

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA  
UNIDAD IZTAPALAPA



TESIS:

*Síntesis y caracterización de catalizadores Rh y Rh-Au soportados en  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  para la oxidación vía húmeda de contaminantes orgánicos.*

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)  
PRESENTA:

*I. Q. Adrián Cervantes Uribe*

NOMBRE DEL ASESOR(A):

*Dra. Gloria Alicia del Ángel Montes*



SINTESIS Y CARACTERIZACION  
DE CATALIZADORES Rh y Rh-Au  
SOPORTADOS EN TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>  
PARA LA OXIDACION VIA  
HUMEDA DE CONTAMINANTES  
ORGANICOS.

En México, D.F., se presentaron a las 14:00 horas del día 29 del mes de agosto del año 2014 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. JOSE RICARDO GOMEZ ROMERO
- DR. MIGUEL TORRES RODRIGUEZ
- DR. JOSE GILBERTO TORRES TORRES
- DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA
- DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES



ADRIAN CERVANTES URIBE  
ALUMNO

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 (QUIMICA)  
DE: ADRIAN CERVANTES URIBE

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.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. JOSE RICARDO GOMEZ ROMERO

VOCAL

DR. MIGUEL TORRES RODRIGUEZ

VOCAL

DR. JOSE GILBERTO TORRES TORRES

VOCAL

DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA

SECRETARIO

DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES

# Agradecimientos

Dra Gloria Alicia del Ángel Montes: por el apoyo y comentarios para la realización de esta tesis.

A los Doctores: Armando Vázquez, Alma, Federico Gonzales, Marcos Esparza, Ciro, Beltramini

A mi amiga: Dra. María Antonia LunaGómez Rocha

A mis compañeros y amigos: Israel Kano, Israel Rangel, Carlos Guzmán, Francisco, Menandro Camarillo, Ponciano, Miguel Hurtado, Miguel (Miguelon), Claudia Gómez, Marina Caballero, Melannie Samantha Martínez, Emilio Bonilla, Lalo Cárdenas, Jesús, Adrián.

A mis sinodales: Francisco Tzompantzi, Miguel Torres, Ricardo Gómez, Gilberto Torres y Rodolfo Zanella. Por su tiempo, atención, comentarios y sugerencias para mejorar esta tesis.

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

CONACyT

# Dedicatoria

A Dios

A mis padres: Juliana Uribe Cruz y Gerardo Cervantes Rosas.

A mi hermano: Gerardo Cervantes Uribe.

A mis sobrinos: Irvin Gerardo Cervantes Escamilla y Evelyn Valeria Cervantes Escamilla.

A mi abuelo: Silviano Uribe Becerril.

A I.B.I. Shadia Micheel Martínez Domínguez, te amo nena.

A la memoria

María de Jesús Uribe, Consuelo Rosas Almansa

# ÍNDICE

RESUMEN .....	10
INTRODUCCIÓN .....	12
JUSTIFICACIÓN.....	14
ANTECEDENTES.....	17
ESTUDIO TERMODINÁMICO.....	22
HIPÓTESIS .....	27
OBJETIVOS .....	28
ELV (EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR) .....	29
<b>CATALIZADORES Ti – Ce.....</b>	<b>33</b>
<i>SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS Ti-Ce, SOL-GEL.....</i>	33
<i>DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX) .....</i>	33
<i>MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET) .....</i>	35
<i>INFRARROJO CON TRANSFORMADAS DE FOURIER-PIRIDINA (ITF-PIRIDINA) .....</i>	39
<i>REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP) .....</i>	40
<i>ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.....</i>	41
<i>TRANSFERENCIA DE MASA .....</i>	43
<i>EVALUACIÓN CATALÍTICA .....</i>	46
<i>OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (OTP) .....</i>	50
<i>INFRARROJO CON TRANSFORMADAS DE FOURIER (IRTF).....</i>	51
<i>DISCUSIÓN.....</i>	52
<b>CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Rh .....</b>	<b>56</b>
<i>PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS <b>RhTiO<sub>2</sub> – CeO<sub>2</sub></b> .....</i>	56
<i>DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX) .....</i>	56
<i>ADSORCIÓN DE NITRÓGENO .....</i>	57
<i>INFRARROJO CON TRANSFORMADAS DE FOURIER-PIRIDINA (IRTF-PIRIDINA) .....</i>	58
<i>REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP) .....</i>	60
<i>INFRARROJO CON TRANSFORMADAS DE FOURIER-CO (IRTF-CO) .....</i>	60
<i>QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO .....</i>	62
<i>MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET) .....</i>	63
<i>ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA POR ACOPLAMIENTO PLASMA INDUCTIVO (EEA-IP).....</i>	65
<i>EVALUACIÓN CATALÍTICA .....</i>	65
<i>OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (OTP) .....</i>	68
<i>DISCUSIÓN.....</i>	70
<b>CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Au .....</b>	<b>75</b>
<i>SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE ORO. ....</i>	75
<i>DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX) .....</i>	75
<i>ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.....</i>	76
<i>INFRARROJO CON TRANSFORMADAS DE FOURIER (IRTF-PIRIDINA).....</i>	78

<i>REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)</i> .....	79
<i>INFRARROJO CON TRANSFORMADAS DE FOURIER-CO (IRTF-CO)</i> .....	80
<i>QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO</i> .....	80
<i>ANGULO ANULAR ALTO DE CAMPO OSCURO (AAACO)-MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (MBET)</i> .....	81
<i>ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA POR ACOPLAMIENTO DE PLASMA INDUCTIVO (EEA-IP)</i> .....	82
<i>EVALUACIÓN CATALÍTICA</i> .....	82
<i>OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (OTP)</i> .....	85
<i>DISCUSIÓN</i> .....	87
<b>CATALIZADORES BIMETÁLICOS Au – Rh</b> .....	<b>89</b>
<i>SÍNTESIS DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS</i> .....	90
<i>DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)</i> .....	91
<i>ADSORCIÓN DE NITRÓGENO</i> .....	92
<i>INFRARROJO CON TRASFORMADAS DE FOURIER-PIRIDINA</i> .....	93
<i>REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)</i> .....	94
<i>INFRARROJO CON TRASFORMADAS DE FOURIER-CO</i> .....	96
<i>QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO</i> .....	97
<i>MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)</i> .....	97
<i>ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA POR ACOPLAMIENTO DE PLASMA INDUCTIVO (EEA-IP)</i> .....	100
<i>EVALUACIÓN CATALÍTICA</i> .....	100
<i>OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (OTP)</i> .....	103
<i>DISCUSIÓN</i> .....	104
<b>DISCUSIÓN GENERAL</b> .....	<b>106</b>
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>107</b>
<b>PERSPECTIVAS</b> .....	<b>108</b>
<b>APÉNDICE A</b> .....	<b>109</b>
<b>APÉNDICE B</b> .....	<b>111</b>
<b>APÉNDICE C</b> .....	<b>120</b>
<b>APÉNDICE D</b> .....	<b>120</b>
<b>APÉNDICE E</b> .....	<b>123</b>
<b>APÉNDICE F</b> .....	<b>124</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>126</b>

# Índice de Figuras

Figura 1 Estructura de la molécula de MTBE.....	13
Figura 2. Presiones de vapor de MTBE y agua.....	30
Figura 3. Equilibrio Líquido-Vapor para el sistema MTBE-Agua. ....	31
Figura 4. Difractogramas de los óxidos mixtos sintetizados. A: Difracción de los planos característicos estructura de anatasa del óxido de titanio, B: Difracción de los planos característicos de estructura de brookita y C: Difracción de los planos característicos de cerianita del óxido de cerio.....	34
Figura 5. Micrografías de los óxidos sintetizados.....	36
Figura 6. Distancias interplanares de las muestras Ti, TiCe5 y TiCe20. Ti óxido de titanio, Ce óxido de cerio. (b) Refinamiento de las difracciones de rayos-x de los materiales. ....	38
Figura 7. Espectros Obtenidos por la técnica IRTF-Piridina para los óxidos sintetizados.....	39
Figura 8. Espectros de la técnica de RTP de los óxidos sintetizados. ....	41
Figura 9. Sorción de los materiales sintetizados. ....	42
Figura 10. Velocidad de agitación óptima para evitar la los fenómenos de transporte externos. ....	44
Figura 11. Tamaño óptimo de partícula catalítica para evitar los fenómenos de transferencia de masa internos. ....	44
Figura 12. Reactor batch de tres fases. ....	45
Figura 13. Conversión de MTBE (XMTBE) en función del tiempo.....	47
Figura 14. Concentración de los productos identificados para los óxidos. ....	48
Figura 15. Rutas de reacción propuestas para el sistema de oxidación de MTBE.....	49
Figura 16. Cantidad de material orgánico depositado en los óxidos. ....	50
Figura 17. Infrarrojo de la muestra TiCe5 antes (TiCe5) y después (TiCe5xn) de la reacción. ....	51
Figura 18. Formación de nuevos sitios ácidos en los materiales. A) sustitución de átomos de titanio por átomos de cerio. B) deshidroxilación de los catalizadores. C) concentración de cerio mayor o igual al 10%. ....	52
Figura 19. Patrones de difracción para los óxidos impregnados con rodio. A: Difracción característica de los planos de la estructura anatasa. C: Difracción característico de los planos de la estructura de cerianita. ....	57
Figura 20. Isotermas de adsorción de nitrógeno para los catalizadores monometálicos de Rh.....	58
Figura 21. Espectros obtenidos por la técnica IRTF-Piridina para los catalizadores. ....	59
Figura 22. Perfiles de reducción de los catalizadores.....	60
Figura 23. Espectros de vibración de CO para los catalizadores monometálicos. ....	61
Figura 24. Resultados de la caracterización por MET y EDS.....	64
Figura 25. Conversión de MTBE de los catalizadores monometálicos de rodio en función del tiempo. ....	66
Figura 26. Productos de reacción para los catalizadores en función del tiempo. ....	67
Figura 27. Perfil de estabilidad del catalizador referencia y el más activo. ....	68
Figura 28. Cantidad de carbón orgánico depositado en los catalizadores monometálicos.....	69
Figura 29. Velocidad de reacción en función del pH.....	71
Figura 30. Tamaños promedio de la partícula de rodio determinado directamente por MET.....	72
Figura 31. Difracciones de los catalizadores monometálicos de oro. A: Difracción de la estructura de anatasa del óxido de titanio. R: Difracción de la estructura de rutilo del óxido de titanio. ....	76
Figura 32. Isotermas de los catalizadores monometálicos de Au. ....	77
Figura 33. IRTF-Piridina para los catalizadores monometálicos de oro. ....	78
Figura 34. Perfiles de reducción para los catalizadores monometálicos de Au. ....	79
Figura 35. IRTF-CO de los catalizadores monometálicos de Au.....	80
Figura 36. Imágenes de la técnica AAACO-MBET.....	81

<i>Figura 37. Conversión de MTBE. eb función del tiempo. ....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 38. Productos identificados para los catalizadores monometálicos de Au. ....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 39. Estabilidad de los catalizadores monometálicos de Au. ....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 40. Cantidad de carbón depositado en los catalizadores monometálicos de Au. ....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 41. Sistema de síntesis de los catalizadores bimetálicos. ....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 42. Difracción de rayos-x para las muestras bimetálicas. A: Difracción de la estructura de anatasa del óxido de titanio. R: Difracción de la estructura de rutilo del óxido de titanio. ....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 43. Isotermas de adsorción para los catalizadores bimetálicos. ....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 44. Análisis por IRTF-Piridina para las muestras bimetálicas. ....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 45. Perfiles de reducción para los catalizadores bimetálicos. ....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 46. Perfiles de reducción de todas las muestra, (a) Rh, AuRh, y Au soportados en Ti. (b) Rh, AuRh y Au soportados en TiCe5. (c) Rh, AuRh y Au soportados en TiCe20. ....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 47. IRTF-CO de los catalizadores monometálicos y bimetálicos. a) comparativa del espectro de CO de los catalizadores RhTi y AuRhTi. b) comparativa del espectro de CO de los catalizadores RhTiCe5 y AuRhTiCe5. c) comparativa del espectro de CO de los catalizadores RhTiCe20 y AuRhTiCe20. ....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 48. MET y análisis elemental de los catalizadores bimetálicos. ....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 49. MET del catalizador bimetálico AuRhTi. a) Zona donde se realizó análisis elemental para encontrar Au y Rh. b) Zona de medición de distancias interplanares. C) Patrones de difracción del catalizador AuRhTi. ....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 50. Conversión de MTBE de los catalizadores bimetálicos en función del tiempo. ....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 51. Productos identificados para los catalizadores bimetálicos. ....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 52. Estabilidad de todos los catalizadores. ....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 53. Cantidad de carbón orgánico depositado en los catalizadores bimetálicos. ....</i>	<i>103</i>

# Índice de Tablas

Tabla 1. Técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores. ....	29
Tabla 2. Muestra sintetizada y símbolo a utilizar en la redacción. ....	33
Tabla 3. Tamaño de cristal calculado por la ecuación de Scherrer. ....	35
Tabla 4. Tamaños de los materiales calculados directamente de las micrografías. * Tamaño del cristal de óxido de titanio en su estructura de anatasa.....	37
Tabla 5. Sitios ácidos de tipo Lewis. ....	40
Tabla 6. Área superficial específica y tamaño de poro. $C_{BET}$ = Constante obtenida por la ecuación BET.....	42
Tabla 7. Velocidad de reacción inicial, conversión de MTBE y COT. $X_{MTBE}$ = Conversión de MTBE por cromatografía a 60min. $X_{COT}$ = Conversión por Carbón Orgánico Total a 60 min. $r^2$ coeficiente de regresión lineal.....	47
Tabla 8. Cantidad de piridina por metro cuadrado.....	53
Tabla 9. Notación de los catalizadores. ....	56
Tabla 10. Área superficial específica de los catalizadores. ....	58
Tabla 11. Cantidad de piridina para los catalizadores de rodio. ....	59
Tabla 12. Resultados de la quimisorción de hidrógeno de los catalizadores de Rh. ....	63
Tabla 13. Tamaño promedio de la partícula metálica de Rh en las muestras.....	64
Tabla 14. Cantidad real de Rh en los catalizadores.....	65
Tabla 15. Conversiones y velocidades de reacción para los catalizadores. $X_{MTBE}$ : Conversión de MTBE por cromatografía a 60min. $X_{COT}$ : Conversión de Carbón Orgánico Total a 60min. . $r^2$ coeficiente de regresión lineal.....	66
Tabla 16. Resultados de los catalizadores con tamaños distintos de rodio. $X_{MTBE}$ = Conversión de MTBE por cromatografía. $X_{COT}$ = Conversión por Carbón Orgánico Total. $r^2$ coeficiente de regresión lineal. ....	73
Tabla 17. Simbología para los catalizadores monometálicos de oro. ....	75
Tabla 18. Área superficial y constante BET para los catalizadores monometálicos de Au.....	77
Tabla 19. Cantidad de sitios ácidos para los catalizadores monometálicos de Au.....	78
Tabla 20. Cálculo del tamaño de partícula metálica de Au a partir de la quimisorción de hidrógeno. ....	81
Tabla 21. Diámetro promedio para los catalizadores de Au.....	82
Tabla 22. Concentración real del metal de oro.....	82
Tabla 23. Conversión y velocidad inicial para los catalizadores monometálicos de Au. $X_{MTBE}$ = Conversión de MTBE por cromatografía a 60min. $X_{TOC}$ = Conversión por Carbón Orgánico Total a 60min. $r^2$ coeficiente de regresión lineal. ....	83
Tabla 24. Simbología para los catalizadores bimetálicos. ....	91
Tabla 25. Área superficial y constante BET para los catalizadores bimetálicos. ....	92
Tabla 26 Tipo y cantidad de sitios ácidos para los catalizadores bimetálicos. ....	94
Tabla 27. Calculo del tamaño, dispersión y área superficial de las partículas metálicas. ....	97
Tabla 28. Tamaños de partícula metálica obtenida de la medición directa de las micrografías. ....	98
Tabla 29. Concentración real de los metales de rodio y oro.....	100
Tabla 30. Actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos. $X_{MTBE}$ = Conversión de MTBE por cromatografía a 60 min. $X_{COT}$ = Conversión por Carbón Orgánico Total a 60 min. $r^2$ coeficiente de regresión lineal.....	101
Tabla 31. Razón de pérdida de actividad de los catalizadores. Reacciones rxn. ....	103

## Abreviaciones

---

<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency
<b>MTBE</b>	Metil ter-butil éter
<b>PAO</b>	Procesos Avanzados de Oxidación
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>OFL</b>	Oxidación en Fase Líquida
<b>OCFL</b>	Oxidación Catalítica en Fase Líquida
<b>ETBE</b>	Etil ter-butil ether
<b>DRX</b>	Difracción de rayos-X
<b>MET</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión
<b>METAR</b>	Microscopía Electrónica de Trasmisión de Alta Resolución
<b>RTP</b>	Reducción a Temperatura Programada
<b>OTP</b>	Oxidación a Temperatura Programada
<b>IRTF-CO</b>	Infrarrojo con Trasformada de Fourier-monóxido de carbono
<b>IRTF-Piridina</b>	Infrarrojo con Trasformada de Fourier-Piridina
<b>EEA-PI</b>	Espectroscopia de Emisión Atómica por acoplamiento de Plasma Inductivo
<b>ELV</b>	Equilibrio Líquido-Vapor
<b>DCT</b>	Detector de Conductividad Térmica
<b>COT</b>	Carbón Orgánico Total
<b>DIF</b>	Detector de Ionización de Flama
<b>BET</b>	Brunauer-Emmett-Teller
<b>IRTF</b>	Infrarrojo con Trasformada de Fourier
<b>AAACO-MBET</b>	Angulo Anular Alto de Campo Oscuro-Microscopía de Barrido Electrónico

---

## Resumen

El MTBE es un compuesto que se emplea en la formulación de la gasolina para incrementar la concentración de oxígeno. Sin embargo, aguas subterráneas se han contaminado con este químico; confiriéndole un sabor y olor desagradable. Para remediar este problema, en esta tesis de doctorado, se estudió la actividad catalítica de los materiales de Rh, Au y Rh-Au soportados en los óxidos  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2 - \text{CeO}_2$ , en la reacción de oxidación catalítica del contaminante MTBE.

Los óxidos  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2 - \text{CeO}_2$  con concentraciones del cerio de 1, 3, 5, 10 y 20% en peso; fueron sintetizados empleando la técnica sol-gel. Posteriormente, estos materiales se les depositó el metal de rodio y el segundo metal, oro, por el método de la recarga.

Todos los catalizadores, fueron caracterizados por difracción de rayos-X, microscopía electrónica de transmisión, sorción de nitrógeno, infrarrojo de piridina, reducción a temperatura programada y oxidación a temperatura programada. Para cuantificar la concentración de los metales (Rh, Au y Rh-Au) se empleó la espectroscopia de plasma de argón acoplado por inducción, los tamaños de las partículas metálicas se calcularon por quimisorción de hidrógeno y microscopía electrónica de transmisión.

La incorporación de cerio al óxido de titanio, cambió las propiedades físicas y químicas del titanio. Los resultados de la actividad catalítica en la oxidación en fase líquida del contaminante MTBE; mostraron que en esta reacción los sitios ácidos son fundamentales para la formación del radical superhidroxilo. La concentración óptima fue de 5% en peso de cerio, con la cual se obtuvo el máximo en la actividad. La presencia de cerio disminuyó la concentración de los productos de reacción y el depósito de material orgánico. En los catalizadores con el metal de rodio, la incorporación de éste, incrementó la actividad y se obtuvo un catalizador bifuncional, tanto el metal como el soporte son responsables de la producción del radical superhidroxilo trayendo como consecuencia la actividad incrementó al doble al compararse con los óxidos, el depósito de material orgánico fue menor. En los catalizadores de oro, la actividad catalítica también se vio favorecida; al igual que el depósito de material orgánico. La estabilidad de estos catalizadores es mejor con respecto a los catalizadores de rodio. La impregnación del segundo metal (Au), por el método de la recarga; incrementó la oxidación y la estabilidad.

# Capítulo I

## Introducción

En las últimas décadas los gobiernos y las industrias se han esforzado para ofrecer una gasolina más limpia. Aumentar el nivel de octanaje en la gasolina fue el primer paso, para lograr este fin se adicionó plomo. Por cada gramo de plomo añadido a 3.78L de gasolina, el octanaje incrementaba 10 veces más [1]. Los vehículos automotores requieren de un mínimo de octanaje para que funcionen adecuadamente y eviten el “golpeteo” (desgaste por explosión). El plomo cumplía adecuadamente estas características, sin embargo, se generaban emisiones al medio ambiente de plomo. Rápidamente la Agencia de Protección al Medio Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés), alentó a la eliminación de este compuesto y con el pasar del tiempo esta se convirtió en una norma. La industria no tuvo otro remedio que buscar otra alternativa; los aromáticos y alcoholes han sido las opciones más populares. Dentro de los aromáticos se encuentran el benceno y tolueno, estos compuestos proporcionan altos niveles de octanaje, pero la presencia de estos produce más humo, contaminación y son un riesgo a la salud ya que el benceno es un compuesto cancerígeno [2]. Entre los alcoholes empleados se encuentra el etanol y metil tert-butil éter (MTBE); a pesar de sus buenas características, también tiene un impacto indeseable sobre el medio ambiente. Este último, se ha detectado en el aire, la existencia de fugas o derrames en los tanques de almacenamiento de los automóviles son las fuentes de contaminación. El trabajo realizado por Hun et al [3] evidencia este hecho, el estudio se enfocó en la calidad del aire en el interior y exterior de algunos hogares. Los resultados muestran la presencia de MTBE suspendido, la mayor concentración de este compuesto se debía a la presencia de automóviles estacionados cerca de las viviendas. Otra de las fuentes de contaminación es la combustión parcial, esto fue mostrado en un estudio relacionado con la calidad del aire realizado por Tovalin et al [4] quien centró el estudio en la ciudad de México y Puebla. Entre los compuestos identificados destaca el MTBE, obteniendo la mayor concentración de  $660\text{mg}/\text{m}^3$  para la ciudad de México, mientras que en Puebla, la concentración del mismo compuesto fue de  $2\text{mg}/\text{m}^3$ . Siguiendo el mismo campo de investigación, está el trabajo realizado por Serrano et al [5]; el área de análisis lo centró en la ciudad de México; entre los compuestos identificados se encontraba el MTBE.

Derrames y filtraciones de los tanques de almacenamiento provocan la contaminación de subsuelo y aguas subterráneas [6]. Iturbe et al [7] realizaron un análisis del subsuelo y del agua subterránea en una zona de almacenaje, entre los compuestos identificados se encontraba el MTBE. Otro estudio realizado por el mismo autor, fue realizado en unidades de distribución ubicados en la ciudad de Michoacán y de la ciudad de México, determinó la existencia de MTBE [8].

La presencia de MTBE suspendido en forma de vapor en el aire puede traer como consecuencia la contaminación de agua de lluvia, así como; de la subterránea. Los cálculos realizados por Squillace así lo indican [9]. A las mismas condiciones en las que se encuentra el agua subterránea, la biodegradación del MTBE es más lenta en comparación con el benceno [10].

En México la gasolina sigue estando formulada con este compuesto; en 2003 el país importó, de los Estados Unidos, más de 400,000 toneladas de este producto con un valor aproximado de 145 millones de dólares. Actualmente se han desarrollado propuestas para suprimir el uso de MTBE, sin embargo, en el Valle de México y ciudades conurbadas se sigue utilizando este aditivo para aumentar la cantidad de oxígeno en la gasolina [11].

La exposición a estos compuestos tienen efectos neurotóxicos agudos en ratas y la inhalación puede producir tumores [12]. El metabolismo del MTBE en el organismo produce cantidades equimolares de t-butanol y formaldehído, compuestos tóxicos y conocidos como compuestos cancerígenos para el ser humano [13]. Las características de este compuesto se presentan a continuación:

Formula molecular  $C_5H_{12}O$

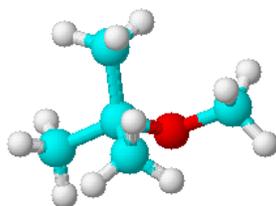


Figura 1 Estructura de la molécula de MTBE.

La estructura que toma esta molécula se muestra en la Figura 1.

#### Propiedades Físicas

- Estado de agregación: líquido
- Apariencia: incoloro
- Densidad:  $0.74\text{g/cm}^3$
- Peso molecular:  $88.15\text{g/mol}$
- Punto de fusión:  $164.6\text{K}$  ( $-108.6^\circ\text{C}$ )
- Punto de ebullición:  $328.5\text{K}$  ( $55.3^\circ\text{C}$ )

#### Propiedades Químicas

- Solubilidad en agua:  $\sim 26\text{ g/L}$  ( $10^\circ\text{C}$ ) –  $42\text{ g/L}$  ( $20^\circ\text{C}$ )

## Peligrosidad

- Punto de inflamabilidad: 245 (−28°C)(c. c.)
- Límite de explosión: 1.65 – 8.4%Vol
- Temperatura de autoignición: 733K (460°C)

## Justificación

El agua potable, omitiendo la que se encuentra en estado sólido, representa el 3% del total contenida en el planeta tierra. El porcentaje restante se refiere aquella con altos contenidos en sal. Del volumen total de agua potable se estima una cantidad de 38 millones de kilómetros cúbicos, sin embargo, se encuentra repartida en múltiples formas. Los lagos, ríos y vapor de agua representan el 4%; con el 21% están las aguas subterráneas, mientras que; los casquetes polares, nieves eternas y glaciares tienen el 75% [14].

Dentro de los múltiples usos que se le destina al agua, la Comisión Nacional del Agua registra los destinos, para tener un mejor control sobre los volúmenes de agua asignados a cada función. Dentro de este registro, se clasifica el destino en dos grupos:

### Usos Consuntivos

- Agrícola
- Abastecimiento público
- Industrial
- Termoeléctricas

### Usos no consuntivos

- Hidroeléctricas

La mayor parte del agua para abastecer el consumo proviene de ríos, arroyos y lagos; estos aportan el 63% de la demanda. Mientras que las aguas subterráneas proporcionan el resto. Dentro de la clasificación de usos consuntivo, la incorporación del agua al su ciclo normal lo realiza con algún contaminante. La Comisión Nacional del Agua define el término de agua residual como aquella a la que se le ha incorporado productos de desecho. El mismo organismo, ha identificado y categorizado las fuentes de contaminación, las cuales son:

- ❖ Aguas Domesticas o Urbanas. En un área estándar de una zona metropolitana se vierte un volumen de agua residual entre 60-80% de sus requerimientos diarios totales, el resto se usa para lavar autos, regar jardines; entre otros usos.
- ❖ Aguas Residuales Industriales. Existe una variedad de compuestos industriales vertidos en agua; así como del consumo y tratamiento de los vertidos.
- ❖ Aguas de uso Agrícola.
- ❖ Aguas Pluviales. El agua que precipita lleva consigo concentraciones significativas de bacterias, petróleo, productos químicos inorgánicos y orgánicos [15].

Con relación a los compuestos químicos que arrastra el agua, se ha identificado un compuesto en particular utilizado en la formulación de la gasolina. Este compuesto es conocido como metil ter-butyl éter (MTBE) [16]. Se han empleado técnicas físicas y químicas para remediar este problema.

#### Técnicas para remover MTBE

Debido a que este compuesto puede estar presente en agua y de la nocividad en la salud, surge la necesidad de removerlo del agua. Existen diversos métodos para lograr este objetivo, los cuales se analizaran a continuación. Existen diversas técnicas para remover el MTBE del agua, las hay tanto físicas como químicas.

#### Técnicas Físicas

##### *Aeración*

Debido a su elevada presión de vapor y baja temperatura de ebullición, se podría esperar que el MTBE sea bastante fácil de eliminar al pasar al aire. Sin embargo, presenta una solubilidad alta en agua y una constante de Henry baja, haciendo la remoción de MTBE difícil, especialmente a bajas concentraciones. El porcentaje de remoción oscila entre 10-95% con soluciones que tienen una concentración de 40µg/L; estos valores dependen de la temperatura y de los flujos utilizados. Un inconveniente de esta técnica es la reincorporación del compuesto al medio ambiente.

##### *Adsorción*

Es la técnica más común para remover el MTBE. El adsorbente más utilizado para tratar el agua es el carbón activado; debido a su alta disponibilidad y costos relativamente bajos. El diseño de la columna para este proceso resulta ser complicado, específicamente en el cálculo de la velocidad de adsorción y las condiciones de operación de la columna. Para una mayor remoción de este compuesto se requiere aumentar la cantidad de carbón activado. Este método remueve eficientemente

soluciones con una concentración de 5.03 – 5.31mg/L con una concentración de carbón activado de 0.26g/L.

Tres tipos de carbón orgánico provenientes de coco, bambú y carbón natural mostraron ser eficientes en la remoción en continuo de 30mg/L de MTBE y una concentración en columna de 50mg/L. El sistema consistía en cuatro columnas con la cantidad de carbón, el flujo de aire arrastraba la cantidad de MTBE y lo introducía al sistema. La adsorción del contaminante era superior al 80% en los tres casos [17].

## Técnicas Químicas

### *Ozonólisis*

La eliminación se promueve a través de los llamados PAO (Procesos Avanzados de Oxidación), donde la reacción es inducida por los radicales  $OH\cdot^-$  como oxidantes. El mecanismo depende del pH [18]. Por medio de esta técnica se ha logrado remover el MTBE en un 30% con un pH = 2 y 80% con un pH = 8. La concentración de ozono requerida fue de 176 mg/L para el primer caso, mientras que el segundo fue de 528 mg/L. Para aumentar el porcentaje de remoción se tiene que aumentar la concentración de los radicales.

### *Tratamiento Fotoquímico*

El MTBE no es una molécula fácil de remover por irradiación UV. Independientemente de la longitud de onda de emisión. La estructura no presenta ninguna dislocación electrónica (dobles enlaces o anillos aromáticos en su estructura), que facilite la degradación por irradiación UV [19].

La fotodegradación de este compuesto se ha llevado a cabo con catalizadores con buenos resultados. Catalizadores de Fe – TiO<sub>2</sub> se emplearon para la degradación de 75 ppm de MTBE y una concentración de catalizador óptima de 2 g/L y un pH de 7; la conversión fue de 100% en 140 min [20].

### *Oxidación en Fase Líquida (OFL)*

Esta técnica involucra una oxidación a temperaturas altas (120 – 320°C) y condiciones de presión entre 0.5 – 20 MPa, es útil para el tratamiento de residuos peligrosos y tóxicos, compuestos no biodegradables. La solubilidad del oxígeno en soluciones acuosas aumenta con la temperatura y presiones altas, proporcionando una fuerza motriz para la oxidación. Las presiones altas mantienen el agua en estado líquido. El agua también actúa como un moderador, ofreciendo un medio de transferencia de calor y la eliminación del exceso por evaporación. Esta técnica se ha utilizado para la degradación de ácido butírico, las condiciones de operación fueron de

248°C y 1 MPa de presión; con un pH = 3.5 y una concentración de ácido butírico 17.6 ppm. El tiempo de contacto fue de 20 min. Los resultados obtenidos fueron 17.5% de ácido removido [21].

Con referencia a la eliminación de MTBE por esta técnica, Padoley alcanzó una conversión de 33% en 30 min, con una concentración inicial de 40,000 ppm y las condiciones del reactor fueron de 175°C y 6 bar de presión [22].

### *Oxidación Catalítica en Fase Líquida (OCFL)*

La incorporación de catalizadores en la técnica OFL trajo consigo una reducción de energía y velocidades de oxidación mayores. Con esto se reducen las condiciones de operación y la demanda de oxígeno químico [23]. La degradación de ácido butírico y maleico se realizó en un reactor batch con una concentración de 800 ppm para el ácido maleico y 1000 ppm para el butírico. Las condiciones de operación fueron 30°C y 1 atm con un tiempo de reacción de 180 min. El catalizador empleado fue platino, paladio y rutenio soportados en óxido de titanio. La conversión alcanzada fue de 11% para el ácido maleico y 7.9% para el butírico. La selectividad hacia CO<sub>2</sub> fue 0-35% para el ácido butírico y 0.4-1.7% para el maleico [24].

Se han analizado diversas técnicas para la remoción de MTBE, la técnica que presenta menores desventajas es OCFL. A continuación se presenta algunos trabajos en los que se ha empleado esta técnica.

## **Antecedentes**

La mayor parte de los trabajos publicados se han enfocado a la oxidación de compuestos fenólicos, distintos tipos de ácidos carboxílicos, compuestos nitrogenados, colorantes y anilinas. La molécula prueba por excelencia es el fenol, debido a que es ampliamente manejada en la industria y es considerada como un intermediario en la oxidación de compuestos aromáticos de alto peso molecular

La oxidación catalítica en fase líquida, se ha empleado para la oxidación de diversas moléculas entre las cuales se tiene: la degradación de ácido acético con catalizadores soportados en óxido de cerio y óxido de circonio, con diversos porcentajes del último. Los óxidos mixtos fueron sintetizados por medio de la técnica sol-gel. La caracterización se llevó a cabo por adsorción de nitrógeno, microscopia electrónica, difracción de rayos-X, infrarrojo y quimisorción de hidrógeno. La reacción se realizó en un reactor batch con una solución de ácido acético con una concentración de 468 ppm y 4 g<sub>catalizador</sub>/L<sub>agua</sub>. Los óxidos fueron impregnados con platino. Las

condiciones de operación fueron 200°C y 2MPa. Observaron efectos en el tamaño de partícula del platino y la remoción fue del 30-45%. El catalizador Pt/CeO<sub>2</sub> fue el que presentó mayor actividad [25].

El mismo compuestos ha sido degradado con catalizadores de rutenio soportados en ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> – CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> – CeO<sub>2</sub>. La reacción se llevó a cabo en un reactor de escurrimiento con 200°C y 4 MPa. La concentración de ácido acético fue de 465 ppm. El orden de actividad catalítica encontrado fue el siguiente: RuO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> – CeO<sub>2</sub> > RuO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> > RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> – CeO<sub>2</sub> > RuO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> > RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. El catalizador más activo removió 99% de ácido acético [26].

Cabe destacar que la técnica OCFL es factible a temperatura ambiente y a 1 atm de presión. El compuesto degradado bajo estas condiciones fue Safranin-T con una concentración de 10 ppm, se removió en un 98% en tan solo 45 min [27].

El carbón activado se ha utilizado para degradar compuestos bajo la misma técnica OCFL. Se empleó un reactor batch, en la que se varió el tamaño de partícula así como las revoluciones de agitación (250 – 750 rpm). Los compuestos fueron dimetilamina y metilamina. Con una concentración para ambos compuestos de 1000 ppm. Las conversiones alcanzadas fueron de 38% y 44%, con una concentración de carbón de 1 g<sub>carbón</sub>/150mL<sub>solución</sub> [28].

El platino soportado en carbón se empleó para oxidar ácidos carboxílicos. La reacción se llevó a cabo en un reactor batch con una temperatura de 200°C y 6.9 bar de presión. La concentración de los ácidos fue de 5000 ppm y la cantidad de catalizador empleado fue de 1 g. La velocidad de agitación fue de 500 rpm. El compuesto se oxidó en un 59.4% después de 2 h de reacción [29].

La anilina es otro compuesto que ha sido objeto de estudio por la técnica OCFL, empleando catalizadores de magnesio soportado en óxido de cerio (Mn – CeO<sub>2</sub>). La reacción se llevó a cabo en un reactor de multicapas con velocidad espacial de 5 – 20 h<sup>-1</sup>, temperaturas de 110 – 140°C y con una presión de 10 bar. La concentración de anilina en solución fue de 1000 ppm. La conversión alcanzada fue de 90% [30].

Catalizadores CuO/CeO<sub>2</sub> y NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se emplearon para la degradación de anilina. La reacción se llevó a cabo en un reactor semi-batch, las condiciones de operación fueron: cargas de catalizador de 0-2 g/L, temperaturas de 100 – 150°C y presiones de 3-5 atm. Los resultados mostraron conversiones de 4.9-45.7% para CuO/CeO<sub>2</sub> y 11.5-44% para NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se concluyó que el catalizador CuO/CeO<sub>2</sub> tiene mejor actividad debido a que presentó cristales más pequeños que el otro catalizador [31].

La oxidación de fenol con óxidos metálicos (Cu, Zn y Co) soportados en un cemento poroso. La reacción se llevó a cabo en un reactor Batch operado diferencialmente, en un intervalo de temperatura de 150 – 210 °C y una presión de 30 bar de O<sub>2</sub>. La cantidad de catalizador fue de 5 g y la concentración del contaminante fue de 1000 ppm. Se determinó que la reacción involucra una serie de mecanismos entre radicales libres y reacciones redox. Los principales productos de la reacción fueron: 2,5-ciclohexadien-1,4-diona, 1,2-benzenodiol, 1,4-benzenodiol, ácido maléico, y CO<sub>2</sub>. La actividad catalítica de los óxidos de metales de transición eran más activos que el CuO debido a que se formaban compuestos poliméricos que eran adsorbidos fuertemente en la superficie de las partículas metálicas [32]

La oxidación de fenol y ácido acrílico se realizó en una autoclave Hastelloy C22 con las siguientes condiciones: temperatura de reacción de 160 °C, presión de 20 bar de O<sub>2</sub>, 4 g/L de catalizador y 3 h de reacción, la concentración de los contaminantes fue de 2070 ppm para el fenol y 3747 ppm para el ácido acrílico. Se emplearon catalizadores soportados de Ru/C y Ru-Ce/C (1.5% en peso) sintetizados por el método de impregnación, empleando precursores libres de cloro. Fueron caracterizados por quimisorción de hidrógeno, quimisorción de CO. Los resultados mostraron que el tamaño de partícula promedio se encontraba en un intervalo de 1.5-2.2 nm y corroborados por microscopia electrónica de transmisión (MET). La actividad catalítica así como la selectividad fueron comparadas con los resultados obtenidos por un catalizador referencia Ru/CeO<sub>2</sub>. Los catalizadores soportados en carbón activado presentaron mayor actividad en la oxidación de fenol, caso contrario sucedió en la oxidación del ácido acrílico, presentando estos una baja mineralización 47 %. A pesar de una conversión alta en fenol, la mineralización después de 3 h fue de 61 % [33].

Utilizando una solución de nitrato de cobre como catalizador homogéneo para la oxidación de fenol. Esta se llevó a cabo en un reactor Parr en intervalo de temperatura 40 – 60 °C, con una presión de O<sub>2</sub> de 0.6-1.9 MPa, la concentración de fenol y catalizador fue de 1000 ppm y 0-13 ppm. Propusieron un mecanismo basado en la formación de radicales libres, además, establecieron que la transferencia de un electrón de cobre hacia el fenol, es el paso inicial de la formación de radicales libres. Los resultados de haber empleado el modelo matemático fueron: ordenes de reacción de 1, 0.5 y 0.5 con respecto a la concentración de fenol, oxígeno y cobre y la energía de activación de 101 kJ/mol [34]

Catalizadores de CeO<sub>2</sub> soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlPO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> comercial. Utilizaron una autoclave como reactor. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: masa de catalizador 3.0 g/L, temperatura de reacción 180 °C, presión de oxígeno de 1.5 MPa. El catalizador CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue el mejor catalizador de los 5

catalizadores probados. Se realizaron estudios desorción a temperatura programada de O<sub>2</sub>, difracción de rayos-X y reducción a temperatura programada con hidrógeno. El contenido de Ce óptimo en el catalizador CeO<sub>2</sub>/γ – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> era de 20 % en peso de Ce, debido a que, en estos contenidos presentaba mayor intercambio de oxígeno superficial y mostraba altos consumos de hidrógeno, por la gran cantidad de especies reducibles de Ce presentes en el catalizador. Por otro lado los resultados de difracción de rayos-X revelaron de cristales con un tamaño entre 17-24 nm de CeO<sub>2</sub> con contenidos mayores del 20 % de éste, ocasionando una disminución en la actividad. La conversión fue cerca del 100 % y la cantidad de fenol mineralizado fue de 80 % [35]

Metales nobles (Ru, Rh, Pd, Ir, y Pt) soportados en CeO<sub>2</sub> fueron usado para oxidar compuestos orgánicos como: alcohol Isopropílico, alcoholbutílico, fenol, acetamida, ácido acético, PPG-1000 (polipropilenglicol, 1000 g/mol), PEG-200 (polietilenglicol, 200 g/mol), ácido fórmico y formaldehído. Los contenidos metálicos fueron de 5 % en peso. Se utilizó el catalizador homogéneo de Cu como referencia. La reacción se llevó a cabo usando una autoclave como reactor, las condiciones fueron: una temperatura de 200 °C, una solución acuosa con una concentración de 2000 ppm de los diferentes compuestos orgánicos; la presión tanto de N<sub>2</sub> como O<sub>2</sub> fue de 2 MPa y 1 MPa. Los resultados mostraron que el orden en la actividad catalítica era el siguiente: Ru>Rh>Pt>>Ir>Pd>Cu, siendo Ru el catalizador con mayor eficiencia tanto en la actividad y selectividad hacia la obtención de CO<sub>2</sub> con la mayoría de los contaminantes orgánicos. Sin embargo, observaron que los catalizadores eran más efectivos cuando la reacción se realizó a pH ácido [36].

Catalizador Ru/TiO<sub>2</sub> se empleó para la oxidación de ácido succínico, acético y ciclohexanol. El catalizador fue reducido a 300 °C con un flujo de hidrógeno de 15 h/L, el tamaño de partícula metálica oscila entre 0.8-2 nm. La reacción se llevó a cabo en un reactor Batch micropiloto con temperaturas desde 150 – 200 °C, la masa del catalizador fue de 12 g, la concentración del contaminante a degradar fue de 5000 ppm, la presión de aire fue de 5 MPa. De acuerdo con los resultados, se observó que la degradación de los contaminantes en todos los casos no fue total; esto se debió principalmente a la formación de ácido acético, este compuesto es difícil de degradar ya que se adsorbe débilmente en la superficie metálica del catalizador. La degradación de los contaminantes en algunos casos llegó a ser de 98 %. Con base en los resultados se obtuvieron algunos parámetros cinéticos para el ácido succínico a 200 °C y una presión de oxígeno entre 0.3-1.8 MPa. El orden de reacción fue de cero con respecto a la concentración del ácido y de 0.4 la presión de O<sub>2</sub>, la energía de activación a estas condiciones fue de 125 kJ/mol [37], [38].

Ácido acético, succínico y p-cumárico se degradaron con catalizadores de Pt y Ru soportados en TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> mesoporosos con una alta superficie específica (850,

260 m<sup>2</sup>/g). El depósito de Pt y Ru fue por ultrasonido, los sólidos fueron reducidos con hidrógeno a 300 °C por 2 h, el contenido metálico fue de 3% en peso. Emplearon la microscopia electrónica de transmisión (MET) para obtener la distribución y tamaño de las partículas metálicas; Los resultados de MET fueron una distribución homogénea y un tamaño promedio de 2-3 nm. La reacción se llevó a cabo en una autoclave Hastelloy C22, la concentración de los diferentes ácidos carboxilos fue de 1981, 5314 y 810 ppm, la masa del catalizador fue de 250 mg, la temperatura de reacción fue de 190°C para el ácido acético y succínico, mientras que para el ácido p-cumárico fue de 14 °C, la presión de oxígeno fue de 50 bar. Estos catalizadores mostraron un buen comportamiento después de 5 h de reacción, degradando hasta un 90 % de estos contaminantes orgánicos [39].

El clorofenol se degrada con catalizadores de metales nobles (Pt, Pd, Ru, 3 % en peso) soportados en ZrO<sub>2</sub> por impregnación seca y húmeda. La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr de 300 mL con 150 mL de una solución acuosa con una concentración de 2000 ppm y 0.5 g de catalizador. La presión de oxígeno fue de 5 MPa y la temperatura de reacción fue 140°C. La actividad catalítica obtuvo el siguiente orden Ru>Pt>Pd. La degradación del clorofenol después de 24 horas de reacción, fue de 91 % (Ru), 83 % (Pt) y de 20 % (Pd) [40].

Anilina a 200 °C y 6.9 bar de presión de O<sub>2</sub>, con carbón activado comercial como catalizador, un xerogel mesoporoso de carbón (CX) y un xerogel de carbón funcionalizado con oxígeno (ROX), usados en un reactor Parr de 160 mL cargado con 70 mL de una solución acuosa con una concentración de 2000 ppm. El tiempo de reacción fue de 5 h, la mineralización de la anilina fue casi completa, obteniendo de 85-95 % de degradación por carbón orgánico total [41].

Catalizadores de cobre (3 % en peso) soportados en nanofibras de carbono fueron empleados en la técnica de oxidación en fase líquida de colorantes textiles. Se utilizó aguas residuales directamente de la industria, empleando un microreactor Batch. La investigación tenía el fin de determinar la eficiencia en la decoloración y la eliminación de contaminantes en aguas de lavado de la industria textil. Los estudios preliminares se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura de 120 – 160 °C y de presión 6.3-8.7 bar, la concentración fue de 6.6 – 20 g/L de catalizador. La eficiencia en la decoloración y la eliminación de contaminantes fue de 97 y 74 %, después de 180 min de reacción. Los intermediarios principales encontrados en trazas de estas aguas residuales fueron el ácido decanóico, Ester-metílico y el ácido 1-2 bencenodicarboxílico [42]

La degradación de N,N-dimetilformamida con catalizadores de Rutenio (5 % en peso) sintetizados por el método de impregnación seca, soportados en 2 tipos de

ZrO<sub>2</sub> (diferentes temperatura de calcinación). Los catalizadores fueron caracterizados por adsorción de nitrógeno, difracción de rayos-X, y reducción a temperatura programada. La reacción se llevó a cabo en una autoclave como reactor con una capacidad de 250 mL; al cual se le vertió 150 mL de una solución acuosa, con una concentración de dimetilformamida (DMF) de 2.6 g/L, la concentración de catalizador fue de 331 ppm. La temperatura de reacción fue de 240 °C y una presión de O<sub>2</sub> de 2 Mpa. Se obtuvo un 93 % de conversión después de 150 min de reacción. El ZrO<sub>2</sub> tenía un área específica alta obtenida al calcinarse a baja temperatura; esto trajo como consecuencia a una alta dispersión del rutenio [43]

La remoción de compuestos oxigenantes que integra la gasolina como el etil-ter-butyl éter (ETBE), se ha llevado a cabo bajo la misma técnica OCFL. La degradación se llevó a cabo en un reactor batch, con una concentración de ETBE de 227 ppm. Se emplearon catalizadores de Rh/γ – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/γ – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CeO<sub>2</sub>. La capacidad oxidativa del rodio aumento, esto se atribuyó a la interacción entre metal-soporte por la formación de Ce<sup>+4</sup> – O<sup>-2</sup> – M<sup>+</sup>, este tipo de interacciones previnieron la formación de ácidos carboxílicos [44].

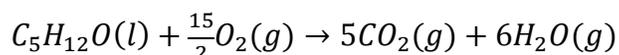
El MTBE se degradó en un reactor batch con un volumen de solución de 150 mL y una concentración de 235 ppm. Las condiciones de reacción fueron de 120 °C y 10 bar. La velocidad de agitación fue de 1000 rpm. El catalizador empleado fue Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CeO<sub>2</sub>. Se obtuvieron pequeñas partículas de rodio y encontraron que una proporción Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> alta se traduce en una alta mineralización del compuesto [45].

27 ppm de TAME se degradaron en un reactor batch con conversiones del 100% a 60 min, las condiciones de reacción fueron 120°C y 10 bar de presión. Se emplearon catalizadores de Rh – Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CeO<sub>2</sub>, se observó que la presencia de cerio generó Rh con cargas parciales; el cual fue capaz de aceptar electrones provenientes del oxígeno originado de las interacciones C-O-C de la función éter [46].

Una manera de saber si la reacción de oxidación de MTBE se podrá llevar a cabo, es conociendo la energía libre de Gibbs, a continuación se presenta la termodinámica de la reacción en cuestión.

## Estudio Termodinámico

La reacción que se lleva a cabo con la técnica propuesta OCFL es la siguiente:



El cálculo de la energía libre de Gibbs se realizó utilizando el método de Joback, el resultado obtenido fue:

$$\Delta G^{\circ} = -1,296 \text{ kJ/mol}$$

Lo que indica que la reacción es factible en la dirección que esta propuesta. También es necesario conocer si la reacción es exotérmica o endotérmica. Para este propósito se recurrió al método de Cardozo. El valor de la entalpia de combustión fue:

$$\Delta H_c^{\circ} = -3,111 \text{ kJ/mol}$$

Este método resulta ser útil cuando se desconocen algunos datos termodinámicos. Para mayor información del uso de este método véase Apéndice A.

Termodinámicamente la reacción planteada es posible que se realice. También se conoce que la reacción en particular desprenderá energía. Para el diseño de los catalizadores, se tomaron en cuenta los siguientes aspectos:

- ✓ Sinterización del material activo.
- ✓ El posible envenenamiento de los sitios activos por la evolución del dióxido de carbono.
- ✓ Depósito de material orgánico o compuestos inorgánicos sobre la superficie del catalizador.
- ✓ Lixiviación del material activo. Esto puede ser controlada mediante la elección adecuada de los catalizadores (metal o del óxido de metal) y el control del pH durante OCFL.

A continuación, se presentan los materiales propuestos junto con una serie de trabajos en los cuales ha sido empleado cada material en la reacción oxidación en fase líquida (OCFL).

## TiO<sub>2</sub>

El óxido de titanio en su estructura de anatasa muestra una excelente actividad en la reacción de oxidación de trinitrofenol, en comparación con la reacción de fotodegradación del mismo compuesto; así lo demuestra el trabajo realizado por Katsoni et al [47]. Nano tubos de este óxido de titanio (estructura anatasa) en la oxidación de bisfenol, logro remover el 70 % de carbón orgánico total de una solución con una concentración de 10 ppm de acuerdo a lo reportado por Erjavec et al [48]. El óxido de titanio (estructura de anatasa) como soporte de otros óxidos (*CoO<sub>x</sub>*, *CuO<sub>x</sub>*, *NiO<sub>x</sub>* y *FeO<sub>x</sub>*) mostraron ser activos en la reacción de oxidación de tricloroetileno; y se encontró que la mejor combinación de estos óxidos fue con *CoO<sub>x</sub>*

por las interacciones que presento en la reacción de oxidación de acurdo al trabajo realizado por Kim et al [49].

De acuerdo con los antecedentes, una variedad de soportes se han empleado en la técnica OCFL. El  $TiO_2$  muestra estabilidad y buena actividad [50].

#### $CeO_2$

En los últimos años, el óxido de cerio y materiales que contienen  $CeO_2$  han sido objeto de un intenso uso como catalizadores, en el control de emisiones de escape y en la formulación de catalizadores de reducción de  $SO_x$ . El uso de este material es amplio por sus propiedades de oxidación y reducción [51]. Catalizadores de óxido de cerio son activos en la reacción de oxidación de fenol, este material calcinado a temperatura menor o igual a los 500 °C muestran una degradación del contaminante en un 90 % de una concentración de 2500 ppm de acuerdo al trabajo de Lin et al [52] y las mejores condiciones para un mejor desempeño en la oxidación, fueron: concentración de catalizador de 2 g/L, presión de 1.5 MPa y una concentración de contaminante de 2500-5000 ppm [53], he indicó que la principal función del cerio es la activación y transporte de oxígeno. Esta característica está asociada con los defectos en su estructura promoviendo con ellos la formación de radicales activos.

La capacidad de óxido de cerio para transferir oxígeno era esencial para que Barbier et al [54] obtuvieran buenos resultados en la oxidación en fase líquida de amoníaco. El papel de óxido de cerio en la transferencia de oxígeno al sitio de metal activo fue el factor determinante para una buena actividad en la oxidación de las especies carbonosas como ácidos carboxílicos. El efecto promotor de óxido de cerio fue vinculada a la interacción de metal-soporte entre rutenio y óxido de cerio y era directamente proporcional a la longitud de la interfase metal / Soporte. El orden de reactividad de los metales nobles para la conversión de amoníaco a 200 °C fue: Pt> Pd> Ru.

Uno de los soportes que se emplea por su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno en superficie y que lo hace idóneo para la reacción de oxidación. Sin embargo, este material presenta desventajas al tener una pobre termo-estabilidad y experimenta una rápida sinterización sometido a temperaturas altas [55] [50].

#### $TiO_2 - CeO_2$

Catalizadores de  $TiO_2 - CeO_2$  se preparan por el método de coprecipitación, actividad y la estabilidad en la oxidación catalítica en fase líquida de fenol. Óxidos mixtos de  $TiO_2 - CeO_2$  presentaron una mayor actividad que  $CeO_2$  y  $TiO_2$  puro. Una proporción  $TiO_2 - CeO_2$  1/1 molar, obtuvo la actividad más alta para la oxidación de

fenol con una remoción de en carbón orgánico total del 77 % después de 120 min en condiciones de reacción de 150 °C, la presión 3 MPa, concentración de fenol de 1000 ppm y una concentración de catalizador de 4 g/L [56].

Catalizadores de  $CeO_2 - TiO_2$  sintetizados por el método de sol-gel empleados en la reacción de oxidación catalítica en fase líquida de ácido acético La actividad en la reacción de oxidación de ácido acético obtuvo la siguiente secuencia: Ce / Ti 1/1 > Ce / Ti 3/1 > Ce / Ti de 1/3 > Ce / Ti 5.1 >  $CeO_2 > TiO_2$  > sin catalizador. La relación atómica óptima de Ce y Ti fue de 1, y la eliminación de por demanda de oxígeno químico más alta era más de 64 % a 230 °C, 5 MPa y 180 min de tiempo de reacción. Shaoxia et al observaron una la excelente actividad y la estabilidad de los catalizadores [57].

Este óxido mixto se ha empleado en la técnica OCFL. Se ha encontrado que la incorporación de cerio aporta estabilidad de la fase anatasa del óxido de titanio incluso a 800 °C. Es de resaltar que estos óxidos mixtos son muy activos, sin embargo, solo una proporción de estos es adecuada para el tipo de molécula a degradar. [58]

#### Rh

Muy pocos metales pueden actuar como tales en atmósfera oxidante, ya que en general, las oxidaciones requieren altas temperaturas y bajo estas condiciones la formación del óxido metálico es espontáneo. Solamente algunos metales nobles se mantiene en estado de oxidación cero en atmósferas oxidantes, entre los cuales está el rodio y oro [59]. Catalizadores de rodio soportado ha mostrado buena actividad y selectividad hacia  $CO_2$  en la oxidación de compuestos que integran la gasolina como ETBE y TAME [44].

El rodio se encuentra entre los metales con mayor actividad y selectivos en la reacción de oxidación catalítica en fase líquida. Bajo las condiciones de reacción (200 °C, presión total de 50 bar) sólo nitritos y nitrógeno molecular se detectaron como productos primarios. Los nitratos forman tras la oxidación de nitritos [60].

Oxidación en fase líquida y la oxidación catalítica en fase líquida de ácido acético y amoníaco, con condiciones de reacción de 170 – 275 °C, 20 MPa, y tiempo de reacción de 180 min. Empleo catalizadores de metales nobles (Pd, Pt, Rh, Ru) soportado sobre alúmina. Se encontró que los catalizadores de Ru, Pt y Rh tenían efectos significativos en la eliminación por carbón orgánico total (95,1 %, 99,5 % y 96,7 %, respectivamente) y en la reducción de amoníaco (93,4 %, 96,7 % y 96,3 %, respectivamente), con alta selectividad de nitrógeno [61].

#### Au

Tiempo atrás se creía que el oro no presentaba actividad catalítica, esto es cierto para partículas muy grandes, sin embargo, Haruta et al [62] [63] sintetizó nanopartículas de oro; mostrando que estas presentan actividad. Este metal se ha soportado en nanotubos de titanio y presenta muy buena actividad en la oxidación de CO [64]. Cuando el oro se encuentra depositado en óxido de cerio, aportando mayor actividad catalítica, selectividad hacia  $\text{CO}_2$  y mejor estabilidad [65].

Dos series de catalizadores de oro soportado en óxido de cerio (1 y 4 % en peso de Au) se prepararon por la deposición-precipitación con urea. Dependiendo de la carga de oro, el tratamiento térmico de los catalizadores (calcinación en aire vs reducción en hidrógeno) se tenía una gran influencia en el estado de oxidación de oro, y a su vez, sobre la actividad de los catalizadores en la  $\text{Au/CeO}_2$  oxidación catalítica en fase líquida de ácido acético y succínico. Las condiciones de reacción eran 0.75 MPa, 190 °C y una concentración inicial por carbono orgánico total de 2032 ppm de ácido succínico y 480 mg/L de ácido acético, la cantidad de catalizador fue de 0.2-0.4 g. Cuanto mayor era la fracción de oro metálico mejor eran los rendimientos catalíticos [66].

La oxidación catalítica en fase líquida de ácido p-cumárico se realizó a 80 °C y una presión de 2 MPa, usando  $\text{CeO}_2$ , Pt y Au soportado sobre catalizadores de  $\text{CeO}_2$ . Los catalizadores que contienen platino metálico son los más activos, sin embargo; los catalizadores  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Au/CeO}_2$  producen una menor concentración de productos [67].

## Hipótesis

El óxido de titanio en su estructura de anatasa presenta actividad en la reacción de oxidación en fase líquida, el uso de cerio permitirá almacenamiento de oxígeno en la superficie del óxido de titanio, se mejorará la actividad en la oxidación de MTBE. Si a este sistema se le incorpora Rh metálico, se podrá aumentar la actividad catalítica. En conjunto, se tendrá un catalizador bifuncional con características más efectivas en la remoción de MTBE. La incorporación del segundo metal (Au) le conferirá mayor actividad, generando un efecto de sinergia entre estos dos metales.

Con base en estas consideraciones y los materiales propuestos se plantean los siguientes objetivos.

# Objetivos

## *General*

Estudiar el efecto de la adición de Au y CeO<sub>2</sub> a catalizadores de Rh/TiO<sub>2</sub> y Rh/TiO<sub>2</sub> – CeO<sub>2</sub> en la oxidación catalítica en fase líquida de compuestos orgánicos.

## *Particulares*

Síntesis y caracterización de los catalizadores de Rh/TiO<sub>2</sub>, Rh/TiO<sub>2</sub> – CeO<sub>2</sub>, Au – Rh/TiO<sub>2</sub> y Au – Rh/TiO<sub>2</sub> – CeO<sub>2</sub> a diferentes contenidos de CeO<sub>2</sub> empleando diferentes técnicas.

Determinar el efecto de la adición de CeO<sub>2</sub> y Au a Rh/TiO<sub>2</sub> en la actividad y selectividad para la oxidación de metil ter-butyl éter.

La caracterización tiene un rol importante en catálisis para conocer la naturaleza de los materiales, así como de las variables que pueden influir en la reacción, por ende las técnicas que se utilizaron para lograr los objetivos planteados se encuentran en Tabla 1, con una breve explicación de la información que se obtiene.

Tabla 1. Técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores.

<b>Técnica</b>	<b>Información</b>
Difracción de Rayos-X (DRX)	Identificación de la estructura química presente.
Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	Tamaño y forma de las partículas y distancias interplanares.
Fisorción de nitrógeno	Identificar la naturaleza de la superficie así como del área específica.
Quimisorción de hidrógeno	Dispersión, área metálica y tamaño de partícula.
Reducción a Temperatura Programada (RTP)	Temperatura de reducción de los materiales.
Oxidación a Temperatura Programada (OTP)	Temperatura de oxidación, cantidad de material orgánico depositado.
Infrarrojo con Transformadas de Fourier-CO (IRTF-CO)	Interacciones CO-Metal.
IRTF-Piridina	Tipo y cuantificación de los sitios ácidos.
Espectroscopia de Emisión Atómica por acoplamiento de Plasma Inductivo (EEA-PI)	Concentración metálica.

En el Apéndice B se detalla el principio de cada una de las técnicas utilizadas. Antes de entrar con los resultados de los materiales propuestos, es necesario conocer a fondo el comportamiento de la mezcla Agua-MTBE; para ello se realizó un análisis del equilibrio líquido-vapor del sistema en cuestión.

## **ELV (Equilibrio Líquido-Vapor)**

El MTBE es un compuesto que presenta una presión de vapor alta a bajas temperaturas, lo que lo hace un compuesto altamente volátil comparado con la volatilidad que presenta el agua. En la Figura 2 se muestra la presión de vapor en función de la temperatura para estos dos compuestos.

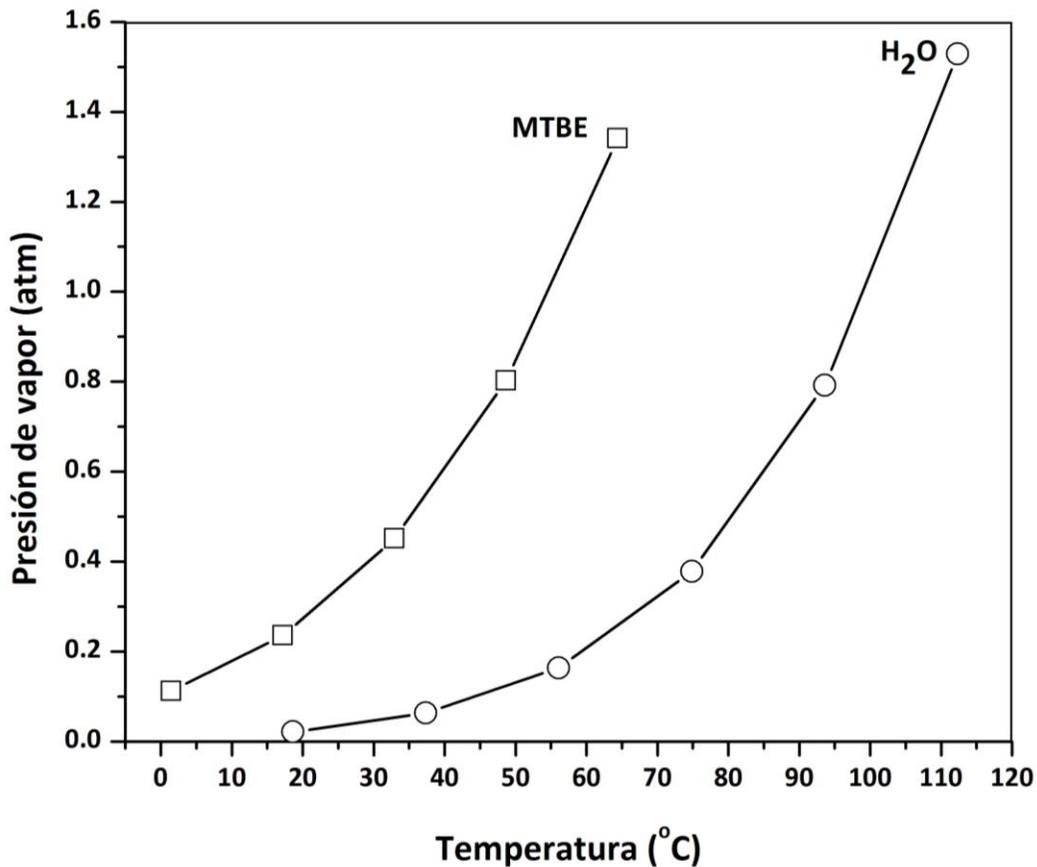


Figura 2. Presiones de vapor de MTBE y agua.

La presión de vapor proporciona la volatilidad y la temperatura de ebullición de un líquido a presión constante; por lo tanto, la temperatura de ebullición del MTBE se produce cuando alcanza una temperatura de 55 °C sometido a una presión de 1 atm. Mientras tanto, el agua, -bajo la misma presión- lo hará con una temperatura es de 100 °C. En la reacción de oxidación en fase líquida, es necesario que el contaminante se encuentre en estado líquido e las condiciones a las que operará el reactor. Para favorecer el estado líquido de la mezcla agua-MTBE, es necesario conocer las temperaturas en las que el líquido y el vapor coexisten. Para este fin, se realizó un diagrama líquido-vapor utilizando las ecuaciones de Wilson (para más información véase Apéndice C). La elección de estas ecuaciones se debió a su capacidad de ajustar sistemas fuertemente no ideales pero miscibles [68]. El resultado de utilizar estas ecuaciones se puede observar en la Figura 3.

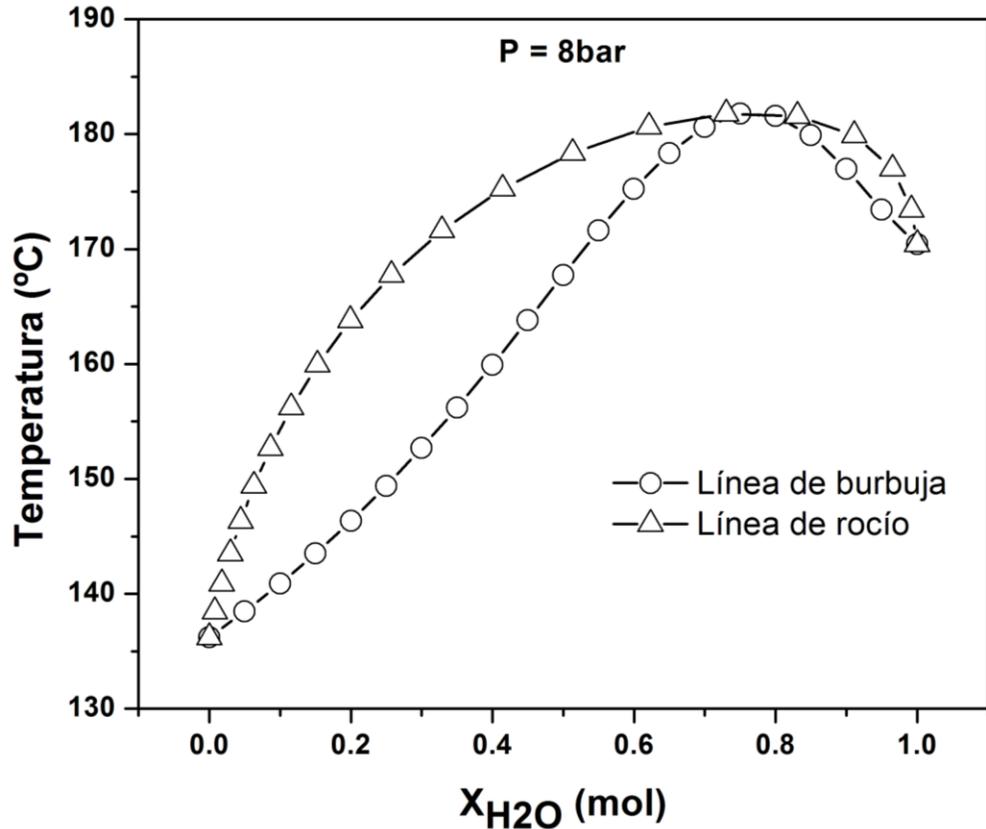


Figura 3. Equilibrio Líquido-Vapor para el sistema MTBE-Agua.

De acuerdo con el resultado, por debajo de la línea de burbuja cualquier mezcla se encuentra en fase líquida. Por encima de la línea de rocío, la fase predominante es el vapor. El área contenida entre ambas curvas coexiste el vapor y el líquido. Con una composición molar de 0.75, la mezcla es azeotrópica; bajo esta condición esta mezcla se comporta como si fuera un líquido puro.

La temperatura de reacción fue 80 °C y con una presión de 8 bar, bajo estas condiciones cualquier composición de una mezcla MTBE-Agua se mantendrá por debajo de la línea de burbuja, el estado físico predominante será líquido. Con base en esta información, se garantizó que bajo las condiciones de operación del reactor; la mezcla MTBE-Agua se conservó en estado líquido.

La reacción se llevó a cabo en un reactor batch, donde los fenómenos de transporte de materia son de mucha importancia. Para conocer una velocidad de reacción no influenciada por el transporte de materia, era necesario conocer el tamaño de partícula catalítica y la velocidad de agitación. El tamaño y la agitación óptima se identificaron empleando la información del Apéndice D.

# Capítulo II

## Catalizadores: Ti y Ti-Ce

## Catalizadores Ti – Ce

### *Síntesis de los óxidos Ti-Ce, Sol-Gel*

La síntesis de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2 - \text{CeO}_2$  fue mediante la técnica sol-gel. Se utilizó como precursores el n-butóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_n$ ) (Aldrich 97% en peso), y el nitrato de cerio ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) Strem (99.9% en peso). El nitrato de cerio se solubilizo en etanol y el pH se ajustó a 3 con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Se incorpora lentamente el alcóxido de titanio, al final; se introdujo gota a gota agua; en una proporción de 1:8 con respecto al alcóxido. La adición paulatina del agua tuvo como propósito la interacción entre todos los iones. Posteriormente se extrajo el solvente por medio de un rotavapor (Büchi, Vacuum Controller V-800, Rotavapor R-205). Con las muestras libres de solvente se estabilizaron en una atmósfera oxidante (aire) con una temperatura de  $500^\circ\text{C}$  y una velocidad de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . La velocidad de flujo oxidante fue de  $1 \text{ mL/s}$ . Permanecieron 12 h cuando alcanzaron la temperatura deseada.

Los porcentajes de cerio que se manejaron fueron de 1, 3, 5, 10, 20% en peso. La Tabla 2 contiene la simbología de cada óxido sintetizado para una mejor referencia de éstos a través del texto.

Tabla 2. Muestra sintetizada y símbolo a utilizar en la redacción.

<b>Muestra</b>	<b>Símbolo</b>
<b>Ti</b>	Ti
<b>Titanio con 1% en peso de cerio.</b>	TiCe1
<b>Titanio con 3% en peso de cerio.</b>	TiCe3
<b>Titanio con 5% en peso de cerio.</b>	TiCe5
<b>Titanio con 10% en peso de cerio.</b>	TiCe10
<b>Titanio con 20% en peso de cerio.</b>	TiCe20

Las muestras fueron caracterizadas con la finalidad de conocer su estructura, área superficial, acidez y temperatura de reducción. Se obtuvieron los patrones de difracción para observar la estructura cristalina de los óxidos sintetizados, el equipo junto con las condiciones de operación se detallan a continuación.

### *Difracción de rayos-X (DRX)*

Se obtuvieron difractogramas de rayos-X de los óxidos sintetizados, la finalidad fue conocer la estructura cristalina que se formó después de la oxidación de estos. El equipo fue un Siemens D-500, con una radiación de  $\text{CuK}\alpha$  usando un intervalo de  $0.02^\circ$  con una frecuencia de  $2.4 \text{ s}^{-1}$ ; el rango de escaneo ( $2\theta$ ) fue de  $10 - 70^\circ$ .

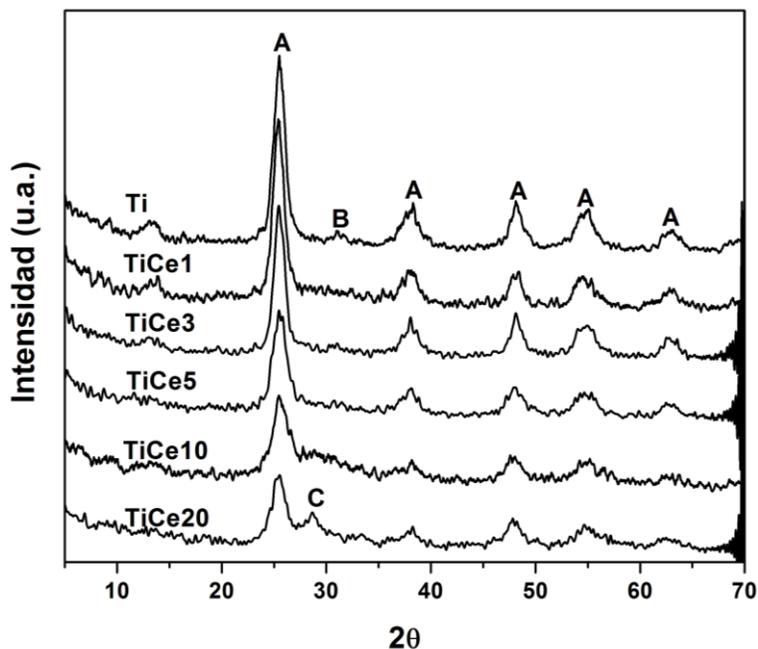


Figura 4. Difractogramas de los óxidos mixtos sintetizados. A: Difracción de los planos característicos estructura de anatasa del óxido de titanio, B: Difracción de los planos característicos de estructura de brookita y C: Difracción de los planos característicos de cerianita del óxido de cerio.

La muestra Ti presentó los patrones de difracción característicos de la fase anatasa correspondiente al óxido de titanio, obsérvese Figura 4. TiCe1 presentó los mismos patrones de difracción de la estructura de anatasa, a pesar de la incorporación de cerio, sin embargo la intensidad de la difracción es menor al compararla con Ti. Para la muestra TiCe3, la intensidad de las difracciones características de la estructura de anatasa fue mucho menor comparándolo con Ti y TiCe1. En la muestra TiCe10 presentó la difracción de la estructura de la anatasa, sin embargo, cuando  $2\theta \approx 28^\circ$  aparece una difracción correspondiente a la estructura cristalina cerianita del óxido de cerio. Mientras tanto en la muestra TiCe20, la intensidad de la difracción de la estructura de anatasa es la menor y se incrementó la intensidad de la difracción de la estructura de cerianita. La disminución en la intensidad se puede deber a una reducción en el tamaño de cristal; como lo observado por Watanabe et al [69].

Para corroborar la reducción del tamaño de cristal por parte del óxido de titanio, se realizó el cálculo del tamaño del cristal empleando la ecuación de Scherrer.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

donde:

$K$  = factor esférico, comúnmente empleado 0.9.

$\lambda$  = longitud de onda (nm).

$\beta$  = altura media del pico característico (radianes).

$\theta$  = ángulo de difracción (grados).

Los resultados revelaron una disminución del tamaño de cristal de la anatasa conforme aumenta la concentración de cerio, obsérvese Tabla 3.

Tabla 3. Tamaño de cristal calculado por la ecuación de Scherrer.

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño (nm)</b>		
	Anatasa	Brookita	Cerianita
<b>Ti</b>	12	5	-
<b>TiCe1</b>	7	-	-
<b>TiCe3</b>	6	-	-
<b>TiCe5</b>	5	-	-
<b>TiCe10</b>	4	-	5
<b>TiCe20</b>	4	-	6

La difracción de la estructura de cerianita a bajas concentraciones no está presente, con base en lo reportado por López et al [70], existe la posibilidad de que concentraciones bajas de cerio pueden intercambiar átomos de  $Ti^{4+}$  por  $Ce^{4+}$  solo a nivel superficial. Por lo tanto, el exceso de cerio debió segregarse en la superficie de la estructura acumulándose en cristales nanométricos de cerianita. Para confirmar esta hipótesis se recurrió a la técnica de Microscopía electrónica.

#### *Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)*

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión se realizaron en un microscopio STEM, Tecnai G2 F30, el cañón de emisión de campo (FEG) Schottky tipo, tipo de lente doble, con un voltaje de aceleración de 300 kV. EDS detector de EDAX de Si (Li) y 30 mm. Las muestras se molieron, se suspendieron en isopropanol a temperatura ambiente y se dispersaron con agitación ultrasónica, una parte alícuota de la solución se depositó en la rejilla de 3 mm de cobre Lacey carbono.

Los resultados de esta técnica revelan que el tamaño del grano obtenido se reduce conforme aumenta la concentración en peso del cerio, véase Figura 5.

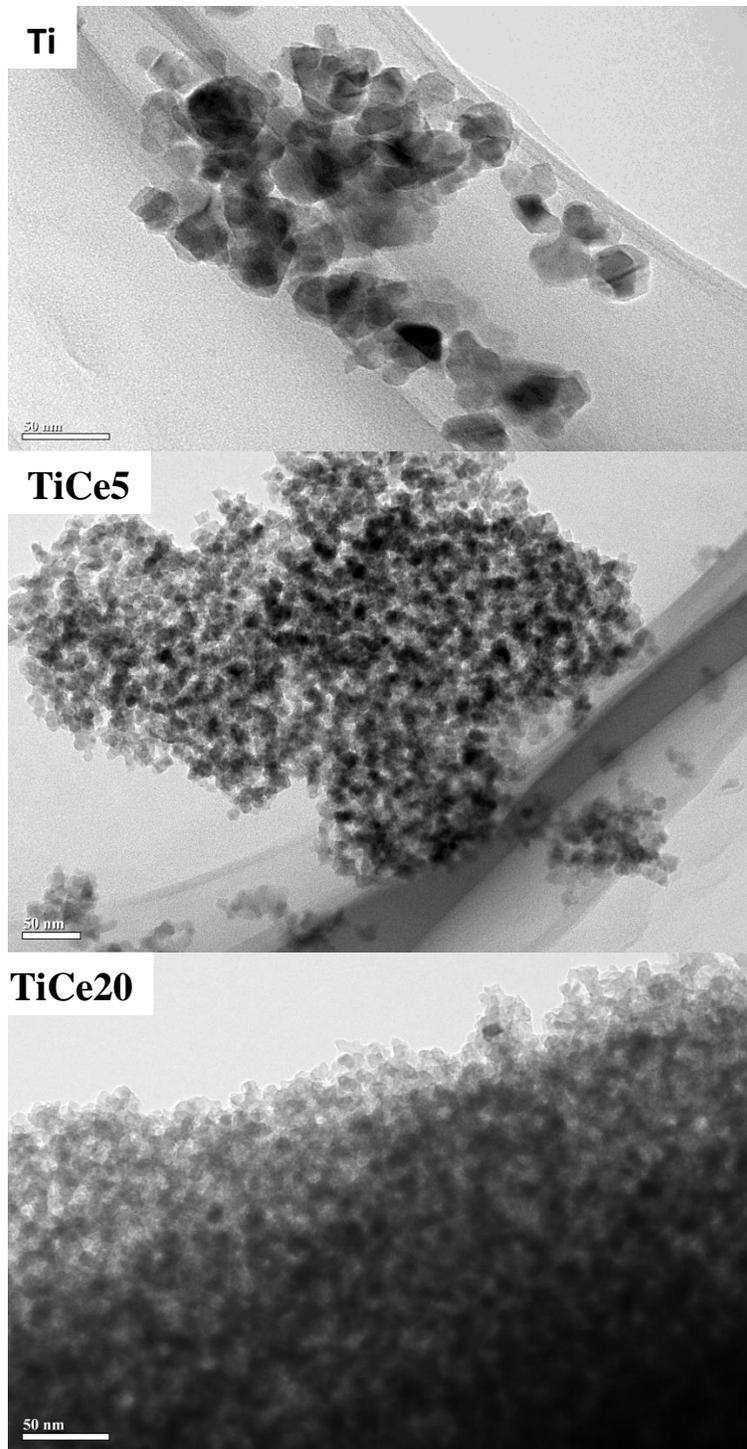


Figura 5. Micrografías de los óxidos sintetizados.

Como ya se había mencionado anteriormente, las interacciones entre los elementos influyen directamente en las propiedades; quedando como ejemplo, la reducción del cristal de óxido de titanio.

Con esta Técnica (MET) se pueden observar directamente los tamaños de los granos, los cuales fueron medidos directamente de las imágenes para obtener un tamaño promedio. Los tamaños obtenidos por la ecuación de Scherrer y el tamaño promedio de los resultados MET son muy similares, véase Tabla 4.

Tabla 4. Tamaños de los materiales calculados directamente de las micrografías. \* Tamaño del cristal de óxido de titanio en su estructura de anatasa

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño (nm)</b>	
	<b>MET</b>	<b>Scherrer*</b>
<b>Ti</b>	20	18
<b>TiCe1</b>	10	9
<b>TiCe3</b>	9	8
<b>TiCe5</b>	8	7
<b>TiCe10</b>	7	6
<b>TiCe20</b>	6	5

Con esta técnica solo se confirmó la reducción del tamaño del cristal. Para confirmar la presencia del óxido de cerio en las muestras con baja concentración (1-5% en peso). Se recurrió a la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR).

A los resultados de la técnica METAR, se les aplicó la transformada de Fourier para medir las distancias interplanares e identificando a qué estructura pertenecían. Los planos identificados se confirmaron con la difracción de rayos-X. Los resultados se encuentran en la Figura 6.

Para la muestra de Ti solo se identificó los planos característicos del óxido de titanio en su estructura de anatasa (2,0,0), (1,0,5) y (2,1,5). La muestra TiCe5 se identificó el plano (2,1,1) correspondiente a la anatasa y el plano (3,1,1) el cual solo corresponde al óxido de cerio en su estructura de cerianita. Finalmente, en la muestra TiCe20 se identificaron los planos (2,0,0) y (2,2,0) correspondientes a la anatasa y cerianita.

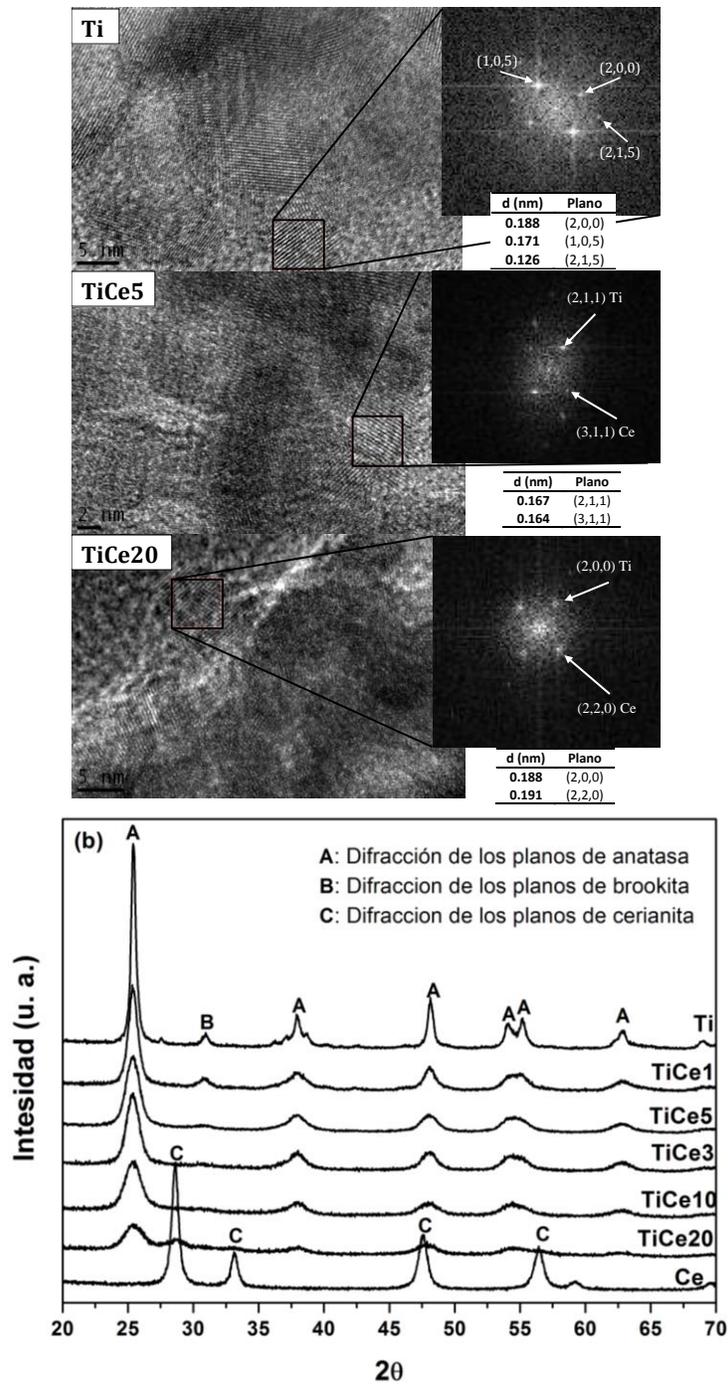


Figura 6. Distancias interplanares de las muestras Ti, TiCe5 y TiCe20. Ti óxido de titanio, Ce óxido de cerio. (b) Refinamiento de las difracciones de rayos-x de los materiales.

Con base en esta información complementada con la DRX y METAR, un átomo de cerio sustituye a un átomo de titanio a nivel superficial, el exceso de cerio es segregado en la superficie en nanocristales. Esto se puede observar en la intensidad del plano (3,1,1) de la muestra TiCe5 de la Figura 6, corroborado en la difracción de  $2\theta = 56.327$  de la Figura 6b. La intensidad del plano (2,2,0), correspondió a la

cerianita y fue corroborado con la difracción  $2\theta = 47.489$  en la muestra TiCe20; obsérvese Figura 6, Figura 6b. La presencia de un átomo de cerio en la estructura de cerio traería como consecuencia un cambio en alguna propiedad del óxido. Con la intención de encontrar este cambio, se realizaron pruebas de acidez en la muestra.

#### *Infrarrojo con Transformadas de Fourier-Piridina (ITF-Piridina)*

Determinar la basicidad o acidez de un catalizador es importante debido a que diversas reacciones son sensibles a estos sitios; como ejemplos se encuentran la isomerización, deshidratación catalítica y la deshidrogenación.

Para determinar la naturaleza ácida de los materiales se emplea IRTF-Piridina. El uso de esta técnica proporciona la concentración de sitios ácidos y el tipo Lewis y Brönsted. El equipo utilizado para este análisis fue un Nicolet Avatar 320 IRTF spectrometer.

Se elaboraron pastillas con los óxidos sintetizados mediante una prensa. Una de las pastilla fue sometida a un tratamiento térmico (400 °C) por 30 min y un vacío de  $10^{-3}$  Torr. Se enfrió la pastilla a temperatura ambiente y se permitieron entrar la piridina; se dejó en contacto por 10 min. Finalmente el exceso se extrajo con vacío para dejar aquella piridina adsorbida en la superficie del sólido. Se tomó un espectro a una temperatura de 120°C. Los resultados de esta técnica se muestran en la Figura 7.

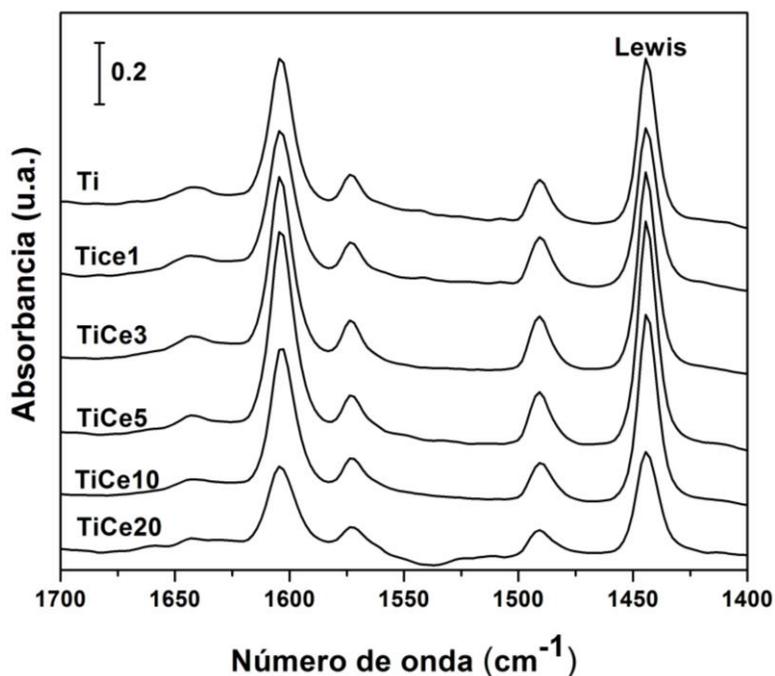


Figura 7. Espectros Obtenidos por la técnica IRTF-Piridina para los óxidos sintetizados.

La vibración de la piridina para sitios ácidos de tipo Brønsted se origina en números de onda 1485, 1545 y 1640  $\text{cm}^{-1}$ . La piridina en sitios ácidos de tipo Lewis lo hace en números de onda de 1447, 1488, 1580 y 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Estos son los números de onda principales de estos sitios, en el Apéndice B se pueden encontrar con mayor detalle estas interacciones. Aplicando esta información en los espectros de cada muestra; se observa solo sitios ácidos de tipo Lewis. El área bajo la curva fue relacionada con la concentración de piridina hecho por Emeis [71], el cálculo de sitios ácidos se usó el método propuesto por este autor. Los valores obtenidos están contenidos en la Tabla 5.

Tabla 5. Sitios ácidos de tipo Lewis.

<b>Muestra</b>	<b>Lewis (<math>\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}</math>)</b>
<b>Ti</b>	110
<b>TiCe1</b>	153
<b>TiCe3</b>	247
<b>TiCe5</b>	262
<b>TiCe10</b>	244
<b>TiCe20</b>	88

La cantidad de sitios ácidos de tipo Lewis obtuvo un máximo en la muestra TiCe5, cantidades superiores al 10 % en peso de cerio disminuye drásticamente estos sitios.

Posterior al análisis de sitios ácidos, estos materiales fueron sometidos a la técnica conocida como Reducción a Temperatura Programada.

#### *Reducción a Temperatura Programada (RTP)*

La reducción a temperatura programada se llevó a cabo en un equipo CHEMBET-3000 equipado con un Detector de Conductividad Térmica (DCT). La cantidad de muestra de catalizador fue de 0.1 g. La mezcla de reducción fue 5% hidrógeno - 95% nitrógeno. La velocidad de flujo fue de 10 mL/min y la rampa de calentamiento fue de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

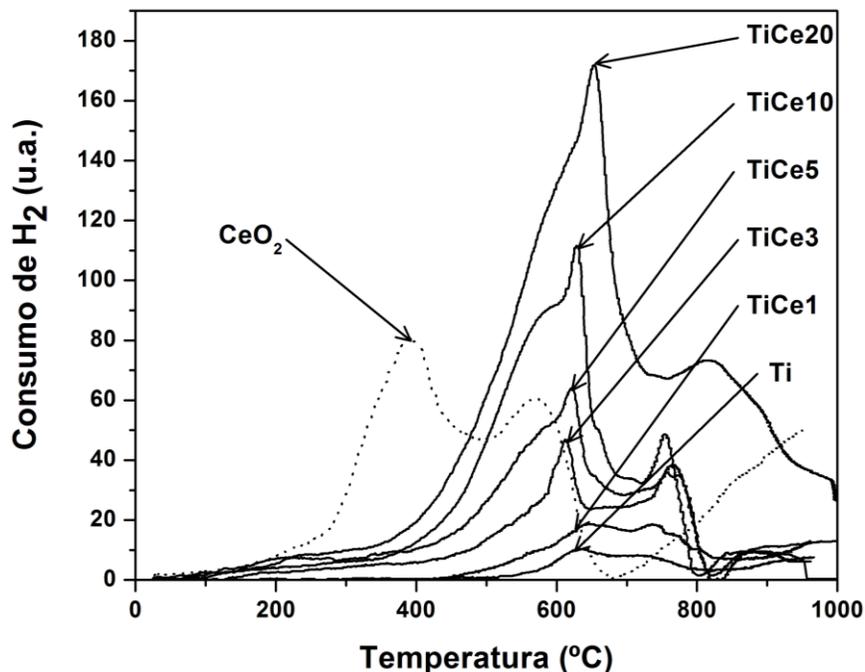


Figura 8. Espectros de la técnica de RTP de los óxidos sintetizados.

Los perfiles de reducción de los óxidos están presentes en la Figura 8. La reducción del óxido de titanio con una estructura cristalina anatasa se redujo alrededor de los 600 °C, concuerda con lo obtenido por González et al [72], quienes indican que a esta temperatura se lleva a cabo la reducción a nivel superficial.

La reducción del óxido de cerio comenzó a una temperatura de 200 °C, teniendo el máximo de consumo en los 390 °C.

Con respecto a los catalizadores Ti-Ce, se observa una segunda señal de reducción alrededor de los 550 °C, probablemente óxido de cerio. La reducción  $\approx$  620 °C es del óxido de titanio. El consumo de hidrogeno incrementa conforme incrementa la concentración de óxido de cerio. Con base en los perfiles de reducción, interacciones entre átomos se puede especular.

En el estudio de la textura en los soportes sintetizados se empleó la adsorción de nitrógeno.

#### *Adsorción de nitrógeno*

Se obtuvieron isotermas mediante la adsorción de nitrógeno a 77K de cada material sintetizado. El equipo utilizado fue un Quantacrome Multistation Autosorb 3B analyzer. Los resultados de la sorción se encuentran en la Figura 9.

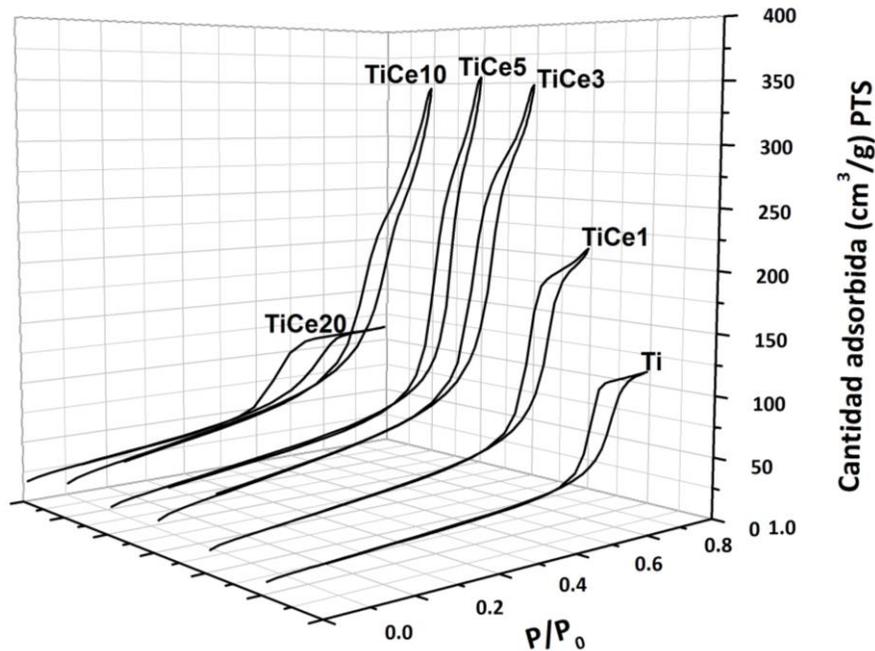


Figura 9. Sorción de los materiales sintetizados.

El comportamiento de sorción de los óxidos corresponde a isothermas de tipo 4; típico de sólidos mesoporosos, según la clasificación propuesta por Brunauer. Estas se caracterizan por presentar interacciones débiles entre el adsorbente y el adsorbato.

La textura del óxido de titanio se ve afectada conforme aumenta la concentración de cerio. Las muestras Ti, TiCe1 y TiCe20 presentaron histéresis de tipo H1; característica de mesoporos relativamente uniformes. Exhiben una mayor cantidad adsorbida de nitrógeno las muestras TiCe1, TiCe5 y Tice10; la histéresis se modifica y es de tipo H3. El máximo de adsorción lo presenta TiCe5. La muestra TiCe20 presentó una adsorción de nitrógeno cercana al óxido de titanio. Para el cálculo del área superficial específica se hizo uso del método propuesto por Brunauer-Emmett-Teller, mejor conocido como método BET.

Tabla 6. Área superficial específica y tamaño de poro.  $C_{BET}$  = Constante obtenida por la ecuación BET.

Muestra	Área específica ( $m^2/g_{cat}$ )	$C_{BET}$
Ti	68	3.15
TiCe1	90	3.16
TiCe3	136	3.17
TiCe5	119	3.18
TiCe10	153	3.16
TiCe20	93	3.15

En la Tabla 6 se encuentran reportados los resultados obtenidos al utilizar el método BET. La tendencia del área superficial específica es aumentar conforme aumenta la cantidad de cerio, se obtuvo un máximo con la muestra TiCe10. La constante BET indica la fuerza de interacción entre el adsorbente y el adsorbato; la interacción es más fuerte en la muestra TiCe5.

Antes de proceder a la evaluación catalítica fue necesario encontrar las condiciones de reacción adecuadas para evitar los fenómenos de transporte externo e interno.

#### *Transferencia de masa*

Con base en la información del Apéndice C, se requería de construir una gráfica; tal que, proporcionara la velocidad de agitación óptima para evitar el fenómeno de transporte de materia externo. Para cumplir con este requisito, la velocidad de reacción se calculó empleando la ecuación de Barbier et al [73]. Para los materiales Ti y Ti-Ce se modificó la ecuación  $-r_i = ((\Delta\text{Conv}(\%)/\Delta t) * 60) [\text{MTBE}]_i / m_{\text{me}}$ , la cual contempla la cantidad real de metal noble ( $m_{\text{me}}$ ); para el fin de esta tesis, solo se cambió  $m_{\text{me}} = m_{\text{cat}}$ , donde  $m_{\text{cat}}$  es el peso neto del catalizador. La ecuación queda de la siguiente manera:

$$-r_i = \frac{((\Delta\text{COT}/\Delta t) * 60) * \text{COT}^0}{m_{\text{cat}}} \quad (2)$$

donde:

$\Delta\text{COT}/\Delta t$  = pendiente inicial de la caída de concentración del carbón orgánico total vs tiempo (1/s).

$\text{COT}^0$  = concentración inicial de carbón organito total (mg/L).

$m_{\text{cat}}$  = concentración de catalizador (g).

El primero de los experimentos consistió en buscar las condiciones de agitación para evitar la influencia de los fenómenos de transporte externo de masa. Se realizaron diversas reacciones con una concentración de catalizador de 1g/L con un tamaño de partícula catalítica de 0.6 mm de diámetro, con una temperatura de reacción de 80°C y 8bar de presión. La única variante en cada reacción fue la velocidad de agitación.

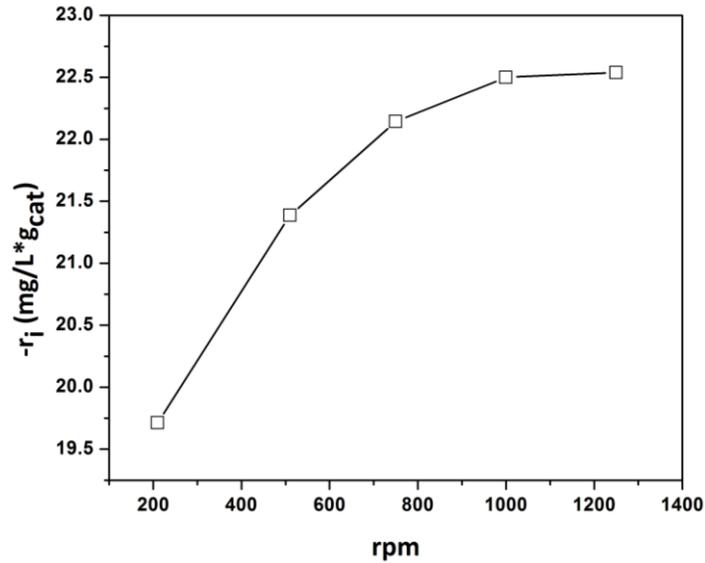


Figura 10. Velocidad de agitación óptima para evitar los fenómenos de transporte externos.

Con base en la información de la Figura 10, la velocidad de agitación en la que el transporte externo de materia no influye en la velocidad de reacción, es a partir de las 1000 rpm. Por lo tanto, se puede operar el reactor con esta una velocidad de agitación.

Con las revoluciones de agitación óptimas, se generó un gráfico, con el cual; se obtuvo el tamaño de partícula catalítica óptimo; para evitar los fenómenos de transporte interno. El resultado de los experimentos está en la Figura 11.

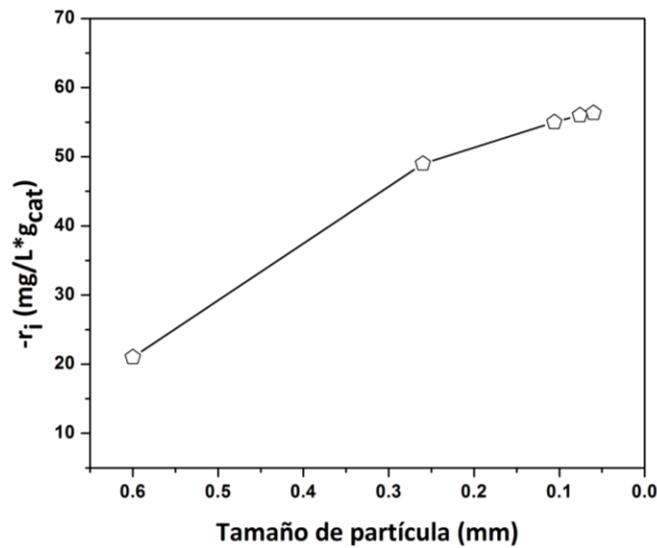


Figura 11. Tamaño óptimo de partícula catalítica para evitar los fenómenos de transferencia de masa internos.

Como se puede apreciar en la Figura 11, el resultado de variar el tamaño de partícula catalítica proporciona el tamaño óptimo para evitar los fenómenos de transferencia interna. Con un tamaño de 0.06 mm la velocidad de reacción es la máxima. Con este tamaño de partícula, la velocidad de reacción no estuvo influenciada por los fenómenos de transferencia de masa interno. Consecuentemente, estas fueron las condiciones para la evaluación catalítica.

### *Condiciones de Reacción*

La reacción se llevó a cabo en un reactor batch con una capacidad de 300 mL (Parr Instrument Co. Ltd., Illinois, U.S.A.). El reactor estaba equipado con un tubo buzo para toma de muestra, control de temperatura y propela tipo turbina para la agitación, obsérvese Figura 12. El volumen de reacción fue de 150mL de solución con una concentración de 300 ppm de MTBE. La concentración del catalizador fue de 1 g/L. Se colocó la solución en el reactor, se introdujo nitrógeno en el reactor para desplazar el aire que contenía, se presurizó y se calentó hasta alcanzar los 80°C. Se introdujo el gas (oxígeno pureza 4.8) hasta alcanzar una presión de 8 bar y se posteriormente se agitó con una velocidad de 1000 rpm. Las condiciones de agitación así como del tamaño de partícula catalítica no presentaron problemas de difusión (previas pruebas). La reacción se monitoreo por análisis de Carbón Orgánico Total (COT) en un TOC-VCSN SHIMADZU. El reactivo Principal y productos vía cromatografía de gases Varian star 3400Cx, equipado con un Detector de Ionización de Flama (DIF) con una columna HP-INNOWAX con una longitud de 30 m, un diámetro interno de 0.250 mm y con una película de fase activa de 0.5 mm.

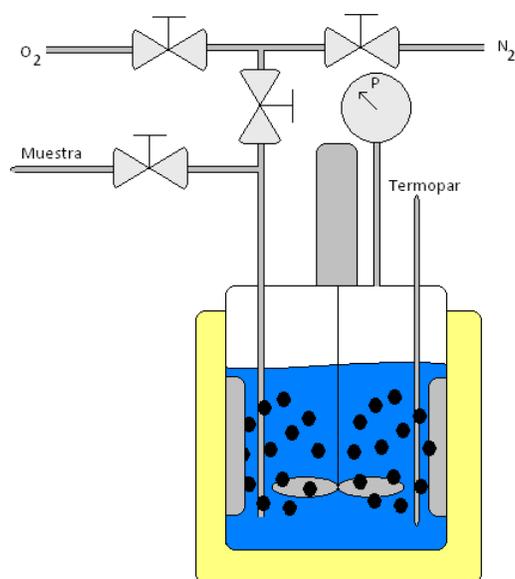


Figura 12. Reactor batch de tres fases.

El cálculo de la conversión por cromatografía ( $x_{MTBE}$ ) se realizó empleando la Ecuación 3;

$$x_{MTBE} = \frac{[MTBE]_i - [MTBE]_{60}}{[MTBE]_i} \quad (3)$$

donde:

$[MTBE]_i$  = concentración de contaminante por cromatografía al inicio.

$[MTBE]_{60}$  = concentración del contaminante por cromatografía después de 60 min de reacción.

Mientras que la conversión por COT ( $x_{COT}$ ) se empleó la Ecuación 4.

$$x_{COT} = \frac{[MTBE]_i^{COT} - [MTBE]_{60}^{COT}}{[MTBE]_i^{COT}} \quad (4)$$

donde:

$[MTBE]_i^{COT}$  = concentración del contaminante por COT al inicio.

$[MTBE]_{60}^{COT}$  = concentración del contaminante por COT después de 60min de reacción.

Para la velocidad de reacción inicial, la ecuación empleada fue

$$-r_i = \frac{((\Delta Conv(\%)/\Delta t) * 60) [MTBE]_i}{m_{cat}} \quad (5)$$

$\Delta Conv(\%)/\Delta t$  = pendiente inicial de la curva: % de conversión del contaminante (MTBE) vs tiempo (1/s).

$[MTBE]_i$  = concentración inicial del contaminante (mg/L).

$m_{cat}$  = concentración de catalizador (g).

Los materiales se emplearon en la reacción de oxidación de MTBE, los resultados se muestran a continuación.

#### *Evaluación catalítica*

Los resultados de la oxidación en fase líquida de MTBE se plasmaron en la Figura 13. Se observa ligera diferencia entre los materiales en la degradación de MTBE, sin embargo; la muestra TiCe5 destaca por encima del resto.

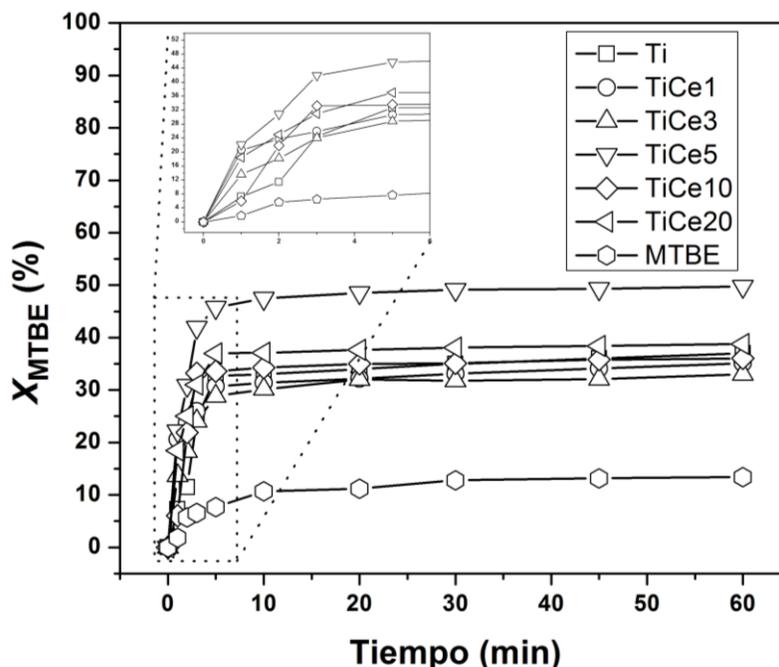


Figura 13. Conversión de MTBE ( $X_{MTBE}$ ) en función del tiempo.

Los materiales presentaron conversiones de MTBE alrededor del 35%, excepto el TiCe5, el cual logró una conversión del 48%. Mientras que la reacción sin catalizador presentó una conversión baja, alrededor del 11%.

Con base en la información de la Figura 13 y la Ecuación 2, se procedió a calcular la velocidad de reacción inicial de estos materiales, con la finalidad de obtener un valor y poder discernir cuál de estos materiales fue el adecuado para la oxidación. Los resultados indican que el catalizador TiCe5 presentó la mayor velocidad de reacción inicial, véase Tabla 7.

Tabla 7. Velocidad de reacción inicial, conversión de MTBE y COT.  $X_{MTBE}$ = Conversión de MTBE por cromatografía a 60min.  $X_{COT}$ = Conversión por Carbón Orgánico Total a 60 min.  $r^2$  coeficiente de regresión lineal.

Muestra	$X_{MTBE}$ (%)	$X_{COT}$ (%)	$-r_i$ ( $mmol_{MTBE}/g_{cat} \cdot h$ )	$r^2$
<b>Ti</b>	32	30	12	0.97
<b>TiCe1</b>	31	29	14	0.98
<b>TiCe3</b>	30	29	15	0.97
<b>TiCe5</b>	48	47	16	0.98
<b>TiCe10</b>	36	34	15	0.98
<b>TiCe20</b>	38	37	7	0.97
<b>MTBE</b>	11	9	-	0.98

La incorporación de cerio benefició la reacción de oxidación de MTBE, solo una composición es la idónea para esta reacción. La cantidad de cerio adecuada fue del 5% en peso (TiCe5), este material aumentó la actividad catalítica en un 33% en comparación con la referencia Ti y la conversión de MTBE aumento en un 50%.

Los productos de reacción identificados fueron: acetona, metanol, alcohol terbutílico y alcohol isopropílico; la Figura 14 muestra la concentración de estos productos a 60 min de reacción.

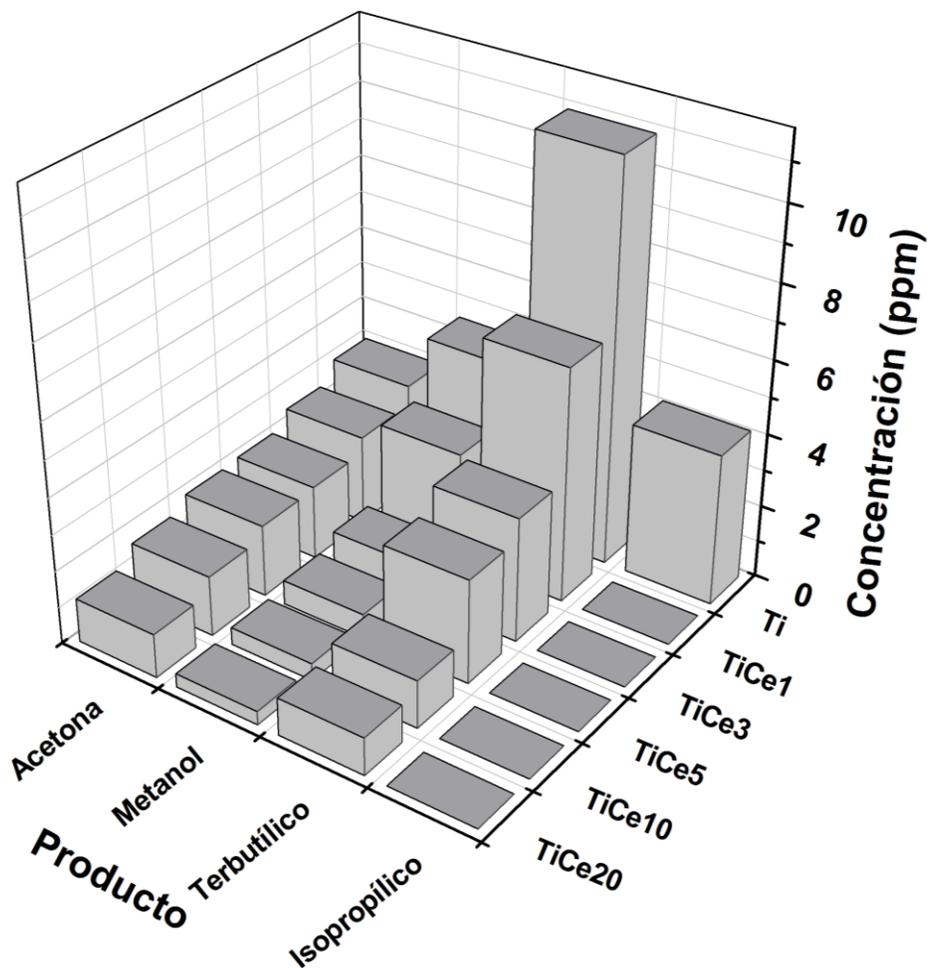


Figura 14. Concentración de los productos identificados para los óxidos.

Obsérvese que Ti produjo acetona, metanol, alcohol terbutílico y alcohol isopropílico en mayor proporción con respecto a los demás. Con la incorporación de cerio, la concentración de los productos disminuye conforme incrementa el contenido de éste. Es de resaltar que no se produce alcohol isopropílico en los catalizadores Ti-Ce; lo que indica que probablemente con la incorporación de cerio; la reacción de oxidación de MTBE sigue otra ruta de reacción.

Con base en los resultados de la Figura 14, se propuso la ruta de reacción que siguieron los materiales que contenían cerio. Ti formó alcohol isopropílico, este fue uno de los productos que forma parte en la ruta de reacción propuesta por Cuauhtémoc et al, la cual se retoma para este trabajo, asignándola como “Ruta A” obsérvese Figura 15 . La ruta A propone la siguiente secuencia: la molécula de MTBE da origen a dos compuestos: alcohol terbutílico y metanol; posteriormente, el alcohol terbutílico da paso a la formación de alcohol isopropílico y metanol; que a su vez dan origen al compuesto acetona y finalmente; el metanol; siendo este el último compuesto antes de producir el dióxido de carbono.

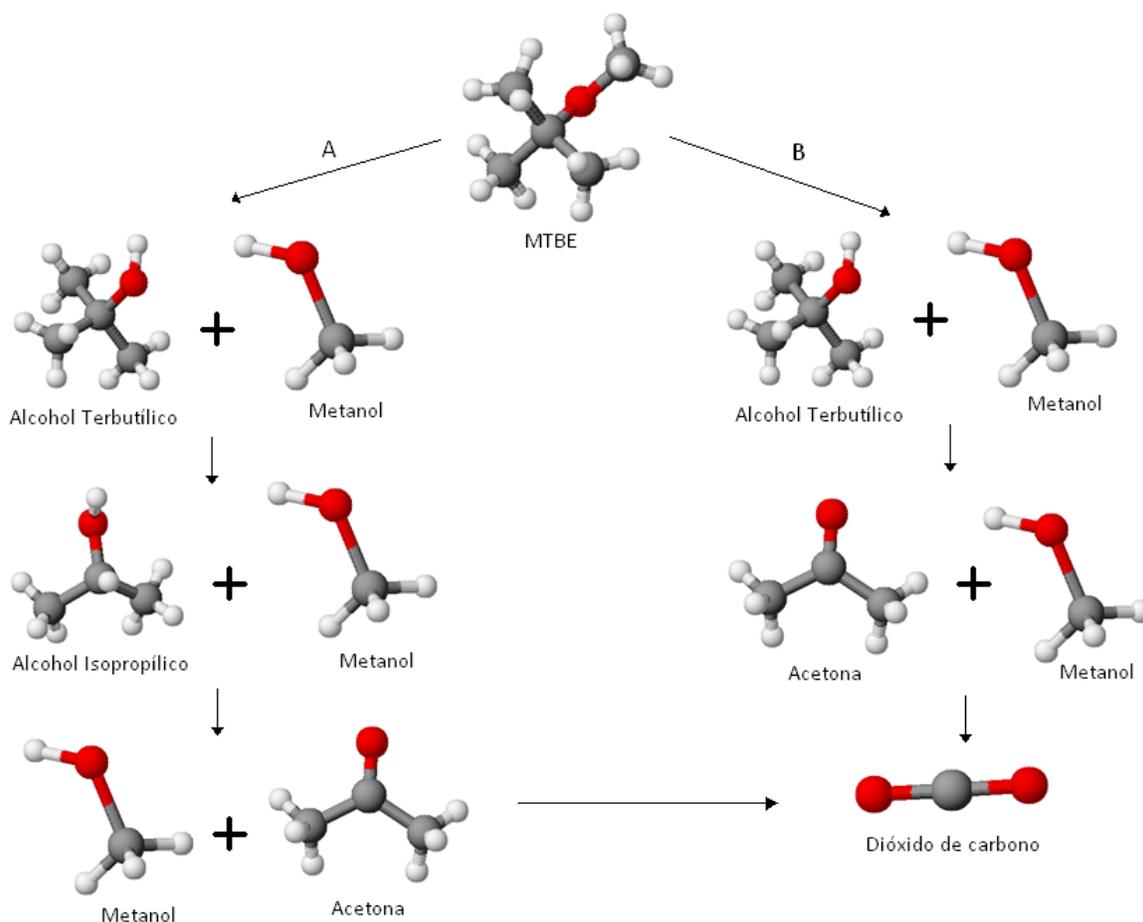


Figura 15. Rutas de reacción propuestas para el sistema de oxidación de MTBE.

Para los materiales sintetizados en este proyecto de tesis, el material Ti es el único que sigue la ruta A. Con la incorporación de cerio; los materiales no forman el alcohol isopropílico; por lo tanto, estos materiales siguen otra ruta de reacción, la cual se propuso y se asignó con el nombre de “Ruta B”, obsérvese Figura 15. El compuesto MTBE se descompone en alcohol terbutílico y metanol. La siguiente etapa se propuso a partir de observar los resultados de la Figura 14, la concentración de acetona en los

materiales con cerio siempre es mayor que la concentración de metanol; de esta forma el alcohol terbutílico se descomponen para dar dos moléculas de acetona en lugar de una de alcohol isopropílico. La “Ruta B” propuesta, es mucho más eficiente para la formación de dióxido de carbono.

Después de la evolución catalítica, se recuperaron los materiales para realizar el análisis de oxidación a temperatura programada, con la finalidad de buscar otro beneficio del cerio.

#### *Oxidación a Temperatura Programada (OTP)*

El estudio de OTP se llevó a cabo en un equipo CHEMBET-3000; el cual está integrado con un detector de conductividad térmica (DCT), la cantidad de material para este análisis fue de 0.1 g. Las condiciones de operación para este análisis fueron un flujo de 10 mL/min de una mezcla de gas 5% – O<sub>2</sub> y el balance con helio, la rampa de calentamiento fue de 10 °C/min hasta alcanzar los 500 °C.

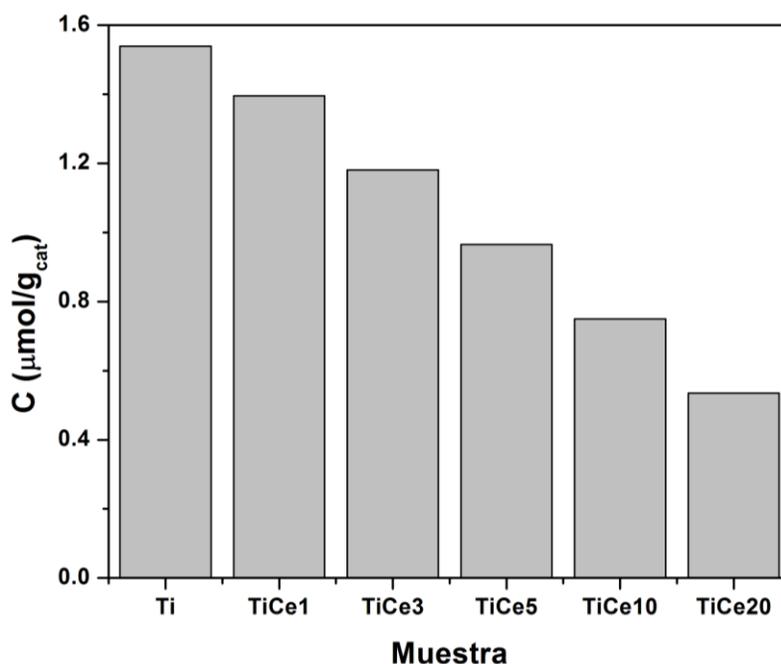


Figura 16. Cantidad de material orgánico depositado en los óxidos.

Con base en la Figura 16, la muestra Ti es el material con mayor depósito de material orgánico, conforme se incrementó la cantidad de cerio; la cantidad de material depositado disminuyó. La incorporación de cerio trajo consigo un menor depósito de material orgánico.

De acuerdo al perfil de concentración normalizado de la Figura 13, existe la posibilidad de una desactivación por parte de los materiales. Para identificar cual fue

la causa, se realizó un Infrarrojo (IRTF) para observar que ocurre con los materiales antes y después de la reacción.

#### *Infrarrojo con Transformadas de Fourier (IRTF)*

De la Figura 13 se observó que la actividad catalítica se detuvo a los 10 min; indicando una desactivación por parte de los materiales. Con la finalidad de descubrir que factor está involucrado en la desactivación; se realizó un infrarrojo del material TiCe5 antes de reacción y después de ésta, los resultados se encuentran en la Figura 17.

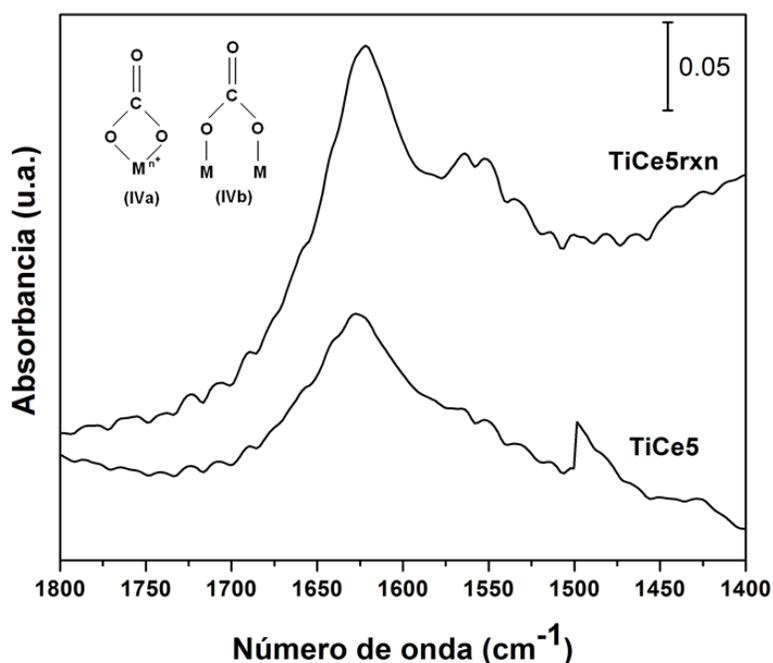


Figura 17. Infrarrojo de la muestra TiCe5 antes (TiCe5) y después (TiCe5<sub>rxn</sub>) de la reacción.

Se identificó que en el rango 1530 – 1620cm<sup>-1</sup> se encuentran los carbonatos con interacción bidentada del tipo IVa en un átomo metálico. Mientras que en la región 1620 – 1670 cm<sup>-1</sup> el carbonato presente interactúa con dos átomos metálicos de la forma IVb [74]. Estas señales son más intensas en la muestra TiCe5<sub>rxn</sub>, la cual se había usado en la oxidación de MTBE. El depósito de carbonatos influyó para la desactivación de los sitios activos presentes en los materiales.

## Discusión

La estructura cristalina del óxido de titanio (anatasa) se formó sin ningún inconveniente, es decir; las etapas nucleación y crecimiento no fueron interrumpidas; este proceso se solo se llevó a cabo en la muestra libre de cerio. Sin embargo, la estructura cristalina del titanio contiene espacios, conocidos como sitios intersticiales, por donde especies  $Ce^{4+}$  coordinadas pueden tener acceso y sustituir algunas especie  $Ti^{4+}$ . Esta sustitución interrumpió la etapa de crecimiento, como respuesta se obtuvieron tamaños de cristal de anatasa cada vez más pequeños. El átomo de cerio debió hacer la sustitución de manera isomorfica, es decir, este átomo ha sido forzado a asumir una estructura con una coordinación 4, bajo estas condiciones el átomo de cerio es inestable y se tiene que estabilizar tomando un OH del medio, obsérvese Figura 18 A. Con la oxidación del material a 500 °C la deshidroxilación fue total, por lo tanto; ese átomo es aprótico dando como resultado un nuevo sitio Lewis, obsérvese Figura 18 B. El radio iónico del  $Ti^{4+}$  es de 0.61 Å, mientras que  $Ce^{4+}$  es 0.91 Å; esta gran diferencia trae como consecuencia que la red del óxido de titanio pueda ser saturada con cantidades relativamente pequeñas (ppm) [70]. El exceso se depositó en nanocristales de cerianita en la superficie del óxido de titanio recubriéndolo y obstruyendo sitios Lewis, obsérvese Figura 18 C.

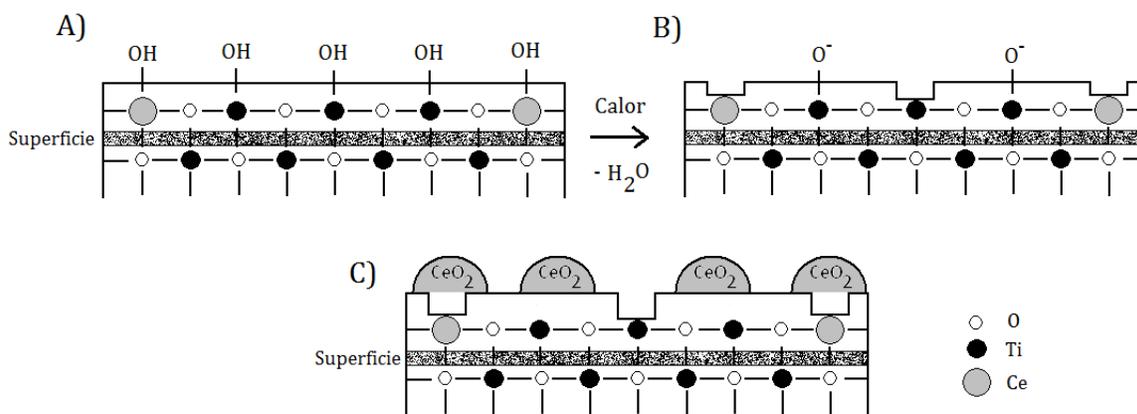


Figura 18. Formación de nuevos sitios ácidos en los materiales. A) sustitución de átomos de titanio por átomos de cerio. B) deshidroxilación de los catalizadores. C) concentración de cerio mayor o igual al 10%.

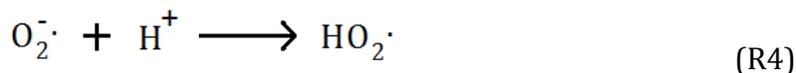
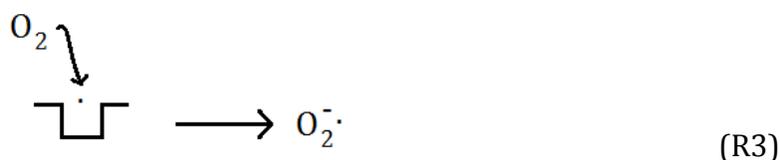
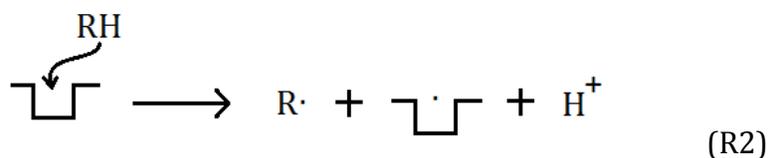
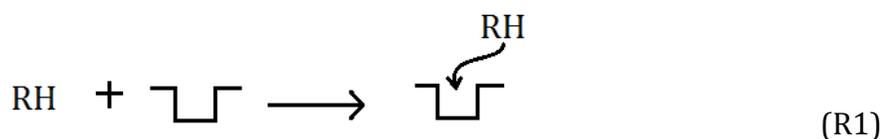
En la reacción de oxidación de MTBE, el material TiCe5 fue mayor el que presento la mayor actividad catalítica, este material presentó la mayor área superficial, así como el mayor número de sitios ácidos de tipo Lewis. Esta información dio la pauta para indicar que los sitios ácidos intervienen de manera importante en la reacción de oxidación. Esta aseveración se realizó al observar que la acidez incrementaba conforme aumento la concentración de cerio; llegando al máximo con ésta muestra. Posteriormente, los sitios disminuyeron cuando la concentración fue

superior al 10%. Para observar este efecto, se comparó la cantidad de piridina por el área superficial, los resultados se encuentran en la Tabla 8.

Tabla 8. Cantidad de piridina por metro cuadrado.

Muestra	$\mu\text{mol}_{py}/\text{m}^2$
Ti	1.6
TiCe1	1.7
TiCe3	1.8
TiCe5	2.2
TiCe10	1.6
TiCe20	0.9

Tomando como partida los sitios Lewis, se propuso el mecanismo de reacción de estos materiales.



donde:

RH:  $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$  y H, el hidrógeno faltante de la molécula de MTBE.

┐: sitio ácido de tipo Lewis.

El sitio activo en estos materiales, son los sitios ácidos de Lewis, capaces de aceptar electrones. El MTBE (RH) se puede adsorber en este sitio dando paso a la

reacción R1. Se obtiene un sitio con un electrón disponible después de haber quimisorbido la molécula, R2. El electrón disponible lo utiliza el oxígeno para formar el radical superóxido  $O_2^-$ , R3. En el medio se encuentran  $H^+$  producido en R2, que al interactuar con  $O_2^-$  dan como resultado el radical hidroperoxilo  $HO_2$ , R4, una especie fuertemente oxidante [75] [76] y la responsable de una oxidación rápida del MTBE.

La presencia de carbonatos en la superficie de los materiales podrían ser los responsables de la desactivación de los sitios activos. Los carbonatos se depositan en los sitios ácidos, inhibiendo la reacción 1; por lo tanto, al ir perdiendo sitios activos la formación del radical hidroperoxido se inhabilita y la oxidación es lenta.

# Capítulo 3

## Catalizadores: RhTi y RhTiCe

## Catalizadores Monometálicos Rh

### *Preparación de los catalizadores monometálicos Rh/TiO<sub>2</sub> – CeO<sub>2</sub>*

Los óxidos TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> – CeO<sub>2</sub> fungieron como soporte del rodio metálico. La impregnación se realizó por el método de humedad incipiente, los materiales (Ti y TiCe) fueron depositados en un matraz redondo con agua y agitación. Se incorporó la cantidad requerida rodio en solución acuosa de (RhCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O), se deseaba obtener 1 % en peso de Rh en la superficie de los materiales. Con la agitación vigorosa se deseaba que Rh se impregnara de manera uniformemente en la superficie del óxido. Se mantuvo en agitación por 2 h, posteriormente se realizó vacío a la muestra en un rotavapor para extraer el solvente. La muestra libre de solvente se introdujo a una mufla a una temperatura de 120 °C por 12 h, con la intención de retirar por completo el solvente. Las muestras secas se introdujeron a un reactor con atmósfera oxidante (aire), el flujo del oxidante fue de 1 mL/s, con una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta alcanzar 500 °C donde permanecieron por 5 h. Finalmente la reducción se realizó en atmósfera reductora (H<sub>2</sub>), el flujo del reductor fue 1 mL/s, con una rampa de 1 °C/min hasta alcanzar 500 °C por 5 h.

Tabla 9. Notación de los catalizadores.

<b>Muestra</b>	<b>Símbolo</b>
<b>Ti con 1% en peso de rodio.</b>	RhTi
<b>TiCe1 con 1% en peso de rodio.</b>	RhTiCe1
<b>TiCe3 con 1% en peso de rodio.</b>	RhTiCe3
<b>TiCe5 con 1% en peso de rodio.</b>	RhTiCe5
<b>TiCe10 con 1% en peso de rodio.</b>	RhTiCe10
<b>TiCe20 con 1% en peso de rodio.</b>	RhTiCe20

En la Tabla 9 se encuentra la notación asignada a los catalizadores con la intención de facilitar el manejo de información.

Los catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas.

### *Difracción de rayos-X (DRX)*

Los patrones de difracción obtenidos se muestran en la Figura 19. Como se puede observar, se identificó la difracción característica de la fase anatasa perteneciente al óxido de titanio; esta estructura está presente en todas las muestras.

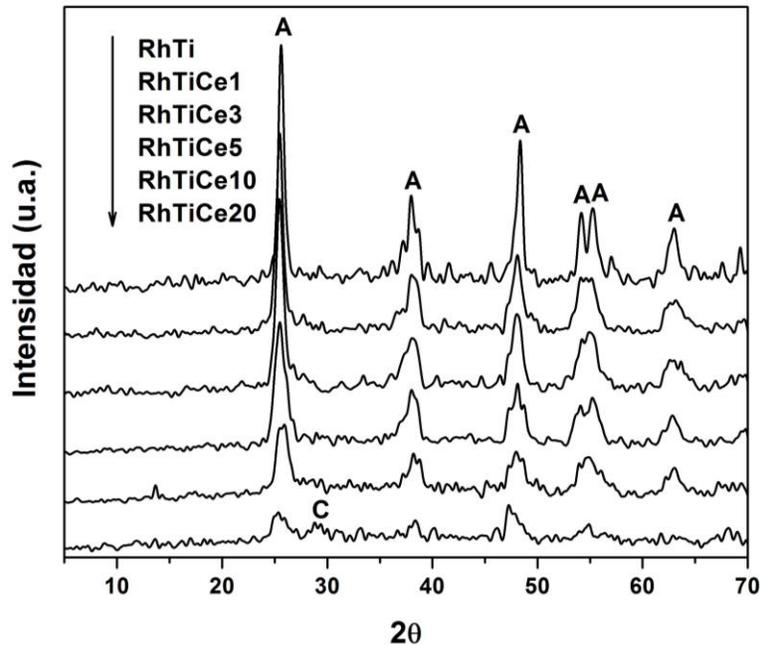


Figura 19. Patrones de difracción para los óxidos impregnados con rodio. A: Difracción característica de los planos de la estructura anatasa. C: Difracción característica de los planos de la estructura de cerianita.

Después de los tratamientos térmicos de calcinación y reducción a los catalizadores de Rh, la estructura de anatasa se predomina en todas las muestras; no obstante la difracción de la estructura de la cerianita está presente en la muestra RhTiCe20. Se observó que la intensidad de la difracción en las muestras disminuyó; este efecto provenía de los soportes y se demostró que el tamaño de cristal disminuía.

#### *Adsorción de Nitrógeno*

Las isotermas de adsorción de nitrógeno muestran cambios en la textura de los materiales, las histéresis han cambiado al comparálas con los materiales que no contienen el metal en la superficie, véase Figura 20. El material con mayor cambio fue RhTi, la histéresis que presentó fue H3, antes de la impregnación era H1. RhTiCe1 y RhTiCe20 mantuvieron el tipo de histéresis (H1), mientras que RhTiCe3, RhTiCe5 y RhTiCe10 preservaron la histéresis H3

Al igual que en el caso anterior, se empleó información de la adsorción de nitrógeno para obtener el área superficial de cada material.

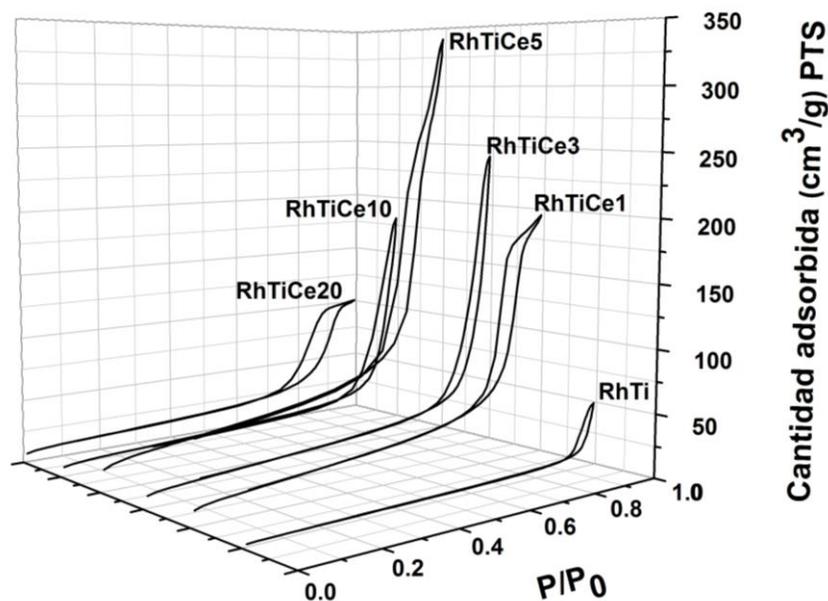


Figura 20. Isothermas de adsorción de nitrógeno para los catalizadores monometálicos de Rh.

La impregnación con rodio afectó el área superficial específica, comparando con la muestra Ti ( $68\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ ) y RhTi, esta última disminuyó el área en un 5%. La muestra que no sufrió una pérdida considerable de área superficial fue RhTiCe5. En la Tabla 10 están las áreas calculadas y la constante BET.

Tabla 10. Área superficial específica de los catalizadores.

Muestra	Área específica ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ )	$C_{\text{BET}}$
RhTi	62	3.23
RhTiCe1	88	3.09
RhTiCe3	124	3.03
RhTiCe5	107	2.91
RhTiCe10	127	2.56
RhTiCe20	80	2.34

Con base en los valores de la  $C_{\text{BET}}$ , la interacción entre el adsorbente y el adsorbato disminuye conforme incrementa el cerio en las muestras.

También se analizaron los catalizadores Rh/TiO<sub>2</sub> – CeO<sub>2</sub> por la técnica IRTF-Piridina.

#### *Infrarrojo con Transformadas de Fourier-Piridina (IRTF-Piridina)*

Los espectros de absorción de piridina se muestran en la Figura 21. Utilizando las vibraciones de la piridina asignadas a cada tipo de sitio ácido, los catalizadores solo presentan acidez de tipo Lewis. La cantidad de piridina quimisorbida se calculó por medio del método propuesto por Emeis.

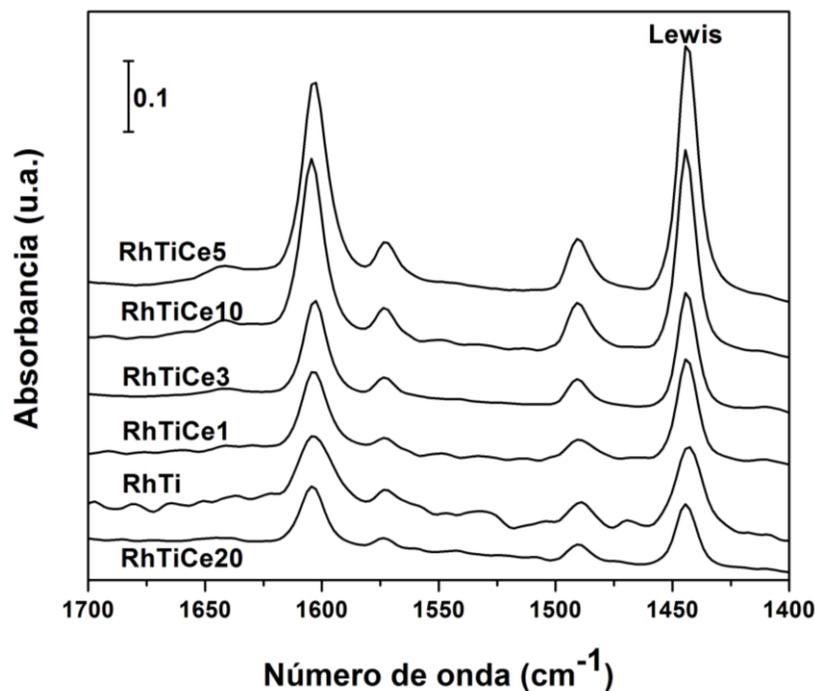


Figura 21. Espectros obtenidos por la técnica IRTF-Piridina para los catalizadores.

Los resultados de la cantidad de piridina están contenidos en la Tabla 11, la pérdida de acidez es notable al compararlos con los óxidos que no contienen rodio. El catalizador con mayor pérdida de sitios ácidos fue RhTi.

Tabla 11. Cantidad de piridina para los catalizadores de rodio.

<b>Muestra</b>	<b>Lewis</b> <b>(<math>\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}</math>)</b>
<b>RhTi</b>	104
<b>RhTiCe1</b>	155
<b>RhTiCe3</b>	227
<b>RhTiCe5</b>	234
<b>RhTiCe10</b>	218
<b>RhTiCe20</b>	58

La tendencia de los catalizadores en la acidez se preserva, aumenta conforme aumenta la cantidad de cerio. El máximo se alcanza con el catalizador RhTiCe5, con RhTiCe10 cerio la concentración de piridina es menor con respecto al máximo y en RhTiCe20 la acidez es muy baja en comparación con los demás. La pérdida de sitios ácidos, se debe probablemente, a partículas de rodio depositadas en sitios Lewis, lo que explicaría la disminución de estos.

A continuación se presentan los resultados obtenidos por la técnica de reducción a temperatura programada.

#### *Reducción a Temperatura Programada (RTP)*

Los catalizadores fueron sometidos a reducción, obteniendo los perfiles de consumo de hidrógeno, los cuales se muestran en la Figura 22.

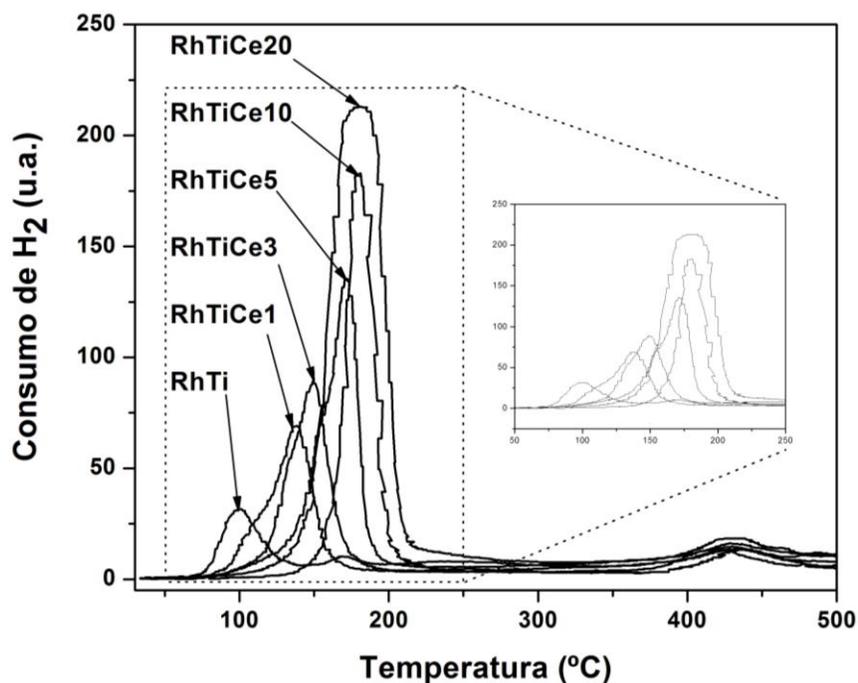


Figura 22. Perfiles de reducción de los catalizadores.

El consumo de hidrógeno para la reducción del rodio fue mayor conforme aumenta el contenido de cerio. También se observó un desplazamiento de la temperatura de reducción. La reducción de la especie Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toma lugar en el intervalo de temperatura de 25 – 100°C [77]. Es posible que parte del CeO<sub>2</sub> en superficie se redujo por una reducción asistida del Rh, por tal causa se amplía la señal en los catalizadores con cerio, explicando el desplazamiento en la temperatura de 100 – 180 °C.

El uso de la adsorción del CO por Infrarrojo, se emplea para conocer el tipo de interacción (CO – Metal); en muchos casos se puede calcular el tamaño de la partícula metálica. Los resultados de aplicar la técnica IRTF-CO a los catalizadores se muestran a continuación.

#### *Infrarrojo con Transformadas de Fourier-CO (IRTF-CO)*

Existe una variedad de especies adsorbidas de CO en la superficie metálica del rodio soportado. Este sistema en particular es complejo en cuestión de interpretación

y cuantificación. Existen tres especies adsorbidas de CO en rodio: gem-dicarbonilo ( $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ ), CO enlazado linealmente ( $\text{Rh}-\text{CO}$ ) y puenteado ( $\text{Rh}_2-\text{CO}$ ). Las especies gem-dicarbonilo exhiben dos frecuencias de vibración: simétrica y antisimétrica  $\sim 2100$  y  $\sim 2030\text{cm}^{-1}$ , mientras que la especie lineal se encuentra alrededor de  $\sim 2060\text{cm}^{-1}$  [78].

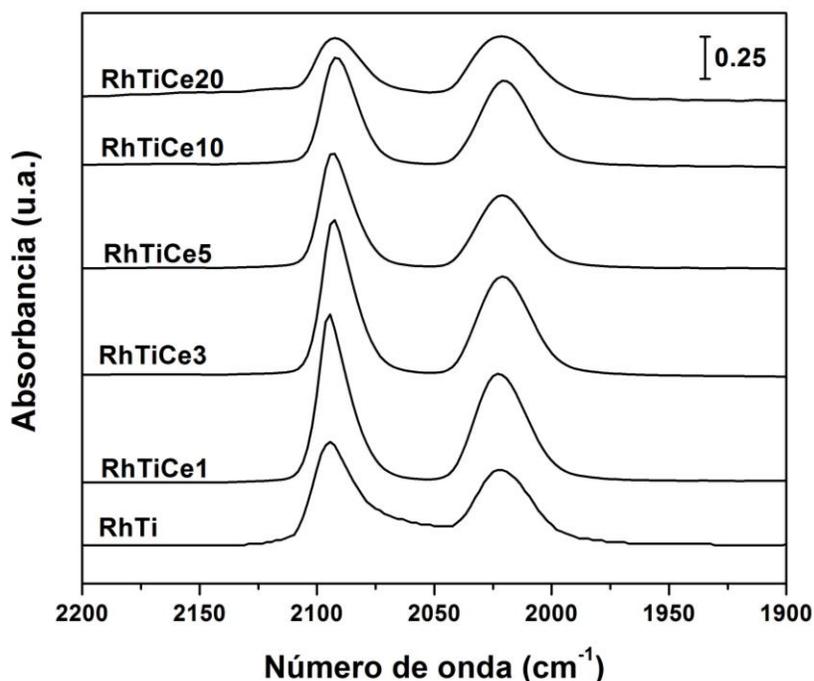


Figura 23. Espectros de vibración de CO para los catalizadores monometálicos.

Los catalizadores monometálicos presentaron las vibraciones simétricas y antisimétricas en las longitudes de onda  $\sim 2100$  y  $\sim 2030\text{cm}^{-1}$  correspondientes a especies gem-dicarbonil  $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ . El catalizador RhTi, presentó, además de las dicarbonilos, vibración correspondiente a especies adsorbidas linealmente ( $\text{Rh}-\text{CO}$ ), observese en la Figura 23 [79] [80]. La vibración simétrica y antisimétrica es característica en tamaños pequeños y muy dispersos del rodio, la interacción se lleva a cabo en los planos (1,1,1) y (1,1,0) del rodio; mientras tanto, la adsorción lineal se debe a tamaños de partícula metálica grandes en el plano (1,1,0) [78]. La particularidad del rodio por esta técnica es la dificultad que presenta para el cálculo del tamaño; por esta razón fue necesario apoyarse en otras técnicas para determinarlo.

A pesar de la información que se puede obtener de la técnica IRTF-CO, es necesario conocer los tamaños aproximados. Con base en lo anterior, los materiales fueron sometidos a la prueba de quimisorción de hidrógeno.

### Quimisorción de hidrógeno

La quimisorción de hidrógeno se llevó a cabo en un equipo CHEMBET-3000, este cuenta con un detector de conductividad térmica para este propósito. El procedimiento consistió en introducir la muestra en una atmósfera reductora (5% $H_2$ /95% $N_2$ ), con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar los 500°C; con el fin de reducir toda la superficie metálica. Después de 30 min a 500°C, se hizo pasar nitrógeno con la finalidad de remover todo el hidrógeno presente tanto en la muestra como en el equipo, este proceso dura 30 min con esta corriente y temperatura. Se enfría con la corriente de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se hizo pasar por la muestra volúmenes conocidos de hidrógeno puro, el hidrógeno no quimisorbido es registrado por el equipo. Para más información de esta técnica véase Apéndice C.

Para el cálculo de la dispersión, la relación Rh:H fue de 1:1. Con base en esto se empleó la Ecuación 6.

$$\%D = \frac{\# \text{ de átomos expuestos totales activos}}{\# \text{ de átomos totales}} * 100 \quad (6)$$

Los resultados después de haber usado la ecuación mostraron que la dispersión del metal en la superficie fue en aumento 77-88%, véase Tabla 12. La dispersión aumentó conforme se incrementaba la cantidad de cerio. Para el cálculo del tamaño de partícula metálica es necesario conocer el área metálica superficial, para ello se utilizó la Ecuación 6.

$$S = \left( \frac{N_A \emptyset}{PM_M} \right) \%D \quad (7)$$

donde:

$N_A$  = Número de Avogadro ( $6.023 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$\emptyset$  = Sección transversal del átomo metálico, para Rh es  $7.6 \text{ \AA}^2$

$PM_M$  = Peso molecular del metal ( $PM_{Rh} = 102.0955 \text{ g/mol}$ )

Para el cálculo del tamaño de partícula metálica  $d$ , se supuso que la geometría era completamente esférica, a lo cual le corresponde un factor esférico de 6 [81], necesario para la Ecuación 7

$$d = \frac{6}{\rho S} \quad (8)$$

donde:

$\rho$  = densidad del rodio, 12.4g/cc

$S$  = Área metálica superficial

Los resultados indicaron que el tamaño promedio fue de 1.5 nm, el diámetro más pequeño lo obtuvo el catalizador RhTiCe20 con 1.2 nm. El diámetro más grande está presente en el catalizador RhTiCe1 con 1.7 nm.

Tabla 12. Resultados de la quimisorción de hidrógeno de los catalizadores de Rh.

<b>Muestra</b>	<b>Dispersión (%)</b>	<b>S (m<sup>2</sup>/g<sub>metal</sub>)</b>	<b>d (nm)</b>
<b>RhTi</b>	77	339	1.5
<b>RhTiCe1</b>	63	277	1.7
<b>RhTiCe3</b>	66	290	1.6
<b>RhTiCe5</b>	83	365	1.3
<b>RhTiCe10</b>	85	374	1.3
<b>RhTiCe20</b>	88	387	1.2

El área metálica incrementa conforme disminuye el tamaño de la partícula metálica.

Finalmente, estos valores fueron corroborados por medio de la técnica de Microscopia Electrónica de Transmisión.

#### *Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)*

Los resultados MET se pueden observar en la Figura 24, también se observa las imágenes de TEM de los soportes Ti y TiCe5, para comparar y garantizar la presencia de rodio. Las fechas indican la zona donde se realizó el análisis elemental para corroborar la presencia del rodio. El tamaño promedio  $\bar{d}$  de la partícula de Rh fue calculado empleando la siguiente ecuación:

$$\bar{d} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (9)$$

donde:

$d_i$  = es el diámetro cuantificado directamente de la micrografía.

$n_i$  = es el número de partículas que tienen el mismo diámetro.

El resultado de esta cuantificación se encuentra en la Tabla 13, se puede observar que existe una similitud entre los resultados obtenidos por quimisorción de hidrógeno y el obtenido por MET.

Tabla 13. Tamaño promedio de la partícula metálica de Rh en las muestras.

Muestra	$\bar{d}$ (nm)
<b>RhTi</b>	1.6
<b>RhTiCe1</b>	1.7
<b>RhTiCe3</b>	1.4
<b>RhTiCe5</b>	1.8
<b>RhTiCe10</b>	1.5
<b>RhTiCe20</b>	1.3

El tamaño de las partículas metálicas oscilan entre 1.8-1.4 nm. Con este análisis el estudio por IRTF-CO cobra más sentidos, al saber la dimensión de las partículas metálicas.

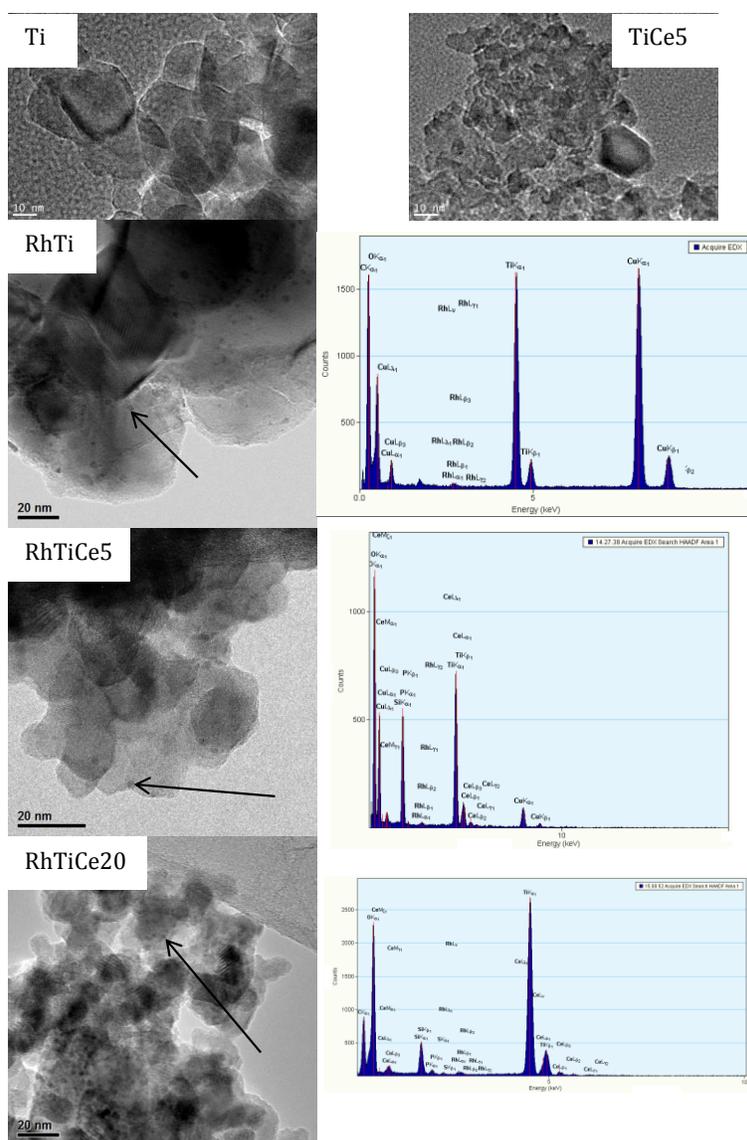


Figura 24. Resultados de la caracterización por MET y EDS

Finalmente, se empleó la microscopia de emisión atómica con la finalidad de cuantificar la concentración real del metal de rodio.

#### *Espectroscopia de Emisión Atómica por acoplamiento Plasma Inductivo (EEA-IP)*

La concentración de Rh en las muestras se determinó usando la espectroscopia de emisión atómica de plasma. (EEA-IP). El equipo utilizado fue un Perking-Elmer 4200DV. La preparación de las muestras se describe a continuación. Se utilizó 5 mg de cada catalizador y se depositaron en vasos de teflón. Se adiciono 3 mL de ácido fluorhídrico y 6 mL de agua regia; el agua regia contenía la siguiente proporción de ácidos: 4mL de HCl y 2 mL de HNO<sub>3</sub>. La mezcla se introdujo a un ultrasonido a una temperatura de 75°C por una hora. Las soluciones fueron aforadas en matraces de 50mL después de una doble dilución, los principios de esta espectroscopia los podrá leer en el Apéndice B. Los resultados se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Cantidad real de Rh en los catalizadores.

<b>Muestra</b>	<b>Rh (% en peso)</b>
<b>RhTi</b>	0.972
<b>RhTiCe1</b>	0.971
<b>RhTiCe3</b>	0.975
<b>RhTiCe5</b>	0.976
<b>RhTiCe10</b>	0.975
<b>RhTiCe20</b>	0.976

El peso real del rodio es muy cercano al teórico (1%). En el cálculo del tamaño de cristal por quimisorción; se utilizó la carga real de rodio. La geometría para este cálculo se supuso que era de una esfera, este es un efecto influyo para que los valores obtenidos por MET y quimisorción fueran ligeramente distintos.

Finalmente después de las caracterizaciones realizadas, se procedió a la evaluación catalítica de estos materiales.

#### *Evaluación catalítica*

Los resultados de la oxidación de MTBE, el catalizador de referencia RhTi solo tiene una conversión 31%, el máximo de conversión lo alcanza con el catalizador RhTiCe5, con una conversión a 60min de 51%. Los demás catalizadores oscilan entre el 41-46% de conversión. Los resultados se pueden observar en la Figura 25.

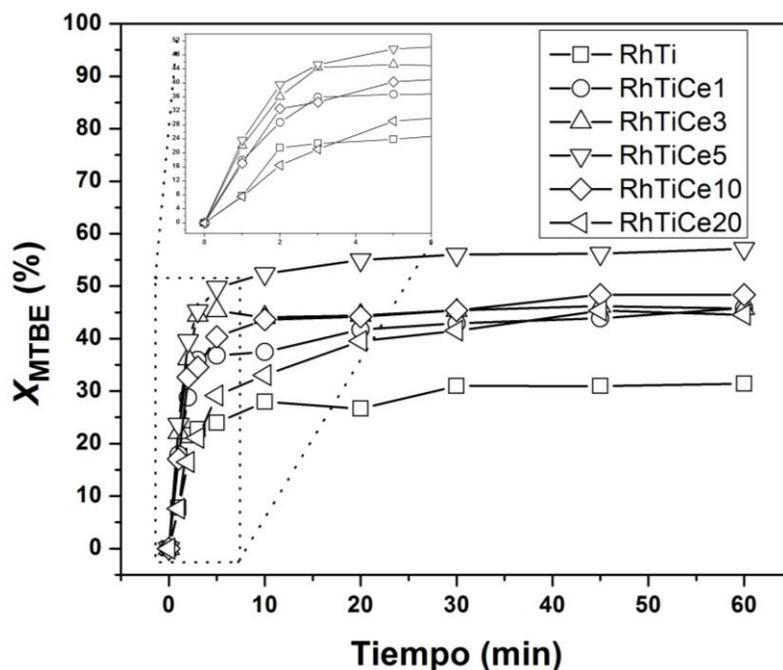


Figura 25. Conversión de MTBE de los catalizadores monometálicos de rodio en función del tiempo.

Se calculó la velocidad de reacción inicial empleado la Ecuación 5, tomando los datos correspondientes a los primeros 5 minutos. La conversión de MTBE, la conversión COT y la velocidad de reacción inicial se pueden observar en la Tabla 15.

Tabla 15. Conversiones y velocidades de reacción para los catalizadores.  $X_{MTBE}$ : Conversión de MTBE por cromatografía a 60min.  $X_{COT}$ : Conversión de Carbón Orgánico Total a 60min.  $r^2$  coeficiente de regresión lineal.

Catalizador	$X_{MTBE}$ (%)	$X_{COT}$ (%)	$-r_i$ (mmol <sub>MTBE</sub> /g <sub>cat</sub> *h)	$r^2$
RhTi	31	29	22	0.98
RhTiCe1	42	33	26	0.97
RhTiCe3	43	35	28	0.97
RhTiCe5	58	36	31	0.98
RhTiCe10	48	39	27	0.97
RhTiCe20	44	31	14	0.98

El catalizador de referencia RhTi, presenta una buena actividad en comparación con la reacción no catalizada. El catalizador RhTiCe5 es 1.4 veces más activo que RhTi. El RhTiCe20 fue el catalizador con menor actividad catalítica.

Los productos de reacción identificados fueron: metanol, acetona, alcohol isopropílico y alcohol terbutílico. La concentración de estos a 60 minutos de reacción se puede observar en la Figura 26.

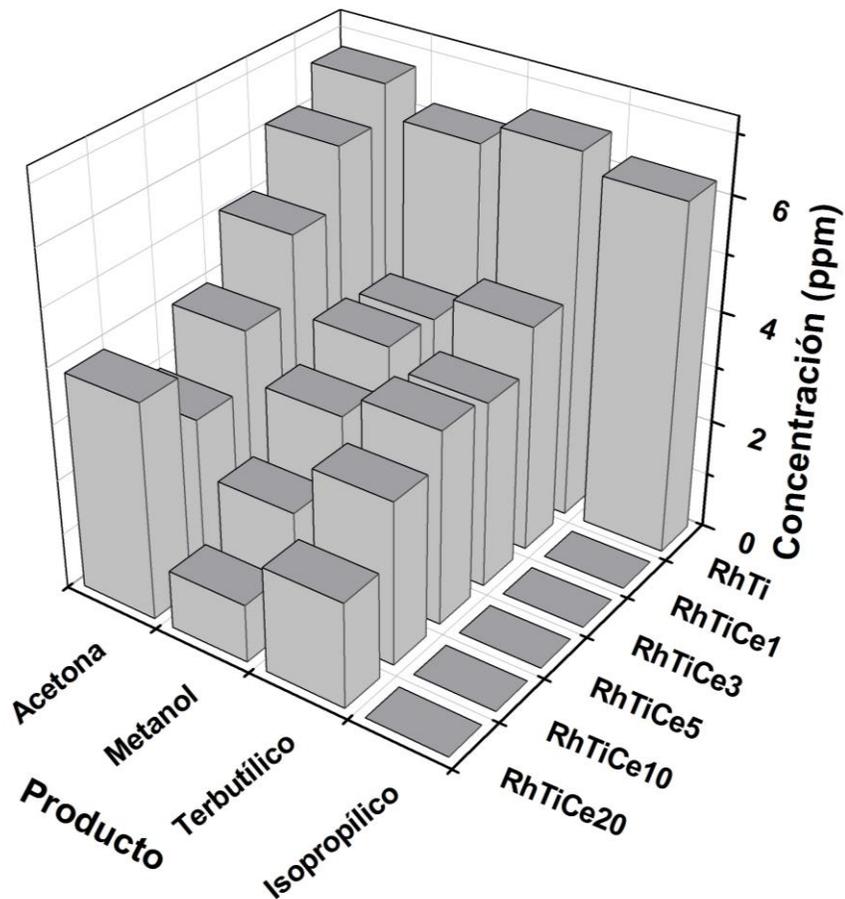


Figura 26. Productos de reacción para los catalizadores en función del tiempo.

Con base en la información de la Figura 25, el catalizador con mayor actividad continúa con la degradación del MTBE en comparación con los demás catalizadores, no obstante; los catalizadores RhTiCe10 y RhTiCe20 tienen una menor actividad comparada con RhTiCe5, a pesar de, son los que generan la menor concentración de productos, véase Figura 26. El catalizador de referencia (RhTi) tiene como producto de reacción el alcohol isopropílico, obsérvese la Figura 26. El alcohol isopropílico no se produce en ningún catalizador con cerio y la concentración de los productos disminuye conforme aumenta la concentración de éste. Lo que indicó que la ruta de reacción para los catalizadores con cerio fue la propuesta en el Figura 15 “Ruta B”.

El catalizador utilizado en la oxidación de MTBE se regeneró (se oxidó y redujo a 500 °C) para ponerlo de nueva cuenta en reacción, el propósito era conocer la estabilidad entre el catalizador de referencia (RhTi) y el catalizador con mayor actividad (RhTiCe5). Los resultados de los experimentos se pueden observar en la Figura 27, donde se reporta la velocidad de reacción para tres reacciones sobre el mismo catalizador.

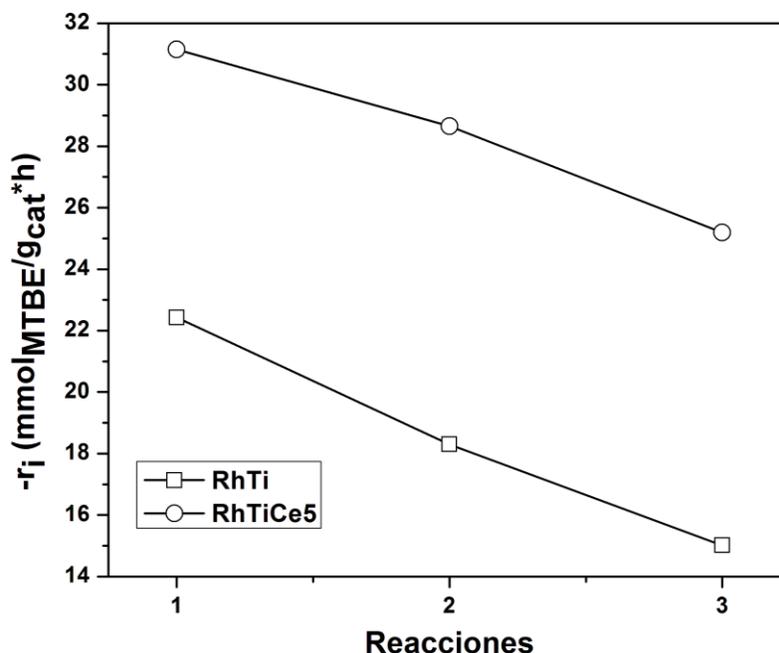


Figura 27. Perfil de estabilidad del catalizador referencia y el más activo.

La velocidad de reacción se calculó con los datos de los primeros 5 minutos de reacción y la Ecuación 5. Como se puede observar en la Figura 27, la velocidad de reacción disminuye conforme aumenta el número de reacciones. Se obtuvo la pendiente de cada catalizador para conocer la razón de pérdida de actividad; por lo tanto la pendiente tendrá las unidades de la velocidad inicial ( $r_i$ ) y el número de reacciones (rxn). Para el catalizador RhTiCe5 es de  $2.9r_i/\text{rxn}$ , mientras que  $3.7r_i/\text{rxn}$  para RhTi. La desactivación del catalizador RhTi es mucho más rápida en un 19% que RhTiCe5.

Finalmente todos los catalizadores fueron analizados por la técnica OTP después de la reacción, con la finalidad de observar la cantidad de material orgánico depositado en cada material.

#### *Oxidación a Temperatura Programada (OTP)*

La cantidad de material orgánico depositado en los catalizadores se encuentra en la Figura 28, es notable que la presencia de cerio evita que los materiales se les depositen compuestos orgánicos. La habilidad del óxido de cerio se encuentra en almacenar oxígeno en la superficie, al tener ésta característica en los catalizadores el depósito de material orgánico se dificulta. Por esta razón, el análisis mostró que solo los catalizadores con cerio se les depositaron una menor cantidad de materia.

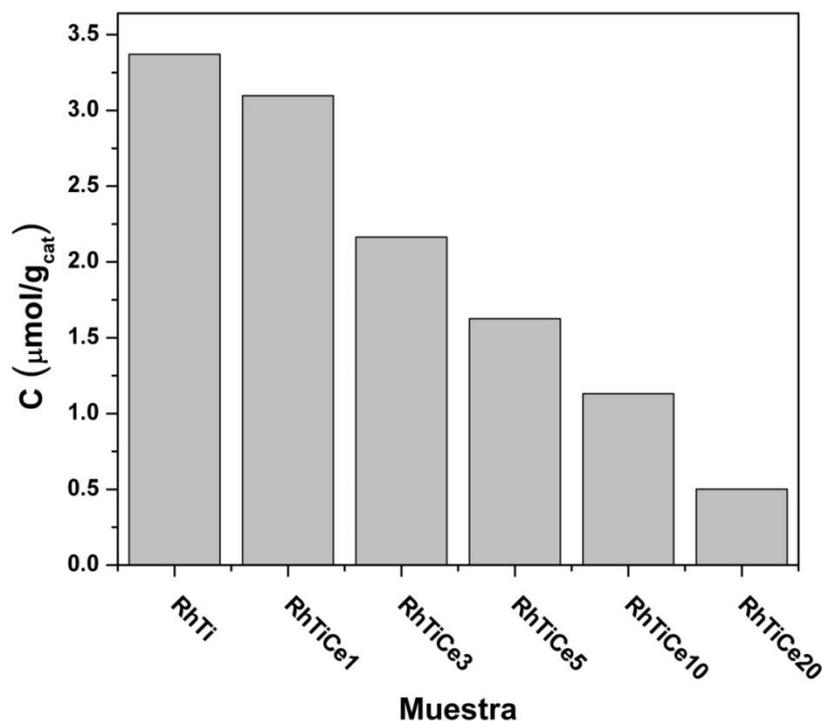
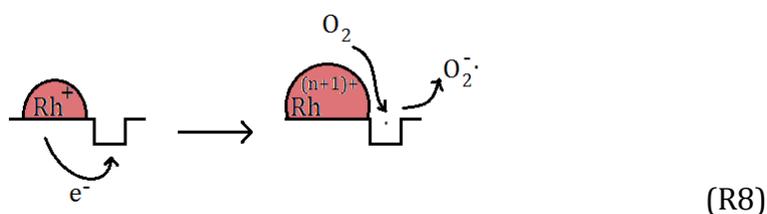
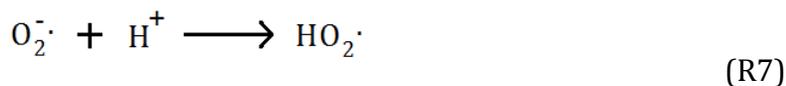
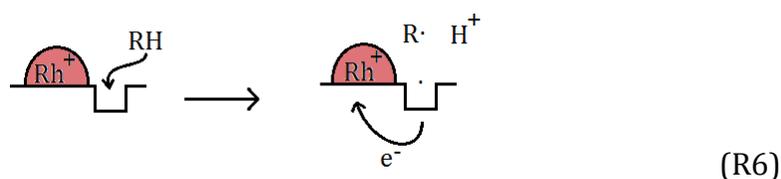
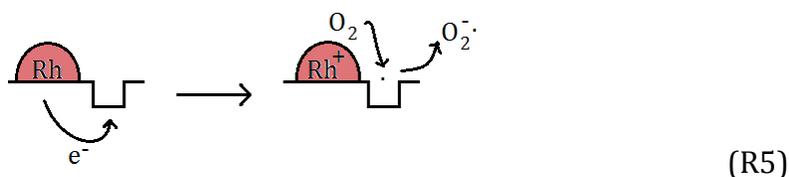


Figura 28. Cantidad de carbón orgánico depositado en los catalizadores monometálicos.

Como se había observado con los soportes, la cantidad de carbón orgánico disminuye conforme incrementa la concentración de cerio. La cantidad de material orgánico en los catalizadores de rodio es mucho mayor al compararla con los catalizadores sin metal; pero también hay que resaltar que la actividad aumentó al doble con la incorporación de rodio, este puede ser un factor que influyó en la actividad catalítica.

### Discusión

La estructura de anatasa está presente en todas las muestras. Después de la impregnación los catalizadores mostraron ligeros cambios en su textura y acidez; esto se debió a la presencia de partículas metálicas de rodio en la superficie, lo que ocasionó cambios en la histéresis; mientras que la pérdida de sitios ácidos, probablemente se debió a que ciertas partículas se depositaran en sitios ácidos, originando partículas metálicas de rodio con carga positiva  $Rh^+$ . La técnica de quimisorción de hidrógeno, IRTF-CO y MET indicaron que el tamaño de las partículas de rodio son de 1.5 nm en promedio. En la actividad catalítica, la presencia de partículas de rodio metálico en estado de oxidación cero  $Rh^0$  influyó directamente en el mecanismo de reacción, proveyendo de radicales superóxidos  $O_2^-$ . Con base en esto se propone el siguiente mecanismo:



RH:  $R=C_5H_{11}O$  y H, el hidrógeno faltante de la molécula de MTBE.

$\square$ : sitio ácido de tipo Lewis.

: partícula de rodio.

Con el rodio en estado de oxidación cero depositado en la superficie cerca de sitios Lewis, la reacción R5 se propicia; un electrón se transfiere en la superficie hacia el sitio Lewis para la formación del radical superóxido. Ciertos metales de

transición pueden ceder un electrón [75]. La partícula de rodio queda con carga parcial positiva, al interactuar el MTBE (RH) con el sitio Lewis éste adquiere un electrón para formar un radical y  $H^+$  (R6). El electrón ganado por el sitio Lewis puede regresar a la partícula de rodio y quedar en estado cero. En el medio hay  $H^+$  y el radical superóxido, juntos pueden formar el radical superhidroxilo (R7). La desactivación del metal se propuso con la reacción (R8), al no poder regresar al estado cero un electrón más ha sido cedido por el metal y la regeneración requeriría de al menos dos etapas más. Para mostrar que el mecanismo de reacción sigue estas etapas, se decidió introducir  $H^+$  al medio desde el inicio de la reacción. Se acidificó el medio con ácido nítrico ( $HNO_3$ ), el cual proporciono los  $H^+$  necesarios para comprobar la teoría. Los resultados se pueden observar en la Figura 29.

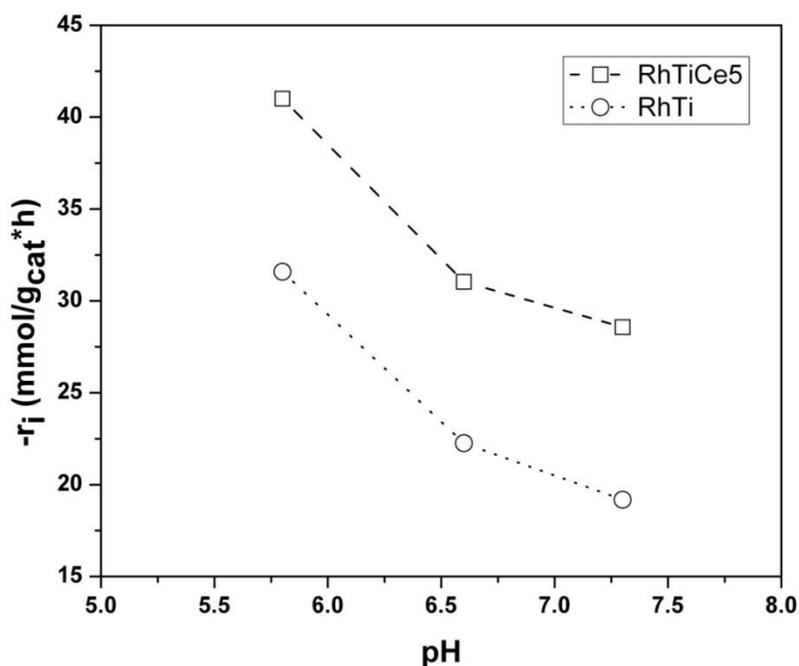


Figura 29. Velocidad de reacción en función del pH.

La actividad catalítica para la oxidación de MTBE se vio favorecida al bajar el pH para ambos materiales (RhTi y RhTiCe5). La presencia de  $H^+$  favoreció la reacción (R7), reflejándose en el aumento de la actividad. Siguiendo esta línea, se introdujo NaOH al medio para observar la actividad. Los resultados muestran que la actividad es menor comparada con la referencia, obsérvese Figura 29. Este efecto se puede explicar de la siguiente manera: la reacción (R6) proporciona  $H^+$ , en presencia del radical superóxido forman el radical superhidroxilo; sin embargo; en el medio se encuentran  $OH^-$  que reaccionan en presencia de  $H^+$  para formar  $H_2O$ . El radical superóxido compite con los  $OH^-$  por  $H^+$ , esta competencia trae como consecuencia

una baja concentración del radical superhidroxilo, reflejándose en una pobre actividad en la oxidación de MTBE.

Se comprobó que esta reacción es sensible al tamaño de la partícula de rodio y para demostrarlo, se impregnó rodio en la superficie del óxido de titanio dividiendo la muestra en dos. Una parte recibió un tratamiento térmico de 1 °C/min hasta alcanzar los 500 °C (RhTiD). Mientras tanto la otra parte fue de 2°C/min hasta los 500 °C (RhTi). Estas rampas de calentamiento se usaron en la oxidación y reducción. Los tamaños lo podrá observar en la Figura 30.

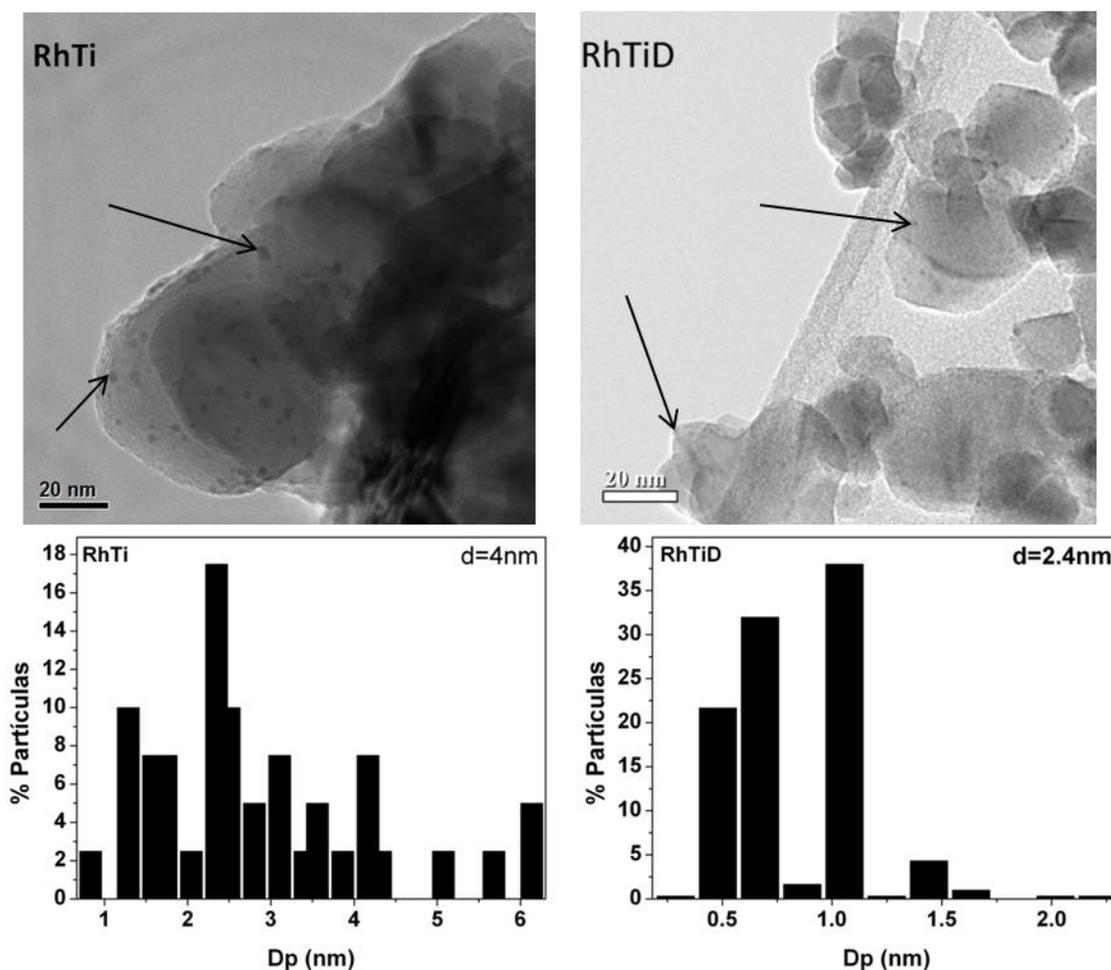


Figura 30. Tamaños promedio de la partícula de rodio determinado directamente por MET.

El catalizador etiquetado como RhTi presentó un tamaño promedio de partícula de 4 nm. Mientras que el catalizador RhTiD presentó un tamaño promedio de 2.4 nm. La evaluación catalítica de estos materiales fueron hechas y los resultados se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Resultados de los catalizadores con tamaños distintos de rodio.  $X_{MTBE}$ = Conversión de MTBE por cromatografía.  $X_{COT}$ = Conversión por Carbón Orgánico Total.  $r^2$  coeficiente de regresión lineal.

<b>Catalizador</b>	<b>d (nm)</b>	<b><math>X_{MTBE}</math> (%)</b>	<b><math>X_{COT}</math> (%)</b>	<b><math>-r_i</math> (mmol/g<sub>cat</sub>*h)</b>	<b><math>r^2</math></b>
<b>RhTi</b>	4	23	21	16	0.98
<b>RhTiD</b>	2.4	30	28	20	0.98

Como se puede observar, tamaños pequeños de rodio (2.4nm) son más activos para la oxidación de MTBE.

# Capítulo 4

## Catalizadores: AuTi y AuTiCe

## Catalizadores Monometálicos de Au

Como Haruta demostró en 1987, los catalizadores con partículas metálicas de Au ( $< 5 \text{ nm}$ ) pueden ser eficientes en ciertas reacciones. En la reacción de oxidación de MTBE los materiales más eficientes fueron RhTiCe5 y TiCe5; por tal motivo se eligió impregnar Ti, TiCe5 y TiCe20 con 1.9% en peso de Au; equivalente en moles al 1 % en peso de rodio. La finalidad, es observar el comportamiento de este metal y poder comparar con los catalizadores monometálicos de rodio.

### *Síntesis de los catalizadores monometálicos de oro.*

Se colocó el soporte en un reactor tubular, retirando cualquier impureza con un flujo de nitrógeno 10 mL/min, con una rampa de  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar los  $300^\circ\text{C}$  y se mantuvo a esta temperatura por 30 min. Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente. El precursor de Au fue  $\text{HAuCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , el cual se encontraba disuelto en agua, con un  $\text{pH}=1$  obtenido por HCl. La solución fue adicionada al soporte. Permaneció en agitación en atmósfera inerte por 12 horas. Posteriormente, se redujo in-situ con hidrógeno puro con un flujo de 10 mL/min y una rampa de calentamiento de  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar los  $300^\circ\text{C}$ . La Tabla 17 contiene la simbología a emplear para este tipo de catalizadores.

Tabla 17. Simbología para los catalizadores monometálicos de oro.

<b>Muestra</b>	<b>Símbolo</b>
<b>Ti con 1.9% en peso de Au</b>	AuTi
<b>TiCe5 con 1.9% en peso de Au</b>	AuTiCe5
<b>TiCe20 con 1.9% en peso de Au</b>	AuTiCe20

Después de este procedimiento se caracterizaron los catalizadores. Los resultados de difracción de rayos-X se presentan a continuación.

### *Difracción de rayos-X (DRX)*

Después del depósito de Au en la superficie de los materiales, se caracterizaron por difracción de rayos-X. Estos resultados muestran la estructura de anatasa en todos los casos, la intensidad de los picos disminuye conforme se incrementa la concentración de cerio, como ya se había visto; este efecto es característico de los soportes, véase Figura 31.

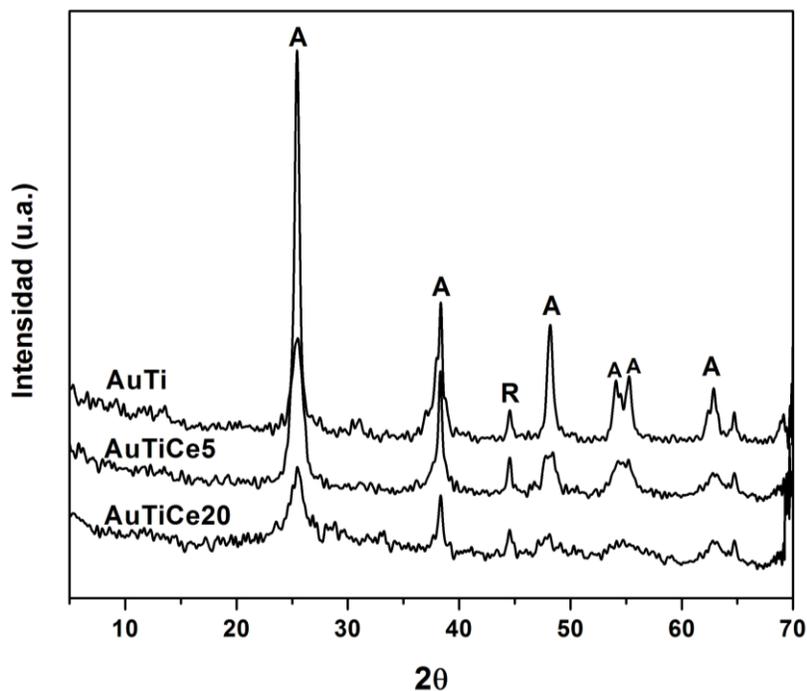


Figura 31. Difracciones de los catalizadores monometálicos de oro. A: Difracción de la estructura de anatasa del óxido de titanio. R: Difracción de la estructura de rutilo del óxido de titanio.

Se observa una ligera difracción cuando  $\theta \approx 45^\circ$ , esta difracción corresponde a la estructura de rutilo. Probablemente esta estructura se formó a partir del medio en el cual se encontró inmerso el soporte, La presencia de cloro pudo haber catalizado su formación.

#### *Adsorción de nitrógeno*

La adsorción de nitrógeno mostró ligeros cambios en la histéresis de los catalizadores monometálicos de Au comparados con los óxidos. Las isothermas fueron de tipo 4, con histéresis de tipo H1 para AuTi y AuTiCe20; mientras, la histéresis para AuTiCe5 es de tipo H3, véase Figura 32.

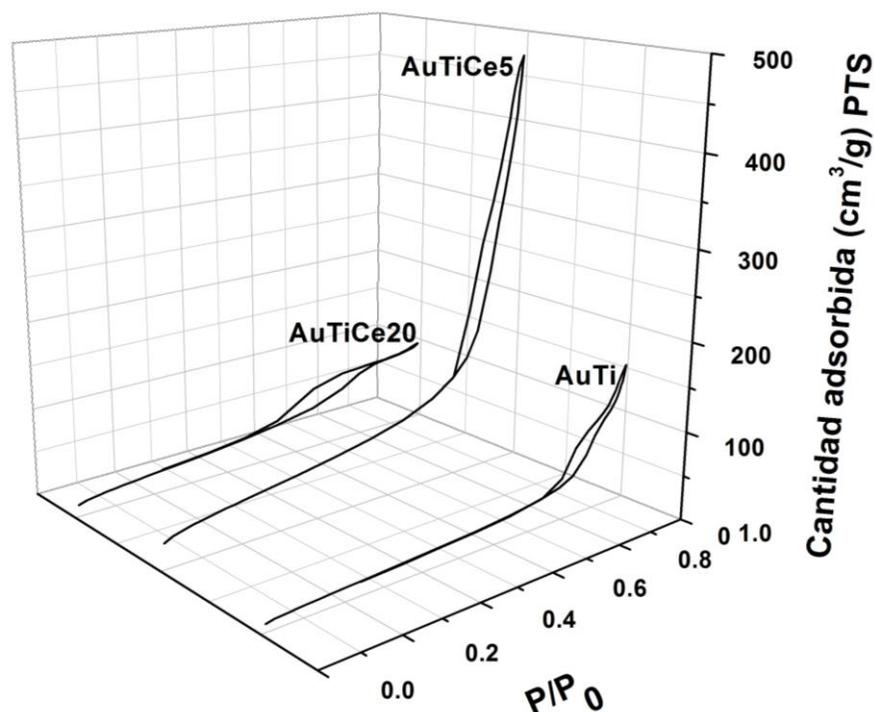


Figura 32. Isothermas de los catalizadores monometálicos de Au.

Se empleó la ecuación BET para obtener el área superficial y la constante, los resultados se muestran en la Tabla 18. El área superficial específica disminuyó en un 22, 13 y 4% para AuTi, AuTiCe5 y AuTice20 con respecto a los soportes (Ti  $68m^2/g_{cat}$ , TiCe5  $119m^2/g_{cat}$  y TiCe20  $93m^2/g_{cat}$ ). La presencia de oro en la superficie modificó ligeramente la textura de los materiales

Tabla 18. Área superficial y constante BET para los catalizadores monometálicos de Au.

Muestra	Área específica ( $m^2/g_{cat}$ )	$C_{BET}$
AuTi	53	3
AuTiCe5	103	3
AuTiCe20	89	3

De acuerdo a los resultados de la constante  $C_{BET}$ , la interacción entre el adsorbente y el adsorbato fue la misma en los tres materiales, obsérvese la constate para estos materiales.

Estos materiales fueron sometidos a la técnica de IRTF-Piridina, los resultados se muestra a continuación.

### Infrarrojo con Transformadas de Fourier (IRTF-Piridina)

Con la finalidad de observar algún cambio en la acidez de los catalizadores después del depósito de Au, estos fueron explorados por una molécula sonda (piridina). Los resultados se pueden observar en la Figura 33.

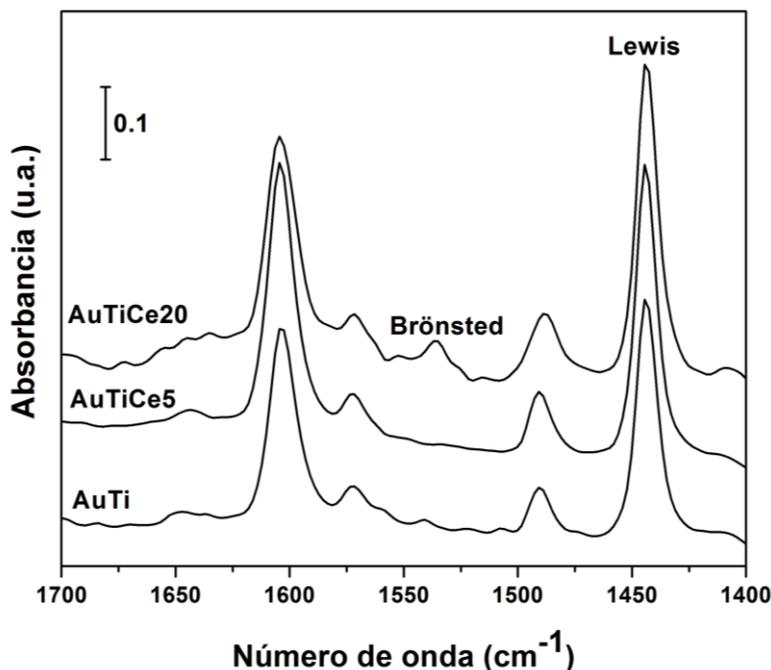


Figura 33. IRTF-Piridina para los catalizadores monometálicos de oro.

Las muestras originales (Ti, TiCe5 y TiCe20) solo presentaban absorbancia  $\approx 1445 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a sitios ácidos de tipo Lewis. Después del depósito de Au, estos sitios se mantienen en las tres muestras AuTi, AuTiCe5 y AuTiCe20; sin embargo, alrededor de  $1545 \text{ cm}^{-1}$  se observa una absorbancia, la cual corresponde a sitios ácidos de tipo Brönsted. La cantidad de sitios ácidos calculada para estos materiales se encuentra en la Tabla 19.

Tabla 19. Cantidad de sitios ácidos para los catalizadores monometálicos de Au.

Muestra	Lewis ( $\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$ )	Brönsted ( $\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$ )
AuTi	150	-
AuTiCe5	284	-
AuTiCe20	99	12

En contraste con los catalizadores monometálicos de Rh, el número de sitios ácidos de tipo Lewis incrementó después del depósito en superficie de metal Au. Comparando con los soportes, el AuTi aumentó en un 9% (Ti,  $110 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$ ),

mientras que AuTiCe5 lo hizo en un 8% (TiCe5,  $262 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$ ), y 12% para AuTiCe20 con respecto al soporte (TiCe20,  $88 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$ ).

Se obtuvieron los perfiles de reducción de estas muestras, los resultados se detallarán a continuación.

#### *Reducción a Temperatura Programada (RTP)*

Se ha aplicado el mismo procedimiento realizado para las dos series anteriores (soportes y catalizadores monometálicos de Rh). Los resultados de esta técnica se encuentran en la Figura 34.

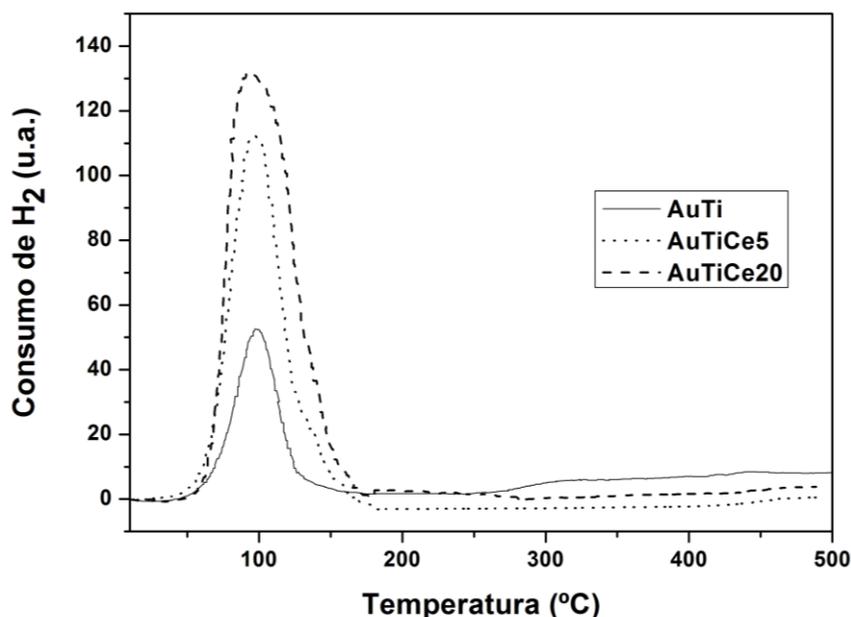


Figura 34. Perfiles de reducción para los catalizadores monometálicos de Au.

El consumo de hidrógeno para AuTi comenzó a los 50°C y se mantuvo hasta los 150°C, alrededor de los 300°C existió otro consumo de hidrógeno; posiblemente la reducción del soporte. Para AuTiCe5, el consumo de hidrógeno comenzó a la misma temperatura que AuTi y existe una reducción asistida por parte del oro hacia el cerio, esto se puede observar debido al ensanchamiento de la señal; lo que indicó que el consumo de hidrógeno es mucho mayor. Se ha reportado que el Au<sup>+</sup> se puede reducir en un rango de temperatura de (100 – 360°C) [82], con base en esta información, a bajas temperaturas la reducción pertenece al Au<sup>+</sup>; mientras que el aumento en el consumo de hidrógeno se debió a la reducción de cerio catalizada por el oro.

Para conocer las interacciones del CO con el Au, se empleó la técnica IRTF-CO.

### *Infrarrojo con Transformadas de Fourier-CO (IRTF-CO)*

La interacción de la molécula CO con los metales proporcionó información relacionada con el estado de oxidación en la que se encuentra las partículas metálicas. Los resultados se muestran en la Figura 35.

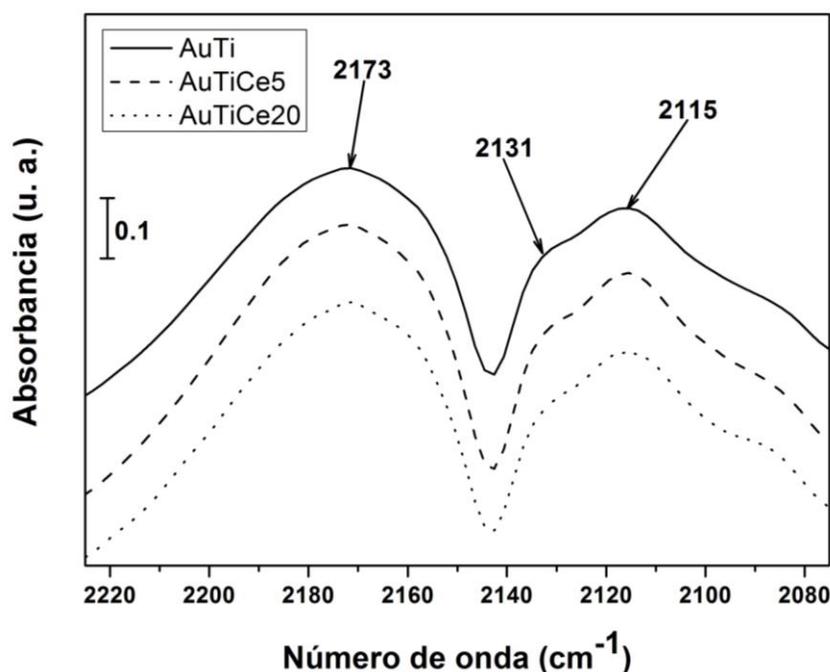


Figura 35. IRTF-CO de los catalizadores monometálicos de Au.

Con base en la literatura, la absorbancia  $\approx 2115\text{cm}^{-1}$  corresponde a interacciones lineales entre la molécula de CO en partículas metálico con estado de oxidación cero ( $\text{Au}^0 - \text{CO}$ ) [83]. Este absorbancia se presentó en las tres muestras, sin embargo; la absorbancia en  $\approx 2131\text{cm}^{-1}$  representa interacciones en partículas de oro con carga parcial positiva ( $\text{Au}^+ - \text{CO}$ ) [84]. La absorbancia alrededor de  $2173\text{cm}^{-1}$  confirma la presencia de partículas las partículas de oro con carga positiva [85]. Con base en el análisis, coexisten partículas de oro con estado de oxidación cero y con carga parcial.

La caracterización por quimisorción de hidrógeno se empleó para conocer dispersión y tamaño de partícula.

#### *Quimisorción de hidrógeno*

El procedimiento se ha detallado en el Apéndice E. Para los cálculos se manejó la siguiente información:  $\phi = 0.08696\text{\AA}^2$ ,  $\text{PM} = 196.96\text{g/mol}$ ,  $\rho = 19.6\text{g/cc}$  y con una relación Au:H de 1:1. Los resultados de esta prueba se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20. Cálculo del tamaño de partícula metálica de Au a partir de la quimisorción de hidrógeno.

Muestra	Dispersión (%)	S (m <sup>2</sup> /g <sub>metal</sub> )	d (nm)
<b>AuTi</b>	53	121	2.5
<b>AuTiCe5</b>	52	119	2.6
<b>AuTiCe20</b>	54	123	2.5

El tamaño de la partícula metálica se encontró en promedio alrededor de los 2.5 nm, como se puede observar no existe un efecto por parte del óxido de cerio para dispersar este metal. El área metálica superficial es muy cercana entre sí, así como de la dispersión.

Para corroborar estos datos, se empleó la técnica AAACO-MBET.

*Angulo Anular Alto de Campo Oscuro (AAACO)-Microscopía de Barrido Electrónico de Transmisión (MBET)*

El análisis de esta técnica se llevó a cabo en un microscopio de trasmisión electrónica JEM-2200FS con un voltaje de aceleración de 200 kV. El microscopio está equipado con un cañón de emisión de campo oscuro del tipo Schottky de ultra alta resolución.

Por medio de esta técnica se contrastan las especies presentes en los materiales. El metal en la superficie tendrá un contraste más intenso y esto se debe a la distribución de cargas. Con este principio se pudo diferenciar entre el soporte y el metal. Los resultados de esta técnica se muestran en la Figura 36.

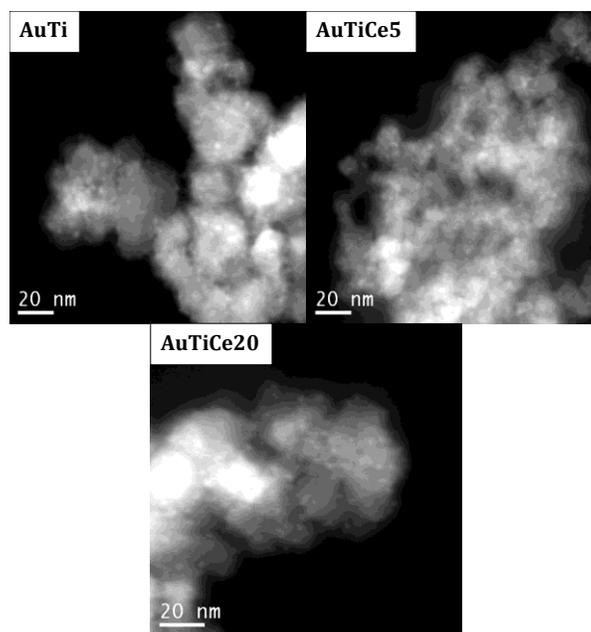


Figura 36. Imágenes de la técnica AAACO-MBET.

Con base en estos resultados, se realizaron mediciones directas y para el cálculo del diámetro promedio de las partículas metálicas de oro  $\bar{d}$ , para lo cual se empleó la Ecuación 9.

Tabla 21. Diámetro promedio para los catalizadores de Au.

<b>Muestra</b>	<b><math>\bar{d}</math> (nm)</b>
<b>AuTi</b>	2.2
<b>AuTiCe5</b>	2.1
<b>AuTiCe20</b>	2.3

Los resultados mostraron que el tamaño promedio de las partículas metálicas de Au fue de 2nm. Estos resultados están en buen acuerdo a los realizados por quimisorción de hidrógeno. La diferencia radicó en la suposición de la geometría del Au para el cálculo del tamaño. Con respecto a este tema, se empleó la técnica EEA-IP para conocer la cantidad de metal neta.

#### *Espectroscopia de Emisión Atómica por acoplamiento de Plasma Inductivo (EEA-IP)*

El método de digestión para obtener la concentración de la fase metálica del rodio, también se empleó para conocer la carga neta de oro. Los resultados de esta técnica mostraron que la concentración de oro se encuentra cercana a la concentración teórica, véase Tabla 22.

Tabla 22. Concentración real del metal de oro.

<b>Muestra</b>	<b>Au (% en peso)</b>
<b>AuTi</b>	1.848
<b>AuTiCe5</b>	1.827
<b>AuTiCe20</b>	1.831

La concentración real fue muy cercana a la concentración teórica. Con este método de síntesis el 96% de la concentración teórica (1.9% en peso) se encuentra en el óxido.

Finalmente, estos materiales fueron puestos a prueba en la reacción de oxidación de MTBE.

#### *Evaluación catalítica*

Las condiciones de reacción fueron 8 bar de presión, 80 °C de temperatura, 300 ppm de MTBE y una concentración de catalizador de 1 g/L. La conversión de MTBE a través del tiempo se puede observar en la Figura 37.

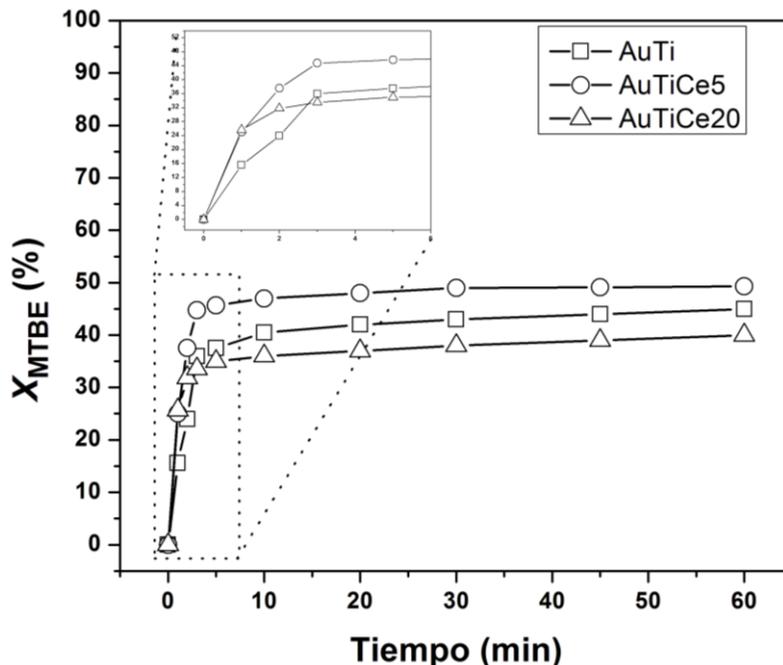


Figura 37. Conversión de MTBE.eb función del tiempo.

La conversión de MTBE en el catalizador AuTi es mayor en un 30% que la obtenida por RhTi ( $X_{MTBE} = 31\%$  y  $r_i = 22 \text{ mmol}_{MTBE}/g_{cat} \cdot h$ ), y la velocidad inicial de reacción mejoró en un 4%. El catalizador con menor actividad fue AuTiCe5 comparándolo con RhTiCe5 ( $X_{MTBE} = 58\%$  y  $r_i = 31 \text{ mmol}_{MTBE}/g_{cat} \cdot h$ ), la conversión disminuyó en un 13%, mientras que la velocidad de reacción inicial es menor en un 3%, véase Tabla 23.

Tabla 23. Conversión y velocidad inicial para los catalizadores monometálicos de Au.  $X_{MTBE}$ = Conversión de MTBE por cromatografía a 60min.  $X_{TOC}$ = Conversión por Carbón Orgánico Total a 60min.  $r^2$  coeficiente de regresión lineal.

Muestra	$X_{MTBE}$ (%)	$X_{TOC}$ (%)	$-r_i$ ( $\text{mmol}_{MTBE}/g_{cat} \cdot h$ )	$r^2$
<b>AuTi</b>	42	32	23	0.98
<b>AuTiCe5</b>	50	40	30	0.98
<b>AuTiCe20</b>	40	30	21	0.98

El catalizador que se favoreció por la impregnación de oro fue el AuTice20 con respecto a RhTiCe20; la velocidad inicial aumento en un 50%.

La actividad del catalizador con mayor porcentaje de cerio es mayor en un 50% en comparación con RhtiCe20 ( $X_{MTBE} = 44\%$  y  $-r_i = 14 \text{ mmol}_{MTBE}/g_{cat} \cdot h$ ), probablemente el nuevo sitio ácido influyó para incrementar su actividad. Los productos de reacción identificados para estos materiales fueron, acetona, metanol y terbutílico, véase Figura 38.

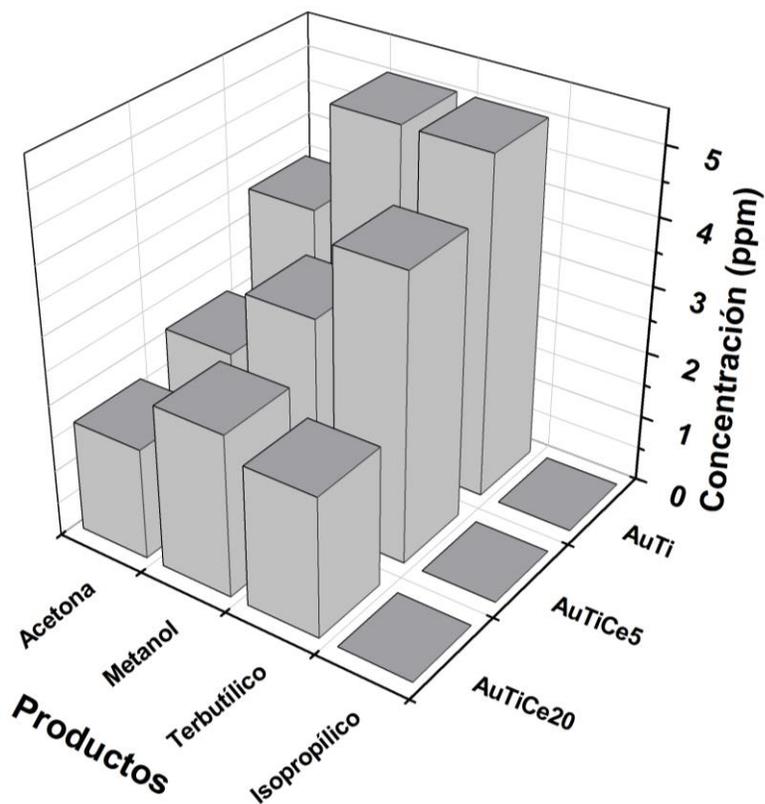


Figura 38. Productos identificados para los catalizadores monometálicos de Au.

La producción de alcohol isopropílico por parte de estos materiales es inexistente, el alcohol terbutílico es el que se produce en mayor concentración, al igual que en los otros materiales; el cerio disminuye la concentración de subproductos. Con base en la ruta de reacción propuesta anteriormente, estos materiales siguen la ruta corta (Ruta B de la Figura 15). Es evidente que son más eficientes con este metal.

Al igual que el caso de los catalizadores monometálicos de rodio, los catalizadores de oro se les realizó la prueba de estabilidad, los resultados de la serie de reacciones se encuentran en la Figura 39.

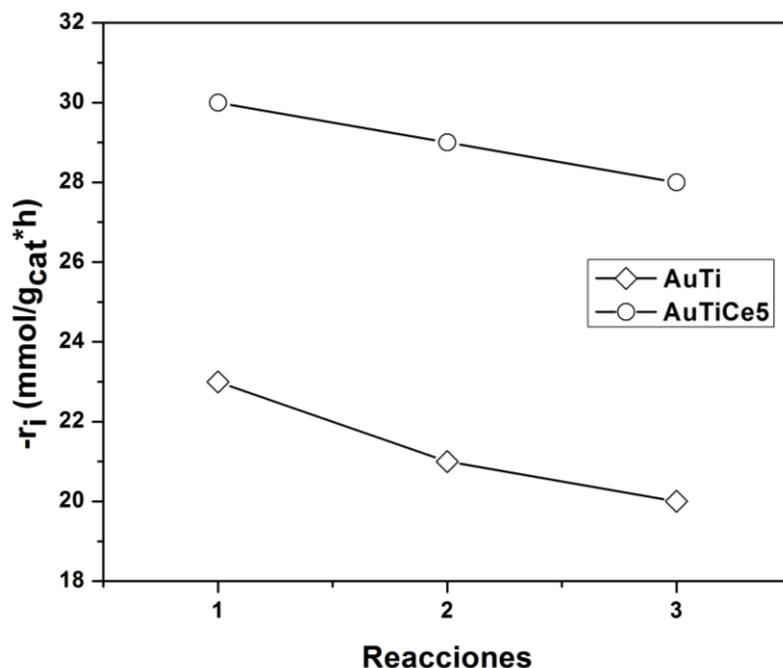


Figura 39. Estabilidad de los catalizadores monometálicos de Au.

Es notable que el catalizador AuTiCe5 sea estable después de 3 ciclos de reacción, solo pierde 6.6% de actividad después de 3 reacciones, mientras que AuTi lo hace en un 13%. La pérdida de actividad se calculó a través de la pendiente, por lo tanto; tendrá unidades de velocidad inicial ( $r_i$ ) y el número de reacciones (rxn). Si se compara la pérdida de actividad de AuTiCe5 ( $1 r_i/\text{rxn}$ ) con RhTiCe5 ( $2.9 r_i/\text{rxn}$ ), es notable la diferencia entre ellos. Con respecto a AuTi ( $1.5 r_i/\text{rxn}$ ) la pérdida de actividad es mucho menor comparándola con RhTi ( $3.7 r_i/\text{rxn}$ ).

Finalmente, la cantidad de material orgánico que se pudo haber depositado en los catalizadores se determinó a partir de un OTP.

#### *Oxidación a Temperatura Programada (OTP)*

Es importante observar y encontrar diferencias entre estos materiales y los catalizadores monometálicos de Rh. Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 40.

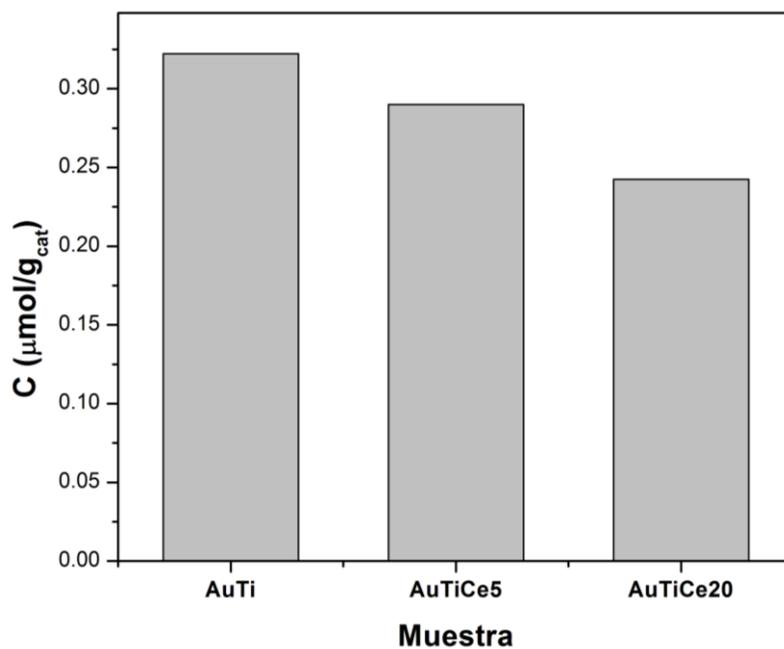
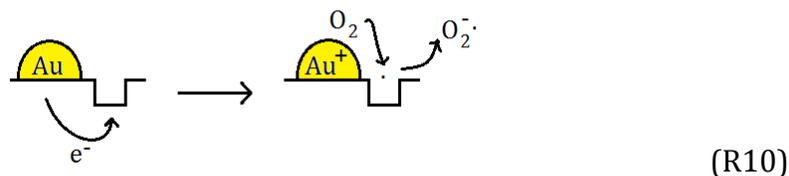
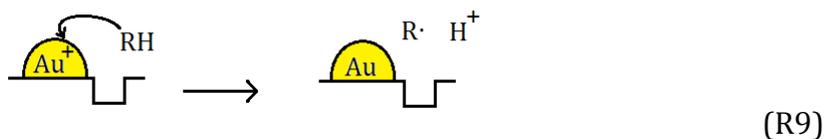


Figura 40. Cantidad de carbón depositado en los catalizadores monometálicos de Au.

Este análisis dio como resultados una cantidad inferior de material orgánico depositado en estos catalizadores. Manteniendo el efecto del óxido de cerio, conforme incrementa la concentración el depósito de material orgánico disminuye.

### Discusión

El método por el cual se depositó el oro, trajo un consigo una incremento de sitios ácidos Lewis, formando sitios ácidos de tipo Brönsted en la muestra AuTiCe20. La presencia del metal de oro modificó la textura de estos materiales, la estructura de anatasa del óxido de titanio se mantuvo. En los espectros de IRTF-CO se identificó partículas de oro en estado cero y con carga parcial. Con respecto a la oxidación de MTBE, la actividad catalítica es muy similar con respecto a los monometálicos de rodio, mostrando una mejor estabilidad. Con base en los resultados se propuso el siguiente mecanismo:



donde:

RH:  $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$  y H, el hidrógeno faltante de la molécula de MTBE.

$\square$ : sitio ácido de tipo Lewis.

$\text{Au}$ : partícula de rodio.

La partícula de oro interactúa con la de una molécula de MTBE (RH), para recuperar la carga y quedar en estado de oxidación cero (R9). La carga recuperada por el oro se transfiere a un sitio Lewis para formar el radical superóxido (R10). Los productos de la reacciones ( R9 y R10) forman el radical superhidroxilo (R11).

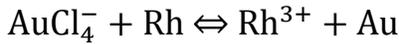
# Capítulo 5

## Catalizadores:

### AuRhTi y AuRhTiCe

## Catalizadores Bimetálicos Au – Rh

Con base en la búsqueda bibliográfica, han surgido diversos métodos para garantizar interacciones metal-metal. Para este trabajo se eligió el método conocido como la recarga. Este método consiste en buscar un catalizador de base con características reductoras y a su vez que pueda quimisorber hidrógeno (véase Apéndice F). La reacción que se desea es:



El catalizador de base con características reductoras es el Rh, el óxido a reducir fue el Au. Para garantizar que se llevara a cabo esta reacción se recurrió a la ecuación de Nerts (Ecuación F6 del Apéndice F). Para el sistema en cuestión, la ecuación queda de la siguiente forma.

$$\Delta G = -Z_{\text{Au}}Z_{\text{Rh}}F(E_{\text{Au}} - E_{\text{Rh}}) \quad (10)$$

Cada energía está definida por los potenciales de cada especie.

$$E_{\text{Au}} = E_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}}^0 + \frac{RT}{Z_{\text{Au}}F} \ln \frac{a_{\text{OxAu}}}{a_{\text{RedAu}}} \quad (11)$$

$$E_{\text{Rh}} = E_{\text{Rh}/\text{Rh}^{3+}}^0 + \frac{RT}{Z_{\text{Rh}}F} \ln \frac{a_{\text{OxRh}}}{a_{\text{RedRh}}} \quad (12)$$

Para que se pueda llevar a cabo la reacción, como se planteó, es necesario que se cumpla  $E_{\text{Au}}^0 > E_{\text{Rh}}^0$ ; de esta forma la energía libre de Gibbs (Ecuación 10) es negativa y la termodinámica permite que se lleve a cabo. Los potenciales de cada especie son:

$$E_{\text{Rh}/\text{Rh}^{3+}}^0 = 0.79V$$

$$E_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}}^0 = 1V$$

El potencial de Au es mayor que el de Rh, por tal razón, el depósito de Au en la superficie de Rh es factible; de manera contraria era necesario encontrar un precursor que cumpliera con esta condición.

La termodinámica permite el depósito de Au en la superficie del Rh, sin embargo, esta reacción es 100 veces más lenta comparada con la reacción por adsorción de un reductor. El metal de Rh puede quimisorber hidrógeno y el Au se puede reducir en presencia de este. Por lo tanto, esta técnica combina ambos aspectos,

por un lado; la termodinámica permite que la reacción sea factible y se asegurara este hecho, con un reductor previamente adsorbido.

### *Síntesis de catalizadores bimetálicos*

Para la síntesis de los bimetálicos solo se utilizaron los siguientes catalizadores: la referencia (RhTi), el catalizador más activo (RhTiCe5) y el catalizador con mayor contenido en cerio (RhTiCe20). Los catalizadores se introdujeron al sistema en la sección de “Muestra”, obsérvese Figura 41, fueron reducidos a 300 °C con un rampa de calentamiento de 2 °C/min y una velocidad de flujo de hidrógeno de 1 mL/min; previamente era necesario conocer las temperaturas de reducción del rodio, esta información se obtuvo a partir de los resultados de la técnica RTP de la Figura 22.

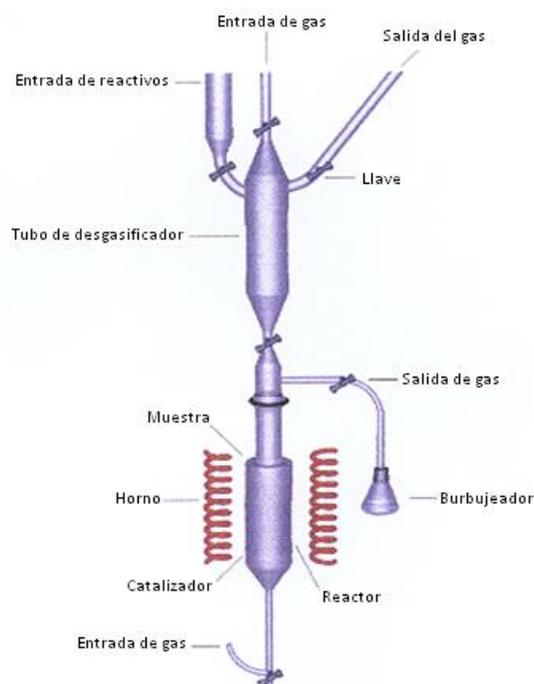


Figura 41. Sistema de síntesis de los catalizadores bimetálicos.

Posteriormente se dejó enfriar con la corriente de hidrógeno. Con el material a temperatura ambiente, se cambió el gas ( $N_2$ ) para retirar el exceso de hidrógeno, en esta etapa se mantuvo por 20 min. Mientras tanto, se introdujo la solución en la sección “Entrada de reactivos”. La solución contenía la cantidad de oro equivalente en moles al hidrógeno quimisorbido por el rodio, véase Tabla 24. Posteriormente, la solución se introdujo al “Tubo desgasificador” donde se le burbujeo nitrógeno, para remover toda traza de aire. Tanto la solución como el catalizador se encontraban en una atmosfera inerte, bajo estas condiciones; se hizo pasar la solución a la sección de “Muestra” para que se llevara a cabo la reacción oxido-reducción. Se dejó en contacto

con la muestra por 12 hrs; para favorecer la agitación y dispersión la agitación, se realizó con el mismo gas de reducción ( $H_2$ ) el cual fue introducido por la parte inferior del sistema. Después de haber transcurrido el tiempo de contacto, se removió la solución y se redujo in situ incrementando la temperatura hasta los 300 °C. Permaneció a esas condiciones por 3 horas. La Tabla 24 contiene la simbología a emplear.

Tabla 24. Simbología para los catalizadores bimetalicos.

Muestra	Símbolo	Au (% en peso)
<b>RhTi con Au</b>	AuRhTi	0.035
<b>RhTiCe5 con Au</b>	AuRhTiCe5	0.043
<b>RhTiCe20 con Au</b>	AuRhTice20	0.042

Después de su síntesis, estos materiales fueron caracterizados para observar si se originó algún cambio en sus propiedades.

#### *Difracción de rayos-X (DRX)*

La estructura de rutilo es una fase más del óxido de titanio, y este se identificó en la muestra AuRhTi, AuRhTiCe5 y AuRhTiCe20, probablemente la interacción del ácido clorhídrico con el óxido de titanio catalizó la formación de esta estructura [86], obsérvese Figura 42.

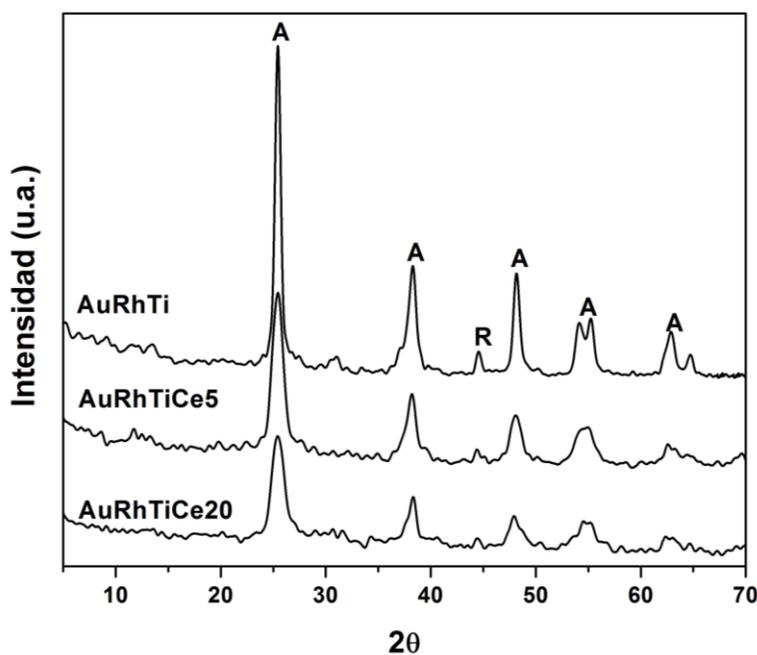


Figura 42. Difracción de rayos-x para las muestras bimetalicas. A: Difracción de la estructura de anatasa del óxido de titanio. R: Difracción de la estructura de rutilo del óxido de titanio.

La estructura de anatasa prevaleció y la intensidad de la difracción disminuyó conforme incrementa la concentración de cerio. Posteriormente, se llevó a cabo el análisis textural por adsorción de nitrógeno. Los resultados se muestran a continuación.

#### Adsorción de nitrógeno

Con base en los resultados de sorción, se identificaron isotermas de tipo 4 e histéresis de tipo H1 en las tres muestras, véase Figura 43. La muestra con mayor cantidad de nitrógeno adsorbido fue AuRhTiCe5. Con base en las isotermas de adsorción se obtuvieron las áreas; así como la constante BET.

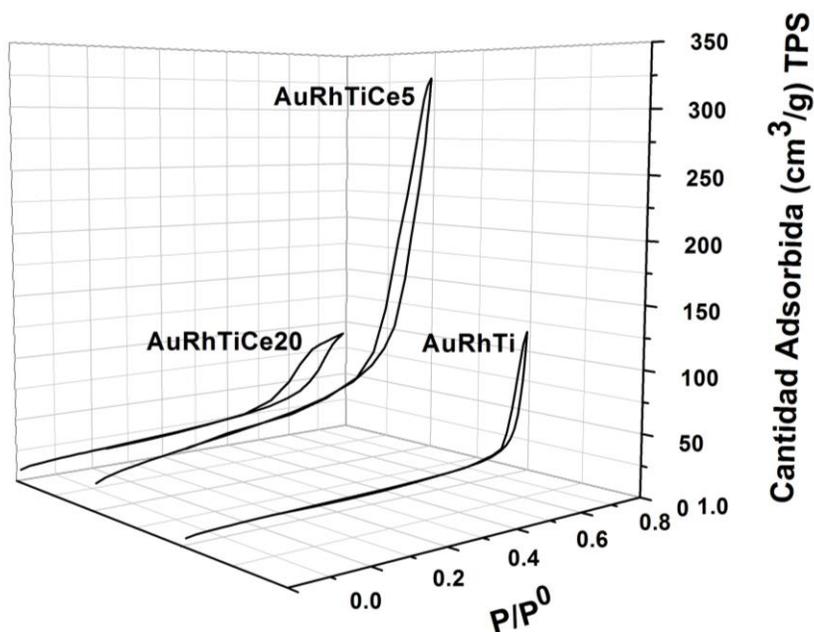


Figura 43. Isotermas de adsorción para los catalizadores bimetalicos.

Los resultados de la adsorción de nitrógeno y uso de la ecuación BET indican que el área superficial disminuyó en un 11, 6 y 3% para AuRhTi, AuRhTiCe5 y AuRhTice20, con respecto a Ti ( $68 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ ), Tice5 ( $119 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ ) y TiCe20 ( $93 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ ), véase Tabla 25.

Tabla 25. Área superficial y constante BET para los catalizadores bimetalicos.

Muestra	Área específica ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ )	$C_{\text{BET}}$
<b>AuRhTi</b>	40	2.12
<b>AuRhTiCe5</b>	101	3.11
<b>AuRhTiCe20</b>	78	2.76

De acuerdo a los valores de la  $C_{BET}$ , las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato es menor en la muestra AuRhTi con respecto a Ti ( $C_{BET} = 3.15$ ). De acuerdo a los valores de la constante BET, AuRhTiCe5 es la muestra con mayor interacción de los catalizadores bimetalicos.

El estudio de estas muestras por IRTF-Piridina se hicieron con la finalidad de observa algún cambio en la acidez.

#### *Infrarrojo con Trasformadas de Fourier-Piridina*

Las muestras bimetalicas fueron analizadas por IRTF-Piridina, con el objetivo de observar el tipo y la cantidad de sitios ácidos de estos materiales, Figura 44.

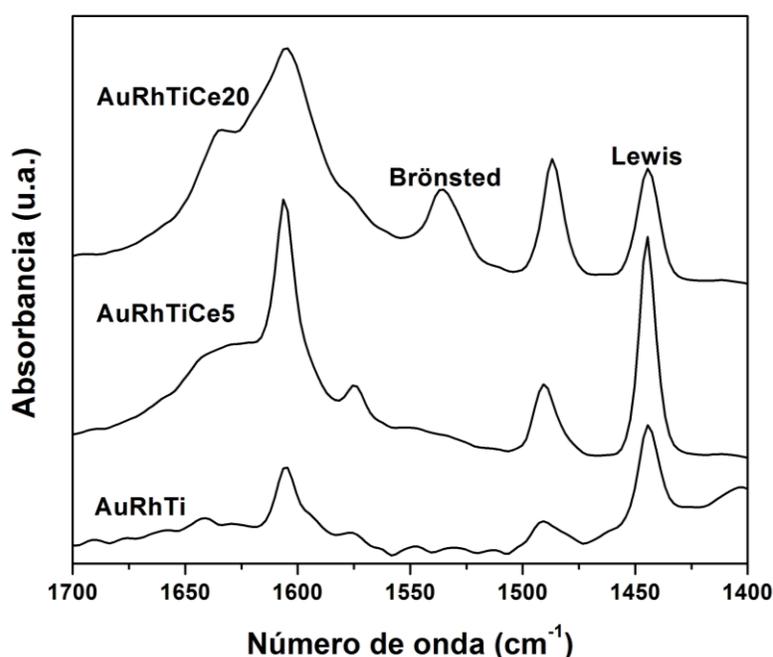


Figura 44. Análisis por IRTF-Piridina para las muestras bimetalicas.

Este método de síntesis incrementa los sitios ácidos de tipo Lewis. La muestra con mayor cantidad de cerio presentó sitios ácidos de tipo Brønsted. El incremento en el número de sitios es evidente al comparar AuRhTiCe20 con el soporte TiCe20 ( $88 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$ ), el incremento fue del 11% en sitios Lewis. El AuRhTi incrementó en 5% con respecto a Ti ( $110 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$ ); mientras que AuRhTiCe5 en un 10% comparado con TiCe5 ( $262 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$ ), véase Tabla 26.

Tabla 26 Tipo y cantidad de sitios ácidos para los catalizadores bimetalicos.

Muestra	Lewis ( $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ )	Brönsted ( $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ )
AuRhTi	145	-
AuRhTiCe5	288	-
AuRhTiCe20	98	19

Al igual que los catalizadores monometálicos de Au, el catalizador que contiene la mayor concentración de cerio presentó sitios ácidos de tipo Brönsted. La síntesis del depósito de Au al catalizador AuRhTiCe20 a partir del precursor clorado  $\text{AuCl}_4^-$ , lleva a la formación de sitios ácidos de tipo Brönsted. Este efecto es similar al observado en el catalizador de AuTiCe20; lo que indicó que estos sitios se originan en el óxido de cerio que se encuentra en la superficie. Por lo que corresponde a las demás muestras, prevalecen los sitios ácidos de tipo Lewis.

Para determinar el efecto del segundo metal en la temperatura de reducción estos materiales fueron analizados en la prueba RTP de  $\text{H}_2$ .

#### Reducción a Temperatura Programada (RTP)

La reducción de estos materiales se llevó hasta alcanzar una temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , los resultados de esta prueba se muestran en la Figura 45.

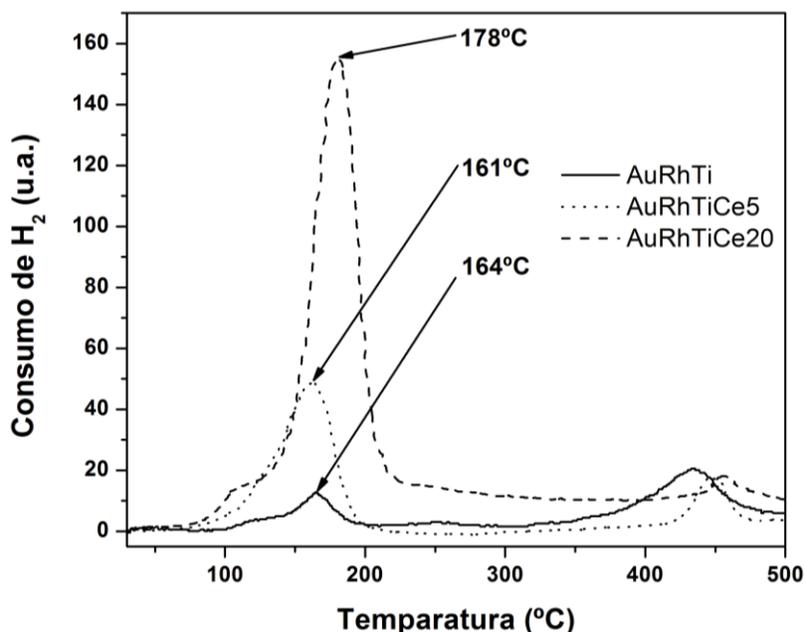


Figura 45. Perfiles de reducción para los catalizadores bimetalicos.

La cantidad de hidrógeno consumido incrementa en los catalizadores con cerio, como se ha venido observando, el metal asiste la reducción del óxido de cerio que se

encuentra en superficie. Para saber si existió una interacción metal-metal se generó la Figura 46.

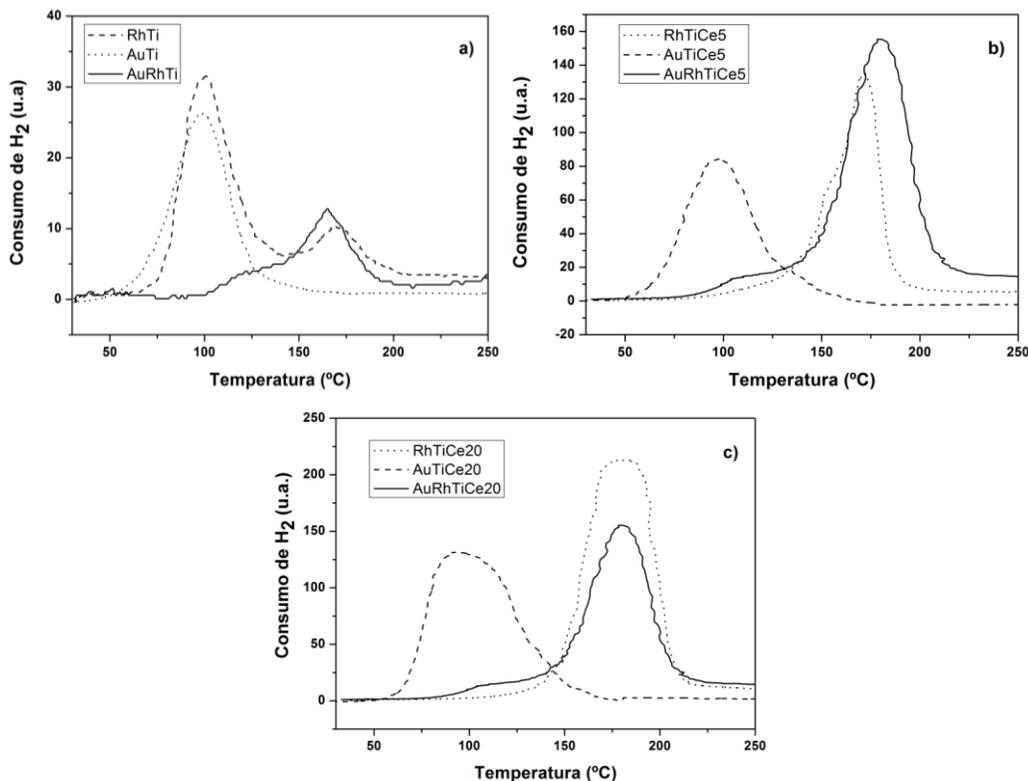


Figura 46. Perfiles de reducción de todas las muestra, (a) Rh, AuRh, y Au soportados en Ti. (b) Rh, AuRh y Au soportados en TiCe5. (c) Rh, AuRh y Au soportados en TiCe20.

Como se puede observar en la Figura 46 (a), la reducción del oro en AuTi y del rodio en RhTi se llevó a cabo alrededor de los 100 °C, en el catalizador bimetálico AuRhTi solo se observó una ligera señal alrededor de los 100 °C y la reducción a 175 °C persiste. En la Figura 46 (b) la reducción del oro en AuTiCe5 se presentó a una temperatura de 100 °C, las interacciones del rodio con el soporte en RhTiCe5 desplazaron la temperatura de reducción a 175 °C; en el Catalizador AuRhTiCe5 se observó un reducción cecana a los 100 °C y se incrementó el consumo cerca de los 180 °C. Se observa una reducción alrededor de los 100 °C y la señal de los 180 °C es menor que la producida por la reducción de RhTiCe20.

Los catalizadores bimetálicos fueron caracterizados por IRTF-CO, este análisis arrojó información interesante.

### Infrarrojo con Transformadas de Fourier-CO

Los espectros de los catalizadores bimetálicos obtenidos de la técnica IRTF-CO se compararon con los monometálicos para observar algún efecto en el tamaño de partícula, obsérvese Figura 47.

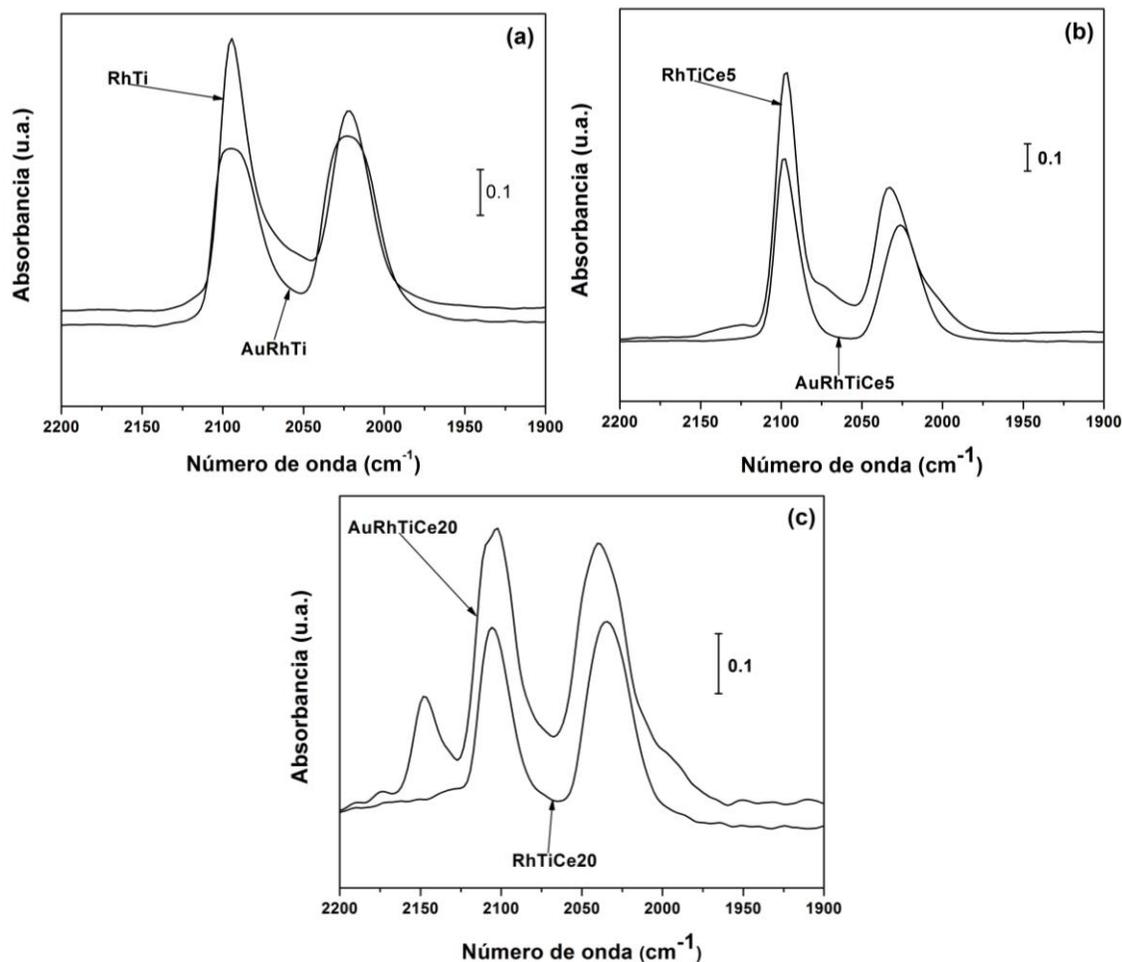


Figura 47. IRTF-CO de los catalizadores monometálicos y bimetálicos. a) comparativa del espectro de CO de los catalizadores RhTi y AuRhTi. b) comparativa del espectro de CO de los catalizadores RhTiCe5 y AuRhTiCe5. c) comparativa del espectro de CO de los catalizadores RhTiCe20 y AuRhTiCe20.

Los resultados de esta prueba muestran cambios en los espectros de absorbancia, estos se puede ver en el catalizador AuRhTiCe5 de la Figura 47 (b); originalmente presentaba absorbancia en  $2070\text{cm}^{-1}$ , característico en tamaños de rodio grandes, sin embargo, después del proceso para el depósito de Au se observa que en este número de onda la absorbancia es menor. El catalizador AuRhTi presentó ligeras modificaciones con respecto a RhTi, obsérvese Figura 47 (a), la disminución de la intensidad como la suavidad de la curva indica pérdidas de sitios activos por la presencia del segundo metal; este efecto se ha estudiado en muestras de rodio-cobre. El cobre se depositó en sitios preferenciales en átomos de rodio con bajo número de

coordinación [87], [88], este efecto se presentó también en AuRhTiCe5 y AuTiCe20. Por otra parte, el catalizador AuRhTiCe20, Figura 47 (c), presentó una absorbancia en  $\approx 2137\text{cm}^{-1}$ , en la literatura se reporta que esta absorbancia es por la interacción de partículas de oro y una molécula de CO ( $\text{Au}^+ - \text{CO}$ ) [89]. La interacción de CO con partículas de oro en estado de oxidación cero ( $\text{Au}^0$ ) se presenta en número de onda  $2115\text{cm}^{-1}$  [90], esta interacción no se observa en ninguna de las muestras. Con base en este resultado, se infiere que el depósito del oro se encuentra en la superficie metálica del rodio en los catalizadores AuRhTi y AuRhTiCe5; el exceso de oro en la superficie del óxido.

#### *Quimisorción de hidrógeno*

Para los cálculos de dispersión la relación de “Hidrógeno: Metal” fue de 1:1 y dio como resultado dispersiones superiores al 100%, véase Tabla 27; por conservación de materia, esto no es posible.

Tabla 27. Cálculo del tamaño, dispersión y área superficial de las partículas metálicas.

<b>Muestra</b>	<b>Dispersión (%)</b>	<b>S (<math>\text{m}^2/\text{g}_{\text{metal}}</math>)</b>	<b>d (nm)</b>
<b>AuRhTi</b>	92	405	1.2
<b>AuRhTiCe5</b>	122	538	0.9
<b>AuRhTiCe20</b>	101	445	1.0

Los tamaños calculados en los catalizadores monometálicos de rodio fueron inferiores a los obtenidos por los bimetálicos, la presencia del segundo metal debió influir, de acuerdo al incremento de la dispersión; este parámetro indicó que la quimisorción fue alterada por la presencia de oro en la superficie del óxido y en la superficie del rodio. La adsorción química de la molécula de hidrógeno se realizó en un sitio activo de la combinación de metales (Au-Rh) y quizás una porción en partículas de Au.

Para observar directamente el tamaño de las partículas en la superficie, se realizaron pruebas MET.

#### *Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)*

En los resultados de MET, se observaron partículas metálicas pequeñas ( $< 2$  nm) en ambas muestras, AuRhTi y AuRhTiCe5. No se observa una diferencia entre las partículas de rodio y oro. El análisis elemental corrobora la presencia de estos dos metales, el resultado se muestra en la Figura 48.

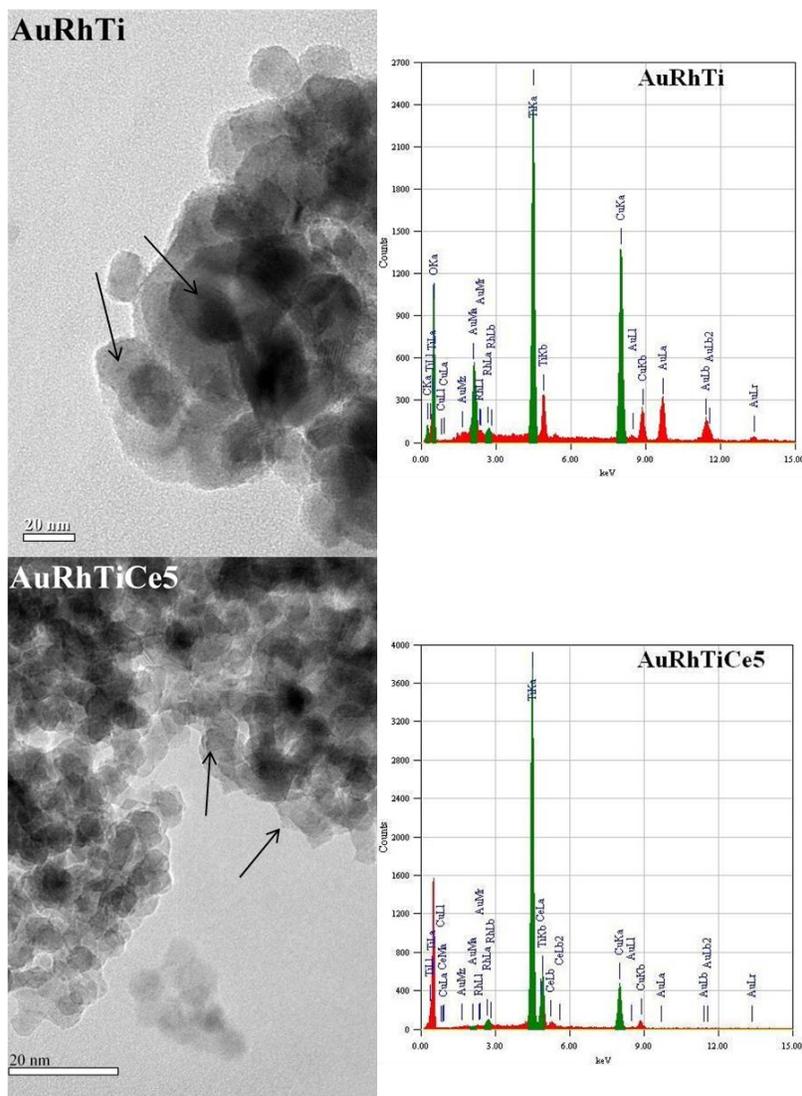


Figura 48. MET y análisis elemental de los catalizadores bimetálicos.

El tamaño promedio obtenido al medir directamente de las micrografías es muy similar a los catalizadores monometálicos de rodio, véase Tabla 28. Es interesante observar que la dispersión es superior con respecto a los monometálicos de rodio, lo que indicó que los sitios activos incrementaron y que existe la posibilidad de partículas de oro en la superficie de los óxidos.

Tabla 28. Tamaños de partícula metálica obtenida de la medición directa de las micrografías.

Muestra	$\bar{d}$ (nm)
AuRhTi	1.5
AuRhTiCe5	1.3

Para demostrar que ambos metales –Au y Rh– se encuentran juntos. Se eligió el catalizador AuRhTi para determinar la presencia de estos metales. Empleando METAR, se seleccionó una área de la muestra, Figura 49 a), la cual se le realizó un barrido con el análisis elemental. El resultado mostró que ambos metales se encontraban en esta área, observando que las zonas oscuras eran partículas metálicas; por lo tanto, la intensidad para Au y Rh eran superiores. Este resultado dio la pauta para seleccionar estas zonas y aplicarles la Transformada de Fourier, Figura 49 b).

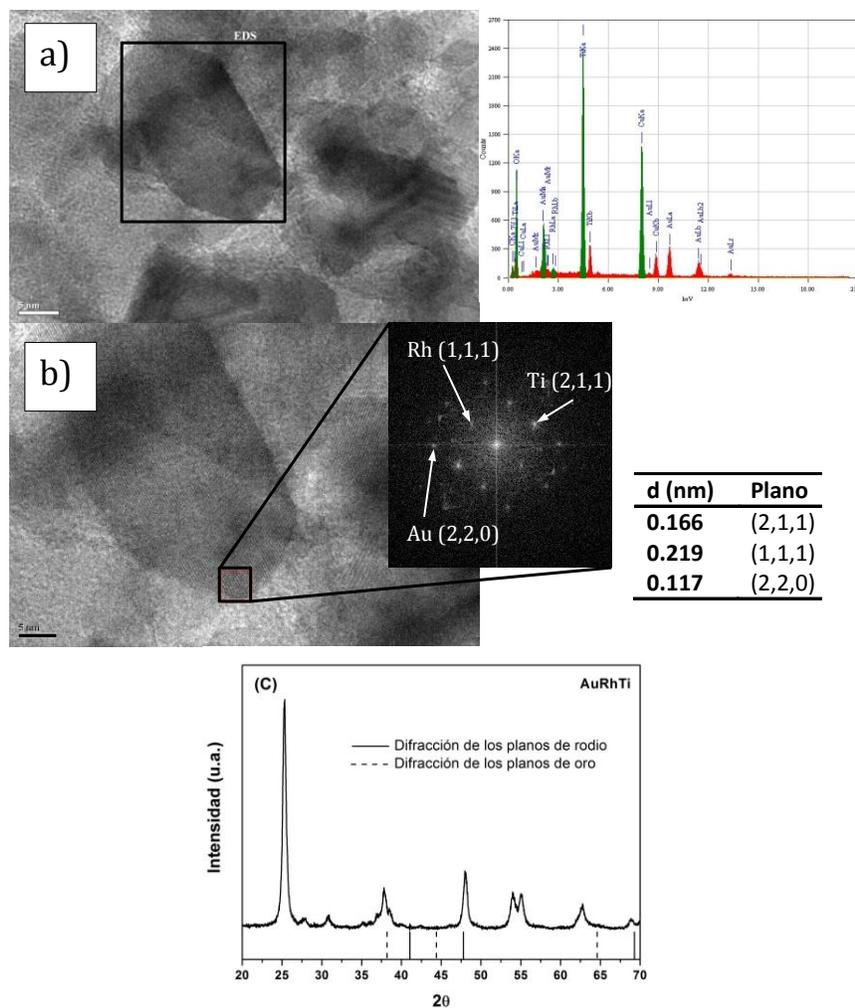


Figura 49. MET del catalizador bimetalico AuRhTi. a) Zona donde se realizó análisis elemental para encontrar Au y Rh. b) Zona de medición de distancias interplanares. C) Patrones de difracción del catalizador AuRhTi.

El resultado, una mezcla de fases. Se identificaron planos correspondientes al óxido de titanio (2,1,1) con un ángulo de  $2\theta = 55.062$ , rodio metálico (1,1,1) con  $2\theta = 41.069$  y oro metálico (2,2,0) con  $2\theta = 64.578$ . De esta forma se corroboró que ambos metales están juntos.

Las cantidades netas de los metales de oro y rodio se calcularon con la EEA-IP

*Espectroscopia de Emisión Atómica por acoplamiento de Plasma Inductivo (EEA-IP)*

La Concentración del metal de rodio no sufrió cambios significativos, de tal forma que la técnica de la recarga no genera lixiviación de este, los resultados están en la Tabla 29.

Tabla 29. Concentración real de los metales de rodio y oro.

Muestra	Rh (% en peso)	Au (% en peso)
<b>AuRhTi</b>	0.958	0.036
<b>AuRhTiCe5</b>	0.963	0.044
<b>AuRhTiCe20</b>	0.962	0.044

La concentración del segundo metal Au son muy cercanas a los valores teóricos calculados. Para el rodio, no existió lixiviación en el depósito del segundo metal La evaluación catalítica de estos materiales se llevó a cabo.

*Evaluación Catalítica*

La conversión de MTBE a través del tiempo empleando catalizadores bimetalicos, se puede observar en la Figura 50. La actividad catalítica se presentó a los primeros 10 minutos de reacción; posterior a este tiempo la actividad es más lenta.

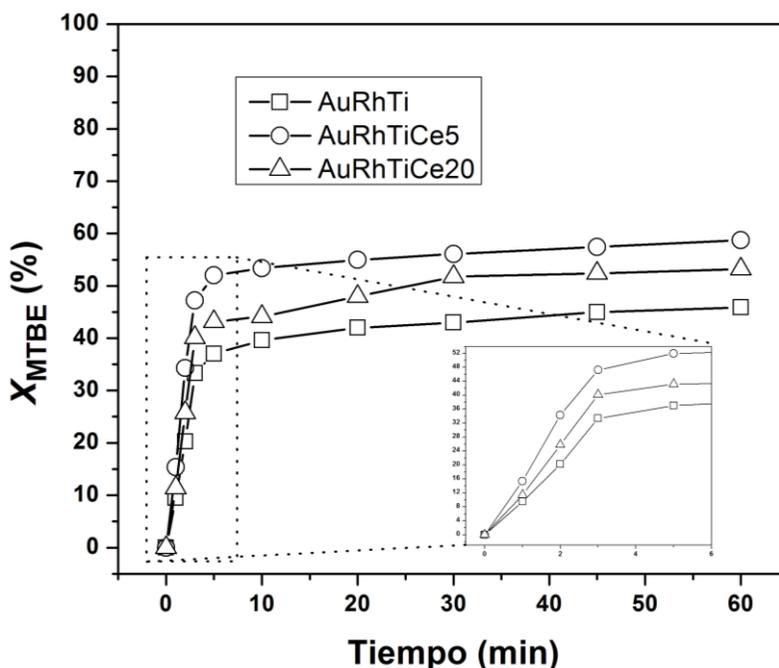


Figura 50. Conversión de MTBE de los catalizadores bimetalicos en función del tiempo.

La conversión de MTBE se encontró entre 46-59%; mientras que la conversión por COT fue del 39-52%, véase Tabla 30. La velocidad de reacción inicial de los catalizadores bimetalicos incrementó en un 4.5%, 16% y 64% para AuRhTi, AuRhTiCe5 y AuRhTiCe20 con respecto a RhTi (22 mmol<sub>MTBE</sub>/g<sub>cat</sub> \* h), RhTiCe5 (31 mmol<sub>MTBE</sub>/g<sub>cat</sub> \* h) y RhTiCe20 (14 mmol<sub>MTBE</sub>/g<sub>cat</sub> \* h).

Tabla 30. Actividad catalítica de los catalizadores bimetalicos. X<sub>MTBE</sub>= Conversión de MTBE por cromatografía a 60 min. X<sub>COT</sub>= Conversión por Carbón Orgánico Total a 60 min. r<sup>2</sup> coeficiente de regresión lineal.

Muestra	X <sub>MTBE</sub> (%)	X <sub>TOC</sub> (%)	-r <sub>i</sub> (mmol <sub>MTBE</sub> /g <sub>cat</sub> *h)	r <sup>2</sup>
<b>AuRhTi</b>	46	39	23	0.98
<b>AuRhTiCe5</b>	59	52	36	0.98
<b>AuRhTiCe20</b>	54	46	29	0.98

Los productos de reacción a 60 min se presentan en la Figura 51. La concentración de los productos de reacción es menor comparada con los catalizadores monometalicos de Rh. La incorporación del segundo metal contribuyó tanto en la actividad como en generar una menor concentración de productos.

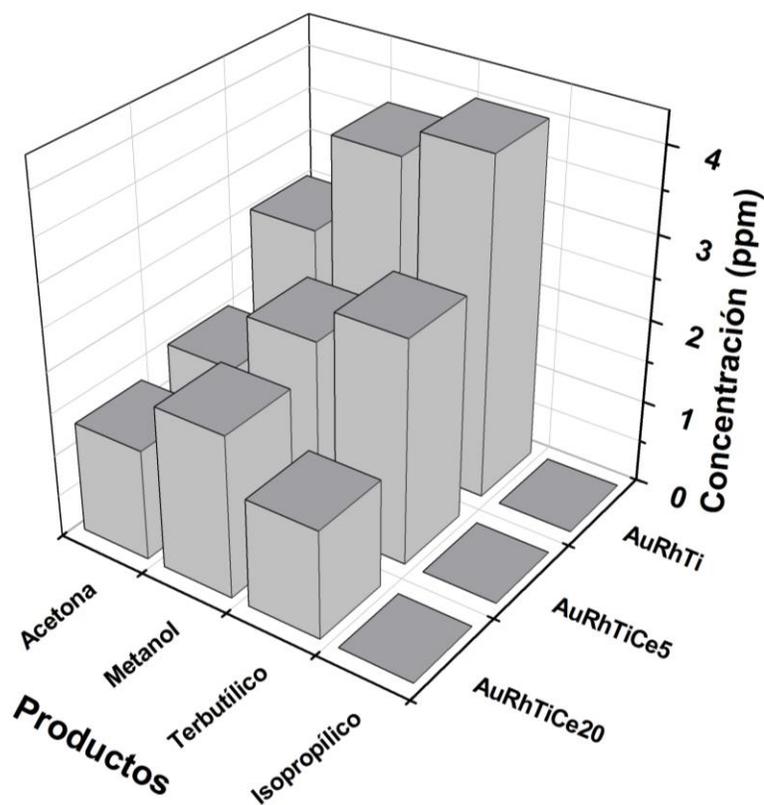


Figura 51. Productos identificados para los catalizadores bimetalicos.

De los tres catalizadores, ninguno produjo alcohol isopropílico, la presencia de oro cambio la ruta y sigue la propuesta en la Figura 15 Ruta B; la cual no contempla la formación de alcohol isopropílico. Se mantiene la tendencia de generar productos con menor concentración cuando se incrementa la concentración de cerio.

Finalmente se hace la comparativa entre todos los materiales para observar la contribución del segundo metal. En la Figura 52 se encuentra la estabilidad de los catalizadores monometálicos (Rh, Au) y bimetálicos.

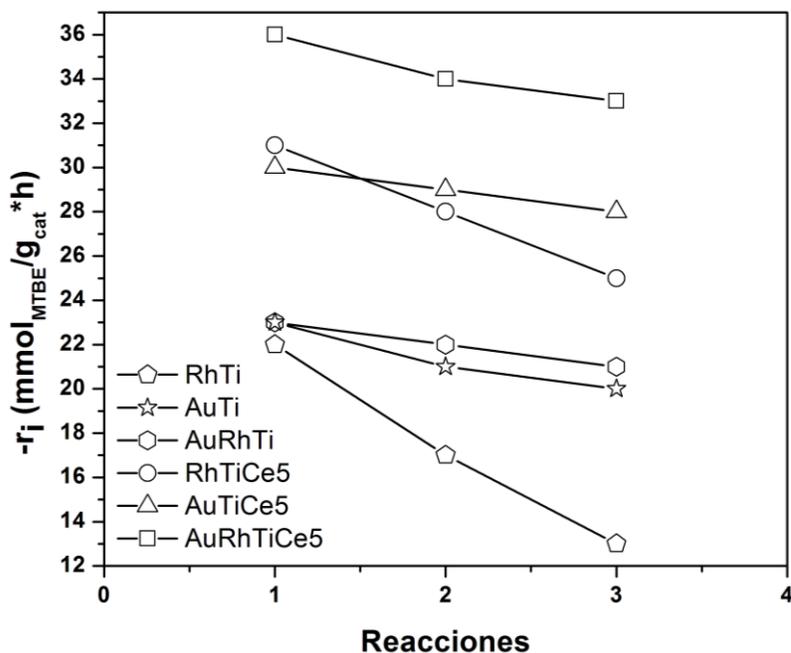


Figura 52. Estabilidad de todos los catalizadores.

A partir de la Figura 52, se puede observar que la pérdida de actividad de los catalizadores monometálicos de Rh, es mucho más pronunciada comparado con los catalizadores monometálicos de Au. El Au es mucho más estable en una serie de 3 reacciones en comparación con el rodio. Los catalizadores bimetálicos tienen una estabilidad similar a los monometálicos de Au; lo que indica que la estabilidad se obtuvo al impregnar el segundo metal, el Au en la reacción de oxidación tuvo esa peculiar característica. Este efecto es más claro al comparar los perfiles de pérdida de actividad, está pendiente tendrá las unidades de la velocidad inicial ( $r_i Ri$ ) y el número de reacciones ( $rxn$ ), véase Tabla 31.

Tabla 31. Razón de pérdida de actividad de los catalizadores. Reacciones *rxn*.

<b>Muestra</b>	<b><math>r_i/r_{xn}</math></b>
<b>RhTi</b>	3.7
<b>AuTi</b>	1.5
<b>AuRhTi</b>	1.5
<b>RhTiCe5</b>	2.9
<b>AuTiCe5</b>	1.5
<b>AuRhTiCe5</b>	1.5

La aportación del segundo metal se ve reflejada tanto en el aumento de la actividad; así como, en la estabilidad. Finalmente se realizó el análisis de oxidación a temperatura programada.

#### *Oxidación a Temperatura Programada (OTP)*

Los resultados de este análisis se pueden ver plasmados en la Figura 53 y. La cantidad de material orgánico depositado en las muestras bimetalicas es mucho menor que las muestras monometálicos de Rh. El depósito de material es menor a  $3\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$  y se mantiene el efecto del cerio en el depósito de material orgánico; conforme incrementa disminuye la concentración.

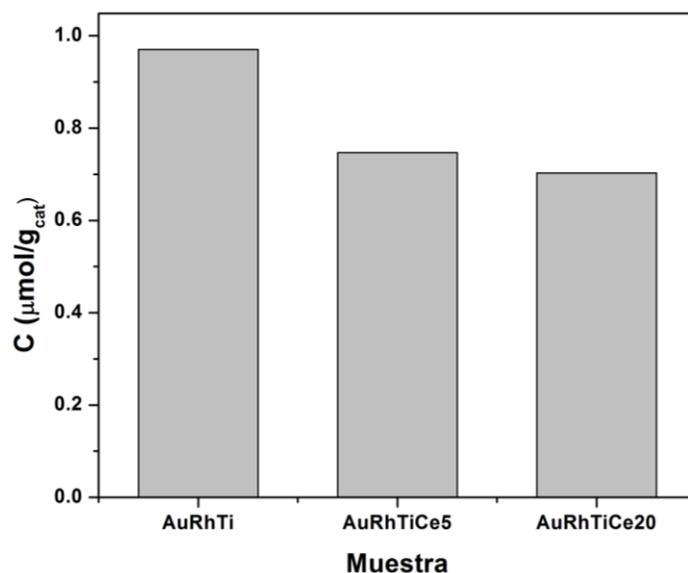


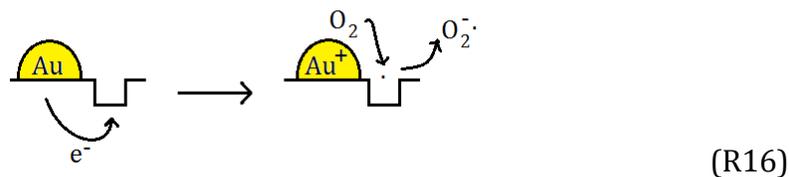
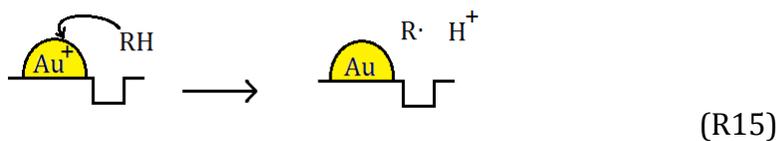
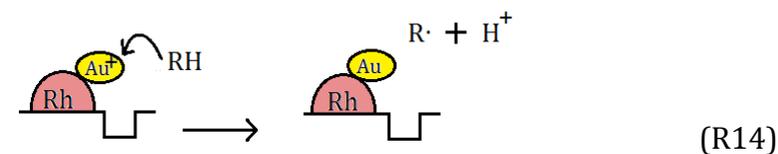
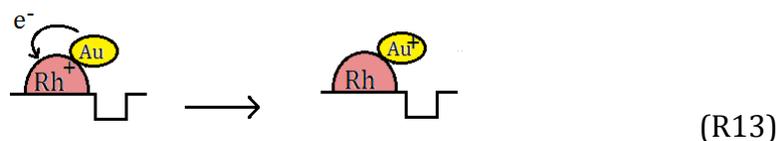
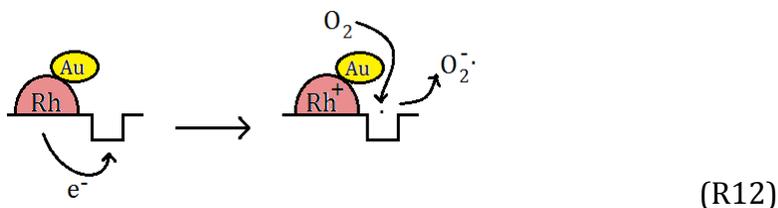
Figura 53. Cantidad de carbón orgánico depositado en los catalizadores bimetalicos.

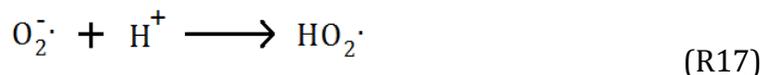
Con respecto a los catalizadores bimetalicos, la cantidad de material orgánico fue menor al compararse con los monometálicos de rodio. Con base en la tendencia, la presencia de óxido de cerio disminuye la cantidad de material orgánico conforme se incrementó la concentración de éste en los catalizadores.

### Discusión

La estructura de anatasa se mantiene en las muestras con cerio. El área superficial así como la textura se modificó. El método de la recarga incrementó los sitios ácidos de tipo Lewis y generó sitios ácidos de tipo Brønsted en la muestra AuRhTiCe20. La RTP mostró ligeros cambios, la presencia de oro en la superficie no se descartó, al observar una reducción alrededor de los 100 °C. La técnica IRTF-CO mostró que la absorbancia de la interacción lineal con partículas de rodio disminuyó. La intensidad correspondientes a interacciones dicarbonilos es menor, indicando que partículas de rodio se depositaron en sitios de baja coordinación del rodio. Con MET se calculó el tamaño de partícula metálica; el cual fue de 2 nm promedio. La presencia de ambos metales se corroboró por METAR. La actividad catalítica se incrementó por la presencia del segundo metal, la estabilidad de estos materiales es mucho mejor que los materiales monometálicos de rodio. La ruta de reacción es la misma que la que se había propuesto con anterioridad (Figura 15, ruta B).

Con base en la información, se propuso el siguiente mecanismo:





donde:

RH: R=C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O y H, el hidrógeno faltante de la molécula de MTBE.

$\sqsupset$ : sitio ácido de tipo Lewis.

: partícula de rodio.

: partícula de oro.

La formación del radical superóxido se propicia al interactuar con el electrón cedido por la partícula de rodio (R12). La interacción electrónica de estos metales (Au-Rh), hace que el rodio recupere su carga y el oro quede deficiente (R13). La presencia del contaminante interactúa con el oro deficiente y este recupera su carga generando H<sup>+</sup> en el medio (R14). Estas tres reacciones pueden generar el radical superhidróxilo (R17). La presencia de oro en la superficie de los óxidos de metal también se consideró, el mecanismo para generar H<sup>+</sup> se presenta en la reacción R15 y la formación del radical superóxido en la reacción R16, los productos de ambas reacciones dan como resultado el radical superhidróxilo R17.

## Discusión general

La incorporación del óxido de cerio modificó la textura del óxido de titanio, cambiando la histéresis de H1 a H3 e incrementando el área superficial. El tamaño del cristal de la estructura de anatasa disminuyó por la presencia de cerio, y la sustitución de átomos de titanio se tradujo en un incremento en la cantidad de sitios ácidos. El área superficial y sitios ácidos disminuyeron en materiales con concentraciones mayores al 5%, debido a que el cerio comenzó a recubrir la superficie del óxido de titanio, bloqueando poros y recubriendo sitios ácidos. Existe una proporción entre la concentración de cerio y sitios ácidos, la cual favoreció la oxidación de MTBE en fase líquida. Los sitios ácidos juegan un papel importante en la formación del radical superhidroxilo en la reacción de oxidación.

Con la incorporación del rodio en la superficie de los materiales, la estructura del anatasa no se modificó, sin embargo; el área superficial y sitios ácidos disminuyeron. El rango promedio de las partículas de rodio fue de 1.8-1.3 nm, corroborado por MET y quimisorción de hidrógeno. La concentración de los productos de reacción disminuyó. La presencia de rodio favoreció la formación del radical superhidroxilo, en la conversión de MTBE y COT. La presencia de H<sup>+</sup> en el medio corroboró la formación de éste radical. El tamaño de la partícula metálica de rodio (<2 nm), depositada en la superficie del óxido influye directamente en la reacción de oxidación

Con el método de reducción in-situ produjo tamaños de partículas metálicas de oro de 2 nm. Este método incrementó los sitios ácidos de tipo Lewis y generó los Brönsted en la muestra con concentración del 20% en cerio. Empleando la técnica IRTF-CO, se identificaron partículas de oro con estado de oxidación cero y con carga parcial positiva, necesaria para favorecer la reacción de oxidación de MTBE.

El depósito del segundo metal (Au) en la superficie de las partículas de rodio, se realizó por el método de la recarga. La histéresis así como el área superficial se modificaron ligeramente; no obstante; se incrementó la cantidad de sitios ácidos de tipo Lewis y generando los Brönsted (AuRhTiCe<sub>20</sub>). Una proporción del oro puede estar en la superficie de los materiales, de acuerdo con los resultados de las técnicas RTP y quimisorción de hidrógeno. Por METAR se identificó las planas del rodio y del oro en una misma zona, revelando que ambos metales están juntos. En la reacción de oxidación, la actividad catalítica se incrementó con la incorporación del segundo metal y la estabilidad de los materiales se mejoró.

## Conclusiones

Con la incorporación de cerio se observó, cambio en la textura, incrementó del área superficial y de sitios ácidos. En concentraciones menores o iguales al 5%, la actividad catalítica en la reacción de oxidación de MTBE, se incrementó; modificando la ruta de reacción. En los catalizadores monometálicos de rodio se la actividad catalítica se mejoró, la interacción de las partículas de rodio con sitios ácidos son los responsables. El tamaño de rodio, influye directamente en la reacción de oxidación. En lo catalizadores monometálicos de oro, se encontró partículas con estado de oxidación cero y con carga positiva, estas presentaron actividad en la reacción de oxidación. La presencia de este metal modifico la ruta de reacción. En los catalizadores bimetalicos, la interacción entre metales (Au-Rh) propició una mejora en la estabilidad y actividad catalítica, modificando la ruta de reacción en la oxidación de MTBE.

## Perspectivas

- Probar estos catalizadores con efluentes reales, ya que fueron óptimos en la degradación de MTBE.
- Depósito de Au en partículas de Rh con tamaños mayores o iguales a 2nm, para observar si existe una preferencia para el depósito.
- Realizar el estudio de las interacciones del cloro en los materiales.
- Se puede utilizar el método de la recarga para preparar nuevos catalizadores empleando otros metales.
- Con el método de oxidación en fase líquida se puede degradar otro tipo de contaminantes.

## Apéndice A

Cardozo propuso un método simple para estimar la entalpia de combustión y la entalpia de formación para una amplia variedad de compuestos orgánicos en estado sólido, líquido y gaseoso.

En el cálculo un equivalente a la longitud de la cadena  $N$  se define:

$$N = N_C + \sum_i \Delta N_i \quad A1$$

Donde  $N_C$  es el número total de átomos de carbón que constituyen la molécula y  $\Delta N_i$  es la corrección para varias estructuras y fases como se muestra en la Tabla 1A. Una vez determinado el número de átomos de carbón y las correcciones respectivas, se puede calcular la entalpia de combustión (en kJ/mol) por medio de las siguientes ecuaciones a condiciones estándar (1atm y 25°C) [91]

$$\Delta H_c^\circ(g) = -198.42 - 615.14N \quad A2$$

$$\Delta H_c^\circ(l) = -196.98 - 610.13N \quad A3$$

$$\Delta H_c^\circ(s) = -206.21 - 606.56N \quad A4$$

Tabla A1. Factores de corrección para la entalpía de combustión.

n-alcanos	Por	$\Delta N_i$ (g)	$\Delta N_i$ (l)	$\Delta N_i$ (s)
Carbon-carbon, alcanos	Rama	Para g, l y s: $-0.031+0.012\ln N_c$		
carbon-carbon, todos los otros compuestos	Rama	-0.02	-0.02	-0.02
Ciclopropanos		-0.06	-0.102	-
Ciclobutanos		-0.16	-0.17	-
Ciclopentanos		-0.277	-0.283	-0.25
Ciclohexanos		-0.311	-0.311	-0.278
Cicloheptanos		-0.29	-0.297	-
Ciclooctanos		-0.256	-0.269	-0.271
1-alkenos	Doble enlace	-0.189	-0.189	-0.189
i-alkenos (i≠1)	Doble enlace	-0.205	-0.208	-0.218
Cis		0.004	0.003	0.003
Trans		-0.003	-0.002	-0.002
1-alkenos	Triple enlace	-0.314	-0.342	-
i-alkenos (i≠1)	Triple enlace	-0.34	-0.347	-
Alcohol primario	-OH	-0.246	-0.297	-0.3
Alcoholes secundarios	-OH	-0.27	-0.32	-0.33
Alcoholes terciarios	-OH	-0.3	0.36	-0.33
Aldehídos	=O	-0.525	-0.551	-0.52
Cetonas	=O	-0.576	-0.609	-0.57
Acidos carboxilicos	-OOH	-0.94	-1.033	-1.038
Esteres	-OO-	-0.857	-0.93	-0.9
Lactonas		-1.08	-1.13	-1.19
Eteres	-O-	-0.197	-0.212	-0.25
Aminas primarias	-NH <sub>2</sub>	0.24	0.21	0.18
Aminas secundarias	-NH	0.3	0.27	0.16
Aminas terciarias	-N	0.32	0.33	0.14
Amidas	-ONH <sub>2</sub>	-	-0.542	-0.542
Lactámicos		-	-	-0.8
Aminos ácidos		-	-	-0.043
Dipéptidos		-	-	Σ acidos 0.44
Diketopiperazinas		-	-	Σ acidos 0.59
1-Nitro-	-NO <sub>2</sub>	-0.22	-0.27	-
2-Nitro-	-NO <sub>2</sub>	-0.26	-0.27	-0.28
Dinitro-	=(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-	-0.5	-0.5
Trinitro-	(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-	-	-0.64
Nitriios	N	-0.322	-0.36	-
Sulfuros	-S-	0.553	0.535	-
Disulfuros	-S-S-	1.049	-	-
Tioles primarios	-SH	0.546	0.524	-
Fluoro-	-F	-0.26	-0.26	-
Cloro-	-Cl	-0.28	-0.3	-0.3
Bromo-	-Br	-0.3	-0.33	-
Iodo-	-I	-0.31	-0.34	-0.34
Benzenos		-1.167	-1.173	-1.173
Orto		-0.006	-0.006	-0.006
Meta		-0.002	-0.002	-0.002
Para		-0.001	-0.001	-0.001
Aromaticos polinucleares lineales		-	-	0.248-0.236N <sub>c</sub>
Quinonas		-	-	-0.86
Piridinas		-0.914	-0.95	-
Anilidas		-	-	-0.5
Tetrazoles		-	-	0.12
Pirroles		-0.6	-0.65	-0.69
Tiofenos		-0.303	-0.327	-
Monosacáridos	Anillo de Furanosa	-	-	-0.52
Monosacáridos	Anillo de Piranosa	-	-	-0.5
Di- y oligosacáridos	Anillo de Furanosa	-	-	-0.5
Di- y oligosacáridos	Anillo de Piranosa	-	-	-0.47

## Apéndice B

La caracterización juega un papel importante en la catálisis. La composición, las propiedades catalíticas y la estructura pueden ser determinadas por distintos métodos; la Figura 1B muestra la variedad de técnicas cuales son las más utilizadas.

### TECNICAS UTILIZADAS EN CATALISIS

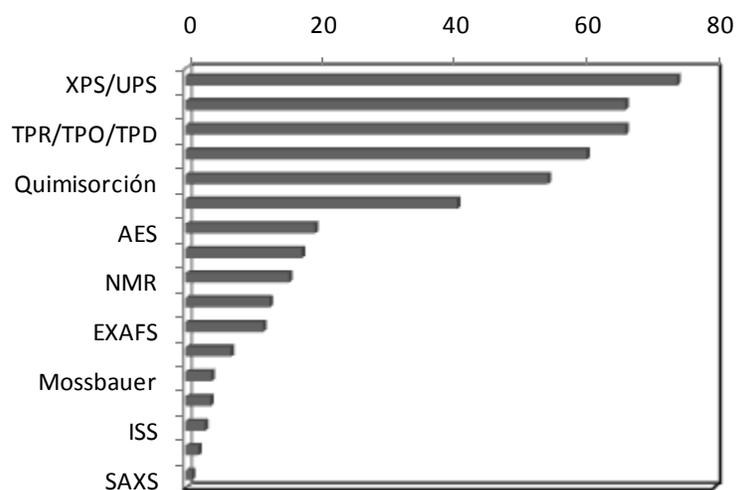


Figura 1B. Técnicas empleadas para la caracterización.

Existen muchas formas de obtener información de las propiedades fisicoquímicas de los materiales. Una técnica para obtener información es la espectroscopia, la cual está basada en algún tipo de excitación.

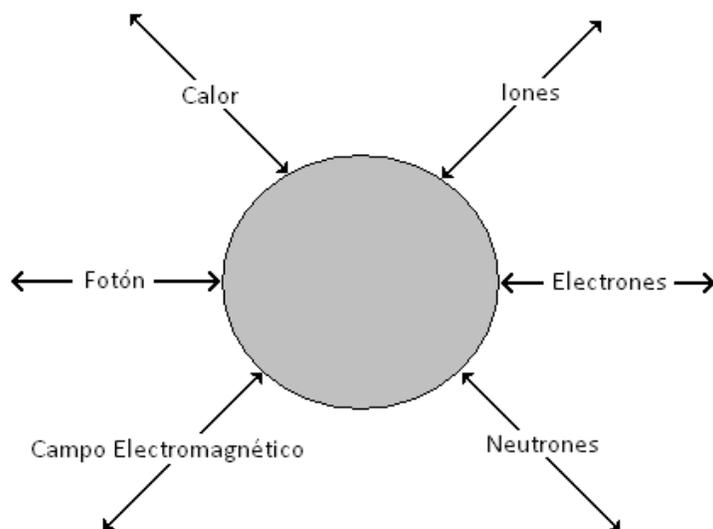


Figura 2B. Diferentes tipos de excitación y sus posibles respuestas.

La Figura 2B contiene los tipos de excitación y las posibles respuestas. Por ejemplo; un catalizador puede ser irradiado por rayos-X, la respuesta es la difracción de estos (difracción de rayos-X, XPS). Siguiendo con los ejemplos un método para estudiar la distribución energética de los electrones es usando el efecto fotoeléctrico (Espectroscopia foto electrónica de rayos-X, XPS). También se puede calentar el catalizador y observar a que temperatura las especies son desorbidas de la superficie (desorción a temperatura programada, TPD).

### *Difracción de rayos-X (DRX)*

De acuerdo con la Figura 2B, la difracción de rayos-X es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización. Los rayos-X tienen una longitud de onda en Amnstrong, con la energía suficiente para penetrar sólidos y conocer su estructura interna.

Un diagrama de difracción se obtiene al medir el ángulo en que el haz de rayos-X de longitud de onda  $\lambda$ , son difractados de la muestra. El comportamiento de la línea de difracción aporta información relacionada con la muestra.

Los rayos-X interactúan con los electrones exteriores de los átomos en la red; estos emiten una radiación electromagnética en distintas direcciones con la misma frecuencia. A este fenómeno se le denomina como dispersión de Raley (o también llamada dispersión elástica). Los espacios entre dos planos (hkl)  $d$  esta relacionado con el agulo de difracción  $2\theta$  por medio de la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad 1B$$

donde

$n$  es un número entero.

$\lambda$  es la longitud.

$d$  distancia entre los planos de la red cristalina.

$\theta$  ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Estos parámetros se pueden identificar rápidamente en la Figura 3B.

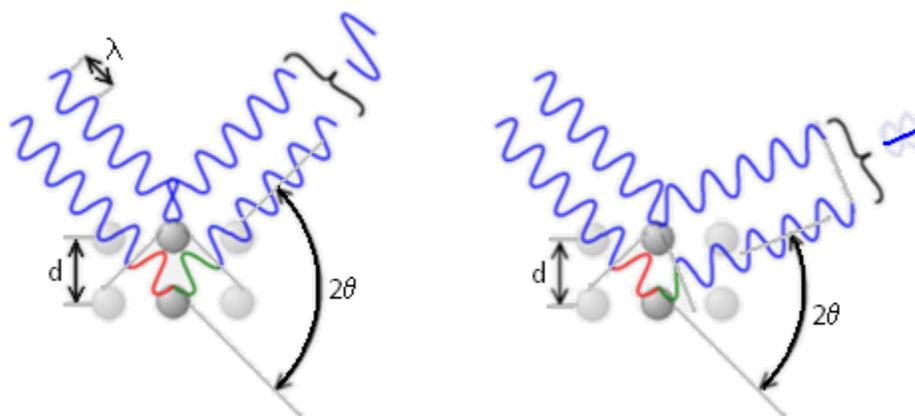


Figura 3B. Esquema donde se identifica los parámetros de la ley de Bragg.

Los rayos-X remitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente. Este es el fenómeno de la difracción, es función del ángulo de emisión de los rayos-X. En la Figura 3B la interferencia constructiva se ve representada en dibujo de la izquierda y la interferencia destructiva en el dibujo de la derecha.

La determinación del espaciamento  $d$  en estructuras poco simétricas resulta ser complicado (por ejemplo triclinico). Sin embargo, existen programas que usan métodos iterativos que facilitan el cálculo. Una vez conocido  $d$ , los parámetros de la celda unitaria se obtienen al relacionar los espacios interplanares y los índices  $h, k$  y  $l$ .

La identificación de la fase presente se basa en una comparación del conjunto de reflexiones obtenidas de la especie con aquella fase en un estado puro, o con una base de datos. “The Power Diffraction File (PDF)” distribuido por “International Centre for Diffraction Data (ICDD)” es la base de datos más utilizada [92].

### *Microscopia Electrónica de Transmisión*

La información que aporta esta técnica es el tamaño y la forma de las partículas en el soporte. Se emplean electrones; estos tiene longitudes de onda de 0.1-1nm (la longitud de onda del visible es de 400-700nm); con una energía de (100-400 keV). Esta técnica consiste en irradiar una muestra con electrones, solo una porción logra atravesar; por consecuencia pierden energía.

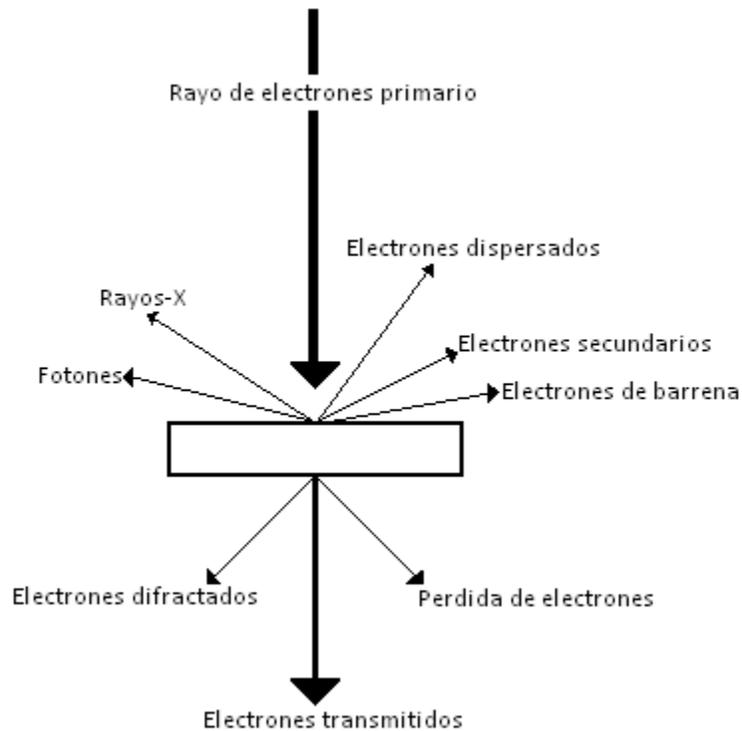


Figura 4B. Interacción de los electrones primarios con la muestra en microscopía electrónica.

Los electrones son difractados por partículas con orientación favorable hacia el rayo, es capaz de obtener información cristalográfica. El Esquema 3B representa el funcionamiento del equipo.

### *Fisorción*

En términos generales la fisorción es un fenómeno, donde un gas (adsorbato) es llevado a la superficie solida (adsorbente). Las fuerzas involucradas en este proceso son la mismas responsables de la condensación de vapores, de la desviación del gas ideal. Dentro de este tipo de fuerza también están incluidas fuerzas de dispersión y repulsión intermolecular en una rango corto. Cuando se combinan todos estos tipos de fuerza dan origen a las interacciones no específicas. Existen diversos tipos de interacción específica originadas por moléculas polares adsorbidas en una superficie iónica o polar; este proceso es considerado débil como fisorción a menos que alguna forma de enlace químico ocurra.

La cantidad de gas adsorbido  $n^a$  por unidad de masa de adsorbente, depende de la presión de equilibrio  $P$ , de la temperatura  $T$  y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Esto se puede escribir como:

$$n^a = f(P, T, sistema) \quad 2B$$

Si la partícula gaseosa está por debajo de la temperatura crítica y el adsorbente se mantiene a una temperatura constante, a esto se le conoce como fisisorción isotérmica. Para un gas adsorbido isotérmicamente tenemos:

$$n^a = f\left(\frac{P}{P^\circ}\right)_T \quad 3B$$

donde  $P^\circ$  es la presión de saturación del adsorbato a una temperatura  $T$ . De esta manera se relaciona la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio. Es muy usual presentar los resultados experimentales en un gráfico de  $n^a$  vs  $P$  ó  $P/P^\circ$ .

El primer paso para la interpretación de una fisisorción isotérmica es reconocer el tipo de isoterma formada. A menudo es posible identificar cualitativamente la naturaleza de la superficie. Dentro de las isotermas más comunes se encuentran 4 tipos, estas se ilustran en la Figura 5B.

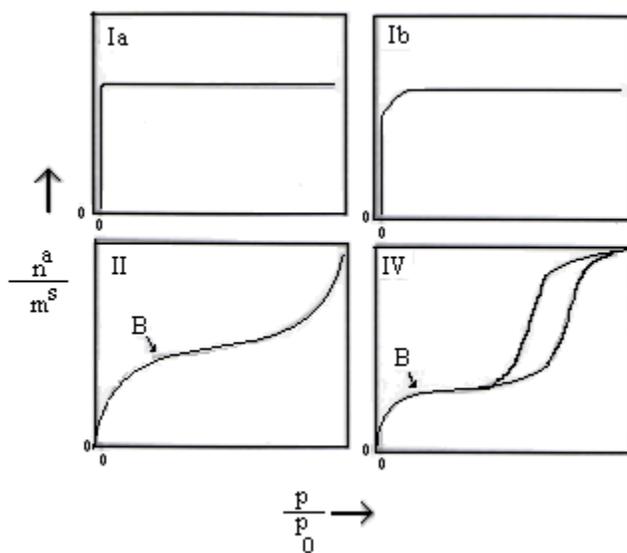


Figura 5B. Tipos de adsorción isotérmica.

El nombre esta designado de acuerdo con la clasificación IUPAC para las isotérmicas de fisisorción. [93] La isoterma irreversible de tipo II es la forma normal de obtener una isoterma que tiene macroporos. La isoterma de tipo I es reversible, pero exhibe un continuo distintivo, este tipo de isotermas se origina por catalizadores microporos como zeolitas y carbón activado. La característica más notable de la isoterma de tipo IV es la histéresis. Las isotermas de este tipo, es característico de materiales mesoporosos como la silica-gel y algunos otros óxidos.

### *Determinación del área superficial (BET)*

No obstante las limitaciones teóricas del método propuesto por Brunauer-Emmett-Teller (BET), continúa siendo el más utilizado para la evaluación del área superficial por medio de la fisorción isotérmica. Para aplicar esta técnica se requiere conocer el valor de la monocapa  $n_m^a$ , definida como: la cantidad adsorbida que se requiere para formar una monocapa completa en la superficie por unidad de masa del adsorbente. El área superficial específica  $a_s$  (BET), se obtiene de  $n_m^a$  por tomar un valor promedio del área  $a_m$ , ocupada por la molécula adsorbida en la monocapa. Donde

$$a_s = n_m^a \times L \times a_m \quad 4B$$

$L$  es la constante de Avogadro.

Bajo ciertas suposiciones como:

- Todas las capas después de la primera, la adsorción-desorción las condiciones son idénticas.
- En todas las capas excepto la primera, la energía de adsorción es igual a la energía de condensación.
- Cuando  $p = p_0$ , las multicapas son de un grosor infinito.

Con estas suposiciones lograron obtener la siguiente ecuación:

$$\frac{p/p_0}{n^a(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c} \frac{p}{p_0} \quad 5B$$

### *Reducción a Temperatura Programada*

En la catálisis heterogénea la mayor preocupación es comprender las interacciones gas-sólido y la actividad en la superficie. Bajo esta necesidad existen las técnicas (RTO) reducción a temperatura programada y (DTP) desorción a temperatura programada.

En la desorción a temperatura programada, un adsorbente (catalizador) es pretratado "in situ" y equilibrado con un adsorbato (gas o vapor) bajo condiciones definidas. La temperatura se aumenta gradualmente de forma lineal. La tasa de adsorción se monitorea de manera constante. En conclusión, este experimento permite determinar la cantidad de gas que fue adsorbido, y los parámetros cinéticos del proceso de la desorción, concretamente la energía de activación.

En RTP, un catalizador reducible se expone a un flujo de gas reductor (típicamente nitrógeno o argón con un bajo porcentaje en volumen de hidrógeno). La temperatura se incrementa linealmente. La velocidad de reducción se determina monitoreando la cantidad de hidrógeno en el gas de mezcla. De esta forma se puede determinar cuál fue la cantidad de hidrógeno que se consumió por la reducción. El material que permanece en un estado oxidado también se puede determinar. La composición de la mezcla de gas se puede conocer por medio de un detector de conductividad térmica (DCT) [92].

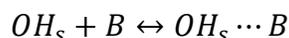
#### *IRTF-CO*

Las combinaciones de masas atómicas y energías de enlaces constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética. Los diferentes movimientos vibracionales del átomo en la misma molécula producen absorción característica a diferentes números de onda, por lo tanto; con una radiación en el infrarrojo medio, se puede determinar grupos funcionales químicos en una determinada muestra, comparando las frecuencias de vibración obtenidas con las conocidas en la bibliografía [94].

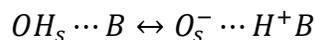
En catálisis esta técnica se usa para identificar especies adsorbidas y estudiar la forma en la cual esas especies son quimisorbidas sobre la superficie del catalizador. Las moléculas prueba son CO y NO, al quimisorberse proporcionan información importante sobre los sitios de adsorción que están presentes en el catalizador [95]. El monóxido de carbono sobre metales forma el mejor sistema de adsorción estudiado en espectroscopía vibracional. El fuerte dipolo asociado con el enlace C-O hace a esta molécula fácil de estudiar. Su frecuencia de alargamiento proporciona información sobre los alrededores más próximos a la molécula y es un excelente indicador de la forma en que el CO está enlazado al sustrato. La adsorción lineal absorbe en números de onda entre  $2130 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ , el doble enlazado entre  $2000 - 1880 \text{ cm}^{-1}$  y el triple enlazado aproximadamente en  $1880 \text{ cm}^{-1}$  [80]

#### *IRTF-Piridina*

Una gran variedad de reacciones de hidrocarburos son afectadas por catalizadores ácidos y básicos. De aquí la importancia de conocer la acidez o la basicidad de los catalizadores. La superficie de un catalizador podría poseer sitios Brønsted y sitios Lewis. Los primeros son grupos hidroxilo OH en la superficie. Una molécula B interactúa con estos sitios vía enlaces de hidrógeno



En ocasiones puede ocurrir una transferencia de protones provenientes de un grupo hidroxilo si es lo suficientemente ácido y el protón afín de la base es suficientemente alto.



en caso de sitios apróticos L, la base B podría formar un ácido-base de Lewis



Para determinar la acidez y basicidad de un compuesto, se coloca una molécula sonda; esta puede ser agua, amoniaco o piridina. Existen diversas técnicas para el cálculo entre las cuáles tenemos IRTF-piridina.

La piridina es clasificada como una base débil como el amoniaco, es consistente con su  $pK_a$  determinado a partir de la fase líquida. Sin embargo, la basicidad del gas indica que la piridina muestra ser una base relativamente fuerte en comparación con el amoniaco.

La piridina puede coordinarse en sitios apróticos, esta también puede ser protonada para formar iones piridonio  $PyH^+$  en los grupos OH de los ácidos y puede formar enlaces con los hidrógenos de ácidos menos fuertes denotados como H – bonded [96], la vibración de cada especie se encuentra en la Tabla 1B.

Tabla 1B. Bandas infrarrojas ( $cm^{-1}$ ) de piridina adsorbida en catalizadores ácidos.

Piridina enlazada-H	Piridina coordinada	Ion piridonio
1400-1447	1447-1460	
1485-190	1488-1503	
		1485-1500
1580-1600	≈1580	1540
	1600-1633	
		≈1640

### *Espectroscopia de emisión atómica acoplado a un inductor de plasma (EEA-IP)*

Esta técnica está basada en la absorción y emisión de radiación electromagnética. Cada átomo tiene un número de orbitales, es posible que los electrones pasen de un orbital de menor energía a mayor y viceversa. Cada uno de estos orbitales electrónicos tiene un nivel de energía asociado.

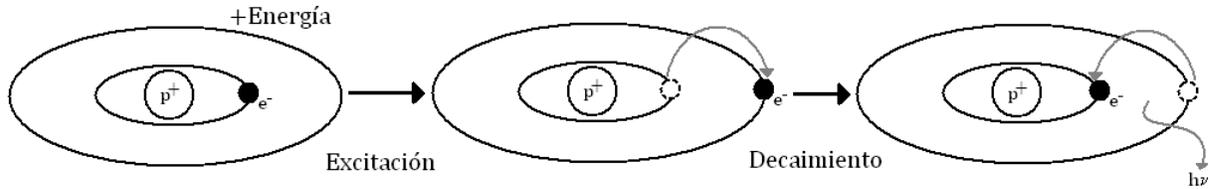


Figura 6B. Modelo de Bohr de un átomo. Principio de la emisión atómica.

Cuando los electrones de un átomo están en orbitales de baja energía, el átomo es más estable en estas condiciones y siempre preferirá niveles bajos de energía, conocido como estado fundamental. Cuando se adiciona energía al átomo se tiene como resultado la absorción de radiación electromagnética o una colisión con otras partículas (electrones, átomos, iones o moléculas), una o varios de estos fenómenos se pueden llevar a cabo. Dos eventos son los más probables, la energía es empleada para incrementar la energía cinética del átomo o que el átomo absorba la energía y se excite; este último proceso es conocido como excitación.

Cuando un átomo se excita, un electrón del átomo es promovido de un orbital debajo estado a uno mayor. Un átomo excitado es menos estable, por tal razón; los electrones bajan a orbitales de baja energía. En este proceso el exceso de energía se pierde al emitir una partícula de radiación electromagnética, conocida como fotón. Si la energía absorbida es lo suficientemente alta, un electrón podría disociarse completamente del átomo, dejando un ion con carga neta positiva, véase Figura 6B. La energía requerida para este proceso, es conocida como ionización, es llamado potencial de ionización y es diferente para cada elemento. Bajo este principio esta técnica identifica y cuantifica la cantidad de elemento presente [97].

### *Sol-Gel*

Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña ( $\sim 1 - 1000\text{nm}$ ) que las fuerzas gravitacionales son tan insignificantes y las interacciones son dominantes fuerzas de corto rango, como las atracciones de van der Waals y las cargas superficiales. La inercia de la fase dispersa es pequeña, lo suficiente para exhibir un difusión Brownian. Un sol es una suspensión coloidal de partículas en un líquido. Un aerosol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un gas (la suspensión puede ser llamada niebla si las partículas son líquidas y humo si estas son sólidas) y una emulsión es una suspensión de un líquido que se encuentra en forma de gotitas en otro líquido. Todos estos tipos de coloides pueden usarse para generar polímeros o partículas de materiales cerámicos. En el proceso sol-gel, el precursor para la preparación del coloide consiste de un metal o metaloide rodeado por varios ligandos. Por ejemplo, precursores comunes para el óxido de aluminio, incluidos las sales inorgánicas como  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y compuestos orgánicos como  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ . [98]

## Apéndice C

Cuando hablamos del equilibrio líquido-vapor, las propiedades de interés son la temperatura, la presión y la composición de ambas fases. Para el sistema en cuestión (MTBE), se puede calcular la curva de equilibrio mediante las ecuaciones de Wilson.

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad C1$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad C2$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} e^{\left( -\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right)} \quad C3$$

Donde  $V_i^L$  es el volumen molar del líquido puro  $i$  y  $\lambda_{ij}$  es un parámetro de la energía que caracteriza la interacción de la molécula  $i$  con la molécula  $j$ . La ecuación se puede reducir a un parámetro asumiendo que  $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$  y que

$$\lambda_{ii} = -\beta(\Delta H_{vi} - RT) \quad C4$$

Donde  $\beta$  es un factor de proporcionalidad y  $\Delta H_{vi}$  es la entalpia de vaporización del compuesto  $i$  puro a la temperatura  $T$ . La ecuación  $\lambda_{jj}$  se escribe de una manera similar.

El factor de proporcionalidad teóricamente se considera como  $\beta = 2/z$  donde  $z$  es el número de coordinación (típicamente  $z = 10$ ). Al asumir este valor de  $\beta$ , utilizado por Wong y Eckert, Schreiber y Eckert; origino buenos resultados para una variedad de mezclas binarias [propiedades de gases y líquidos].

## Apéndice D

### *Reactor Batch de Tres Fases*

Las tres fases presentes son: sólido (catalizador), líquido y gas. En la Figura 1D se representó e ilustró el reactor.

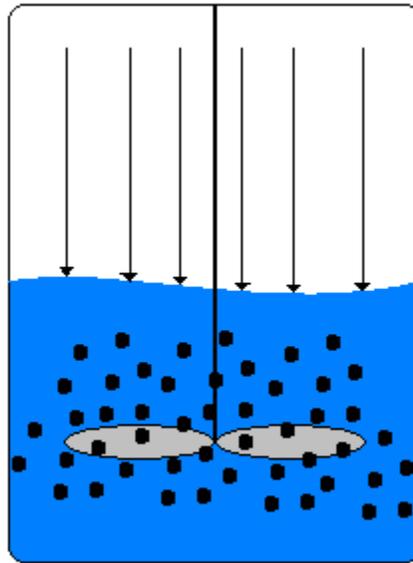


Figura 1D. Reactor de tres fases.

La velocidad de reacción en este tipo de sistemas puede estar influenciada por algún fenómeno de transporte, de aquí la importancia de tratar adecuadamente estos fenómenos y a su vez tratar de evitarlos. En la Figura 2D se esquematiza el perfil de concentración por los que tiene que pasar el gas.

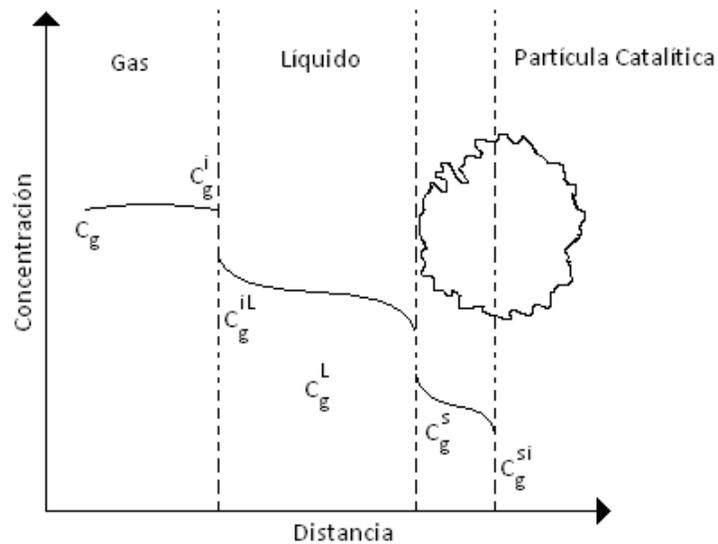


Figura 2D. Perfiles de concentración en un reactor trifásico.

Las etapas se describen a continuación:

1. Transferencia de masa de la concentración global de gas a la interfase gas-líquido ( $C_g - C_g^i$ ).

2. Transferencia de masa de la interface gas-líquido a la fase líquida global ( $C_g^{iL} - C_g^L$ ).
3. Mezclado y difusión en el líquido global ( $C_g^L$ ).
4. Transporte del gas de la fase líquida global a la superficie del sólido ( $C_g^L - C_g^S$ ).
5. Transporte del gas de la interface líquido-sólido al interior de los poros ( $C_g^S - C_g^{Si}$ ).

Para evitar los problemas de transporte de materia, se requiere realizar pruebas para encontrar las condiciones idóneas donde no influyan. A continuación se muestran las pruebas que se deben de realizar para lograr el propósito de reducir los fenómenos de transporte.

Realizar diversas reacciones con la variación de la velocidad de agitación, con el objetivo de evitar los primeros dos pasos descritos. Con los datos se podrá construir una gráfica como en la Figura 3D.

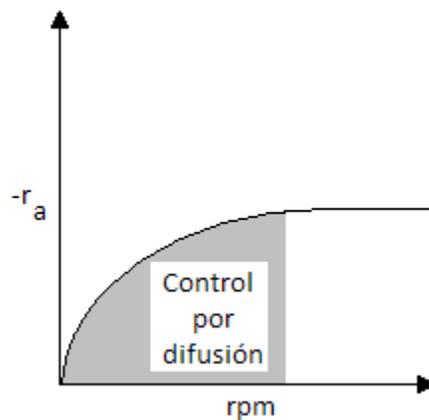


Figura 3D. Obtención de la velocidad de agitación óptima.

La información que se obtendría de una gráfica de ese tipo, son las revoluciones en donde los efectos de la transferencia de materia externa han sido mitigados, pasos 2 y 3.

Las siguientes pruebas a realizar, son reacciones con diferentes tamaños de partícula catalítica. Los resultados se expondrán en un gráfico como se observa en la Figura 4D.

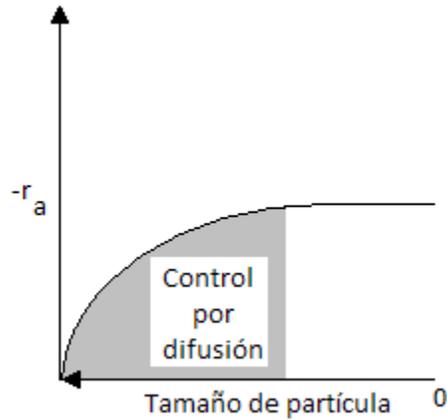


Figura 4D. Obtención del tamaño de partícula catalítica óptima.

La información que se obtiene al graficar los datos de esta forma es la obtención del tamaño de partícula del sólido catalítico necesaria para evitar los efectos de difusión interna, pasos 4 y 5 [99].

Estos fueron los pormenores para el sistema MTBE-Agua; así como del reactor empleado. Los resultados obtenidos de los catalizadores propuestos se muestran a continuación.

## Apéndice E

### *Quimisorción*

Todos los procesos se pueden clasificar en dos tipos, químicos o físicos. Adsorción química, también llamados irreversibles o quimisorción, se caracteriza por grandes potenciales de interacción, lo que lleva a altos calores de adsorción, se aproximan a las de los enlaces químicos. El proceso de absorción química también se asocia a energías de activación, típica de la mayoría de las reacciones químicas, y se limita necesariamente a una capa de adsorbato químico individual consolidado sobre la superficie. Dado que la absorción química se caracteriza por la formación de un vínculo químico entre una molécula de adsorbato y un sitio específico en la superficie del adsorbente, es posible determinar el número de sitios activos en una superficie por la simple medición de la cantidad del compuesto adsorbido.

En adsorción química del adsorbato a menudo se liga fuertemente a la superficie y la desorción no se produce fácilmente. En este caso, cuantificar la monocapa que se forma por el adsorbente en la superficie; se puede obtener mediante pulsos con el adsorbato. Los pulsos consisten en la inyección de una cantidad de adsorbato en el flujo de un gas inerte sobre la muestra. Cuando el adsorbente es

inyectado llega a la muestra, algo de adsorción se producirá. Un detector de conductividad térmica responderá a la cantidad de adsorbato que no sea quimisorbido. Las inyecciones subsiguientes de adsorbato producen señales cada vez mayores que la primera. Cuando dos o más picos sucesivos muestran la misma señal se considera que la superficie se encuentra saturada. Las inyecciones de diferentes volúmenes se deben inyectar antes o después de la medición con el fin de compensar la no linealidad del detector de conductividad térmica [100].

## Apéndice F

### *Métodos de reducción para la preparación de catalizadores bimetálicos.*

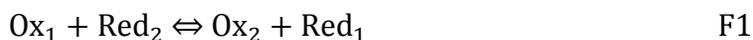
El principal problema cuando se preparan catalizadores es crear interacciones entre dos metales. El método clásico de coimpregnación o impregnación sucesiva de dos sales metálicas frecuentemente con resultados pobres; debido a esto se han generado nuevos métodos de síntesis [101], [102], [103]. En todos los casos de estas técnicas, necesitan la preparación de un catalizador monometálico (llamado catalizador aparente), el cual; es modificado por la adición del segundo metal. Estos cambios ocurren a través de una reacción selectiva, que por lo general; es lenta en la superficie de las partículas metálicas del catalizador aparente.

Interacciones metal-metal se pueden generar a través de una reacción redox que ocurre en fase líquida entre un agente reductor presente o adsorbido en el metal del catalizador aparente y la forma oxidada del segundo metal. La naturaleza del reductor dependerá del método a emplear:

- Síntesis de catalizadores bimetálicos por una reacción oxido-reducción, el reductor es el que modifica, en este caso es el metal aparente.
- Síntesis de catalizadores bimetálicos por reacción redox de un reductor adsorbido, el reductor es preadsorbido en la superficie metálica del catalizador aparente (hidrógeno es el más empleado).
- Síntesis de catalizadores bimetálicos a través de catalizadores reductores, las propiedades reductoras del catalizador aparente se emplean para promover la reacción de reducción entre el reductor y el modificador.
- Síntesis de catalizadores bimetálicos usando potenciales, en algunos casos depositar una submonocapa de un modificador puede ocurrir a muy altos potenciales que termodinámicamente son necesarios para lograrlo.

### *Síntesis de bimetálicos por una reacción oxido-reducción.*

Una reacción típica redox se puede expresarse como:



La reacción global se puede definir por potenciales de equilibrio de dos semi-reacciones:



Estos potenciales se pueden calcular a partir de la ley de Nernst:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{Z_1 F} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} \quad \text{F4}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{Z_2 F} \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}} \quad \text{F5}$$

Donde  $a_{\text{Ox}}$  y  $a_{\text{Red}}$  son las actividades de las especies oxidantes y el reductoras. La diferencia entre los potenciales de equilibrio determina el valor de la energía libre y la dirección en la que se llevara a cabo la reacción, Ecuación F6.

$$\Delta G = -Z_1 Z_2 F (E_1 - E_2) \quad \text{F6}$$

Para  $E_1 > E_2$ ,  $\Delta G$  será negativa y el oxidante  $\text{Ox}_1$  será reducido por el reductor  $\text{Red}_2$ .

#### *Síntesis de catalizadores bimetálicos por reacción redox de un reductor adsorbido.*

Los catalizadores bimetálicos se pueden sintetizar a partir de un reductor que se adsorbe de manera selectiva en la superficie de un metal. El ion del segundo metal será reducido en la superficie donde se encuentra adsorbido el reductor. Esta técnica ha sido extensamente estudiada por Szabo quien, empleo hidrógeno como reductor, nombro la técnica como “adsorción de iones metálicos vía ionización de hidrógeno adsorbido” [89], [104]

Esta técnica requiere que el metal aparente pueda quimisorben hidrógeno (Pt, Pd, Rh, Ru, etc) y al introducir el segundo este sea reducible por el hidrógeno (Cu, Ir, Re, Rh, Pd, Pt, Au, etc)

#### *Síntesis de catalizadores bimetálicos a través de catalizadores reductores*

El objetivo de esta técnica es el uso de las propiedades del catalizador aparente para incrementar la velocidad de reducción del modificador. Entonces el aditivo es depositado en sitios activos del catalizador y generar interacciones metal-metal. El

agente reductor, en esta técnica, no se limita al uso de hidrógeno, se puede emplear otros agentes reductores como glucosa, hidracina, hidroxil-amina o ácido ascórbico.

#### *Síntesis de catalizadores bimetálicos usando potenciales*

El depósito del modificador ocurre a través de potenciales electroquímicos que debe ser más bajas que el potencial de equilibrio del modificador. [105]

## **Bibliografía**

- [1] R. D. Entenberg and A. L. Menard Jr., *J. Marketing*, vol. 30, pp. 28-32, 1966.
- [2] Y. Aoki, *Genes and Environment*, vol. 34, no. 4, pp. 186-190, 2012.
- [3] Diana E. Hun, Richard L. Corsi, Maria T. Monandi, and Jeffrey A. Siegel, *Building and Environment*, vol. 46, no. 1, pp. 45-53, 2011.
- [4] Horacio Tovalin-Haumada and Lawrence Whitehead, *Science of Total Environment*, vol. 376, no. 1-3, pp. 60-71, 2007.
- [5] Paulina I. Serrano-Trespacios, Louise Ryan, and Jhon D. Spengler, *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, vol. 14, pp. S118-S132, 2004.
- [6] P. J. Squillace and M. J. Moran, *Environmental Science and Technology*, vol. 41, no. 7, pp. 2123-2130, 2007.
- [7] R. Iturbe, C. Flores, R. Ma. Flores, and L. G. Torres, *Chemosphere*, vol. 61, no. 11, pp. 1618-1631, 2005.
- [8] R. Iturbe, R. M. Flores, and L. G. Torres, *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 146, no. 1-4, pp. 261-281, 2003.
- [9] P. J. Squillace, J. F. Pankow, N. E. Korte, and J. S. Zоргorski, *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 16, no. 9, pp. 1836-1844, 1997.
- [10] S. Jechalke, C. Vogt, N. Reiche, T. R. Neu, and H. H. Richnow, *Water Research*, vol. 44, no. 6, pp. 1785-1796, 2010.
- [11] (26, Marzo) Senado de la Republica LXI Legislatura. [Online]. [www.senado.gob.mx/gace.php?sesion=2008/03/261&documento=9](http://www.senado.gob.mx/gace.php?sesion=2008/03/261&documento=9)
- [12] A. Nihlén, S.C.J. Summer, A. Löf, and G. Johanson, *Chem Res Toxicol.*, vol. 12, no. 9, pp. 822-830, 1999.
- [13] K. M. Burns and R. L. Melnick, *International Journal of Occupational and Environmental Health*, vol. 1, no. 18, pp. 66-69, 2012.
- [14] (2010, Noviembre) Comisión Nacional del Agua. [Online]. [www.conagua.gob.mx](http://www.conagua.gob.mx)
- [15] Centro Virtual de Informacion del Agua. [Online]. [www.agua.org.mx](http://www.agua.org.mx)
- [16] C. Achten, A. Kolb, and W. Püttmann, *Atmospheric Environment*, vol. 35, no. 36, pp. 6337-6345, 2001.

- [17] Bing-Jing Li, Juan Hu, Lui-Ya Huang, Yan Lv, and Jun Zou, *Environmental Progress And Sustainable Energy*, vol. 32, no. 2, pp. 239-248, 2013.
- [18] F. Stüber, J. Font, A. Fortuby, A. Eftaxias, and A. Fabregat, *Topics in Catalysis*, vol. 33, no. 1-4, pp. 3-50, 2005.
- [19] C. Baus and H.-J. Brauch, *Handbook of Environmental Chemistry Volumen 5: Water Pollution*, no. 5R, pp. 275-330, 2007.
- [20] Safari Mojtaba, Nikazar Manouchehr, and Dadvar Mitra, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, pp. 1697-1702, 2013.
- [21] S. Mishra, V. V. Mahajani, and J. B. Joshi, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 31, no. 1, pp. 2-48, 1995.
- [22] K. V. Padoley, P. D. Tembhekar, T. Saratchandra, A. B. Pandit, and R. A. Pandey, *Boiresource Technology*, vol. 120, pp. 157-164, 2012.
- [23] Janez Levec and Albin Pintar, *Catalysis Today*, vol. 124, no. 3-4, pp. 172-184, 2007.
- [24] M. Dükkanci and G. Gündüz, *Catlysis Communications*, vol. 10, no. 6, pp. 913-919, 2009.
- [25] J. Mikulová, J. Barbier Jr., S. Rossignol, D. Duprez, and C. Kappenstein, *Journal of Catalysis*, vol. 251, no. 1, pp. 172-181, 2007.
- [26] W. Jianbing, Z. Wanpeng, H. Xuwen, and Y. Shaoxia, *Catalysis Communications*, vol. 9, no. 13, pp. 2163-2167, 2008.
- [27] W. Yongmei, X. Mingyang, Z. Jinlong, and C. Feng, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 86, no. 3-4, pp. 182-189, 2009.
- [28] C. Aguilar, R. García, G. Soto-Garrido, and R. Arraigada, *Topics in Catalysis*, vol. 33, no. 1-4, pp. 201-206, 2005.
- [29] H. T. Gomes, Ph. Serp, Ph. Kalck, J. L. Figueiredo, and J. L. Faria, *Topics in Catalysis*, vol. 33, no. 1-4, pp. 59-68, 2005.
- [30] L. Levi, M. Milman, M. V. Landau, A. Brenner, and M. Herskowitz, *Environ. Sci. Technol*, vol. 42, no. 14, pp. 5165-5170, 2008.
- [31] Ersöz Gülin and Atalaya Süheyda, *Journal of Environmental Management*, vol. 113, pp. 244-250, 2012.

- [32] A. Pintar and J. Levec, , vol. 49, pp. 4391-4407, 1994.
- [33] L. Oliviero, J. Barbier Jr., D. Duprez, B. Bachiller-Baez, and I. Rodriguez-Ramos, *Applied catalysis B: Environmental*, vol. 24, no. 4, pp. 267-275, 2000.
- [34] Wu Qiang, Hu Xijun, and Yue Po-lock, *Chemical Engineering Science*, vol. 58, no. 3-6, 2003.
- [35] Chen I-Pin, Lin Shiow-Shyung, Wang Ching-Huei, Chang Lizone, and Chang Jing-Song, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 50, no. 1, pp. 49-58.
- [36] S. Imamura, I. Fukuda, and S. Ishida, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 27, no. 4, pp. 718-721, 1988.
- [37] J.-C. Béziat, M. Besson, P. Gallezot, and S. Durécu, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 38, no. 4, pp. 1310-1315, 199.
- [38] J.-C. Béziat, M. Besson, P. Gallezot, and S. Duréc, *Journal of Catalysis*, vol. 182, no. 1, pp. 129-135, 199.
- [39] Nina Perkas, Doan Pham Minh, Pierre Gallezot, Aharon Gedanken, and Michèle Besson, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 59, no. 1-2, pp. 121-130, 2005.
- [40] Li Ning, Claude Descorme, and Michèle Besson, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, no. 3, pp. 602-609, 2007.
- [41] Helder T. Gomes, Bruno F. Machado, Andreia Ribeiro, Márcio Rosário, and Joaquim L. Faria, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 159, no. 2-3, pp. 420-426, 2008.
- [42] A. Rodríguez, G. Ovejero, M. D. Romero, C. Díaz, and M. Barreiro, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 46, no. 2, pp. 163-172, 2008.
- [43] Sun Guanglu, Xu Aihua, He Yu, Yang Min, and Du Hongzhang, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 156, no. 1-4, pp. 335-341, 2008.
- [44] I. Cuauhtémoc, G. Del Angel, G. Torres, and V. Bertin, *Catalysis Today*, vol. 133-135, no. 1-4, pp. 588-593, 2008.
- [45] I. Cuauhtémoc, G. Del Angel, G. Torres, C. Angeles-Chavez, and J. M. Padilla, *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 10, no. 4, pp. 512-520, 2009.
- [46] I. Cuauhtémoc, G. Del Angel, G. Torres, C. AngelesChavez, and J. Navarrete, *Catalysis Today*, vol. 166, no. 1, pp. 180-187, 2011.

- [47] Athanasia Katson, Helder T. Gomes, Luisa M. Pastrana-Martínez, Joaquim L. Faria, and José L. Figueiredo, *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, no. 2-3, pp. 634-640, 2011.
- [48] Bostjan Erjavec, Renata Kaplan, Petar Djnovic, and Albin Pintar, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 132-133, pp. 342-352, 2013.
- [49] Moon Hyeo Kim and Kwang-Ho Choo, *Catalysis Communications*, vol. 8, no. 3, pp. 462-466, 2007.
- [50] S. Yang, W. Zhu, and X. Wang, *Rare Metals*, vol. 30, no. 5, pp. 488-495, 2011.
- [51] A. Trovarelli, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, vol. 38, no. 4, pp. 439-520, 1996.
- [52] Shiow Shyung Lin, Dong Jang Chang, Ching-Huei Wang, and chia Chrn Chen, *Water Research*, vol. 37, no. 4, pp. 793-800, 2003.
- [53] Shiow Shyung Lin, Chun Liang Chen, Dong Jang Chang, and Chia Chrm Chen, *Water Research*, vol. 36, no. 12, pp. 3009-3014, 2002.
- [54] Jr. J. Barbier, L. Oliviero, B. Renard, and D. Duprez, *Topics in Catalysis*, vol. 33, no. 1-4, pp. 77-86, 2005.
- [55] A. Trovarelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, p. 439, 1996.
- [56] J. Rynkowski, T. Paryjczak, A. Lewicki, and W. K. Józwiak, *Applied Catalysis A: General*, vol. 71, no. 1, pp. 355-348, 2000.
- [57] Yang Shaoxia, Zhu Wanpeng, Jiang Zhanpeng, Chen Zhengxiong, and Wang Jiangbing, *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 24, pp. 8499-8505, 2006.
- [58] R. F. de Farias and C. Airoidi, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, no. 1, pp. 84-88, 2005.
- [59] Jesus Blanco, . D.F, México, pp. 1407-1420.
- [60] Cédric Lousteau, Michèle Besson, and Claude Descorme, *Catalysis Today*, no. En publicación, 2014.
- [61] V. Fontanier, S. Zalouk, and S. Barbati, *Journal of Environmental Sciences*, vol. 23, no. 3, pp. 520-528, 2011.
- [62] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, *Chem. Lett.*, p. 405, 1987.

- [63] M. Haruta and M. Daté, *Applied catalysis A: General*, vol. 222, no. 1-2, pp. 427-437, 2001.
- [64] M. Méndez-Cruz, J. Ramírez-Solís, and R. Zanella, *Catalysis Today*, vol. 166, no. 1, pp. 172-179, 2011.
- [65] L. Ilieva, G. Pantaleo, I. Ivanov, R. Zanella, and A. M. Venezia, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 15, pp. 6505-6515, 2009.
- [66] Ngco Dung Tran, Michèle Besson, Claude Descorme, Katia Fajerweg, and Catherine Louis, *Catalysis Communications*, vol. 16, no. 1, pp. 98-102, 2011.
- [67] Radka Nedyalkova, Michèle Besson, and Claude Descorme, *Studies in Surface and Catalysis*, vol. 175, pp. 177-184, 2010.
- [68] E. J. Henley, *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química.*, 2003.
- [69] W. Shingo, Ma. Xiaoliang, and S. Chunshan, *J. Phys. Chem.*, vol. 113, no. 32, pp. 14249-14257, 2009.
- [70] Tessy López, Fernando Rojas, Roberto Alexander-Katz, and Felix Galindo, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, no. 6, pp. 1873-1885, 2004.
- [71] C. A. Emeis, *Journal of Catalysis*, vol. 141, pp. 347-354, 1993.
- [72] I. D. González, R. M. Navarro, W. Wen, N. Marinkovic, and J. A. Rodríguez, "Catalysis Today," vol. 149, no. 3-4, pp. 372-379, 2010.
- [73] J. Jr. Barbier, J. Oliviero, L. Renard, and D. Duprez, *Topics in catalysis*, vol. 33, no. 1-4, pp. 77-86, 2005.
- [74] A. A. Davydov, *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*. Novosibirsk, USSR, 1984.
- [75] J. Barbier Jr., F. Delanoë, D. Duprez, G. Blanchard, and P. Innard, *Journal of Catalysis*, vol. 177, pp. 378-385, 1998.
- [76] B.F.M. Kuster, J.M.A. Harmsen, L. Jelemensky, P.J.M. Van Andel-Scheffer, and G.B. Marin, *Applied Catalysis A*, no. 165, p. 499, 1997.
- [77] Petear Djinovc, Jurka Batista, and Albin Pintar, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 3, pp. 2699-2707, 2012.
- [78] A. L. Diaz, W. W. C. Quigley, H. D. Yamamoto, and M. E. Bussell, *Langmuir*, vol. 10, no. 5, pp.

1461-1471, 1994.

- [79] J. Bódis, Cs. Németh, J. Mink, G. Keresztury, and P. Tétényi, *Journal of molecular structure*, vol. 410-411, pp. 179-782, 1997.
- [80] J. Mink, t. Szilagyi, S. Wachholz, and D. Kunath, *Journal of molecular structure*, vol. 141, no. C, pp. 389-394, 1986.
- [81] Francis Delannay, *Characterization of Heterogeneous Catalysts*. Louvain-la-Neuve, Belgium: Marcel Dekker, 1984, pp. 299-365.
- [82] Fernando Cárdenas-Lizana, Santiago Gómez-Quero, Noémie Perret, and Mark A. Keane, *catalysis Science & Technology*, vol. 1, pp. 652-661, 2011.
- [83] J. D. Grunwaldt and A. Baiker, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 6, pp. 1002-1012, 1999.
- [84] M. A. Centeno, K. Hadjiivanov, Tz. Venkov, Hr. Klimev, and J. A. Odriozola, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 252, pp. 142-149, 2006.
- [85] Tz. Venkov, Hr. Klimev, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, and K. Hadjiivanov, *Catalysis Communications*, vol. 7, pp. 308-313, 2006.
- [86] Nguyen Phan Thuy-Duong, Pham Hai-Dinh, Viet Coung Tran, and Jung Kim Eui, *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, no. 1, pp. 79-85, 2009.
- [87] J. Barbier, J. M. Dumas, C. Geron, and H. Handrane, *Appl. Catal.*, no. 70, p. 90, 1990.
- [88] J. M. Dumas, C. Geron, H. Handrade, and J. Barbier, *J. Mol. Catal.*, no. 77, p. 87.
- [89] S. Szabo and F. Nagy, *J. Electroanal. Chem.*, no. 91, p. 119, 1976.
- [90] M. Mihaylov, H. Knözinger, H. Hadjiivanov, and K. Gates, *Chmie Ingenieur Technik*, vol. 76, no. 6, pp. 795-806, 2007.
- [91] Robert C. Reid, *The properties of gases and liquis.*, 1987.
- [92] W. J. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in catalysis*. USA: VCH publisher, 1993.
- [93] K. S. Sing, *Pure. Appl. chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603-619, 1985.
- [94] M. L. Hair, *Infrared Spoectroscopy in Surface Chemistry*. New York: Marcel Dekker Incorporated, 1967.

- [95] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*. Germany, 1993.
- [96] C. Ravindra Reddy, Y. S. Bhat, G. Negendrappa, and B. S. Jai Prakash, *Catalysis today*, vol. 141, no. 1-2, pp. 157-160, 2009.
- [97] Boss Charles B. and Fredeen Kenneth J, *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical emission Spectrometry*, Segunda ed. U.S.A.: Perkin Elmer, 1997.
- [98] Jeffrey C. Brinker, *SOL-GEL SCIENCE*. San Diego, California: ACADEMIC PRESS, 1990.
- [99] M. J. Smith, *Ingenieria de la cinetica química*.
- [100] J. F. Rhodes and S. Katz, *Amer. Ceramic. Soc. Meeting*, 1974.
- [101] R. Nuzzo, L. Duboins, N. Bowles, and M. Tresoske, *J. Catal*, p. 267, 1984.
- [102] J. p. Candy, O. A. Ferrati, and G. Mabilon, *J. Catal.*, vol. 85, p. 267, 1984.
- [103] J. Barbier, J. C. Menezos, C. Montassier, G. Del Angel, and J. M. Dominguez, *Catal. Let.*, no. 14, p. 37, 1992.
- [104] S. Szabo and F. Nagy, *J. Electroanal. Chem.*, no. 230, p. 233, 1987.
- [105] H. F. Chang and M. A. Saleque, *Appl. Catal.*, no. 103 A, 1993.
- [106] Yang Shaoxia, Zhu wanpeng, and Chen Zhengxiong, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 153, no. 3, pp. 1248-1253, 2008.
- [107] Robert D. Entenberg and Albert L. Jr. Menard, *Journal of Marketing*, vol. 30, no. 1, pp. 28-32, 1966.