



Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

Área de Ingeniería Química

***SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS DE Al_2O_3 - CeO_2
COMO SOPORTES CATALÍTICOS PARA LA OXIDACIÓN DE
COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES.***

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

Presenta:

I.Q. Hugo Pérez Pastenes

Bajo la asesoría de:

Dr. Tomás Viveros García

Octubre de 2000

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. La eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV).....	4
2.2. Porqué oxidación catalítica.....	6
Limitaciones de la oxidación catalítica.....	7
2.3. Los catalizadores para la oxidación de COV.....	8
Metales Nobles.....	10
Óxidos Metálicos.....	11
2.4. Propiedades del soporte en la combustión catalítica.....	12
Ceria (CeO ₂).....	12
Alúmina (Al ₂ O ₃).....	14
2.5. Utilización de óxidos mixtos como soportes catalíticos.....	15
2.6. Caracterización de los catalizadores.....	16
2.7. Reacciones de Combustión Catalítica.....	17
Combustión Catalítica vs. Combustión Térmica.....	17
Oxidación Catalítica de los COV.....	19
3. DEFINICIÓN DEL PROYECTO Y OBJETIVOS.....	21
3.1. Definición del proyecto.....	21
3.2. Objetivo General.....	22
3.3. Objetivos Particulares.....	22
4. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	23
4.1. Preparación de soportes por el método sol-gel.....	23
4.2. Caracterización de los soportes.....	28
Fisorción de N ₂	28

Análisis térmicos (TGA y DTA).....	28
Difracción de Rayos-X.....	29
Espectroscopía de Infrarrojo.....	29
Descomposición de 2-propanol.....	29
Descomposición de 1-butanol.....	30
4.3. Preparación de los catalizadores.....	31
Impregnación de la fase activa.....	31
Método de Impregnación Húmeda Incipiente.....	32
4.4. Caracterización de los catalizadores.....	34
Absorción atómica.....	34
Reducción a temperatura programada (TPR)	34
Descomposición de 2-propanol y 1-butanol.....	34
4.5. Pruebas de actividad.....	35
5. RESULTADOS.....	37
Caracterización de los soportes.....	37
5.1. Análisis térmicos	37
5.2. Fisisorción de N ₂	43
5.3. Difracción de Rayos-X.....	50
5.4. Espectroscopía de Infrarrojo.....	55
5.5. Reacciones de 2-propanol.....	57
5.6. Reacciones de 1-butanol.....	58
Caracterización de los catalizadores de Pt soportado.....	59
5.7. Absorción atómica.....	59
5.8. Descomposición de 2-propanol.....	59
5.9. Reacciones de 1-butanol.....	64
5.10. Reducción a temperatura programada (TPR).....	66
5.11. Espectroscopía de Infrarrojo.....	68
5.12. Pruebas de actividad.....	71
Combustión de 1-butanol.....	71
Combustión de tolueno.....	74

6. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	76
6.1. Síntesis y Caracterización de los soportes.....	76
Comportamiento Térmico.....	76
Propiedades Texturales.....	79
Difracción de Rayos X.....	82
Espectroscopía IR.....	84
Propiedades superficiales.....	85
6.2. Caracterización de los catalizadores.....	88
6.3. Actividad Catalítica en la Combustión de 1-Butanol y Tolueno.....	94
 CONCLUSIONES.....	 97
 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 101

RESUMEN

En este trabajo se realizó un estudio para determinar el efecto de la adición ceria en alúmina tanto en sus propiedades fisicoquímicas, así como de la actividad catalítica en la oxidación total de compuestos orgánicos volátiles (COV). Los soportes catalíticos fueron sintetizados por sol-gel, con 0, 2 y 5 % en peso de ceria. Los catalizadores fueron obtenidos por impregnación de Pt en los soportes mencionados. Los soportes fueron caracterizados por fisisorción de N₂, análisis térmicos (DTA-TGA), difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía de infrarrojo, y en la descomposición de 2-propanol y de 1-butanol. Los catalizadores se caracterizaron por absorción atómica, reducción a temperatura programada (TPR), quimisorción de hidrógeno, descomposición de 2-propanol y de 1-butanol (con el Pt en fase reducida y en fase óxida); además fueron evaluados en reacciones de oxidación total de 1-butanol y tolueno. En los soportes se encontró que conforme se adiciona mayor cantidad de ceria en la red de la alúmina (2 y 5% en peso) se presentan los siguientes efectos: a) disminuyen las áreas superficiales y volúmenes de poro; b) disminuyen su acidez, determinada por la deshidratación de 2-propanol; y c) presentan el mismo comportamiento térmico de la alúmina. Utilizando DRX, se encontró que tanto la alúmina como el óxido mixto alúmina-ceria calcinados hasta 1000°C, presentan la fase γ -alúmina (con unVp \sim 1 g/cm³). En los catalizadores de Pt, se encontró que cuando se incrementa el contenido de ceria, se presentan los siguientes efectos: a) en los experimentos de TPR, aumenta el consumo de H₂ en la señal correspondiente a la reducción de Pt disperso, debido a una reducción conjunta de Pt y Ce, y disminuye la señal correspondiente del Pt con mayor interacción con el soporte; b) incrementa la cantidad de H₂ adsorbido, atribuido al efecto *spillover*; y c) disminuye las temperaturas de encendido (*light-off*) y de remoción total en la combustión de 1-butanol y tolueno, es decir, aumenta la actividad de la oxidación total de estos hidrocarburos. Por tanto, la adición de ceria en pequeñas cantidades por el método sol-gel, modifica las propiedades finales de los soportes y catalizadores, promoviendo una mayor actividad en la combustión de 1-butanol y de tolueno.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de catalizadores es de gran importancia en la industria química y petroquímica, ya que gran parte de sus procesos son catalíticos. Así, del total de productos petroquímicos por lo menos el 75% de los procesos industriales emplean catalizadores. Se sabe que las innovaciones tecnológicas en la industria se deben en gran medida al desarrollo de nuevos catalizadores y soportes catalíticos.

El empleo de catalizadores ha tenido un gran aumento en la remoción de contaminantes ambientales. Tal es el caso del tratamiento catalítico de los efluentes de las industrias que emiten contaminantes como los NO_x y los compuestos orgánicos volátiles (COV). La combustión catalítica de COV tiene como finalidad disminuir los costos de operación con respecto del método tradicional de combustión térmica, además de hacer frente a las cada vez más exigentes normas ambientales para efluentes gaseosos.

La elección tanto del soporte catalítico como del proceso de síntesis es fundamental. La alúmina es uno de los materiales de mayor importancia comercial, debido a sus propiedades texturales, térmicas y catalíticas. La principal función de la ceria es la de almacenar y desprender oxígeno, de manera que contribuye en las reacciones de oxidación catalítica. La ruta más empleada para la síntesis de soportes catalíticos es la de precipitación, aunque con el proceso sol-gel se obtienen materiales más homogéneos, puros y con propiedades térmicas y texturales determinadas, debido a que se tiene un mejor control en los parámetros de síntesis.

En los últimos años se han desarrollado soportes catalíticos con base en óxidos mixtos de metales de transición; con el uso de estos nuevos materiales se pretende potencializar las propiedades texturales y la selectividad catalítica que presentan cada uno de los óxidos por separado. Los óxidos mixtos de ceria

y alúmina ofrecen una buena alternativa para utilizarse como soportes catalíticos en la oxidación de COV. Esto es debido a que las propiedades de la alúmina y ceria se mantienen o incrementan en el óxido mixto.

En este estudio se sintetizaron catalizadores de platino soportado en óxidos mixtos de alúmina y ceria. Se obtuvieron soportes con diferentes relaciones molares y rutas de síntesis: rutas ácida y básica del proceso sol-gel. Los materiales se caracterizaron por fisisorción de N₂, análisis termogravimétrico y térmico diferencial, difracción de rayos-X, espectroscopía IR, reducción a temperatura programada, y reacciones de deshidratación de 2-propanol. El comportamiento catalítico de los catalizadores se evaluó en las reacciones de oxidación de 1-butanol y tolueno.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. La eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV)

El incremento de conciencia ambiental en las últimas dos décadas ha incitado la emergencia de reglamentaciones estrictas en las actividades industriales; estas normas ambientales se refieren a la reducción en la emisión de 189 compuestos, muchos de los cuales caen bajo la categoría de COV (Rudy y Carroll, 1993). Los COV presentes a bajas concentraciones en corrientes de gases industriales se consideran contaminantes atmosféricos debido a su toxicidad, naturaleza fétida y contribución en la formación de smog y **ozono** (Horsley, 1993). La legislación ambiental en E.U. ha puesto restricciones para las emisiones de los COV, por lo que se tiene una mayor exigencia en la eficiencia de las técnicas para su eliminación.

La formación de ozono en la tropósfera es un proceso muy complejo que involucra la reacción de compuestos orgánicos volátiles y oxidos de nitrógeno que a su vez depende de la radiación solar y la temperatura. Se ha demostrado que la velocidad de interacción de compuestos orgánicos con los radicales hidroxilo (OH), determina la velocidad neta de conversión del NO a NO₂, y por tanto la formación de ozono.

En el caso de México, la norma de la calidad del aire para el ozono consiste en no rebasar la concentración horaria promedio de 0.11 ppm, mientras que en los Estados Unidos la concentración horaria promedio no debe exceder 0.12 ppm más de una vez al año en promedio de tres años (Múgica-Álvarez y col., 1996). Sin embargo, a pesar de la importancia que tienen los COV en la formación de ozono troposférico, no se han realizado estudios suficientes sobre la caracterización en la atmósfera metropolitana, debido a la complejidad de su análisis. Además, no existe ninguna normatividad relacionada a este tipo de compuestos, por lo que las estrategias de control para ellos son pocas o casi

nulas. Esto resulta contradictorio si se considera que es más fácil y económico el control de COV que el de los óxidos de nitrógeno para abatir los niveles de ozono en zonas urbanas (Rapoport, 1989).

Últimamente se ha reportado la gran conveniencia que tiene el determinar las concentraciones de las especies de COV más reactivas en la atmósfera, es decir, aquellas que provocan una formación más alta de ozono (Russell, 1995). Estas investigaciones muestran que el diseñar estrategias para abatir los niveles de especies más reactivas en lugar de hacerlo con el total de COV resulta menos costoso. Los potenciales relativos de formación de ozono de los distintos COV pueden diferir en varios ordenes de magnitud. Por ejemplo, en una atmósfera urbana típica, 1Kg de etano formara 2 ordenes de magnitud menos de ozono que 1Kg de formaldehído; es decir, que la reactividad del formaldehído es menor que la del etano. Las especies orgánicas que favorecen la velocidad de oxidación incluyen olefinas, aldehídos, cetonas, parafinas y compuestos aromáticos, todos ellos clasificados dentro de los COV.

Los COV se producen en una gran variedad de industrias. Aunque los COV son contaminantes comunes en la industria de procesos químicos, también se encuentran presentes en la manufactura de plásticos, en procesamiento de alimentos y en muchas pequeñas y medianas industrias (e.g., pinturas, limpieza, adhesivos, abrasivos, solventes). Además, una gran parte de las fuentes de emisión de COV proviene de los vehículos automotores (Siegel, 1993).

2.2. Por qué oxidación catalítica

Existe una gran variedad de técnicas para el control de emisiones contaminantes (Armor, 1995): oxidación térmica, oxidación catalítica, flamas, calentadores, absorbedores, adsorbedores, y condensadores. Existen también nuevas tecnologías tales como biofiltros, separadores de membrana, y oxidadores ultra-violeta. Un doble sistema, adsorción en carbono y oxidación catalítica, provee una nueva y eficiente alternativa, donde la adsorción en carbono concentra los COV en la corriente de alimentación para su eventual oxidación catalítica. La comparación de estos métodos de eliminación, con base en el intervalo de concentración de alimentación, pretratamientos, eficiencia de control e impactos secundarios, se muestran en la siguiente tabla (Siegelell, 1996).

Tabla 2.2.1. Comparación entre las diferentes opciones de control de emisiones de COV

CONTROL	IMPACTO SECUNDARIO	PRETRATAMIENTOS REQUERIDOS	INTERVALO DE CONC. (PPM)	EFICIENCIA DE CONTROL (%)
Adsorción	Desechos solidos	Enfriamiento, deshumidificación, remoción de partículas	20-20,000	90-99
Absorción	Desechos sólidos, aguas residuales	Remoción de partículas	1,000-20,000	50-95
Refrigeración	Desechos sólidos, aguas residuales	Deshumidificación	5,000-10,000	50-95
Flamas	CO ₂ , SO _x , NO _x			> 98
Oxidadores térmicos	CO ₂ , SO _x , NO _x	Pre calentamiento	20-20,000	95-99+
Oxidadores catalíticos	CO ₂ , SO _x , NO _x , Desechos sólidos	Pre calentamiento, remoción de partículas	50-10,000	90-98+
Biofiltros	CO ₂ , desechos sólidos	Humidificación	10-5,000	90-95+

La oxidación catalítica es un método viable para el control de emisiones de COV de muchas fuentes industriales. Ésta opera a temperaturas entre 200 y 700 K más bajas que en el método térmico, por lo que se eliminan las altas temperaturas, reduciendo el consumo de combustible requerido para el pre calentamiento de corrientes de desecho, y además, previniendo la formación de NO_x. Además, ya

existen equipos de combustión catalítica capaces de remover el 99.8% de los COV, y tecnologías recientes que eliminan COV halogenados (Keller y Dyer, 1998). La combustión catalítica es quizá la más prominente alternativa para la remoción de COV de las corrientes de aire, debido a su bajo costo en energía y materiales con respecto a la combustión térmica, así como su flexibilidad comparada con otros medios de eliminación de COV, tales como retención sobre adsorbentes específicos, los cuales deben ser regenerados y sólo es factible su operación con altas concentraciones de COV (Armor, 1995).

Los sistemas catalíticos pueden operar bajo las condiciones demandantes: los COV se presentan en corrientes diluidas, y la rapidez con la que se producen puede presentar variaciones importantes con respecto al tiempo. Una gran proporción (usualmente mayor a 95%) de los compuestos orgánicos en la alimentación, los cuales se presentan también como mezclas, pueden eliminarse con la oxidación catalítica. Además, la combustión catalítica es una opción tecnológica altamente eficiente, ya que ofrece gran flexibilidad en los cambios de operación demandantes.

Limitaciones de la oxidación catalítica

En el diseño de procesos es de gran importancia conocer sus ventajas y desventajas, con el fin de tener las bases para su perfeccionamiento. En el caso de la oxidación catalítica, se han observado las siguientes limitaciones (Armor, 1995):

- La vida promedio del catalizador es 2-5 años.
- La desactivación ocurre por inhibidores y añejamiento térmico.
- Los catalizadores monolíticos son efectivos pero ofrecen áreas superficiales reducidas para la oxidación.
- Los sistemas de oxidación catalítica no son efectivos en corrientes que contengan arsénico, fósforo, bismuto, antimonio, mercurio, óxido de hierro, zinc u otros desactivadores.

- La oxidación catalítica está limitada a bajas concentraciones de COV.
- Temperaturas excesivas en el lecho pueden desactivar el catalizador, por lo que se necesita colocar un monitor de temperatura a lo largo del lecho.
- Es necesaria una regeneración catalítica a ciertos periodos. La regeneración típica incluye flujo de aire, calentamiento en aire, o tratamiento químico con soluciones ácidas o alcalinas.

Además, es importante resaltar que la actividad catalítica depende de la naturaleza de los COV, y que resulta difícil predecir la actividad en la combustión catalítica. Lo anterior se complica aún más cuando se tratan mezclas de hidrocarburos como las que se presentan en las emisiones industriales.

2.3. Los catalizadores para la oxidación catalítica de los COV

Los catalizadores industriales que son utilizados para la combustión de COV no halogenados pueden clasificarse bajo las siguientes categorías (Spivey, 1987):

- metales nobles soportados (principalmente Pt y Pd)
- óxidos metálicos (soportados o no), y
- mezclas de metales nobles y óxidos metálicos

La mayoría de los catalizadores comerciales pertenecen a la primera categoría y consisten de Pt y Pd o ambos, soportados sobre alúmina. En general, los catalizadores metálicos poseen mayor actividad catalítica que los catalizadores óxidos, contribuyendo a la reducción de costos de operación.

Históricamente, las reacciones de oxidación se han llevado a cabo tanto en catalizadores de los metales nobles, así como en los óxidos de los metales de transición. Los metales nobles se han aplicado casi

exclusivamente en reacciones de oxidación completa, mientras que los diferentes óxidos de metales de transición han tenido aplicación en sendas reacciones de oxidación selectiva y combustión catalítica.

Se ha reportado con frecuencia en la literatura una correlación entre la tasa de oxidación del hidrocarburo y la longitud del enlace metal-oxígeno de la fase activa (Zwinkels y col., 1993). Esta correlación se presenta generalmente en un diagrama de tipo volcán (Figura 2.3), donde, para la oxidación de propileno, el máximo del diagrama se presenta para los metales del grupo del platino (Morooka y Ozaki, 1966).

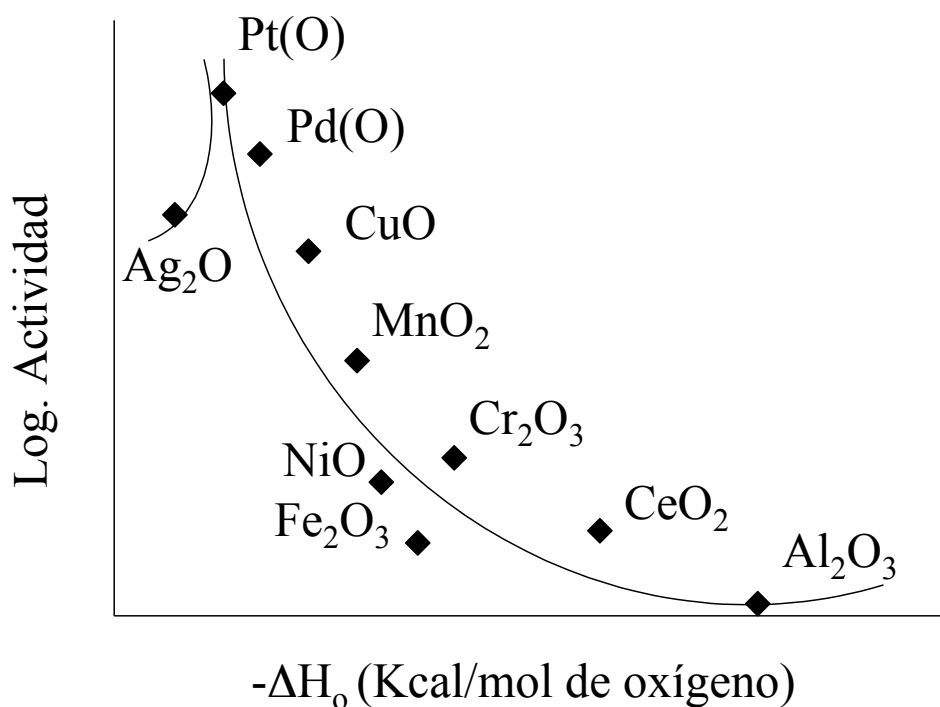


Figura 2.3. Diagrama de la actividad catalítica para la oxidación de propileno en función de los enlaces de oxígeno presentes en el óxido metálico

La actividad de los catalizadores en la oxidación de COV depende de la naturaleza del compuesto orgánico. En la práctica, la corriente de desecho contiene una mezcla de compuestos orgánicos y, en la

mayoría de los casos, el comportamiento de los catalizadores no puede ser predicho *a priori*. Sin embargo, la obtención de conocimientos básicos de oxidación catalítica es muy importante para el desarrollo de estos catalizadores.

Metales Nobles

La combustión catalítica utilizando catalizadores con base en metales nobles ha sido investigada por muchos años. Comparando con los óxidos metálicos, los metales nobles presentan mayor actividad específica, y su aplicación en la oxidación catalítica ha resultado favorecida. Sin embargo, existe limitaciones prácticas como alta volatilidad, fácil oxidación y el suministro restringido de muchos de los metales nobles.

Se ha reportado que la oxidación sobre metales nobles es una reacción sensible a la estructura de la fase activa, es decir, la tasa de reacción es dependiente del tamaño del cristal. Caso contrario, se ha encontrado que no existe una influencia significativa de la presión parcial del oxígeno en la tasa de reacción de oxidación catalítica (Zwinkels y col., 1993).

De los metales del grupo VIII, se ha encontrado (Papaefthimiou y col., 1997) que Pt, Pd y Co presentan una mayor actividad catalítica sobre los COV que se han estudiado. De varias pruebas con diferentes moléculas de hidrocarburos, el acetato de etilo resultó ser de los compuestos que presenta una mayor dificultad para oxidarse. Los catalizadores de paladio presentan una mayor actividad para la oxidación de CO, metano, y olefinas, mientras que el platino es más activo para la oxidación de parafinas $\geq C_3$ (Prasad y col., 1984).

Óxidos Metálicos

También las reacciones de oxidación en catalizadores de óxidos metálicos han sido exploradas extensamente. La principal ventaja de los óxidos metálicos sobre los metales nobles es un costo

económico menor. Sólo en reacciones de oxidación a altas temperaturas los óxidos metálicos son más activos, ya que presentan mayor estabilidad térmica. En reacciones de combustión de COV, los óxidos tienen la desventaja de presentar menor actividad catalítica, con el consecuente aumento en la temperatura de ignición del hidrocarburo.

El oxígeno puede ser activado por la interacción con las superficies óxidas. Las etapas de activación pueden ser coordinación, disociación e incorporación a la red de oxígeno. Dos posibles estados de oxidación del oxígeno se mencionan en la literatura (Prasad y col.):

- oxígenos adsorbidos en la superficie, altamente reactivos
- oxígenos incorporados a la red, evidentemente menos reactivos.

El oxígeno superficial es generalmente considerado como muy importante para las reacciones de oxidación completa. Arai y col. (1986), proponen para la oxidación completa de metano, que existe participación de los dos tipos especies de oxígeno. Ellos asumen que la combustión a bajas temperaturas procede mediante la reacción del oxígeno adsorbido en la superficie con el metano gaseoso.

Un ejemplo importante del uso de catalizadores óxidos es la descomposición y oxidación de COV sobre un catalizador de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, donde se determina el papel del oxígeno de red (Cordi y col., 1997). El oxígeno de red en el óxido de cobre es muy activo para la oxidación profunda, pero como la red de oxígeno se consume, la difusión del oxígeno de la red a la superficie limita la tasa de oxidación. Aproximadamente todo el oxígeno en el CuO puede ser extraído por los COV. En ausencia de O_2 en la fase gaseosa, la extracción del oxígeno de la red limita la rapidez de oxidación, pero cuando hay oxígeno gaseoso éste puede rápidamente reemplazar al oxígeno de la red.

Cordi y col. (1997) también encontraron que la deshidrogenación, oxigenación y oxidación de metanol, etanol, acetaldehído, ácido acético y ácido fórmico, son más rápidas sobre $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que en un catalizador de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, como se mencionó anteriormente los catalizadores que contienen metales nobles son más activos que los catalizadores óxidos.

2.4. Propiedades del soporte en la combustión catalítica

Ceria (CeO_2)

La ceria es un componente fundamental de los catalizadores para el control de emisiones automotrices. Ello se debe a que la ceria presenta dos estados de oxidación estables, +3 y +4; es decir, presenta un acoplamiento redox $\text{Ce}^{\text{IV}}-\text{Ce}^{\text{III}}$, con la propiedad de cambiar de Ce^{IV} (CeO_2) a Ce^{III} (Ce_2O_3) bajo condiciones reductoras, y viceversa, bajo condiciones oxidantes. Específicamente, la ceria presenta las siguientes funciones (Trovarelli, 1996):

- a) mantiene la dispersión de los metales soportados
- b) incrementa la estabilidad térmica y el área superficial del soporte
- c) Promueve la oxidación y reducción del metal noble
- d) **almacena y desprende oxígeno**, hidrógeno y azufre
- e) forma sitios vacíos en la superficie e interior del soporte
- f) forma compuestos intermetálicos M-Ce.

La ceria presenta la estructura de la fluorita (CaF_2), que consiste en un arreglo cúbico empacado de los átomos del metal con todos los sitios tetraédricos ocupados por el oxígeno. Cuando CeO_2 se reduce a diferentes temperaturas, se genera una deficiencia de oxígenos en el sólido, que resulta en la formación de óxidos no estequiométricos CeO_{2-x} (con $0 < x \leq 0.5$) y/o la reducción completa hasta Ce_2O_3 . Se ha propuesto un modelo muy útil para entender el proceso de reducción de ceria, mediante las siguientes etapas (ver Figura 2.4):

1. Disociación de H_2 quimisorbido para formar grupos hidroxilos

2. Formación de vacancias aniónicas y reducción de los cationes vecinos
3. Desorción de agua por la recombinación de hidrógeno con los grupos hidroxilos
4. Difusión de las vacancias aniónicas superficiales hacia el seno del material.

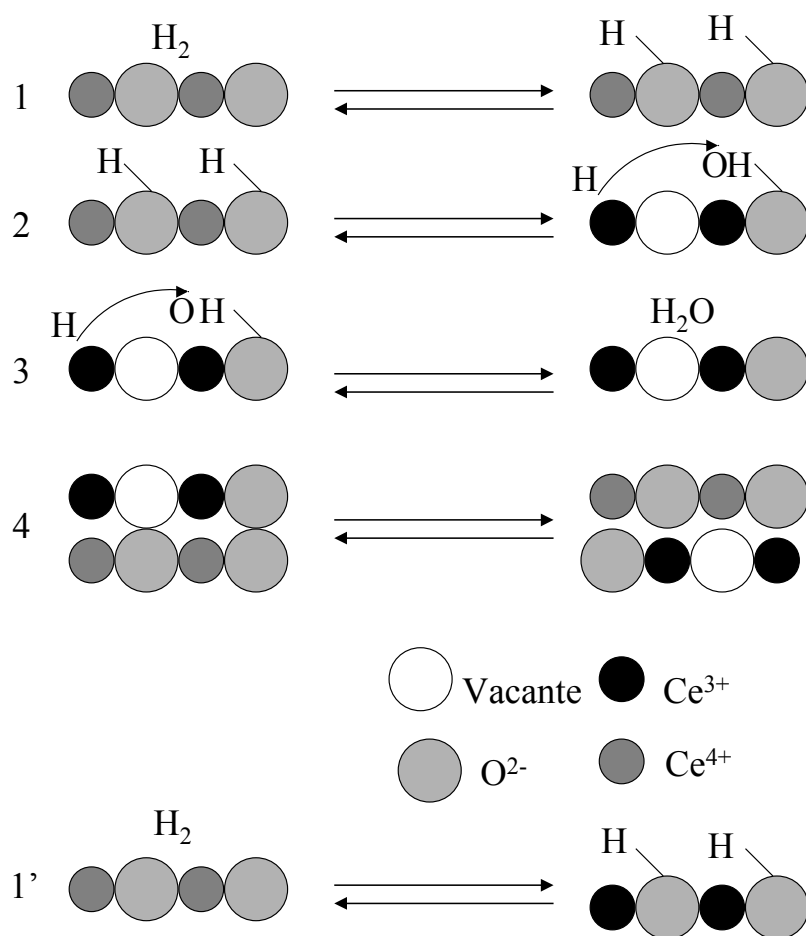


Figura 2.4. Esquema secuencial para la reducción de ceria

Las propiedades redox de la ceria y la alta labilidad de la red de oxígeno son dos de los factores más importantes que contribuyen a la reactividad catalítica de CeO_2 en las reacciones de oxidación. La ceria desplaza las reacciones a la oxidación total, siendo muy débil su selectividad hacia oxidaciones parciales.

El potencial de CeO_2 para oxidar hidrocarburos ha sido conocido desde hace muchos años. La oxidación de hidrocarburos sobre ceria da CO_2 como producto principal, con selectividad cercana al 100%, y sólo trazas de productos de oxidación parcial como CO (Trovarelli, 1996).

Alúmina (Al_2O_3)

Uno de los soportes catalíticos mayormente utilizados a nivel industrial y en la investigación de catalizadores es la alúmina (Al_2O_3), debido a que presenta propiedades como alta área superficial, estabilidad térmica y contribuye en la actividad catalítica.

Recientemente se han reportado siete fases cristalinas de la alúmina: η , γ , χ , δ , κ , θ , y α (Liu y Skogamo, 1991). De todas ellas, solo la α -alúmina se presenta invariablemente en tratamientos térmicos por encima de los 1000 °C. Los precursores de la alúmina son: gibsita, bayerita y norstrandita del grupo de los trihidróxidos de aluminio; y boehmita, que es el oxihidróxido de aluminio. La alúmina generalmente se sintetiza ya sea por la descomposición térmica de estos hidróxidos de aluminio, o por vía de la precipitación de geles coloidales. La transformación entre las fases de la alúmina depende fuertemente de los precursores y del tratamiento térmico. Por ejemplo, la deshidratación térmica a 600°C de bayerita conduce a la formación de η -alúmina, mientras que la boehmita se transforma a γ -alúmina (Pérez, 1997).

De los diferentes arreglos cristalográficos, sobresalen las fases η - y γ -alúmina como las de mas importancia en reacciones catalíticas. Ambas poseen la estructura de la espinela, la cual consiste de un arreglo tetragonal distorsionado: cada celda unitaria consiste de 32 átomos de oxígeno y de sólo $21 \frac{1}{3}$ iones de aluminio distribuidos en 24 posiciones catiónicas, quedando vacantes $2 \frac{2}{3}$ sitios (Knözinger y Ratnazamy, 1978). Cuando estos sitios vacantes se encuentran en la superficie, se generan sitios ácidos

y básicos, que pueden determinar las propiedades catalíticas. La estructura de la γ -alúmina presenta una estructura más distorsionada que la η -alúmina; sin embargo, en la fase η se encuentran con frecuencia fallas en la red del oxígeno, mientras que en la fase γ , esta red se encuentra bien ordenada (Lippens y Steggerda, 1971). Debido a su alta área superficial y al gran número de defectos en su estructura cristalina, estas fases cristalinas de la alúmina son importantes en catálisis. En la práctica, pueden encontrarse en forma de mezclas, lo cual depende de la ruta de síntesis y de los precursores utilizados.

2.5. Utilización de óxidos mixtos como soportes catalíticos

El método más utilizado para adicionar promotores a los catalizadores ha sido el de impregnación en sus diferentes modalidades. Una alternativa a éste método, recientemente utilizada por muchos investigadores, es el formar óxidos mixtos en diferentes concentraciones para obtener materiales con las características deseadas. Los óxidos mixtos se han utilizado en diversos ramos no sólo de la catálisis, sino también en el desarrollo de materiales, polímeros, cerámica, electrónica, ciencia nuclear, etc.

Durante los últimos años se han realizado estudios de los efectos que se presentan al adicionar otros óxidos a la alúmina, tales como SiO_4 , ZrO_2 , TiO_2 , etc., modificando sus propiedades mencionadas. En general, las propiedades de la alúmina tales como estabilidad térmica, pureza, resistencia al desgaste y selectividad, se incrementan al formar óxidos mixtos (Viveros y col., 1995).

En los óxidos mixtos, las propiedades de la ceria y de la alúmina se mantienen o incrementan, y son función de la concentración y dispersión de la ceria sobre la red de la alúmina. Se conoce que cuando la alúmina se dopa con ceria, se obtiene un material con una mayor estabilidad de las fases cristalinas de la alúmina (Vázquez y col., 1997). Los soporte de Al_2O_3 dopada con CeO_2 pueden suplir el oxígeno en ambientes reductores u oxidantes, debido a la contribución de la ceria en el óxido mixto.

2.6. Caracterización de los catalizadores

El comportamiento reductor de CeO_2 (pura, soportada, y en sistemas M/CeO_2 y $\text{M/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) y su relación con los catalizadores se han estudiado con gran detalle usando las siguientes técnicas complementarias (Trovarelli, 1996): quimisorción, reducción y desorción a temperatura programada (TPR y TPD), espectroscopía de Raman e infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis), etc.

En el caso de TPR de CeO_2 , se presentan principalmente dos picos, aproximadamente a 770 K y 1100 K, indicativos de la reducción de CeO_2 a Ce_2O_3 . El primer pico (770 K), se atribuye a la capa de oxígeno superficial más fácilmente reducible de CeO_2 , mientras que la remoción del oxígeno interior se observa a 1100 K.

Es de importancia el área superficial de la ceria, ya que ésta juega un papel clave en la capacidad de almacenar oxígeno, y por ende, de las propiedades catalíticas del sistema. Se han descrito dos métodos (Rogemond y col., 1997) para medir el área superficial del óxido de cerio en un soporte mixto ceria-alúmina. El primero se basa en la exploración del primer pico de hidrógeno observado durante pruebas de TPR, el cual puede atribuirse a la reducción de la superficie de la ceria. El segundo método se realiza mediante la adsorción específica de CO_2 sobre los grupos hidroxilo de la alúmina para formar especies hidrogenocarbonadas, lo cual genera una banda de adsorción que se puede medir mediante espectroscopía IR-TF. Determinando el área de alúmina accesible y conociendo el área superficial BET, es fácil deducir el área superficial de la ceria en el óxido mixto. En el caso de los soportes de ceria-alúmina en ausencia de metales preciosos, los resultados fueron idénticos para los dos métodos descritos.

2.7. Reacciones de Combustión Catalítica

Como se menciona en la sección 2.2, la combustión catalítica se presenta como una buena alternativa para el control de emisiones contaminantes, así como un incremento en la eficiencia del uso de las fuentes de energía.

Combustión Catalítica vs. Combustión Térmica

En la combustión térmica o de flama, los radicales de la fase gas se inician térmicamente, procediendo después a la reacción de oxidación. La temperatura de reacción puede llegar fácilmente a los 1500-2000°C. A estas temperaturas, la formación térmica de NO_x del oxígeno y nitrógeno del aire repercute en un problema de contaminación ambiental. Los equipos para la combustión catalítica no sólo disminuyen el costo de operación y son más fáciles de utilizar que los de combustión térmica, sino que también presentan las siguientes ventajas:

- pueden operar entre la temperatura de ignición y la de flama adiabática
- La fluctuación de alimentación y temperatura no genera problemas.
- Todos los compuestos orgánicos volátiles pueden ser eliminados catalíticamente en un gran intervalo de concentraciones aire/hidrocarburo.
- La posibilidad de operar en un intervalo lejano de los límites de explosión, haciéndolo un proceso más seguro
- Las bajas temperaturas de operación dan como resultado niveles muy bajos de emisión de NO_x
- Finalmente, la combustión catalítica generalmente elimina el ruido que genera la combustión térmica

Los mecanismos que involucran a la combustión catalítica son complejos y son influenciados por la atmósfera, la temperatura, y el tipo de catalizador. Una curva típica que se presenta en la oxidación catalítica se muestra en la figura 2.7. La gráfica se divide en las siguientes partes: a) En la región A, la cinética de la reacción química controla la tasa de reacción; b) conforme la tasa aumenta, el calor de reacción genera un incremento o encendido (light-off) de la actividad del catalizador en la región B; y c) a altas velocidades de reacción, el transporte de hidrocarburo y aire hacia la superficie activa limita la tasa global (región C). En algunos procesos aparece una región D (no mostrada en la figura), que se caracteriza por la disminución en la velocidad de reacción, donde las interacciones entre reacciones homogéneas y heterogéneas, combinadas con los fenómenos de transporte, causan que los mecanismos de reacción sean muy complejos.

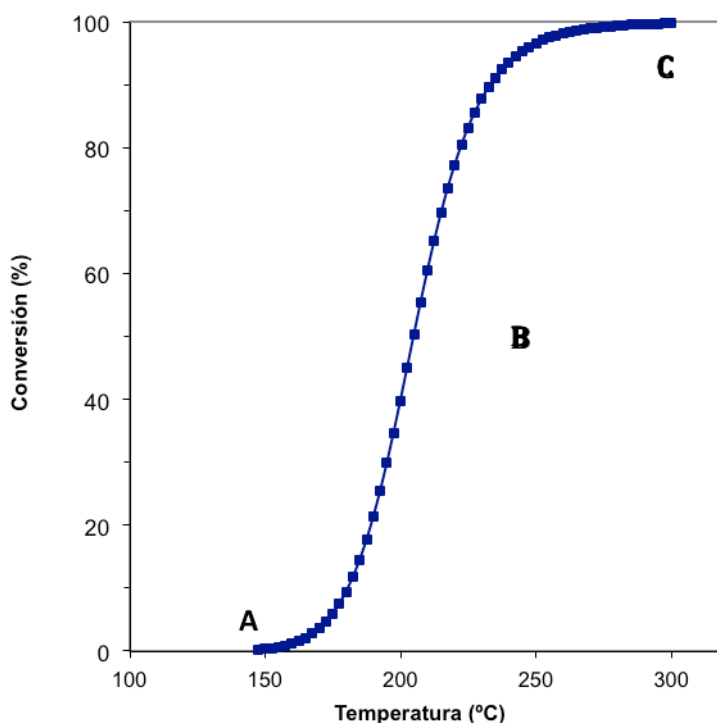


Figura 2.7. Ejemplo de curva de encendido (light-off), típica de las reacciones de combustión catalítica.

Oxidación Catalítica de los COV

Una gran cantidad de compuestos orgánicos volátiles se han estudiado en oxidación catalítica. En la mayoría de los casos, se elige un compuesto que represente a cada una de las categorías siguientes: alcoholes, éteres, ésteres, aromáticos, cetonas, etc.

Como la actividad catalítica depende de la naturaleza de los COV, es necesario tener los conocimientos básicos de la fase activa y el soporte catalíticos. A continuación se presentan ejemplos relevantes de los estudios realizados:

- Se ha encontrado que el butanol y el benceno son más fácilmente oxidables que el acetato de etilo sobre catalizadores de Pt (Papaefthimiou y col., 1997). El benceno fue escogido como representante aromático de los COV, mientras que el butanol y el etilacetato, como compuestos representativos de los alcoholes y ésteres, respectivamente.
- En el caso del acetato de etilo se obtuvieron conversiones mayores al 90%, a temperaturas arriba de 300°C, con una velocidad espacial de 48 000 h⁻¹ (Tichenor y Palazzolo, 1987).
- Hermia y Vigneron, 1993, estudiaron la combustión de butanol sobre catalizadores monolíticos de Pt/Al₂O₃. Se obtuvieron conversiones mayores de 90% en el intervalo de 180-200°C para una velocidad espacial de 15 000 h⁻¹. Los mismos investigadores obtuvieron conversiones del 95% de benceno a 236°C y del 99% a 300°C utilizando una velocidad espacial de 30 000 h⁻¹.
- En general, una combustión eficiente de benceno por encima del 90% de conversión se obtiene en el intervalo de 180-250°C, utilizando catalizadores que contienen platino (Barresi y Baldi, 1994)
- Se encontró que la deshidrogenación, oxigenación y oxidación de metanol, etanol, acetaldehído, ácido acético y ácido fórmico, es más rápida sobre CuO/Al₂O₃ que en un catalizador de Cu/Al₂O₃. Ésto se atribuye a la participación en las reacciones del oxígeno de la red de CuO (Cordi y col., 1997).

- Utilizando membranas catalíticas de cerámica, basadas en Pt/Al₂O₃, la combustión completa de tolueno, en concentraciones entre 100 y 5100 ppm, se llevó a cabo en el intervalo de 150 a 206°C, utilizando velocidades superficiales entre 3 y 7.5 m/h (Pina y col., 1996).

3. DEFINICIÓN DEL PROYECTO Y OBJETIVOS

3.1. Definición del proyecto

Durante los últimos años ha tomado relevancia la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles (COV) de las corrientes de desecho de una gran variedad de industrias. Una opción prominente para la remoción de COV es la oxidación catalítica, ya que presenta ventajas en reducción de costos y flexibilidad de procesos, así como una gran adaptación a cada sistema contaminante.

De la literatura se ha encontrado que dentro de los catalizadores mayormente utilizados para la combustión de COV destacan los metales nobles soportados (principalmente Pt y Pd), donde la actividad catalítica está influenciada fuertemente por la naturaleza de los compuestos a oxidar.

De gran importancia es la elección del soporte catalítico. Los óxidos mixtos de ceria y alúmina ofrecen una buena alternativa para utilizarse como soportes catalíticos en la oxidación de COV. Ésto es debido a que las propiedades texturales y estabilidad térmica de la alúmina, y la capacidad de almacenar y desprender oxígeno de la ceria se mantienen o incrementan en el óxido mixto. Los compuestos orgánicos volátiles a utilizar en la combustión catalítica se eligen para tener una representatividad de cada grupo de COV (alcoholes, ésteres, aromáticos, etc.), y servirán como moléculas prueba en la evaluación catalítica de los materiales.

Por lo tanto, en este proyecto se estudia el efecto de la adición de ceria en la formación de óxidos mixtos con alúmina, mediante la caracterización fisicoquímica de los soportes y la evaluación catalítica en la combustión de 1-butanol y tolueno de los catalizadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

3.2. Objetivo general

Obtener óxidos mixtos de alúmina y ceria como soportes catalíticos de la fase activa Pt, para utilizarse en la oxidación catalítica de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV).

3.3. Objetivos particulares

- Estudiar el efecto de la adición de ceria en la formación de óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ con mayor contenido de alúmina, como soportes catalíticos de la combustión de COV.
- Preparar óxidos mixtos de alúmina y ceria, en diferentes relaciones molares, para su utilización como soportes catalíticos.
- Comparar dos vías diferentes de preparación por el método sol-gel: ruta ácida y ruta básica de síntesis.
- Sintetizar los catalizadores utilizando la impregnación de Pt como fase activa para la oxidación catalítica de COV.
- Caracterizar los soportes y catalizadores para determinar sus propiedades texturales, estructurales y superficiales.
- Probar los catalizadores en la oxidación catalítica de butanol y tolueno, como representantes de los alcoholes y aromáticos, respectivamente.

4. MÉTODOS EXPERIMENTALES

4.1 Preparación de soportes por el método sol-gel

Se prepararon óxidos de alúmina y óxidos mixtos de alúmina y ceria mediante el método sol-gel propuesto por Montoya y col. (1994). El método original desarrollado para Al_2O_3 , fue adoptado por Pérez (1997) para preparar óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, que incluyen las modificaciones realizadas por Escobar (2000), y en este trabajo se adaptó para los soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. Se propusieron 2 vías de síntesis para la obtención de los materiales: las rutas ácida y básica del proceso sol-gel, que se denominarán en adelante como método A y método B, respectivamente.

Reactivos:

- Nitrato de cerio hexahidratado (Aldrich)
- Trisecbutóxido de aluminio (TSBA, Aldrich)
- Solución 2M de HNO_3 ó NH_4OH
- Alcohol isopropílico (Baker)
- Agua desionizada

Método A (ruta ácida del proceso sol-gel):

a) De acuerdo con la técnica de Montoya y col. (1994) se utilizan las siguientes relaciones molares de reactivos:

$\text{H}_2\text{O}/\text{Alcóxido} = 20$ (30 para óxidos mixtos)

$\text{HNO}_3/\text{Alcóxido} = 0.2$

$\text{Alcohol}/\text{Alcóxido} = 65.1$

b) *Preparación de las soluciones.* Se disuelve el tri-sec-butóxido de aluminio (TSBA) en alcohol isopropílico, en atmósfera inerte de N_2 , con agitación constante a $5^\circ C$. Se prepara una solución acuosa de ácido nítrico. Las concentraciones de las soluciones están en función de las relaciones descritas en el inciso (a).

c) *Hidrólisis.* La solución de ácido se agrega gota a gota a la solución de alcóxido, la cual permanece a $5^\circ C$ y con agitación vigorosa. En esta parte, el ácido nítrico actúa como catalizador y el agua como hidrolizante, formándose como resultado un sol del hidróxido correspondiente (dispersión coloidal en un medio continuo).

d) *Policondensación.* El gel de hidróxido se genera por la unión sucesiva de los soles, formando cadenas poliméricas (Livage y Sánchez, 1992). El gel se deja en añejamiento por 24 horas, con la finalidad de obtener la fase boehmita en el precursor.

e) *Secado.* El secado se lleva a cabo a vacío, con el fin de extraer el alcohol excedente, formándose el precursor del óxido mixto. En esta etapa se extrae una muestra para ser caracterizada por análisis térmicos.

f) *Calcinación.* Los precursores son calcinados en una mufla, con una rampa de temperatura extraída de los análisis térmicos. La calcinación elimina los compuestos orgánicos y los solventes remanentes de la síntesis. El programa de temperatura se ilustra en la Figura 4.1.1.

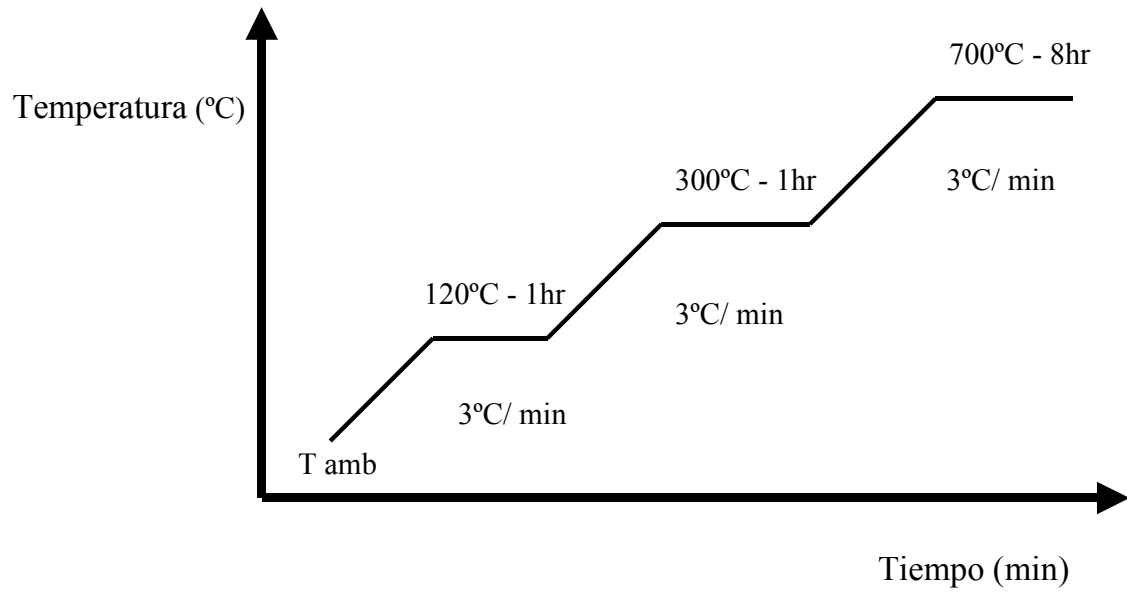


Figura 4.1.1. Rampa de temperaturas para la calcinación de los soportes sintetizados por sol-gel.

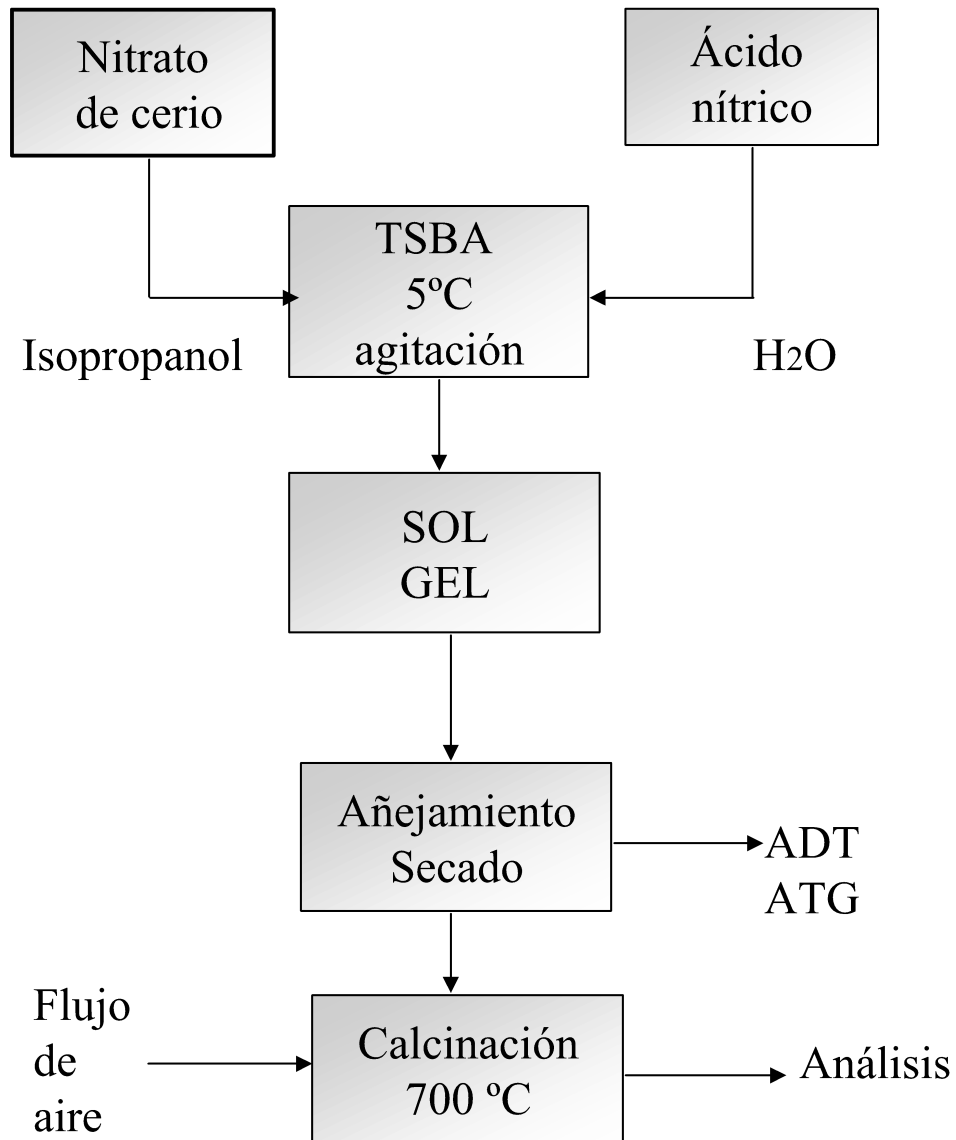


Figura 4.1.2. Diagrama de flujo para la síntesis sol-gel, vía ácida.

El método para obtener el óxido mixto es similar al descrito para la alúmina pura, con la diferencia en el inciso (b), donde se introduce el reactivo nitrato de cerio hexahidratado disuelto en alcohol isopropílico. Esta solución se agrega gota a gota a la solución de TSBA disuelto en alcohol isopropílico, simultáneamente con la solución ácida. El diagrama de flujo para este método se muestra en la Figura 4.1.2. Se obtuvieron soportes catalíticos con las siguientes relaciones en peso de Al_2O_3 - CeO_2 (ver Tabla 4.1): 100-0% (Al_2O_3 pura), 98-2 %, y 95-5 %.

Método B (ruta básica del proceso sol-gel)

Adicionalmente fue sintetizado un material con relación molar 95-5% de Al_2O_3 - CeO_2 utilizando la vía básica del proceso sol-gel. Existen dos diferencias de este método con respecto a la ruta ácida: 1) La primera consiste en utilizar hidróxido de amonio como catalizador en vez del ácido nítrico, conservando la relación molar de reactivos descrita en el inciso (a) del método A; y 2) La segunda consiste en disolver la sal de cerio en el 2-propanol contenido en el reactor antes de adicionar el TSBA, en atmósfera inerte, tal como se describe en el inciso (b) de la ruta ácida. Es decir, que para el método B, la sal de cerio y el TSBA fueron mezclados antes de la adición del catalizador de la hidrólisis, mientras que en el método A, la sal disuelta en isopropanol se adiciona en sincronía con la solución de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Tabla 4.1. Descripción de los soportes sintetizados

MUESTRA	Al_2O_3 (% peso)	CeO_2 (% peso)	Ruta de síntesis
A	100	-	Ácida
AC2	98	2	Ácida
AC5	95	5	Ácida
AC5-B	95	5	Básica

4.2 Caracterización de los soportes

Los soportes se caracterizan para determinar las propiedades texturales y estructurales, y su comportamiento térmico.

Fisorción de N₂

Mediante la adsorción de N₂ se obtienen las áreas superficiales, volúmenes de poro y distribuciones de diámetro de poro. Las mediciones se realizan en un equipo Autosorb 1 QUANTACHROME. Las áreas superficiales a diferentes temperaturas de calcinación se calculan utilizando el modelo BET. En este estudio se observan los cambios en las propiedades texturales que presentan los óxidos mixtos de Al₂O₃-CeO₂, y se comparan las propiedades de la alúmina.

Análisis térmicos (ATG y ATD)

Utilizando los análisis térmicos se puede determinar el comportamiento térmico que ofrecen los materiales en sus diferentes composiciones.

Durante la calcinación se presentan cambios fisicoquímicos específicos, como la evaporación de solventes y agua, formación de agua a partir de radicales OH, evaporación y combustión de materia orgánica, y cambios estructurales. La evolución termoquímica en la calcinación de los precursores de los soportes sintetizados, se observa por análisis termogravimétrico (ATG) y por análisis térmico diferencial (ATD). Mediante ATG se observan estas etapas como cambios en el peso de la muestra. Los cambios energéticos en la calcinación se identifican mediante el ATD. El estudio se realiza en una balanza termogravimétrica modelo STA 409 EP de NETZSCH.

Difracción de rayos-X (DRX)

Mediante difracción de rayos-X (DRX) es posible identificar las fases cristalinas presentes, así como determinar el grado cristalino de las muestras. La conformación de la estructura cristalina de los soportes es función tanto de la composición como de la ruta de síntesis de los soportes. Esta técnica (DRX) se basa en la aplicación de la ley de Bragg, haciendo incidir radiación X con una determinada longitud de onda sobre una muestra. Dependiendo de los planos cristalinos del material y del ángulo de incidencia del haz de rayos X, se obtienen las señales de difracción del mismo.

La difracción de rayos X se realiza en un equipo SIEMENS D-500 para análisis de polvos. En esta investigación, se determina el grado de cristalinidad y las fases cristalinas presentes en función tanto de la temperatura de calcinación como de la composición de los óxidos mixtos.

Espectroscopía IR

En los estudios de espectroscopía infrarroja (IR) se observan las bandas generadas por las vibraciones de los iones y los enlaces C-H, Al-OH y Al-O. Se utiliza 1 mg de soporte mezclado con 200 mg de KBr. Antes de hacer las mediciones, las muestras se obtienen pastillas completamente transparentes en una prensa que opera a una presión de 5 atm. Los espectros se determinan en un equipo Perkin Elmer modelo Paragon 1000, a temperatura ambiente y 16 scanners/s. Las vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces se detectan en un intervalo de frecuencia de 400 a 4000 cm^{-1} .

Descomposición de 2-propanol

Los materiales sintetizados se probaron en las reacciones de deshidratación de 2-propanol hacia propileno, deshidrogenación hacia acetona y la eterificación hacia diisopropileter (DIPE). De esta forma se determina la existencia de sitios ácidos y/o básicos. Mediante la selectividad de los productos de reacción se puede deducir cuales sitios son los dominantes en la reacción, ya que se conoce que los

productos propileno y DIPE se forman en sitios ácidos (Lewis y Brönsted) y que por otro lado la producción de acetona se efectúa sobre sitios básicos (Rekoske y Barteu, 1997).

Las reacciones de descomposición de 2-propanol para evaluar la actividad, la acidez y basicidad de los materiales sintetizados, se realizaron de la siguiente forma: se emplea un reactor tubular diferencial al que se carga 50 mg de material; se limpia la superficie del material al cual se va evaluar con una corriente de nitrógeno a 500°C; después se hace pasar la corriente de nitrógeno como gas acarreador a 120 cm³/min, la cual debe pasar previamente por un saturador con 2-propanol a una temperatura de saturación entre 20-25°C (temperatura ambiente). Los gases de salida del reactor son analizados por un cromatógrafo de gases GOW MAC modelo 750 con detector de ionización de flama, columna PORAPAK Q de 6' e integrador HP 3390A. El diagrama de la planta se presenta en la Figura 4.4, el cual es similar para la combustión de COVs.

Descomposición de 1-butanol

Una prueba complementaria a las reacciones de 2-propanol, es la deshidratación y deshidrogenación de 1-butanol. De la misma forma en que se determina la existencia de sitios ácidos y/o básicos en la primera, se puede deducir la naturaleza de los sitios en la superficie del soporte en la segunda, ya que se conoce que los butenos se forman en sitios ácidos (Lewis y Brönsted) y que la producción de butanona se efectúa sobre sitios básicos (Berteau y col., 1991).

Las reacciones de descomposición de 1-butanol se realizan forma equivalente a las 2-propanol descritas líneas arriba, con la diferencia de que el saturador contiene 1-butanol. El diagrama de la planta se presenta en la Figura 4.4, el cual es similar para las reacciones de 2-propanol y combustión de COVs.

4.3 Preparación de los catalizadores

Impregnación de la fase activa

Una vez obtenidos los soportes, se procede a la impregnación del agente activo por el método de impregnación húmeda incipiente. La técnica de impregnación húmeda consiste en una reacción entre grupos funcionales superficiales del sólido y la sal impregnante (iones). Una solución que contiene una sal simple o compleja capaz de disociarse generando un anión o un catión, se pone en contacto con el material que ha de emplearse como soporte y con el cual el ión liberado en solución establece un enlace químico para su posterior reducción.

La técnica de impregnación incipiente es de fácil empleo y se basa en el llenado de poros de un soporte con una solución de la sal del metal, evaporando el disolvente (generalmente agua) para entonces descomponer o reducir la sal del metal.

Reactivos:

- Ácido hexacloroplatínico hexahidratado
- Soportes sintetizados
- Agua desionizada

Método de impregnación húmeda incipiente (Ver figura 4.3):

- a) El soporte consiste en un material previamente calcinado (en este caso a 700°C), y del cual se conoce su volumen de poro.
- b) Se prepara una solución del ácido hexacloroplatínico de manera que la concentración concuerde con el porcentaje de Pt a impregnar en el volumen poroso. Los materiales se impregnan con la concentración reportada en la literatura para la combustión de COVs (Verykios y col., 1997), que es de 0.5% en peso de Pt.
- c) Una vez realizada la impregnación, el soporte se seca a 100°C para eliminar el solvente en exceso de la solución de Pt. Posteriormente el material se somete a calcinación en flujo de aire a 60 cm³/min, con una rampa de temperatura de 3°C/min hasta alcanzar 500°C, manteniendo esta temperatura durante 2 horas.
- d) Los catalizadores ya impregnados y calcinados, se someten a la acción del hidrógeno libre de oxidantes, para su eventual activación. Para activar 50 mg de catalizador, éste se pone en contacto con un flujo de 30 cm³/min de H₂ a 500°C durante 1 hora.

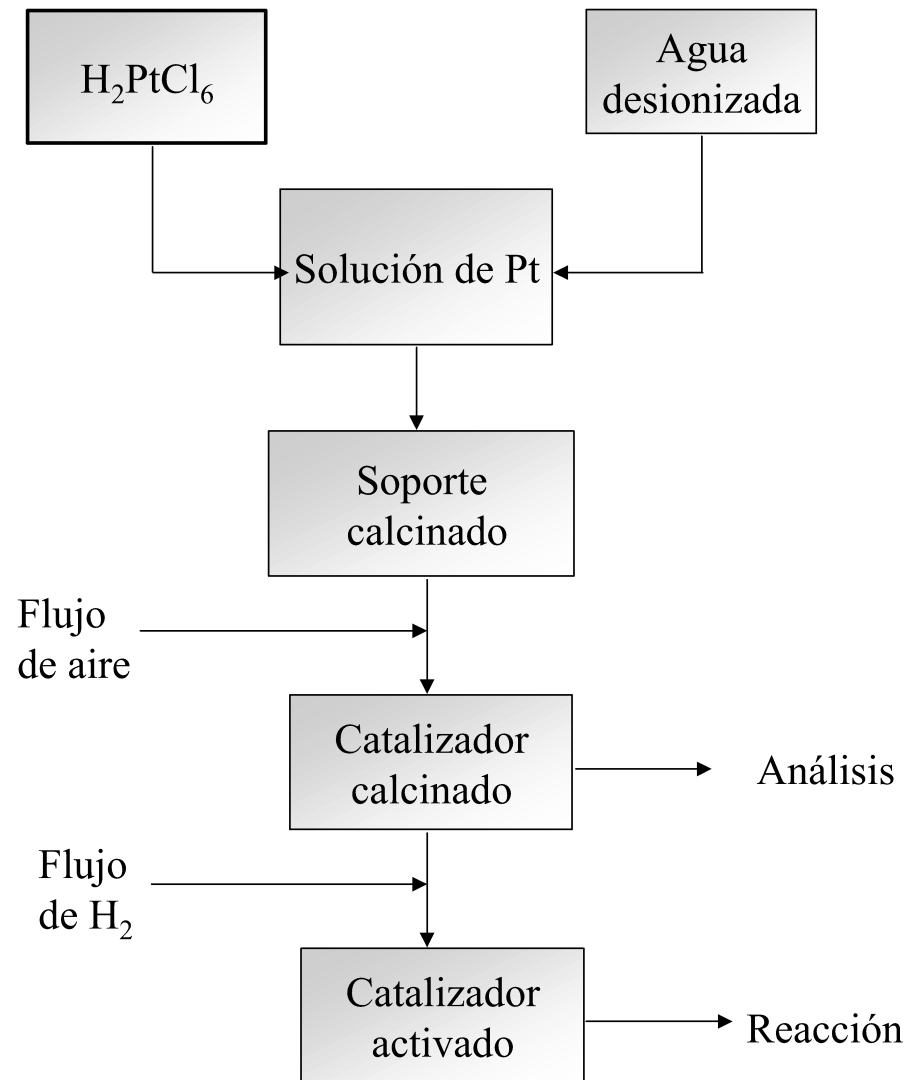


Figura 4.3. Método de impregnación húmeda incipiente para la obtención de catalizadores de platino.

4.4 Caracterización de los catalizadores

Absorción atómica

El contenido de Pt que se obtiene por los cálculos por impregnación húmeda puede corroborarse mediante absorción atómica. El catalizador se somete a una digestión en ácido fluorhídrico al 40% en volumen y se afora con agua desionizada, para su análisis por absorción atómica en una lámpara de emisión de iones de platino. Se utiliza una flama de óxido nitroso y acetileno en un equipo VARIAN modelo AA-20. Con esta técnica, es posible determinar el contenido real de Pt en el catalizador.

Reducción a Temperatura Programada

Los experimentos se hicieron usando 0.2 g de catalizador calcinado en un microrreactor de cuarzo. El oxígeno se remueve con flujo de helio a 500°C por una hora. Después de enfriarse a temperatura ambiente, un flujo de 20 ml/min de hidrógeno al 6% en argón es introducido en la muestra, utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar una temperatura de 900°C. Se utiliza un equipo ISRI modelo RIG100, en el que se pueden obtener resultados del comportamiento redox, las especies reducibles y las temperaturas a las cuales se reducen; también es posible determinar el grado de dispersión de la fase activa sobre el soporte.

Descomposición de 2-propanol y 1-butanol

Mediante la descomposición de 2-propanol y 1-butanol se puede determinar la acidez y basicidad de los soportes, como se menciona en la sección 4.2. Para los catalizadores se puede determinar la actividad y selectividad en la deshidratación y la deshidrogenación de los alcoholes, tanto para los materiales calcinados con flujo de aire (Pt en fase oxidada) como por los reducidos con flujo de H₂ (Pt⁰).

4.5 Pruebas de actividad

Para determinar la actividad catalítica de los materiales obtenidos, se hacen pruebas sobre dos grupos de COVs:

- a) Compuestos oxigenados, donde se usa 1-butanol como representante.
- b) Hidrocarburos aromáticos, utilizando como representante al tolueno.

Las pruebas de actividad se realizan sobre 4 diferentes catalizadores: 3 sintetizados por la ruta ácida del proceso sol-gel, y uno representativo de la ruta básica.

En la literatura se encuentran reportadas las reacciones de oxidación catalítica a 300°C y 400°C. Como se intenta mejorar el comportamiento catalítico, y que éste se vea reflejado en una disminución de la temperatura de reacción, los materiales son probados desde temperaturas de 120°C para determinar la actividad inicial, hasta la temperatura a la que se obtenga el 99 % de conversión.

Las reacciones de combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles se realizaron de la siguiente forma: se emplea un reactor tubular diferencial al que se carga 50 mg de material, al cual se limpia la superficie con una corriente de nitrógeno a 500°C; después se hace pasar la corriente de nitrógeno como gas acarreador a 60 cm³/min, la cual debe pasar previamente por un saturador que contuviera un COV (1-butanol o tolueno) a una temperatura de saturación entre 20-25°C (temperatura ambiente); con esto se garantiza una velocidad espacial de reacción de 12,000 h⁻¹. Los gases de salida del reactor se analizaron en un cromatógrafo de gases GOW MAC con detector de conductividad térmica, columna CARBOSPHERE de 6'' e integrador HP 3390A.

El diagrama de la planta de combustión de COV se ilustra en la Figura 4.4.

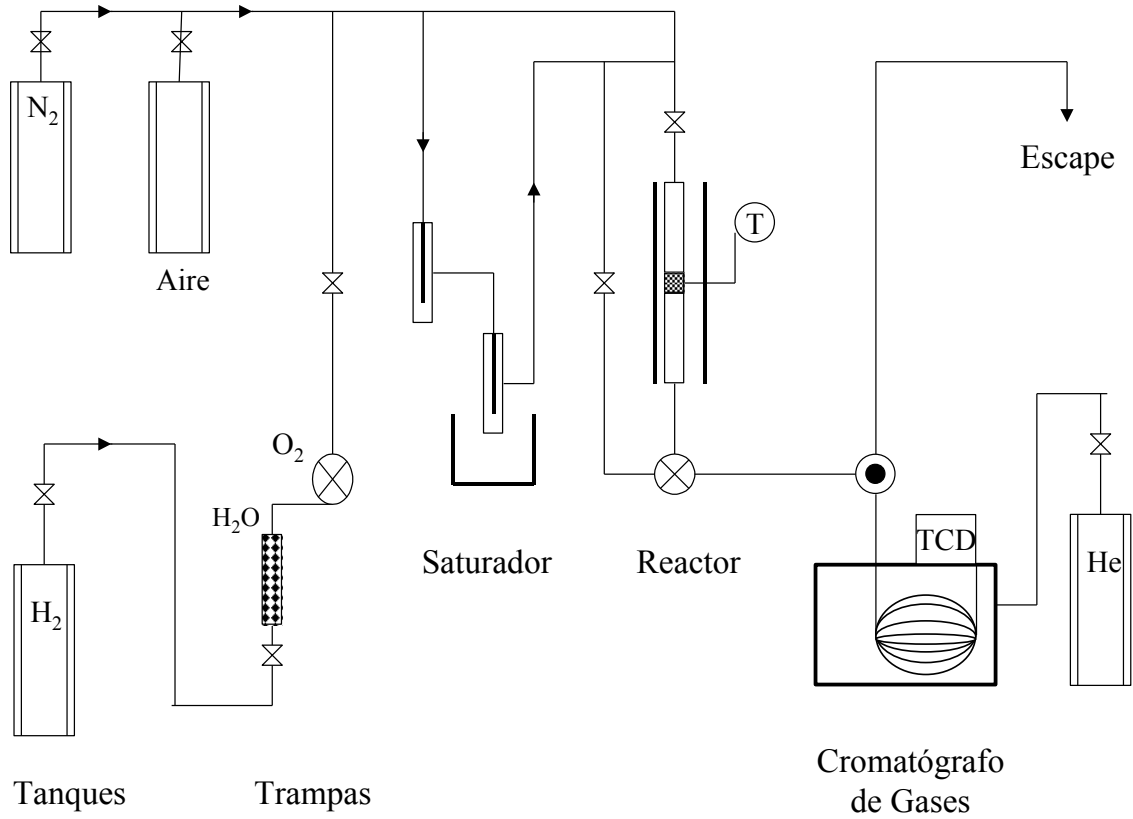


Figura 4.4. Diagrama del dispositivo experimental para la combustión catalítica de COVs y para la descomposición de alcoholes.

5. RESULTADOS

Caracterización de los soportes

5.1 Análisis Térmicos

En las figuras 5.1.1 a 5.1.4 se ilustran los análisis termogravimétricos y térmicos diferenciales para los precursores obtenidos (muestras secas, sin calcinación), con una rampa de calentamiento de 10°C/min sin flujo de aire. Es importante destacar que las curvas TGA-DTG y las curvas DTA no presentan diferencias significativas entre los materiales sintetizados vía ácida. Se observa además una pérdida de 50 % del peso inicial, en la que se encuentran presentes cuatro regiones principales en el DTA y TGA-DTG:

1. La pérdida de peso entre 22 y 175°C que se observa en el TGA-DTG se atribuye a la desorción de agua y orgánicos físicamente adsorbidos, y coincide con el pico endotérmico en el DTA, ya que se necesita energía para la eliminación de los solventes remanentes.
2. La desorción de las moléculas de agua quimisorbidas y la combustión de hidrocarburos se observa en el DTG entre los 175 y 275°C; este proceso se observa como un pico exotérmico en el DTA, debido principalmente a la combustión de orgánicos.
3. La pérdida de peso que se observa en el TGA-DTA entre 275 y 475°C, se produce por la deshidroxilación (Pérez, 1997) de la muestra durante la transformación de oxihidróxido en óxido; Existe la posibilidad de que se presente un segundo proceso de combustión de hidrocarburos, que probablemente oculte la señal del pico endotérmico en el DTA correspondiente a la pérdida de agua estructural, ya que en este rango de temperaturas, sólo se observa un pico exotérmico.
4. El cuarto proceso comienza a partir de los 475°C, y se manifiesta con un pico exotérmico, que presenta su máximo a 500°C y continúa hasta los 600°C. Este pico no se asocia con una pérdida considerable de masa en el TGA-DTG, con respecto a los procesos anteriores, y se puede atribuir a la conformación estructural hacia γ -alúmina.

Los tres precursores obtenidos por el método A presentan una ligera pérdida de peso desde los 600°C hasta la culminación del experimento (1000°C).

La muestra AC5-B presenta diferencias en comportamiento con respecto a las descritas en los párrafos anteriores. Este precursor presenta las cuatro regiones de pérdida de peso en el TGA-DTG, empero, el primer proceso de combustión es tan intenso, que logra minimizar las señales en el DTA de los demás procesos existentes que no se logran apreciar, ya que éste ocurre en un amplio intervalo de temperaturas (de 175 a 375°C).

El precursor sintetizado por el método B presenta la misma caída ligera de peso arriba de los 600°C, que los sintetizados por el método A. Sin embargo, el precursor de AC5-B sufre además una gran pérdida de peso arriba de 800°C, que se detecta en el TGA, no así en el DTA.

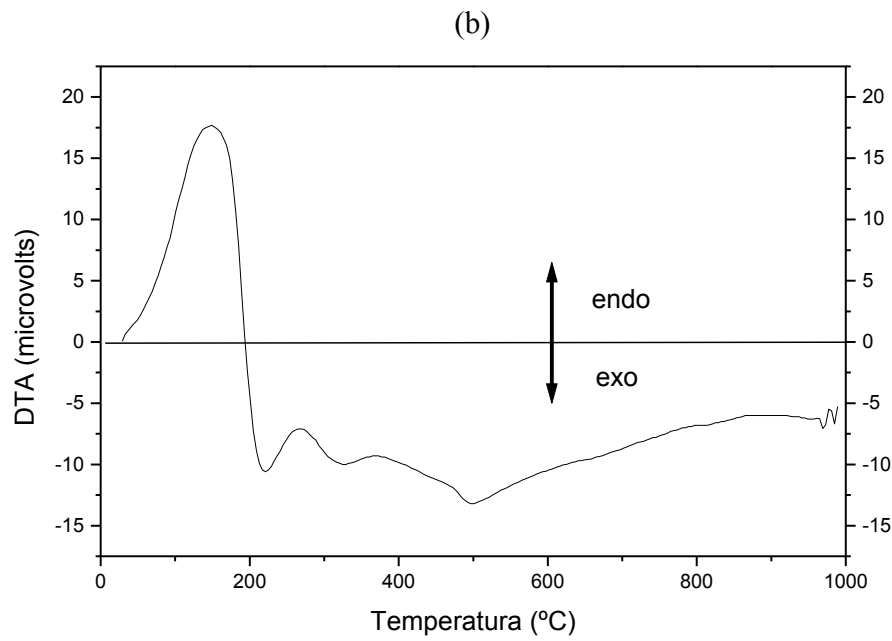
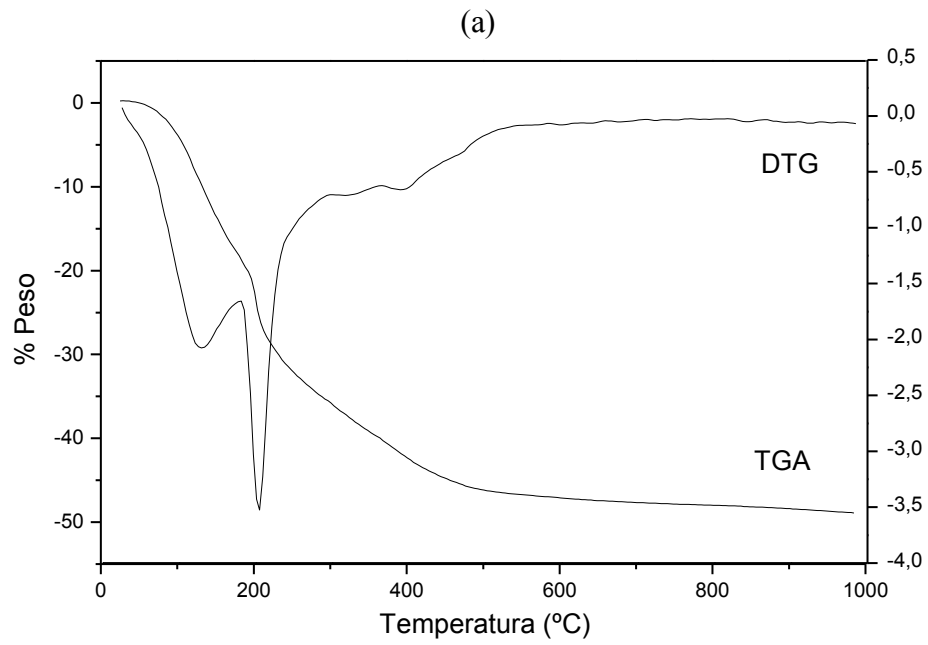


Figura 5.1.1. Curvas TGA-DTG (a) y DTA (b) del precursor A

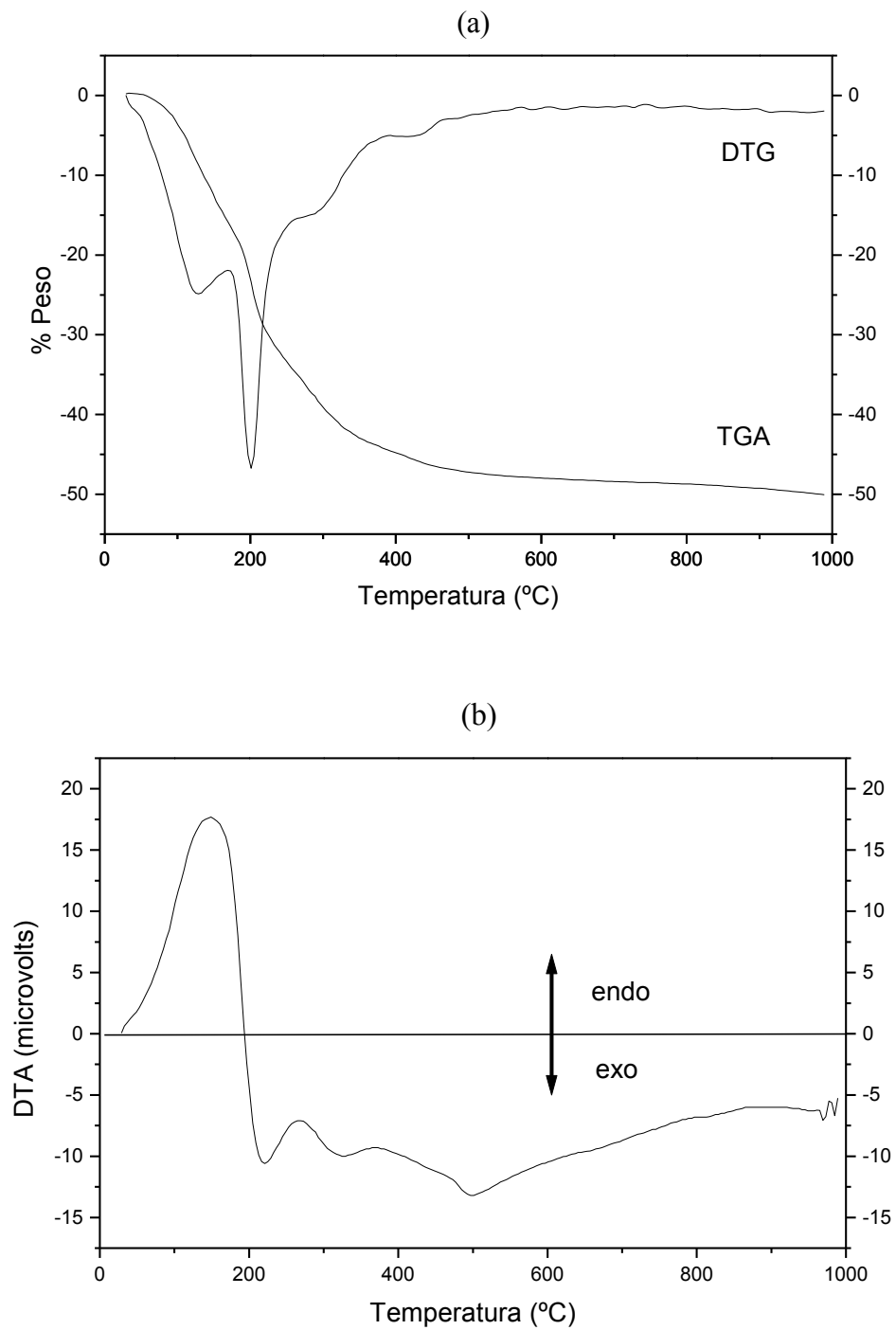


Figura 5.1.2. Curvas TGA-DTG (a) y DTA (b) del precursor AC2

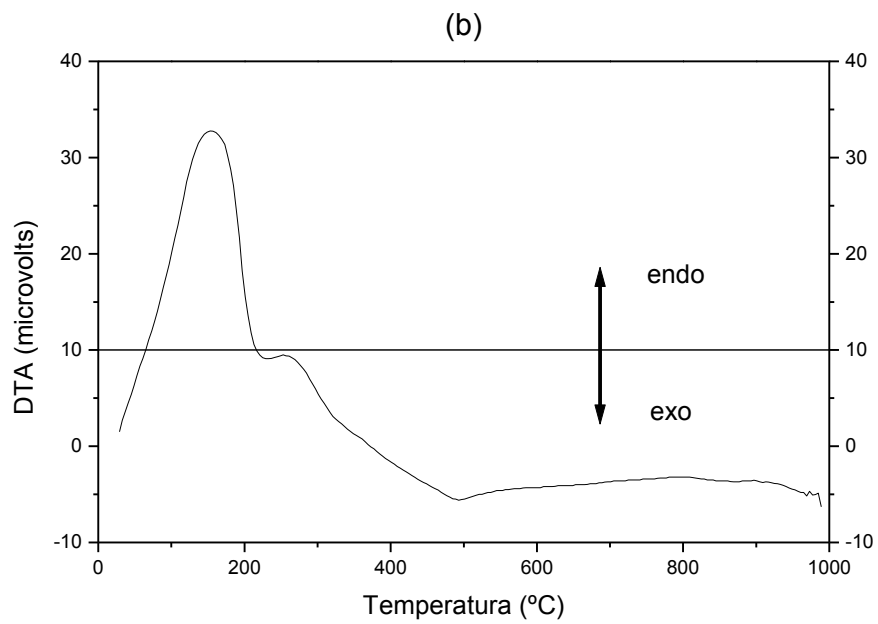
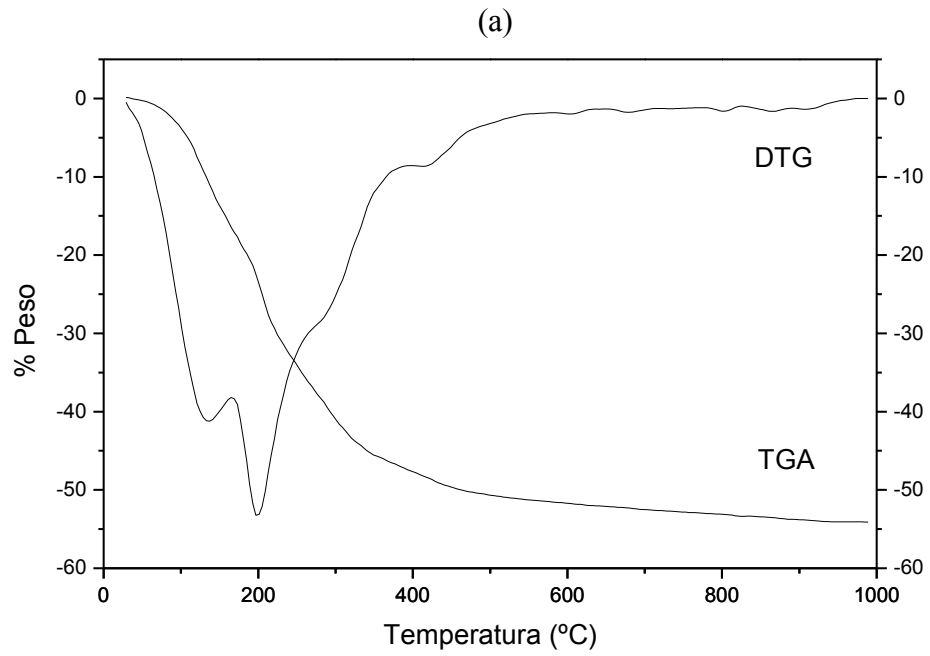


Figura 5.1.3. Curvas TGA-DTG (a) y DTA (b) del precursor AC5.

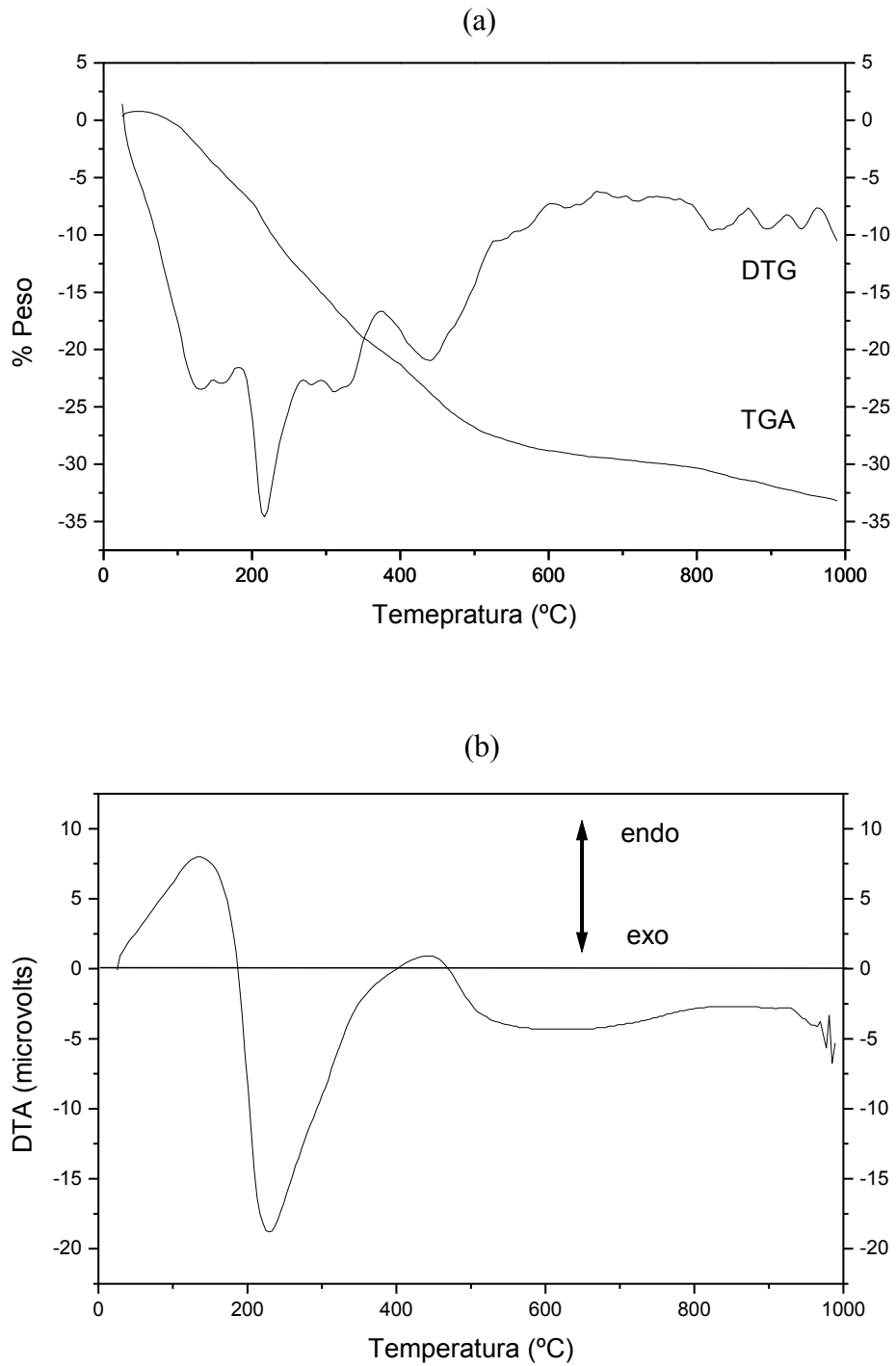


Figura 5.1.4. Curvas TGA-DTG (a) y DTA (b) del precursor AC5-B

5.2 Fisisorción de Nitrógeno

En la Tabla 5.2 se presentan los resultados de las áreas superficiales, volúmenes de poro y diámetros de poro promedio para los soportes calcinados a 700°C. En esta tabla se pueden apreciar los cambios en las propiedades texturales debidos al contenido de ceria en la preparación del óxido mixto, y a la ruta de síntesis para el proceso sol-gel. Se observa que las áreas superficiales y volúmenes de poro de los materiales disminuye, mientras que los diámetros de poro promedio aumentan con la cantidad de ceria adicionada al soporte.

Tabla 5.2. Resultados de la fisisorción de N₂ en los soportes calcinados a 700°C

Muestra	Área Superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro promedio (Å)
A	347	1.4	158
AC2	311	1.4	177
AC5	254	1.2	192
AC5-B	371	1.5	155

El material AC5-B, que contiene 5% de peso en ceria y que fue sintetizado por la ruta básica, presenta propiedades texturales superiores a su análoga AC5, sintetizada por vía ácida.

Cuando los materiales son calcinados a mayor temperatura presentan una caída en los valores de las propiedades texturales, principalmente en el área superficial. En la Figura 5.2 se observa que los materiales sintetizados no presentan diferencias en el comportamiento de la pérdida de área superficial. Las áreas permanecen aproximadamente constantes hasta los 700°C, pero a 1000°C pierden más del

50% de área de los soportes. En este caso, se puede decir que en los materiales sintetizados, ni el contenido de ceria, ni el método de preparación, inciden en la estabilidad de las áreas superficiales.

Cabe destacar que los cuatro materiales presentan volúmenes de poro alrededor de $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ a 1000°C , los cuales resultan elevados para materiales calcinados a esta temperatura.

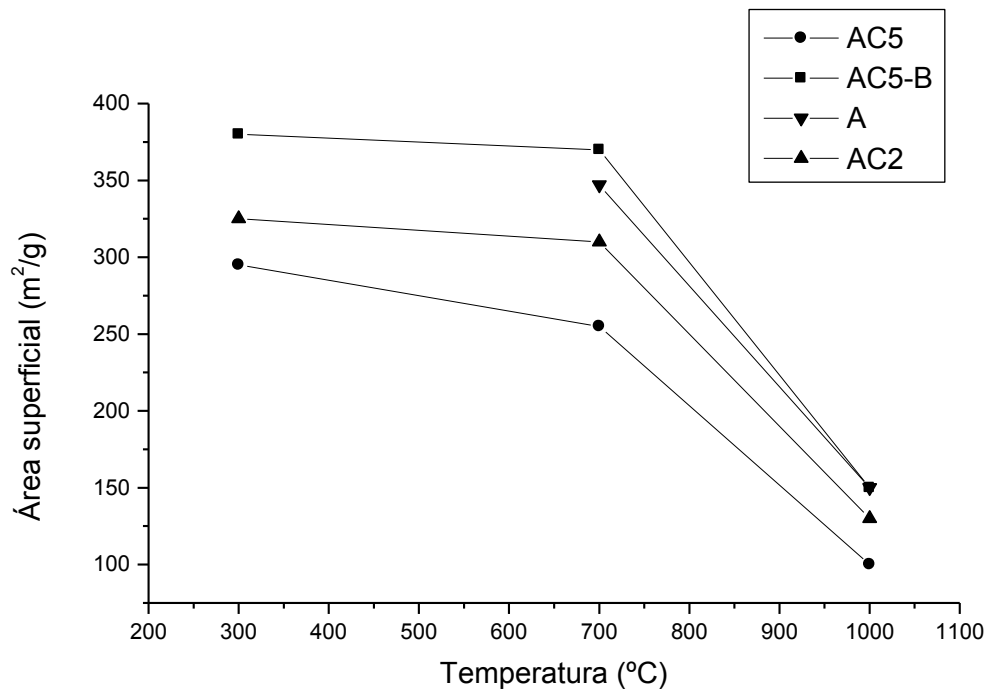


Figura 5.2. Áreas superficiales a diferentes temperaturas de calcinación

Las isothermas de adsorción fueron clasificadas por de Boer en 1958 en VI grupos, los cuales están referenciados por Thomas y Lambert (1980). Los materiales obtenidos en este estudio presentan histéresis clasificadas en el grupo IV, que corresponde a sólidos mesoporosos. Las histéresis, en este caso, se asocian con el proceso secundario de condensación capilar, en el que se completa el llenado de los mesoporos a una relación de presiones de $p/p_0 < 1$. La isoterma de tipo IV es muy común en

catalizadores industriales. En las figuras 5.2.1 a 5.2.4 se presentan tanto las isothermas de adsorción, como las distribuciones de diámetro de poro para los diferentes soportes. En éstas gráficas se aprecia una amplia distribución de diámetros de poro que se encuentran dentro de un conjunto unimodal, en un intervalo entre 100 y 150 Å, lo que nos indica, al igual que la isothermas de adsorción, la obtención de materiales mesoporosos; las distribuciones de diámetro de poro nos indican, además, la presencia de macroporos (poros con diámetro > 500 Å).

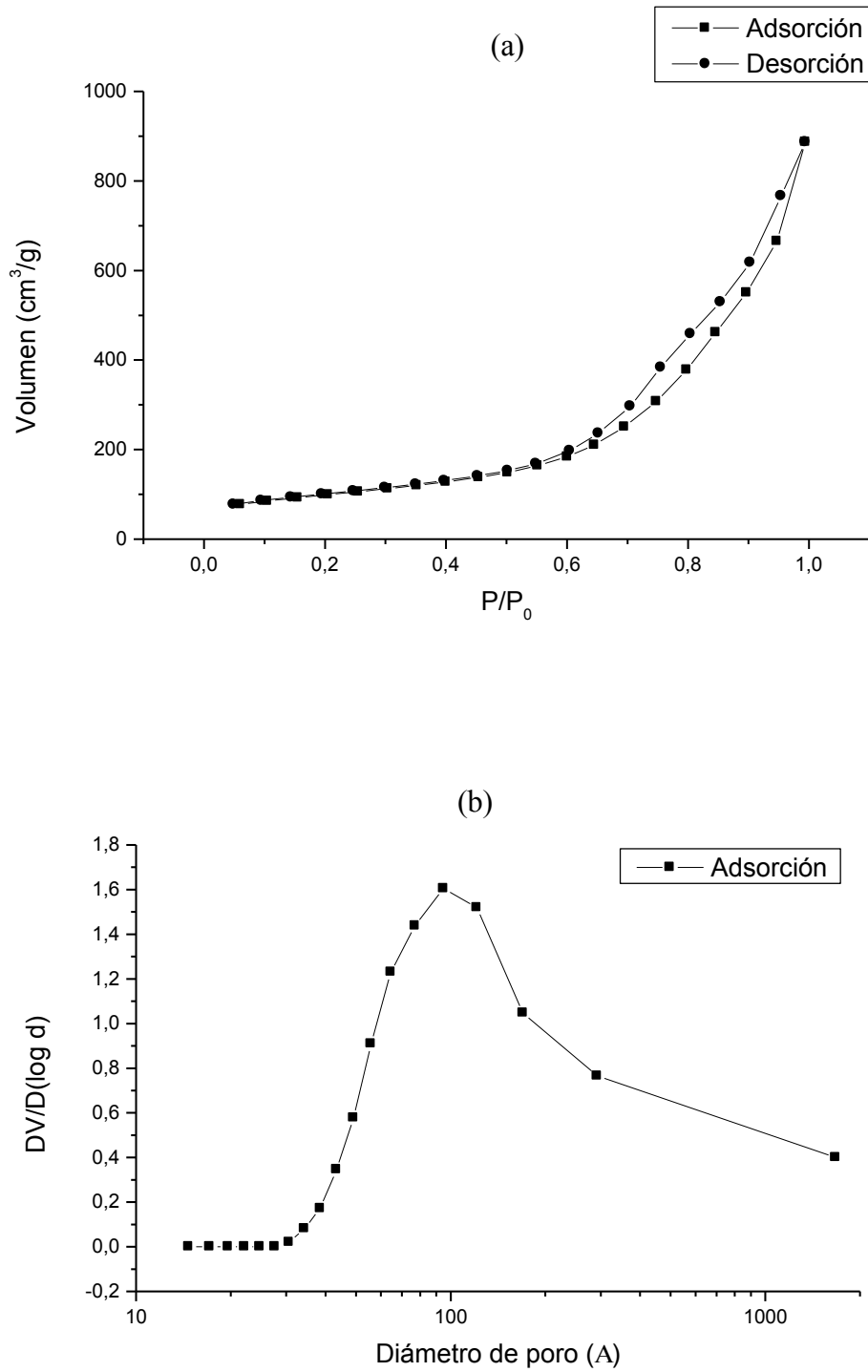


Figura 5.2.1. Isotherma de adsorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) para la muestra A.

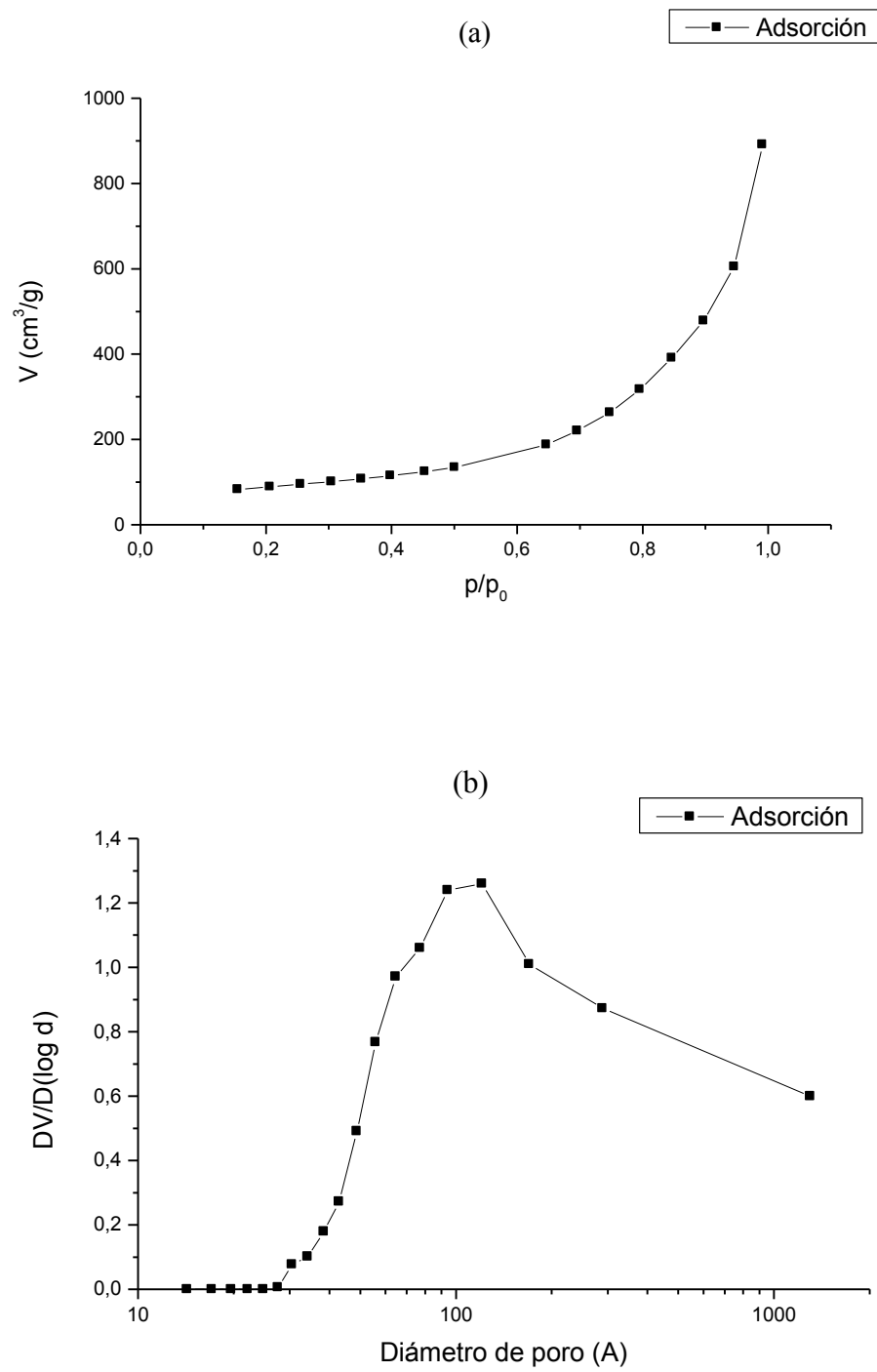


Figura 5.2.2. Isotherma de adsorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) para la muestra AC2.

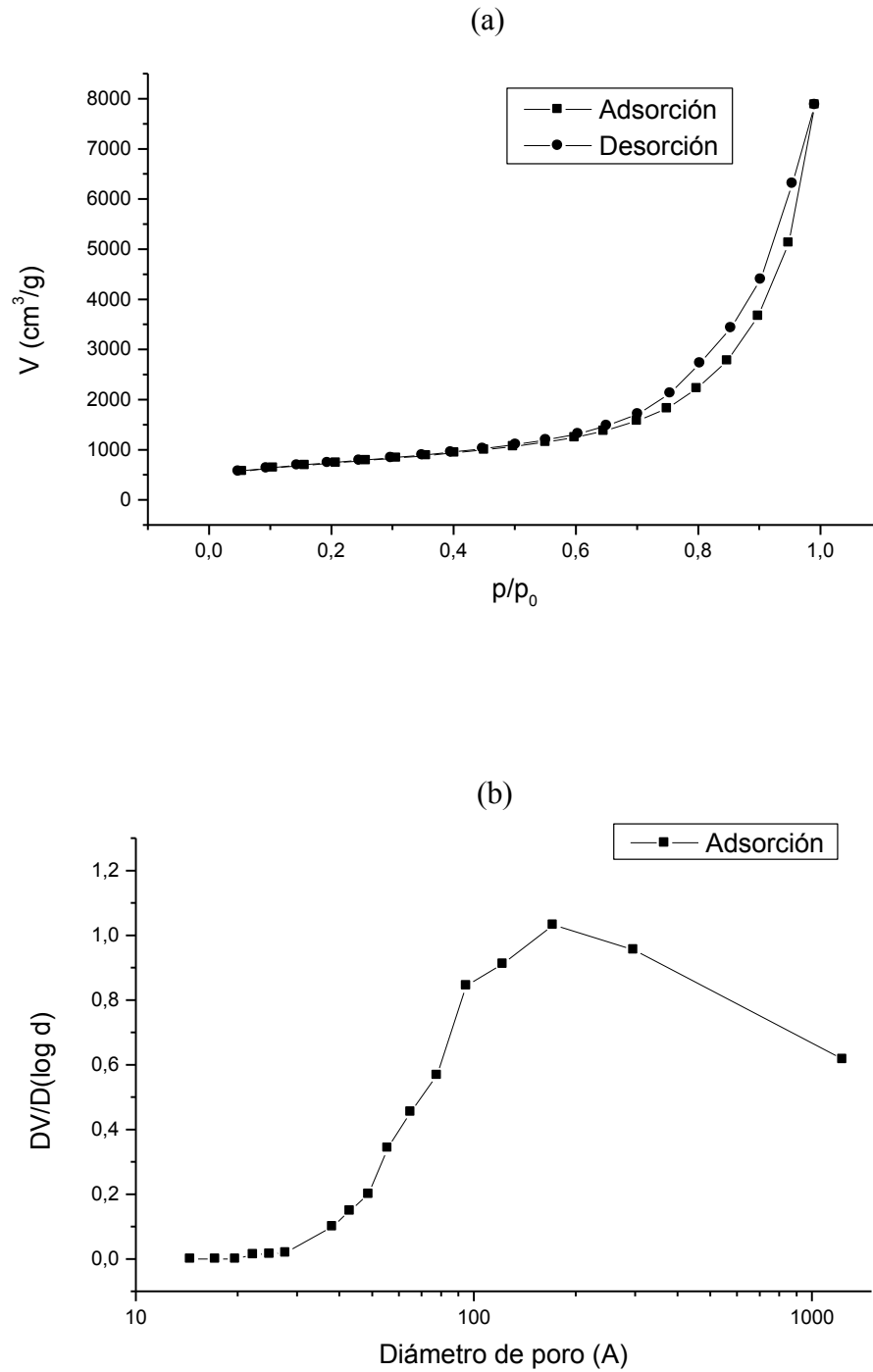


Figura 5.2.3. Isotherma de adsorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) para la muestra AC5.

5.3. Difracción de rayos-X

Se utilizó la técnica de difracción de rayos-X para el análisis de los precursores, los soportes calcinados a 700°C y los materiales calcinados a 1000°C. Los diferentes difractogramas se presentan en las figuras 5.3.1-5.3.4.

Los patrones de difracción de rayos-X que se obtuvieron en los precursores (muestras secas) de los diferentes materiales sintetizados fueron de estructura microcristalina y/o amorfa. Las muestras que contienen 5% de ceria en peso, AC5 y AC5-B, presentan la fase boehmita microcristalina, mientras que las muestras A y AC2 presentan un difractograma de estructura amorfa. La baja cristalinidad puede atribuirse a que los cristales son demasiado pequeños e imperfectos, dando como resultado bandas amplias y difusas en los difractogramas.

La transformación de las muestras microcristalinas y amorfas en γ -alúmina se asocia, como se menciona en la sección 5.2, con la deshidroxilación del precursor y la conformación estructural, procesos que ocurren a temperaturas menores de 600°C. Sin embargo, los patrones de difracción para las muestras calcinadas a 700°C describen materiales amorfos, es decir, no se detecta la presencia de la fase γ -alúmina en ninguno de los soportes calcinados a esta temperatura.

En los soportes calcinados a 1000°C, los patrones de difracción presentan un arreglo cristalino que corresponde a la γ -alúmina microcristalina. Sólo el material AC5-B presenta, además de la γ -alúmina, la fase ceria microcristalina en el material calcinado a 1000°C, por lo que existe una incorporación diferente de la ceria en los materiales que produce una segregación de fases, la cual depende del método de preparación. Esta diferencia es detectada a altas temperaturas de calcinación.

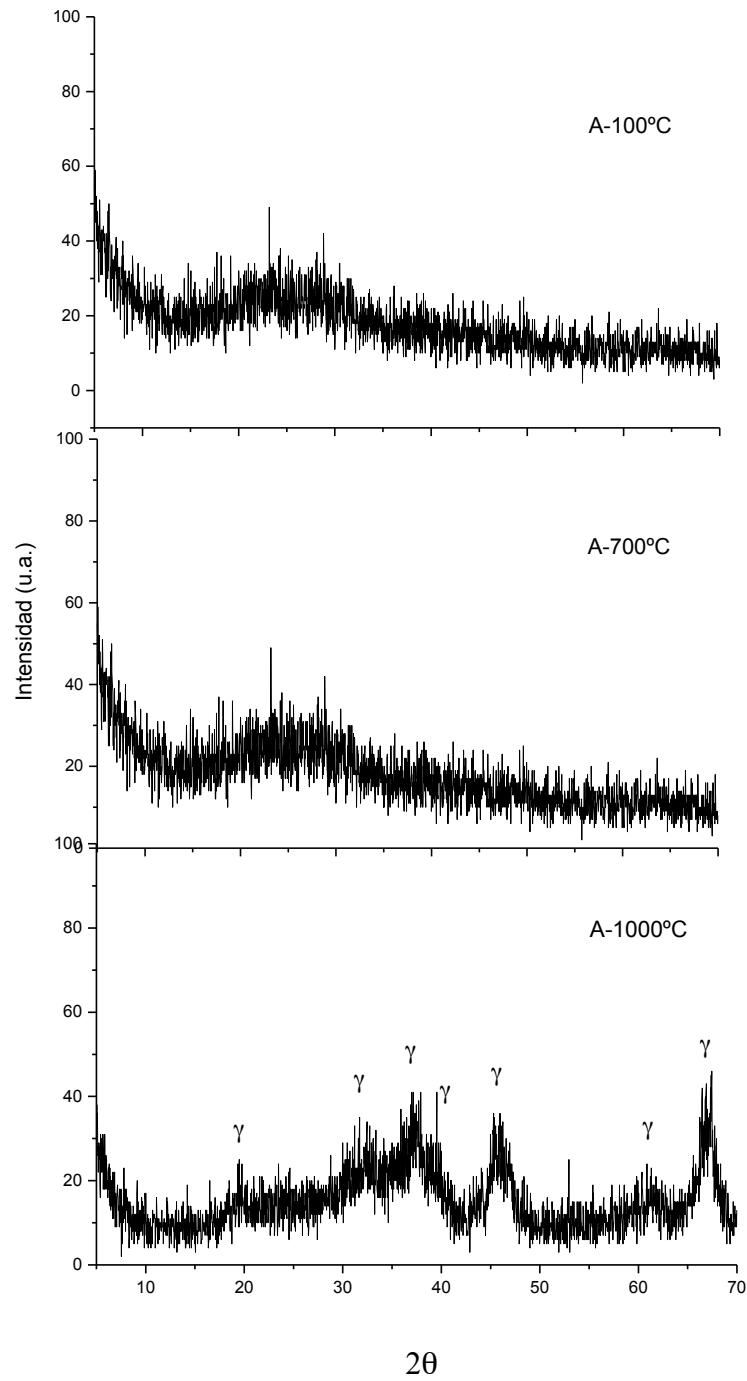


Figura 5.3.1. Patrones de difracción de rayos-X para la muestra A con diferentes temperaturas de calcinación, donde γ representa los patrones de γ -alúmina.

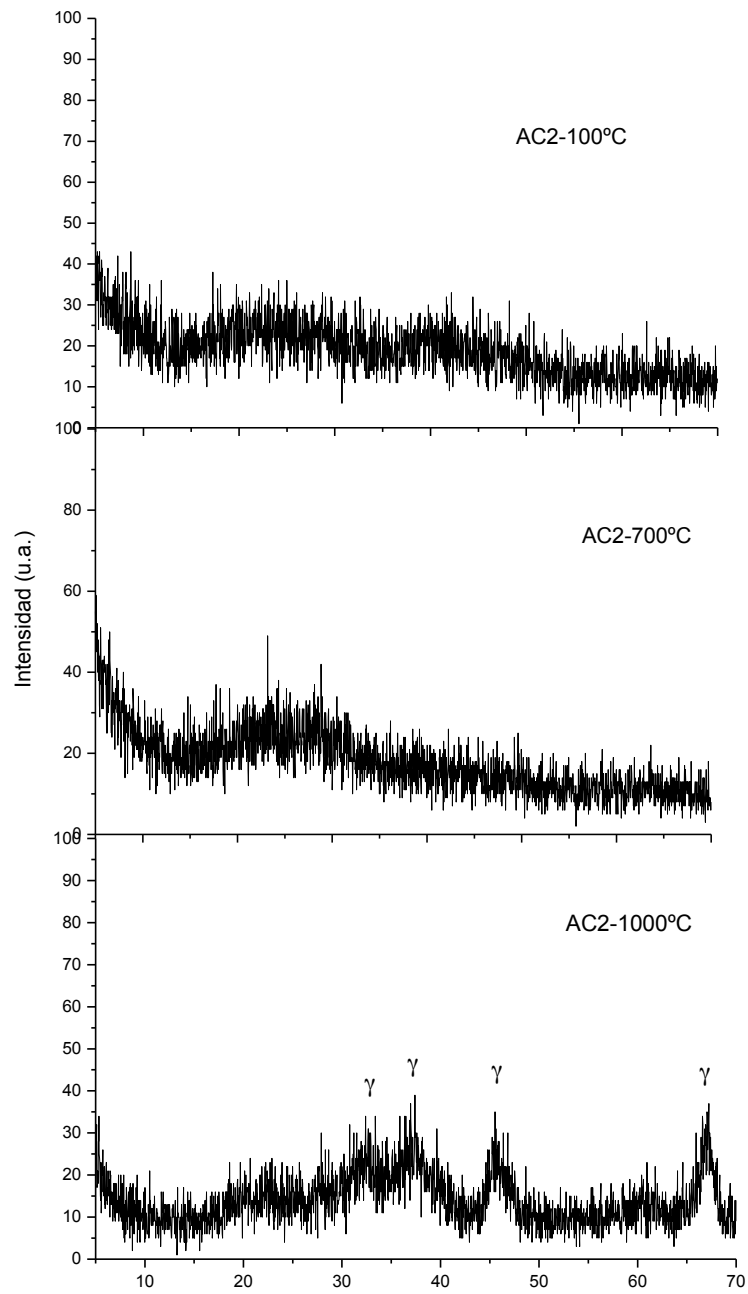


Figura 5.3.2. Patrones de difracción de rayos-X para la muestra AC2 con diferentes temperaturas de calcinación, donde γ representa los patrones de γ -alúmina.

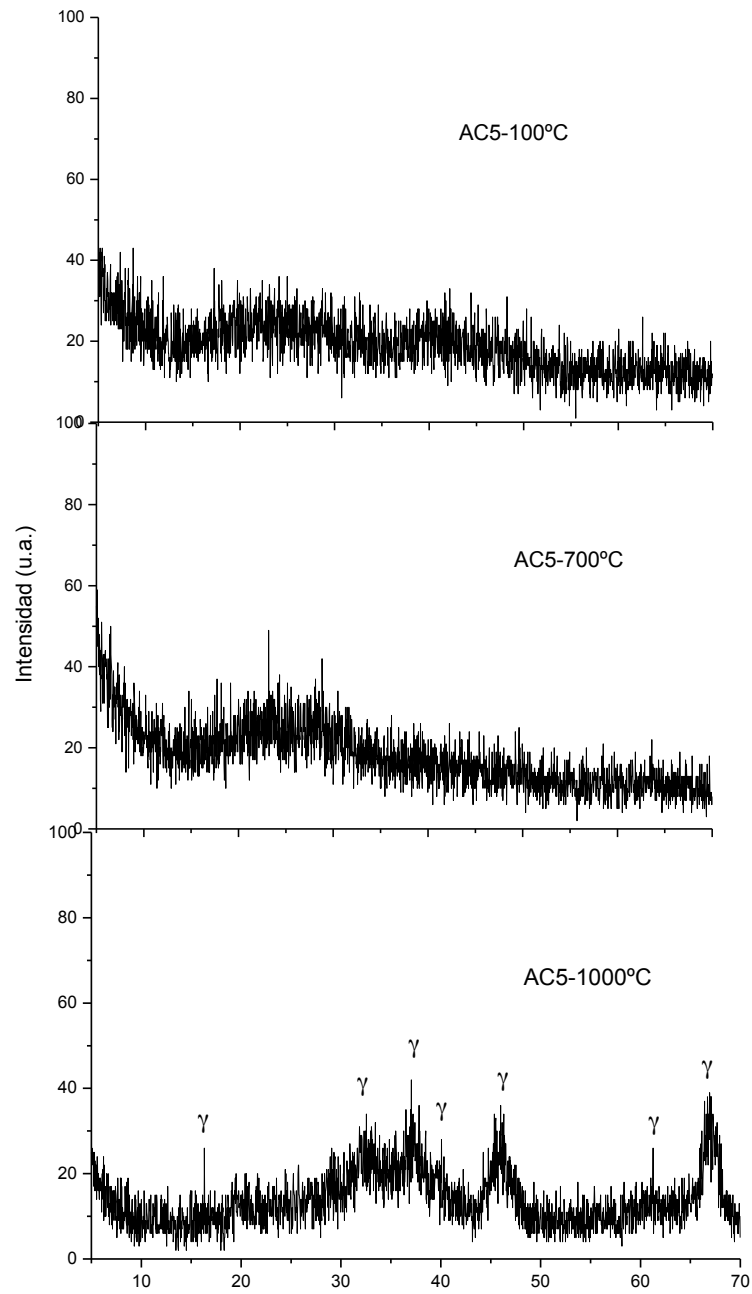


Figura 5.3.3. Patrones de difracción de rayos-X para la muestra AC5 con diferentes temperaturas de calcinación, donde γ representa los patrones de γ -alúmina.

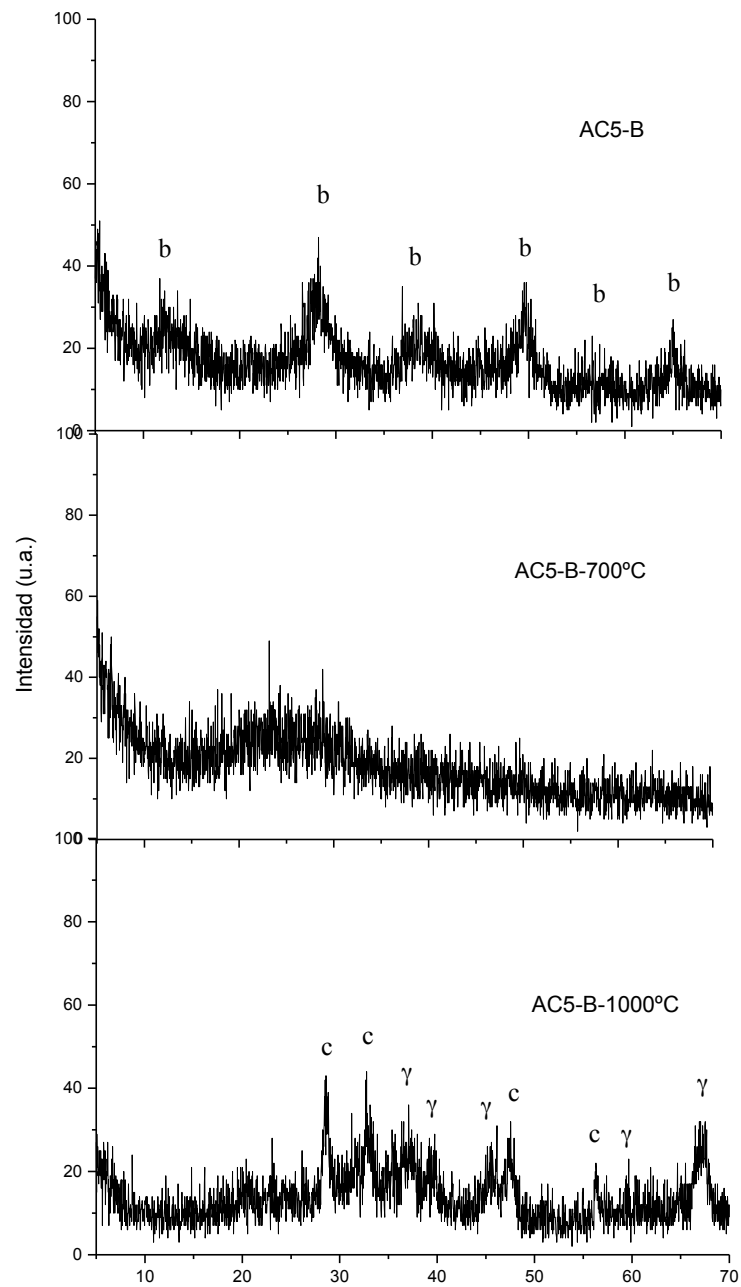


Figura 5.3.4. Patrones de difracción de rayos-X para la muestra AC5-B con diferentes temperaturas de calcinación, donde b, γ , y c, representan los patrones de boehmita, γ -alúmina y cerianita, respectivamente.

5.4. Espectroscopía de Infrarrojo

Se realizaron análisis de espectroscopía FTIR a los soportes A y AC2 calcinados a 700°C, para determinar las diferencias entre la alúmina pura y la alúmina dopada con ceria (figuras 5.4.1 y 5.4.2). En la alúmina sol-gel, las vibraciones de alargamiento (stretching) de los grupos OH generan una banda amplia a 3455 cm^{-1} , mientras que las vibraciones de deformación (bending) entre los átomos de los iones OH generan la banda a 1627 cm^{-1} . Existen además vibraciones de alargamiento en los enlaces de Al-OH que se detectan en un número de onda de 1519 cm^{-1} . Las vibraciones correspondientes a los enlaces Al-O, que se generan en el intervalo de 1050-1120, no se detectaron. El espectro a energías bajas no está bien definido.

El espectro de FTIR de la muestra AC2 (2 % peso de CeO_2), resultó muy similar al de la alúmina. La diferencia principal se encuentra en la aparición de un pico a 2347 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de las moléculas de CO_2 . El espectro a energías bajas tampoco está definido.

Mediante los análisis FTIR de las muestras, se detecta la presencia de grupos hidroxilo (OH), aún cuando los materiales fueron calcinados a 700°C.

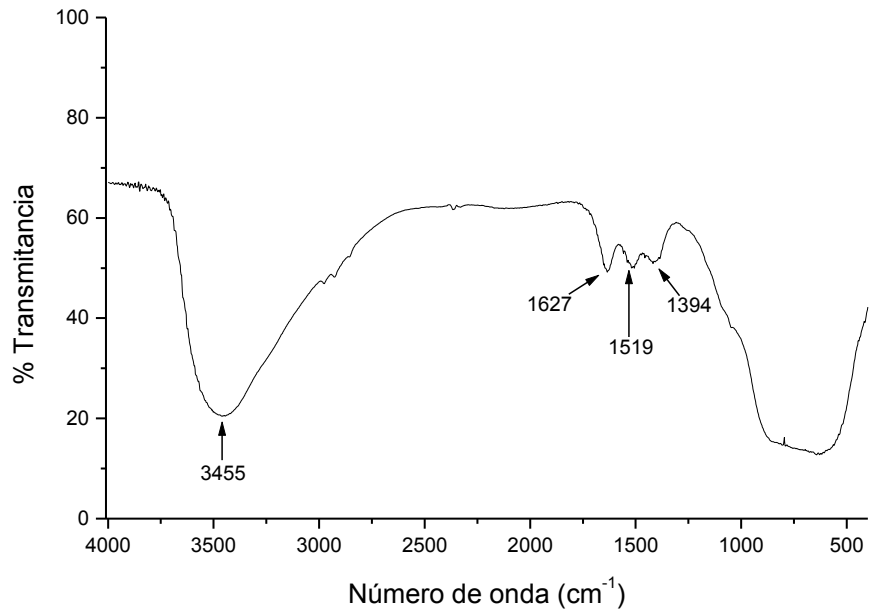


Figura 5.4.1. Espectro de FTIR de la muestra A calcinada a 700°C

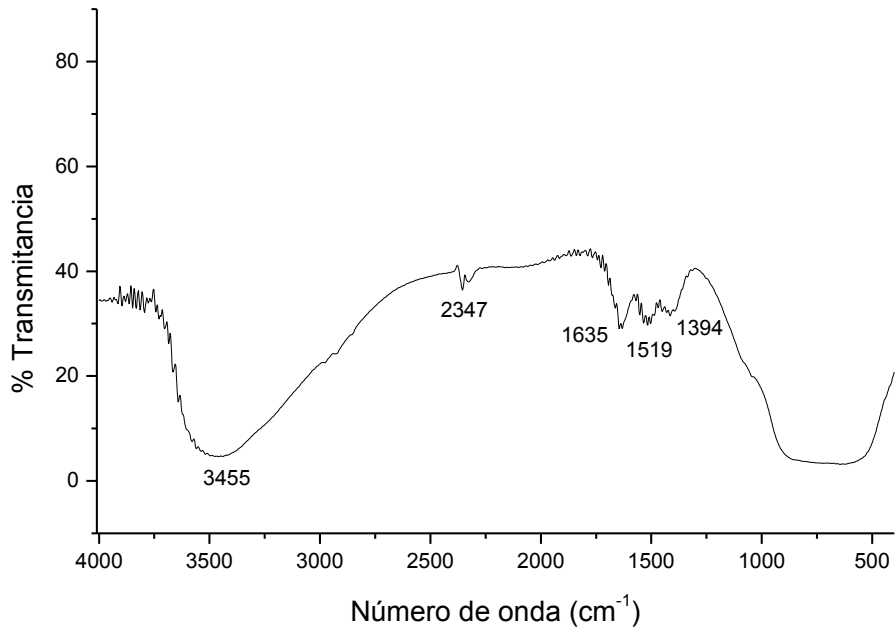


Figura 5.4.2. Espectro de FTIR de la muestra AC2 calcinada a 700°C

5.5. Reacciones de 2-propanol

Para determinar la existencia de sitios ácidos y/o básicos, los materiales calcinados a 700°C se probaron en las reacciones de deshidratación de 2-propanol hacia propileno, deshidrogenación hacia acetona y eterificación hacia di-isopropil-eter (DIPE). Mediante la selectividad de los productos se puede deducir cuáles son los sitios dominantes en la reacción, ya que se conoce que la formación de propileno y DIPE se produce en sitios ácidos (Lewis y Brønsted) y que la producción de acetona requiere tanto sitios ácidos como básicos (Rekoske, 1997).

Los cuatro soportes utilizados presentaron la formación única hacia propileno en un intervalo de temperatura de 150-250°C, lo cual indica la presencia de sitios ácidos. La ausencia de formación de acetona indica que no existen sitios básicos o que, de llegar a existir éstos, no tienen la suficiente fuerza para dirigir la reacción hacia la deshidrogenación de 2-propanol.

En la Tabla 5.5. se resumen los resultados de las reacciones de 2-propanol. Se puede observar que al adicionar mayor cantidad de ceria en los materiales obtenidos por el método A, las energías de activación aumentan ligeramente y las conversiones y velocidades de reacción disminuyen. Lo anterior nos da un indicativo de que la ceria disminuye la cantidad de sitios en la superficie, disminuyendo la actividad del soporte hacia la deshidratación del alcohol.

Comparando los materiales con 5 % peso de CeO₂, puede apreciarse que los materiales presentan energías de activación similares, pero que el soporte AC5-B presenta una mayor actividad para la deshidratación de 2-propanol. El material obtenido por el método B, presenta una actividad más parecida al material AC2 preparado por el método A, lo que indica que la presencia de los sitios de ceria en el soporte AC5-B influyen en menor grado que en el material AC5.

Tabla 5.5. Resultados de las reacciones de 2-propanol en soportes calcinados a 700°C. Lo valores de la conversión (X_A) y la tasa de reacción (r_A) están dados a 200°C.

Muestra	E_A (kcal/mol)	% X_A	$r_A * 10^3$ (mol/s·g cat)	$r_A * 10^6$ (mol/s·m ²)
A	36.5	9.22	0.83	2.39
AC2	37.5	5.50	0.45	1.45
AC5	42.5	1.37	0.12	0.47
AC5-B	46.5	4.95	0.44	1.19

5.6. Reacciones de 1-butanol

Una prueba alternativa y/o complementaria de las reacciones de 2-propanol, para determinar la naturaleza de los sitios ácidos o básicos existentes, es la descomposición de 1-butanol. En ésta, la formación hacia butenos indica la presencia de sitios ácidos, mientras la producción de butanona se realiza mediante los dos tipos de sitios: ácidos y básicos.

Los materiales calcinados a 700°C presentaron la formación única hacia butenos. El intervalo de temperatura donde se realiza la reacción fue mayor que para la reacción de 2-propanol, debido a que el 1-butanol presenta una mayor dificultad para su deshidratación. Así como en las reacciones de 2-propanol no hubo la formación de acetona, en la descomposición del 1-butanol tampoco hubo la formación de butanona, descartando entonces la presencia de sitios básicos.

En la tabla 5.6 se observa que la velocidad de reacción y la conversión a 200°C disminuyen con el contenido de ceria en el soporte y, que las energías de activación son del mismo orden, para los materiales sintetizados por el método A.

Tabla 5.6. Resultados de las reacciones de 1-butanol en soportes calcinados a 700°C. Lo valores de la conversión (X_A) y la tasa de reacción (r_A) están dados a 240°C.

Muestra	E_A (kcal/mol)	$r_A \cdot 10^3$ (mol/s·g cat)	$r_A \cdot 10^6$ (mol/s·m ²)
A	41.6	31.4	90.5
AC2	46.2	35.7	114.8
AC5	39.7	4.54	17.8

Caracterización de los catalizadores de Pt soportado

5.7. Absorción atómica

El contenido de platino que se depositó en los soportes por el método de impregnación, fue calculado para determinar la desviación del contenido real con el calculado teóricamente. Se encontró que el contenido real es cercano a 0.5 % de platino, propuesto para los catalizadores, ya que para las muestras A y AC2, se obtuvieron contenidos de platino de 0.7 y 0.6% peso, respectivamente. El contenido de platino en la muestra AC5 fue de 0.8% peso.

5.8. Descomposición de 2-propanol

Los catalizadores fueron probados en las reacciones del 2-propanol en dos etapas: la primera con la fase activa después de la calcinación, donde el platino se encuentra en estado óxido, y la segunda con el catalizador después de la reducción con hidrógeno, donde el platino se presenta en estado metálico.

En la Tabla 5.8 se observa que los materiales calcinados aumentan la actividad hacia la formación de propileno y las energías de activación disminuyen ligeramente, con respecto de los soportes (comparar con la tabla 5.5). También se puede ver que se repite el comportamiento en el que, conforme aumenta

el contenido de ceria, disminuyen la actividad y la conversión, al mismo tiempo que se mantiene el mismo orden de magnitud en las energías de activación. Las E_A se calcularon en el rango de conversión diferencial ($X_A < 10\%$).

Tabla 5.8. Resultados de las reacciones de 2-propanol en catalizadores de Pt calcinados a 500°C. Los valores de la conversión (X_A) y la tasa de reacción (r_A) están dados a 200°C.

Muestra	E_A (kcal/mol)	% X_A	$r_A * 10^3$ (mol/s·g cat)
PtO _x /A	33.6	13.91	1.29
PtO _x /AC2	35.0	7.50	0.63
PtO _x /AC5	38.0	6.07	0.52

Los catalizadores reducidos con H₂ descomponen el 2-propanol en propileno y acetona. Esto se da por la acción conjunta del platino metálico, que tiene la función de deshidrogenar el alcohol, y del soporte ácido que realiza la deshidratación de aquél. Se encontró que a temperaturas menores a 200°C, los catalizadores son selectivos hacia la formación de acetona. En las figuras 5.8.1 a 5.8.4 se observa que los catalizadores presentan un cambio de selectividad de acetona hacia propileno, entre los 235 y 270°C. En el punto donde se observa este cambio, se detecta la partición del pico cromatográfico correspondiente al propileno, así como pequeñas trazas de DIPE. La partición de la señal, que coincide con el cambio de selectividad en los productos, se puede atribuir a la presencia de un compuesto que presenta el mismo tiempo de retención que el propileno.

Conviene destacar que los materiales presentan actividad desde los 120°C, donde la presencia del platino domina la orientación de la reacción hacia la deshidratación, hasta los 300°C, donde los sitios ácidos del soporte la orientan hacia la formación de propileno.

Al comparar los materiales sintetizados por vía ácida, se observa que al aumentar el contenido de ceria en el soporte, se presenta un aumento en la selectividad hacia la formación de acetona, y se desplaza el cambio de actividad del catalizador a temperaturas mayores. Esto es, el catalizador Pt°/AC5 presenta el cambio de selectividad de acetona a propileno a 270°C, mientras que el Pt°/A lo hace a 230°C; la selectividad a la temperatura inicial de reacción en Pt°/AC2 y Pt°/AC5 es de 99% hacia acetona, mientras que la selectividad en Pt°/A es del 88% hacia el mismo producto.

De la comparación entre las dos rutas de síntesis, se encontró que el catalizador sintetizado en medio básico, Pt°/AC5-B, presenta selectividad inicial de 99% hacia la deshidrogenación del 2-propanol de igual manera que el catalizador Pt°/AC5, pero la temperatura a la cual presenta el cambio de selectividad de acetona a propileno es de 240°C. Esta temperatura resulta más cercana a la que presenta el platino soportado en alúmina, que a la de los materiales que contienen ceria preparados por el método A.

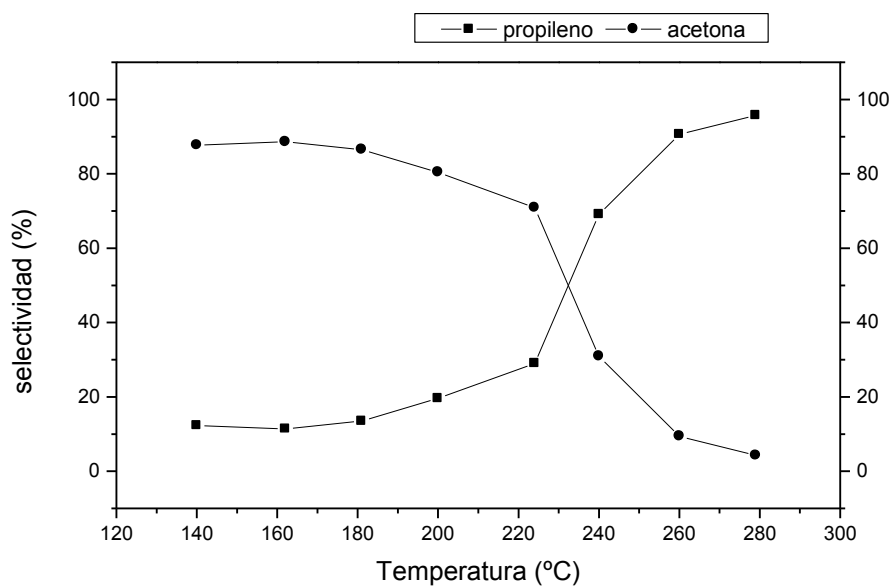


Figura 5.8.1. Selectividad en la reacción de 2-propanol para el catalizador Pt°/A reducido a 500°C con flujo de H₂.

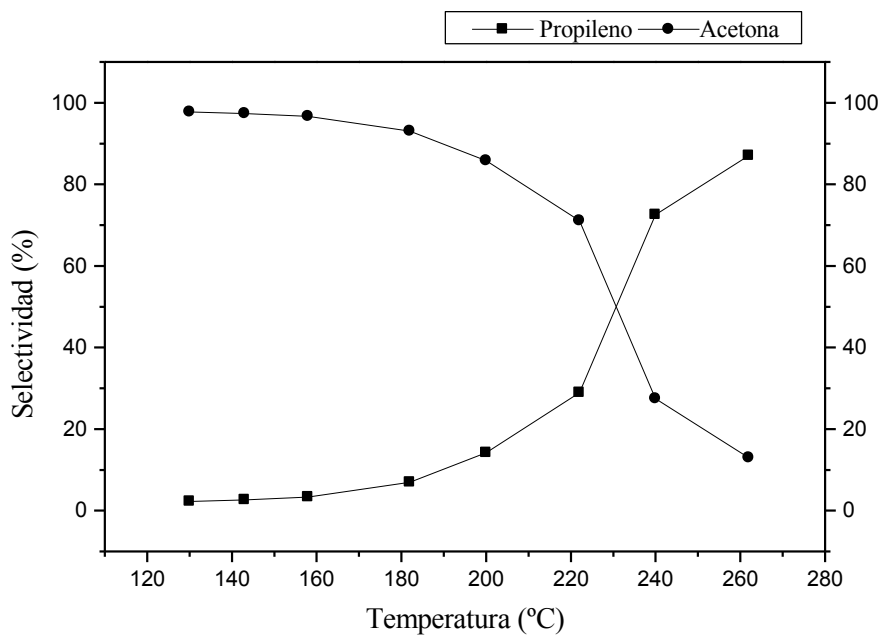


Figura 5.8.2. Selectividad en la reacción de 2-propanol para el catalizador Pt°/AC2 reducido a 500°C con flujo de H₂.

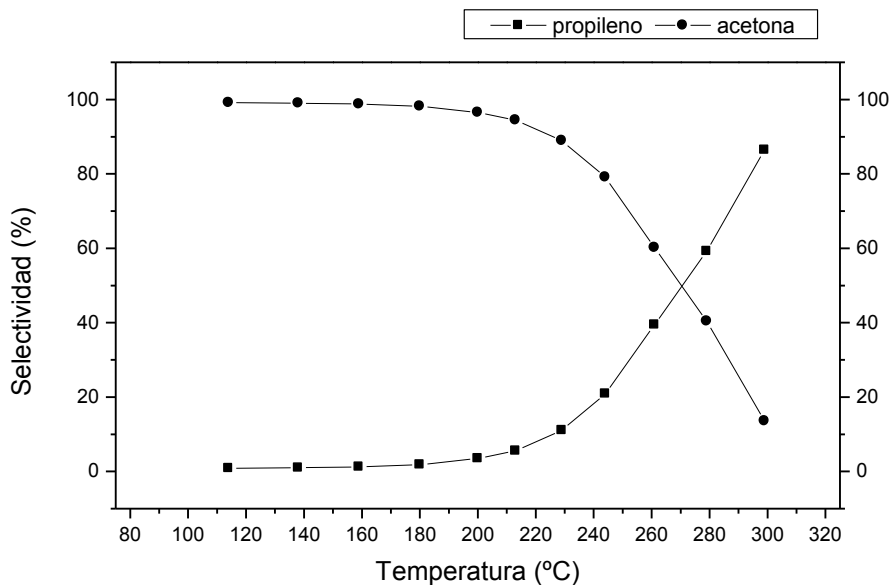


Figura 5.8.3. Selectividad en la reacción de 2-propanol para el catalizador Pt⁰/AC5 reducido a 500°C con flujo de H₂.

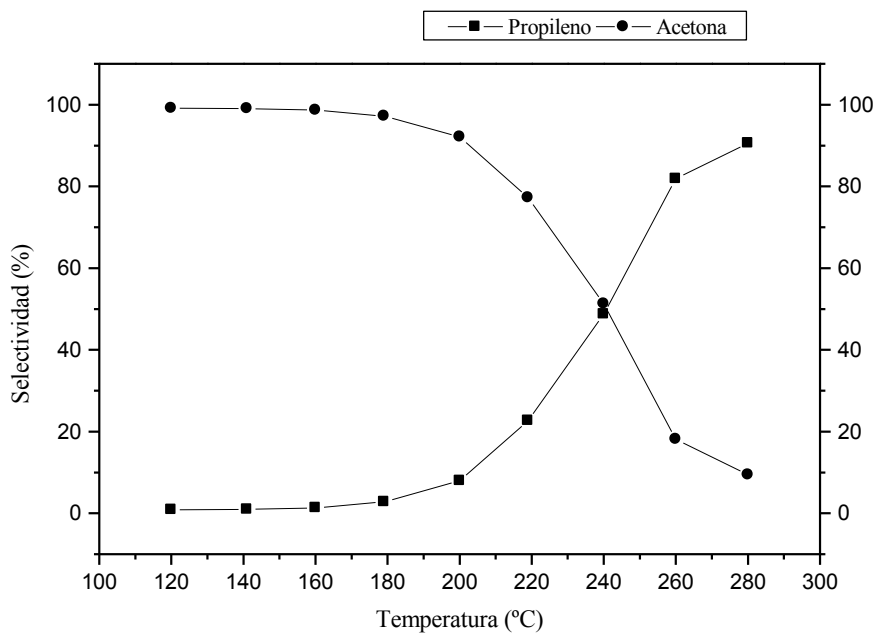


Figura 5.8.4. Selectividad en la reacción de 2-propanol para el catalizador Pt⁰/AC5-B reducido a 500°C con flujo de H₂.

5.9. Reacciones de 1-butanol

Los catalizadores preparados por el método A, impregnados con platino y reducidos a 500°C con flujo de H₂, se utilizaron en la descomposición de 1-butanol, para comparar con lo obtenido en la sección 5.9.

En el rango de temperaturas de reacción de 150-250°C, se observa la producción de varios compuestos a partir de la descomposición del 1-butanol: a) 1-buteno y 2-buteno a partir de la deshidratación causada por los sitios ácidos del soporte, b) butanona producida por la acción deshidrogenante del platino metálico, c) compuestos ligeros (C₁ y C₂), productos de la hidrogenólisis, la cual aumenta su conversión con la temperatura de reacción. Lo anterior se representa en una gráfica de conversión contra temperatura en la figura 5.9.

En la gráfica 5.9 se muestra el decaimiento de la deshidrogenación del 1-butanol a 280°C en el catalizador de Pt/alúmina reducido, lo cual concuerda con el cambio de selectividad descrito para los catalizadores reducidos en la reacción de 2-propanol. Además, se observa que este cambio de actividad favorece la producción de butenos, ya que se incrementa fuertemente la deshidratación en el intervalo de temperatura en el que se deja de producir la butanona.

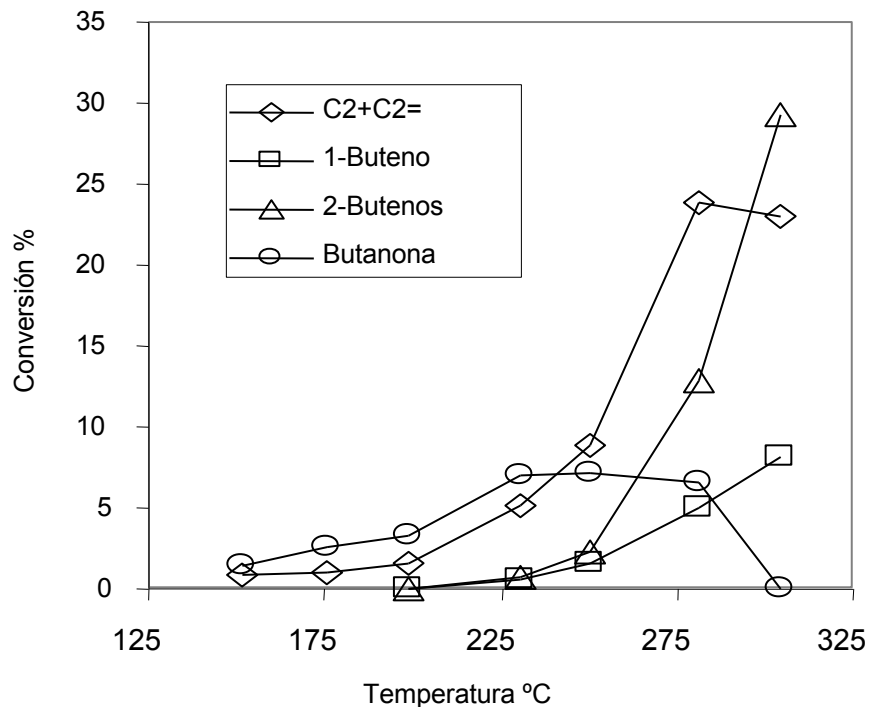


Figura 5.9. Conversiones en la reacción de 1-butanol para el catalizador Pt/A reducido a 500°C con flujo de H₂.

5.10. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

En las figuras 5.10.1 y 5.10.2 se presentan las gráficas de consumo de H_2 en función de la temperatura, en los que se observan 2 bandas principales de reducción para las muestras Pt/A y Pt/AC5. En la literatura se encuentran diferentes perfiles para la reducción de catalizadores de platino soportado en alúmina. Se han reportado perfiles que contienen una sola banda o dos para la reducción de platino, los cuales se analizan con detalle en la sección 6.2.

Se puede observar que el perfil de TPR para la muestra Pt/A presenta tres picos de consumo de H_2 . El primer pico en el TPR del catalizador de Pt/A a 150°C , el cual resulta pequeño en comparación con las dos bandas principales; el segundo pico, a 280°C que representa el mayor consumo de H_2 y; existe además un hombro, a 395°C , que se presenta antes de finalizar el segundo pico.

El catalizador que contiene ceria, presenta un desplazamiento de los procesos de reducción a temperaturas superiores de los presentados por la alúmina. El primer pico de reducción se presenta a 160°C , la banda de mayor consumo de H_2 a 310°C y, la reducción a mayor temperatura se observa como un hombro a 415°C . El desplazamiento es de 10°C , 30°C y 20°C para el primero, segundo y tercer pico, respectivamente. La reducción total de Pt/AC5 se obtiene a 490°C , mientras que la de Pt/A se presenta hasta los 530°C .

En las dos gráficas se observa un decaimiento de la línea base que no llega a completar un pico negativo. Conviene mencionar que el soporte fue calcinado a 700°C y el precursor catalítico a 500°C , por lo que el material es estable hasta los 700°C , precisamente donde sucede la pérdida de la línea base.

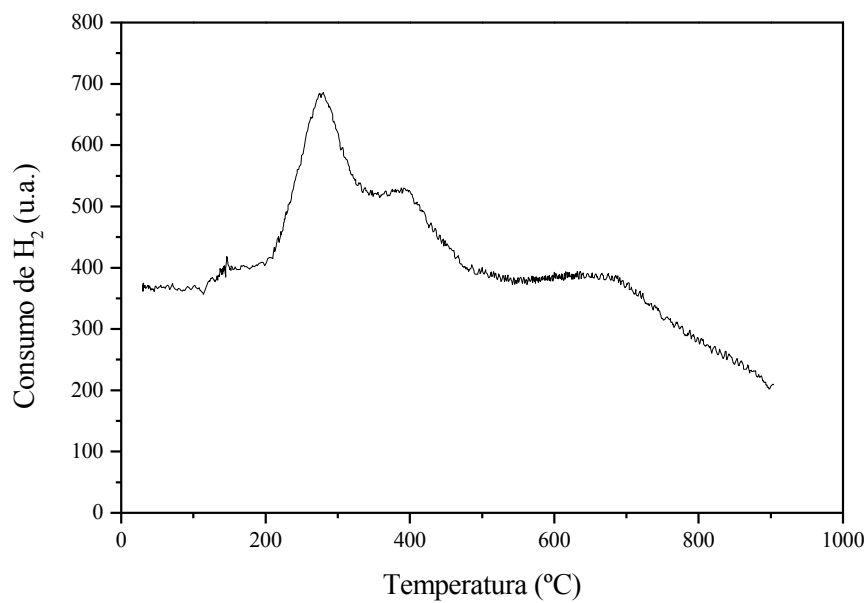


Figura 5.10.1. Perfil de TPR con H₂ para la muestra Pt/A

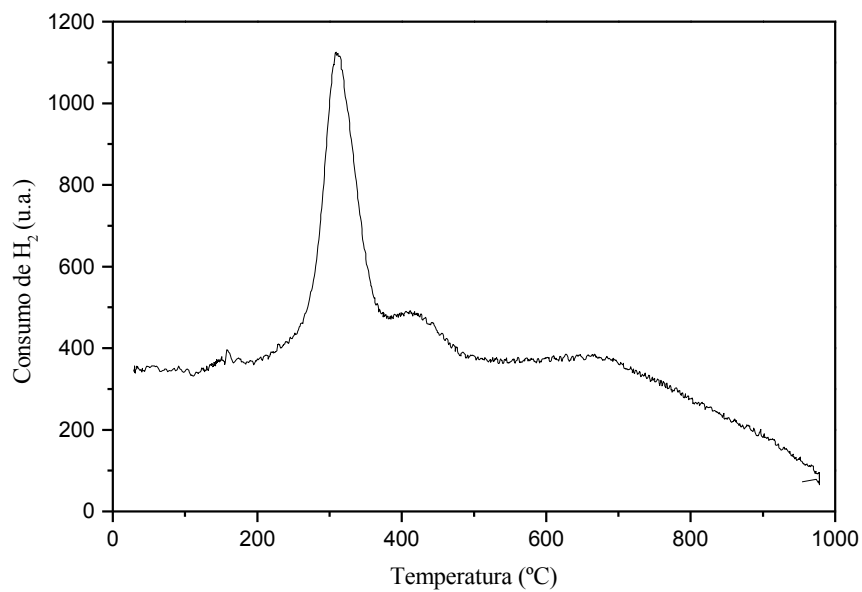


Figura 5.10.2. Perfil de TPR de H₂ para la muestra Pt/AC5

5.11. Espectroscopía de Infrarrojo de los catalizadores de Pt soportado

Se realizaron tres experimentos de FTIR sobre catalizadores: uno sobre la muestra Pt/A, otro sobre Pt/AC2 y uno más sobre la muestra Pt/AC2 después de la reacción de 2-propanol, cuyos espectros se presentan de la figura 5.9.1 a la 5.9.3.

El espectro del catalizador Pt/A (Figura 5.9.1) es similar al descrito para alúmina (Figura 5.4.1). Las vibraciones de alargamiento (stretching) de los iones OH generan una banda amplia a 3455 cm^{-1} , mientras que las vibraciones de deformación (bending) entre los átomos de los iones OH generan la banda a 1635 cm^{-1} . Existen además vibraciones de alargamiento de los enlaces de Al-OH que se detectan en un número de onda de 1519. Una de las diferencias consiste en que se detectan las vibraciones correspondientes a los enlaces Al-O, en la banda débil a 1060 cm^{-1} . Otra diferencia es que el espectro a energías bajas presenta dos picos, a 815 y 670 cm^{-1} , que se atribuyen a las vibraciones de los enlaces Al-O de los iones de aluminio con simetría tetraédrica.

El espectro del catalizador Pt/AC2 (Figura 5.9.2) presenta, además de las bandas descritas en el párrafo anterior, una banda de gran intensidad a 2360 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de las moléculas de CO_2 . Se puede observar que las bandas correspondientes a las vibraciones de iones OH, y entre sus átomos, decrecen con respecto de su soporte (ver Figura 5.4.2). El espectro a energías bajas presenta las mismas señales para las vibraciones de los enlaces Al-O que el de catalizador Pt/A.

En el espectro de Pt/AC2 después de utilizarse en la reacción de 2-propanol (Figura 5.9.3) se observa que la banda correspondiente a las vibraciones de CO_2 decrece con respecto del catalizador fresco. Además, aparecen dos bandas débiles en 2926 cm^{-1} y 2852 cm^{-1} , que se pueden atribuir a las vibraciones asimétricas de enlaces C-H.

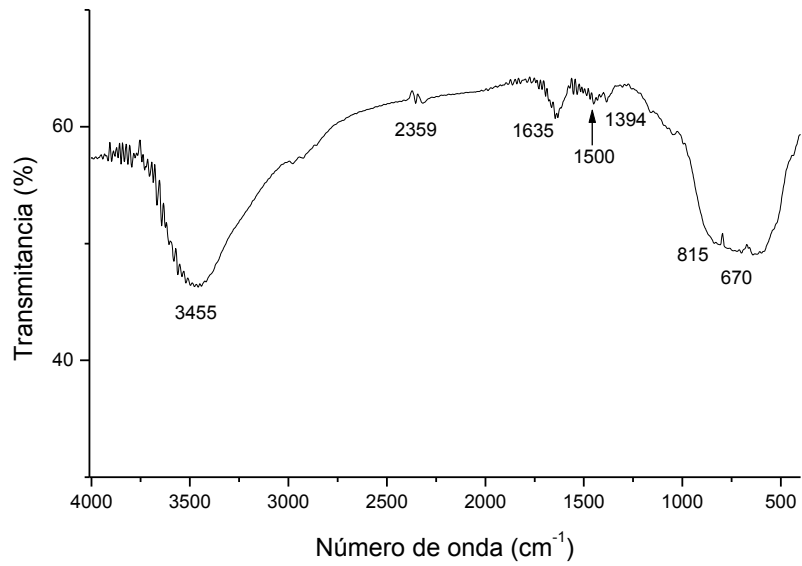


Figura 5.11.1. Espectro FTIR de la muestra Pt/A calcinada a 500°C con flujo de aire.

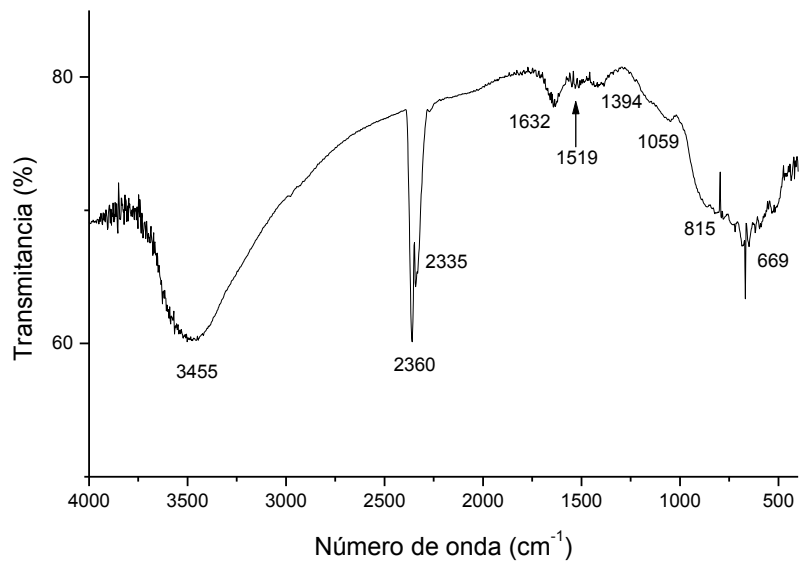


Figura 5.11.2. Espectro FTIR de la muestra Pt/AC2 calcinada a 500°C con flujo de aire.

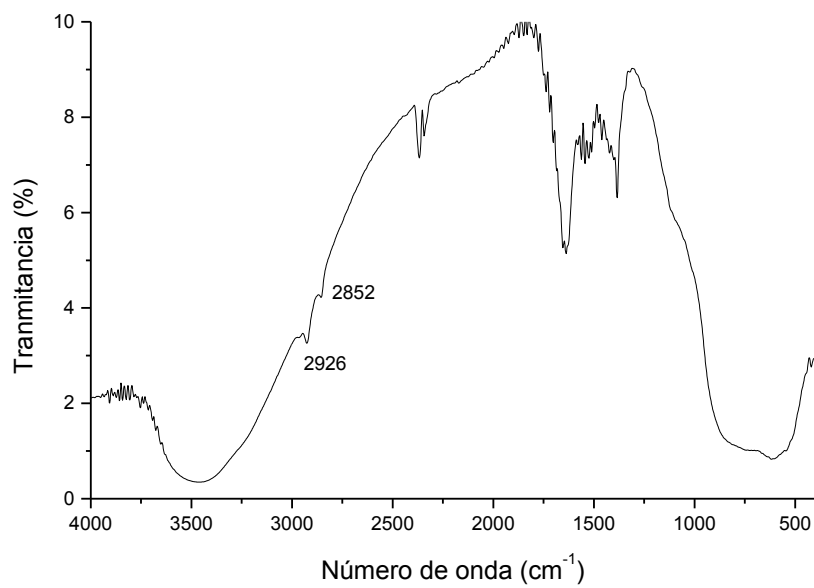


Figura 5.11.3. Espectro FTIR de la muestra Pt/AC2 después de ser utilizada en la descomposición de 2-propanol.

5.12. Pruebas de actividad

Combustión de 1-butanol

Se realizaron estudios de la reacción de 1-butanol en los catalizadores activados con H_2 , además de la reacción homogénea (combustión térmica, en ausencia de catalizador). Todas las muestras presentaron actividad desde los $120^\circ C$. La reacción homogénea se inició a partir de los $230^\circ C$. Los productos de la combustión de 1-butanol fueron CO_2 y H_2O .

En la figura 5.12.1 se presentan las conversiones de la reacción homogénea y sobre el catalizador Pt^0/A . Se observa que existe una diferencia de aproximadamente $100^\circ C$ entre la actividad inicial de los dos sistemas. Sin embargo, para la conversión total de 1-butanol a CO_2 y H_2O , existe una diferencia de $200^\circ C$. Esta diferencia se debe a que existe en el sistema catalítico un aumento brusco en la conversión, a $180^\circ C$. Este incremento en la conversión de oxidación es referido en la literatura con su término en inglés *light-off* (Zwinkels, 1993).

En los catalizadores que contienen ceria se observa que la temperatura a la cual sucede el aumento de la conversión de 1-butanol disminuye. Se puede apreciar en la figura 5.12.2, que existe una relación de proporcionalidad entre la cantidad de ceria en el catalizador y la temperatura a la cual sucede el cambio de la pendiente en la curva de conversión. Las temperaturas para 50% de conversión en Pt^0/A , $Pt^0/AC2$ y $Pt^0/AC5$ son 182 , 173 y $166^\circ C$, y la conversión total se presenta a 200 , 195 y $190^\circ C$, respectivamente. Por tanto, en el intervalo de conversiones altas, entre mayor contenido de ceria tiene el catalizador aumenta la actividad en la reacción de combustión de 1-butanol.

En la figura 5.12.3 se presenta la comparación entre los catalizadores preparados en las diferentes rutas de síntesis propuestas en este estudio. Se observa que el material $Pt^0/AC5$ presenta el incremento de

conversión (light-off) a 16°C menos que el material Pt⁰/AC5-B, y que la conversión total se presenta con 10°C de diferencia favorable al primero.

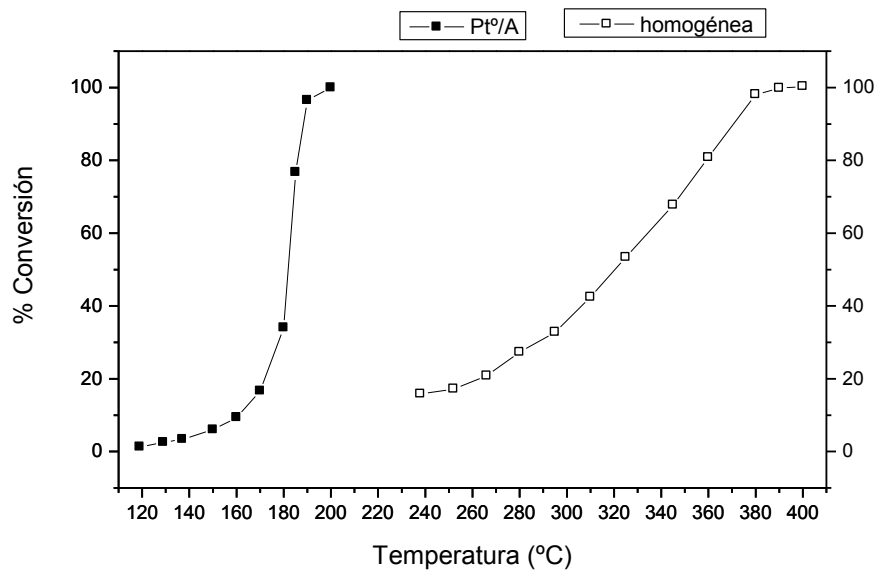


Figura 5.12.1. Combustión de 1-butanol en dos sistemas: reacciones homogénea y catalítica.

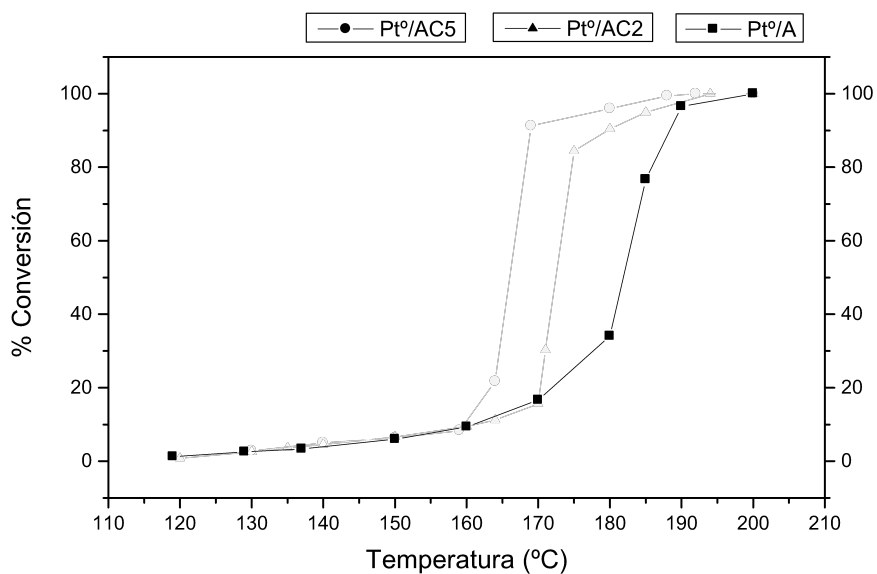


Figura 5.12.2. Combustión de 1-butanol en catalizadores de Pt⁰/A, Pt⁰/AC2 y Pt⁰/AC5.

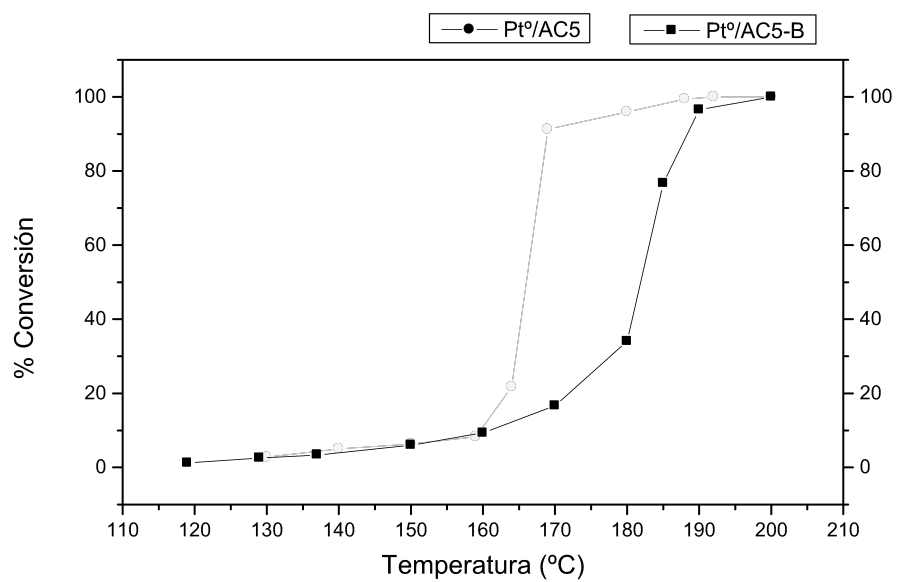


Figura 5.12.3. Combustión de 1-butanol en catalizadores de Pt°/AC5 y Pt°/AC5-B.

Combustión de tolueno

Se realizaron las reacciones de oxidación total de tolueno sobre los cuatro catalizadores reducidos con H_2 . Todas las muestras presentaron actividad desde los $120^\circ C$, pero el incremento de la conversión se presentó hasta después de los $250^\circ C$, que resultó muy elevado comparado con el obtenido para la combustión de 1-butanol. Lo anterior nos indica la mayor dificultad que presenta la oxidación profunda de una molécula como la del tolueno con respecto a la del 1-butanol. Los productos de la combustión de tolueno fueron CO_2 y H_2O .

Los catalizadores que contienen ceria, de igual manera que con la combustión de 1-butanol, disminuyen la temperatura a la cual sucede el aumento de la conversión (light-off) de tolueno. Sin embargo, la cantidad de ceria en el soporte no es proporcional al cambio de la pendiente en la curva de conversión. En la figura 5.12.4 se observa que para la combustión de tolueno, el catalizador Pt/AC2 resulta ser más activo que los catalizadores Pt/A y Pt/AC5 (éste no aparece en la gráfica), quedando éste intermedio entre los otros dos.

En la figura 5.12.5 se presentan las conversiones de la combustión de tolueno sobre los catalizadores Pt/A y Pt/AC5-B. Se observa que la actividad del material con 5% peso de ceria, preparado por el método B, es menos activo que los materiales preparados por el método A, incluso que el platino soportado en alúmina.

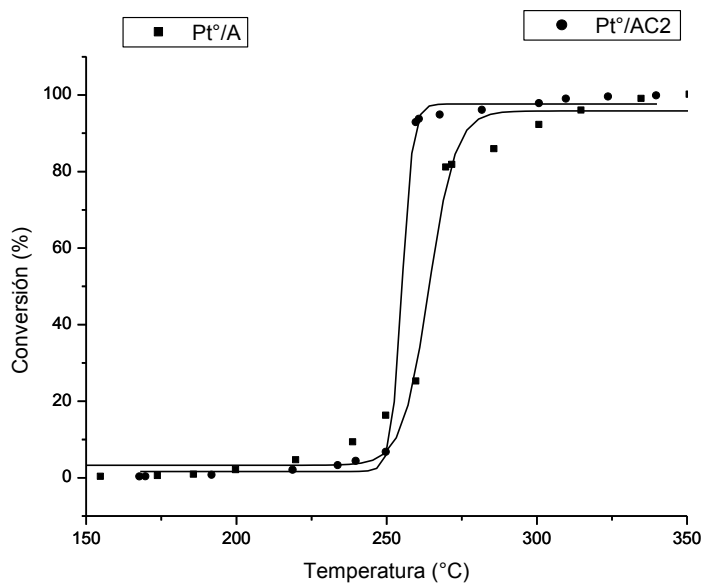


Figura 5.12.4. Combustión de tolueno en catalizadores de Pt°/A y Pt°/AC2.

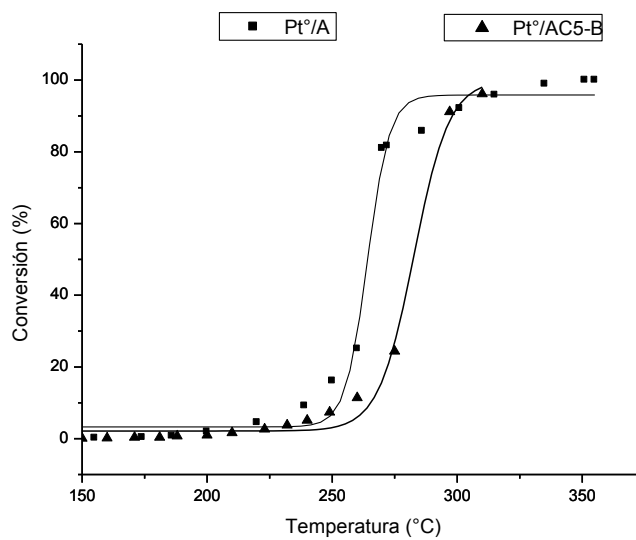


Figura 5.12.5. Combustión de tolueno en catalizadores de Pt°/A y Pt°/AC5-B.

6. DISCUSIÓN

En esta sección se presenta la discusión de los resultados obtenidos por la caracterización físico-química de los materiales sintetizados: soportes obtenidos por el método sol-gel y catalizadores de platino soportado; además se muestra la evaluación catalítica de éstos en la combustión de COV y, la deshidrogenación y deshidratación de alcoholes. Los diferentes resultados se pueden agrupar en varias formas, pero en esencia se presentan en tres bloques principales: 1) la caracterización de los soportes, donde se muestra que las propiedades texturales, estructurales y superficiales, así como el comportamiento térmico, son función de la temperatura de calcinación, la ruta sol-gel de síntesis y la cantidad de ceria presente en el material; 2) la caracterización de los catalizadores, donde se observa que las propiedades superficiales dependen del método de preparación, la cantidad de ceria y, las condiciones oxidativas o reductoras del pretratamiento en los materiales; y 3) las evaluaciones catalíticas en la oxidación total de butanol y tolueno en los catalizadores de platino soportado, que se presentan en función de la cantidad de ceria y el método de preparación de los soportes.

6.1. Síntesis y caracterización de los soportes.

Comportamiento Térmico

El comportamiento térmico de los materiales se analizó mediante las técnicas de DTA y TGA-DTG, las cuales se presentan en la sección 5.1. Para los materiales sintetizados por el método A se observan cuatro regiones de pérdida de masa que, en conjunto con los procesos térmicos que se aprecian en el DTA, se pueden explicar de la siguiente manera:

1. La pérdida de peso entre 22 y 175°C que se observa en el TGA-DTG, y que coincide con el pico endotérmico en el DTA, se atribuye a la desorción de agua y orgánicos físicamente adsorbidos; esto es, se necesita energía para la eliminación de los solventes remanentes, que a su vez causa una pérdida de masa en el material.

2. La desorción de las moléculas de agua quimisorbidas y la combustión de hidrocarburos se observa en el DTG entre los 175 y 275°C; este proceso se observa como un pico exotérmico en el DTA, debido principalmente a la combustión de orgánicos. Estos dos primeros procesos coinciden con los que reportan para alúmina y alúmina-titania en bajas concentraciones de TiO₂, Montoya y col. (1994), Pérez (1997) y Escobar y col. (2000).
3. La pérdida de peso que se observa en el TGA-DTA entre 275 y 475°C, se produce por la deshidroxilación de la muestra durante la transformación de oxihidróxido en óxido, lo cual coincide con lo reportado por Wang y col. (1999) y Pérez (1997); sin embargo, los primeros autores no presentan otra técnica que corrobore su hipótesis, y en el segundo caso, en el DTA que presenta no aparece la señal endotérmica correspondiente. En los DTA de este trabajo se observa la existencia de un segundo proceso de combustión de hidrocarburos, que probablemente oculte la señal del pico endotérmico correspondiente a la pérdida de agua estructural, ya que en este intervalo de temperaturas sólo se observa un pico exotérmico.
4. El cuarto proceso comienza a partir de los 475°C en el DTA, y se manifiesta con un pico exotérmico, que presenta su máximo a 500°C y continúa hasta los 600°C. Este pico no se asocia con una pérdida considerable de masa en el TGA-DTG, con respecto a los procesos anteriores, y se puede atribuir a la conformación estructural hacia γ -alúmina. Cabe mencionar que ninguno de los autores anteriormente citados presentan esta señal exotérmica en los DTA de sus materiales.

La similitud entre los análisis térmicos de las muestras obtenidas por el método A, con o sin contenido de ceria, da un primer indicio de una buena incorporación de CeO₂, ya que no se presentan otros procesos de transformación estructural. Después de los 600°C, las muestras permanecen estables, es decir, no presentan una pérdida de masa considerable, además de que no existen procesos térmicos diferenciales.

En las Figuras 5.1.3 y 5.1.4 se observa que entre los precursores AC5 y AC5-B existen diferencias en la exotermicidad de los procesos de combustión. Ello indica notables diferencias en el contenido de orgánicos presentes en las estructuras de los materiales secos. Lo anterior se puede entender si se considera que existen dos diferencias entre los métodos A y B del proceso sol-gel:

1. La primera consiste en la velocidad de hidrólisis y policondensación (la formación del sol y del gel, respectivamente), ya que se utilizaron diferentes catalizadores de síntesis. En Brinker y Scherer (1990), se menciona que la ruta ácida incrementa la velocidad de hidrólisis, debido a una protonación de los alcóxidos con carga negativa, mientras que las condiciones alcalinas producen nucleófilos fuertes (mediante la desprotonación de los ligandos hidroxilo) en la parte media de las cadenas, por lo que disminuye la velocidad de hidrólisis e incrementa la policondensación, generando materiales más compactos, con especies altamente ramificadas.
2. La adición de ceria en ambos fue del todo diferente. Mientras en el método A, la sal de cerio disuelta en isopropanol se adicionó en forma de goteo al TSBA en el mismo solvente, en el método B, esta sal fue disuelta en el solvente antes de agregar el TSBA al reactor.

Debido a que la ruta básica aumenta la velocidad de formación del gel, el material sintetizado por esta ruta puede tener mayor cantidad de hidrocarburos atrapados dentro de la estructura, por lo que presenta una señal en un intervalo más amplio de temperatura que oculta las señales de los procesos que se observan en la ruta ácida del proceso sol-gel. Además, se forman partículas más grandes en la ruta básica en comparación con la ácida, debido a que la sal de cerio tiene agua de coordinación que provoca la hidrólisis en la vecindad de la sal disuelta, lo que también influye en la exotermicidad del material, ya que aparte de la mayor cantidad de orgánicos, existe materia inorgánica proveniente del precursor de cerio.

Propiedades Texturales

Todos los materiales fueron calcinados a 300, 700 y 1000°C, para determinar la influencia de la temperatura en las propiedades texturales de los soportes. En la Figura 5.2 se observa que los cuatro materiales presentan el mismo comportamiento de las áreas superficiales en función de la temperatura de calcinación. Las áreas que se obtienen después de la calcinación a 700°C no varían significativamente con las de 300°C, además de que tienen valores elevados de entre 250-380 m²/g; resulta interesante el hecho de que se conserve casi la misma área superficial después de los diversos procesos exotérmicos que se presentan entre 200 y 600°C. Una posible explicación del poco sinterizado entre 300 a 700°C es, que a 300°C, sucede el primer y mayor pico exotérmico (el cual se explica en los párrafos anteriores mediante DTA) que aporta la mayor parte del sinterizado en el precursor inicial, por lo que, al calcinarse la muestra a 700°C, se obtienen áreas superficiales relativamente cercanas. Al calcinarse las muestras a 1000°C por 4 h, se observa una pérdida de más del 50% en las áreas superficiales con respecto a las anteriores; sin embargo, las muestras calcinadas a 1000°C presentan áreas de 100-150 m²/g, las cuales resultaron elevadas para esas condiciones. Estos valores de las áreas son del orden de magnitud de las reportadas para alúminas termoestables con altas áreas superficiales, que se obtienen con la impregnación de agentes estabilizadores (e.g. BaO, La₂O₃ y SrO) y/o por la utilización de agentes complejantes durante la síntesis (Mazukimi y col., 1991). Cabe destacar, empero, que el comportamiento de las áreas de las muestras de este trabajo, en función de la temperatura, es independiente de la adición de ceria y el método de preparación; es decir, ni la ceria presente en los materiales, ni las diferencias en la ruta de síntesis modifican el comportamiento observado para alúmina en la Figura 5.2, ya que las demás muestras tienen el mismo comportamiento de las áreas superficiales en función de la temperatura de calcinación.

La muestra A, calcinada a 700°C, presentó un área superficial de 350 m²/g, que es del orden reportado para alúminas de alta área superficial reportadas por Pérez (1997), Escobar (2000), y Mizukami y col.

(1991). La adición de ceria produce en los soportes de alúmina, empero, una disminución de las áreas superficiales cuando se preparan óxidos mixtos por el método A. Existen dos posibles explicaciones a lo anterior: a) la ceria *per se* ofrece áreas superficiales menores a las de alúmina (Yao y Yao, 1984 y Rogemond y col., 1997), y b) se ha reportado, con el mismo proceso de síntesis sol-gel, que diversos materiales presentan una disminución de las áreas superficiales al formarse óxidos mixtos con pequeñas concentraciones de uno de los óxidos ($\text{Al}_2\text{O}-\text{TiO}_2$, 98-2%, Escobar, 2000; $\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$, 98-2 %, Pérez y col., 1996), con respecto a la presentada por los óxidos puros. No se descarta la posibilidad de una influencia conjunta de los dos sucesos descritos arriba en la disminución de las áreas de los materiales AC2 y AC5, con respecto a la alúmina pura.

Con respecto a las isothermas de adsorción-desorción, no se observan diferencias en éstas para los cuatro materiales calcinados a 700°C . Las histéresis que presentan las isothermas son del tipo IV, de acuerdo con la clasificación hecha por de Boer en 1958, que corresponden a materiales mesoporosos. Dichas histéresis se asocian con el proceso secundario de condensación capilar, en el que se completa el llenado de poros a una relación de presiones $p/p_0 < 1$, donde se suponen poros de geometría cilíndrica abiertos por un extremo (Thomas y Thomas, 1997).

Las distribuciones de diámetro de poro realizadas por el método propuesto por Barret, Joyner y Hallenda, corroboran lo señalado por las isothermas de adsorción. Las distribuciones obtenidas con el brazo tanto de adsorción como de desorción muestran un amplio intervalo de diámetros de poro que se encuentran en un conjunto unimodal, cuyo diámetro de poro más probable se presenta entre los 100 y 150 Å. Ello que indica, al igual que las isothermas, la obtención de materiales mesoporosos. Las gráficas BJH nos indican además, la presencia de macroporos (poros > 500 Å).

Los materiales calcinados a 700°C presentan diámetros de poro promedio ($D_{p_{av}}$) arriba de los 150 Å. En los materiales que contienen ceria, se observa un aumento en los $D_{p_{av}}$ de 158 a 192 Å; por otro lado, el material sintetizado por la ruta básica, presenta un $D_{p_{av}}$ muy cercano al de la alúmina del método A (155 vs. 158 Å). Estos soportes, con $D_{p_{av}}$ elevados, se pueden utilizar en reacciones que impliquen moléculas grandes o con impedimentos estéricos, como las que existen en la gran variedad de COV.

Los volúmenes de poro (V_p) de los soportes calcinados a 700°C también resultaron elevados, ya que se encuentran en el intervalo de 1.2-1.5 cm³/g. En el método A, el soporte que contiene 5% de ceria disminuye el V_p (1.2 cm³/g) con respecto al de la alúmina pura (1.4 cm³/g). El material obtenido por el método B es el que presenta el mayor valor para el V_p y, como en el caso de las áreas superficiales, se acerca al valor obtenido para alúmina, no así al de su análogo, el material AC5. Además, todos los materiales presentaron volúmenes de poro y áreas superficiales de 1 cm³/g y 100-150 m²/g después de ser calcinados a 1000°C. Estos soportes sintetizados por sol-gel se pueden utilizar para combustión a altas temperaturas en conjunto con una fase activa del tipo óxido metálico que resista el sinterizado.

Los distintos valores de las propiedades texturales del material de AC5-B con respecto al material AC5, es un efecto del método de preparación. El material obtenido por el método B, presenta volumen de poro y área superficial con valores superiores a la de su análoga preparada por el método A, incluso ligeramente superiores a la muestra de alúmina pura. Escobar y col. (2000) reportan que las áreas de los óxidos mixtos de alúmina-titania (con mayor contenido de alúmina) son mayores utilizando NH₄OH como catalizador de la síntesis, en comparación con las obtenidas con HNO₃. La ruta de síntesis, por tanto, influye en la incorporación de la ceria en la matriz de la alúmina, dando como resultado propiedades texturales diferentes en los materiales.

Los análisis de DRX para los precursores nos indican la presencia de materiales amorfos y/o microcristalinos. Se sabe que para obtener la fase γ -alúmina, se debe obtener, invariablemente, la fase boehmita en el precursor. Lo anterior es importante para diferenciar la fase γ de la η -alúmina, ya que presentan patrones de difracción muy cercanos entre sí; en ese sentido, la fase boehmita y bayerita son los precursores para la formación de las fases γ y η -alúmina, respectivamente. En este trabajo, sólo el material AC5-B presenta la formación de boehmita que, aunque es de baja cristalinidad, es evidente por la técnica de DRX. Los materiales formados en medio ácido, no presentan evidencias contundentes de la formación de boehmita. Sin embargo, debido a que el proceso sol-gel en sus diferentes vertientes ha sido utilizado para la formación de γ -alúmina, y además, que los DTA-TGA son diferentes para los reportados la formación de bayerita (Viveros y col., 1995) y similares a los de la boehmita (Montoya y col., 1996), es posible pensar en la formación de γ en vez de η -alúmina.

Los difractogramas de DRX para los cuatro materiales calcinados a 700°C se presentan como materiales amorfos, sin trazas de fase cristalina alguna, aún cuando mediante los análisis térmicos se observan los dos procesos que se requieren para la transformación de boehmita en γ -alúmina: la deshidroxilación y la conformación estructural, que se presentan entre $245\text{-}600^{\circ}\text{C}$. Es decir, los materiales no presentan cristalinidad hacia γ -alúmina aún cuando ya han sucedido los procesos térmicos para su conformación. La baja cristalinidad de los precursores y de los soportes calcinados a 700°C se puede atribuir a que los cristales son demasiado pequeños e imperfectos, dando como resultado bandas amplias y difusas en los difractogramas; esto es, los materiales pudieran tener estructura cristalina γ -alúmina a 700°C , pero ésta no se detecta posiblemente por la obtención de partículas menores de 5 nm.

Los materiales calcinados a 1000°C, presenta en todos los casos la fase γ -alúmina con baja cristalinidad. Con base a lo descrito en los párrafos anteriores, se puede decir que esta fase cristalina se pudo detectar debido a la pérdida de área superficial, es decir, el material se sinteriza debido al tratamiento térmico extremo, y por tanto, las partículas se aglomeran y forman cristales más grandes que resultan detectables por DRX.

Si comparamos los materiales calcinados a 700°C y 1000°C, con 5% de ceria, y preparados por diferentes métodos, observamos una diferencia fundamental: en la Figura 5.3.3, el material AC5 pasa de estructura amorfa a 700°C, a γ -alúmina a 1000°C, donde no se detecta la presencia de CeO_2 , mientras que en la figura 5.3.4 correspondiente al material AC5-B, se muestra además de la presencia de γ -alúmina en el material calcinado a 1000°C, trazas correspondientes a CeO_2 . Es claro que en las muestras AC2 y AC5 la fase γ -alúmina se estabiliza hasta los 1000°C, lo que hace evidente la interacción de los cationes de cerio con la matriz de alúmina. El difractograma para el material AC5-B calcinado a 1000°C, indica, además de la conformación estructural de la γ -alúmina, la presencia de CeO_2 . Lo anterior puede explicarse de la siguiente manera:

1. Debido a las modificaciones descritas para el proceso sol-gel, se generan conglomerados de CeO_2 que no llegan a formar parte de la estructura de la alúmina, es decir, existe una segregación de ceria en alúmina desde la síntesis. Por tanto, la presencia de ceria se pudo detectar hasta que tuvo lugar una disminución brusca del área superficial, formándose cristales de ceria más grandes, de manera que se pudieron detectar por DRX.
2. La posible migración de ceria de la matriz de la alúmina a temperaturas altas.

En el TGA de la muestra AC5-B (Fig. 5.1.4.a) se manifiesta una pérdida de masa entre 800 y 1000°C. Esto se puede atribuir a que, en la migración de la ceria en la matriz principal, desprenda oxígenos de

su anterior estado de coordinación estructural, lo cual se manifiesta con una pérdida de masa. Sin embargo, no se descarta que exista tanto la migración de ceria de la estructura a altas temperaturas, y además, una pobre incorporación de la ceria por el método B. Es posible que existan fracciones de ceria incorporada a la matriz de la alúmina, pero que también parte de esta se encuentre mezclada y/o segregada desde la síntesis. En ese sentido, la pérdida de masa mencionada, se puede atribuir a la remoción de oxígeno de la ceria mezclada físicamente, debido a su alta labilidad para absorber y desprender oxígeno.

Con base a los resultados discutidos en los párrafos anteriores, se puntualiza que los materiales calcinados a 700°C ofrecen propiedades texturales, estructurales y comportamiento térmico adecuados para ser utilizados como soportes de la fase activa (en este caso platino) de la combustión catalítica de hidrocarburos volátiles. Esto es, los materiales a 700°C ofrecen una área superficial elevada, no existe una pérdida de masa apreciable y no se producen cambios estructurales, por lo que pueden resistir las condiciones de reacción catalítica, que oscilan entre los 120 y 400°C para este trabajo. En adelante, al mencionar soportes, se referirá a los materiales calcinados a 700°C.

Para el caso de la espectroscopía IR, se muestran las vibraciones de algunos de los enlaces en la superficie de la alúmina, principalmente de los grupos hidroxilo, que se reportan en la sección 5.4 de resultados. Se observa la presencia de iones OH en la superficie de los materiales, a pesar de haber sido calcinados a 700°C, donde la deshidroxilación ya se ha llevado a cabo. Sin embargo, la alúmina tiene la capacidad de recuperar y retener una gran cantidad de iones OH. Debido a esta retención de grupos hidroxilo, los materiales siguen perdiendo peso después de los 600°C, aún cuando ya han sucedido los procesos térmicos más relevantes. Por tanto, la pérdida ligera de peso que se observa en TGA se atribuye a la desorción de los grupos OHs, que de acuerdo con Wang y col. (1999), se incorporan en la alúmina ocupando vacancias en los sitios octaédricos.

En los materiales que contienen ceria, no se descarta la posibilidad de que los OHs se incorporen tanto en alúmina como en ceria. Los óxidos mixtos de alúmina ceria presentan, aparte de las bandas de vibraciones observadas para la alúmina, un pico a 2347 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de CO_2 . Rogemond y col. (1995) encontraron que la adsorción de CO_2 sobre los grupos hidroxilo de la alúmina forman especies hidrogenocarbonadas, las cuales presentan una banda de adsorción de 1235 cm^{-1} por FTIR, por lo que se descarta, en este trabajo, que las moléculas de CO_2 sean adsorbidas en alúmina, ya que no se observa ninguna señal, con ese número de onda, en los espectros de las muestras A y AC2. Por otro lado, Sharma y col. (2000) encontraron evidencias de oxidación de ceria por CO_2 , por lo que esta molécula pudo ser adsorbida del medio ambiente por la ceria superficial en el soporte. En ese sentido, la adsorción de CO_2 ambiental en la superficie de la muestra AC2, está influenciada fuertemente por la presencia de ceria en el soporte.

Se conoce que en las reacciones de 2-propanol, la formación de propileno y DIPE se produce en sitios ácidos (Lewis y Brønsted) y que la producción de acetona requiere tanto sitios ácidos como básicos (Rekoske y Barteau, 1997). Los cuatro soportes utilizados presentaron la formación única hacia propileno en un intervalo de temperatura de $150\text{-}250^\circ\text{C}$, lo cual indica la presencia de sitios ácidos. La ausencia de formación de acetona indica que no existen sitios básicos o que, de llegar a existir éstos, no tienen la suficiente fuerza para dirigir la reacción hacia la deshidrogenación de 2-propanol. Lo anterior está de acuerdo con lo reportado por Pérez y Viveros (1998) y en Tanabe y col. (1989), que reportan a la alúmina como una superficie con sitios ácidos, que corresponden al mecanismo de deshidratación de alcoholes tipo E_1 .

Los óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ presentan actividades menores a las de la alúmina, en las reacciones de 2-propanol. Esto se puede atribuir a que: a) la ceria aporte menor cantidad de sitios ácidos que la

alúmina en la superficie, y b) la ceria sea incorporada en sitios de acidez de la alúmina. Es posible que sea efecto de los dos sucesos, ya que éstos no se contraponen y, en la tabla 5.2, se puede ver un decremento en el comportamiento ácido de los soportes en función del contenido de ceria. Una explicación más detallada del inciso b) se da más adelante, junto con la explicación de la formación de óxidos mixtos.

Los valores de la energía de activación de la deshidratación de alcoholes de los materiales que contienen ceria, comparados con los de alúmina, varían ligeramente, lo que indica que la cantidad de ceria adicionada al soporte no promueve cambios en los mecanismos de reacción en la superficie, de tal manera que sólo incide en la disminución de actividad para la deshidratación del 2-propanol.

En las reacciones de deshidratación de 1-butanol, se corrobora la presencia de sitios ácidos en la alúmina, cuya actividad catalítica se ve disminuida conforme se adiciona ceria en el soporte. También, se descarta la presencia de sitios básicos, debido a la ausencia de butanona como producto de la deshidrogenación del 1-butanol. Por último, los valores de las energías de activación son cercanos, lo que sugiere que los mecanismos de deshidratación de los alcoholes son similares en los soportes sintetizados. La actividad catalítica, al igual que en 2-propanol, se ve disminuida al formarse óxidos mixtos de alúmina-ceria.

En este trabajo, al referirse a la formación de óxido mixto se aplica la definición de Miller y Ko (1997), que proponen que los óxidos mixtos son aquellos que se aproximan a la homogeneidad en todo el seno del material, a escala molecular. Para el caso de las propiedades ácidas, en Tanabe y col. (1989) se presentan una extensión de las hipótesis de Thomas, la cual formaliza las reglas para determinar la posible generación de sitios ácidos (Lewis y Bronsted) con base a las coordinaciones en los óxidos mixtos. Tanabe postula que: 1) los cationes mantienen el número de coordinación que poseen en el

óxido simple y 2) el oxígeno asume el número de coordinación que tiene en el óxido de mayor contenido en el material. De acuerdo con las reglas, la generación de acidez es causada por un exceso de carga positiva o negativa en la estructura modelo de un óxido mixto.

En este trabajo se sintetizaron óxidos mixtos de aluminio y cerio, con mayor contenido de alúmina, que se representan por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. En una estructura de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, los números de coordinación de los cationes en los óxidos simples son de 8 para alúmina y 6 para cerio y éstos se mantienen en la formación del óxido mixto, de acuerdo a lo descrito en el párrafo anterior. Para obtener el número de coordinación del oxígeno, se divide la valencia entre el número de coordinación de Al (mayor proporción), lo cual da una distribución de carga de $+3/6$ en cada oxígeno, de lo que se deriva que el número de coordinación del oxígeno en el óxido mixto es de 4, para completar su valencia -2 . Así, la distribución de carga de la ceria es de $4/8$ y, debido a que la ceria tiene valencia de $+4$, la distribución de carga del oxígeno es de $4/8$; por tanto, la diferencia de carga es igual con cero. En este caso, no existe generación de acidez Lewis o Bronsted, al formarse el óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, con mayor contenido de alúmina.

Por lo tanto, los materiales que contienen ceria disminuyen los valores de sus propiedades superficiales y texturales, lo cual es más evidente en los materiales sintetizados por el método A; en el caso de área y acidez superficiales, la posible incorporación de la ceria en los sitios activos o las vacancias que generan acidez y áreas elevadas, disminuye dichas propiedades. El material AC5-B, que presenta estas propiedades más cercanas a las que ofrece la alúmina, nos indica una incorporación pobre de la ceria sobre la matriz de la alúmina.

6.2. Caracterización de los catalizadores

El óxido de platino (presente en los catalizadores calcinados) presenta un efecto contrario al descrito para la ceria, ya que promueve la disminución de las energías de activación y aumenta las tasas de deshidratación en la reacción de 2-propanol. Se puede pensar que el óxido de platino participa en los mecanismos de reacción aportando sitios ácidos, pero también puede ser un efecto de su naturaleza electrónica la que promueva la deshidratación del alcohol.

El platino en fase metálica, por su naturaleza de metal de transición, tiene la capacidad deshidrogenante e hidrogenante (Cotton y Wilkinson, 1976). Es por esto, que en la reacción de 2-propanol los materiales reducidos promueven alta selectividad hacia la formación de acetona. Esta selectividad se incrementa en los materiales que contienen ceria debido a que, como se explicó para los soportes, ésta disminuye la actividad hacia la formación de propileno.

En la reacción de 2-propanol, los materiales reducidos presentan la producción de acetona a temperaturas bajas, y a medida que ésta aumenta sucede un cambio brusco de selectividad alta de acetona a propileno, en el rango de 240-280°C, resultado que podría explicarse mediante la siguientes hipótesis:

1. Podría suponerse la re-oxidación del platino a esa temperatura producido por el desprendimiento de oxígeno de las moléculas oxigenadas (e.g. 2-propanol y acetona) presentes en la reacción.
2. Es posible que el cambio de selectividad en la producción de acetona sea efecto único del mecanismo de reacción. Gallardo-Amores y col. (1999) encontraron que la oxidación de 2-propanol en Mn_3O_4 produce casi exclusivamente acetona hasta los 240°C, con pequeñas cantidades de acetaldehído, ácido acético y propileno y, que a altas temperaturas la selectividad hacia acetona cae rápidamente a cero, mientras la selectividad a CO_2 crece a más del 95% a 260°C. Ellos

también detectaron el decaimiento de la selectividad hacia acetona desde 100% hasta cero, mientras incrementa la producción de propileno, para la oxidación del alcohol en Mn-TiO₂.

3. Debido a que el platino reducido sufre una desactivación, ésta puede atribuirse a la quimisorción de compuestos oxigenados en la superficie de platino. Se ha reportado que la secuencia de reacción para la descomposición de alcoholes en los metales del grupo del platino (Mavrikakis y Barteau, 1998), involucran la formación de un alcóxido intermediario vía la eliminación del hidrógeno del grupo hidroxilo, seguido de una sustracción de α -H que conduce a un intermediario aldehído ligado a la superficie, ya sea por los átomos de carbono y oxígeno de la función carbonilo, o sólo el átomo de oxígeno. La primera forma se designa como conformación $\eta^2(\text{C},\text{O})$, y la segunda como conformación $\eta^1(\text{O})$. Por tanto, es posible que se presente al menos una de estas dos formas de adsorción de oxigenados sobre la superficie del platino soportado.

Para dilucidar entre las tres hipótesis, se realizaron dos experimentos:

- a) El catalizador reducido se utilizó en la descomposición de 2-propanol, y se llevó arriba de la temperatura donde cambia la selectividad (i.e. 300°C); después, se probó en la descomposición del 2-propanol a temperaturas más bajas (200°C), donde el material era muy activo para la producción de acetona. Sin embargo, a esta temperatura se detectó esencialmente propileno y pequeñas trazas de acetona, es decir, el material había perdido su capacidad deshidrogenante.
- b) Al catalizador que fue utilizado en la reacción, se le hizo pasar N₂ a 500°C; una vez limpio el material, se probó en la descomposición del 2-propanol, presentando actividad ligeramente menor que el material fresco.

Con lo observado en el experimento b), y como se sabe que el platino soportado en alúmina se re-oxida a temperaturas mayores de 500°C, se descarta automáticamente la hipótesis 1.

Con el experimento del inciso a), se descarta que el cambio de selectividad se deba solamente a los mecanismos de reacción a esa temperatura (hipótesis 2) y, junto con el experimento del inciso b), se fortalece el argumento de que un producto oxigenado se adsorbe en la superficie del platino (hipótesis 3), ya que puede ser removido al limpiar el catalizador con flujo de N_2 a $500^\circ C$.

La adsorción de estos compuestos se corrobora mediante IR (figura 5.9.3), con la aparición de dos bandas débiles en 2926 y 2852 cm^{-1} , que se atribuyen a las vibraciones asimétricas de los enlaces C-H que, en este caso, corresponde a los orgánicos adsorbidos en el platino. Además, existe la evidencia de la aparición de un pico cromatográfico en el mismo tiempo de retención del propileno, que de ser identificado, podría dar los elementos para saber cual compuesto se está produciendo a partir de la temperatura donde se observa la desactivación del platino, y poder dilucidar tanto el mecanismo como el compuesto adsorbido. Este compuesto podría ser cualquier derivado oxigenado del 2-propanol (e.g. propanaldehído) que tenga un tiempo de retención muy cercano al del propileno.

En los catalizadores que contienen ceria, se desplaza la temperatura a la cual se desactiva el Pt^0 (ver figura 6.2.1), debido a que promueve la disminución de propileno, así como a su función de retener oxígeno, compitiendo con el platino en la adsorción de los oxígenos presentes en los compuestos intermediarios de la reacción.

El material $Pt^0/AC5-B$ no presenta un desplazamiento tan evidente como el descrito para la muestra $Pt^0/AC5$ (ver figura 6.2.2) y su comportamiento se acerca más al de platino sobre alúmina. Como se menciona en la sección 6.1, la ceria de este material no logra una buena interacción con la red de la alúmina, por lo que tiene una participación débil en los procesos de reacción en la superficie.

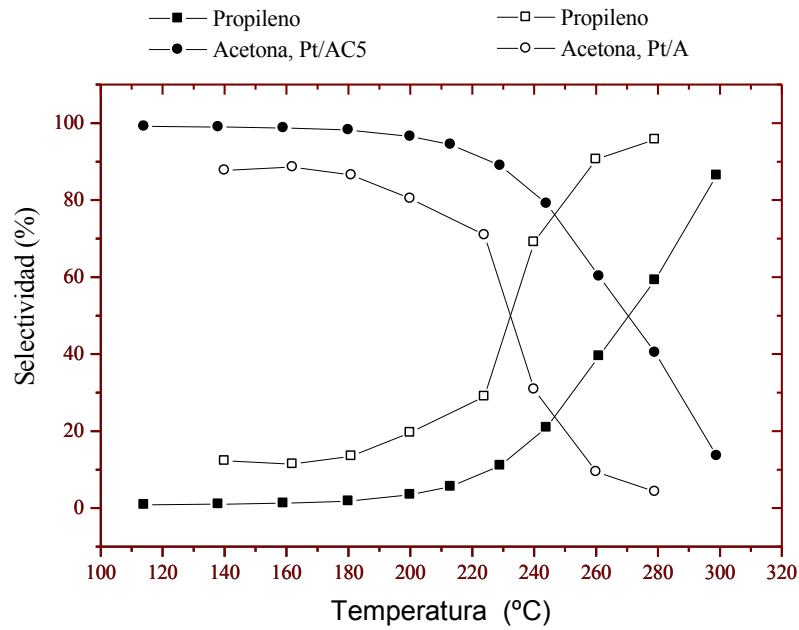


Figura 6.2.1. Selectividad en la reacción de 2-propanol para los catalizadores Pt°/A y Pt°/AC5

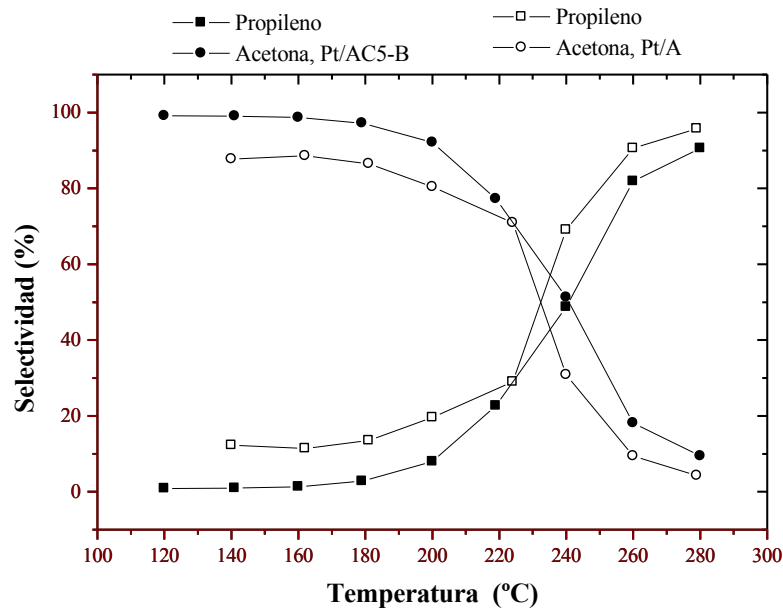


Figura 6.2.2. Selectividad en la reacción de 2-propanol para los catalizadores Pt°/A y Pt°/AC5-B

En la literatura se encuentran diferentes perfiles para la reducción de catalizadores de platino soportado en alúmina. Se han reportado perfiles de TPR que contienen una sola banda de reducción de platino: a) a 320°C, atribuida por Rogemond y col. (1997) a la reducción de PtO, lo cual fue validado por XPS; y b) a 130°C, atribuida por Shyu y Otto (1989) a la reducción de partículas grandes de PtO₂, para un catalizador con alto contenido de platino (10% peso).

Mucho investigadores han encontrado dos bandas de consumo para la reducción de platino soportado en alúmina: a) Prestvik y col. (1988) encontraron dos picos de reducción a 300 y 400°C, y las atribuyeron a la reducción de Pt⁺⁴; b) Malet y col. (1989) reportaron las bandas a 300 y 450°C correspondientes a la reducción de Pt⁺⁴ a Pt⁰ en catalizadores con precursores clorados y, para catalizadores libres de cloro los picos se presentaron a 280 y 430°C, pero la reducción fue de Pt⁺² a Pt⁰; c) Laiyuan y col. (1994) encontraron los picos de reducción a 300 y 435°C en catalizadores con 0.5% Pt/Al₂O₃; d) Pitchon y col. (1996) reporta los picos a 150 y 270°C, y los atribuye a la reducción de partículas de PtO₂ y a PtO disperso en el soporte, respectivamente.

Conviene mencionar que los catalizadores obtenidos en este trabajo fueron preparados con precursores de cloruro. En este sentido, Lieske y col. (1983) mostraron, utilizando la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis, que los catalizadores formados a partir de la impregnación de H₂PtCl₆ en alúmina forman cloruros en la superficie después de ser calcinados. La oxidación a 300°C resulta en la formación de especies (Pt^{IV}(OH)_xCl_y)_s, mientras que la calcinación a 500°C produce especies (Pt^{IV}O_xCl_y)_s. Las temperaturas de reducción para estos complejos superficiales fueron de 260 y 290°C, respectivamente.

En resumen, generalmente se reporta para Pt/Al₂O₃ calcinado a 500°C, un pico de reducción a 300°C y un pico/hombro adicional a los 450°C. El perfil para la muestra de Pt/Al₂O₃ resulta consistente con los reportados con dos bandas de consumo de H₂, presentando además, una pequeña señal a 150°C. Este primer pico, se atribuye a la reducción de partículas grandes, tal vez de PtO₂, con poca interacción con la alúmina. El segundo pico correlaciona bien con la reducción del complejo (Pt^{IV}O_xCl_y)_s reportada por Lieske y col. El hombro que aparece enseguida del pico principal, se atribuye a la reducción de las especies de Pt que tienen una interacción más fuerte con el soporte.

Como se observa en la figura 6.2.3, el perfil de TPR para la muestra Pt/AC5 presenta el mismo comportamiento para la reducción de las especies de Pt; sin embargo, el segundo pico tiene una mayor intensidad que el de Pt/A. Esto se debe a que el platino y la ceria se reducen simultáneamente, presentando una sola banda de reducción en estos dos materiales, lo que coincide con los resultados de Rogemond y col. (1997), que encontraron que el platino promueve la reducción de la ceria a menores temperaturas (416°C) en el sistema Pt/Al₂O₃-CeO₂, ya que el sistema Al₂O₃-CeO₂ presenta el pico de reducción de ceria a 588°C. Se descarta la posibilidad de que la diferencia de consumo de H₂ se deba a la carga del platino, ya que se ha reportado que los materiales con mayor contenido de platino se reducen a menores temperaturas, lo que es contrario a nuestros resultados de la reducción con el catalizador que contiene ceria.

Se observa también una disminución de la intensidad en el tercer pico/hombro (el de alta temperatura) en el perfil de TPR de la muestra Pt/AC5 debida a una interacción preferencial que tiene el platino con la ceria, en comparación con la alúmina. Este hombro corresponde a la interacción más fuerte del platino con el soporte, y dado que se tiene una disminución en la muestra con soporte alúmina-ceria, se puede pensar que la interacción platino-soporte disminuye con la interacción de la ceria con la alúmina.

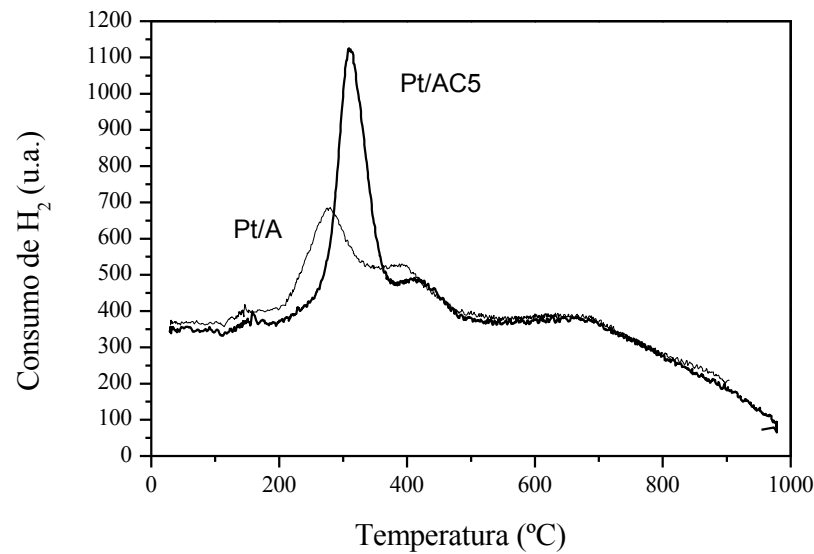


Figura 6.3.3. Perfiles de TPR para las muestras Pt/A y Pt/AC5

6.3 Actividad Catalítica en la Combustión de 1-Butanol y Tolueno

En las reacciones de combustión de 1-butanol, se observa que los materiales que contienen ceria disminuyen el encendido de la reacción (light-off). Lo anterior genera dos posibles explicaciones:

- 1) La capacidad de la ceria de almacenar y desprender oxígeno influye en la temperatura a la cual sucede el aumento de la tasa de reacción. Es posible que el oxígeno de la superficie en la ceria participe en el mecanismo de la combustión del alcohol, por lo que cambia el comportamiento catalítico al disminuir las temperaturas de aumento de actividad y conversión total. Hay que recordar que el mecanismo para la combustión implica el oxígeno tanto de la superficie, como el de la red (Zwinkels, 1993); en el caso de los materiales que contienen ceria, ésta podría favorecer la cantidad de oxígenos reactivos para la oxidación catalítica del hidrocarburo.
- 2) Debido a que la interacción del platino con la alúmina es más fuerte que con el soporte mixto, la actividad catalítica del catalizador de Pt/A disminuye con respecto a la de Pt/AC5, fortaleciendo la hipótesis presentada en la discusión de TPR. Esto es, debido a una interacción fuerte de la alúmina

con la ceria, se disminuye la interacción del soporte del óxido mixto con el platino, promoviendo una mayor actividad del platino en la superficie catalítica.

Es importante destacar que ambas hipótesis satisfacen la explicación de los resultados, y que no se tienen elementos para dilucidar entre ellas.

Los resultados para la combustión de tolueno muestran, también, que los materiales que contienen ceria disminuyen las temperaturas de incremento de actividad (light-off) para conversiones altas. Sin embargo, la cantidad de ceria no resultó proporcional al aumento de actividad catalítica mencionado. Es evidente que el tolueno presenta una gran dificultad para su oxidación profunda con respecto al 1-butanol; esto se debe a que el butanol es una molécula más ligera (C_4 vs. C_7) y, además, está oxigenada, lo que contribuye a la combustión. Aún cuando se han reportado temperaturas de oxidación cercanas entre butanol y benceno, cabe mencionar que el tolueno es una molécula con mayor complejidad estructural que el benceno, que resulta ser un anillo plano.

El efecto producido por la ceria en disminuir la temperatura en el incremento de la pendiente de reacción, puede ser aprovechado para la eliminación catalítica de compuestos orgánicos volátiles, ya que reduce la energía requerida para eliminar el 95 % de los hidrocarburos. Otra aplicación sería en la combustión automotriz, sobre todo en el encendido del motor, donde la temperatura es baja y la combustión de hidrocarburos es deficiente.

CONCLUSIONES

La discusión de los resultados para la caracterización de los materiales de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ con 0, 2 y 5% de peso en ceria, y sintetizados por la ruta ácida del proceso sol-gel, nos lleva a las siguientes conclusiones:

- Todos los materiales tienen un comportamiento térmico similar, esto es, presentan los mismos procesos térmicos entre los 20 y 1000°C, y mantienen áreas elevadas hasta 700°C.
- Los óxidos mixtos de alúmina y ceria ofrecen valores de las propiedades texturales (área superficial y volumen de poro) inferiores a los de la alúmina.
- Los materiales que contienen ceria presentan el mismo grado de cristalinidad que la alúmina pura. Tanto los precursores (materiales secos), como los soportes (materiales calcinados a 700°C) presentan bandas amplias y difusas en DRX. Hasta que éstos se calcinan a 1000°C no se detecta γ -alúmina, debido al crecimiento de cristales a estas condiciones.
- La acidez de los soportes, determinada por la deshidratación de 2-propanol y 1-butanol, disminuye con el contenido de ceria en la matriz de la alúmina. Debido a que las energías de activación son cercanas, se tiene el mismo mecanismo de deshidratación de alcoholes.

Comparando el material AC5-B, que contienen 5% de ceria y sintetizado por la ruta diferentes básica (método B) con respecto a los materiales obtenidos por la ruta ácida (método A), se concluye:

- Las muestras obtenidas por las diferentes rutas sol-gel, presentan diferencias en la exotermicidad de los procesos de combustión. Ello indica notables diferencias en el contenido de orgánicos presentes en las estructuras de los materiales secos. Además, los materiales sintetizados por el método A son estables en el rango de 600-1000°C, es decir, no presentan pérdida de masa ni procesos térmicos apreciables; no así el material AC5-B, que tiene una gran pérdida de masa entre 800°C-1000°C.

- El material obtenido por el método B, presenta volumen de poro y área superficial con valores superiores al de su análogo preparado por el método A, incluso ligeramente superiores a la muestra de alúmina pura.

En general, para todos los materiales mencionados arriba se tienen las siguientes conclusiones:

- El comportamiento observado para las áreas superficiales, en función de la temperatura de calcinación, es independiente de la adición de ceria y el método de preparación.
- Todos los materiales conservan buenas propiedades texturales, área superficial de 100-150 m²/g y volumen de poro ~ 1 cm³/g, aún cuando se calcinan a 1000°C por 4 h.
- La ruta de síntesis influye en la incorporación de la ceria en la matriz de la alúmina, dando como resultado propiedades texturales diferentes en los materiales.
- La ruta ácida presenta una mejor incorporación de la ceria en la red de la alúmina. Debido a que el material obtenido en medio básico presenta una pobre interacción de la ceria con la alúmina, tiende al comportamiento de la alúmina pura.

De la caracterización de los catalizadores de platino soportado, podemos enunciar lo siguiente:

- Para los catalizadores calcinados, el óxido de platino presenta un efecto contrario al descrito para la ceria, ya que disminuye ligeramente las energías de activación y aumenta las tasas de reacción en la deshidratación de 2-propanol.
- También para los catalizadores calcinados, la acidez (representada por la actividad en la deshidratación de 2-propanol) disminuye con el contenido de ceria en el soporte. Además, ya que las energías de activación son cercanas tanto en soportes como en catalizadores, se tiene el mismo mecanismo de deshidratación del alcohol.

- Los catalizadores reducidos producen propileno y acetona a partir de la molécula 2-propanol, con alta selectividad hacia la deshidrogenación del alcohol a bajas temperaturas (120-240°C). Sin embargo, entre 240-280°C, se presenta un cambio brusco de selectividad, producto de la quimisorción de un compuesto oxigenado presente en esas condiciones de reacción.
- En los catalizadores que contienen ceria se desplaza la temperatura a la cual se desactiva el Pt⁰, debido a que favorece una menor producción de propileno, así como también a su función de retener oxígeno, compitiendo con el platino en la adsorción de los compuestos oxigenados de la reacción.
- En el caso del material Pt⁰/AC5- B, éste no presenta un desplazamiento tan evidente como el descrito para la muestra Pt⁰/AC5, y su comportamiento se acerca más al de platino sobre alúmina. Como se menciona en párrafos anteriores, la ceria de este material no logra una buena interacción con la red de la alúmina, por lo que tiene una participación débil en los procesos de reacción en la superficie.
- Los materiales de platino soportado en A y AC5 (obtenidos por el método A, con 0 y 5% de ceria, respectivamente), presentan tres bandas de reducción de platino. La primera se atribuye a la reducción de partículas grandes, con poca interacción con alúmina; el segundo pico correlaciona bien con la reducción de complejos clorados de Pt^{IV} y; el tercer pico se debe a la reducción de especies de Pt en interacción más fuerte con el soporte.
- En el catalizador Pt/AC5, el platino y la ceria se reducen a una misma temperatura, que corresponde al segundo pico mencionado en el párrafo anterior. Además, debido a esta reducción preferencial y conjunta del platino con ceria, se disminuye la banda de reducción de Pt, en interacción fuerte con el soporte, con respecto a la muestra Pt/alúmina.

Por último, las evaluaciones catalíticas de los catalizadores para la combustión de compuestos orgánicos volátiles, nos dicen que:

- La actividad en la combustión del 1-butanol aumenta con el contenido de ceria, en los soportes sintetizados por la ruta ácida del proceso sol-gel; es decir, tanto el aumento de conversión de 1-butanol, como la conversión total se favorece a menores temperaturas de reacción cuando se adiciona ceria al soporte.
- En la combustión de tolueno, los materiales que contienen ceria en interacción con la alúmina, disminuyen la temperatura del encendido de la reacción (light-off).
- De nuevo, el platino soportado en el material obtenido por el método B presenta un comportamiento catalítico cercano al de la Pt/alúmina, que corrobora lo mencionado sobre la pobre interacción entre ceria y alúmina en ese material y que indica, además, que en los materiales obtenidos por el método A existe una buena interacción $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arai, H., y col., 1986, *Applied Catalysis*, **26**, 265-276.
- Armor J.N., 1995, Review of VOCs, *Applied Catalysis B: Environmental*, **5**, N27.
- Barresi, A.A., y Baldi, G., 1994, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2964.
- Berteau, P., Delmon, B., Dallons, J.L. y Van Gysel, A., 1991, Acid-base Properties of Silica-aluminas: Use of 1-butanol Dehydration as a test reaction, *Applied Catalysis*, **70**, 307-323.
- Bunluesin T., Gorte R.J., Graham G.W., 1997, CO oxidation for the characterization of reducibility in oxygen storage components of three-way automotive catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, **14**, 105-115.
- Bunluesin T., Gorte R.J., Graham G.W., 1998, Studies of de water-gas-shift reaction on ceria supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen-storage properties, *Applied Catalysis B: Environmental*, **15**, 107-114.
- Cordi E.M., O'Neill P.J., Falconer J.L., 1997, Transient oxidation of volatile organic compounds on a CuO/Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, **14**, 23-26.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., 1978, *Fundamentos de Química Inorgánica*, LIMUSA.
- Escobar, J., 2000, Síntesis, caracterización y propiedades hidrogenantes de sistemas a base de Ni soportado, *Tesis Doctoral*, UAM-Iztapalapa, CBI, México.
- Escobar, J., De los Reyes, J.A., Viveros, T., 2000, Influence of the Synthesis Additive on the Textural and Structural Characteristics of Sol-Gel Al₂O₃-TiO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 666-672.
- Escobar, J., Viveros, T., De los Reyes, J.A., 1995, Efecto de las condiciones de preparación sobre el sinterizado de soportes alúmina-titania, *Actas del XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 1411-1416.

- Gallardo-Amores, J.M., Armaroli, T., Ramis, G., Finocchio, E., Busca, G., 1999, A study of anatase-supported Mn oxide as catalysts for 2-propanol oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, **22**, 249-259.
- Guzmán, J., Trejo, J., Pérez, H., y Viveros, T., 1998, Efecto de la preparación de óxidos mixtos de Zr-Ti como soportes catalíticos, *Memorias del XIX encuentro nacional AMIDIQ*, 157-158.
- Hermia, J., Vigneron, S., 1993, *Catalysis Today*, **17**, 349.
- Horsley, J.A., 1993, Catalytic Environmental Report, *Catalytic Studies Division, Mountain View, CA, USA*, **E4**.
- Keller, R.A y Dyer, J.A., 1998, Abating Halogenated VOCs, *Chemical Engineering*, January, 100-105.
- Knözinger, H. y Ratnasamy, P., 1978, Catalytic Aluminas: Surface Models And Characterization of Surface Sites, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **17(1)**, 31-70.
- Kundakovic, Lj., Flytani-Stephanopoulos, 1998, Reduction Characteristics of Copper Oxide in Cerium-Zirconium Oxide Systems, *Applied Catalysis A: General*, **171**, 13-29.
- Laiyuan, C., Yuequin, N., Jingling, Z., Liwu, L., Xihui, L. y Sen, C., 1994, Structure Characterization of Platinum/Alumina, Rhenium/Alumina and Platinum-Rhenium/Alumina Catalysts, *Journal of Catalysis*, **145**, 132-140.
- Leitenburg, C., Trovarelli, A., Kaspar, J., 1997, A Temperature Programmed on Transient Kinetic Study of CO₂ Activation and Methanation over CeO₂ Supported Noble Metals, *Journal of Catalysis*, **166**, 98-107.
- Levenspiel, O., 1986, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Reverté.
- Lieske, H., Lietz, G., Spindler, H. y Völter, J., 1983, Reactions of Platinum in Oxygen- and Hydrogen-Treated Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts, *Journal of Catalysis*, **81**, 8-16.
- Lippens, B.C. y Steggerda, J.J., 1970, *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, B.G. Linsed Ed., Academic Press.
- Livage, J. y Sanchez, C., 1992, Sol-Gel chemistry, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **145**, 11-19.

- Mackenzie, J.D., 1988, Application of the Sol-Gel process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**, 162-168.
- Malet, P. y Caballero, A., 1988, The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **84 (7)**, 2369-2375.
- Malet, P., Munera, G. y Caballero, A., 1989, Effect of Chlorine in the Formation of PtRe Alloys in PtRe/Al₂O₃ Catalysts, *Journal of Catalysis*, **115**, 567-579.
- Mavrikakis, M. y Barteau, M.A., 1998, Oxigenate Reaction Pathways on Transition Metal Surfaces, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **131**, 135-147.
- Miller, J.B., Ko, E.I., 1997, Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method, *Catalysis Today*, **35 (3)**, 269-292.
- Mizukami, F., Maeda, K., Watanabe, M., Masuda, K., Sano, T., Kuno, K., 1991, Preparation of thermostable high surface-area aluminas and properties of alumina supported Pt catalysts, *Catalysts and Automotive Pollution Control II*, 557-568.
- Monti, D.A., Baiker, A., 1987, Temperature-Programmed Reduction. Parametric Sensitivity and Estimation of Kinetic Parameters, *Journal of Catalysis*, **83**, 323-335.
- Montoya, J.A., Viveros, T., Domínguez, J.M., Canales, J.A., Schifer, I., 1992, On Effects of de Sol-Gel Synthesis Parameters on textural and Structural Characteristics of TiO₂, *Catalysis Letters*, **15**, 207-217.
- Morooka, Y. y Ozaki, A. 1966, *Journal of Catalysis*, **5**, 116-124
- Múgica-Alvarez, V., Ruiz-Santoyo, M., Aguirre-Saldívar, R., 1997, Determinación de los perfiles de emisión de diversas fuentes y su aplicación en los modelos receptores, *Educación Química*, **8 (2)**, 87-93.
- Papaefthimiou P., Ionides T., Verykios X.E, 1997, Combustion on non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, **13**, 175-184.

- Papaefthimiou P., Ionnides T., Verykios X.E, 1998, Performance of doped Pt/TiO₂ (W⁶⁺) catalyst for combustion of volatile organic compounds, *Applied Catalysis B: Environmental*, **15**, 75-92.
- Pérez, G., 1997, Actividad y Desactivación de catalizadores de Ni soportados en óxidos mixtos de alúmina y titania, *Tesis de Maestría en I.Q.*, UAM-Iztapalapa, CBI, México.
- Pérez, G. y Viveros, T., 1998, Estudio de la deshidratación del 2-propanol en TiO₂ y óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ y TiO₂-SiO₂ Sol-Gel, *Memorias del XIX encuentro nacional AMIDIQ*, 115-116.
- Pina, M.P., Menéndez, M., Santamaría, J., 1996, The knudsen-diffusion catalytic membrane reactor: an efficient contactor for the combustion of the volatile organic compounds, *Applied Catalysis B: Environmental*, **11**, 19-27.
- Pitchon, V., Zins, J.F., Hilaire, L., Maire, G., 1996, Influence of platinum on the reducibility of rare earth oxides supported on alumina, Elsevier Science B.V., Amsterdam, Vol. **59**, No. **2**, 203-209.
- Prestvik, R., Moljord, K., Grande, K. y Holmen, A., 1998, The Influence of Pretreatment on the Metal Function of a Commercial Pt-Re/Al₂O₃ Catalyst, *Journal of Catalysis*, **174**, 119-129.
- Rekoske, J.E., Barteau, M.A., 1997, Kinetic and Selectivity of 2-propanol Conversion on Oxidized Anatase TiO₂, *Journal of Catalysis*, **165**, 57-72.
- Rodríguez, O., González, F., Bosch, P., Portilla, M., Viveros, T., 1992, Physical characterization of TiO₂ and Al₂O₃ prepared by precipitation and sol-gel methods, *Catalysis Today*, **14**, 243-252.
- Rogemond E., Fréty R., Perrichon V., Primet M., Salasc S., Chevrier M., Gauthier C., Mathis F., 1997, Preparation of Alumina-Supported Ceria. II. Measurement of ceria Surface Area after impregnation with Platinum or Rhodium, *Journal of Catalysis*, **169**, 120-131.
- Ruddy, E.N., y Carroll, L.A., 1993, *Chemical Engineering Progresses*, July, 28.
- Sepúlveda-Escribano, A., Coloma, F., Rodríguez-Reinoso, F., 1998, Promoting Effect of Ceria on the Gas Phase Hydrogenation of Crotonaldehyde over Platinum Catalysts, *Journal of Catalysis*, **178**, 649-657.

- Siegell, J.H., 1996, Exploring VOC control options, *Chemical Engineering*, June, 92-96.
- Shelley, S., 1997, Destroying emissions with catalysts, *Chemical Engineering*, July, 92-96.
- Shyu, J.Z., Otto, K., Watkins, W.L.H., Graham, G.W., Belitz, R.K., Gandhi, H.S., 1988, Characterization of Pd/ γ -Alumina Catalysts Containing Ceria, *Journal of Catalysis*, **114**, 23-33.
- Spivey, J.J, 1987, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **26**, 2165.
- Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y. y Hattori, H. 1989, *New Solids Acids and Bases*, Elsevier, 135-200.
- Thomas, J.M., Lambert, R.M., 1980, *Characterisation of Catalysts*, WILEY.
- Thomas, J.M. y Thomas, W.J., 1997, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH.
- Tichenor, B.A., y Palazzolo, 1987, *Environmental Progress*, **6**, 172.
- Trovarelli A., 1996, Catalytic Propierties of Ceria and CeO₂-Containing Materials, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **5**, 439-519.
- Vázquez A., López T., Gómez R., Bokhimi, Morales A., Novaro O., 1997, X-Ray Diffraction, FTIR, and NMR Characterization of Sol- Gel Alumina Doped with Lanthanum and Cerium, *Journal of Solid State Chemistry*, **128**, 161-168.
- Viveros T., Zárata A., López M.A., Montoya J.A., Ruiz R., Portilla M., 1995, Alumina supported modified by Zr an Ti. Synthesis and Characterization, *Preparation Of Catalysts VI*. G. Poncelet et al (eds), Elsevier Science, 807-815.
- Wang, J.A., Bokhimi, X., Morales, A., Novaro, O., 1999, Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline of Sol-Gel Alumina Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, **103 (2)**, 299-303.
- Yao, H.C., y Yu Yao, Y.F., 1984, Ceria in Automotive Exhaust Catalysts, *Journal of Catalysis*, **86**, 254-265.
- Yu Yao, Y.F., 1984, The Oxidation Of CO and Hydrocarbons over Noble Metal Catalysts, *Journal of Catalysis*, **87**, 152-162.

Zwinkels, M.F.M., Jaras, S.G. y Menon P.G., 1993, Catalytic Materials for High-Temperature Combustion, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **35(3)**, 319-358.