

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Química



**Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación
en la Oxidación Catalítica en Fase Líquida de
Aditivos Contaminantes presentes en la
Gasolina**

Tesis presentada por

Ignacio Cuauhtémoc López

para obtener el grado de Doctor en Ciencias
(Química)

Directora de proyecto:
Dra. Gloria Alicia Del Ángel Montes

México DF.

Diciembre 2007

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Departamento de Química



**Catalizadores de Rh-soportado
y su aplicación en la Oxidación
Catalítica en Fase Líquida de Aditivos
Contaminantes presentes en la
Gasolina**

Tesis presentada por

Ignacio Cuauhtémoc López

para obtener el grado de Doctor en Ciencias

(Química)

Directora del proyecto:

Dra. Gloria Alicia Del Ángel Montes

México DF.

Diciembre 2007

Este trabajo se realizó en el Área de Catálisis del Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, bajo la dirección de la Dra. Gloria Alicia Del Ángel Montes, Catedrática de Catálisis.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca con número de registro 162676 otorgada para la realización de los estudios de maestría y doctorado.

Responsable: Dra. Gloria Alicia Del Ángel Montes..

Agradecimientos

Este trabajo es el resultado de las ideas, sugerencias, ayuda y animo de mucha gente, a quienes expreso mi más sincera gratitud.

En primer lugar a mi Directora de proyecto Dra. Gloria Alicia Del Ángel Montes, por su paciencia, atención, consejo y espíritu crítico a través de este tiempo. Definitivamente, no olvidaré sus preguntas, sugerencias y observaciones desde ahora.

Dentro del grupo de catálisis al Dr. Gilberto Torres con quien a través de numerosas discusiones se aclararon muchas de mis dudas, sus consejos fueron altamente apreciados. Al Dr. Ricardo Gómez y a la Dra. Virineya Bertin por su invaluable ayuda en la preparación de la disertación pública del trabajo.

Evidentemente, a mis padres y hermanos que me apoyaron a largo de este tiempo y que sin su ayuda no habría sido lo mismo. Sus ánimos han sido muy importantes para mí. A Verónica Hernández, no habría sido agradable sin ella.

También estoy en deuda con Maria Miguel Reyes por su atención, consejos y ánimo durante la realización del trabajo. Por último, pero no en importancia, a mis amigos Rosy, Ezequiel, Francisco Tzompantzi, Aida, Saúl Campos, Rosendo, Juan, Marcial, Israel, Ubaldo, Lety. Mayra.

A la memoria de mi Señor padre José Luis Gregorio Cuauhtémoc Zarate

Resumen

El tratamiento y el reciclaje de efluentes acuosos son de máximo interés para conseguir un desarrollo sostenible de las actividades humanas. La necesidad de aprovechar en un futuro cercano las aguas residuales de procesos industriales de modo eficaz ha reforzado la investigación sobre métodos de bajo costo para su recuperación, dado que las tecnologías existentes ya no son universalmente aplicables.

La oxidación catalítica en fase líquida (CWAO) del inglés catalytic wet air oxidation) es uno de los procesos emergentes más prometedores particularmente para el tratamiento de aguas contaminadas con materia orgánica, en concentraciones altas, y/o biotóxicas. Sin embargo, la implementación del método es adecuada siempre que se use un catalizador activo y estable. Con este propósito, la actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores de Rh, se evaluaron en la CWAO usando como compuestos modelo, aditivos de la gasolina (MTBE, ETBE y TAME). Durante la CWAO de los éteres, se forman intermediarios como ter-butanol, isopropanol, metanol, etanol y acetona. El rodio soportado en alúmina y alúmina modificada con diferentes contenidos de cerio, demostró ser un material catalítico estable, activo en la oxidación de éteres hasta CO₂, además, con la adición de Ce, produce menor cantidad de productos de oxidación parcial, que únicamente con γ -Al₂O₃.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Oxidación catalítica en fase líquida	2
1.2. Catalizadores empleados en la oxidación catalítica en fase líquida	3
2. HIPÓTESIS	5
3. OBJETIVOS	6
4. METODOLOGÍA	7
4.1. Preparación y Caracterización de Soportes	7
4.1.1. Preparación de los Soportes	7
4.1.2. Caracterización de los soportes	9
4.1.2.1. Difracción de Rayos X	9
4.1.2.2. Superficie específica, S_{BET}	9
4.2. Preparación y Caracterización de Catalizadores	10
4.2.1. Preparación de Catalizadores Monometálicos de Rh	10
4.2.2. Preparación de Catalizadores Bimetálicos de RhSn	11
4.2.3. Caracterización de catalizadores monometálicos y bimetálicos	12
4.2.3.1. Reducción a temperatura programada	12
4.2.3.2. Desorción a temperatura programada (TPD)	12
4.2.3.2.1. TPD DE H_2	12
4.2.3.2.2. TPD DE CO	13
4.2.3.2.3. Dispersión	13
4.2.3.2.4. Área metálica superficial y tamaño de partícula	14
4.2.3.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier para la adsorción de CO	15
4.2.3.4. XPS de los catalizadores soportados	15
4.3. Oxidación catalítica en fase líquida	16
4.3.1. Procedimiento Experimental	16
5. RESULTADOS	
5.1. Caracterización de soportes	20
5.1.1. Difracción de Rayos X	20
5.1.2. Superficie específica, S_{BET}	21
5.1.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	22
5.2. Caracterización de Catalizadores	23
5.2.1. Catalizadores Monometálicos	23
5.2.1.1. Reducción a temperatura programada	24
5.2.1.2. Desorción a temperatura programada	25
5.2.1.2.1. TPD DE H_2	25

5.2.1.2.2. TPD DE CO	25
5.2.1.2.3. Dispersión (D)	27
5.2.1.2.4. Área metálica superficial y tamaño de partícula	28
5.2.1.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier para la adsorción de CO	29
5.2.1.4. XPS de los catalizadores soportados	30
5.2.2. Catalizadores Bimetálicos	33
5.2.2.1. Reducción a temperatura programada	33
5.2.2.2. Desorción a temperatura programada	34
5.2.2.3. XPS de los catalizadores bimetálicos soportados	36
5.2.2.4. FTIR para la adsorción de CO	39
5.3. Evaluación de la actividad catalítica	40
5.3.1. Oxidación Catalítica en Fase Líquida de MTBE	40
5.3.1.1. Oxidación de MTBE en ausencia de catalizador	40
5.3.1.2. Efecto del contenido de Ce	40
5.3.1.3. Efecto de la adición de Sn	45
5.3.2. Oxidación Catalítica en Fase Líquida de ETBE	49
5.3.2.1. Oxidación de ETBE en ausencia de catalizador	49
5.3.2.2. Efecto del contenido de Ce	49
5.3.2.3. Efecto de la adición de Sn	52
5.3.3. Oxidación Catalítica en Fase Líquida de TAME	57
5.3.3.1. Oxidación de TAME en ausencia de catalizador	57
5.3.3.2. Efecto de la adición de Ce	57
5.3.3.3. Efecto de la adición de Sn	58
CONCLUSIONES	62
PERSPECTIVAS	65
ANEXO I	66
ANEXO II	69
ANEXO III	74
ANEXO IV	81
REFERENCIAS	84

1.- Introducción

Durante las últimas décadas, las nuevas legislaciones en materia ambiental se han hecho más estrictas al exigir nuevos límites permisibles de contaminantes o bien la eliminación total de estos. De ahí que la reducción de contaminantes ha sido objeto de una intensa investigación. Así mismo la preservación del agua ha tomado importancia en los últimos años debido a que es utilizada no solo para consumo doméstico, sino también en procesos industriales. La sobreexplotación y la contaminación debida a los diversos procesos industriales, en un futuro cercano se producirían variaciones drásticas a nivel local o global.

Las industrias química, petroquímica y farmacéutica son las principales generadoras de aguas residuales al contener contaminantes orgánicos tóxicos nocivos para la salud y que alteran la vida acuática de los lugares donde son arrojadas. Aunado a esto los mantos freáticos, ríos y lagos, se han visto contaminados con algunas sustancias contaminantes que se precipitan con la lluvia o se filtran de los tanques de almacenamiento. Entre estos contaminantes podemos citar los compuestos utilizados como aditivos de las gasolinas, los cuales aumentan el octanaje de éstas. El aumento de la producción de dichos aditivos se debió a las legislaciones de la década de los noventa que pretendían mejorar el octanaje de las gasolinas y disminuir la emisión de contaminantes atmosféricos tales como CO, NO_x y O₃ [1]. Fue entonces cuando se incrementó el uso de aditivos oxigenados en las gasolinas como metil ter-butil éter (MTBE), etil ter-butil éter (ETBE) y ter-amil metil éter (TAME), los cuales son capaces de mejorar el rendimiento de las gasolinas debido a su alto octanaje (entre 105-110) [2-3]. El uso de gasolinas con cantidades importantes de éteres, además del aumento del parque vehicular en las grandes metrópolis, trajo consigo el aumento de las concentraciones de éstos compuestos en la atmósfera debido a su alta volatilidad. Es sabido también que éstos compuestos son altamente solubles en agua por lo que se detectaron ríos, lagos y mantos freáticos contaminados con MTBE, ETBE y TAME, por la precipitación con la lluvia o por filtración de contenedores de gasolinas o en las áreas cercanas donde se producen [4-5,6]. Debido a esto, se ha intensificado en los últimos años la investigación tanto

de los efectos toxicológicos [7] de éstos compuestos como su tratamiento, para la remoción tanto en fase líquida como en fase gaseosa. Es por ello que la oxidación de estos compuestos por diferentes métodos ha tomado importancia en los últimos años. Entre los métodos de oxidación comúnmente utilizados encontramos los procesos de fitoremediación, radiólisis, biológicos, fotocatalíticos, por sonólisis, por reactivo de fenton, utilizando ozono, así como algunas combinaciones de ellos [8-16]. Algunos de estos métodos originan intermediarios (como acetaldehído, algunos ácidos carboxílicos como el ácido fórmico, los cuales son difíciles de oxidar y se conocen como refractarios), que, requerirán un tratamiento posterior, ya sea para ser oxidados completamente o, en su caso, recuperados, lo que aumentaría el costo de tratamiento del efluente. Es necesario un proceso de tratamiento que sea capaz de oxidar completamente a esos compuestos y que además maximice la selectividad a CO_2 . Uno de los procesos alternativos de destrucción de contaminantes, es la oxidación en fase líquida o Wet Air Oxidation (WAO, por sus siglas en inglés) el cual consiste en una oxidación en medio acuoso a altas temperaturas utilizando oxígeno puro o aire a alta presión [17]. Las presiones utilizadas y reportadas en la literatura oscilan entre 20 y 200 bares, y la temperatura entre 150 y 350°C lo cual hace que este proceso sea altamente costoso para su aplicación industrial. La utilización de catalizadores permite reducir las condiciones de oxidación y aumentar la selectividad a CO_2 .

1.1. Oxidación catalítica en fase líquida

Cuando se emplea un catalizador, este proceso, se denomina oxidación catalítica en fase líquida (OCFL) o Catalytic Wet Air Oxidation por su nombre en inglés (CWAO). Este método es capaz de reducir las condiciones de operación, llevando el sistema a presiones de entre 2 y 20 bares y temperaturas entre 100 y 200°C y dependiendo de las condiciones del proceso (temperatura, presión), se pueden alcanzar dos objetivos diferentes: i) una mineralización total de los contaminantes a CO_2 , N_2 , y H_2O o ii) un incremento de la biodegradabilidad del contaminante al orientar la reacción hacia la formación de subproductos más fáciles de biodegradar.

1.2. Catalizadores empleados en la oxidación catalítica en fase líquida

En las tres últimas décadas, se desarrollaron catalizadores para oxidación en fase líquida de contaminantes. Se probaron catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos, siendo éstos últimos los que acapararon la atención de diferentes grupos de investigación en el mundo. Los catalizadores de cobre son los más activos en este tipo de procesos. Sin embargo, su actividad decae rápidamente debido al lavado de cobre en el efluente, generando así, contaminación por éste metal [18-20] con la necesidad de un proceso adicional de recuperación del metal, lo que eleva el costo del tratamiento de descontaminación. Sin embargo, los catalizadores basados en metales nobles soportados, como Pd, Pt, Ru, Ir y Rh (elementos del grupo VIII) [21-27] han demostrado ser eficientes para este tipo de tratamiento ya que son estables en medio acuoso, es decir, se quedan en el soporte o no son lavados por el efluente, como es el caso del cobre. Los soportes utilizados comúnmente son alúmina (Al_2O_3), óxido de zirconio (ZrO_2), óxido de titanio (TiO_2), óxido de cerio (CeO_2) y carbón. Las alúminas son materiales atractivos como soportes debido a sus grandes áreas superficiales y su costo moderado [28-29]. Las alúminas han sido probadas como soportes tanto para metales como para óxidos metálicos [30]. Se han encontrado aditivos, como CeO_2 , que mejoran sus características y que generan un efecto inhibitorio de la sinterización y transformación de la fase γ -alúmina mejorando así su estabilidad térmica [28]. Este efecto del Ce se cree que es causado por un ciclo redox; importante en los procesos de almacenamiento y liberación de oxígeno [31,32] durante las fluctuaciones aire/combustible que operan en los catalizadores de tres vías [31-33,34]. Además, el óxido de cerio mejora la actividad de los catalizadores debido a las interacciones M-Ce [35], que generan sitios de alta actividad ($-\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{M}^{\delta+}$). Y hacen más eficientes a los catalizadores, en la oxidación en fase líquida de algunos contaminantes orgánicos.

Una de las aportaciones más importantes al desarrollo de catalizadores la hizo el grupo de investigación de S. Imamura [36], el cual desarrolló un catalizador de Mn/Ce capaz de oxidar amoníaco y algunos otros contaminantes; también desarrollaron un catalizador de Co/Bi [37] el cual es capaz de oxidar diferentes

contaminantes como ácido acético, polietilenglicol, n-butilamina, piridina y amoníaco. Este grupo hizo estudios de catalizadores metálicos de Ru, Rh, Pt, Ir y Pd soportados en CeO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, zeolita NaY, ZrO_2 y TiO_2 , de los cuales los mejores catalizadores reportados para oxidación en fase líquida de polietilenglicol fueron Ru, Rh y Pt soportados en CeO_2 con un abatimiento de carbono orgánico total (del inglés, total organic carbon, TOC) del 100%, trabajando a 10 bares de presión de oxígeno y 200°C de temperatura [38]. Otro grupo importante de investigación es el de D. Duprez [39], quienes hicieron estudios con catalizadores de Cu, Fe, Co, Cr, Ni y Ag soportados en TiO_2 , ZrO_2 y CeO_2 , también se han dedicado al estudio de catalizadores empleando metales del grupo VIII entre los que encontramos Pt, Ru, Ir, Pd soportados en CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 y grafito. Estos investigadores oxidaron contaminantes orgánicos como anilina [40], amoníaco [41], fenol [42], ácidos carboxílicos como acrílico [43], maléico [44], acético [45] y recientemente ácido esteárico [46]. Un trabajo reciente demostró la capacidad del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ en la oxidación en fase líquida de fenol a 180°C y 15 bares de presión de oxígeno; demostrando que este soporte por sí solo es capaz de oxidar fenol y que su actividad decae en función del aumento de la cantidad de cerio depositado en alúmina [47].

Por otra parte, hay pocas investigaciones sobre oxidación catalítica de MTBE y de otros compuestos oxigenados en fase gaseosa y menos aún en fase líquida. Un estudio de oxidación en fase gaseosa de MTBE con Pt-Rh mostró que la oxidación completa ocurre a temperaturas por encima de los 500°C [48,49]. Generalmente, estos estudios están dirigidos a la industria automotriz. Prestando atención a las interacciones Rh-alúmina a altas temperaturas en ambientes oxidantes. Hay intereses muy importantes sobre estas interacciones porque representan el modo de desactivación de los catalizadores automotrices que contienen Rh. El rodio se emplea como catalizador debido a sus propiedades catalíticas asociadas con las especies Rh^0 y $\text{Rh}^{\delta+}$, donde los sitios activos están constituidos por especies reducidas y oxidadas del metal [50].

A partir de lo anterior se propone, la siguiente hipótesis y objetivos.

2. Hipótesis.

En reacciones de oxidación en fase líquida de fenoles, se observó que la presencia de cerio mejora la conversión. Además, el óxido de cerio mejora las propiedades oxidativas de los catalizadores metálicos. Por lo tanto, se espera obtener catalizadores de Rh altamente activos en la conversión de éteres y selectivos a CO₂ en reacciones de oxidación catalítica en fase líquida.

Se sabe que la adición de un promotor (Sn, Ge, Fe, Ga) da una mejora en la selectividad. La adición de Sn como promotor a los catalizadores se hará con el fin de estabilizar al Rh, mejorar la selectividad a CO₂ y disminuir la desactivación del catalizador ocasionada por el depósito de carbono en los sitios activos, durante la reacción.

Para alcanzar esta meta se plantea el siguiente objetivo general:

3. Objetivo General:

Estudiar el efecto de la adición de óxido de cerio (CeO_2) y de estaño (Sn) a catalizadores de Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la oxidación de aditivos de las gasolinas en fase líquida.

Objetivos Específicos:

3.1.- Obtención de catalizadores de Rh y RhSn soportados en alúminas modificadas con la adición de diferentes contenidos de Ce (1, 5, 10 y 20%).

3.2.- Determinar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores a través de técnicas de XRD, áreas BET, TPR, TPD, FTIR y XPS.

3.3.- Determinar las propiedades catalíticas de estos catalizadores en las reacciones de oxidación de metil ter-butil éter (MTBE), etil ter-butil éter (ETBE) y ter-amil metil éter (TAME) en medio acuoso.

4. Metodología

4.1. Preparación y Caracterización de Soportes

4.1.1. Preparación de Soportes

Los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ se prepararon a partir de la *Boehmita Catapal B*. Los soportes con diferentes contenidos de Ce se prepararon por el método de impregnación, descrito en el Anexo I. Los contenidos de Ce y *Boehmita Catapal B* (porcentaje en peso), se indican en la Tabla 4.1.1.1.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se preparó a partir de *Boehmita Catapal B*, secada a 120°C durante 12 horas. Después del procedimiento de secado, el sólido se calcinó en flujo de aire de 60 mL/min durante 24 horas. Empleando una rampa de temperatura de 25°C a 650°C con una velocidad de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Finalmente, se enfrió el sistema a temperatura ambiente con la misma velocidad de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, manteniendo el flujo de aire en 60 mL/min.

Tabla 4.1.1.1. Contenido de Ce en soportes. Cantidad de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ empleado. Contenido de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, por gramo de soporte.

soportes	Ce (%peso)	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Boehmita	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	1.35	0.00	0.026
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce1}$	1	1.34	0.03	0.026
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce5}$	5	1.28	0.15	0.026
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce10}$	10	1.22	0.31	0.026
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce20}$	20	1.08	0.62	0.026

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$. Para los soportes con distintos contenidos de Ce, la *Boehmita Catapal B* se impregnó con la cantidad necesaria de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en solución acuosa (Tabla 4.1.1.1).

La preparación se realiza en un rotavapor empleando el siguiente procedimiento:

Se coloca *Boehmita Catapal B* en un matraz de bola con una pequeña cantidad de agua. El contenido requerido de Ce, se disuelve en la mínima cantidad de agua; esta solución se agrega a la de *Boehmita Catapal B* y se deja en agitación durante 3 horas a 30 rpm. Transcurrido este tiempo, con un baño María a 60°C y un vacío de 72 milibares el agua se evapora hasta sequedad.

Posteriormente, los sólidos se secan en una estufa a 120°C, durante 12 horas. Y se calcinan a 650 °C en flujo de aire de 60 mL/min durante 24 horas.

De la misma forma que se hizo con γ -alúmina, cada sólido se coloca en un reactor de cuarzo con lecho fijo para calcinarlo a 650°C en flujo de aire, empleando una rampa de calentamiento con una velocidad de 2°C/min; concluida la calcinación, el sistema se enfría a temperatura ambiente con flujo de aire.

Estos soportes se identifican como:

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

4.1.2. Caracterización de soportes

La caracterización de los soportes se llevó a cabo mediante los métodos descritos en el *Anexo II*.

4.1.2.1. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X nos permitió determinar las diferentes fases de los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ después del tratamiento térmico a 650°C .

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras se obtuvieron con un difractómetro SIEMENS D500 con ánodo de Cu y monocromador de haz secundario con sistema computarizado. La determinación del compuesto se hizo con referencia a las tarjetas 10-0425, 43-1002 que corresponden a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y cerianita (CeO_2), respectivamente.

4.1.2.2. Superficie específica, S_{BET}

El área superficial específica se determinó en un equipo QUANTACHROME Modelo CHEMBET 3000. Para estos análisis se emplearon 0.1 gramos de muestra.

El área BET de las muestras se obtiene por fisisorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido.

4.2. Preparación y Caracterización de Catalizadores

Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación descrito en *Anexo I*.

4.2.1. Preparación de Catalizadores Monometálicos de Rh

Una vez preparados los soportes, el paso siguiente es la preparación del catalizador.

La preparación de catalizadores de Rh/ γ -Al₂O₃ y Rh/ γ -Al₂O₃-Ce se realizó en un rotavapor empleando el siguiente procedimiento:

El soporte se coloca en un matraz de bola con una pequeña cantidad de agua. Mientras que, la cantidad de RhCl₃·3H₂O (Strem Chemicals 99.99%) requerida para un contenido de 1% en peso de Rh (0.0256 g/g_{cat}), se disuelve en la mínima cantidad de agua; esta solución se agrega a la del soporte y se deja en agitación durante 3 horas en un rotavapor a 30 rpm. Finalmente, el agua se evapora empleando baño María a 60°C y un vacío de 72 milibares.

Posteriormente los sólidos se secan en una estufa a 120°C, durante 12 horas.

De la misma forma que se hizo con los soportes, los catalizadores se introducen en un reactor de cuarzo con lecho fijo para calcinarlos a 500°C en flujo de aire de 60 mL/min durante 5 horas, empleando una rampa de calentamiento con una velocidad de 2°C/min; que empieza de temperatura ambiente a 120°C, temperatura que se mantiene durante 1 hora, al pasar este tiempo se incrementa la temperatura hasta 500°C, temperatura que se mantiene durante 5 horas. Una vez concluida la calcinación el sistema se enfría a temperatura ambiente manteniendo el flujo de aire de 60 mL/min.

Entonces, los catalizadores se reducen en flujo de H₂ de 60 mL/min, a 500°C durante 5 horas, temperatura que se logra empleando una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Concluido el tiempo de reducción, el sistema se lleva a temperatura ambiente a una velocidad de 2°C/min, en flujo de hidrógeno de 60 mL/min.

Estos catalizadores se identifican como:

Rh/A	Rh/ γ -Al ₂ O ₃
Rh/ACe1	Rh/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce1
Rh/ACe5	Rh/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce5
Rh/ACe10	Rh/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce10
Rh/ACe20	Rh/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce20

4.2.2. Preparación de Catalizadores Bimetálicos de RhSn

Los catalizadores bimetálicos se prepararon por coimpregnación, de RhCl₃.3H₂O (Strem Chemicals 99.99%) y SnCl₄ (Baker 99.9%), para conseguir la carga teórica de Rh y Sn de 1% en peso respectivamente, y mediante, un rotavapor, se evapora el agua, de acuerdo al siguiente procedimiento.

De la misma forma que con los catalizadores monometálicos, el soporte se coloca en un matraz de bola con una pequeña cantidad de agua. Mientras, las cantidades de RhCl₃.3H₂O y SnCl₄, requeridas para los contenidos de Rh y Sn de 1% respectivamente, se disuelven en un volumen pequeño de agua, para después mezclar estas soluciones y mantenerlas en agitación en el rotavapor durante 3 horas a 30 rpm. Al concluir la agitación, se continúa con los procesos de secado, calcinación y reducción, aplicando las mismas condiciones de tratamiento que para los catalizadores monometálicos.

La denominación de los materiales se hizo en función del material empleado de soporte y de Sn incorporado. Estos catalizadores se identifican como:

RhSn/A	RhSn/ γ -Al ₂ O ₃
RhSn/ACe1	RhSn/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce1
RhSn/ACe5	RhSn/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce5
RhSn/ACe10	RhSn/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce10
RhSn/ACe20	RhSn/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce20

4.2.3. Caracterización de catalizadores monometálicos y bimetálicos

4.2.3.1. Reducción a temperatura programada

La reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores se realizó en un equipo (QUANTACHROME Co) CHEMBET-3000. Los experimentos se realizaron empleando 0.1 gramos de catalizador reducido, al cual se le dio un tratamiento térmico con nitrógeno durante una hora a 400°C, empleando una velocidad de calentamiento de 10°C/min y un flujo de nitrógeno de 10 mL/min. Después, se enfría a temperatura ambiente y se pasa un flujo de la mezcla 5% H₂ / 95% N₂. Los termogramas de TPR se registraron utilizando una rampa de calentamiento a 10°C/min hasta llegar a 500°C con una velocidad de flujo de 10 mL/min.

4.2.3.2. Desorción a temperatura programada (TPD)

4.2.3.2.1. TPD DE H₂

Los estudios de TPD de H₂ se realizaron en un equipo QUANTACHROME Modelo CHEMBET 3000, empleando 0.3 gramos de catalizador (muestra reducida), los cuales se colocan en una celda de cuarzo en forma de U.

El análisis comienza con un tratamiento térmico en flujo de nitrógeno de 60 mL/min a 400°C durante 60 minutos con una rampa de temperatura de 10 °C/min. En seguida se disminuye la temperatura a 300°C, y se permite la quimisorción de H₂ durante 60 minutos, pasando a través del catalizador una mezcla de 25% H₂ / 75% N₂ con una velocidad de flujo de 10 mL/min. Concluida esta etapa, la muestra se enfría a temperatura ambiente en flujo de H₂/N₂ de 10 mL/min. Luego, se purga con N₂ durante 15 minutos, para remover el gas que haya quedado en el sistema (H₂). Finalmente, inicia el análisis de TPD, calentando desde temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) hasta 500°C con flujo de N₂ de 10 mL/min y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

4.2.3.2.2. TPD DE CO

Los estudios de TPD de CO, al igual que los de H₂, se realizaron en un equipo QUANTACHROME Modelo CHEMBET 3000, empleando 0.1 gramos de catalizador, los cuales se colocaron en una celda de cuarzo en forma de **U**.

Los análisis comienzan con un tratamiento térmico en flujo de helio de 60 mL/min a 400°C durante 60 minutos con una rampa de temperatura de 10 °C/min. En seguida se disminuye la temperatura a 300°C, y se permite la quimisorción de CO durante 30 minutos, pasando a través del catalizador una mezcla de 5% CO / 95% He con una velocidad de flujo de 10 mL/min. Concluida esta etapa, la muestra se enfría a temperatura ambiente con la mezcla CO/He; luego se purga el sistema con He durante 15 minutos para remover el gas (CO) que haya quedado en el sistema. Finalmente inicia el análisis de TPD, calentando desde temperatura ambiente (25°C) hasta 500°C con flujo de He de 10 mL/min y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

4.2.3.2.3. Dispersión

La dispersión de rodio se calculó a partir de la desconvolución de los termogramas de desorción de H₂ o CO, relacionando el área bajo la curva de un volumen conocido de H₂ o CO (pulsos de calibración), con el área bajo la curva de los picos de TPD de H₂ o TPD de CO, según el caso. A partir de estos datos se calcula el número de átomos de hidrógeno o moléculas de CO.

El contenido teórico de Rh en átomos, de la muestra analizada, se calcula a partir de los resultados de absorción atómica (Tabla 4.2.3.2.3.1.). Se considera una relación estequiométrica H/Rh = 1 y de CO/Rh = 1.

La dispersión se obtiene a partir de la expresión:

$$\% D = \frac{\# \text{ de átomos de H obtenidos experimentalmente}}{\# \text{ de átomos de Rh teóricos}} * 100$$

Tabla 4.2.3.2.3.1. Contenido de Rh de los catalizadores de Rh y Rh-Sn, obtenido por absorción atómica.

Catalizador	Rh	Catalizador	Rh
r	(%peso)		(%peso)
Rh/A	0.70	RhSn/A	0.79
Rh/ACe1	0.74	RhSn/ACe1	0.83
Rh/ACe5	0.78	RhSn/ACe5	0.88
Rh/ACe10	0.89	RhSn/ACe10	0.95
Rh/ACe20	0.99	RhSn/ACe20	0.89

4.2.3.2.4. Área metálica superficial y tamaño de partícula

De los datos obtenidos por TPD de H₂ y CO, se calcula el área metálica superficial y tamaño de las partículas metálicas. La superficie metálica, **S**, se calcula a partir de la expresión:

$$S = \frac{N^{\circ} \text{ de Avogadro} * \phi}{\text{Peso atómico (Rh)}} * \text{dispersión} \quad \frac{m^2}{g}$$

Siendo Φ la sección transversal del átomo metálico (en Rh $\Phi = 7.6 \text{ \AA}^2$) y **S** la superficie metálica expresada en m²/g de metal.

Una vez conocida la superficie metálica se calcula el tamaño de partícula metálica, suponiendo que posee determinada forma geométrica. La determinación de la forma de las partículas es complicada en un catalizador bien disperso, suponiéndose una forma esférica, cúbica o formas más complejas como icosaédricas o cubooctaédricas.

En nuestro caso, el tamaño de cristal se calcula considerando la forma esférica de la partícula a partir de la expresión donde la densidad, ρ , para Rh es 12.4 g/cm³.

$$d = \frac{6}{\rho * S}$$

4.2.3.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier para la adsorción de CO

Los catalizadores reducidos se analizaron en un espectrofotómetro FTIR NICOLET Magna 560 con resolución de 2 cm^{-1} y 100 barridos. El catalizador se pulveriza en un mortero de ágata para hacer una pastilla (sin aglutinantes), la cual se coloca en una celda, que está acoplada a líneas de vacío y líneas de gases. En seguida, es sometida a un tratamiento en vacío durante 30 min. (1×10^{-6} Torr) a 400°C . Luego, se disminuye la temperatura a 25°C y se adiciona CO (UHP 100% de Praxair) a una presión de 20 Torr. Posteriormente, se evacua el exceso de CO con vacío por 30 min para después obtener los espectros de FTIR.

4.2.3.4. XPS de los catalizadores soportados

Los análisis de XPS se realizaron en un espectrómetro THERMO VG ESCALAB 250, equipado con un ánodo de aluminio (energía de 1486.8 eV) y sistema monocromador de rayos X. La fuente de rayos X fue de 15 KV, 150 Watts y 7.5 mA, energía en paso de 150 eV y step size de 1 eV. Para corregir el efecto de carga en el espectro de rayos X, todas las energías de enlace fueron referidas a la línea de carbón C 1s a 284.6eV.

Las muestras ya reducidas se colocaron sobre una película delgada de estaño e indio para su análisis.

4.3. Oxidación catalítica en fase líquida

Se evaluó la actividad catalítica y selectividad a CO₂ de los catalizadores de rodio en la oxidación en fase líquida de aditivos contaminantes presentes en la gasolina, a 120°C y 10 bares de presión de oxígeno.

4.3.1. Procedimiento Experimental.

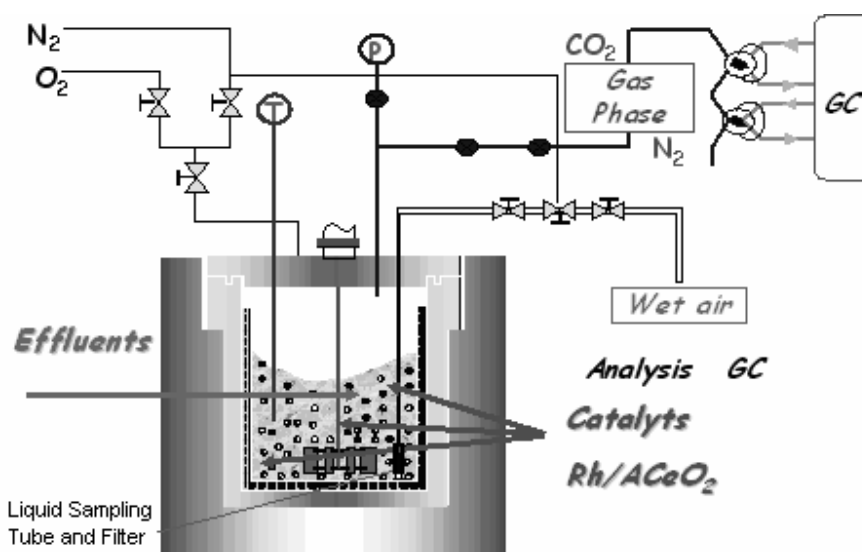


Figura 4.3.1.1. Sistema de reacción empleado en la oxidación catalítica en fase líquida de aditivos de gasolina.

El sistema de reacción mostrado en la Figura 4.3.1.1, consiste en un reactor Parr (model 4048, Parr Instrument Company), hecho de acero inoxidable, con un volumen efectivo de 300 mL, cuenta con un sensor térmico y horno externo con control de temperatura.

La línea de muestreo de líquidos consiste de un tubo de 1/8 de pulgada, equipado con un filtro en la entrada y una válvula de muestreo de acero inoxidable en la salida.

La presión de operación es controlada por un manómetro en la línea de entrada al reactor Parr. Se emplea un vaso de vidrio para evitar el contacto de la solución con las paredes del reactor.

En todos los experimentos se emplea 1 g/L de catalizador. 150 mL de solución acuosa de éter (MTBE, ETBE o TAME).

Durante el periodo de presurización y calentamiento del reactor no hay contacto entre oxígeno y catalizador. Cuando se alcanza la temperatura de reacción, a través de las válvulas designadas, el oxígeno es alimentado al reactor a 10 bares de presión (esta presión se mantiene constante durante la reacción), e inicia la agitación a 1000 rpm y con esto se da inicio a la reacción. La reacción es monitoreada durante una hora, tomando alícuotas a diferentes tiempos que se analizan en un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar (DB-WAX 30 m x 0.53 mm id, 1.0 μ m). El carbono orgánico total (de sus siglas en inglés TOC) se mide con un 5000TOC Shimadzu analyzer. Al concluir la reacción, se mide el pH de la solución restante con un *Conductronic PC-45*.

La selectividad a CO₂ se obtiene usando la relación [51]:

$$S_{CO_2} = \frac{X_{TOC}}{X_{MTBE}} 100\%$$

S_{CO_2} : Selectividad a CO₂

X_{TOC} : porcentaje de abatimiento de carbono orgánico total

X_{MTBE} : porcentaje de conversión de MTBE

Donde:

$$X_{TOC} = 100 - \left(\frac{TOC_0 - TOC_1}{TOC_0} \right)$$

$$X_{MTBE} = 100 - \left(\frac{MTBE_0 - MTBE_1}{MTBE_0} \right)$$

TOC_0 = concentración inicial de carbono

TOC_1 = concentración de carbono a 1 h de reacción

$MTBE_0$ = concentración inicial de MTBE (235 ppm)

$MTBE_1$ = concentración de MTBE a 1 h de reacción

El balance de carbono se obtiene mediante las siguientes operaciones

C_R número de carbonos totales restantes en la fase líquida [ppm]

C_{MTBE} número de carbonos, correspondientes a MTBE [ppm]

$C_{INTERMEDIARIOS}$ número de carbonos de intermediarios [ppm]

Número de carbonos totales restantes en la fase líquida

$C_R = TOC$

$C_R = TOC = TOC_0 - \frac{(TOC_0)(X_{TOC})}{100}$ carbono orgánico total obtenido de la lectura del equipo

Número de carbonos, correspondientes a MTBE

C_{MTBE}

$$\# C_{MTBE} = TOC_0 - \frac{(TOC_0)(X_{MTBE})}{100}$$

Número de carbonos correspondientes a los intermediarios

C_{INTERMEDIARIOS}

$$\# C_{Intermediarios} = TOC_1 - \# C_{MTBE}$$

5. RESULTADOS

5.1. Caracterización de soportes

5.1.1. Difracción de Rayos X

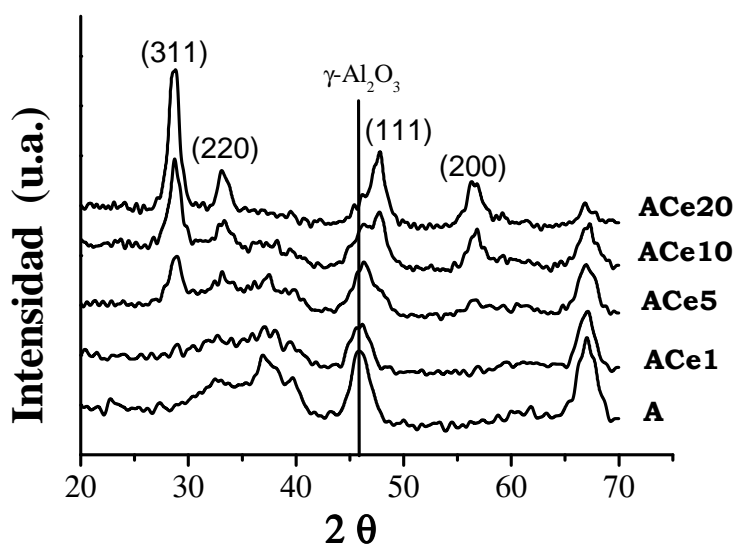


Figura 5.1.1.1. Difractograma de los soportes en el intervalo $2\theta=20-70^\circ$, después del tratamiento térmico a 650°C en flujo de aire.

Los patrones de difracción de rayos X presentados en la Figura 5.1.1.1 revelan que se formó la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después del tratamiento térmico a 650°C en flujo de aire de la Boehmita Catapal B. Los difractogramas de los soportes alúmina-cerio, muestran los picos característicos de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y del óxido de cerio.

En la Figura 5.1.1.1. El espectro del soporte γ -alúmina (A) presenta los picos característicos de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se observa también que a 1% de cerio (ACe1) únicamente aparecen las señales correspondientes a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo que indica que el CeO_2 se encuentra muy disperso. Cuando se emplea 5% de Ce se empiezan a observar las señales correspondientes a CeO_2 además de las de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A

contenidos de 10 y 20% de Ce las señales de CeO₂ son más importantes (y traslapan con los de γ -Al₂O₃) que los picos característicos de γ -Al₂O₃. Esto podría interpretarse como una segregación de Ce o bien como la formación de conglomerados de Ce que aumentan con el contenido de Ce.

5.1.2. Superficie específica, S_{BET}

Las áreas BET (Tabla 5.1.2.1) de los soportes muestran que la adición de Ce a la *Boehmita* produce disminución del área superficial de γ -alúmina, esta disminución es más apreciable con 20% de Ce, donde el soporte muestra la mayor pérdida de área; a este contenido también se observa disminución de las señales de XRD correspondientes a γ -alúmina. Esto puede ser ocasionado por el depósito de Ce sobre los poros de γ -alúmina [52], lo cual podría ser el origen de la disminución de área de los sólidos.

Tabla 5.1.2.1. Áreas BET de los soportes calcinados a 650°C.

Soportes	Contenido de Ce (% peso)	Área BET m ² g ⁻¹
A	0	266
ACe1	1	232
ACe5	5	206
ACe10	10	172
ACe20	20	139

5.1.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR-H₂)

5.1.3.1. TPR del Soporte

En la Figura 5.1.3.1 se muestra el termograma de TPR del soporte ACe20 el cual muestra dos señales, el pico centrado a 645°C es atribuido a un proceso de consumo de hidrógeno en la superficie del óxido de cerio [53] y, el pico de reducción a temperaturas mayores a 900°C es atribuido a la reducción de óxido de Ce másico [54-55,56,57].

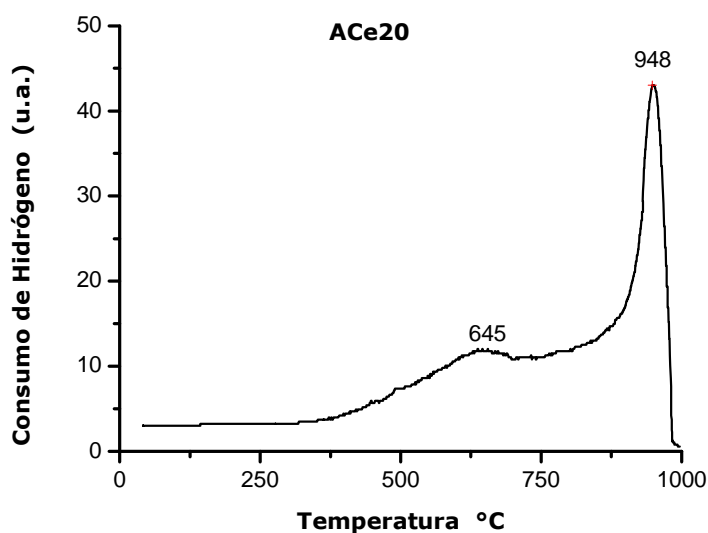


Figura 5.1.3.1. Termograma de TPR del soporte calcinado a 650°C, de γ -alúmina con 20% de Ce. Reducción de Ce en la superficie (645 °C) y del óxido de Ce másico (948 °C).

5.2. Caracterización de Catalizadores

5.2.1. Catalizadores Monometálicos

5.2.1.1. Reducción a temperatura programada

En la Figura 5.2.1.1.1 se muestran los termogramas de reducción (TPR) de los catalizadores de rodio soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ a diferentes contenidos de cerio.

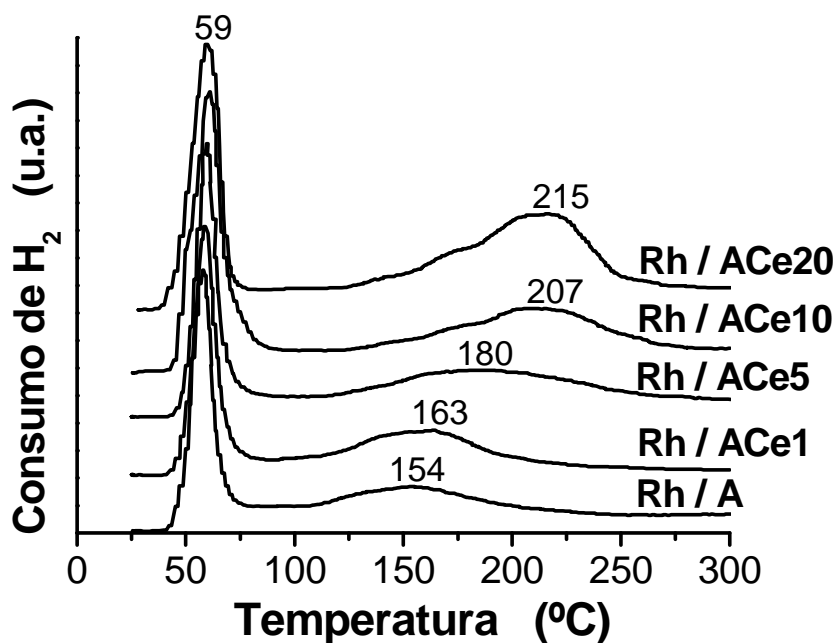


Figura 5.2.1.1.1. Termogramas de reducción (TPR) de los catalizadores: Rh/A, Rh/ACe1, Rh/ACe5, Rh/ACe10 y Rh/ACe20.

Los dos picos observados en la Figura 5.2.1.1.1, corresponden a la reducción del rodio [58]. El primer pico corresponde a la reducción de Rh (59°C) en la superficie del cristal, el segundo pico (100-250°C) es atribuido a la reducción de especies de Rh en

la interfase metal-soporte [59-60,61]. Estos resultados muestran que la presencia de óxido de cerio en el soporte modifica ligeramente los termogramas de reducción. El primer pico se mantiene constante a 59°C para todos los catalizadores, mientras que el segundo pico tiende a incrementar su área y a desplazarse hacia temperaturas más altas a medida que aumenta la concentración de cerio. Esto es explicado por una mayor interacción de la especie de rodio oxidado en la interfase con el soporte, la cual requiere una mayor temperatura para reducirse con el incremento de cerio en el soporte.

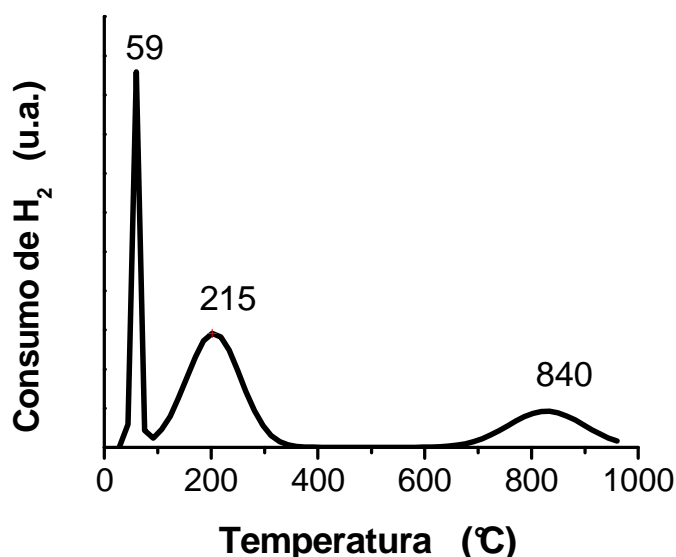


Figura 5.2.1.1.2. TPR del catalizador Rh/ACe20, llevado a 1000°C.

La Figura 5.2.1.1.2., corresponde al termograma de reducción a temperatura programada del catalizador Rh/ACe20 el cual fue corrido a 1000°C. Aquí se observan 3 picos de reducción, éstos son asociados como sigue, a la reducción de Rh oxidado (59°C) en la superficie del cristal de rodio, el segundo a la reducción del rodio oxidado en la interfase metal-soporte (100-300°C) y el último es asignado a la reducción del óxido de cerio másico (840°C) [53].

5.2.1.2. Desorción a temperatura programada (TPD).

5.2.1.2.1. TPD DE H₂

Los termogramas de TPD, se obtuvieron siguiendo la desorción de hidrógeno de los catalizadores Rh/A, Rh/ACe1, Rh/ACe5, Rh/ACe10 y Rh/ACe20. Estos termogramas de TPD muestran dos picos originados por la desorción de hidrógeno (Figura 5.2.1.2.1.1). Estos fueron obtenidos a partir de la deconvolución del termograma de TPD empleando el programa Origin 7. El pico a bajas temperaturas, menores a 250°C es originado por la desorción de hidrógeno de las partículas de Rh. Mientras que el observado a mayores temperaturas es asignado a la desorción de hidrógeno proveniente del soporte, este segundo pico se incrementa con el aumento de cerio en el catalizador.

Se calculó la cantidad de hidrógeno liberado considerando ambos picos y tomado en cuenta la cantidad de metal de Rh así como una estequiometría de H/Rh = 1, a partir de estos datos se determinó la dispersión del metal obteniéndose dispersiones del metal mayores al 100%. Estos datos muestran la adsorción de hidrógeno por el óxido de cerio, como ha sido ampliamente reportado [62-63,64,65]. Por lo tanto para el cálculo de la dispersión metálica se consideró únicamente la cantidad de hidrógeno del primer pico la cual fue asociada a la quimisorción del metal.

5.2.1.2.2. TPD DE CO

Los perfiles de TPD de CO (Figura 5.2.1.2.2.1), de los catalizadores monometálicos, presentan un solo pico alrededor de 56°C, originado por la desorción de monóxido de carbono de los sitios de rodio. Se observó también una disminución de la intensidad del pico de desorción de Rh a altos contenidos de Ce lo que indica la pérdida de la capacidad del catalizador para adsorber CO, probablemente debido a la disminución de la superficie metálica expuesta.

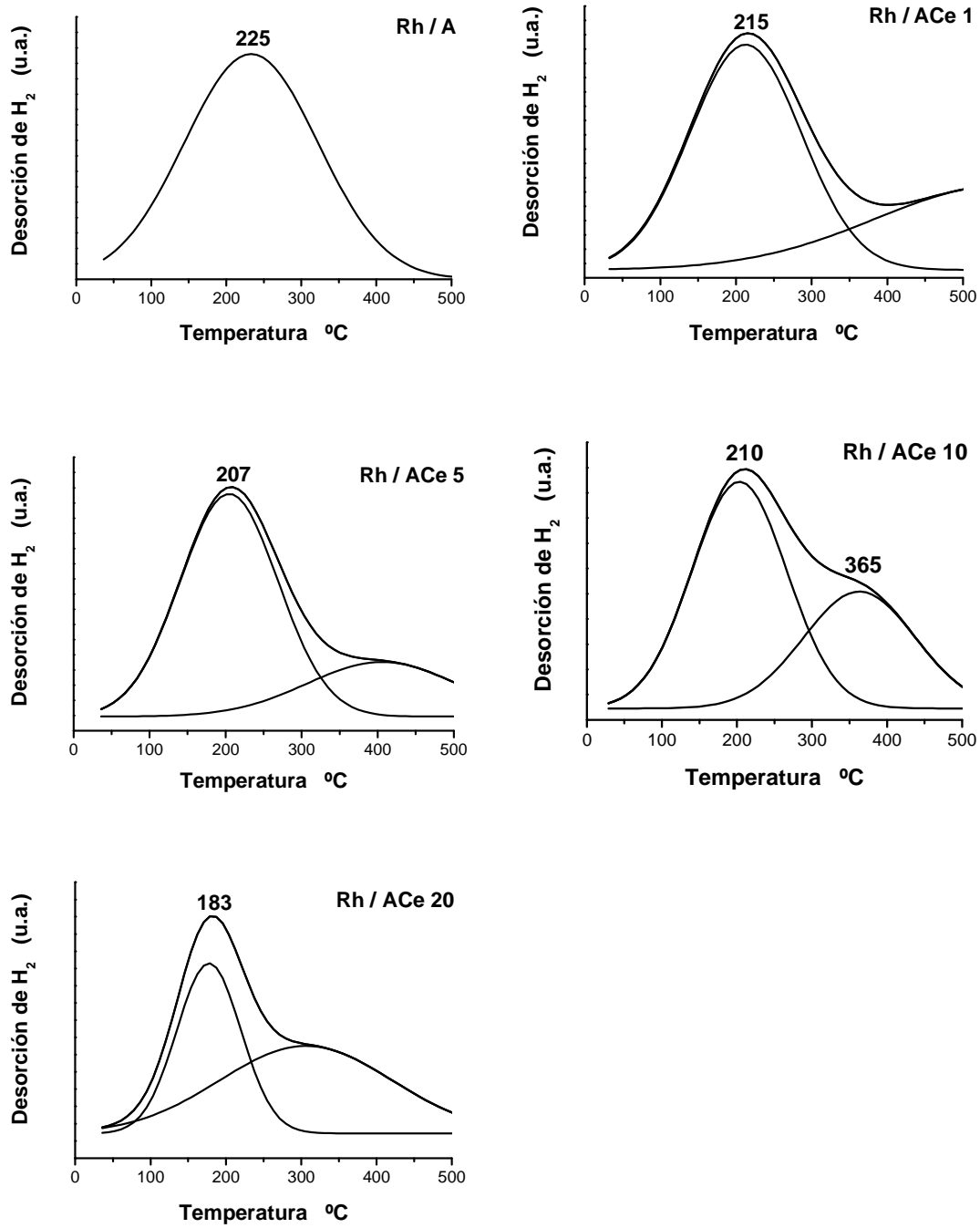


Figura 5.2.1.2.1.1 Espectros de TPD de H₂ de los catalizadores de Rh monometálicos.

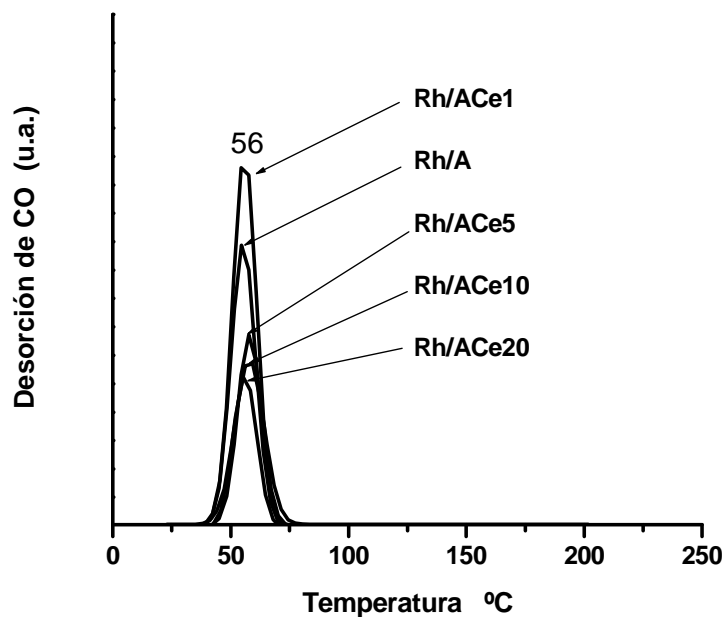


Figura 5.2.1.2.2.1. Espectros de TPD de CO de los catalizadores de Rh monometálicos.

5.2.1.2.3. Dispersión (D)

La dispersión de rodio se calculó a partir de los datos de desorción a temperatura programada de TPD-H₂ y de TPD-CO (Tabla 5.2.1.2.3.1). La dispersión del metal disminuye con el aumento del contenido de Ce, debido al aumento del tamaño de partícula de los cristales de Rh.

Tabla 5.2.1.2.3.1. Dispersión de Rh obtenida por TPD de H₂ y de CO.

Catalizador	% D _{H₂}	% D _{CO}
Rh/A	98	98
Rh/ACe1	100	99
Rh/ACe5	72	73
Rh/ACe10	46	44
Rh/ACe20	41	41

Para los cálculos de dispersión se consideró únicamente al primer pico de desorción del espectro de TPD de H₂, ya que el segundo corresponde a la desorción de hidrógeno del soporte. El porcentaje de metal disperso en la superficie del soporte, se calculó teniendo en cuenta la cantidad de rodio obtenida por absorción atómica.

5.2.1.2.4. Área metálica superficial y tamaño de partícula

Los resultados mostraron que el área metálica superficial disminuye con el contenido de Ce (Tabla 5.2.1.2.4.1). Por otra parte, al disminuir la dispersión de Rh, el tamaño de partícula aumenta de 11 a 26 Å.

Tabla 5.2.1.2.4.1. Área metálica superficial y tamaño de las partículas metálicas, obtenidas con los datos de TPD de H₂ y de CO.

Catalizador	TPD-H₂		TPD_{CO}	
	S_m²	d_Å	S_m²	d_Å
Rh/A	436	11	435	11
Rh/ACe1	443	11	440	11
Rh/ACe5	322	15	323	15
Rh/ACe10	202	24	195	25
Rh/ACe20	182	27	182	27

5.2.1.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier para la adsorción de CO

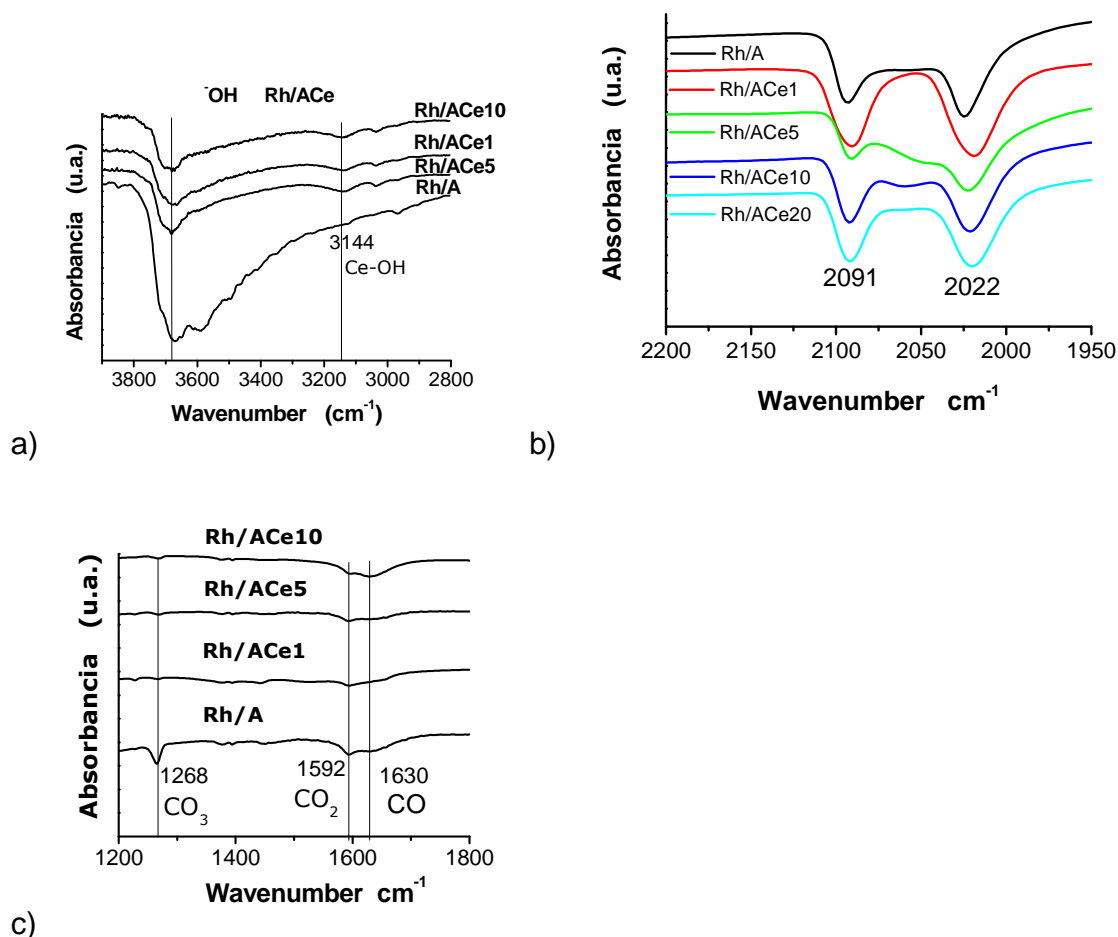


Figura 5.2.1.3.1. Espectros FTIR de catalizadores reducidos, obtenidos a temperatura ambiente. Después de la adsorción de CO, realizada a temperatura ambiente. a) Banda de absorción de OH^- , b) adsorción gem-dicarbonil de CO sobre Rh ($\text{Rh}(\text{CO})_2$), y c) bandas de absorción de CO_2 y CO_3 .

En la Figura 5.2.1.3.1(a) encontramos una banda ancha que corresponde a la absorción del grupo hidroxilo asociado por enlaces de hidrógeno, extendiéndose a lo largo de todo el intervalo comprendido entre 3800 y 3000 cm^{-1} . En el espectro de la Figura 5.2.1.3.1(a), hay una banda en 3680 cm^{-1} , atribuida a las vibraciones de

tensión de los OH de la alúmina. También existe una banda característica de los grupos Ce-OH a 3144 cm^{-1} .

La adsorción gem-dicarbonil de CO sobre Rh da origen a dos bandas de absorción en el espectro de FTIR a 2022 y 2091 cm^{-1} (Figura 5.2.1.3.1b.). Se observa una banda de absorción asignada a los modos de vibración carbono-oxígeno de C=O a 1630 cm^{-1} (Figura 5.2.1.3.1c). Una vez adsorbido el CO, éste se oxida y forma CO_2 dando origen a una banda de absorción en 1592 cm^{-1} , posteriormente este CO_2 se oxida a CO_3 y resulta una banda de absorción a 1268 cm^{-1} , Figura 5.2.1.3.1c [66]. Sin embargo hay que hacer notar que la oxidación de CO a CO_2 y la oxidación de este en CO_3 se produce principalmente en el catalizador Rh/A la presencia de cerio no incrementa la formación de estas especies sino mas bien las inhibe.

5.2.1.4. XPS de los catalizadores soportados

El nivel nuclear de Rh $3d_{5/2}$ del espectro deconvolucionado (Figura 5.2.1.4.1) muestra dos energías de enlace que aparecen alrededor de $306.47\text{-}307.1\text{ eV}$ y $308.2\text{-}309.2\text{ eV}$ corresponden a las especies de Rh^0 y $\text{Rh}^{\delta+}$, respectivamente [67-68]. En la Tabla 5.2.1.4.1 se encuentran reportadas las energías de enlace y la abundancia de las especies Rh^0 y $\text{Rh}^{\delta+}$ (números entre paréntesis) calculados a partir de las áreas bajo los picos asignados a cada especie después de la deconvolución de los espectros de XPS. La proporción más baja de $\text{Rh}^{\delta+}$ se obtuvo con el catalizador de Rh/A (29%) se incremento a 35, 57, 69 y 70% en los catalizadores con Ce, es decir, con 1, 5, 10 y 20% respectivamente.

Todas las muestras que contienen Ce exhiben los picos característicos del Ce $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$. Para los cálculos de abundancia relativa de Ce^{3+} y Ce^{4+} , se consideró el nivel de energía $3d_{5/2}$ que corresponde a los intervalos entre $880.6\text{-}885.3\text{ eV}$ y $889.5\text{-}899.0\text{ eV}$, correspondientes a los estados oxidados de Ce^{3+} y Ce^{4+} , respectivamente [69].

En la Tabla 5.2.1.4.1 se muestra la proporción de las especies Ce^{3+} y Ce^{4+} en el catalizador. Se aprecia un incremento de la especie oxidada Ce^{4+} con el contenido de cerio. En el presente caso la presencia de estas especies puede explicarse por el hecho de que la determinación de los XPS de los catalizadores de rodio se hizo sin ningún pre-tratamiento *in situ*, las muestras fueron sacadas del recipiente de almacenaje y expuestas al ambiente lo cual provocó su oxidación. Esto fue hecho así debido a que los experimentos de la oxidación fueron realizados en los catalizadores de la misma manera, sin ningún tratamiento previo a la reacción oxidación catalítica.

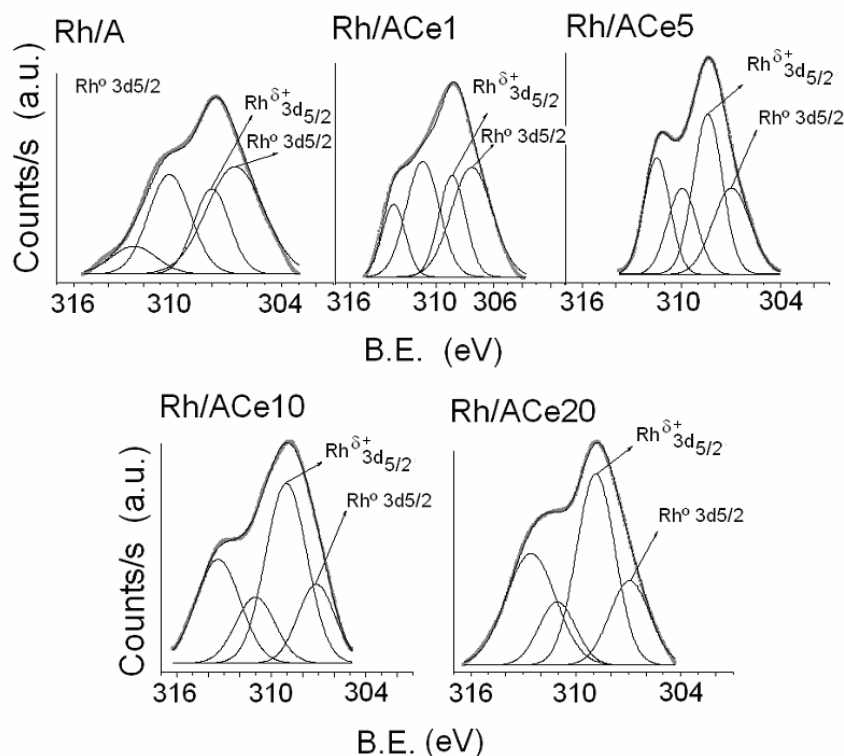


Figura 5.2.1.4.1. XPS de los catalizadores de Rh. Los espectros de XPS indican la presencia de las especies Rh^0 y $\text{Rh}^{\delta+}$.

Tabla 5.2.1.4.1. Energías de enlace (eV) de Rh3d_{5/2} y Ce3d_{5/2}. Contenido de las especies Rh⁰, Rh^{δ+}, Ce³⁺ y Ce⁴⁺ (porcentaje), para los catalizadores de Rh.

Catalizador	Especies (%)	Rh 3d_{5/2} (eV)	Especies (%)	Ce 3d_{3/2} (eV)
Rh/A	(71)Rh ⁰	306.47	-	-
	(29)Rh ^{δ+}	308.76	-	-
Rh/ACe1	(65)Rh ⁰	306.90	(52)Ce ³⁺	881.5, 885.3
	(35)Rh ^{δ+}	309.00	(48)Ce ⁴⁺	898.0
Rh/ACe5	(43)Rh ⁰	307.04	(37)Ce ³⁺	880.6, 884.4
	(57)Rh ^{δ+}	308.20	(63)Ce ⁴⁺	898.7
Rh/ACe10	(31)Rh ⁰	307.10	(34)Ce ³⁺	880.8, 884.4
	(69)Rh ^{δ+}	309.20	(66)Ce ⁴⁺	898.6
Rh/ACe20	(30)Rh ⁰	307.05	(27)Ce ³⁺	885.3
	(70)Rh ^{δ+}	308.83	(73)Ce ⁴⁺	889.5, 899.0

5.2.2. Catalizadores Bimetálicos

5.2.2.1. Reducción a temperatura programada

En la Figura 5.2.2.1.1 se muestran los termogramas de TPR de los catalizadores bimetalicos donde el pico principal aparece a 71°C, mientras que el segundo pico de reducción aparece como una señal ancha y pequeña que se encuentra en el intervalo de temperatura de 130-280°C.

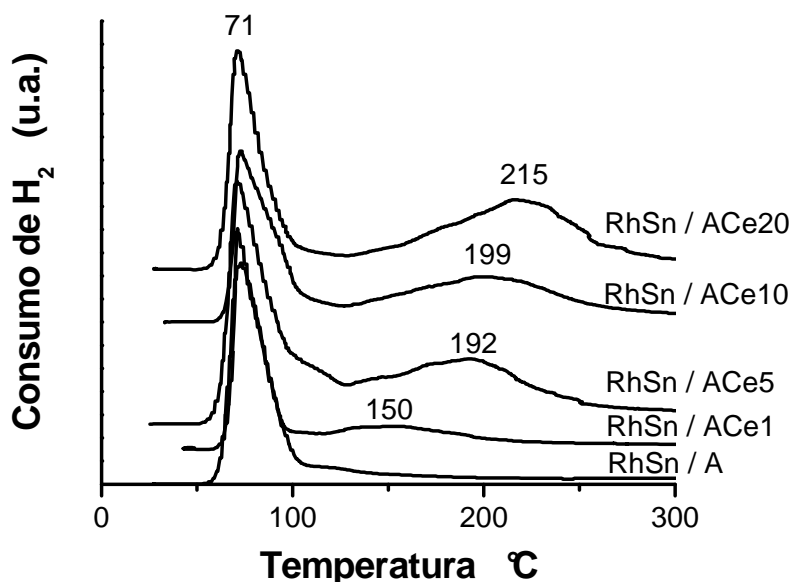


Figura 5.2.2.1.1. Termogramas de reducción de los catalizadores bimetalicos de Rh-Sn. El pico a 71°C, corresponde a la reducción de Rh y el segundo corresponde a la reducción de la interface metal-soporte.

El perfil de reducción que muestran los catalizadores de RhSn es similar al que presentan los catalizadores monometálicos, 2 picos de reducción, Figura 5.2.2.1.1.

La presencia de estaño en los catalizadores desplaza el pico de reducción a temperaturas ligeramente más altas (71°C) respecto al monometálico Rh/A el cual mostró una reducción a 59°C. La presencia de cerio no modifica la temperatura de reducción de los catalizadores bimetálicos con diferentes contenidos de cerio, ésta permanece en 71°C para cualquier contenido de cerio. El desplazamiento del pico de reducción a una mayor temperatura en los bimetálicos puede deberse a la reducción de rodio aunado a una reducción del estaño favorecida por el rodio, asumiendo también que puede existir una interacción entre ambas especies lo que lleva a una reducción más difícil de rodio oxidado [70]. El segundo, pico cuyo máximo se encuentra en el rango de temperaturas de 150-215 °C es muy similar al mostrado en los catalizadores monometálicos de rodio con cerio. El incremento en el contenido de cerio lleva a un desplazamiento a mayores temperaturas y ligero aumento en el área del pico, éste como se mencionó anteriormente es asignado a la reducción de una especie de rodio en la interfase metal-soporte.

5.2.2.2. Desorción a temperatura programada

TPD de H₂

Los termogramas de desorción a temperatura programada de H₂ muestran dos picos de desorción. Estos picos aparecen a temperatura más baja que la observada en los catalizadores monometálicos. El primer pico a 37°C es asociado a la adsorción de hidrógeno en los sitios de Rh. El pico a 54°C puede ser originado por la desorción de hidrógeno, activado por el rodio, proveniente del estaño. El TPD de hidrógeno se corrió hasta la temperatura de 800°C sin observarse ningún pico adicional. El hecho de no observar ningún pico correspondiente a la adsorción de cerio indica que probablemente parte de estaño se encuentra disperso en el soporte y depositado en los sitios del óxido de cerio [71].

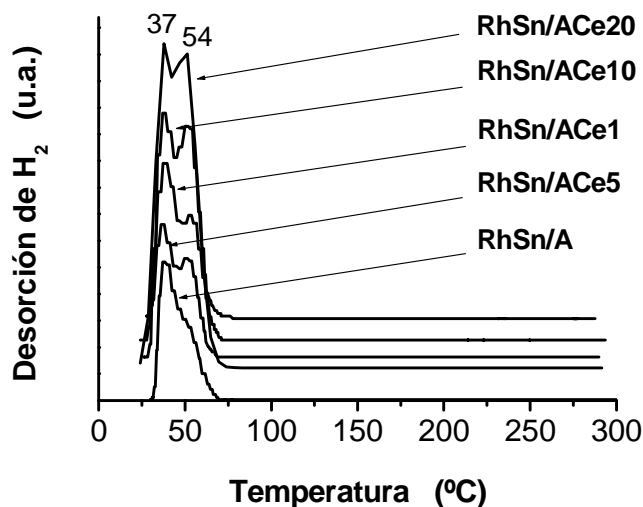


Figura 5.2.2.2.1. Espectros de TPD de H₂ de los catalizadores bimetálicos de RhSn.

La quimisorción de hidrógeno en rodio se calculó a partir del área bajo la curva de del pico de TPD a 37 °C, estos son reportados en la Tabla 5.2.2.2.1, donde la máxima accesibilidad (57%) se observa con el contenido de cerio de 20%. El número de átomos de hidrógeno que desorben de sitios activos de rodio es mayor para el catalizador RhSn/ACe20 y menor para RhSn/ACe10. El número de átomos de hidrógeno activados por el rodio que desorben de sitios de estaño aumentan a mayor contenido de cerio excepto para RhSn/ACe10.

Tabla 5.2.2.2.1. Accesibilidad metálica (Dispersión), contenido de Rh, superficie metálica expuesta (S), obtenidos de los datos de TPD de H₂.

Catalizador	Rh* (%)	Accesibilidad (H/Rh) (%)	S (m ² g ⁻¹)	Desorción de H	
				Rh	Sn
RhSn/A	0.79	27	120	1.2E18	1.7E18
RhSn/ACe1	0.83	41	183	2.0E18	2.2E18
RhSn/ACe5	0.88	34	151	1.7E18	3.2E18
RhSn/ACe10	0.95	15	66	8.2E17	1.7E18
RhSn/ACe20	0.89	57	253	3.0E18	5.5E18

Rh*, contenido de Rh obtenido por absorción atómica.

5.2.2.3. XPS de los catalizadores bimetálicos soportados

En las Figuras 5.2.2.3.1 (i) y (ii) se muestran los espectros de XPS de Rh 3d y Sn 3d, de los catalizadores de RhSn/A y RhSn/ACe. Los datos de energía de enlace del nivel 3d registrada por XPS se muestran en la Tabla 5.2.2.3.1. Las energías de enlace para las especies Rh⁰ y Rh^{δ+}, se encuentran en 307,5 y 307.9eV, respectivamente. Reyes y col. [72], encontraron que el Rh^{δ+} tiene una energía de enlace de 308.0eV en Rh-Sn/SiO₂.

Schwartz y col. [73], encontraron una energía de enlace de 308.0 eV (referencia Si 2p) para un organometálico de Rh(I) soportado en sílice. Gysling y col. [74] determinan una energía de enlace de 308.6 eV en LaRhO₃. Furlani y col. [75] encuentran la oxidación de complejos de Rh(I) soportados en polímeros dando energías de enlace de 309.6 y 309.7 eV (referencia C 1s 285.0 eV). A diferencia de estos autores, van't Blik y col. [76] dan un valor de energía de enlace de 308.6±0.1 eV a Rh^{δ+} soportado en alúmina, (referencia C1s 284.6 eV) muy aproximado a los valores encontrados para estos catalizadores.

La Figura 5.2.2.3.1 (ii) corresponde a la señal Sn 3d_{5/2} del catalizador RhSn/ACe5. Este espectro presenta un máximo centrado a 487.3 eV que se asigna a la presencia de especies oxidadas, Sn II/IV. Los autores, Reyes y col. [72], encontraron para Rh-Sn/SiO₂, una energía de enlace de estaño reducido (Sn⁰) de 485.1eV, y para el estaño oxidado (Sn II/IV) aproximadamente a 487.0eV.

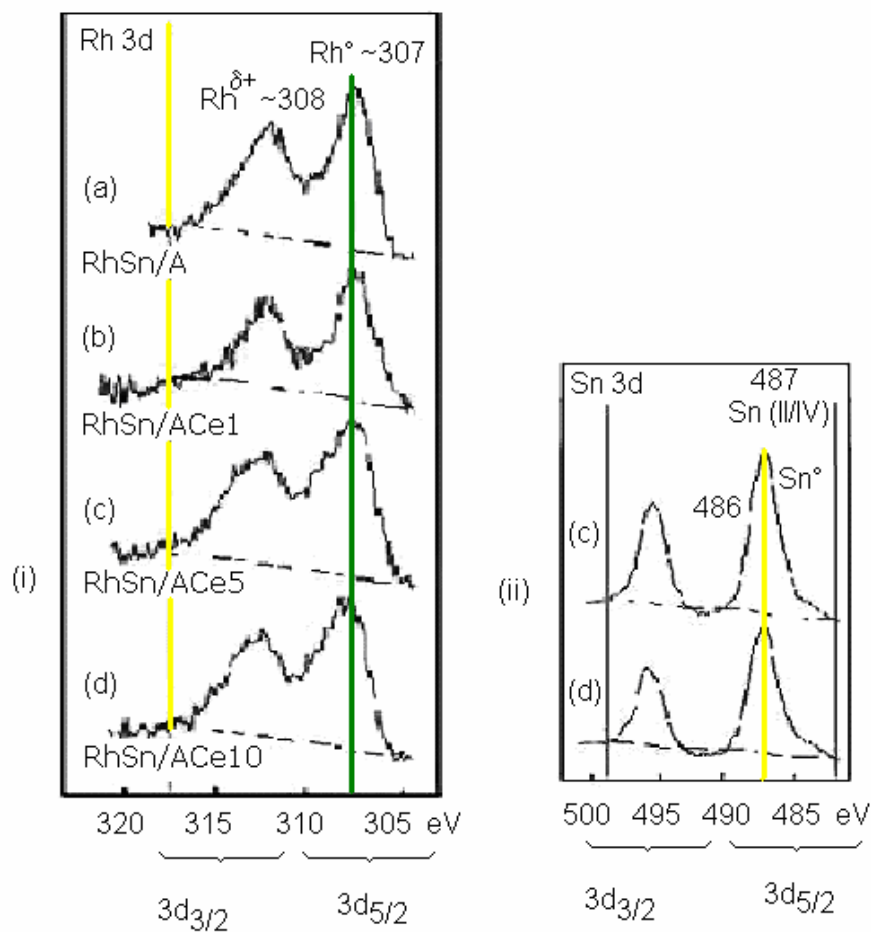


Figura 5.2.2.3.1. Espectros de XPS de: (i) Rh 3d y (ii) Sn 3d, de las muestras de RhSn soportado.

El espectro de XPS de Ce 3d se muestra en la Figura 5.2.2.3.2. Los picos originados por la presencia de la especie Ce³⁺ en los catalizadores se localizan alrededor de 881.5, 885.8, 899, 903.5eV. Los originados por la especie de Ce⁴⁺ se localizan aproximadamente en 882.5, 901.8, 905eV.

Tabla 5.2.2.3.1. Energías de enlace de Rh3d_{5/2} y Ce3d_{5/2} y contenido de Rh⁰, Rh³⁺ y Ce³⁺, Ce⁴⁺ para los catalizadores de RhSn.

Catalizador	Especies Rh (%)	Especies Sn (%)	Especies Ce (%)
RhSn/A	(49)Rh ⁰ (51)Rh ^{δ+}	(60)Sn ⁰ (40)Sn ^{δ+}	- -
RhSn/ACe1	(48)Rh ⁰ (52)Rh ^{δ+}	(54)Sn ⁰ (46)Sn ^{δ+}	(49)Ce ³⁺ (51)Ce ⁴⁺
RhSn/ACe5	(41)Rh ⁰ (59)Rh ^{δ+}	(44)Sn ⁰ (56)Sn ^{δ+}	(43)Ce ³⁺ (57)Ce ⁴⁺
RhSn/ACe10	(37)Rh ⁰ (63)Rh ^{δ+}	(45)Sn ⁰ (55)Sn ^{δ+}	(39)Ce ³⁺ (61)Ce ⁴⁺
RhSn/ACe20	(33)Rh ⁰ (67)Rh ^{δ+}	(26)Sn ⁰ (74)Sn ^{δ+}	(32)Ce ³⁺ (68)Ce ⁴⁺

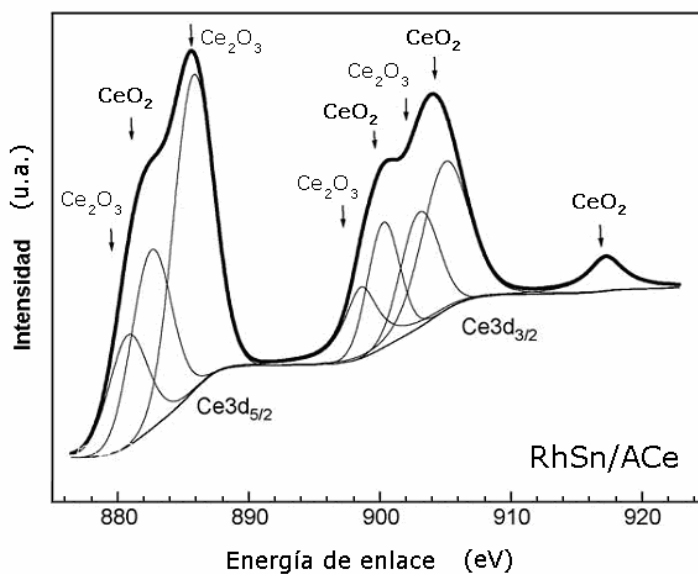


Figura 5.2.2.3.2. Espectro típico de XPS de Ce 3d. El pico a 918 eV corresponde a CeO₂.

5.2.2.4. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier para la adsorción de CO

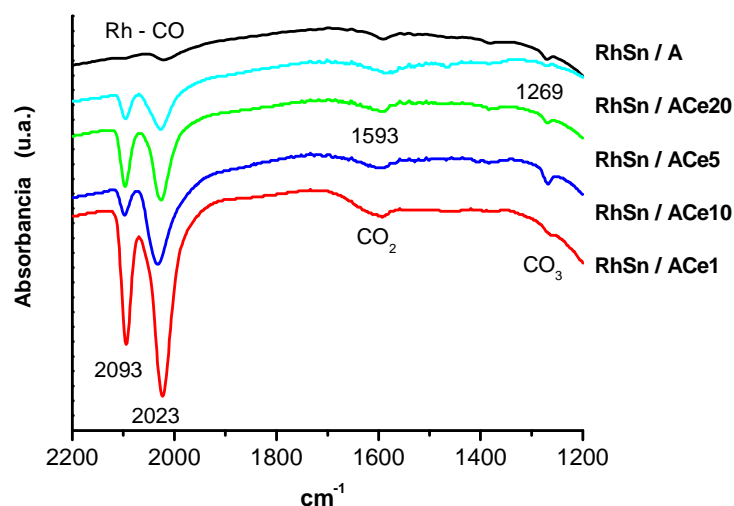


Figura 5.2.2.4.1. Espectros de FTIR, de adsorción de CO a 200°C y 20 Torr, sobre catalizadores de Rh-Sn soportados en alúmina con diferentes contenidos de Ce, registrados a temperatura ambiente. Adsorción *gem*-Dicarbonil $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ de CO sobre especies de Rh a 2093 y 2035 cm^{-1} , respectivamente y bandas de absorción de CO_2 y CO_3 .

En la Figura 5.2.2.4.1 encontramos dos bandas que corresponden a la adsorción de CO sobre especies de Rh. Estas bandas de IR se atribuyen a la adsorción *gem*-Dicarbonil de CO sobre especies de Rh. Este *gem*-Dicarbonil, $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$, exhibe las frecuencias de vibración asimétrica y simétrica a 2093 y 2035 cm^{-1} , respectivamente. La asignación de estas bandas es consistente con la literatura [77-78]. La adsorción lineal de CO sobre Rh^0 reportada a 2053 cm^{-1} no se observa en los catalizadores de Rh-Sn.

La banda de absorción de CO_2 en 1593 cm^{-1} , es originada por la oxidación de CO, posteriormente este CO_2 es oxidado a CO_3 y resulta una banda de absorción a 1269 cm^{-1} .

5.3. Evaluación de la actividad catalítica

5.3.1. Oxidación Catalítica en Fase Líquida de Metil ter-butil éter (MTBE)

5.3.1.1. Oxidación de MTBE en ausencia de catalizador

La oxidación de MTBE llevada a cabo a 10 bares de presión de oxígeno sin catalizador presentó una conversión muy baja, alrededor de 11%. La presencia de un catalizador incrementa de manera importante la conversión de MTBE, esta oscila entre 73 y 93% para catalizadores de rodio soportado en alúmina modificada con óxido de cerio a contenidos de entre 0-20% de Ce, Figura 5.3.1.1.1.

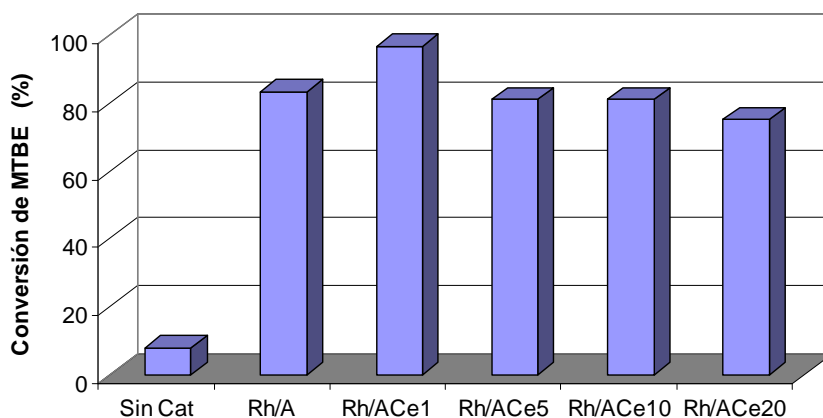


Figura 5.3.1.1.1. Conversión de MTBE con y sin catalizador, a 10 bares de presión de O₂, 120°C y una hora de reacción.

5.3.1.2. Efecto del contenido de Ce.

Conversión de MTBE (X_{MTBE})

La oxidación de metil ter-butil éter con Rh/A alcanza 80% de conversión (X_{MTBE}), y se mejora al adicionar 1% de Ce (Tabla 5.3.1.2.1). A contenidos de 5 y 10% de Ce la

conversión de MTBE, es similar a la de Rh/A. Mientras que, con la adición de 20% de Ce la conversión disminuye a 73%.

Los catalizadores Rh/A y Rh/ACe1 presentan dispersiones casi iguales, 98 y 99% respectivamente, a mayores contenidos de cerio, 5, 10 y 20% las conversiones son de 78, 80, 73%, comparable a la obtenida con el catalizador de Rh sin cerio, sin embargo estos catalizadores presentan una dispersión menor a los catalizadores de rodio sin cerio y con 1% de cerio. Estudios anteriores sobre efectos de dispersión en catalizadores de rodio mostraron que estos se dan en rangos de tamaños de partícula mayores a 30Å [79-80,81], en el presente caso estamos en un rango de tamaños de partícula de rodio de entre 11-27 Å, tamaños por debajo de modificaciones estructurales en este metal. Por otro lado, los resultados de XPS nos muestran la presencia de diferentes abundancias de las especies de Rh⁰ y Rh^{δ+}, en función del contenido de cerio, los cuales podrían ser los responsables de la actividad catalítica. El máximo en actividad observado con el catalizador de 1% de Ce puede considerarse una concentración óptima de cerio para obtener una relación adecuada de las especies de Rh⁰ y Rh^{δ+}. Al cambiar la composición del catalizador, es decir, con mayor contenido de CeO₂ cambia esta relación entre Rh⁰ y Rh^{δ+} y con ella la actividad.

Tabla 5.3.1.2.1. Conversión de MTBE (X_{MTBE}), abatimiento de carbono (X_{TOC}) y selectividad a CO₂ a 1 h de reacción, a 120°C, con catalizadores de Rh. Contenido de Ce (%peso), dispersión (D) y composición de las especies Ce⁴⁺ y Rh^{δ+} (%).

Catalizador	Ce (%)	D(%)	¹ Ce ⁴⁺ %	¹ Rh ^{δ+} %	X_{TOC}	X_{MTBE}	% S_{CO_2}
Rh/A	0	98	-	29	50	80	65
Rh/ACe1	1	99	48	35	72	96	72
Rh/ACe5	5	73	63	57	55	78	73
Rh/ACe10	10	44	66	69	62	80	79
Rh/ACe20	20	41	73	70	64	73	87

¹ obtenidos de las determinaciones por XPS.

Abatimiento de carbono (X_{TOC})

Los análisis de carbono orgánico total (TOC) (Tabla 5.3.1.2.1), mostraron que se obtienen un mayor abatimiento de carbono en los catalizadores que contienen óxido de cerio. Un ligero máximo se observa en el catalizador con 1% Ce, como se mencionó anteriormente esto puede explicarse por una relación óptima entre las especies oxidadas y reducidas en ese catalizador.

Las diferencias que existen entre los valores de abatimiento de carbono (X_{TOC}) y el porcentaje de conversión de MTBE (X_{MTBE}), indican la existencia de ciertos intermediarios, que se producen durante la oxidación de MTBE (Tabla 5.3.1.2.2).

Selectividad a CO_2

Los catalizadores de Rh orientan la reacción de oxidación de MTBE, a la formación de CO_2 . Con Rh/A, se obtiene una selectividad a CO_2 de 65%. La presencia de Ce mejora la selectividad a CO_2 , la cual se incrementa con el contenido de Ce (Tabla 5.3.1.2.1); del tal forma que con Rh/ACe20 se obtiene la mejor selectividad. Con lo cual se pone en evidencia que el CeO_2 es necesario para una degradación más importante.

Este fenómeno puede ser originado por la presencia de las especies $Rh^{\delta+}$ y Ce^{4+} (Tabla 5.3.1.2.1), las cuales, al aumentar su composición, incrementan la capacidad de oxidación del catalizador [53], orientando la reacción a la formación de CO_2 , aún a bajos contenidos, 1% de CeO_2 . A mayor contenido de CeO_2 (20% Ce) se logra una mejor oxidación hasta CO_2 de los compuestos orgánicos debido a que hay mayor cantidad de O_2 intercambiable del óxido de cerio que interviene en la oxidación. De esta forma, la mayor parte de MTBE que se convierte, es oxidada hasta CO_2 , disminuyendo la cantidad de subproductos de reacción.

Balance Carbono

Además de los resultados de la Tabla 5.3.1.2.1, el balance de carbono (Tabla 5.3.1.2.2) muestra que a mayor contenido de Ce, la cantidad de carbonos relacionados con los intermediarios disminuye. La concentración de estos subproductos depende del catalizador empleado. El tipo de intermediarios y la concentración de estos origina las diferencias que existen en los valores de pH [82] al ir de uno a otro catalizador (Tabla 5.3.1.2.2).

Con Rh/ACe1 se obtiene al final de la reacción la menor cantidad de MTBE y la mayor producción de CO₂, posiblemente en este catalizador estén participando todas las especies disponibles con la capacidad para oxidar a los compuestos orgánicos presentes en el medio de reacción y entonces gran parte del MTBE es oxidado hasta CO₂ y solo una parte da origen a la formación de algunos intermediarios.

Tabla 5.3.1.2.2. Balance de carbono, selectividad a CO₂ y pH a 1 h de reacción, a 120°C, con catalizadores de Rh.

Catalizador	# C_R	# C_{MTBE}	# C_{INTERMEDIARIOS}	#CCO₂	% S_{CO₂}	pH
Rh/A	70,5	28,2	42,3	71	65	4,9
Rh/ACe1	39,5	5,6	33,8	102	72	6,1
Rh/ACe5	63,5	31,0	32,4	78	73	5,6
Rh/ACe10	53,6	28,2	25,4	87	79	5,8
Rh/ACe20	50,8	38,1	12,7	90	87	5,6

C_R número de carbonos totales restantes en la fase líquida [ppm]

C_{MTBE} número de carbonos, correspondientes a MTBE [ppm]

C_{INTERMEDIARIOS} número de carbonos de intermediarios [ppm]

CCO₂ número de carbonos de CO₂ [ppm]

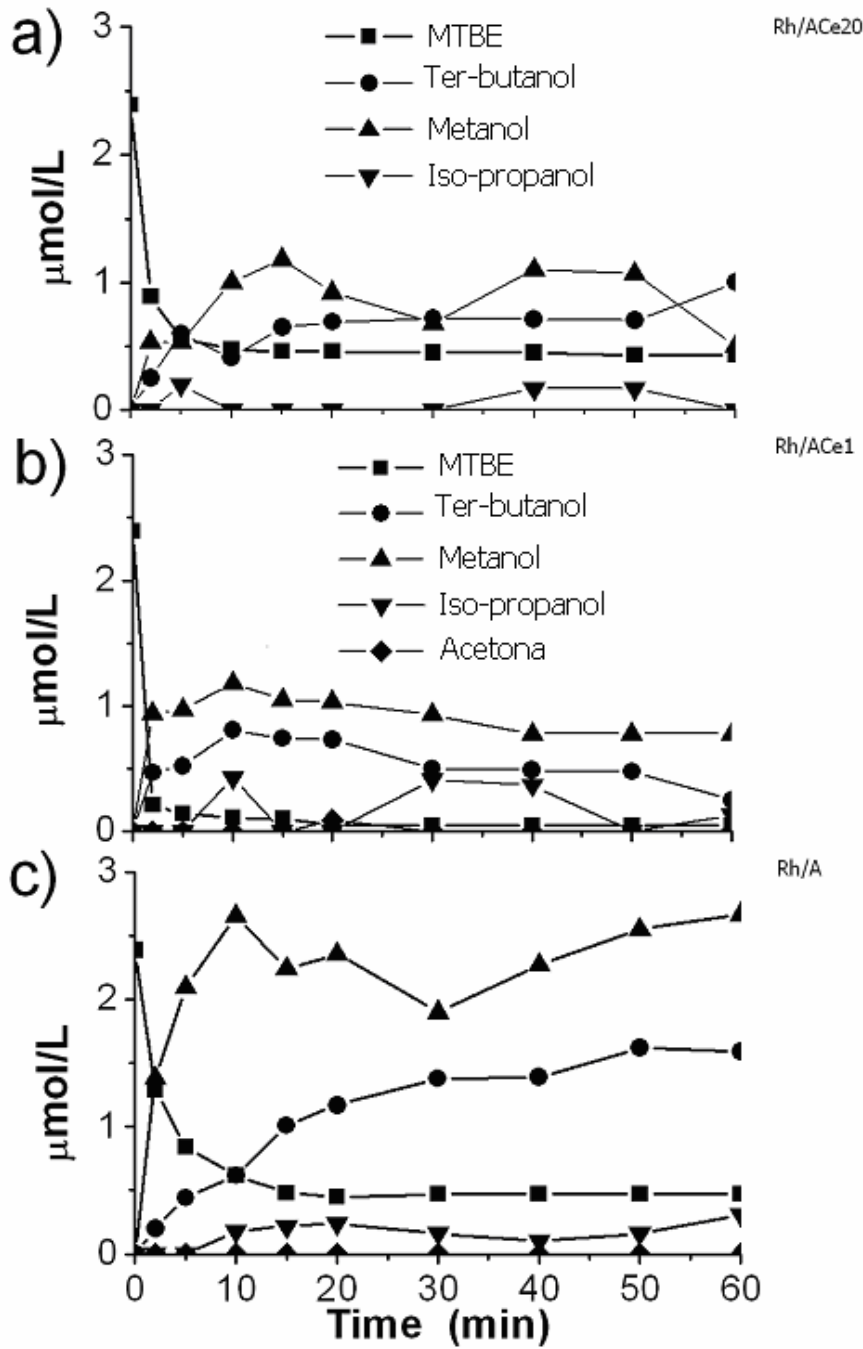


Figura 5.3.1.2.1. Intermediarios producidos durante la oxidación de MTBE a 10 bares de O_2 y 120°C , con catalizadores: a) Rh/ACe20, b) Rh/ACe1 y c) Rh/A.

Intermediarios

Al aumentar la concentración de la especie Ce^{4+} (Tabla 5.3.1.2.2), el número de intermediarios que se forman durante la oxidación de MTBE disminuyen y se incrementa la producción de CO_2 . Entre los intermediarios encontramos ter-butanol, metanol, iso-propanol y acetona (Figura 5.3.1.2.1). Se produce mayor cantidad de metanol con Rh/A. (Figura 5.3.1.2.1c). Mientras que con la adición de Ce, la concentración de metanol disminuye al ir de 1 a 20% de Ce (Figura 5.3.1.2.1c y 5.3.1.2.1a, respectivamente). En la Fig. 5.3.1.2.1 se muestran los gráficos de concentración de reactante MTBE así como la evolución de los intermediarios de reacción en función del tiempo para 3 catalizadores Rh/A, Rh/ACe1, Rh/ACe20

5.3.1.3. Efecto de la adición de Sn

Conversión de MTBE

El incremento de la conversión de MTBE (Tabla 5.3.1.3.1), originado por la presencia de Sn en RhSn/A puede ser originado por el cambio de composición de las especies de Rh^0 y $Rh^{\delta+}$, que en los bimetálicos es de Rh^0 (49%) y $Rh^{\delta+}$ (51%).

Con 1% de Ce, es más activo el catalizador sin Sn (Figura 5.3.1.3.1). En este punto con la presencia de Sn la actividad es mayor debido a un efecto de dilución donde los sitios activos actúan como partículas pequeñas de mayor actividad. Con ACe1 y Sn la actividad es menor, debido a que cambió la relación entre las especies de Rh^0 y $Rh^{\delta+}$, es posible que se hayan bloqueado algunos sitios activos para la conversión de MTBE.

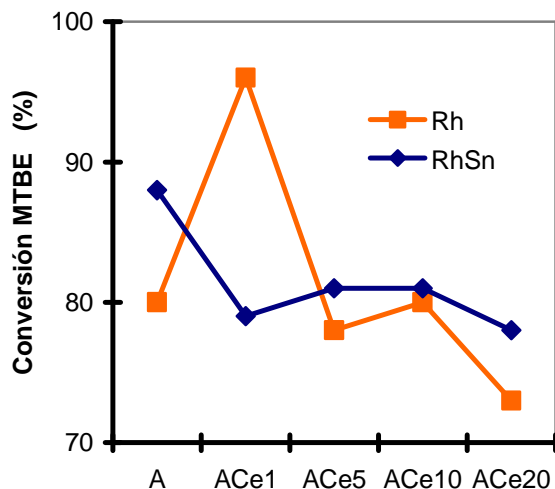


Figura 5.3.1.3.1. Efecto del estaño sobre la conversión de MTBE con catalizadores de Rh y RhSn a 120°C.

A mayores contenidos de Ce la actividad es ligeramente mayor en presencia de Sn, debido a una mayor estabilización de las especies de Rh requeridas para la conversión de MTBE.

Abatimiento de Carbono (X_{TOC})

Los resultados mostraron que la adición de Sn mejora el abatimiento de carbono del catalizador Rh/A. Con la adición de Ce se obtienen buenos resultados con 5%. A mayores contenidos de Ce los valores de X_{TOC} tienden a disminuir y son similares a los obtenidos sin Sn (Tabla 5.3.1.2.2 y 5.3.1.3.1). Analizando los resultados de X_{TOC} y X_{MTBE} , encontramos que tienen valores diferentes entre ellos, lo cual indica que del total de MTBE que se oxidó, parte se transformó a diferentes subproductos. Entre estos ter-butanol, metanol, iso-propanol y acetona.

Tabla 5.3.1.3.1. Accesibilidad, contenido de Rh⁰ y Rh^{δ+} (en porciento), conversión de MTBE (X_{MTBE}), abatimiento de carbono (X_{TOC}), selectividad a CO₂ y pH a 1 h de reacción a 120°C, con catalizadores de Rh-Sn.

Catalizador	Accesibilidad	Rh⁰	Rh^{δ+}	X_{TOC}	X_{MTBE}	% S_{CO₂}	pH
Rh/A	99	71	29	50	80	65	4,9
RhSn/A	79	49	51	61	88	69	5,7
RhSn/ACe1	86	48	52	59	79	75	5,3
RhSn/ACe5	94	41	59	65	81	80	5,1
RhSn/ACe10	82	37	63	63	81	78	5,1
RhSn/ACe20	77	33	67	61	78	78	4,7

Selectividad a CO₂

La selectividad a CO₂ (Tabla 5.3.1.3.1) se incrementa de 65 a 70% con la adición de Sn. Los catalizadores RhSn/ACe1 y RhSn/ACe5 son más selectivos a CO₂ que aquellos sin Sn. En cambio, con 20% de Ce es más selectivo el catalizador sin Sn. Quizá el Ce al encontrarse a mayor concentración forme cristales más grandes y además, se encuentre cubierto por Sn y por eso no intervenga de la misma forma en la oxidación, al contar con menor número de sitios activos, que intervienen en la transferencia de O₂.

Tabla 5.3.1.3.2. Balance de carbono, selectividad a CO₂ a 1 h de reacción, a 120°C, con catalizadores de Rh-Sn.

Catalizador	# C_R	# C_{MTBE}	#C_{INTERMEDIARIOS}	#CCO₂	% S_{CO₂}
Rh/A	70,5	28,2	42,3	71	65
RhSn/A	55,0	16,9	38,1	86	70
RhSn/ACe1	57,8	29,6	28,2	83	75
RhSn/ACe5	49,4	26,8	22,6	92	80
RhSn/ACe10	52,2	26,8	25,4	89	78
RhSn/ACe20	55,0	31,0	24,0	86	78

C_R número de carbonos restantes en la fase líquida [ppm]

C_{MTBE} número de carbonos correspondientes a MTBE [ppm]

C_{INTERMEDIARIOS} número de carbonos de intermediarios [ppm]

CCO₂ número de carbonos de CO₂ [ppm]

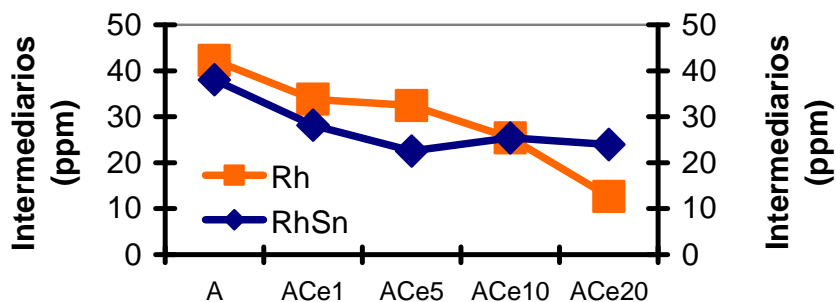


Figura 5.3.1.3.2. Efecto del estaño sobre la concentración de intermediarios en la conversión de MTBE con catalizadores de Rh y RhSn a 120°C.

Balance de carbono

En los catalizadores bimetálicos la concentración de intermediarios disminuye con la contribución de Sn hasta 5% de CeO₂. Quizá, después de 5% de CeO₂ se modifique la relación Rh⁰/Rh^{δ+} y entonces la concentración de intermediarios se mantiene casi constante (Figura 5.3.1.3.2). Con 10% de Ce se obtiene el mismo número de intermediarios, en ambos catalizadores. Mientras que, con 20% de Ce, es mejor el catalizador sin Sn.

Con la contribución del estaño la producción de CO₂ aumenta en especial con 5% de CeO₂, sin embargo la mayor producción de CO₂ se logra con Rh/ACe1.

5.3.2. Oxidación Catalítica en Fase Líquida de Etil ter-butil éter (ETBE)

5.3.2.1. Oxidación de ETBE en ausencia de catalizador

La reacción se realizó en ausencia de catalizador con el fin de obtener la conversión de la oxidación de ETBE a 120 °C y presión de 10 bares. En estas condiciones se obtiene una conversión de ETBE menor a 10%. La Figura 5.3.2.1.1, también se muestra las diferentes conversiones de la oxidación de ETBE con los catalizadores de Rh soportados en A y ACe. Los resultados mostraron que se obtienen conversiones de ETBE superiores al 90% (Figura 5.3.2.1.1), a una hora de reacción y 120°C.

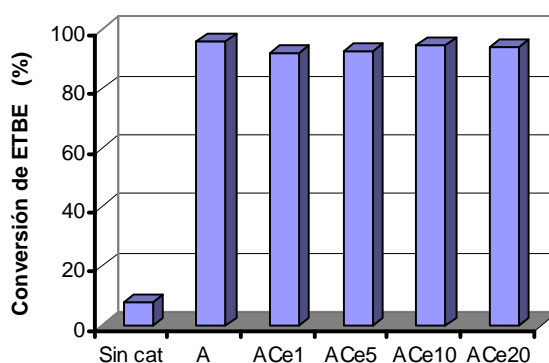


Figura 5.3.2.1.1. Conversión de ETBE con y sin catalizadores de Rh soportados en A y ACe, a 120°C.

5.3.2.2. Efecto del contenido de Ce.

Conversión de ETBE

Los resultados de la Tabla 5.3.2.2.1 muestran que con los catalizadores con CeO₂, la conversión es ligeramente menor a la obtenida con Rh/A. Esto no puede ser explicado solamente en términos de las propiedades redox ya que también intervienen efectos de tipo geométrico donde la molécula de ETBE a diferencia de la de MTBE tiene un átomo de carbono más (Figura 5.3.2.2.1), entonces, su forma de

adsorción en el catalizador se ve afectada por efectos de tipo geométrico, los cuales le permiten interaccionar rápidamente con el metal a través de la formación enlaces entre sus pares de electrones libres del oxígeno del éter y los orbitales d vacíos del rodio. Este hecho permite oxidar ETBE en mayor proporción que MTBE.

Tabla 5.3.2.2.1. Composición de las especies Ce^{4+} , Rh^0 y $Rh^{\delta+}$. Conversión de ETBE, abatimiento de carbono y selectividad a CO_2 a 1 h de reacción, a $120^{\circ}C$, para los catalizadores de Rh.

Catalizador	Ce^{4+} (%)	Rh^0 (%)	$Rh^{\delta+}$ (%)	X_{TOC}	X_{ETBE}	% S_{CO_2}
Rh/A	-	71	29	78	96	81
Rh/ACe1	48	65	35	76	92	83
Rh/ACe5	63	43	57	80	93	86
Rh/ACe10	66	31	69	81	95	85
Rh/ACe20	73	30	70	80	94	84

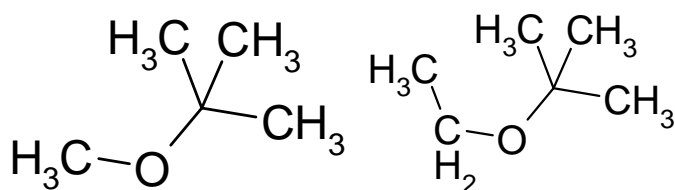


Figura 5.3.2.2.1. Moléculas de MTBE y ETBE.

Abatimiento de Carbono

El abatimiento de carbono (X_{TOC}) mejora con la adición de Ce (Tabla 5.3.2.2.1), debido a sus propiedades redox donde una mayor cantidad de especies de Ce^{4+} intervienen en la oxidación de las moléculas orgánicas,. Al incrementar la concentración de cerio, el abatimiento de carbono se mantiene casi constante.

Las diferencias que existen entre el abatimiento de carbono y la conversión de ETBE indican que la mayor parte de ETBE fue oxidada hasta CO₂. Y lo que no se oxidó, dio origen a la formación de diversos intermediarios que contienen oxígeno en su estructura, tales como ter-butanol, etanol, iso-propanol y acetona.

Balance de carbono

El Balance de Carbono (Tabla 5.3.2.2.2), indica que la adición y el incremento del contenido de Ce contribuye al abatimiento de carbono, así como a la disminución del número de intermediarios producidos, obteniéndose un mínimo de intermediarios con 5% de Ce que se ve reflejado en la selectividad a CO₂, que alcanza 86%.

Además de lo anterior, la Tabla 5.3.2.2.1 muestra que al incrementarse la cantidad de Ce, la concentración de las especies Rh^{δ+} se incrementa, debido a la estabilización del sistema Rh/ACe promovida por el Ce [53]. De esta forma, una mayor concentración de especies Rh^{δ+} y Ce⁴⁺, mejora la capacidad de oxidación de los catalizadores, orientando la reacción a la formación de CO₂.

Mediciones de pH

Los intermediarios formados durante la oxidación de ETBE originan variaciones en los valores de pH [82], dependiendo del catalizador empleado y de la concentración de cada subproducto obtenido.

Tabla 5.3.2.2.2. Balance de carbono, selectividad a CO₂ y pH a 1 h de reacción, a 120°C, con catalizadores de Rh.

Catalizador	# C_R	# C_{ETBE}	# C_{Intermediarios}	#CCO₂	% S_{CO₂}	pH
Rh/A	31	6	26	110	81	6.99
Rh/ACe1	34	11	23	107	83	6,33
Rh/ACe5	28	10	18	113	86	3.73
Rh/ACe10	27	7	19	114	85	4.50
Rh/ACe20	29	8	21	112	84	5.02

C_R número de carbonos totales restantes en la fase líquida [ppm]

C_{ETBE} número de carbonos correspondientes al ETBE [ppm]

C_{INTERMEDIARIOS} número de carbonos de intermediarios [ppm]

CCO₂ número de carbonos de CO₂ [ppm]

La Figura 5.3.2.2.2 nos indica que a excepción del catalizador con 1% de CeO₂, la producción de CO₂ aumenta ligeramente con el contenido de CeO₂, hasta su máximo en 10% de CeO₂, en los catalizadores monometálicos.

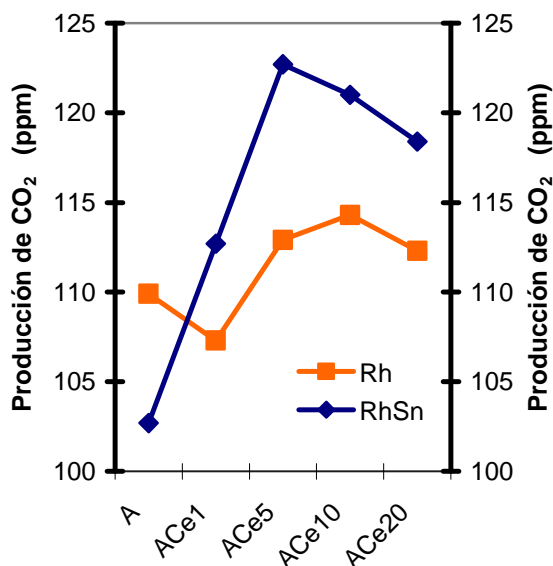


Figura 5.3.2.2.2. Producción de CO₂, a partir de la CWAO de ETBE con catalizadores de Rh y RhSn a una hora de reacción y 120°C.

5.3.2.3. Efecto de la adición de Sn

Conversión de ETBE

Los resultados muestran que con Sn la actividad es menor debido al efecto de dilución originado por la adición de Sn, donde los sitios activos actúan como pequeñas partículas y, entonces se produce un impedimento estérico que disminuye la conversión de ETBE (Figura 5.3.2.3.1). Lo cual podría deberse a que con las interacciones Rh-Sn, la molécula no puede adsorberse sobre el metal de la forma

que ocurría sin estaño y entonces la conversión de ETBE disminuye, hasta que se recupera con la adición de CeO₂ (Tabla 5.3.2.3.1), debido en parte a la modificación de la composición de las especies Rh⁰ y Rh^{δ+} que intervienen en la conversión de ETBE.

Tabla 5.3.2.3.1. Contenido de Ce⁴⁺ y Rh^{δ+}, conversión de ETBE, abatimiento de carbono y selectividad a CO₂ a 1 h de reacción y 100°C, con catalizadores de Rh -Sn.

Catalizador	Ce ⁴⁺	Rh ^{δ+}	X _{TOC}	X _{ETBE}	% S _{CO₂}
Rh/A	-	29	78	96	81
RhSn/A	-	51	73	83	88
RhSn/ACe1	51	52	80	88	91
RhSn/ACe5	57	59	87	93	94
RhSn/ACe10	61	63	86	93	92
RhSn/ACe20	68	67	84	92	91

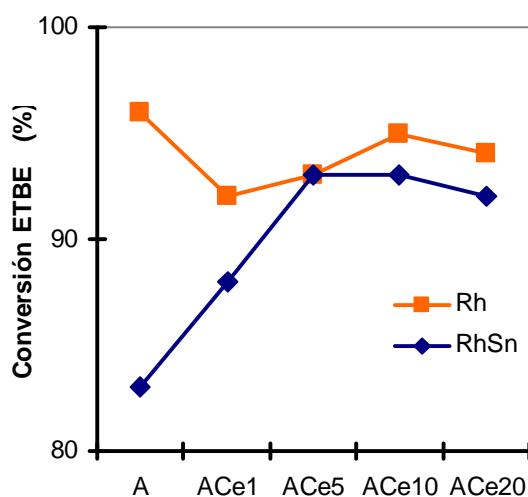


Figura 5.3.2.3.1. Efecto de la adición de Sn en la conversión de ETBE.

Abatimiento de carbono

El abatimiento de carbono (Tabla 5.3.2.3.1), mejora con la adición de Sn y se incrementa con el contenido de Ce, excepto con RhSn/A donde el abatimiento de carbono es menor. Los catalizadores con 5 y 10% de Ce son los que convierten mayores cantidades de especies de carbono. Los resultados muestran que con algunos de los catalizadores se obtienen mayores diferencias entre los valores de X_{TOC} y X_{ETBE} , debido a los intermediarios que se producen durante la oxidación de ETBE.

Balance de carbono

La Figura 5.3.2.3.1, muestra que Sn y Ce juntos tienen un efecto negativo sobre la actividad de los catalizadores, sin embargo, hay un efecto positivo sobre la oxidación hasta CO_2 de las moléculas orgánicas presentes en el medio de reacción que origina que la concentración de intermediarios tienda a disminuir con la adición de Sn y CeO_2 en aproximadamente la mitad de su concentración obtenida con los monometálicos (Figura 5.3.2.3.2). Posiblemente con la adición de Sn cambia la superficie del catalizador pero, también es posible que intervengan mayor número de especies oxidantes, las cuales se podrían mantenerse constantes hasta 5% de CeO_2 , que sería la causa del porque se mantiene casi constante la concentración de intermediarios después de este valor.

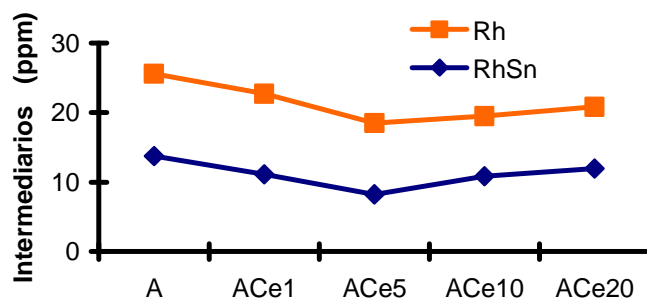


Figura 5.3.2.3.2. Concentración de intermediarios producidos durante la oxidación de ETBE con catalizadores de Rh y RhSn a 120°C.

Los resultados de la Figura 5.3.2.2 muestran que aún cuando la actividad de los bimetálicos es menor, la producción de CO₂ es mayor con los catalizadores bimetálicos (Figura 5.3.2.2) debido a que gran parte del ETBE es oxidado hasta CO₂ y solo un pequeña parte permanece como diferentes subproductos que contienen oxígeno (Figura 5.3.2.3.2).

Selectividad a CO₂

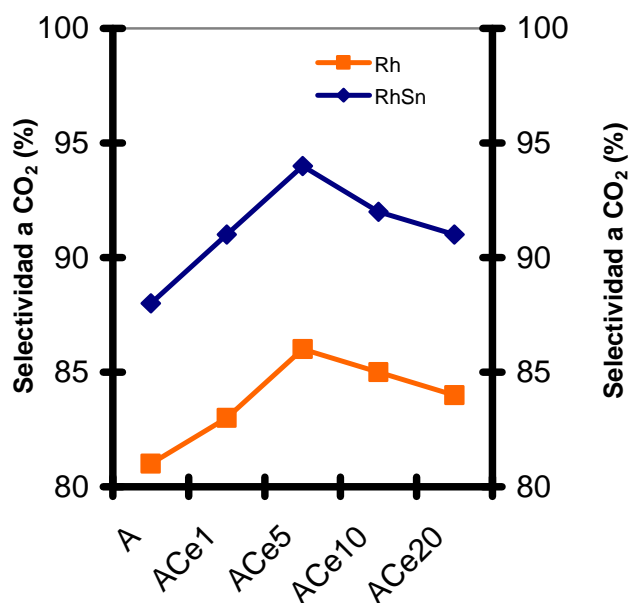


Figura 5.3.2.3.2. Selectividad a CO₂ con el aumento en el contenido de Ce y La presencia de Sn, durante la oxidación de ETBE a 120°C.

Es evidente que la presencia de CeO₂ mejora la selectividad de los catalizadores, debido a que interviene en la transferencia de O₂ al sitio metálico [83-84] pero, también hay una contribución importante del estaño que se aprecia en el abatimiento de la concentración de intermediarios y que finalmente se ve reflejada en la

selectividad a CO_2 . La presencia de Sn crea algunos sitios que favorecen la formación de CO_2 . Lo cual puede ser originado por la estabilización de una especie oxidada de $\text{Rh}^{\delta+}$ originada por las interacciones Rh-Sn [85], y por la presencia de la especie Ce^{4+} , que favorecen la formación de los sitios requeridos para la oxidación [83].

Los resultados muestran que tanto con los catalizadores monometálicos y bimetálicos se obtiene la mejor selectividad a CO_2 con 5% de CeO_2 (Figura 5.3.2.3.2). A mayores contenidos la selectividad se mantiene relativamente constante. Posiblemente hay envenenamiento del soporte por depósito de especies de carbono en su superficie; en la literatura se reporta que esto sucede cuando hay grandes partículas de CeO_2 . Si esto ocurre entonces se inhibe el comportamiento redox del CeO_2 y la selectividad a CO_2 se mantiene tal como se observa en los catalizadores monometálicos y bimetálicos (Figura 5.3.2.3.2).

5.3.3. Oxidación Catalítica en Fase Líquida de Ter-amil metil éter (TAME)

5.3.3.1. Oxidación de TAME en ausencia de catalizador

La Figura 5.3.3.1.1 nos muestra la reducción de la concentración de Ter Amil Metil Éter (TAME) a 120°C y 10 bares de presión, sin catalizador, donde la temperatura de reacción tiene un efecto muy pequeño sobre la conversión de TAME. En las reacciones con catalizador, se obtiene más de 50% de conversión de TAME desde los primeros minutos de reacción.

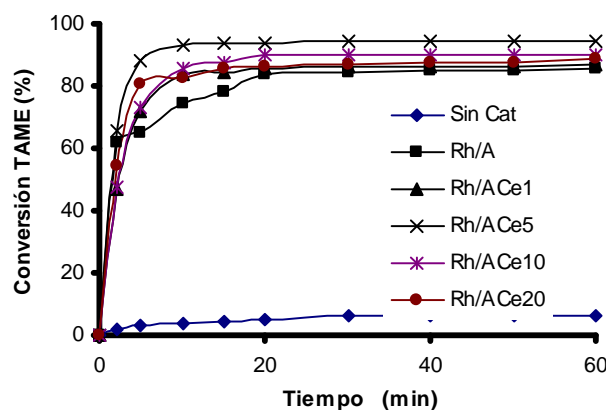


Figura 5.3.3.1.1. Conversión de TAME en presencia y ausencia de Catalizador, a 120°C y 10 bares de presión de O₂.

5.3.3.2. Efecto de la adición de Ce

Conversión de TAME y abatimiento de Carbono

Los resultados mostraron que la conversión de TAME y el abatimiento de carbono a 120°C, aumenta con la adición y la concentración de CeO₂ (Tabla 5.3.3.2.1), en especial con 5% de CeO₂ donde alcanza su máxima conversión. A diferencia de las moléculas de MTBE y ETBE, la oxidación de la molécula de TAME no se ve afectada por efectos de tipo geométrico, ni por la presencia de CeO₂ en el catalizador. A

contenidos mayores a 5% de CeO_2 , es probable que debido al aumento de tamaño de partícula, no todas las especies requeridas para la oxidación de TAME participen en la reacción, originando que la conversión descienda ligeramente con 10 y 20% de CeO_2 .

Tabla 5.3.3.2.1. Concentración de especies Ce^{3+} , Ce^{4+} , Rh^0 y $\text{Rh}^{\delta+}$, conversión de TAME, abatimiento de carbono y selectividad a CO_2 a 1 h de reacción, a 120°C , con catalizadores de Rh.

Catalizador	Ce^{3+} (%)	Ce^{4+} (%)	Rh^0 (%)	$\text{Rh}^{\delta+}$ (%)	X_{TOC}	X_{TAME}	% S_{CO_2}
Rh/A	-	-	71	29	64	85	75
Rh/ACe1	52	48	65	35	71	87	82
Rh/ACe5	37	63	43	57	83	94	88
Rh/ACe10	34	66	31	69	80	90	89
Rh/ACe20	27	73	30	70	81	89	92

5.3.3.3. Efecto de la adición de Sn

Conversión de TAME y Abatimiento de Carbono

La adición de Sn como segundo metal (Tabla 5.3.3.3.1), mejora la actividad de los catalizadores, al mejorar la relación entre Rh^0 y $\text{Rh}^{\delta+}$ y, es posible que el efecto de dilución creado por el estaño contribuya a la conversión de las moléculas orgánicas [85]. El estaño incrementa la conversión de TAME de 85% para Rh/A a 89% para RhSn/A. Posteriormente, la conversión de TAME mejora con la adición de Ce y el aumento de su concentración. Solo con 10% de Ce hay una ligera disminución de la actividad.

Los resultados de X_{TOC} y X_{TAME} , indican que la mayor parte de TAME se oxidó hasta CO_2 y agua. Otra parte, dio origen a los diferentes subproductos. El Sn contribuye al abatimiento de carbono, que se incrementa con el contenido de CeO_2 , a excepción

del catalizador con 10% de CeO₂. Esto se debe a que el efecto de dilución originado por el estaño crea algunos sitios activos que mejoran la capacidad de oxidación de los catalizadores y, también debido a las interacciones Rh-Ce, Rh-Sn y Rh-Sn-Ce, que contribuyen a la oxidación de las moléculas orgánicas.

Tabla 5.3.3.3.1. Concentración de especies Ce³⁺, Ce⁴⁺, Rh⁰ y Rh^{δ+}. Conversión de TAME, abatimiento de carbono y selectividad a CO₂ a 120°C después de 1 h de reacción, con catalizadores de Rh-Sn.

Catalizador	Ce ³⁺ (%)	Ce ⁴⁺ (%)	Rh ⁰ (%)	Rh ^{δ+} (%)	X _{TOC}	X _{TAME}	% S _{CO₂}
Rh/A	-	-	71	29	64	85	75
RhSn/A	-	-	49	51	82	89	92
RhSn/ACe1	49	51	48	52	87	93	94
RhSn/ACe5	43	57	41	59	91	95	95
RhSn/ACe10	39	61	37	63	83	85	98
RhSn/ACe20	32	68	33	67	93	94	99

Balance de carbono

El balance de carbono (Tabla 5.3.3.3.2), mostró que se obtiene la mejor conversión de TAME con Rh/ACe5. Con Rh/A, no todo el éter es oxidado a CO₂, una parte origina intermediarios que permanecen al final de la reacción. En cambio, la adición de CeO₂ hace más selectivos a CO₂ a los catalizadores, de tal forma que se reduce el número de intermediarios (Figura 5.3.3.3.1).

La presencia de estaño disminuye considerablemente el número de intermediarios que se forman en el transcurso de la oxidación de TAME (Figura 5.3.3.3.1). Lo que a su vez origina una alta selectividad a CO₂. Esto debe a la contribución del estaño y a la de las especies de Ce⁴⁺ que intervienen en la transferencia de O₂ al sitio metálico, las cuales permiten una mejor oxidación y la disminución del número de intermediarios, con lo cual aumenta la producción de CO₂, especialmente con RhSn.

Tabla 5.3.3.3.2. Balance de Carbono, selectividad a CO₂ a 1 h de reacción, con catalizadores de Rh, a 120°C.

Catalizador	# C _R	# C _{TAME}	# C _{Intermediarios}	#CCO ₂	% S _{CO₂}
Rh/A	58	24	34	102	75
Rh/ACe1	46	21	25	114	82
Rh/ACe5	27	9	18	133	88
Rh/ACe10	32	16	16	128	89
Rh/ACe20	30	18	12	130	92

Tabla 5.3.3.3.3. Balance de carbono, selectividad a CO₂ a 1 h de reacción, a 120°C, con catalizadores de Rh-Sn.

Catalizador	# C _R	# C _{TAME}	# C _{Intermediarios}	#CCO ₂	% S _{CO₂}
RhSn/A	30	18	11	130	92
RhSn/ACe1	20	12	9	140	94
RhSn/ACe5	15	8	7	145	95
RhSn/ACe10	26	23	3	134	98
RhSn/ACe20	11	9	2	149	99

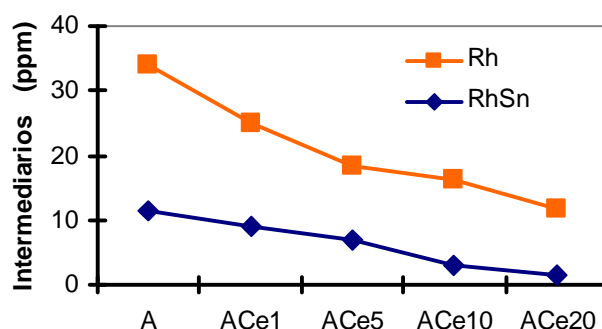


Figura 5.3.3.3.1. Efecto del óxido de cerio y estaño sobre la concentración de intermediarios producidos durante la oxidación de TAME.

Selectividad a CO₂

Al incrementarse la concentración de CeO₂, el número de intermediarios disminuye en ambos catalizadores monometálicos y bimetálicos (Tabla 5.3.3.2.2), favoreciéndose la selectividad a CO₂. Entonces aún cuando se obtiene una buena conversión de TAME con Rh/A, la selectividad a CO₂ es menor debido a la ausencia de pares Rh-Ce y de las especies Ce⁴⁺. La concentración de estas especies es uno de los factores que determinan la actividad de los catalizadores [53-86] y orientan la reacción hacia la formación de determinados productos. Los ciclos de oxidación-reducción, originados por estas especies son importantes para el almacenamiento y suministro de O₂ durante la oxidación de compuestos orgánicos [87,88] y además para mantener el ciclo redox requerido para la oxidación de las moléculas orgánicas presentes en el medio. Entonces, la selectividad a CO₂ se incrementa con la concentración de CeO₂ y la presencia de Sn, hasta 99%.

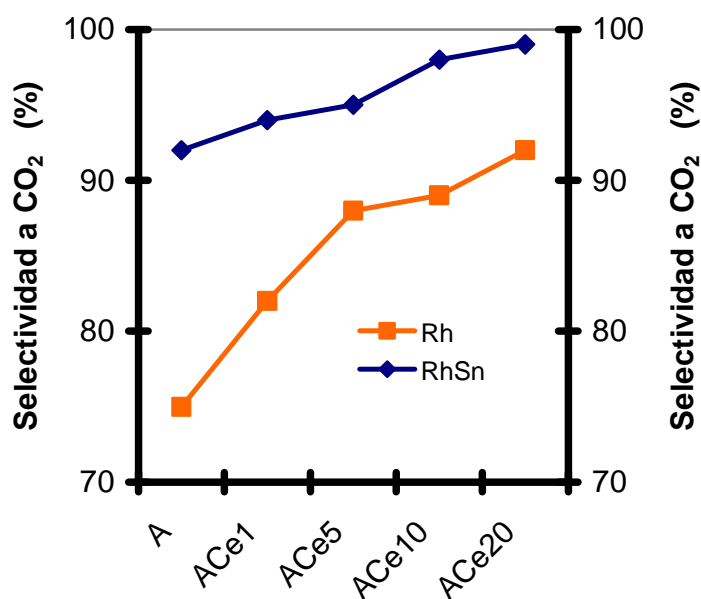


Figura 5.3.3.3.2. Efecto de la concentración de CeO₂ y la adición de Sn sobre la selectividad a CO₂ de los catalizadores de Rh y RhSn a 120°C.

Conclusiones

Soportes

Después del tratamiento térmico de la *Boehmita Catapal B*, se obtiene la fase γ -alúmina. Con la adición y el aumento de la concentración de Ce disminuye el área superficial del soporte ACe. Posiblemente, se están formando cristales de CeO_2 que crecen a mayor contenido de Ce. Parte de ellos se deposita en la superficie de alúmina ocasionando pérdida de área, al cubrir los poros de alúmina. Este hecho podría ocasionar cambios en la dispersión del metal (Rh) y en la actividad de los catalizadores.

Catalizadores

La caracterización de los catalizadores de $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{RhSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{Ce}$, y $\text{RhSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{Ce}$ se realizó con los métodos de TPR- H_2 , TPD de H_2 y CO, FTIR y XPS. Los resultados mostraron que a mayor contenido de Ce disminuye la dispersión de Rh y por lo tanto, la superficie metálica y el número de sitios activos superficiales; posiblemente sea debido a la disminución del área específica observada en los soportes. El tamaño de partícula se encuentra en un intervalo de 1 a 2.5nm.

Los resultados de XPS mostraron que la presencia de cerio estabiliza especies de rodio en estado oxidado $\text{Rh}^{\delta+}$, también se detectaron las especies de, Ce^{4+} , Ce^{3+} , la proporción de estas depende del contenido de cerio.

La presencia de Sn reduce la adsorción de hidrógeno en el metal, por otro lado los resultados de TPD de H_2 muestran una reducción parcial del Sn. Resultados de XPS muestran las especies de estaño Sn^{2+} , Sn^{4+} . Están presentes en los catalizadores bimetálicos Pt-Sn

Oxidación catalítica en fase líquida

El óxido de cerio mejora la actividad de los catalizadores pero sobre todo favorece la formación de CO₂. Este efecto promotor de Ce está vinculado a las interacciones metal soporte entre Rh y Ce, donde las especies Rh^{δ+} y Ce⁴⁺ realzan la capacidad oxidativa de los catalizadores orientando la reacción a la producción de CO₂, objetivo principal de este proceso.

Aún cuando se identificaron diferentes subproductos, la oxidación de estos éteres con catalizadores de Rh y RhSn es muy selectiva a CO₂. La oxidación catalítica en fase líquida de aditivos de la gasolina, origina algunos intermediarios como terbutanol, metanol, isopropanol y acetona. Hay que resaltar que la cantidad presente de estos intermediarios no está en una razón estequiométrica, puesto que son rápidamente oxidados a CO₂ dependiendo del catalizador empleado.

Los catalizadores de Rh y Rh-Sn soportados en alumina modificada con óxido de cerio preparados por el método de impregnación, mostraron alta eficiencia en la oxidación catalítica en fase líquida de aditivos de la gasolina. Estos resultados demuestran que la CWAO es una tecnología prometedora en el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos orgánicos. Las bajas concentraciones de los compuestos orgánicos al final del tratamiento del efluente, permitiría su reutilización, conduciendo a un proceso más eficiente en el manejo del agua y un mejor impacto ambiental.

MTBE

Los resultados mostraron que la conversión de MTBE se incrementa con la temperatura. El efecto promotor del cerio en la actividad se observó a contenidos bajos. A contenidos de 1% de Ce se observó el máximo de actividad para la oxidación de MTBE en catalizadores de Rh/Alúmina-Cerio y que correspondió a una relación óptima de especies Rh/Rh^{δ+}. Estas especies son necesarias para iniciar y sostener el ciclo redox de las reacciones de oxidación sobre el catalizador. De tal forma que la descomposición de los éteres libera electrones, que reducen Rh^{δ+} a

Rh⁰, mientras que el óxido de cerio interviene en la transferencia de O₂ hacia Rh, mejorando la selectividad a CO₂. De esta forma se logra una mejor oxidación y la disminución de la concentración de intermediarios.

ETBE

La adición de Sn, junto con las especies Ce⁴⁺ mejoran la selectividad a CO₂. Estas especies orientan la reacción hacia la formación de CO₂ como producto mayoritario al disminuir la concentración de los intermediarios que se forman en el transcurso de la oxidación en fase líquida de ETBE, interviniendo en la disociación del éter y en la transferencia de O₂ del medio de reacción al Rh.

TAME

La presencia de Sn favorece la oxidación catalítica en fase líquida de TAME, probablemente debido a que sus especies Sn²⁺ y Sn⁴⁺ intervienen en el ciclo redox, mejorando la actividad al crear nuevos sitios que permiten la adsorción de TAME en el catalizador y al mismo tiempo contribuyen en el aumento de la selectividad a CO₂, la cual se vio afectada con el incremento de la temperatura a 120°C. Hay que señalar, que la adición de Sn disminuye la selectividad a CO₂ a 100°C, probablemente a esta temperatura ocasione mayor adsorción de TAME y menor adsorción de O₂, disminuyendo la oxidación de los intermediarios producidos durante la oxidación del éter.

Perspectivas

Como se muestra en la presente tesis los catalizadores de Rh y Rh-Sn soportados en alúmina-cerio presentaron excelentes propiedades catalíticas en la oxidación de los aditivos de las gasolinas como son, MTBE, ETBE y TAME la actividad y sobre todo la selectividad hacia la mineralización total fue demostrada.

Estos catalizadores podrían emplearse en otros contaminantes orgánicos que son más refractarios como son: ácido acético, ácido succínico, ácido acrílico, cresoles, fenoles, compuestos nitrados como la anilina y el amoníaco, las cuales son difíciles de degradar y ocasionan contaminación en el agua, generando diferentes alteraciones a los ecosistemas.

Otra de las aplicaciones podría ser en la degradación de químicos de uso agropecuario como los pesticidas los cuales se han convertido en un problema de contaminación en regiones agrícolas donde se utilizan para controlar diversas plagas que afectan a los cultivos, además de su uso como garrapaticidas en la cría de ganado bovino. Estos compuestos, fueron una gran solución en la lucha contra el hambre y las enfermedades de la humanidad y salvaron millones de vidas. Pero su toxicidad está en continuo contacto con nosotros, con nuestros alimentos y nuestros recursos no renovables. Aunque los pesticidas han sido diseñados para ofrecer una alta especificidad de acción, su uso genera innumerables efectos indeseados como la persistencia ambiental de residuos tóxicos y la contaminación de recursos hídricos (acuíferos) con degradación de la flora y fauna. Es aquí donde estos catalizadores pueden ser utilizados en la eliminación de estos contaminantes.

Otra de las perspectivas interesantes para dar continuidad al trabajo de investigación sería la implementación de un sistema de reacción continuo, el cual nos permitiría evaluar la vida útil de éstos catalizadores y la desactivación que presentan durante un tiempo determinado de reacción.

I.1. Métodos de preparación de catalizadores

La IUPAC clasifica los métodos de preparación de catalizadores en tres grandes grupos:

1.- **Deposición:** consiste en la aplicación de un componente catalítico sobre un soporte producido separadamente.

2.- **Precipitación:** se utiliza para producir conjuntamente precursores del soporte y del catalizador. Se habla de *coprecipitación* cuando los iones del componente activo y del soporte, que están en disolución, precipitan conjuntamente, generalmente como hidróxidos o como hidroxicarbonatos.

Después de filtrar y secar, el sólido resultante es calcinado y reducido. En este método de preparación es importante que los iones del soporte y del componente activo estén perfectamente homogeneizados durante la etapa de precipitación, con el fin de conseguir una distribución homogénea de las partículas activas en el catalizador final. El método de *precipitación-deposición* consiste en añadir un agente precipitante a una disolución que contiene en suspensión al soporte; tiene la ventaja de que el componente activo queda sobre la superficie del soporte y la distribución es más homogénea.

3.- **Eliminación selectiva:** consiste en la reacción de un precursor con un reactivo que disuelve selectivamente parte del precursor dejando el agente activo.

Dentro del primer grupo de métodos de preparación (deposición), existen diferentes métodos para la incorporación de la fase activa al soporte, pero los más utilizados cuando se parte de disoluciones de la sal a incorporar son: impregnación y adsorción en disolución.

El método de **impregnación** es el que se utiliza habitualmente en la industria para producir la fase activa en la superficie del soporte. La impregnación consiste en la

dispersión de un agente activo sobre un soporte. La principal característica de esta operación es la humidificación del sólido por la solución que contiene las sales. Si el soporte no posee actividad catalítica, su función es la de presentar los agentes catalíticos, proporcionando morfología, textura y propiedades mecánicas [89]. Los precursores se incorporan al soporte por precipitación o cristalización sobre él, a partir de una disolución de la sal metálica, evaporando a sequedad el disolvente. Dependiendo de la relación entre el volumen de la disolución del compuesto metálico y el volumen de poros del soporte, se habla de impregnación normal o por humedad incipiente. En este último tipo de impregnación, se emplea un soporte seco al que se añade un volumen de disolución del componente activo aproximadamente igual a su volumen de poros [90]. El método de **impregnación por humedad incipiente** se utiliza en aquellos casos en los que se pretende conseguir catalizadores con cargas metálicas elevadas. Sin embargo, este método conduce normalmente a una distribución muy amplia en el tamaño de partículas del metal ya que el soporte se recubre del material activo de forma poco homogénea y la dispersión que se consigue es baja [91].

El método por “**adsorción en disolución**” en medio generalmente acuoso, tiene lugar por interacción de los iones del compuesto metálico en disolución con los centros activos del soporte en suspensión. El exceso de disolvente se elimina mediante filtración. La interacción entre el componente activo y el soporte puede consistir en una reacción de intercambio iónico entre el soporte y las especies catiónicas o aniónicas procedentes de la disolución, o en una atracción electrostática entre cargas opuestas, producida al polarizarse la superficie del sólido en una disolución de distinta carga [92]. La preparación de catalizadores por este método tiene el inconveniente de que no se pueden conseguir cargas metálicas muy elevadas, aunque conduce a dispersiones muy altas del precursor sobre la superficie del soporte. Por otra parte, la interacción que se consigue durante la adsorción, estabiliza el componente metálico contra la sinterización en tratamientos posteriores [93].

Este método fue puesto en práctica por Blanco y Herrero [94], a partir de la idea de Yermakov [95] de preparar catalizadores heterogéneos con complejos organometálicos, empleando óxidos como soportes. De esta forma se logran partículas metálicas de pequeño tamaño y estructura uniforme que son depositadas en la superficie del soporte, generando un alto número de centros activos. Es por lo tanto un método muy adecuado para la incorporación de metales nobles, dado que se requiere un porcentaje bajo del mismo, a la vez que se obtiene una alta dispersión [96]. Con este método de preparación se logra el control de los parámetros que determinan las propiedades del catalizador resultante como son la textura, el área superficial, tamaño de partícula y fase cristalina del metal; de modo que según las necesidades del sistema se pueden diseñar las propiedades catalíticas requeridas [97].

Los procesos de preparación de catalizadores soportados son los siguientes:

- a) Preparación e incorporación de la fase activa al soporte (precursor)
- b) Secado
- c) Activación
 - Calcinación
 - Reducción

II.2. Caracterización de los soportes

Los soportes se caracterizaron con las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y áreas BET, S_{BET} .

II.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

La interacción de los rayos X con los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno adecuado de un cristal, tienen interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción [98].

La difracción de RX se viene usando desde 1912 como una técnica analítica para identificar no solo cualitativamente sino también cuantitativamente los componentes de una sustancia. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único que puede ser empleado para su identificación cualitativa. Las direcciones de difracción están determinadas únicamente por la forma y tamaño de la celda unidad. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único. Además existe una relación entre las intensidades de las líneas de difracción de cada sustancia y su cantidad en la muestra, por lo que también puede emplearse para el análisis cuantitativo.

Mediante difracción de RX se puede determinar el espaciado basal de una especie con estructura laminar, y apreciar las variaciones que experimenta con diferentes especies intercaladas, así como la estabilidad térmica de las mismas.

Los agentes activos en los catalizadores se pueden clasificar de acuerdo a su estructura dividiéndose en cristalinos y amorfos. La forma más adecuada para la identificación de los compuestos cristalinos es por medio de rayos X; que permite identificar las estructuras conocidas para poder correlacionarlas con propiedades catalíticas.

En los análisis por rayos X, se observa un ensanchamiento de las líneas de difracción y la aparición de un pico central; en base a estos fenómenos es posible indicar las dimensiones aproximadas de los cristales (que son función esencialmente de la temperatura de calcinación), considerando como punto de partida la relación

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

En donde

D = diámetro de los cristales

β = anchura de la línea de difracción a la mitad de la altura

θ = abscisa angular del punto máximo

λ = longitud de onda

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

La difracción de rayos X es útil en la determinación de la estructura cristalográfica del interior de materiales catalíticos, en la caracterización de metales y aleaciones. A partir de los patrones de difracción de rayos X, se pueden determinar con gran exactitud los espaciamientos para los diferentes planos cristalográficos en un metal o aleación. De esta forma se pueden determinar todas las fases presentes en un sólido al comparar el patrón de difracción desconocido con patrones conocidos de metales, aleaciones y demás sólidos.

Difractómetro de polvo

El método utilizado para análisis de soportes por DRX es el denominado "método del polvo". El material a examinar es reducido a un fino polvo y ubicado en un portamuestra, sobre el que se hace incidir un haz de RX monocromático. Cada partícula de polvo es un diminuto cristal, o colección de pequeños cristales orientados con respecto al haz incidente. Considerando una reflexión particular hkl, algunos cristales estarán orientados de manera que formen un correcto ángulo de Bragg θ para la reflexión, por lo que se produce la difracción y aparece un pico.

II.2.2. Análisis textural

Comprende el conocimiento de la disposición espacial de la materia en los materiales estudiados y requiere, fundamentalmente, la determinación del área superficial y la porosidad de las muestras.

El análisis de textura de los soportes, juega un papel importante en la caracterización de las distintas etapas del proceso de síntesis. La textura está definida por diferentes variables entre las que deben destacarse las siguientes:

- *Área superficial*: superficie por unidad de masa del sólido, con dimensiones L^2/M (L - longitud, M - masa).
- *Volumen específico de poro*: volumen de la totalidad de poros por unidad de masa del sólido, con dimensiones L^3/M .
- *Radio de poro*: radio de la sección transversal de cada poro o cavidad, con dimensión L. En general la forma de los poros en un catalizador no es geoméricamente perfecta, por lo que esta magnitud es considerada como el valor que tendría el radio de la sección transversal de un poro cilíndrico que, a efectos catalíticos, se comportase igual que el poro real.

Una mejor descripción de la estructura porosa del soporte se obtiene mediante la "distribución de tamaños de poro", que da el volumen de poro correspondiente a cada valor de radio de poro considerado. Del estudio de la distribución se puede deducir qué radios de poro son los más frecuentes y en qué cantidad se encuentran.

Para la medida de estas variables texturales, hay dos técnicas, la adsorción de gases, en particular de nitrógeno y la porosimetría de intrusión de mercurio. En el presente caso se empleó la adsorción de N₂.

II.2.2.1 Superficie específica, S_{BET}

La catálisis heterogénea es un fenómeno de superficie, por lo que no basta con una composición química adecuada para lograr una cierta transformación. Para una masa determinada de catalizador es preciso contar con la mayor superficie posible; siendo evidente que la accesibilidad a estos puntos activos debe ser favorecida por la distribución de poros, con la finalidad de facilitar la entrada de los reactivos y la salida de los productos.

Superficie Específica

Para la mayor parte de los catalizadores porosos la contribución más importante a la superficie total la proporcionan los poros. La forma de medir la superficie específica de un sólido se basa en la determinación de las isotermas de adsorción física que se acostumbra representar en términos del volumen de gas adsorbido a condiciones normales de temperatura y presión, en función de la relación P/P^0 en donde:

P: presión del adsorbato

P⁰: presión de saturación

Existen diferentes formas de isotermas, por lo que resulta difícil establecer una teoría general de adsorción física que contemple todos los casos particulares. Brunauer, Emmett y Teller desarrollaron una teoría de adsorción en multicapas que se basa en los postulados de Langmuir, extrapolando la ecuación para la monocapa.

La determinación del área específica de sólidos implantada por BET consiste en desgasificar a la muestra con tratamiento térmico y un sistema de vacío, posteriormente la muestra es llevada a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C) y entonces una cantidad conocida de nitrógeno gaseoso es admitida y se espera el equilibrio. De la presión de equilibrio y las relaciones PVT, es calculada la cantidad de nitrógeno adsorbido. El proceso se repite, generando una serie de valores del volumen adsorbido correspondientes a una serie de valores crecientes de la presión de equilibrio. De estas isotermas se calcula la cantidad de gas necesario para formar una monocapa. Si se conoce el área ocupada por cada molécula de gas adsorbida, entonces se puede determinar el área superficial para todos los sólidos finamente divididos sin importar su composición química [99].

III.1. Métodos de caracterización

La caracterización de los catalizadores es esencial para la comprensión de su operación y para comparar su funcionamiento con otros catalizadores. Además, de establecer una correlación entre una característica estructural y un aspecto del funcionamiento del catalizador. Es evidente que las propiedades catalíticas se ven afectadas al modificar la composición elemental del catalizador.

Las características cuantificables de los catalizadores incluyen tamaño de partícula, área superficial, dispersión, estructura cristalina, estado de oxidación. Los metales soportados asumen tamaños de partícula y morfologías que se hacen posibles solo con el soporte. El soporte puede estabilizar estados de oxidación que de otra forma no persistirían bajo determinadas condiciones de reacción [100].

Entre los métodos de caracterización existentes se emplearon los de: Reducción a Temperatura Programada (TPR), Desorción a Temperatura Programada (TPD), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Espectroscopia Infrarroja de Transformadas de Fourier para la adsorción de CO.

III.2.1. Técnicas de Temperatura Programada

Las técnicas de temperatura programada son una serie de métodos de caracterización de catalizadores que involucran análisis térmicos transitorios. Durante los experimentos de temperatura programada, una muestra se expone a diferentes ambientes gaseosos, y la temperatura de la muestra se incrementa linealmente con el tiempo. La respuesta del sistema a los análisis térmicos transitorios, es monitoreada al medir: concentración del gas consumido por reducción a temperatura programada (TPR); o la concentración del gas desarrollado por desorción a temperatura programada (TPD); las técnicas de temperatura programada proporcionan información acerca de la cinética de reducción de óxidos metálicos (TPR), cinéticas de adsorción/desorción (TPD), área superficial específica de

catalizadores metálicos (TPD), naturaleza y número de sitios ácidos superficiales (TPD).

III.2.1.1. Reducción a Temperatura Programada

La Reducción a Temperatura Programada es una técnica desarrollada recientemente para caracterizar químicamente catalizadores metálicos soportados. Durante los experimentos de TPR, una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno pasa continuamente sobre el lecho del catalizador mientras la temperatura se incrementa linealmente con el tiempo. La medición del consumo de hidrógeno como una función de la temperatura nos permite obtener el denominado perfil de TPR. El uso de tales perfiles [101] nos proporciona las huellas digitales de naturaleza y ambiente químico del componente catalítico. Además, el área bajo el pico de TPR refleja la concentración de los componentes presentes sobre la superficie del catalizador.

Durante los procesos de TPR, el estado de oxidación de los cationes metálicos soportados disminuye, resultando en un consumo de hidrógeno. El proceso de reducción se detiene después de que todos los cationes metálicos reducibles son consumidos. El método de TPR [102] es considerado como una rica fuente de información sobre el estado superficial del catalizador.

II.2.1.2. Desorción a Temperatura Programada

Los análisis de Desorción a Temperatura Programada (TPD) determinan el número, tipo e intensidad de los sitios activos disponibles sobre la superficie de un catalizador a partir de la medición de la cantidad de gas desorbido a diferentes temperaturas.

Después de que la muestra a sido desgasificada, reducida o preparada de otra forma, una corriente constante del gas de análisis fluye sobre la muestra y reacciona con los sitios activos. La desorción programada comienza al aumentar la temperatura linealmente con el tiempo mientras una corriente constante del gas inerte de transporte fluye sobre la muestra.

A cierta temperatura, el calor supera la energía de activación; entonces, el enlace entre el adsorbato y el adsorbente se rompe y las especies adsorbidas desorben. Si diferentes metales activos están presentes, usualmente desorberán las especies reactivas a diferentes temperaturas. Estas moléculas desorbidas entran a la corriente del gas inerte de transporte y son llevadas al detector el cual mide la concentración de los gases. El volumen de las especies desorbidas combinado con el factor estequiométrico, y la temperatura a la cual las especies pre-adsorbidas desorben, produce el número e intensidad de los sitios activos.

II.2.1.2.1 Dispersión

La dispersión de un catalizador es un término que se refiere al número de átomos de metal expuesto frente al total de los átomos soportados en el precursor. Este dato es de gran importancia ya que determina la cantidad de metal que puede actuar como catalizador en las reacciones en las que intervenga. Los valores de dispersión de la fase metálica de un catalizador dependen de diversos factores, como puede ser el precursor metálico utilizado, su interacción con el soporte, el método de preparación, el proceso de reacción y la temperatura de reducción.

III.2.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier para la adsorción de CO₂.

III.2.2.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.

En la región del infrarrojo (5000-200 cm⁻¹), los estados de excitación que se producen son de vibración-rotación, que se refieren a las deformaciones que se producen en los enlaces de los átomos en la molécula.

Las diferentes combinaciones de masas atómicas y energías de enlace constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética. Además los diferentes movimientos vibracionales del átomo en la misma molécula producen absorción característica a diferentes números de onda.

Por lo tanto, con radiación en el intervalo IR, se pueden determinar grupos funcionales químicos en una determinada muestra, comparando las frecuencias de vibración obtenidas con las conocidas en la bibliografía [103].

III.2.2.2. Aplicaciones dentro de la Catálisis

Su principal aplicación dentro de la catálisis es la de identificar especies adsorbidas y estudiar la forma en la cual estas especies son quimisorbidas sobre la superficie del catalizador. El espectro de infrarrojo prueba moléculas adsorbidas tales como CO y NO proporcionando información importante sobre los sitios de adsorción que están presentes sobre el catalizador [104].

El monóxido de carbono sobre metales forma el mejor sistema de adsorción estudiado en espectroscopía vibracional. El fuerte dipolo asociado con el enlace C-O hace a esta molécula fácil de estudiar. Su frecuencia de alargamiento es muy informativa sobre los alrededores más próximos a la molécula y es un excelente indicador de la forma en que el CO está enlazado al sustrato. El CO adsorbido linealmente absorbe en frecuencias entre 2130 y 2000 cm^{-1} , en CO doblemente enlazado entre 2000 y 1880 cm^{-1} , CO triplemente enlazado aproximadamente en 1880 y el CO enlazado de manera cuádruple a números de onda por debajo de 1880 cm^{-1} . Yang y Garland [105] fueron los primeros que determinaron tres tipos de especies de carbonilos siguiendo la adsorción sobre Rh/Al₂O₃, es decir, gem-dicarbonil [Rh-(CO)₂], lineal [Rh-CO], y puenteada [Rh₂-CO].

La frecuencia de absorción depende del sustrato metálico, su estructura superficial y el recubrimiento de CO. Esta última dependencia se debe a interacciones mutuas entre los dipolos de la molécula de CO, con el efecto de que la frecuencia de alargamiento de CO se incrementa con el incremento en el recubrimiento. La presencia de los efectos de acoplamiento de dipolos ha sido investigada al usar mezclas de ¹²CO y ¹³CO.

III.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La utilización de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para análisis químico introducida por Siegbahn [106], a la que denominó espectroscopía de electrones para análisis químico (ESCA) para diferenciarla de los otros dos tipos de espectroscopías de electrones, Figura II.2.3.1. La XPS o ESCA proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la composición elemental de la materia, en particular de superficies de sólidos. También proporciona, a menudo, información estructural y el grado de oxidación de los elementos que están siendo examinados.

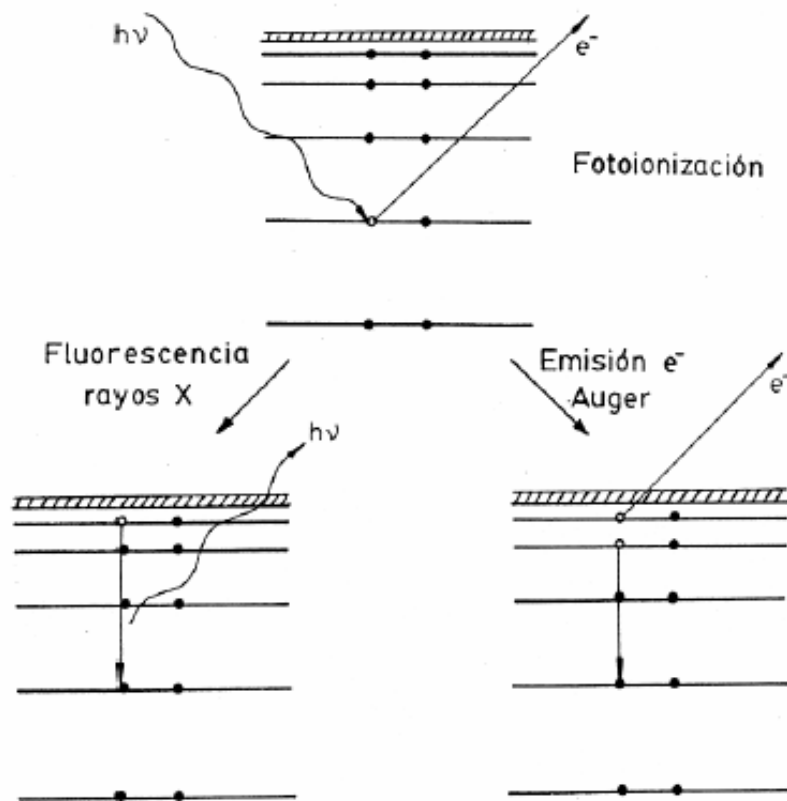


Figura III.2.3.1. Representación del proceso de fotoionización de un átomo y de la posterior desactivación del sistema por fluorescencia de rayos X o emisión de electrones Auger.

En la Figura III.2.3.1 se muestra como un fotón de energía $h\nu$ puede interactuar con los electrones de alguno de los niveles cuánticos de una especie química, comunicándole su energía y extrayéndolo al vacío. El sistema resulta así ionizado y con un exceso de energía, pudiéndose desactivar mediante la emisión de otro fotón, lo que da lugar a la fluorescencia de rayos X, o mediante un mecanismo de emisión de electrones Auger. Es de notar que estos dos procesos hacen intervenir a dos o más niveles electrónicos, siendo ésta la causa fundamental de que no aporten información directa sobre el estado químico del elemento en cuestión. Esta carencia es especialmente notable en el caso de la fluorescencia de rayos X que, como es sabido, sólo se usa para analizar el tipo de elementos presentes en una muestra pero no sus características químicas [107].

Desplazamientos químicos y estados de oxidación

Cuando se examina uno de los picos de un espectro general en condiciones de elevada resolución de energía, se encuentra que la posición del máximo depende en un pequeño grado del entorno químico del átomo responsable del pico. Esto es, las variaciones en el número de electrones de valencia y sus tipos de enlace tienen influencia sobre las energías de enlace de los electrones más internos. En cada caso, las energías de enlace aumentan a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Este desplazamiento químico se puede explicar suponiendo que la atracción del núcleo para un electrón interno disminuye por la presencia de electrones externos. Cuando uno de estos electrones es expulsado, la carga efectiva que afecta a los electrones internos aumenta, de modo que la energía de enlace aumenta [108].

Una de las aplicaciones más importantes del XPS es la identificación de los estados de oxidación de los elementos contenidos en diversos tipos de compuestos, donde los espectros XPS proporcionan no sólo información cualitativa sobre los tipos de átomos presentes en un compuesto, sino también sobre el número relativo de cada tipo.

Es importante señalar, que los fotoelectrones producidos en XPS son incapaces de pasar a través de más de 10 a 50 Å de un sólido. Por tanto, las aplicaciones más importantes de la espectroscopía de electrones, al igual que de la espectroscopía de microsonda de rayos X, son la obtención de información sobre las superficies. Ejemplos de algunas de estas utilidades, incluyen identificación de los sitios activos y de las anomalías de las superficies catalíticas, determinación de contaminantes en las superficies de los semiconductores, análisis de la composición de la piel humana y el estudio de las capas superficiales de óxido en metales y aleaciones.

IV. Moléculas modelo.

IV.1. Metil Ter-butil Éter (MTBE).

El MTBE es uno de los éteres que pueden utilizarse como aditivos de combustibles y en la actualidad es con gran diferencia el más usado [109-110,111]; puede comprender el 15% del volumen de la gasolina y es el segundo químico de mayor volumen de producción mundial. Este compuesto se utiliza como oxigenante para la gasolina desde hace dos décadas. Su uso eliminó la necesidad de la gasolina con plomo y se utiliza con la finalidad de disminuir la emisión de contaminantes a la atmósfera (por CO, NO_x y O₃) [112].

El MTBE es un líquido volátil e incoloro a temperatura ambiente, de olor parecido al terpeno. Su viscosidad es baja y tiene un punto de ebullición de 55.2 °C. El punto de congelación es de -109 °C. La densidad es de 0.7404 a 20 °C. Su presión de vapor es relativamente alta: 33500 Pa a 25°C. El MTBE es inflamable y puede formar mezclas explosivas con el aire. Es muy soluble en otros éteres y alcohol. Se mezcla con la gasolina y es soluble en agua (42 000 g/m³ a 19. 8 °C). Es inestable en solución ácida. Se analiza por cromatografía (HPLC, CG, CG-MS) [113].

El alto volumen empleado, así como las características químicas de éste aditivo de la gasolina ocasionaron la contaminación del agua superficial. Debido a su alta solubilidad en el agua, el desplazamiento del MTBE en el medio ambiente, y sobre todo en las aguas subterráneas, es muy rápido. El gran problema de este contaminante es que una vez liberado al medio ambiente, es bastante persistente debido a su estructura molecular, es decir, la presencia del grupo ter-butilo inhibe su degradación en el ambiente bajo condiciones normales e inhibe fuertemente su biodegradación natural [114]. Una preocupación mayor proviene de las fugas de los tanques de combustible subterráneos que contaminan los mantos acuíferos en concentraciones mucho mayores que las fuentes superficiales [115].

Existen algunos métodos sencillos para remover al MTBE, como la remoción con aire. Aunque las técnicas de separación pueden ser menos costosas que la

oxidación, requieren una etapa adicional para el tratamiento o extracción del contaminante. Entre los métodos de oxidación usados para tratar al MTBE podemos citar a los procesos de oxidación biológicos [116], con peróxido de hidrógeno [117], fotocatalíticos usando principalmente TiO_2 como catalizador [118], también el proceso sonolítico [119]. Se mostró que las zeolitas pueden ser efectivas [120], para obtener productos menos tóxicos y fácilmente biodegradables como son el metanol y el ter-butanol. La oxidación con peróxido de hidrógeno [121] demostró ser efectiva pero su mayor inconveniente es la formación de aldehídos, los cuales son altamente tóxicos. Otra técnica utilizada es la adsorción sobre carbón activado, el cual tiene que ser regenerado posteriormente resultando un proceso altamente costoso. Otras técnicas de tratamiento son la fitoremediación [122-123] y la utilización de membranas [124].

IV.2. Etil Ter-Butil Éter (ETBE)

El Etil Ter-Butil Éter (ETBE) es otro de los éteres usados como oxigenantes de las gasolinas. Este compuesto puede ser producido a partir de metanol, el cual es un derivado principal del gas natural y del etanol producido a partir de maíz o de los residuos de la industrialización de la caña y de algunos otros productos agrícolas, lo cual lo ha hecho atractivo porque su producción es relativamente barata y, sobre todo, porque los derivados agrícolas son productos renovables [125]. El ETBE es uno de los éteres que se propusieron a partir de los años 80 como una alternativa para sustituir al MTBE.

En cuanto al tratamiento del ETBE para su oxidación a CO_2 , se han hecho estudios de oxidación utilizando procesos biológicos [126], que resultan ser efectivos pero muy lentos y además provocan la muerte de los microorganismos debido a la presencia de intermediarios de reacción que son bactericidas.

IV.3. Ter-Amil Metil Éter (TAME)

El Ter-Amil Metil Éter (TAME, por sus siglas en inglés) se consideró para ser utilizado como un oxigenante de gasolinas a partir de los noventa a pesar de que el índice de octano que presenta es más bajo que el de otros éteres; es muy soluble con otros éteres y alcohol y altamente soluble en agua (12 g/l) y tiene un punto de ebullición de 85°C. Su densidad es de 0.764 a 20°C.

Al igual que el MTBE y ETBE, el TAME se oxida con los métodos biológicos y ozono [127] aunque éste último solo lo degrada adecuadamente para cumplir con las normas de calidad del agua, es decir, no es una técnica que pueda destruir al 100% los contaminantes estudiados, a pesar de que el ozono tiene bajos costos de operación [128].

Referencias

- [1] F. Nadim, P. Zack, G. E. Hoag, S. Liu, *Energy Policy* **29**, 1, (2001).
- [2] R. D. White, W. C. Daughtrey, M. S. Wells, *Toxicol. Lett.*, **1995**, 82/83, 719.
- [3] F. Ancillotti, V. Fattore, *Fuel Processing Technology* **57**, 163, (1998).
- [4] C. Achten, A. Kolb, W. P. Uttmann, *Atmospheric Environment* **35**, 6337, (2001).
- [5] J. S. Brown, S. M. Bay, D. J. Greenstein and W. Ray, *Marine Pollution Bulletin* 42(10), 957, (2001).
- [6] M. Mitani, A. S  ller, *Appl. Catal. B: Environmental* **34**, 87, (2001).
- [7] F. Welsch, B. Elwisch, R. A. James, M. C. Marr, C. B. Myers and R. W. Tyt, *J. Appl. Toxicol.*, **23**, 387, (2003).
- [8] P. M. Bradley, J. E. Landmeyer, F. H. Chapelle, *Environ. Sci. Technol.* **35**, 658, (2001).
- [9] M. S. Hong, W. F. Farmayan, I. J. Dortch, C. Y. Chiang, S. K. McMillan, J. L. Schnoor, *Environ. Sci. Technol.* **35**, 1231, (2001).
- [10] K. E. O'Shea, D. K. Kima, T. Wua, W. J. Cooperb, S. P. Mezykc, *Radiation Physics and Chemistry* **65**, 343, (2002).
- [11] A. B. Ray, A. Selvakumar, A. N. Tafuri, *REMEDIATION* (Summer 2002) 81-93.
- [12] B. Neppoliana, H. Junga, H. Choia, J. H. Leea, J.-W. Kang, *Water Research* **36**, 4699, (2002).
- [13] J. C. Dey, P. Rosenwinkel, K. Wheele, *REMEDIATION* (Winter 2002) 77-85.
- [14] M. M. Mitani, A. A. Keller, C. A. Bunton, R. G. Rinker, O. C. Sandall, *Journal of Hazardous Materials* **B89**, 197, (2002).
- [15] P. B. L. Chang, T. M. Young, *Wat. Res.* 34(8), 2233, (2000).
- [16] J. Wunkang, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3194, (1998).
- [17] F. J. Zimmermann, *U.S. Patent* 2665249, 1950.
- [18] H. Ohta, S. Goto, H. Teshima, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 19, 180, (1980).
- [19] V. Tukac, J. Hanika, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **60**, 482, (1995).
- [20] A. Fortuny, C. Ferrer, C. Bengoa, J. Font, A. Fabregat, *Catal. Today* **24**, 79, (1995).
- [21] Z. P. G. Masende, B. F. M. Kuster, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, J. H. Y. Katima, J. C. Schouten, *Applied Catalysis B: Environmental*, **41**, 247, (2003).
- [22] S. Hosokawa, H. Kanai, K. Utani, Y. I. Taniguchi, Y. Saito, S. Imamura, *Applied Catalysis B: Environmental*, **43**, 181, (2003).
- [23] D. K. Lee, I. C. Cho, G. S. Lee, S. C. Kim, D. S. Kim, Y. K. Yang, *Separation and Purification Technology*, **34**, 43, (2004).
- [24] P. D. Vaidya, V. V. Mahajani, *Chemical Engineering Journal*, **87**, 403, (2002).
- [25] H. T. Gomes, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, Ph. Serp, Ph. Kalck, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 182-183 (2002) 47-60.
- [26] S. K. Kim and S. K. Ihm, *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 1967, (2002).
- [27] J. Barbier Jr, F. Delano  , F. Jabouille, D. Duprez, G. Blanchard, P. Isnard, *J. Catal.* **177**, 378, (1998).
- [28] K. Tanabe, M. Misono, *Nem Solid Acids and Bases*, Pp.78, (1989).
- [29] B. Beguin, Garbowski, and M. Primet, *Journal of Catalysis*, **127**, 595, (1991).
- [30] U. Junges, W. Jacobs, I. Voight-Martin, B. Krutzsch; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **22**, 2283, (1995).
- [31] J. Xu, S. H. Overbury, *J. Catal.*, **222**, 167, (2004).
- [32] Z. L. Zhang, V. A. Tsipouriari, A. M. Efstathiou, *J. Catal.*, **158**, 51, (1996).
- [33] H. Muraki, G. Zhang, *Catal. Today*, **63**, 337, (2000).
- [34] J. Kaspar, M. Graziani, P. Fornasiero, in: K. A. Gschneidner, L. Eyring (Eds), in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. vol. 29, Elsevier, Amsterdam, Pp. 159, (2000).
- [35] R. Wang, H. Xu, X. Liu. *Appl Catal. A.*, **305**, 204, (2006).

- [36] S. Imamura, M. Nakamura, N. Kawabata, J. Yoshida, S. Ishida, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **25**, 34, (1986).
- [37] S. Imamura, A. Hirano, N. Kawabata, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **21**, 570, (1982).
- [38] S. Imamura, I. Fukuda, S. Ishida, *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**, 718, (1988).
- [39] J. Barbier Jr, F. Delanoë, F. Jabouille, D. Duprez, G. Blanchard, P. Isnard, *J. Catal.* **177**, 378, (1998).
- [40] L. Oliviero, J. Barbier Jr, D. Duprez, *Applied catalysis B: Environmental*, **40**, 163, (2003).
- [41] J. Barbier Jr, L. Oliviero, B. Renard, D. Duprez, *Catal. Today* **75**, 29, (2002).
- [42] D. Duprez, F. Delanoë, J. Barbier Jr., P. Isnard, G. Blanchard, *Catalysis Today*, **29**, 317, (1996).
- [43] L. Oliviero, J. Barbier Jr, D. Duprez, A. Guerrero Ruiz B. Bachiller Baeza, I. Rodriguez Ramos, *Applied catalysis B: Environmental* **25**, 267, (2000).
- [44] L. Oliviero, J. Barbier Jr., D. Duprez, H. Wahyu, J. W. Ponton, Ian S. Metcalfe, D. Mantzavinos, *Applied Catalysis B: Environmental* **35**, 1, (2001).
- [45] L. Oliviero, J. Barbier Jr., S. Labruquere and D. Duprez, *Catalysis Letters*, **60**, 15, (1999).
- [46] B. Renard, J. Barbier, Jr., D. Duprez and S. Durécu, *Applied Catalysis B: Environmental*, En prensa, (2004).
- [47] I-P Chen, S-S Lin, C-H Wang, L. Chang and J-S Chang, *Applied Catalysis B: Environmental* **50**, 49, (2004).
- [48] M. Mitani, A. Keller, S.J. Golden, R. Hatfield, A.K. Cheetham, *Applied Catalysis B: Environmental*, **34**, 87, (2001).
- [49] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, *J. Catal.* **178**, 214, (1998).
- [50] S. Hosokawa, H. Kanai, K. Utani, Y. I. Taniguchi, Y. Saito, S. Imamura, *Applied Catalysis B: Environmental*, **45**, 181, (2003).
- [51] S. Lin, D.J. Chang, Ch.H. Wang, Ch. Chen, *Water Research*, **37**, 793, (2003)
- [52] I-Chen, S. Lin, *Appl. Catal. B.*, **50**, 49, (2004).
- [53] A. Gayen, K.R. Priolkar, P.R. Sarode, V. Jayaram, *Chem. Mater.*, **16**, 2317, (2004).
- [54] A. Trovarelli, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **38**, 439, (1996).
- [55] H.C. Yao, Y.F. Yu Yao, *J. Catal.*, **86**, 254, (1984).
- [56] G. Balducci, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, M.S. Islam, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 557, (1998).
- [57] G. Balducci, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, M.S. Islam, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1750, (1997).
- [58] C. Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann, *Catalysis Communications* **3**, 565, (2002).
- [59] P. Fornasiero, R. Di Monte, G.R. Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, *J. Catal.* **151**, 168, (1995).
- [60] J.C. Vis, H.F.J. van_t Blik, T. Huizinga, J. van Grondelle, R.J. Prins, *J. Catal.* **95**, 95, (1985).
- [61] R. Wang, H. Xu, X. Liu, Q. Ge, W. Li, *Appl Catal A: General*, **305**, 204, (2006).
- [62] Dimitris I. Kondarides and Xenophon E. Verykios, *J Catal.* **174**, 52-64, (1998)
- [63] R. Giannantonio, V. Ragaini, P. Magni, *J Catal.* **146**, 103-115, (1994)
- [64] D. Beck, C. Carr, *J Catal.* **144**, 296-310, (1993).
- [65] J. Stubenrauch, J. M. Vohs, *J Catal.* **159**, 50-57, (1996)
- [66] V. C. Farmer; "The infrared spectra of minerals"; Ed. V.C. Farmer. Miner. Soc. London, (1974).
- [67] M. Ojeda, S. Rojas, F.J. García, M. Loópez Granados *Catalysis Communications* **5**, 703, (2004).
- [68] S. Suhonen, M. Hietikko, R. Polvinen, M. Valden, R. Laitinen, K. Kallinen, M. Härkönen, *Surf. Interface Anal.* **34**, 76, (2002).
- [69] <http://srdata.nist.gov/XPS>.
- [70] R. Burch, P.K. Loador, N.A. Cruice, *Appl. Catal. A* **147**, 375, (1996).

- [71] M. Chamam, K. Lázár, L. Pirault-Roy, I. Boghian, Z. Paál, A. Wootsch., *Applied Catalysis A: General* **332** (2007) 27–36.
- [72] G. Cárdenas, R. Oliva, P. Reyes, B. L. Rivas; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **191**, 75, (2003).
- [73] J. Schwartz; *Acc. Chem. Res.*, **18**, 302, (1985).
- [74] H.J. Gysling, J.R. Monnier, G. Appl; *J. Catal.*, **103**, 407, (1987).
- [75] C. Furlani, G. Mattogno, G. Polzonetti, G. Sgrana, G. Valentín; *J. Catal.*, **94**, 335, (1985).
- [76] H. F. J. Van't Blik, J.B.A.D van Zon, T. Huizinga, J.C. Vis, D.C. Koningsberger, R. Prins; *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3139, (1985).
- [77] G. Lafaye, C. Mihut, C. Especel, P. Marécot, D. Amiridis, *Langmuir*, **20**, 10612, (2004).
- [78] A. Díaz, W. Quigley, D. Yamamoto, E. Bussel, *Langmuir*, **10**, 1461, (1994).
- [79] M.B. Gordon, F. Cyrot-Lackmann, M.C. Desjonquières, *Surf. Sci.* 68 (1977) 359.
- [80] M.J. Yacaman, D. Romeu, S. fuentes, J.M. Domínguez *J. Chem. Phys.* 78 (1981) 861.
- [81] G. Del Angel, B. Coq, F. Figueras, *Nouv. J. Chim.* 7 (1983) 173.
- [82] M. Mitani, A. Keller, A. Bunton, G. Rinker, C. Sandall, *Journal of Hazardous Materials B* **89**, 197, (2002).
- [83] S. Hosokawa, H. Kanai, K. Utani, Y. I. Taniguchi, Y. Saito, S. Imamura, *Applied Catalysis B: Environmental* **43**, 181 (2003).
- [84] Z.L. Zhang, V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, *J. Catal.*, **158**, 51, (1996).
- [85] G. Del Angel, A. Bonilla, Y. Peña, J. Navarrete, J. L. G. Fierro and D. R. Acosta, *J. Catal.* **219**, 63, (2003).
- [86] Fajardie, F.; Tempere, J.-F.; Manoli, J.-M.; Touret, O.; Blanchard, G.; Dje'ga-Mariadossou, G. *J. Catal.*, **179**, 469, (1998).
- [87] L. Oliviero, J. Barbier, Jr., D. Duprez, H. Wahyu, J.W. Ponton, I.S. Metcalfe, D. Mantzavinos, *Appl. Catal. B*, **35**, 1, (2001).
- [88] F. Sadi, D. Duprez, F. Gérard, A. Miloudi, *J. Catal.*, **213**, 226, (2003).
- [89] *Bases para la preparación y empleo de los catalizadores sólido*, J. Miquel, M. Hernández, UNAM, Pp.105-109, 1983.
- [90] <http://www.edu.aytolacoruna.es/aula/fisica/fisicaInteractiva/OptGeometrica/historia/Historia.htm> (visitada: 11 de abril 2005).
- [91] <http://www.quimica.ull.es/eventos/proyectopiloto/IQ/Silicatos>. (visitada: 12 de abril 2005).
- [92] P. Laszlo; *Mundo Científico*, **102**, 552, (1990).
- [93] P. Souza; "Tecnología de argilas"; Ed. Univ. Sao Paulo, (1975).
- [94] J. Herrero, C. Blanco, M.A. Esteruelas, L.A. Oro; *Appl. Organomet. Chem.*, **4**, 157, (1990).
- [95] Y. I. Yermakov, B. N. Kuznestov; *J. Mol. Catal.*, **9**, 13, (1980).
- [96] J. A. Pajares, P. Reyes; *J. Mol. Catal.*, 11 (1981) 181.
- [97] V. Cortés, E. Martínez, F. Sapiña; *Actas SECAT'99*, Cádiz, (1999) 9.
- [98] D.A. Skoog, J.J. Leary; "Análisis Instrumental"; Mc. Graw-Hill, 4ª Ed., (1994).
- [99] Charles Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*. USA McGraw-Hill, 1980, Pp.416.
- [100] *Characterization of Catalytic Materials*. I. Wachs. Butterworth-Heinemann, Pp.17-19, (1992).
- [101] Y. Huang, J. Xue y J. Schwarz, *J. Catal.*, **111**, 59, (1988).
- [102] E. Rogemond, R. Fréty, V. Perrichon, *J. Catal.*, **169**, 120, (1997).
- [103] M.L. Hair; "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry"; Marcel Dekker, Inc. New York, (1967).
- [104] Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, Germany, Pp.288, (1993).
- [105] D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *J. Catal.*, **174**, 52, (1998).
- [106] K. Siegbahn; *Sci.*, **217**, 111, (1982).
- [107] A. R. González – Elipe, G. Munuera; "Fundamentos y aplicaciones de la espectroscopía de fotoelectrones (XPS/ESCA)"; Ed. Universidad de Sevilla, (1986).
- [108] A. R. González – Elipe, G. Munuera; "Fundamentos y aplicaciones de la espectroscopía de fotoelectrones (XPS/ESCA)"; Ed. Universidad de Sevilla, (1986).
- [109] H. Peter, H. Arp, T. Schmidt, *Environ. Sci. Technol.* (2004), 38, 5405

- [110] R. Wilson, D. MacKay, and K. Cow, *Environ. Sci. Technol.* (2002), 36, 190
- [111] C. Chten, A. Kolb, and W. Puttmann, *Environ. Sci. Technol.* (2002), 36, 3652.
- [112] R. Johnson, J. Pankow, D. Bender, C. Price, J. Zogorski, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 2-10.
- [113] M. Gillner, A.S. Nihlen, Methyl tertiary-Butyl Ether, *Environmental Health Criteria, World Health Organization*, Geneva (1988) 190-199.
- [114] R. J. Steffan, K. McClay, S. Vainburg, C. W. Condee, D. Zhang, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 976.
- [115] P. J. Squillace, W. G. Zogorski, W. G. Wilber, C. V. Price, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1721.
- [116] R. C. Prince, *Critical Reviews in Microbiology* 26 (2000) 163-178.
- [117] M. I. Stefan, J. Mack And J. R. Bolton, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 650-658.
- [118] R. D. Barreto, K. A. Gray and K. Anders, *Wat. Res.*, 29 (995) 1243-1248.
- [119] J-W Kang, H-M Hung, A. Lin, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 3199-3205.
- [120] G. Centi, A. Grande, S. Perathoner, *Catalysis Today* 75 (2002) 69-76.
- [121] S. Liang, L. S. Palencia, R. S. Yates, M. K. Davis, J. M. Bruno and R. L. Wolfe, *Journal AWWA* 91 (1999) 104-114.
- [122] M. S. Hang, W. F. Farmayan, I. J. Dortch, C. Y. Chiang, S. K. Mcmillan, J. L. Snoor, *Env. Sci. Technol.* 35 (2001) 1231.
- [123] J. W. Kang, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1997) 3194.
- [124] J. S. Choi, I. K. Song, W. Y. Lee, *Journal of Membrane Science* 198 (2002) 163-172.
- [125] E. Poitrat, *Renewable Energy* 16 (1999) 1084-1089.
- [126] M. Kharoune, A. Pauss and J. M. Lebeault, *Wat. Res.* 35 (2001) 665-1674.
- [127] B. Kasprzyk-Hordern, P. Andrzejewski, A. D. abrowska, K. Czaczyk, J. Nawrocki, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 51-66
- [128] E. B. Rinker, S. S. Ashour, M. C. Johnson, G. J. Kott, R. G. Rinker, O. C. Sandall, *AiChE J.* 45 (1999) 1802.

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Química



**Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación
en la Oxidación Catalítica en Fase Líquida de
Aditivos Contaminantes presentes en la
Gasolina**

Tesis presentada por

Ignacio Cuauhtémoc López

para obtener el grado de Doctor en Ciencias
(Química)

Directora de proyecto:
Dra. Gloria Alicia Del Ángel Montes

Gloria A. del Angel m.