en la figura 3.1.9 indican materiales microcristalinos o amorfos (tamaño de cristal menor a 4 nanómetros no detectables por DRX), lo que genera que en los difractogramas se presenten bandas difusas ^[14], esto concuerda con la información del análisis de fisisorción de N₂, correspondiente a áreas específicas BET de alto valor.

Estos resultados de DRX y BET son característicos de Al₂O₃ sol- gel.

El óxido de cerio amorfo obtenido por sol- gel presenta varios tipos de óxido de cerio no estequiométrico (CeO_{2-x}) ^[14].

Se sabe que la estructura de la γ -alúmina es del tipo espinela, con distorsiones tetragonales; dicha estructura contiene celdas unitarias que se construyen con 32 átomos de oxígeno y sólo 21- 1/3 (arreglo de átomos) átomos de aluminio, de tal forma que 2-2/3 vacancias por celdas están presentes en la red de la γ -alúmina ^[21]. En principio, la estructura ideal

de la gama-alúmina presenta una relación $Al^{VI}/Al^{IV}=2$, con ausencia de sitios penta- coordinados ^[21]; sin embargo en materiales micro cristalinos la relación de sitios no es cercana a la ideal^[45,46,53,54]. Tal es el caso de la alúmina pura obtenida por sol-gel, donde su relación de intensidades entre Al^{VI}/Al^{IV} fue de 5.71 ^[8], esto indica que las muestras obtenidas por sol-gel no están cercanas a la estructura teórica, lo que posiblemente influya para que no se observen señales de difracción de rayos- X.

Por lo tanto la ausencia de señales de difracción de cristales en los materiales con bajo contenido de ceria se atribuye en mayor medida a la posibilidad de tener cristales- tanto de ceria como de alúmina, con tamaño menor a 4nm, siendo este el límite de detección por DRX ^[24].

Para NAC5 (figura 3.1.10), se observa el patrón de difracción del CeO_2 , y ninguna señal de Al_2O_3 , indicando segregación del óxido de cerio y la formación de cristales segregados de tamaño suficiente para ser detectados por DRX.

Por lo tanto, significa que mediante el método sol- gel propuesto, para contenidos de CeO_2 menores al NAC5, el óxido de cerio se dispersa mejor en la red cristalina del Al_2O_3 , formando microcristales, y obteniendo un sólido de alta área específica BET.

El patrón de difracción de NAC5 (figura 3.1.10.) muestra picos bien definidos en la región $2\theta= 28.5, 33,47.5, 56.3^\circ$ los cuales son líneas características de la estructura de la ceria fluorita ^[1,2]. El tamaño de cristal de ceria en la muestra calculado con la ecuación de Scherrer (ver anexo D) es

de 78Å, que está dentro del rango del tamaño del cristal en muestras donde hay una alta dispersión de la ceria y ha sido reportado como apropiado para la oxidación del metano ^[2].

Reducción a temperatura programada de los óxidos mixtos.

En la literatura se encuentran reportados ampliamente dos procesos de reducción para la ceria (no soportada): Un pico de reducción a bajas temperaturas (570°C aprox.) y otro pico de consumo de hidrógeno a alta temperatura (820°C aprox.).

Existen otras formas de nombrar los procesos mencionados. Martínez Arias et al. ^[9] han denominado ceria en dos dimensiones (2D- Ce), o parches de ceria, a las especies que se reducen a bajas temperaturas y las consideran especies bien dispersas de CeO₂; a los agregados cristalinos de ceria, los cuales se reducen a altas temperaturas, le dieron la denominación de ceria tridimensional (3D- ceria). Por otro lado, algunos autores prefieren relacionar las diferentes especies de ceria con el tamaño de cristal, y este a su vez con las especies de oxígeno ^[10, 11]; las especies de CeO₂ en la superficie, η' (O₂⁻ superóxido) y peróxido, las cuales fueron reportadas por primera vez por Li et al. en 1989^[12]. Sin embargo, estas especies han sido detectadas por espectroscopias y aunque se han relacionado con la dispersión de Ce, no se ha reportado la relación de estas con las obtenidas por TPR.

Para este trabajo nos basaremos de forma importante en la nomenclatura de Martínez- Arias y Col. ^[9] para denominar los primeros procesos de

reducción mencionados en el párrafo anterior, y al último como reducción de oxígeno interfacial.

El tipo de ceria se relaciona con la temperatura de reducción de la siguiente forma: la ceria superficial (2D) se reduce a baja temperatura; la ceria aglomerada (3D), a una temperatura intermedia; y la ceria en la interfase con la superficie de la alúmina, a altas temperaturas. Para este trabajo hablaremos de los procesos de reducción entre 0 y 600°C (ceria superficial principalmente), ya que esta relacionada con especies bien dispersas de ceria.

Como podemos observar en la figura 3.1.12, que es el perfil de reducción del óxido de cerio puro (CeO_2), encontramos que tiene dos procesos de consumo de H_2 , un pico de reducción a bajas temperaturas (540°C aprox.), que corresponde a la ceria superficial (2D) y otro pico en aproximadamente 780°C que corresponde a la ceria en el seno de las partículas (3D), que se han relacionado con la remoción de los oxígenos estructurales más accesibles (ceria superficial) y la eliminación de los oxígenos en la red más difícil de acceder.

En la figura 3.1.12 se muestran los perfiles de consumo de hidrógeno de los cinco soportes, se observa que la NAC1 con 2% de ceria no presenta evidencia de reducción aparente; debido posiblemente a la baja cantidad de ceria y que como muestra la DRX tiene microcristales que se encuentran bien dispersos, esto concuerda con Damyanova et al ^[261], que encontraron por XPS una fuerte interacción entre la ceria y alúmina para un contenido

de 1% en peso de CeO_2 con una alta dispersión, atribuida a la formación de especies del tipo CeAlO_3 (aluminato de cerio) que genera una señal casi imperceptible; mientras que la NAC2 presenta una señal de reducción que empieza en 340° y termina hasta 550°C , que en comparación con la CeO_2 es evidente la menor temperatura a la cual se reduce; esto ocurre por la presencia en el soporte de ceria no estequiométrica, que presenta una mayor movilidad de oxígeno ^[4], también por su puesto la señal es debida a la ceria estequiométrica. La baja temperatura de reducción nos indica que se trata de especies de ceria superficial, lo que indica que la ceria adicionada por sol-gel queda bien dispersa, resultado que concuerda con el análisis de DRX, donde se evidencia la presencia de ceria microcristalina (cristales menores a 4nm), que de acuerdo con Haneda et al (1998), son de ceria estequiométrica y no estequiométrica. La NAC3 muestra un pico cerca de 440°C , y hombros en 360° y 390°C que al igual que en NAC2 su naturaleza es no estequiométrica, ya que este tipo de ceria superficial se reduce a menor temperatura que la estequiométrica.

En ambos casos la ceria de la que estamos hablando es superficial con una buena dispersión de microcristales.

Para la NAC4 se observa una mayor cantidad de ceria reducida, esto se entiende, ya que el contenido de ceria es del orden del 15%, para este soporte hay un pico en 440° y 2 hombros a 360° y 420°C , adicionalmente otros en 470°C de acuerdo con DRX aun con la cantidad de ceria presente se tienen microcristales de menos de 4nm, las cuales se encuentran

dispersos, generando solamente ceria superficial que se reduce a bajas temperaturas; los picos y hombros evidencian la presencia de ceria estequiométrica y no estequiométrica. La presencia de un hombro en 580°C, puede ser debido a que en los soportes con mayor contenido de ceria existen cristales más grandes (tal vez cercanos a 4nm), por esta razón requieren de una mayor temperatura para reducirse, es por eso, que la señal a 470°C también se ha desplazado en este soporte con respecto a las de menor contenido de ceria. Entonces la temperatura de reducción de las especies de ceria superficiales aumenta con la carga total de CeO₂, debido a que se va perdiendo accesibilidad al formarse partículas más grandes de este componente. H. Pérez ¹⁸¹ encontró que es posible obtener soportes catalíticos entre 10 y 20% sin conglomerados detectables por TPR, es decir únicamente materiales con ceria superficial, además encontró una correlación entre el porcentaje de ceria superficial dispersa en la alúmina con la cantidad de sitios pentaédricos en la red de la alúmina generados principalmente por el método de preparación (sol-gel). La muestra NAC5 (50% de ceria) presenta dos hombros en 340 y 440°C, tal vez debido a la reducción de la ceria no estequiométrica y después muestra un pico en 590°C probablemente debido a la reducción de ceria estequiométrica; para esta muestra la temperatura se ha desplazado en relación con las de menor contenido de CeO₂, esto confirma lo evidenciado por DRX, ya que, la muestra con mayor contenido de ceria también tienen un mayor tamaño de cristal y en ese orden de crecimiento necesita una temperatura mayor para reducirse.

De acuerdo con todo lo anterior podemos decir que:

A mayor tamaño de cristal de CeO_2 la temperatura de reducción de ceria superficial es mayor, en los óxidos mixtos alúmina- ceria. Esto se puede explicar como la mayor accesibilidad que tienen las especies de ceria superficial en los materiales con mayor dispersión; es decir, se cumple que entre mayor sea el tamaño de partícula de la fase activa (en este caso la ceria), la actividad por centro activo (Turn Over Frequency, TOF) es menor, y por lo tanto la temperatura de reducción se incrementa ^[8].

4.2. Espectroscopía UV- VISIBLE

Los resultados de UV- vis para los catalizadores de Pt y Pd mostrados en las figuras 3.1.11a y 3.1.11b, señalan que la adición de estos metales no modifican el patrón de incremento de absorbancia en función del contenido de ceria, sobre todo para la banda comprendida entre 200 y 250nm.

Estos resultados indican que la función principal de la ceria superficial en UV- vis radica en la transferencia electrónica $4f- 5d$ ^[31], lo que hace a estos materiales susceptibles de participar en mecanismos de transferencia de carga entre sus orbitales, es decir pasar de CeO_2 a Ce_2O_3 e incluso estados intermedios CeO_{2-x} (ceria no estequiométrica).

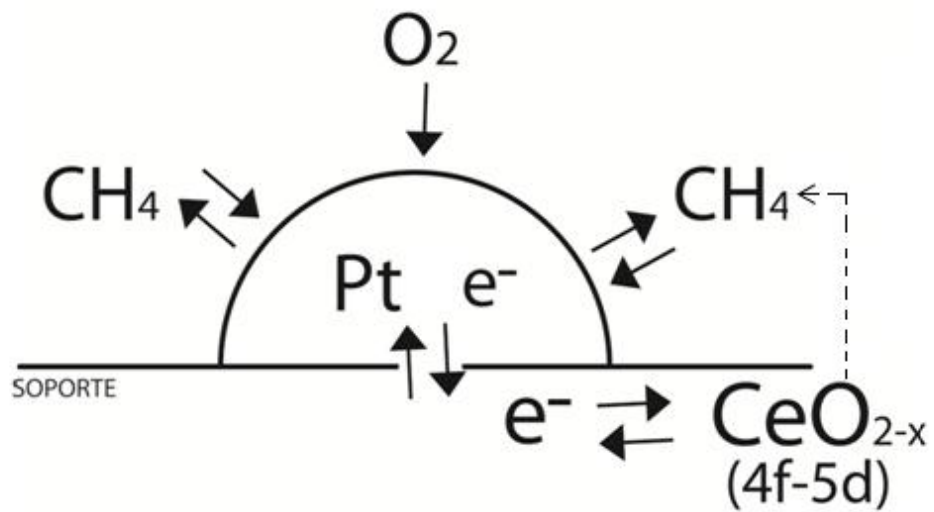
Los resultados de UV- vis, contrastados con la actividad catalítica de combustión de metano, indican que conforme se adiciona ceria, se

incrementa la transferencia de carga orbital $4f-5d$ y genera cambios en la actividad catalítica.

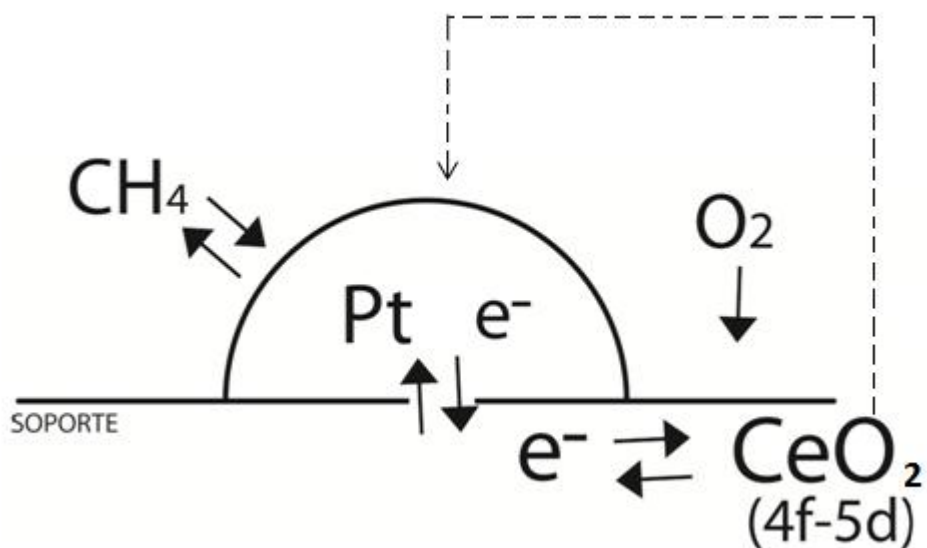
La presencia de ceria no estequiométrica superficial debe favorecer la adsorción de O_2 , lo cual debería incrementar la actividad catalítica. Sin embargo, la ceria estequiométrica también demanda la transferencia de carga para sus orbitales, la cual se puede compensar interactuando con el metal soportado. Esto tendría un efecto de polarización electrónica con los cristales del metal, desfavoreciendo su capacidad de adsorción de metano y por ende su actividad catalítica; entonces existe un compromiso entre efectos positivos y negativos por la adición de ceria.

Así conforme se adiciona ceria se obtiene una diferente actividad en la combustión de metano, debido a que dominan los efectos de interacción electrónica del metal con el soporte, sobre los efectos de incremento en la capacidad de adsorción de O_2 .

Lo anterior se puede explicar observando la dinámica del proceso de combustión ilustrado en la figura A.



CERIA NO ESTEQUIOMÉTRICA



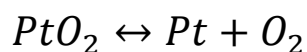
CERIA ESTEQUIOMÉTRICA

FIGURA "A"

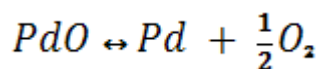
La figura A, muestra que la ceria estequiométrica atrapa el oxígeno (en la reacción de oxidación del metano) en la red y lo utiliza para reoxidar al platino, esto quiere decir que la transformación del metal precioso como especie activa a una especie menos activa (estado oxidado), ocurre con las especies activas de oxígeno formado en la ceria estequiométrica.

Por otro lado, la ceria no estequiométrica debido a las vacancias en su estructura, retira el oxígeno que el metal precioso adsorbe en el proceso de oxidación (este oxígeno se encuentra activado) y lo desorbe para llevar a cabo la oxidación del metano.

Esto puede ser explicado por la propiedad de OSC (capacidad de almacenamiento de oxígeno) de CeO_2 , donde el efecto reversible de almacenamiento/ liberación de las especies de oxígeno por la estructura no estequiométrica promueve la siguiente reacción



Este efecto también ocurre con el paladio y la ceria no estequiométrica, de acuerdo con la reacción



Adicionalmente el paladio presenta un efecto sinérgico con la ceria no estequiométrica para la reacción de oxidación del metano ^[4].

4.3 TPRs de Pt/Al₂O₃ – CeO₂ con diferentes cantidades de ceria.

Los resultados de los perfiles TPR para los catalizadores con platino Pt/NAC1, 2 y 3 figura 3.1.13 muestran picos a 120 y 290°C que corresponden a los procesos de reducción de las partículas de PtO₂ [28, 30] (efecto también presente en Pt/NAC3 y 4) y a las especies de PtO_xCl_y (oxicloruros de platino) superficiales [31] respectivamente, adicionalmente en Pt/NAC3 se aprecia un hombro a 330°, que se atribuye a especies de Pt con mayor interacción con la alúmina, este efecto no se aprecia en los catalizadores que tienen contenido de ceria de 15% y 50%, esto es por que existe una disminución de especies de Pt que interactúan con la alúmina ya que el platino prefiere depositarse en la ceria presente en el catalizador, además de que existen interacciones ceria- alúmina. [28-30, 32]

Se observa que a medida que aumenta el contenido de ceria, el segundo pico de reducción se incrementa, lo cual es atribuido a un efecto spillover de átomos de hidrógeno activados en la superficie del platino hacia la ceria presente en el soporte [8, 16-18, 30, 33-35], así, es claro que a mayor cantidad de ceria en el catalizador, la cantidad de especies de ceria 2D que se reducen junto con el platino (entre 250 y 350°C) aumenta. Para contenidos de ceria mayor (Pt/NAC4 y 5) se observa que el pico principal se desplaza ligeramente a mayores temperaturas, este hecho puede ser atribuido a que el efecto del platino promueve la reducción de la ceria a menores temperaturas con contenidos bajos de ceria [2]. En un estudio sobre catalizadores de platino soportados en alúmina- ceria [8] se determinó, que

en los TPRs para catalizadores con alto contenido de ceria no se observa reducción de especies de ceria hasta aproximadamente 765°C, correspondiente a la ceria 3D de los soportes. Por tanto es posible que los procesos de reducción que se presentan en el intervalo de 360 a 600°C, correspondan a una reducción de ceria 3D a temperaturas menores, promovida por el Pt, también se encontró en este estudio que la presencia de cloro favorece la formación de enlaces Pt-O-Ce durante la impregnación del platino, y que después se eliminan mediante la calcinación, esto genera una mejor dispersión del platino ¹⁸¹.

Efecto Spillover: las moléculas de H₂ adsorbidas y activadas en los sitios de platino metálico, se derraman hacia los sitios receptores de ceria en el soporte. Se puede suponer que esto es posible sólo si la ceria tiene estados de oxidación CeO_{2-x}, con valores de x entre cero y uno.

4.4 TPRs de Pd/Al₂O₃-CeO₂ con diferentes cantidades de ceria

Se observa en la figura 3.1.13 que cuanto mayor es el contenido de ceria en los catalizadores mayor es el consumo de hidrógeno (Yao, 1984) lo cual puede tomarse como una medida de la movilidad de las especies de oxígeno en la superficie del catalizador, y por esta propiedad favorece la oxidación completa del metano, aunque también puede provocar la oxidación del metal noble (dependiendo del tipo de especies de ceria presentes, estequiométrica y no estequiométrica). Todos los materiales catalíticos muestran un pico alrededor de 120°C. Este pico y el resto de los picos que

podieran aparecer en la región de baja temperatura han sido asociados con el oxígeno atrapado en la estructura del catalizador (la red), probablemente debido a la preparación del catalizador ya que se sabe que la especie de óxido de paladio no se reducen en el intervalo de 0° a 600°C [3,5]. Los catalizadores de paladio presentan una disminución en la temperatura de reducción de sus especies con respecto a los soportes; esta diferencia es de menor orden en relación a los catalizadores de platino. Este efecto probablemente es debido a una menor interacción del paladio con el soporte ya que se encuentra como especie oxidada y en las condiciones de operación no se reduce. Si comparamos Pt/NAC5 con Pd/NAC5 observamos que tiene un comportamiento muy parecido, la única diferencia se presenta en el pico atribuido al platino (330°), este se encuentra bien definido, mientras que en el catalizador de paladio es como un hombro y su temperatura de reducción es mayor (370°C). Esta similitud puede ser atribuida a que el efecto de reducción de la ceria en los catalizadores con 50% en peso es el que predomina. El catalizador que contiene 5% en peso de ceria presenta una ligera señal como en el soporte, aproximadamente a la misma temperatura, lo que demuestra que la especie oxidada de paladio tiene un efecto casi nulo. El catalizador de paladio con 2% en peso de ceria al igual que en el soporte no tiene ninguna señal, o sea que la presencia de la especie oxidada de paladio no tiene ningún efecto y este comportamiento está regido sólo por la ceria como ya se explicó para NAC1.

Pd/NAC3 presenta un hombro a 330°C y un pico a 410°C, podemos observar que el efecto del paladio en la disminución de la temperatura de reducción con respecto al soporte NAC3 es mínimo, sin embargo se define mejor la reducción de la ceria estequiométrica (410°), incluso aumentando la cantidad de reducción comparada con la no estequiométrica (330°C) esto puede ser debido a que la interacción de la especie oxidada de paladio con la de la ceria estequiométrica sea mayor en ambientes reductores.

4.5 Actividad catalítica

Las gráficas en función de la cantidad de oxígeno respecto al metano para todos los catalizadores de platino, se muestran en la Figura 3.1.14, indican que el mejor ambiente para la actividad del catalizador es cuando la proporción de alimentación de los gases de reacción es estequiométrica, es decir, 2 moles de oxígeno por cada mol de metano. Como es de esperarse, cuando la cantidad de oxígeno es menor que la estequiométrica, se adsorben cantidades insuficientes de O₂ en la superficie del catalizador produciendo una baja conversión del hidrocarburo ya que el suministrado por la ceria no es suficiente, porque si bien puede proporcionar oxígeno de la red cristalina, éste se recupera del oxígeno alimentado de acuerdo al mecanismo de Van Krevelen. Cuando la relación hidrocarburo oxígeno es mayor de 1:2 en volumen la actividad del catalizador también decae, ya que el oxígeno cubre la superficie catalítica limitando la adsorción disociativa

del metano (y la subsecuente reacción), el cual es el paso crítico en la oxidación del hidrocarburo.

La Figura 3.1.15 muestra la conversión del metano como una función de la temperatura para los catalizadores soportados de platino. De entre los cinco catalizadores probados, la muestra Pt/NAC5 es la más activa a baja temperatura, esto es debido probablemente a que la ceria no estequiométrica presente en el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_{(2-x)}$ se encuentra en mayor proporción que la estequiométrica, este hecho es corroborado con el resultado de reducción a temperatura programada, que muestra mayor evidencia de ceria no estequiométrica superficial para este catalizador y esto se entiende por la gran cantidad de ceria (50% en peso).

De acuerdo con Haneda et al ^[41] la ceria no estequiométrica resultado de la preparación sol-gel, actúa como sitio activo en la oxidación del metano y mantiene su estructura no estequiométrica aun después de la reacción. La ceria no estequiométrica es fácilmente reoxidable cuando esta en contacto con oxígeno ^[36].

Si consideramos el mecanismo de la ceria estequiométrica de la figura A, podemos comprender que además del efecto que tiene la ceria no estequiométrica con el platino ^[38] hay que sumarle el efecto de esta sola, como lo explica Haneda ^[41], es por esto que incluso Pt/NAC5 alcanza la conversión total a menos de 520°C. Con lo que respecta al tamaño de su

crystal calculado con DRX se encontró que es adecuado para la reacción que nos ocupa.

Pt/NAC4 es el catalizador que presenta la menor actividad en la reacción de oxidación del metano, si observamos el TPR de este material, nos damos cuenta que no presenta evidencia de ceria no estequiométrica a baja temperatura, sólo se encuentra un pico atribuido a la ceria estequiométrica y de acuerdo al mecanismo antes descrito (figura A), este tipo de ceria oxida al platino, lo que genera la pérdida de actividad; no podemos descartar que en este material haya ceria no estequiométrica, pero es evidente que la cantidad de la estequiométrica es mayor, sumado a lo anterior podemos decir que este catalizador tiene propiedades texturales bajas, que además la cantidad de ceria (15%) promueve la dispersión del platino y los cristales de platino pequeños son menos activos en la reacción de oxidación del metano.

Con lo que respecta a Pt/NAC2 y Pt/NAC3, estos tienen un comportamiento similar con una actividad aceptable, esto posiblemente debido a que sus especies de ceria no estequiométrica se encuentran en mayor proporción que la estequiométrica; además de que tiene altos valores texturales y de acuerdo con DRX ceria con alta dispersión (ceria superficial).

El comportamiento de la Pt/NAC1 sólo es superado por Pt/NAC5, esto se explica primero por que tiene una alta dispersión de la ceria (DRX) que

posiblemente sea en su mayoría no estequiométrica (ceria superficial), sus valores de textura son altos y por tener poca cantidad de ceria favorece la segregación del platino, que es adecuado para la oxidación del metano.

Si comparamos la actividad del catalizador ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$) mostrada en la figura 1.8.2 que fue obtenido por el método de impregnación, con los mostrados en la figura 3.1.15 (sol-gel), nos damos cuenta que cualquiera de estos tiene un desempeño mejor, lo que evidencia que la preparación del soporte tiene influencia en la actividad del catalizador.

En la Figura 3.1.14 se muestran los perfiles de conversión del metano como una función de la temperatura para los cinco catalizadores Pd/NACx. Estos catalizadores son activos a menores temperaturas en comparación a los del platino, esto concuerda con estudios anteriores ^[4], que reportan al paladio como el más activo para la oxidación del metano a bajas temperaturas, esto debido al efecto sinérgico que tiene el paladio con las especies de ceria no estequiométrica.

Pd/NAC1 es el más activo y alcanza la conversión total a menos de 430°C , la explicación va en el mismo sentido que para el catalizador Pt/NAC1, solo que además se le adiciona el efecto sinérgico que tiene el soporte con el metal precioso.

Pd/NAC4 es el que sigue en cuanto a la actividad, si observamos su TPR, nos damos cuenta que la presencia de paladio aumenta la cantidad de especies de ceria no estequiométricas (hombro en 335°C y pico en 370°C) y

por ello se ve favorecida la actividad, además podemos agregar aquí que con mayor cantidad de ceria se favorece la dispersión del paladio y para la oxidación del metano esto es adecuado ^[4, 36], efecto inverso que con el platino.

Pd/NAC5 tiene mas bajo desempeño en esta parte, una explicación puede ser el hecho de que presenta la cantidad mas pequeña de paladio depositada (ver tabla 3.1.2) y el efecto sinérgico se ve claramente disminuido por esa razón.

El desempeño de Pt/NAC3 se ve afectado por la presencia mayor de ceria estequiométrica, como lo muestra su TPR y aunque tiene un hombro en 330°C que muestra la presencia de ceria no estequiométrica, la competencia de estas especies en la reacción de oxidación, baja su actividad.

Finalmente la Pt/NAC2 tiene una buena actividad (se encuentra en tercer lugar), debido a las propiedades del soporte ya mencionadas anteriormente y a su efecto sinérgico con el paladio (tiene la mayor cantidad de metal precioso).

Para todos los experimentos con los diez catalizadores en ningún caso se observó la formación de monóxido de carbono, lo cual se debe a la tendencia de la ceria a suprimir este producto de la oxidación parcial ^[7].

Por lo anterior podemos decir que existe una dependencia entre la actividad en la oxidación total del metano, los estados de la ceria (superficial 2D, estequiométrica y no estequiométrica) y el tamaño de partícula, todo esto

relacionado con el método de preparación que modifica las propiedades fisicoquímicas de las especies activas, presentes en los soportes de óxidos mixtos y en los catalizadores a base de estos.

CAPÍTULO
CAPÍTULO
CONCLUSIONES

El método de preparación sol-gel que incorpora a la ceria como óxido mixto alúmina-ceria, modifica sus propiedades tanto texturales como estructurales.

En las muestras con bajo contenido de ceria (2, 5 y 10% en peso), los análisis térmicos son muy similares, esto indica que la cantidad de ceria no tiene influencia en los procesos térmicos de las transformaciones estructurales de la alúmina, por lo tanto es el método de preparación (sol-gel) el que genera los cambios.

Con lo que respecta al área superficial, volumen y diámetro de poro los soportes con mayor cantidad de ceria tienen un decremento en estas propiedades.

La preparación del sol-gel y la presencia de ceria, generan diferentes comportamientos en la distribución de poros.

La DRX mostro que los materiales obtenidos por sol-gel generan nanopartículas de ceria bien dispersas en alúmina hasta un contenido de 15% en peso. El soporte preparado con 50% en peso de ceria muestra una estructura fluorita con tamaño de cristal de 78Å, apropiado para la oxidación del metano.

Los análisis UV- Vis. evidenciaron la presencia de ceria estequiométrica y no estequiométrica. La reducción de especies de ceria superficial presentes en el soporte se llevo a una menor temperatura en relación con la ceria pura, entonces podemos decir, que la temperatura de reducción está en función de la cantidad de especies de ceria superficial formada, de acuerdo con la cantidad de ceria presente y por supuesto también con el tamaño de cristal.

En el caso de los catalizadores la interacción del metal con el soporte genera que haya una reducción de las especies de ceria superficial a menor temperatura, se tiene también que cuanto mayor es el contenido de ceria, mayor es el consumo de hidrógeno, lo cual puede tomarse como una medida de la movilidad de las especies de oxígeno en la superficie del catalizador, lo que posiblemente favorece la oxidación completa del metano. En el caso de los catalizadores de platino es evidente que a mayor cantidad de ceria presente, la cantidad de especies de ceria superficial que se reduce junto con el platino aumenta. En los catalizadores con paladio se tiene que este no se reduce.

La mejor relación de alimentación metano- oxígeno para la oxidación total del metano es la estequiométrica. En estas condiciones no se registro la formación de monóxido de carbono para los catalizadores de platino y de paladio.

Los catalizadores preparados por sol- gel (óxido mixto), presentan una mayor actividad en la oxidación total del metano a menor temperatura que

los preparados por impregnación de ceria (de la bibliografía), siendo los mejores los de paladio.

Finalmente podemos decir, que existe una dependencia entre la actividad en la oxidación total del metano, las especies superficiales de la ceria formadas y el tamaño de partícula, todo esto relacionado con el método de preparación, que modifica las propiedades fisicoquímicas de las especies activas presentes en los catalizadores a base de óxidos mixtos.

CAPÍTULO VI
CAPÍTULO VI
REFERENCIAS
REFERENCIAS

5.1 REFERENCIAS DE LA MOTIVACIÓN, CAPÍTULO I Y II.

1. Contaminación ambiental generada por vehículos.
www.elcronistaregional.com/notas/2002/07/27/001349.htm, 10 de septiembre de 2002.
2. Colín Portillo, M. Fundamentos de la contaminación del aire, IPN, México, 2000, 106 p.
3. Consumo de gas natural en México.
www.sma.df.gob.mx/publicaciones/aire/proaire/O4cap01_02.pdf, 10 de septiembre de 2002.
4. Publicación Preguntas actualizado = Gas Natural
www.mem.gob.pe/wmem/publica/ssh/ Preguntas/aspectosgenerales.pdf
– 18 de Agosto de 2003.
5. W.F., Martin, and S.L., Campbell, Natural Gas: A Strategic Resource for the Future, Washington Policy and Analysis, Washington, D. C. 1988.
6. D., Golomb, and J. A., Fay, The Role of Methane in Tropospheric Chemistry, Energy Laboratory Cambridge, MA, 1989.
7. M. A., DeLuchi, R.A., Johnston, and D., Sperling, SAE Paper, No.881656.
8. B., Hillemann, Chem. Eng. News, 67 (11), 25 (1989).
9. www.portal.unesco.org/es/ev.php@URL_ID=14587&URL_DO

5.2 CAPÍTULO I

1. GAS NATURAL www.gas.pemex.com/recursos/msds-gasnatural.pdf - 18 de Agosto de 2003.
2. P. Marécot, A. Fakche, B. Kellali, G. Mabilon, M. Prigent, J. Barbier, *Appl. Catal. B* 3 (1994) 283
3. G. I., Golodest, *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen, Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 15, Chap. 15. Elsevier, Amsterdam, 1983.
4. R. B., Anderson, K. C., Stein, J. J., Feenan, and L. J. E., Hofer, *Ind. Eng. Chem.*, 19, 809 (1961).
5. J. G., Firth, and H. B., Holland, *Faraday Soc. Trans.*, 65, 1121 (1969).
6. Y.-F., Yu Yao, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19, 293 (1980).
7. K., Otto, *Langmuir*, 5, 1364 (1989).
8. J. Hermia, S. Vigneron, *Catal. Today* 17 (1993) 349.
9. D.L. Trimm, *Applied Catalysis* (1983)
10. R. Prasad, L.A. Kennedy, and E. Ruckenstein, *Catalysis Reviews. Science and Engineering*, 26(1), 1(1984)
11. M.F.M Zwinkels, S.G. Jaras, T.A. Griffin, and P.G. Menon, *Catalysis Reviews. Science and Engineering*, (35)3,319(1993)
12. D. Ciuparu, M.R. Lyubovsky, E. Altman, L.D. Pfefferle, and A. Datye, *Catalysis Reviews*, 44(4), 593 (2002)
13. Moro-oka and A. Ozaki, *Journal of Catalysis*, 5, 116, 1996.
14. Moro-oka, Y. Morikawa, and A. Ozaki, *Journal of Catalysis*.

15. H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, and T. Seiyama, *Applied Catalysis*, 26 (1-2), 265
16. A. Trovarelli, *Catalysis and Related Materials*, edited by A. Trovarelli (Imperial College Press, London, 2002)
17. A. Trovarelli, *Catalysis Reviews- Science and Engineering* 5, 439 (1996)
18. M. Primet and E. Garbowsky, in *Catalysis by ceria and Related Materials*, edited by A. Trovarelli (Catalytic Science series- vol. 2, Imperial College Press, 2002) P.407.
19. J. H. Holles, M.A. Switzer, and R.J. Davis, *Journal of Catalysis* 190, 247 (2000).
20. J.B. Miller and E.I. Ko, *Catalysis Today* 35(3), 269 (1997)
21. Bruce C. Gates, *Catalytic Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc. Printed in USA, 458pp.
22. A. Wheeler, *Advanced in Catalysis*, Academic Press, Vol.III, Inc. New York, 1950, 250-326 pp.
23. www.baotou-rareearth.com/gnl/news.html
24. J. J. Pivey, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2165
25. K. T. Chuang, S. Cheng, S. Tong, *Ind. Chem. Res.* 31 (1992) 2466
26. J. Hermia, S. Vigneron, *Catal. Today* 17 (1993) 349.
27. F. H. Rebeiro, M. Chow, R. A. Dalla Beta, *J. Catal.* 146 (1994) 277.
28. K. Otto, *Langmuir* 5(1989) 1364
29. P. Prior, A. Auroux, D. Jones, M. Primet, *Appl. Catal.* 59 (1990) 141

30. M. Kobayashi, T. Kanno, A. Koshi, H. Takeda, *React. Kinet. Catal. Lett.* 37 (1988) 89
31. R. F. Kics, R. G. Lee, W. J. Han, A. B. Kooh, in: R. K. Grasselli, W. Sleight (Eds.), *Structure Activity and Selectivity Relationship in Heterogeneous Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 127
32. C. Pliangos, I. V. Yentekakis, V. G. Papadakis, C. G. Vayenas, X. E. Veykios, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 161.
33. P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. E. Veykios, *Appl. Catal. B* 15 (1998)75
34. G. Dalmai-Imelik, C. Leclercq, I. Mutin, J., *Micr. Spectr. Elec.* 20 (1974)123.
35. T. F. Garetto, C. R. Apesteguía, *Appl. Catal. B* submitted for publication.
36. M. Aryafar, F. Zaera, *Catal. Lett.* 48 (1997) 173
37. G. I. Golodets, *Heterogeneous Catalytic Reaction Involving Molecular Oxygen, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 15*, Elsevier, Amsterdam, 1983. 19
38. D. O. Simona, T. Kennelly, N. L. Brungard, R. J. Farrauto, *Appl. Catal.* 70 (1992) 175.
39. Y. F. Y. Yao, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 5 (1980) 293.
40. M. Niwa, K. Awano, Y. Murakami, *Appl. Catal.* 7 (1983) 317.
41. C. F. Cullis, D. E. Keene, D. L. Trimm, *J. Catal.* 19 (1970) 864
42. *Encyclopedia of Catalysis, Selective Oxidation-Heterogeneous*, John Wiley & Sons, Article Online Posting Date: diciembre 13, 2002.

43. M. Haneđa, T. Mizushima, and N. Kakuta, Synergistic Effect between Pd and Nonstoichiometric Cerium Oxide for Oxygen Activation in Methane Oxidation, *J. Phys. Chem. B*, Vol 102, No. 34, 1998.
44. www.accumetmaterials.com/nanopowder.html
45. Alessandro Trovarelli, Catalytic Properties of Ceria and CeO₂ – containing materials, Udine Italy, Università di Udine, 1996, 508pp.
46. A. Trovalleri, C. de Leitemburg, G. Dolcetti, *CHEMTECH* 27 (1997) 32.
47. Q. Zhang, K. T. Chuang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 3343.
48. G. I. Golodets, "Heterogeneous Catalytic Reaction Involving Molecular Oxygen", *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 15, Cap. 15, Elsevier, Amsterdam, 1983.
49. Y. F., Yu Yao, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19,293 (1980).
50. P. Fornasiero, G. Balduci, J. Kaspar, S. Meriani, R. Di Monte, M. Graziani, *Catal. Today* 29 (1996) 47.
51. M., Niwa, K. Awano, and Y., Murakami, *Appl. Catal.* 7, 317 (1983)
52. A., Frennet, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 10 37 (1974)
53. C. F., Cullis, D. E., Keene, and D. L., Trimm, *J. Catal.* 19, 378 (1970).
54. C. F., Cullis, and B. M., Willatt, *J. Catal.* 83, 267 (1983).
55. R. F., Hicks, H., Qi, M. L.Young, and R. G., Lee, *J. Catal.* 122, 280 (1990)
56. T., Engel, and G., Ertl, in "Advances in Catalysis" (D. D. Eley, H. Pines, and P. B. Weisz, Eds.), Vol. 28, p. 1. Academic Press, New York, 1979.

57. C., Kemball, in "Advances in Catalysis", (D. D. Eley, P. W., Selwood, and P. B. Weisz, Eds.), Vol. 11, p. 223, Academic Press, New York, 1959.
58. D. A., Dowden, C. R., Schnell, and G. T., Walker, in "Proceeding, 4th International Congress on Catalysis, Moscow, 1968" (B. A. Kazansky, Ed.), p. 1120, Adler, New York, 1968.
59. R., Pitchai, and K., Klier. Catal. Rev.-Sci. Eng. 28, 13 (1986).
60. J. C., Summers, and S. A., Ausen, Catal. 58, 131 (1979).
61. A. Vazquez, T. López, R. Gomez, Bokhimi, A. Morales, and O. Novaro, Journal of Solid State Chemistry, 128, 161 (1997)
62. I. F. Liotta and G. Delganello, Journal of Molecular Catalysis A: Chemycal , 201-205, 763 (2003)
63. A. Piras, S. Colussi, A. Trovarelli, V. Sergo, J. Llorca, R. Pasaro, and L. Sordelli Journal of Physical Chemistry, B, 109 (2005)
64. S. Damyanova, C.A. Perez, M. Schmal, and J. M. C. Bueno, Applied Catalysis A: General, 234 (1-2), 271 (2002)
65. H. Perez: Efecto de la adición de la ceria en las propiedades Físicoquímicas y Redox de catalizadores de platino soportado en Alúmina-Ceria para la oxidación total de compuestos orgánicos Volátiles, Tesis Doctoral, UAM Iztapalapa México 2008
66. T.F. Garetto and C.R. Apesteguía, Catalysis Today, 62, 189 (2000)

67. T.F. Garetto and C.R. Apesteguia, *Applied Catalysis B:Environmental*, 32, 83 (2001)

68. R.F. Hicks, H. Qi, M. L. Young, and R.G. Lee, *Journal of Catalysis*, 122, 282 (1990)

69. S. H. OH, P.J. Hitchell and R. M. Slewert, *Journal of Catalysis*, 132, 287-301 (1991)

5.3 CAPÍTULO II

1. S. Brunaver, P.H. Emmett, and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* 60, 309 (1938)

2. E.P. Barrett, L. G. Joyner, and P.P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society* 73, 373 (1951)

5.2 CAPITULO III

1. H. C., Yao, Y. F. Yao, Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage. *J. Catal.* 86 (1984) 254.

2. M., Haneđa, Mizushima, T., Kakuta, N. Synergistic effect between Pd and nonstoichiometric Cerium oxide for oxygen activation in methane oxidation. *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 6579-6587.

3. J. Z., Shyu, W. H., Weber, H. S. Gandhi, (1988). Surface Characterization of Alumina-Supported Ceria, *J. Phys. Chem.*, 92, 4964-4970.
4. L. R., Ramírez, G. T., Viveros, T. L., Balderas, M. E., Elizalde, R., Mendoza, (2006). Síntesis y caracterización catalizadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ para la oxidación total de metano, presentado en el simposium Ibero- Americano de catálisis (XX SICAT) Brasil.
5. P., Gélin, M. Primet, Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review, *Appl. Catal. B.* 39 (2002) 1-37.
6. S. E., Oh, P. J., Mitchell and R. M. Siewert Methane oxidation over alumina-supported noble metal catalysts with and without cerium additives. *J. Catal.*, 132 (1991) 287-301.
7. J Escobar, J.A. de los Reyes, and T. Viveros, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39,666 (2000)
8. H. Perez: , Tesis Doctoral, UAM- Iztapalapa, México 2008.
9. J.A. Montoya, T.M. Dominguez, J. Navarrete, I Shifter, T. Viveros, D. Chadwick, and Technology, 2, 431 (1994)
10. B.C. Lippens and J.H. de Boer, *Acta Crystallographica*, 17, 1321 (1964).
11. H. Perez- Pastenes, Tesis de maestria, Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, pp. 38 (2000)

12. K. Balakrishnan and R.D. Gonzalez, *Journal of Catalysis* ,144,395 (1993)
13. E. Elaloui, A.C. Pierre, and G.M. Pajonk, *Journal of Catalysis*, 166, 340 (1997)
14. J. Escobar, J.A. de los Reyes, and T. Viveros, *Studies in Surfaces Sciences Catalysis* 143, 547 (2002)
15. S. Stock, H. Bretinger, and W.F. Maier, *Applied Catalysis A; General*, 174, 137 (1998).
16. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, *Catalysis Today*, 41, 207 (1998).
17. H. C. Yao and Y. F. Yu Yao, *Journal of Catalysis* 86, 254 (1984)
18. A. Trovarelli, *Catalysis Reviews- Science and Engineering* 5, 439 (1996)
19. E. Rogemond, R. Frety, V. Perrichón, M. Primet, S. Salas, M. Cheurier, C. Gauthier, and F. Mathis, *Journal of Catalysis*, 169,120 (1997)
20. N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, and B.D. Mc Nicol, *Catalysis Reviews- Science and Technology* 24(2), 233 (1982).
21. H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, and J. Volter, *Journal of Catalysis* 81, 8 (1983)
22. J. Z. Shyu and K. Otto, *Journal of Catalysis* 115, 16 (1989)
23. M. Paulis, H. Peyrard, and A. Caballero, *Journal of Catalysis* 199,30 (2001)

24. P. Malet, G. Munera, and A. Caballero, *Journal of Catalysis* 115, 567 (1989)
25. C. Laiyuan, N. Yuenquin, Z. Jingling, L. Liwv, L.Xihvi, and C. Sen, *Journal of Catalysis* 145, 132 (1994)
26. R. Prestivik, K. Moljord, K. Grande, and A. Holmen, *Journal of Catalysis* 174, 119(1998).
27. V. Pitchon, J.F. Zins, L. Hilaire, and G. Maire, *Reaction Kinetics Catalysis Letters* 59(2).
28. C. de Leitenburg, A. Trovarelli, and J. Karpar, *Journal of Catalysis* 166, 98 (1997)
29. S. Salasc, U. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, and N. Movaddib-Moral, *Journal of Catalysis* 189, 401 (2000)
30. A. C. S. F., Santos, S., Damyanova, Texeira, G. N., R., Mattos, L. V., Noronha, F. B., Passos, F. B., and Bueno, J. M. C. (2005) The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane. *App. Catal. A.* 290, 123-132

CAPÍTULO IV

1. L. F. Liotta, and G. Deganello (2003) Thermal stability, structural properties and catalytic activity of Pd catalyst support on Al₂O₃-CeO₂-BaO mixed oxides prepared by sol-gel method. *J. Mol. Catal. A.* 204-205, 763-770
2. A. C. S. F., Santos, S., Damyanova, G. N., R., Texeira, L. V., Mattos, F. B., Noronha, F. B., Passos, and J. M. C. Bueno, (2005) The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane. *App. Catal. A.* 290, 123-132
3. H. C.; Yao, Y. F. Yao, Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage. *J. Catal.* 86 (1984) 254.
4. M.; Haneda, T.; Mizushima, N. Kakuta, Synergistic effect between Pd and nonstoichiometric Cerium oxide for oxygen activation in methane oxidation. *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 6579-6587.
5. J. Z., Shyu, W. H., Weber, H. S. Gandhi, (1988). Surface Characterization of Alumina-Supported Ceria, *J. Phys. Chem.*, 92, 4964-4970.
6. P., Gelin, M. Primet, Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review, *Appl. Catal. B.* 39 (2002) 1-37.

7. S. E., Oh, P. J., Mitchell and R. M. Siewert Methane oxidation over alumina-supported noble metal catalysts with and without cerium additives. *J. Catal.*, 132 (1991) 287-301.
8. H. Perez: Efecto de la adición de la ceria en las propiedades Fisicoquímicas y redox de Catalizadores de platino soportado en Alúmina- ceria para la oxidación total de compuestos volátiles, Tesis Doctoral, UAM- Iztapalapa, México 2008.
9. A. Martínez- Arias, M. Fernández García, L. N. Salamanca, R. X. Valenzuela, J. C. Conesa, and J. Soria, *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 4038 (2000)
10. J. Guzmán, S. Carrettin, and A. Corma, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (10), 3286 (2005)
11. V. V. Pushkarev, V. I. Kovalchuk, and J. L. d'Itri, *Journal of Physical chemistry B*, 108, 5341 (2004).
12. C. Liu, K. Domen, Maruya, and Onishi T., *Journal of the American Chemical Society*, 111, 7683 (1989)
13. J.A. Montoya, J.M. Dominguez, J. Navarrete, I. Shifter, T. Viveros, D. Chadwick, and K. Zheng, *Journal of sol- gel Science and Technology*, 2, 431 (1994).
14. J.A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, and R. Gómez, *Journal of Physical Chemistry B*. 103, 229 (1999).

15. A. Vázquez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales, and O. Navarro, *Journal of Solid State Chemistry*, 128 (2), 161 (1997).
16. H.C. Yao and Y.F. Yu Yao, *Journal of Catalysis* 86, 254 (1984).
17. A. Trovarelli, *Catalysis Reviews- Science and Engineering*, 5, 439 (1996).
18. E. Rogemond, R. Fréty, V. Perrichón, M. Primet, S. Salasc, M. Chevrier, C. Gauthier, and F. Mathis, *Journal of Catalysis* 169, 120 (1997).
19. R.M. Navarro, M.C. Álvarez- Galván, M, Cruz Sánchez, F. Rosa, and J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental*, 55 (4), 229 (2005).
20. J. Guzmán- López, H. Pérez- Pastenes, J. Trejo Gaytán, and T. Viveros- García, *Revista Mexicana de IngenieríaQuímica*, 1 (1-2), 29 (2002).
21. H. Knözinger and P. Ratnasamy, *Catalysis Reviews- Science and Engineering* 17 (1), 31 (1978).
22. A. Vargas, J.A. Montoya, C. Maldonado, I. Hernández- Pérez, D.R. Acosta, J. Morales, *Microporous Materials* 74,1 (2004).
23. J.A. Wang. X. Bokhimi, O. Navarro, T. López, F. Tzompanntzi, R. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos, E. López- Salinas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 137 (1-3), 239 (1999).
24. M.R. Gallego, *la difracción de los rayos X*, tercera edición, 1982, 70pp.
25. F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, and M. Giona, *Journal of Catalysis*, 193, 273 (2000).

26. S. Damyanova, C.A. Pérez, M. Schmal, J.M.C. Bueno, *Applied Catalysis A: General*, 234 (1-2), 271 (2002).
27. S. J.M.C. Damyanova, Bueno. *Applied Catalysis A: General* 253 (2003) 135-150.
28. C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, T. Onish, *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 410 (1991).
29. C. Laiyuan, N. Yuequin, Z. Jingling, L. Liwu, L. Xihui, and C. Sen, *Journal of Catalysis* 145, 132 (1994).
30. R. Prestvik, K. Moljord, K. Grande, and A. Holmen, *Journal of Catalysis* 174, 119 (1998).
31. V. Pitchon, J.F. Zins, L. Hilaire, and G. Maire, *Reaction Kinetics Catalysis Letters* 59 (2), 203 (1996).
32. H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, and J. Volter, *Journal of Catalysis* 81, 8 (1983).
33. P. Malet, G. Munera, and A. Caballero, *Journal of Catalysis* 115, 567 (1989).
34. J.Z. Shyu and K. Otto, *Journal of Catalysis* 115, 16 (1989).
35. C. de Leitenburg, A. Trivarelli, and J. Kaspar, *Journal of Catalysis* 166, 98 (1997).
36. H.Kakuta, M.Haneda, *Shokubai* (1997), 39, 316.

37. J. Escobar, J.A. de los Reyes, and T. Viveros, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 666 (2000).

38. R. Ramírez, T. Viveros, L. Balderas, I. Elizalde, E. Mendoza, (2006).

Síntesis y caracterización catalizadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ para la oxidación total de metano, presentado en el simposium Ibero- Americano de catálisis (XX SICAT) Brasil.

ANEXOS

ANEXOS

Anexo A

Cálculo de la altura del lecho catalítico.

$$\tau = \frac{V}{v_0} \text{ donde LHSV} = \frac{1}{\tau} = 52\,000 \text{ hr}^{-1} \text{ y } v_0 = 208 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$$

$$V = \frac{208 \frac{\text{ml}}{\text{min}}}{52\,000 \frac{1}{\text{hr}} * \frac{1\text{hr}}{60\text{min}}}, V = 0.24 \text{ cm}^3$$

$$\phi_{\text{Reactor}} = 1.5 \text{ cm}$$

$$h = \frac{V}{\pi * \frac{\phi^2}{4}}, h = \frac{0.24 \text{ cm}^3}{\pi * \frac{1.5^2}{4}} \text{ Finalmente } h = 1.3 \text{ mm}$$

Anexo B

CÁLCULOS

Secuencia de cálculos para la obtención de 10 g de catalizador Pt / Al₂O₃-CeO₂ y Pd / Al₂O₃-CeO₂

Considerando un 2 % masa de CeO₂ y 0.25 % masa de Pt y Pd.

SIMBOLOGIA	
m	Masa
V	Volumen
MM	Masa Molar

Para obtener 10 g de Pt / Al₂O₃ - CeO₂ se necesitan:

- 9.775 g de Al₂O₃
- 0.200 g de CeO₂
- 0.025 g de Pt.
- 0.025 g de Pd

1. Cálculo de la masa de óxido de cerio.

$$m_{\text{CeO}_2} = 10\text{gPt} / \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 * \left[\frac{2\%}{100\%} \right] = 0.200\text{gCeO}_2$$

2. Cálculo de la masa de platino y paladio.

$$m_{\text{Pt}} = 10\text{gPt} / \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 * \left[\frac{0.25\%}{100\%} \right] = 0.025\text{gPt}$$

$$m_{\text{Pd}} = 10\text{gPd} / \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 * \left[\frac{0.25\%}{100\%} \right] = 0.025\text{gPd}$$

3. Cálculo de la masa de alúmina.

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10\text{gPt} / \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - [0.200\text{gCeO}_2 + 0.025\text{gPt}] = 9.775\text{gAl}_2\text{O}_3$$

4. Cálculo de la masa de aluminio.

$$m_{\text{Al}} = 9.775\text{gAl}_2\text{O}_3 * \left[\frac{\text{PMAI}_2}{\text{PMAI}_2\text{O}_3} \right] = 9.775\text{g} * \left[\frac{54\text{g/gmol}}{102\text{g/gmol}} \right] = 5.175\text{gAl}$$

5. Cálculo de la masa de trisecbutóxido de aluminio al 100 %.

$$m_{\text{T.S.A.}} = \text{gAl} * \left[\frac{\text{PMT.S.A}}{\text{PMAI}_2} \right] = 5.175\text{g} * \left[\frac{246.33\text{g/gmol}}{54\text{g/gmol}} \right] = 23.607\text{g.T.S.A}$$

6. Cálculo de la masa de trisecbutóxido de aluminio al 98 %

$$m_{\text{T.S.A.}@98\%} = \text{gT.S.A.} * \left[\frac{100\% \text{pureza}}{98\% \text{pureza}} \right] = 23.607\text{g} * \left[\frac{100}{98} \right] = 24.088\text{gT.S.A.}@98\%$$

7. Cálculo del volumen de trisecbutóxido de aluminio.

$$V_{T.S.A.} = \frac{g.T.S.A.}{\frac{g}{mL} T.S.A.} = \frac{24.088g}{0.967g/mL} = 24.910mLT.S.A.$$

8.-Cálculo de la masa molar del alcohol.

La relación molar utilizada se toma en función del alcóxido (T.S.A.)

T.S.A.-alcohol, 1:65.

$$MM_{alcohol} = \left[\frac{g.T.S.A@98\%}{PMT.S.A} \right] * 65 = \left[\frac{24.088g}{246.33g/gmol} \right] * 65 = 6.356gmolalcohol$$

9. Cálculo de la masa de alcohol al 100 %

$$m_{alcohol} = g.alcohol * P_{alcohol} = 6.356gmol * 60g/gmol = 381.378galcohol$$

10. Cálculo de la masa de alcohol al 99.5 %.

$$m_{alcohol @ 99.5\%} = g.alcohol * \left[\frac{100\%pureza}{99.5\%pureza} \right] = 381.378g * \left[\frac{100}{99.5} \right] = 383.294galcohol@99.5\%$$

11. Cálculo del volumen de alcohol.

$$V_{\text{alcohol}} = \frac{\text{g.alcohol@ 99.5\%}}{\frac{\text{g}}{\text{mL}} \text{ alcohol}} = \frac{383.294\text{g}}{0.79\text{g/mL}} = 485.182\text{mL alcohol}$$

12. Cálculo del volumen de alcohol que hay que adicionar al reactor.

$$V_{\text{reactor}} = V_{\text{alcohol}} - [V_{\text{embudo 1}} + V_{\text{embudo 2}}] = 485.182\text{mL} - [120 + 70] = 295.182\text{mL}$$

13. Cálculo de la masa molar de agua.

La relación molar utilizada se tomó en función del alcóxido (T.S.A.)

T.S.A.-agua , 1:10.

$$MM_{\text{H}_2\text{O}} = \left[\frac{\text{g.T.S.A. @ 98\%}}{\text{PMT.S.A}} \right] * 10 = \left[\frac{24.088\text{g}}{246.33\text{g/gmol}} \right] * 10 = 0.978\text{gmolH}_2\text{O}.$$

14. Cálculo de la masa de agua.

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot PM_{\text{H}_2\text{O}} = 0.978 \text{ mol} \cdot 18 \text{ g/mol} = 17.602 \text{ g H}_2\text{O}.$$

15. Cálculo del volumen de agua.

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{17.602 \text{ g}}{1 \text{ g/mL}} = 17.602 \text{ mL H}_2\text{O}.$$

16. Cálculo de la masa molar de ácido nítrico.

La relación molar utilizada se tomó en función del alcóxido (T.S.A.)

T.S.A.- ácido nítrico, 1:0.2.

$$MM_{\text{ácido}} = \left[\frac{\text{g.T.S.A.}@98\%}{\text{PMT.S.A}} \right] * 0.2 = \left[\frac{24.088\text{g}}{246.33\text{g/gmol}} \right] * 0.2 = 0.0196\text{gmolácido}$$

17. Cálculo de la masa de ácido nítrico al 100 %

$$m_{\text{ácido}} = \text{gmolácido} * \text{PMácido} = 0.0196\text{gmol} * 63\text{g/gmol} = 1.232\text{g.ácido}$$

18. Cálculo de la masa de ácido nítrico al 65 %.

$$m_{\text{ácido.}@65\%} = \text{g.ácido} * \left[\frac{100\% \text{pureza}}{65\% \text{pureza}} \right] = 1.232\text{g} * \left[\frac{100}{65} \right] = 1.896\text{g.ácido}@65\%$$

19. Cálculo del volumen del ácido nítrico.

$$V_{\text{ácido}} = \frac{\text{g.ácido@65\%}}{\frac{\text{g}}{\text{mL}} \text{ácido}} = \frac{1.896\text{g}}{1.4\text{g/mL}} = 1.354\text{mLácido}$$

20. Cálculo de la masa de cerio.

$$m_{\text{Ce}} = 0.2\text{gCeO}_2 * \left[\frac{140\text{g/gmolCe}}{172\text{g/gmolCeO}_2} \right] = 0.163\text{g.Ce}$$

21. Cálculo de la masa de nitrato de cerio al 100 %.

$$m_{\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.163\text{gCe} * \left[\frac{1\text{gmolCe(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1\text{gmolCe}} \right] \left[\frac{434\text{g/gmol}}{140\text{g/gmol}} \right] = 0.505\text{gCe(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

22. Cálculo de la masa de nitrato de cerio al 99%.

$$m_{\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}@99\%} = 0.505\text{g} * \left[\frac{100\% \text{pureza}}{99\% \text{pureza}} \right] = 0.510\text{g.Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O.}@ 99\%$$

ANEXO C

ENSAMBLE.

Considerando el diagrama de flujo del equipo 2.3.2 y con los cuatro sistemas descritos anteriormente, se define la interconexión de las partes.

a) Sistema general. Se fijan los tubing por donde pasan los gases a un panel de acrílico fijo a una estructura metálica. Estos tubing están acoplados a los filtros, que a su vez están conectados a las válvulas controladoras de flujo másico (VC); a la salida de éstas, se encuentran las válvulas check (VCH). Posteriormente, una serie de válvulas de tres vías (VTV) para manejar la dirección de los gases, ya sea solos o como mezcla. Todos los gases de reacción se encuentran dirigidos al reactor o al "by-pass", para después ser enviados al catarómetro o al cromatógrafo, utilizador para cualificar y cuantificar y separar sustancias y procesar la información para su análisis.

b) Sistema de reacción. El horno se conecta a la fuente de energía, la cual también está conectada al controlador de temperatura; el termopar se introduce al termopozo del reactor y se conecta al controlador de temperatura.

c) Sistema de adquisición de datos. El catarómetro tiene una salida de señal, la cual se conecta al Peak Simple y éste a la computadora.

CALIBRACIÓN DE LOS EQUIPOS Y ACCESORIOS.

Es necesario que todos los equipos para el análisis o caracterización funcionen correctamente, es decir, que realicen las operaciones requeridas y lo hagan de manera eficiente, de tal manera que los resultados sean confiables, reproducibles y veraces. Ésta es la razón por la cual los equipos deben ser calibrados antes de usarse.

CALIBRACIÓN DE LAS VÁLVULAS CONTROLADORAS DE FLUJO MÁSSICO (VC).

Esta se realiza con la ayuda de un medidor de flujo previamente calibrado, el cual sirve como referencia para la calibración de los controladores de flujo utilizados durante la etapa de experimentación. En la figura C1 se muestra la curva de calibración realizada para la válvula controladora de flujo de He₂/Ar₂. Y de la misma manera se calibra el resto de controladores de flujo mássico.

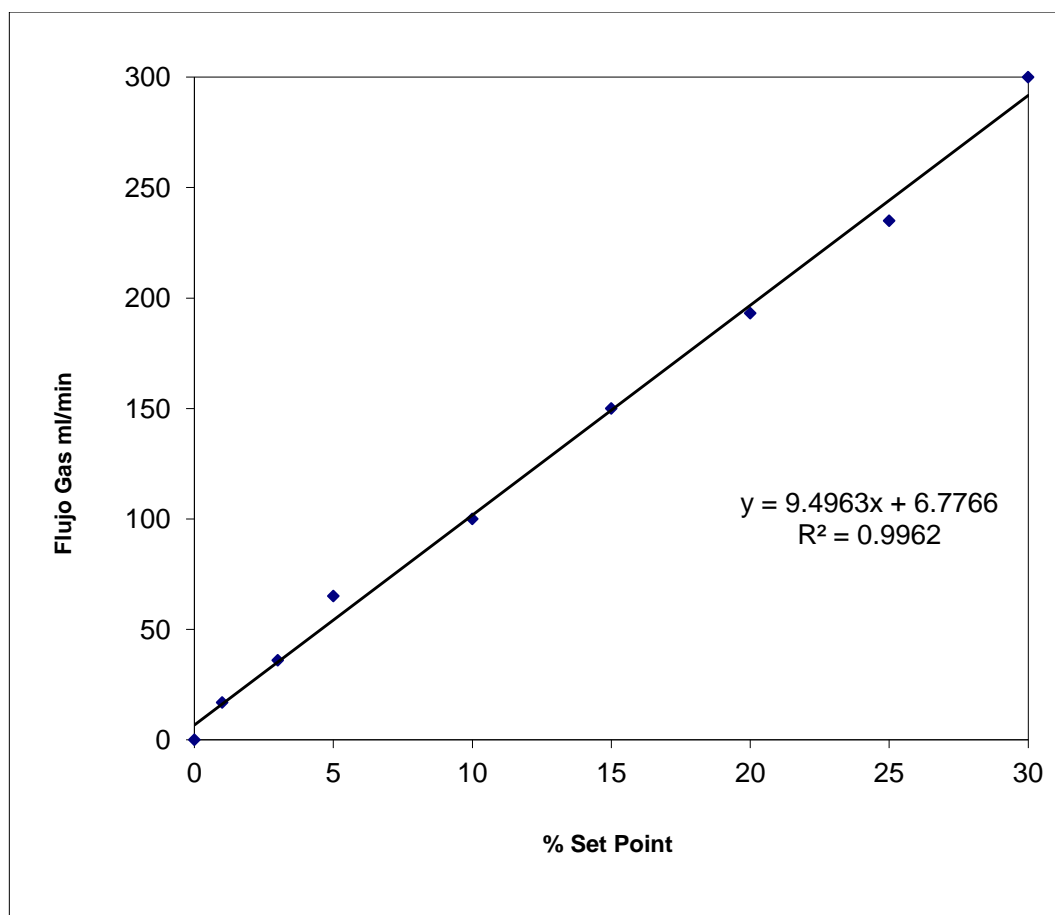


Fig. C1 Curva de calibración de la válvula controladora de flujo másico para la mezcla H₂(10%)/Ar₂.

CALIBRACIÓN DEL SISTEMA DE CALENTAMIENTO (HORNO).

Se lleva a cabo con termopar previamente calibrado, el cual sirve como referencia para la comprobación de la respuesta de los controladores utilizados durante la etapa de experimentación.

Los resultados obtenidos de las calibraciones promedio del sistema de calentamiento así como las de calibración promedio contra el tiempo para ambas programaciones como se muestran en las figuras C2 y C3

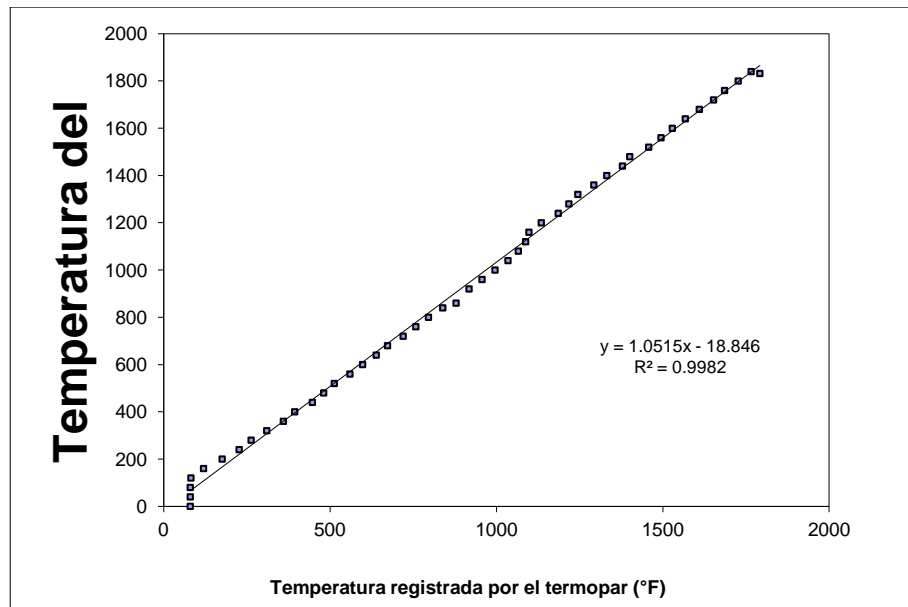


Fig. C2 Curva de calibración del sistema de calentamiento.

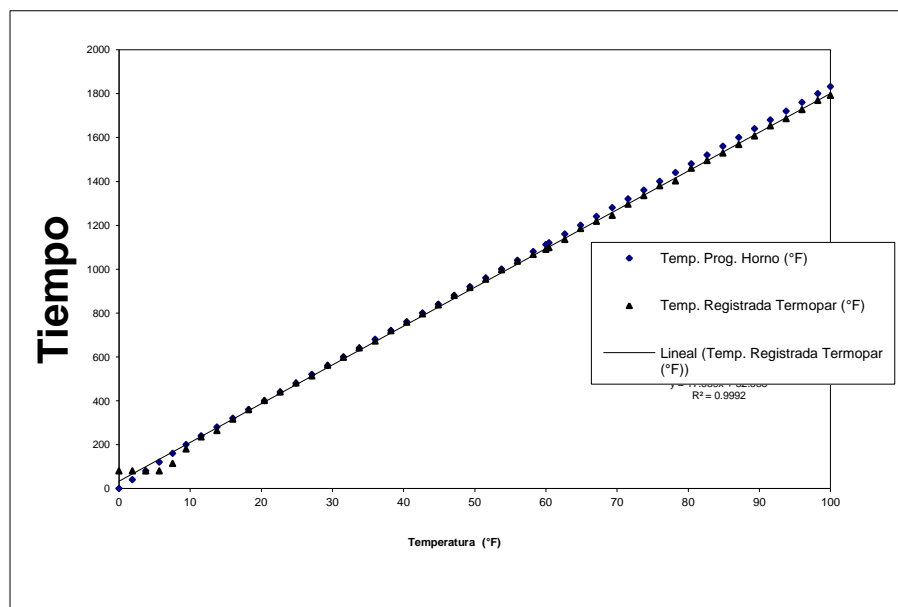


Fig. C3 Curva de calibración del sistema de calentamiento vs tiempo.

CALIBRACIÓN DEL CATARÓMETRO.

El catarómetro se calibra tomando como referencia una muestra testigo o blanco y la muestra gaseosa y se coloca un medidor de flujo a la salida de ambas vías para verificar que sea de 1000 ml/min. Ajustar la intensidad de corriente con la perilla ubicada en la carátula de éste, girando la perilla en el sentido de las manecillas del reloj se alcanzan 100 mA, con los que indica trabajar el manual del catarómetro.

REDUCCIÓN DE LOS CATALIZADORES POR LA TÉCNICA DE TERMORREDUCCIÓN PROGRAMADA (TPR).

1. Introducir el material a caracterizar y reducir dentro del reactor (sobre el lecho catalítico).
2. Encender la fuente de poder, con ella el controlador de temperatura y de flujo, el sistema de adquisición de datos (CPU, el monitor y el Peak Simple).
3. Poner el reactor dentro del horno.
4. Conectar el reactor a las terminales de las líneas o vías de operación.
5. La línea que pasa por la válvula de aguja, y entra al catarómetro en la conexión para la referencia.
6. La línea que pasa por el reactor y entra al catarómetro en la conexión de la muestra problema.

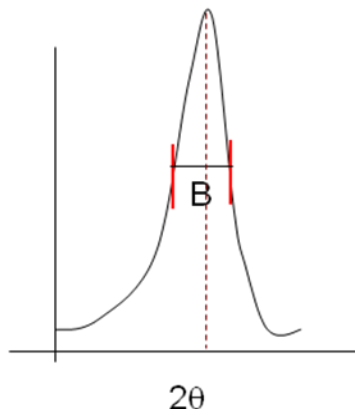
7. Programar el sistema de calentamiento a diferentes condiciones de operación.
8. Alimentar la mezcla gaseosa de H₂/Ar₂.
9. Encender el catarómetro y realizar ajustes en él, así como en el controlador de flujo
10. Abrir el programa y un archivo nuevo en el sistema de adquisición de datos
11. Ajustar el rango de los ejes ("X" e "Y") acorde con la bibliografía correspondiente al material a analizar.
12. Encender simultáneamente con el sistema de adquisición de datos, la rampa de calentamiento, y realizar corridas de caracterización TPR y reducción del catalizador.

Este procedimiento se repite para cada uno de los catalizadores a evaluar.

ANEXO D

Cálculo del tamaño de cristal de la ceria

Ecuación de Scherrer $t = 0.9 \lambda / B \cos(\theta)$



B ancho medio del pico, en radianes = 0.0183
 θ ángulo de Bragg = 14.3°
 λ longitud de la radiación de la lámpara = 1.5406 Å
t tamaño del cristal = 78 Å



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00041

Matrícula: 096100751

PREPARACION, CARACTERIZACION Y EVALUACION CATALITICA DE CATALIZADORES DE Pt Y Pd SOPORTADOS EN $Al_2O_3-CeO_2$ PARA LA OXIDACION TOTAL DEL METANO.

En México, D.F., se presentaron a las 10:00 horas del día 10 del mes de septiembre del año 2010 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. ISAIAS HERNANDEZ PEREZ
- DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO
- DR. MARIA ELENA MANRIQUEZ RAMIREZ
- DRA. MARIA DE LOURDES MOSQUEIRA MONDRAGON
- DR. TOMAS VIVEROS GARCIA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:



DOCTOR EN CIENCIAS

DE: ROMAN RAMIREZ LOPEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

ROMAN RAMIREZ LOPEZ
ALUMNO

REVISÓ




LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI



DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

PRESIDENTE



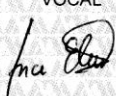
DR. ISAIAS HERNANDEZ PEREZ

VOCAL

CANCELADO

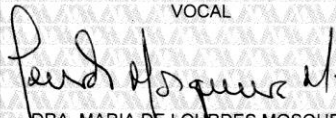
DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO

VOCAL



DR. MARIA ELENA MANRIQUEZ RAMIREZ

VOCAL



DRA. MARIA DE LOURDES MOSQUEIRA
MONDRAGON

SECRETARIO



DR. TOMAS VIVEROS GARCIA