



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUÍMICA E**  
**INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**



**INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL**

**OXIDACIÓN DEL METANO CON CATALIZADORES DE PALADIO,  
SOPORTADO EN EL ÓXIDO MIXTO ALUMINA Y DIFERENTES  
CONTENIDOS DE CERIA**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL**

**PRESENTA:**

**PÉREZ GARCÍA KARLA SHADAI**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. ROMÁN RAMÍREZ LÓPEZ**



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



México, D.F., 3 de octubre del 2012

T-143-12

A la C. Pasante:  
**KARLA SHADAI PÉREZ GARCÍA**  
Calle Fundidores No. 221  
Trabajadores del Hierro  
Azcapotzalco  
México, D.F.  
C.P. 02650

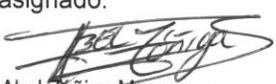
Boleta                      Carrera:                      Generación:  
2007320878                      IQI                      2007-2011

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que el **C. Dr. Román Ramírez López**, sea orientador en el Tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción; **Tesis Individual** con el título y contenido siguiente:

**“Oxidación del metano a partir de catalizadores de paladio soportados en alumina ceria por el método sol-gel”**

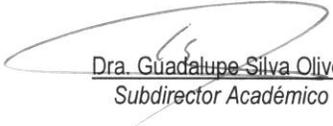
Resumen.  
Introducción.  
I.- Generalidades.  
II.- Parte experimental  
III.- Resultados  
IV.- Discusión  
Conclusiones  
Referencias  
Anexos

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

  
Dr. Abel Zúñiga Moreno  
Presidente de la Academia de Físicoquímica

  
Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga  
Jefe del Departamento de Evaluación y Seguimiento Académico

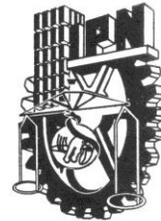
  
Dr. Román Ramírez López  
Director de Tesis  
Ced. Prof. 1838145

  
Dra. Guadalupe Silva Oliver  
Subdirector Académico



SECRETARÍA  
DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
**DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO**



T-143-12

México, D. F., 30 de octubre del 2012.

A la C. Pasante:  
**KARLA SHADAI PÉREZ GARCÍA**  
**PRESENTE**

Boleta:  
**2007320878**

Carrera:  
**IQI**

Generación:  
**2007-2011**

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado:

**“Oxidación del metano a partir de catalizadores de paladio soportados en alumina ceria por el método sol-gel”**

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

**JURADO**

Dr. Román Ramírez López  
**Presidente**

Dr. Gustavo Pérez López  
**Vocal**

Dr. Abel Zúñiga Moreño  
**Secretario**

c.c.p.- Expediente  
GATA/rcr

## AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional por haberme dado la oportunidad de ser parte de una gran institución, de la cual desde niña siempre quise pertenecer.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, la cual no sólo me enseñó la parte académica; si no también el desarrollar completamente el amor a todo lo que nos rodea y defenderlo. “NADA POR LA FUERZA, TODO CON LA RAZÓN”

A mi madre María del Rosario, mi padre Jesús Carlos, mi hermano Carlos Alejandro; no cuento con las palabras necesarias para agradecerles, sólo espero que se sientan orgullosos de mí, así como yo me siento orgullosa de ustedes. LOS AMO

Al Dr. Román Ramírez López por todo el apoyo brindado no solo en la presente tesis, si no en toda la carrera, jamás habrá palabras para expresar mi más sincero agradecimiento.

A todos los maestros que dejaron una huella imborrable no solo en las aulas de clase: Rosario Guzmán, Hermenegildo Sierra, Enrique Rico.

A los compañeros no docentes que siempre estuvieron conmigo y hasta la fecha son grandes amigos: Mario Reynoso, Jesús y Germán.

A mis grandes amigos Hazzard Martínez y Daniel Nieves que nunca me dejaron sola, siempre fueron y serán de lo mejor que me ha dado la vida.

A Rafael Ríos, Francisco Gómez e Ismael Eduardo.

Karla Shadai Pérez García

**Hay hombres que luchan un día y son buenos.**

**Hay otros que luchan un año y son mejores.**

**Hay quienes luchan muchos años y son muy  
buenos.**

**Pero hay los que luchan toda la vida: esos son los  
imprescindibles.**

**Bertolt Brecht**

# CONTENIDO

RESUMEN .....	iv
INTRODUCCIÓN .....	vi
MOTIVACIÓN .....	viii
CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA CAUSADA POR GASES EN ESCAPE DE AUTOMÓVILES.....	viii
USO DEL GAS NATURAL COMO COMBUSTIBLE PARA AUTOMOTORES. ....	x
OBJETIVO GENERAL: .....	xii
OBJETIVOS PARTICULARES: .....	xii
REFERENCIAS .....	xiii
CAPÍTULO I. GENERALIDADES.....	2
1.1 REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL METANO.....	2
CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA Y OXIDACIÓN CATALÍTICA .....	5
1.1.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN .....	6
1.1.3. MECANISMOS DE LA OXIDACIÓN TOTAL DE HIDROCARBUROS .....	6
1.2 CONVERTIDORES CATALÍTICOS PARA AUTOMOTORES A GAS METANO.....	7
1.3 LA ALÚMINA COMO SOPORTE (OXIDO DE ALUMINIO) .....	9
1.4 LA CERIA COMO SOPORTE (OXIDO DE CERIO) .....	12
1.5 SOPORTE DE OXIDO MIXTO ALÚMINA-CERIA.....	18
1.6 EL PLATINO COMO FASE ACTIVA.....	20
1.7 CATALIZADORES DE PLATINO / ALÚMINA. ....	20
1.8 CATALIZADOR DE PLATINO SOPORTADO EN ALÚMINA-CERIA. ....	23
1.9 VENTAJAS DEL MÉTODO SOL-GEL EN LA ACTIVIDAD QUÍMICA DE LOS CATALIZADORES DE Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> Y Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> UTILIZADOS EN LA OXIDACIÓN TOTAL DEL METANO.....	26
REFERENCIAS .....	28
CAPÍTULO II PARTE EXPERIMENTAL.....	34
2.1 PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES.....	35
2.1.1 PREPARACIÓN DEL SOPORTE MIXTO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> POR EL MÉTODO SOL-GEL. ....	37
SOLUCIÓN DE CERIO.....	37

2.1.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES PALADIO SOBRE ALÚMINA-CERIA (Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> ). ..	41
2.2.1 ANÁLISIS TÉRMICOS.....	43
2.2.3 ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.....	44
2.2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	44
2.2.5 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE PLASMA.....	45
2.3 CONSTRUCCIÓN DE LA PLANTA (TPR Y REACCIÓN) .....	45
2.3.1 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA .....	48
2.3.2 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES CON VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA.....	48
CAPÍTULO III RESULTADOS .....	51
3.1 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES.....	51
3.1.1. ANÁLISIS TÉRMICOS.....	51
3.1.2 ANÁLISIS TEXTURALES DE LOS SOPORTES (ÓXIDOS MIXTOS) .....	55
3.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.....	60
3.1.4 EMISIÓN DE PLASMA Y TEXTURA DE LOS CATALIZADORES DE PALADIO .....	61
3.1.5 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	63
3.1.6 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA VARIANDO LA TEMPERATURA PARA LOS SOPORTES CON PALADIO .....	66
REFERENCIAS.....	68
CAPÍTULO IV DISCUSIÓN .....	72
4.1 PROPIEDADES DE LA ALÚMINA-CERIA .....	72
ANÁLISIS TÉRMICO:.....	72
TEXTURA .....	73
RAYOS- X.....	76
REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE LOS ÓXIDOS MIXTOS.....	77
4.2 TPRs DE Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> CON DIFERENTES CANTIDADES DE CERIA .....	81
REFERENCIAS.....	84
CAPÍTULO V CONCLUSIONES.....	89
ANEXO A.....	92
CÁLCULO DE LA ALTURA DEL LECHO CATALÍTICO.....	92
ANEXO B.....	93

CÁLCULOS SECUENCIA DE CÁLCULOS PARA LA OBTENCIÓN DE 10 g DE CATALIZADOR Pd / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> .....	93
ANEXO C.....	100
ENSAMBLE.....	100
CALIBRACIÓN DE LOS EQUIPOS Y ACCESORIOS.....	101
CALIBRACIÓN DE LAS VÁLVULAS CONTROLADORAS DE FLUJO MÁSSICO (VC).....	101
CALIBRACIÓN DEL SISTEMA DE CALENTAMIENTO (HORNO).....	102
CALIBRACIÓN DEL CATARÓMETRO.....	104
REDUCCIÓN DE LOS CATALIZADORES POR LA TÉCNICA DE TERMORREDUCCIÓN PROGRAMADA (TPR). .....	104
ANEXO D.....	106
CÁLCULO DEL TAMAÑO DE CRISTAL DE LA CERIA.....	106

## RESUMEN

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

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

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

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

A los soportes se les impregnó paladio con la solución correspondiente y nuevamente se calcinaron estos para obtener ahora los catalizadores propuestos. La técnica espectroscopía de emisión de plasma permitió determinar las cantidades de los metales en los catalizadores.

La reducción a temperatura programada se realizó a los soportes primero, así como a la ceria pura y posteriormente a los catalizadores de paladio, esto con el fin de obtener el perfil de reducción de las especies de óxidos en función de la

temperatura, así cómo, el efecto del soporte sobre la reducibilidad de los metales (efecto de la interacción metal soporte).

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

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

## INTRODUCCIÓN

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

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

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

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

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

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

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

## MOTIVACIÓN

### CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA CAUSADA POR GASES EN ESCAPE DE AUTOMÓVILES.

Existen alrededor de 800 millones de vehículos (motocicletas, automóviles, colectivos y camiones) para cerca de 5,500 millones de habitantes del planeta; se prevé que para el año 2030 la cifra de automóviles llegue a 1,000 millones <sup>[1]</sup>. La contaminación ambiental generada por semejante parque automotor ha preocupado a las diversas agrupaciones ecologistas, que han denunciado una y otra vez el impacto nocivo que tiene el uso de combustibles fósiles sobre la salud humana y el medio ambiente. Un automóvil emite una mezcla de más de 1,000 gases generados por el uso de naftas que contienen componentes altamente tóxicos que, en algunos casos, son considerados cancerígenos <sup>[1]</sup>. El impacto ambiental por las emisiones de gases de vehículos por hidrocarburos no quemados (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NOx) constituyen cerca del 82% del total de las emisiones de los vehículos automotores.

A continuación se citan algunos de ellos:

*Compuestos de carbono.* Entre estas sustancias se encuentran los óxidos del carbono y varios hidrocarburos (HC). Químicamente los hidrocarburos son compuestos cuya estructura molecular está formada por átomos de carbono e hidrógeno. Para su estudio se clasifican en dos grupos: los alifáticos, con una estructura molecular lineal y los aromáticos, compuestos no saturados de cadena cerrada. Independientemente de su estructura y de su composición química, desde el punto de vista de contaminación atmosférica, son importantes todos los hidrocarburos gaseosos y líquidos volátiles, ya que son los que se pueden incorporar fácilmente al aire.

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

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



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

## **USO DEL GAS NATURAL COMO COMBUSTIBLE PARA AUTOMOTORES.**

El gas natural es un combustible fósil, incoloro, inodoro, principalmente compuesto por metano (95% vol.). El cual es el hidrocarburo más simple –símbolo químico CH<sub>4</sub>–, sus derivados de combustión son el bióxido de carbono – CO<sub>2</sub> – y vapor de agua, que resultan totalmente inofensivos al ser humano<sup>[4]</sup>. El gas natural es más ligero que el aire y cuando se libera tiende a dispararse de forma rápida. En su forma comprimida es un hidrocarburo limpio para ser usado en vehículos automotores, y que además tiene aplicaciones domésticas, comerciales e industriales, así como también contribuye a la reducción de la gran cantidad las emisiones contaminantes en los procesos de combustión.

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

Por lo tanto, el gas natural ha recibido atención creciente por su potencial energético, económico y ventajas para el medio ambiente. El gas natural tiene una excelente resistencia al golpeteo y capacidad de ignición en un amplio intervalo de relaciones aire/combustible<sup>[5]</sup>. Estas propiedades permiten a los motores a gas natural operar a altas relaciones de compresión y con mezclas muy pobres de combustible, dando por resultado una mayor eficiencia que en motores a gasolina. También el gas natural es más económico que la gasolina sobre una base energética, ya que se produce más energía por kilogramo de gas comparado con la gasolina (55530KJ/Kg vs 44000KJ/Kg) y se espera que se incremente su

disponibilidad con el paso del tiempo<sup>[6]</sup>. Los beneficios ambientales del gas natural incluyen una reactividad fotoquímica extremadamente baja<sup>[7]</sup>, reducción de emisiones en frío de CO<sup>[5]</sup>, y casi nulas emisiones por vaporización debido a su bajo peso molecular y prácticamente no contiene azufre u otros componentes como metales (vanadio, níquel, etc.). Aunado a lo anterior, el bajo contenido de carbón del metano permitiría reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> (el gas más común que causa el efecto invernadero) de los vehículos a gas natural. Sin embargo, el metano contribuye en mayor proporción que el CO<sub>2</sub> al efecto invernadero<sup>[8]</sup> ya que el efecto de este gas es diez veces superior al del dióxido de carbono<sup>[9]</sup> (libera más energía hacia la tierra que al espacio); así, aunque las emisiones de metano sin quemar a través del escape no son en la actualidad reguladas, se anticipa que en un futuro no lejano si lo serán, por lo que el presente estudio tiene como objetivo proponer una solución alternativa para automotores que usan gas natural como combustible (la oxidación total del metano).

## **OBJETIVO GENERAL:**

Estudiar el efecto de la preparación del óxido mixto alúmina-ceria por el método sol-gel, como soporte de los catalizadores Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, con diferentes cantidades de ceria, para la oxidación total del metano.

## **OBJETIVOS PARTICULARES:**

Determinar las características tanto texturales como estructurales de los óxidos mixtos, preparados por el método sol- gel, con diferentes cantidades de ceria.

Encontrar el papel de la ceria incorporada al soporte cómo óxido mixto y su aporte a la actividad catalítica.

Evidenciar la presencia de la ceria superficial, y su relación con la movilidad del oxígeno en el soporte, así como en el catalizador.

Determinar la actividad de los catalizadores Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- CeO<sub>2</sub> en la reacción de oxidación total del metano.

## REFERENCIAS

1. Contaminación ambiental generada por vehículos.  
[www.elcronistaregional.com/notas/2002/07/27/001349.htm](http://www.elcronistaregional.com/notas/2002/07/27/001349.htm), 10 de septiembre de 2002.
2. Colín Portillo, M. Fundamentos de la contaminación del aire, IPN, México, 2000, 106 p.
3. Consumo de gas natural en México.  
[www.sma.df.gob.mx/publicaciones/aire/proaire/04cap01\\_02.pdf](http://www.sma.df.gob.mx/publicaciones/aire/proaire/04cap01_02.pdf), 10 de septiembre de 2002.
4. Publicación Preguntas actualizado = Gas Natural  
[www.mem.gob.pe/wmem/publica/ssh/](http://www.mem.gob.pe/wmem/publica/ssh/) Preguntas/aspectosgenerales.pdf – 18 de Agosto de 2003.
5. W.F., Martin, and S.L., Campbell, Natural Gas: A Strategic Resource for the Future, Washington Policy and Analysis, Washington, D. C. 1988.
6. D., Golomb, and J. A., Fay, The Role of Methane in Tropospheric Chemistry, Energy Laboratory Cambridge, MA, 1989.
7. M. A., DeLuchi, R.A., Johnston, and D., Sperling, SAE Paper, No.881656.
8. B., Hillemann, Chem. Eng. News, 67 (11), 25 (1989).
9. [www.portal.unesco.org/es/ev.php@URL\\_ID=14587&URL\\_DO](http://www.portal.unesco.org/es/ev.php@URL_ID=14587&URL_DO)

CAPÍTULO I  
GENERALIDADES  
**CAPÍTULO I**  
**GENERALIDADES**

## CAPÍTULO I. GENERALIDADES

### 1.1 REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL METANO.

La molécula de metano consiste en un carbón y cuatro átomos de hidrógeno ( $\text{CH}_4$ ), cada uno de ellos está unido al de carbono por un enlace covalente, es decir, compartiendo un par de electrones. Cuando el carbono está unido a otros cuatro átomos, sus orbitales de enlace (orbitales  $\text{sp}^3$ , formados por mezcla de un orbital s y tres p) se dirigen hacia los vértices de un tetraedro (Fig. 1.1.1). Esta disposición tetraédrica es la que permite a los orbitales estar separados al máximo para que cada uno de estos orbitales se traslape al orbital esférico “s” de un átomo de hidrógeno con efectividad máxima, formando así un enlace más fuerte, cada núcleo de hidrógeno debe ubicarse en un vértice de este tetraedro. La estructura tetraédrica del metano se ha verificado por difracción de electrones, lo que muestra la disposición de los átomos en moléculas simples. Los orbitales híbridos  $\text{Sp}_3$  están orientados a  $109.5^\circ$ . La longitud del enlace entre C-H es de  $1.09 \text{ \AA}$  su diámetro es de aproximadamente  $2.18 \text{ \AA}$ .

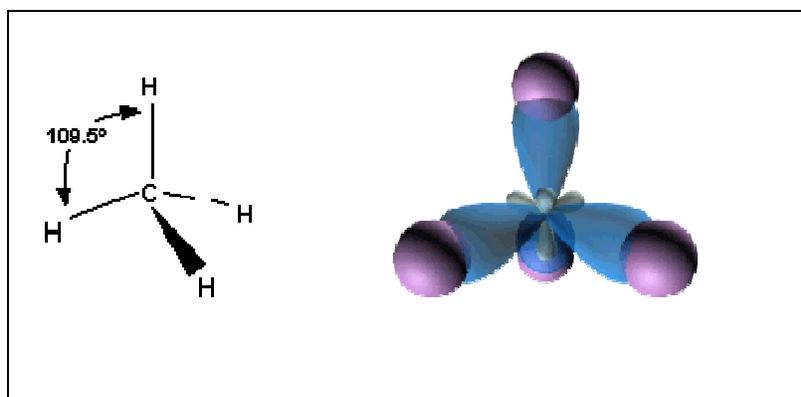


Fig. 1.1.1. Orbitales híbridos de carbono con los hidrógenos del metano y su orientación espacial<sup>[1]</sup>

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

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

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

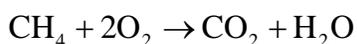


Tabla 1.1.1 Energía de disociación C-H (kcal/mol) de algunos alcanos.

Enlace C-H	Radical	Tipo	$\Delta H^0$ (kcal/mol)
$H_3C-H$	$H_3C\cdot$	Metilo	105
$H_3C-CH_2-H$	$H_3C-CH_2\cdot$	Primario	98
$H_3C-(CH_2)_2-H$	$H_3C-CH_2-CH_2\cdot$	Primario	98
$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3-CH-CH_2-H \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3-CH-CH_2\cdot \end{array}$	Primario	98
$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3-CH-H \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3-CH\cdot \end{array}$	Secundario	95
$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ H_3C-C-H \\   \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ H_3C-C\cdot \\   \\ CH_3 \end{array}$	Terciario	92

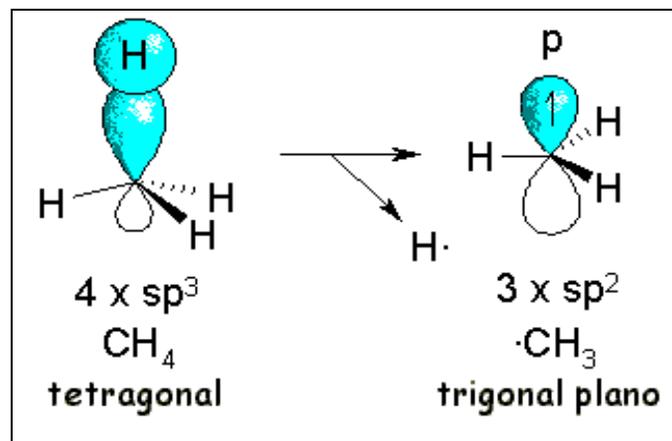
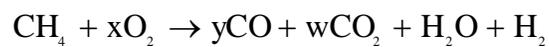


Fig. 1.1.2. Estabilidad de la molécula del metilo.

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



## **CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA Y OXIDACIÓN CATALÍTICA**

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

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

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

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

### **1.1.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN**

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

### **1.1.3. MECANISMOS DE LA OXIDACIÓN TOTAL DE HIDROCARBUROS**

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

Las especies de oxígeno pueden activarse por la interacción con la superficie del óxido en el catalizador, los oxígenos de coordinación, disociados o incorporados en la red del óxido pueden ser las etapas del proceso de activación.

Pueden existir dos estados posibles de oxígenos activados:

Oxígenos absorbidos en la superficie, altamente reactivos en las reacciones de oxidación.

Especies de oxígenos incorporados en la red, menos activos.

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

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

## **1.2 CONVERTIDORES CATALÍTICOS PARA AUTOMOTORES A GAS METANO.**

Las pruebas de emisión de gases de escape (también conocidos como gases exhaustos porque ya realizaron el trabajo de expansión y la energía residual disponible en ellos sólo se debe a su temperatura) realizadas a vehículos en los Laboratorios de Investigación de General Motors que incluyeron tipos de motor a gasolina convertidos para operar con gas natural<sup>[2]</sup> mostraron que la conversión del metano era muy baja (<15 % durante FTP -File Transfer Protocol, procedimiento de ensayo federal de EE.UU. en el control de emisiones de gases contaminantes) en presencia de catalizadores comerciales de tres vías comúnmente usados para el control de emisiones de gases exhaustos de motores a gasolina<sup>[2]</sup>.

Estos vehículos que usan los dos combustibles (gasolina y gas natural) fueron diseñados para operar a ciclo abierto (combustible pobre) cuando arrancan con gas natural comprimido. La observación de la baja conversión del metano en los gases

exhaustos del vehículo que utiliza gas natural no es sorprendente, ya que en previos reportes en la literatura<sup>[3]</sup> y sus referencias muestran generalmente que el metano es el hidrocarburo que presenta mayor dificultad para ser oxidado catalíticamente.

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

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

El uso de convertidores catalíticos en automóviles a gas natural, a la fecha no se ha implementado, en primer lugar porque el parque vehicular que emplea este combustible es todavía reducido en comparación con el de automotores a gasolina y, por otro lado, las emisiones de metano de los vehículos a gas no están reguladas por ninguna legislación ambiental en ningún país. Sin embargo, se espera que en el futuro, con el incremento en el número de vehículos que usen este combustible como medio de propulsión, se implementen normas de calidad que controlen las composiciones de hidrocarburos no oxidados totalmente por lo que habrá necesidad de implementar dispositivos de pos tratamiento como los convertidores catalíticos actuales de tres vías que también deberán cumplir con la función oxido-reductora de los gases de emisión.

### 1.3 LA ALÚMINA COMO SOPORTE (OXIDO DE ALUMINIO)

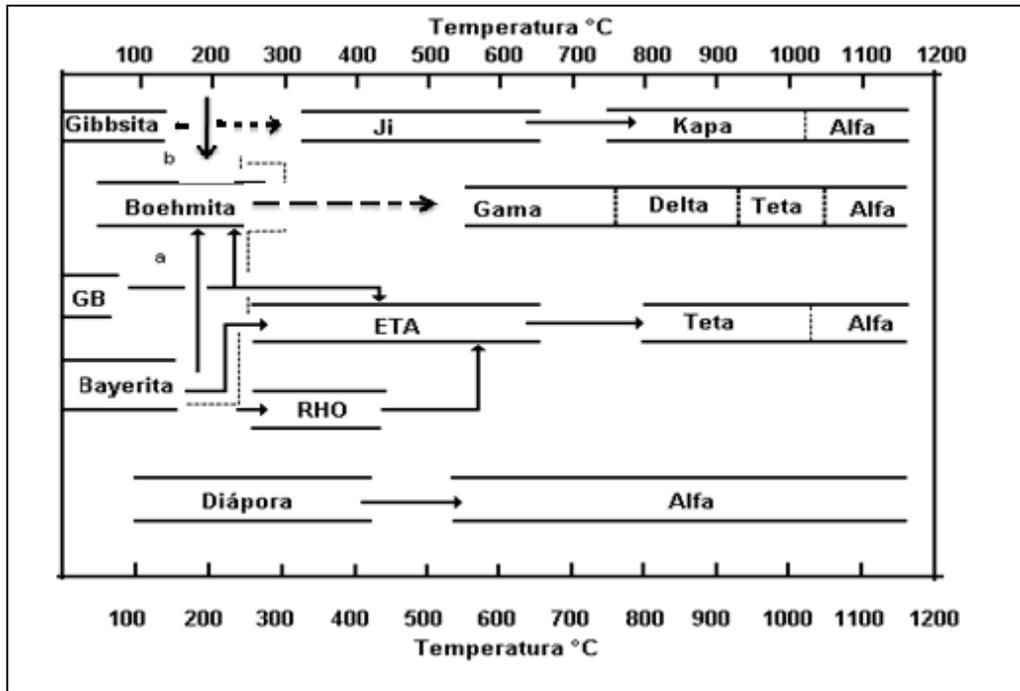
El trióxido de aluminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mejor conocido como alúmina, principalmente en su forma- $\gamma$ , es uno de los soportes más comunes en catálisis heterogénea debido a su bajo costo, buena estabilidad térmica, área superficial grande y su significativa interacción con los metales de transición depositados.

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

*Tabla 1.3.1. Propiedades de la alúmina.* <sup>[22, 23]</sup>

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

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



*Fig. 1.3.1. Secuencia de deshidratación de los hidratos de alúmina en el aire<sup>[94]</sup>.*

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

Los hidróxidos de aluminio, son los precursores del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (fig. 1.3.1). Las propiedades de las alúminas anhidras dependen fuertemente de la estructura y la textura de los precursores; los hidróxidos de aluminio formados dependen de las condiciones del método de síntesis:

Los oxihidróxidos ( $\text{AlOOH}$ ), los cuales pueden ser boehmitas de diferente tamaño de cristal y el  $\alpha$  - $\text{AlOOH}$  diáspora.

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

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

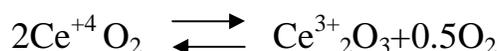
La naturaleza y origen de los poros en las alúminas de transición, es función de la fase cristalina de los hidróxidos, y se genera durante los procesos de secado y calcinación. Por lo que respecta a la porosidad, los factores a controlar son la porosidad inherente de las partículas así como su tamaño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

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

#### 1.4 LA CERIA COMO SOPORTE (OXIDO DE CERIO)

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

La reacción de la ceria se puede representar como sigue



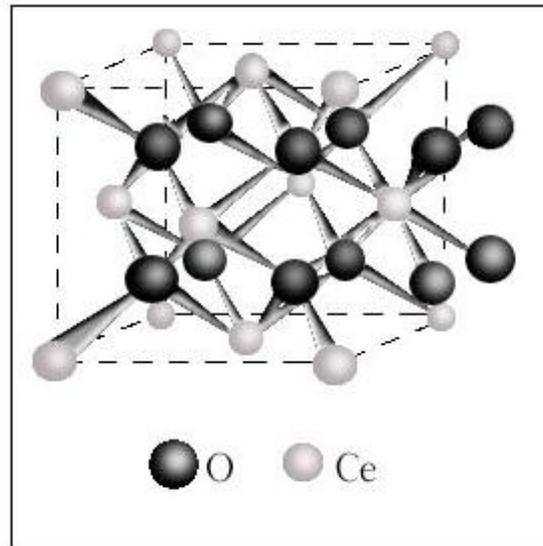
Una consecuencia de la reducción de  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  es el cambio en el radio iónico mayor para  $Ce^{3+}$  que para  $Ce^{4+}$  (1.14 Å y 0.97 Å, respectivamente)

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

*Tabla 1.4.1 Propiedades del óxido de cerio.*

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

El óxido de cerio tiene una estructura fluorita (CaF<sub>2</sub>) que consiste de un paquete cúbico cerrado formado de átomos metálicos con todos los espacios tetraédrales ocupados por oxígeno, como se muestra en la siguiente figura. Cuando el óxido de cerio (fig. 1.4.1) es tratado en una atmósfera reductora a elevadas temperaturas forma un déficit continuo de oxígeno. La ceria forma una serie de compuestos distintos. Después de la pérdida de considerables cantidades de oxígeno de su estructura y a la formación de un gran número de vacantes de oxígeno, el óxido de cerio mantiene su estructura cristalina fluorita, y estos subóxidos son rápidamente reoxidados a CeO<sub>2</sub> por la exposición a un ambiente oxidante. El comportamiento reductivo de la ceria (en sistemas M/CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> soportada o pura) y su relación con la catálisis han sido estudiadas detalladamente utilizando diferentes técnicas como la quimisorción, termo-reducción programada, desorción, termo-gravimetría, espectroscopia Raman, entre otras<sup>[45]</sup>.



*Fig. 1.4.1. Estructura del óxido de cerio.*

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

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

Los óxidos de tierras raras se han investigado ampliamente en catálisis como promotores estructurales y electrónicos para mejorar la actividad, selectividad y estabilidad térmica de los catalizadores. El más significativo de estos óxidos en catálisis industrial es el óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) o ceria. La ceria ha jugado un papel fundamental en los dos más importantes procesos catalíticos comerciales, en

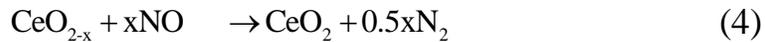
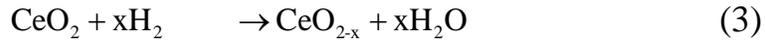
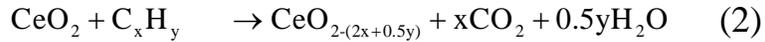
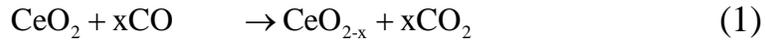
términos de relevancia económica y tonelaje: desintegración catalítica en lecho fluidizado (FCC -Fluid Catalytic Cracking-) y catalizadores de tres vías.

Tratamiento de emisiones gaseosas. Los principales usos de la ceria son para el tratamiento de los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) originados por corrientes de gases provenientes de fuentes fijas y móviles. En estas aplicaciones el óxido de cerio rara vez es usado puro, se emplea combinado con otros óxidos o en conjunto con metales activos (generalmente metales nobles) y soportes térmicos estables.

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

Un esquema de control a circuito cerrado típico, tiene variaciones constantes de composición en la corriente de alimentación, cambiando alternativamente de un rico consumo estequiométrico (deficiencia de  $\text{O}_2$ ) a un pobre consumo estequiométrico (exceso de  $\text{O}_2$ ). En este ambiente la ceria tiene la facilidad para donar oxígeno; y así, completar la reacción del CO e HC durante el ciclo de deficiencia de oxígeno (reacciones 1-3), mientras absorbe y almacena oxígeno del  $\text{O}_2$ , NO y agua durante la excursión en la parte de empobrecimiento del ciclo (reacciones 4-6).

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



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

El medio en el cual el  $\text{CeO}_2$  opera cambia continuamente de una oxidación a una reducción neta de la composición, el estado de oxidación del cerio correspondiente a los cambios +4 a +3, aumenta la conversión del CO e HC durante la oscilación de enriquecimiento y de NO durante la etapa de empobrecimiento. Esta faceta de la ceria es llamada capacidad de almacenamiento de oxígeno (OCS - Oxygen Capacity Storage)<sup>[46, 47]</sup> y ello únicamente se deriva de la cinética y de la termodinámica de los procesos redox que permiten un buen ajuste del grado y del índice de los procesos en la superficie de la ceria y la fluctuación de la composición en el escape. Esta característica se incrementa si la ceria está en contacto con los metales nobles tales como el rodio, que pueden ayudar a la transferencia del oxígeno de la corriente a la superficie del sólido<sup>[48]</sup>.

La principal desventaja del sistema de almacenamiento de oxígeno basado en la ceria pura es la baja resistencia térmica y poca actividad a baja temperatura<sup>[49]</sup>. Las condiciones severas a las cuales los catalizadores están sujetos durante la operación, especialmente el envejecimiento a alta temperatura, provocan una

pérdida de capacidad de almacenamiento de oxígeno, aunado a la sinterización de la ceria con los metales soportados y no permite cerrar el ciclo de la ceria entre los estados de oxidación. Además, la baja temperatura alcanzada por el material cuando está en contacto con los gases exhaustos no hace posible que el catalizador de ceria pura cubra las demandas estándares requeridas por la legislación ambiental. El área de superficie de la ceria disminuye drásticamente alrededor de 1000 a 1100 K, dependiendo del proceso de preparación y tipo de tratamiento, aunque un alto grado de estabilidad textural puede ser obtenido por dopado y modificando el proceso de preparación<sup>[50]</sup>. Otro factor por el cual no se aconseja el uso de la ceria pura es su costo, el cual es elevado en comparación con los soportes comunes como la alúmina y sílica. Esto ha llevado a la búsqueda de una nueva composición del catalizador con el objeto de incrementar la estabilidad térmica y realzar el desempeño de la reacción redox a baja temperatura. La nueva composición del catalizador implica el uso de la ceria dopada con otras tierras raras u óxidos de metales de transición<sup>[46, 51]</sup>. En este caso la cinética de transporte del oxígeno es lentamente modificada y se permiten procesos redox más eficientes a temperaturas mucho más bajas.

Por consiguiente se han enfocado los esfuerzos recientemente a buscar la formulación del catalizador el cual pueda incrementar la estabilidad térmica de la ceria sin disminuir sus rasgos distintivos tales como la propiedad de óxido-reducción (redox) y la movilidad del oxígeno. La principal formulación del catalizador estudiado contiene ceria impregnada sobre un soporte estable térmicamente o completamente mezclado con otros óxidos en la formulación del óxido mixto. En ambos casos, los metales nobles pueden ser usados para mejorar la actividad catalítica. El principal papel de la ceria en esta mezcla compleja es la de proveer oxígeno debido a su capacidad de almacenamiento temporal durante la

oscilación de enriquecimiento/empobrecimiento de oxígeno en los gases de escape. Aunque el principal papel de la ceria es proporcionar y almacenar oxígeno, puede también cumplir con otras funciones. Una de las facetas más relevantes es el alto grado de interacción sinérgica con los metales nobles (Pd, Pt, Rh)<sup>[43]</sup> lo cual puede conducir a la promoción de la reducción del volumen total del gas y la superficie con reactividad incrementada hacia el CO y NO, cambio entre el oxígeno de bulto y de los reactivos a partir de la fase gas y un incremento de dispersión del metal activo.

Recientemente el efecto de la ceria fue sometido a prueba en la oxidación de contaminantes orgánicos y efluentes industriales<sup>[52]</sup>. Los autores reportaron que la ceria es efectiva en la promoción de actividad del catalizador convencional Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero se encontró que inhibe la actividad de un catalizador de Pd soportado en alúmina. En ambos casos la dispersión de la ceria y el metal (así como el grado de interacción entre el CeO<sub>2</sub> y el Pd) se encontró que es un factor importante en la actividad, aunque la razón para la acción opuesta de la ceria no fue claramente evidenciada. Una posibilidad es que la alta interacción entre Pd-CeO<sub>2</sub> podría facilitar la oxidación del paladio para dar un complejo de superficie Pd-Oxígeno, mucho menos activo que el Pd metálico y por ende induciría menor actividad de oxidación.

### **1.5 SOPORTE DE OXIDO MIXTO ALÚMINA-CERIA**

El sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /CeO<sub>2</sub> provee especies de oxígeno muy reactivo, útiles en la oxidación de hidrocarburos<sup>[18]</sup>, así como en la reducción del NO<sub>x</sub><sup>[19]</sup>.

Tomando en cuenta los métodos de preparación de materiales de alúmina- ceria, el de impregnación ha sido un método extensamente utilizado, aunque recientemente se ha empleado el método sol-gel, debido a que con este

---

método se obtienen materiales más homogéneos con propiedades controladas<sup>[20]</sup>. Vázquez y Col.<sup>[61]</sup> reportaron la preparación de alúmina sol-gel dopada con ceria y lantana, en donde encontraron una correlación entre la estabilidad de la alúmina y la presencia de iones de aluminio en simetría tetraédrica cuando las muestras se calcinan a 1100°C. Liotta y Degnello<sup>[62]</sup> reportaron la formación de un óxido ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{CeO}_2$ -  $\text{BaO}$ , donde el  $\text{BaO}$  promueve la estabilidad térmica y la dispersión de  $\text{CeO}_2$ . También encontraron que a contenidos bajos de ceria (4-8%) los catalizadores exhiben una mejor actividad en la combustión de metano utilizando Pd como fase activa.

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

La relación de especies reducibles de  $\text{CeO}_2$  depende tanto de la cantidad de ceria como del método de preparación<sup>[65]</sup>.

Existe una mejor dispersión de  $\text{CeO}_2$  en los materiales obtenidos por sol- gel que por impregnación, además por este método se obtienen concentraciones relativamente altas de ceria superficial a contenidos de entre 20 y 50 % de ceria, lo que no se ha reportado por ningún otro método.<sup>[65]</sup>

## 1.6 EL PLATINO COMO FASE ACTIVA

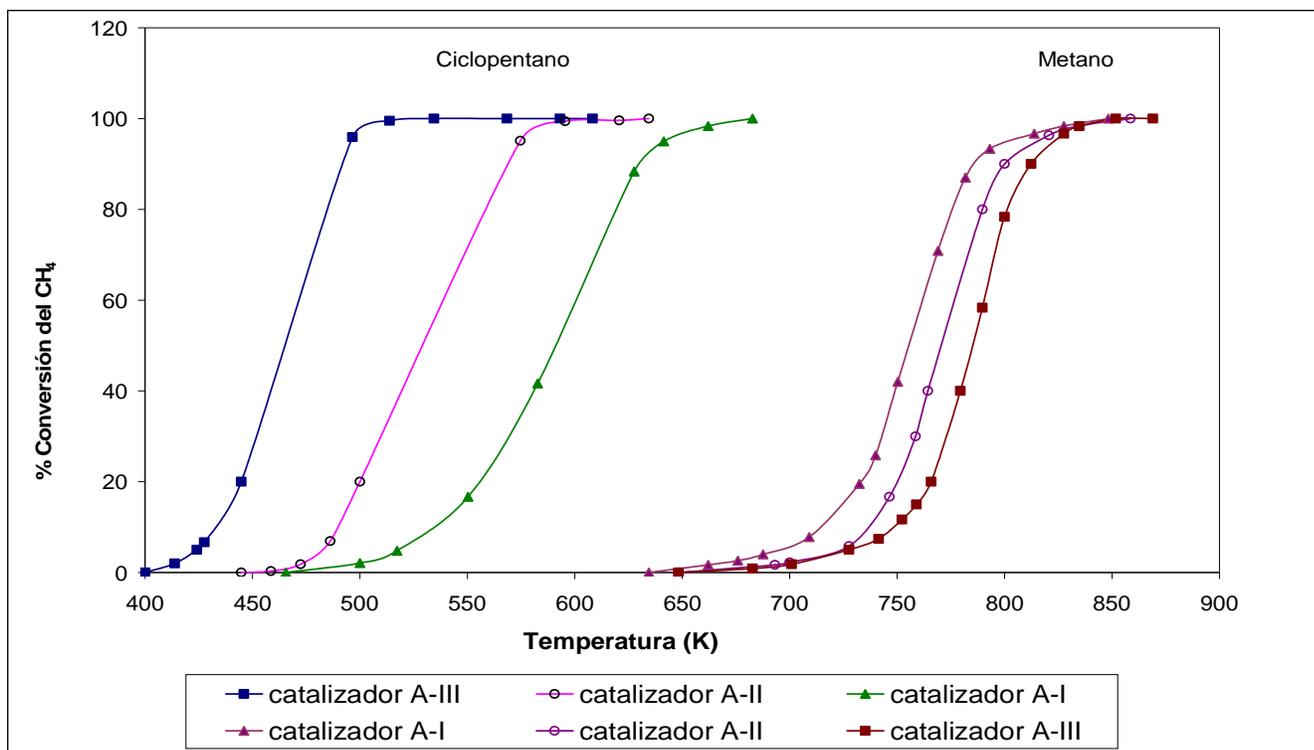
Se sabe que al aumentar el grado de dispersión del Pt, la actividad catalítica en la mayoría de las reacciones se favorece. Sin embargo, en la combustión de hidrocarburos se presenta un efecto inverso. En general, una alta dispersión de platino disminuye la actividad catalítica, y un aumento de dicha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

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

## 1.7 CATALIZADORES DE PLATINO / ALÚMINA.

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

---

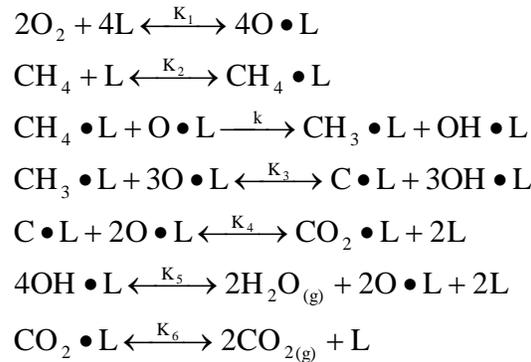


**Figura 1.7.1** Curvas para la combustión catalítica del ciclopentano y metano a 1 atm de presión, W/F ciclopentano = 54 gramos de catalizador-h/gmol,  $C_5H_{10}:O_2:N_2 = 0.65:10:90$ ; W/F metano = 20 g de catalizador-h/gmol,  $CH_4:O_2:N_2=2:9.8:88.2$ . Los catalizadores son de platino soportado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

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

Los estudios cinéticos muestran que la oxidación del metano en Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es de orden uno para el metano y de orden cero para el oxígeno<sup>[39, 40]</sup>.

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



Este mecanismo

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

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

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

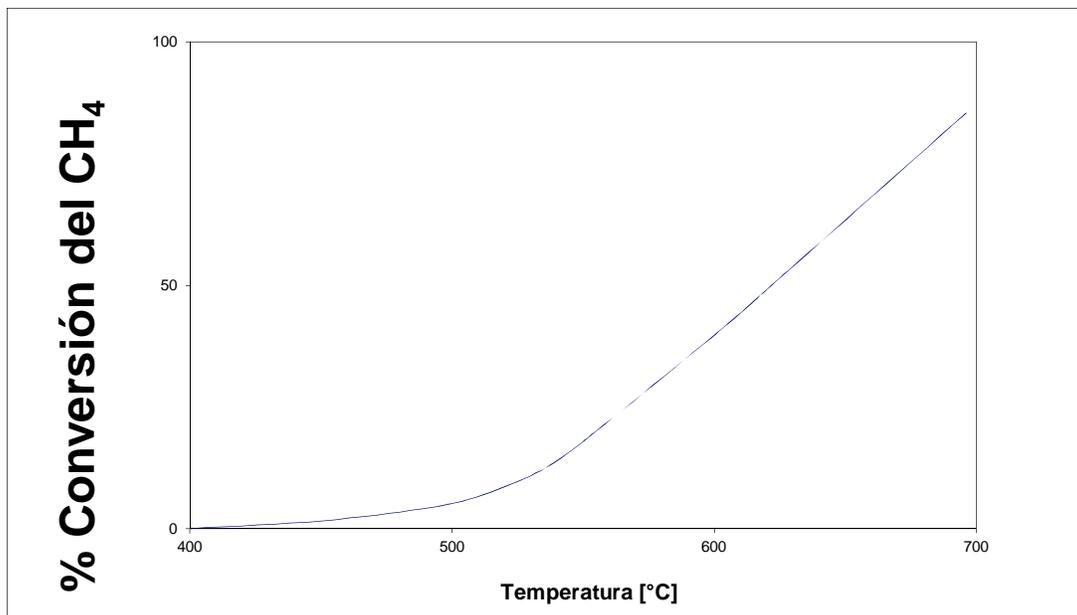
$$r = \frac{kK_3K_5P_{\text{CH}_4}^0}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0} \quad (2)$$

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

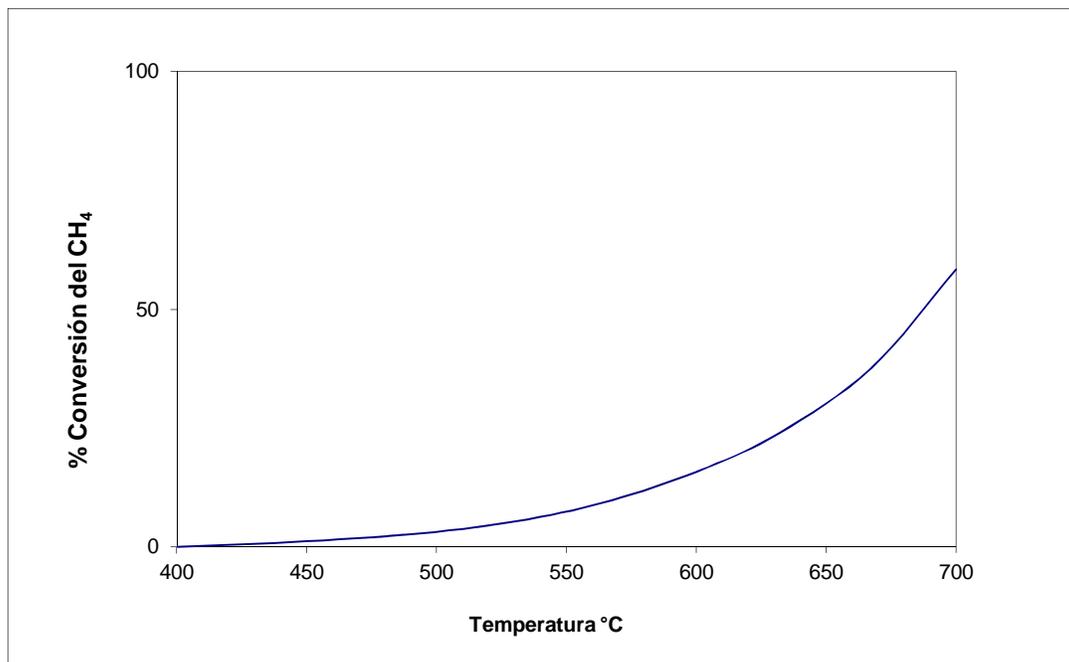
La conversión del metano disminuye con el tiempo debido a la pérdida de sitios activos por la sinterización del platino en condiciones de reacción más severas que conducen al incremento en la velocidad de formación de cristales metálicos más grandes<sup>[43]</sup>.

### **1.8 CATALIZADOR DE PLATINO SOPORTADO EN ALÚMINA-CERIA.**

En un estudio realizado por Oh et al. (1991) se comparó la actividad de oxidación en hidrocarburos utilizando catalizadores tradicionales de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contra un catalizador que contiene aditivos de óxido de cerio Pt/CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tabla 1.8.1, encontrándose que el efecto de la ceria sobre el catalizador, genera un cambio significativo en la actividad de oxidación del metano, como lo muestran las figuras 1.8.1 y 1.8.2



*Fig. 1.8.1. Conversión del metano sobre el catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como función de la temperatura <sup>[69]</sup>*



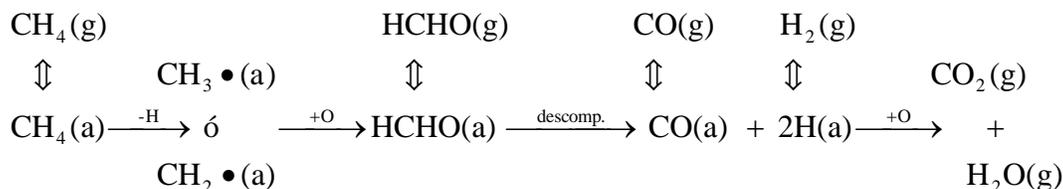
*Fig.1.8.2. Conversión del metano sobre el catalizador de Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como función de la temperatura <sup>[69]</sup>.*

*Tabla 1.8.1. Composición de los catalizadores evaluados.*

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

El oxígeno inhibe la oxidación del metano<sup>[28, 49, 53, 55]</sup>. Esta afirmación se apoya en la evidencia del mecanismo encontrado en la mayoría de los estudios previos. En presencia de exceso de oxígeno, se observa que el orden de reacción para el metano es de uno y cero para el oxígeno<sup>[28, 46, 54]</sup>. La adsorción del oxígeno sobre metales nobles en condiciones oxidantes es más rápida<sup>[56]</sup> mientras que la adsorción del metano es más lenta<sup>[52]</sup>, esto como resultado de la sustancial diferencia entre las fuerzas de adsorción ( $O_2 > CH_4$ ), el oxígeno inhibe la oxidación del metano bajo condiciones oxidantes, excluyendo las especies más débilmente absorbidas, CH<sub>4</sub>, de los sitios activos.

El mecanismo detallado de la oxidación del metano sobre metales nobles no está aún comprendido del todo. En experimentos de quimisorción del metano<sup>[19, 57]</sup> muestran que ésta involucra disociación y se adsorbe el radical metil o metileno, como resultado del desprendimiento de hidrógeno del átomo de carbono. La subsecuente interacción de los radicales metil con oxígeno adsorbido conlleva a la oxidación del metano para producir CO<sub>2</sub> y agua o la formación de formaldehído vía metóxido, metil peróxido u óxidos de metileno intermedios<sup>[48, 53, 58, 59]</sup>. Un mecanismo sugerido para la reacción del metano a partir de las observaciones anteriores es el siguiente:



Efecto de los aditivos de Ce en las propiedades catalíticas. La comparación de las figuras 1.8.1 y 1.8.2, muestra que la actividad del catalizador que contiene cerio es menor en relación con el que no lo contiene. Summers y Ausen<sup>[60]</sup> y Yu Yao<sup>[49]</sup> presentaron evidencias de infrarrojo y cinéticas que sugieren que la ceria promueve una especie de platino oxidado. Así, la ceria induce supresión en la oxidación del metano sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que puede ser atribuido a la oxidación del platino, convirtiéndose en una especie menos activa, como resultado de la interacción con la ceria.

### 1.9 VENTAJAS DEL MÉTODO SOL-GEL EN LA ACTIVIDAD QUÍMICA DE LOS CATALIZADORES DE Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> Y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> UTILIZADOS EN LA OXIDACIÓN TOTAL DEL METANO.

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

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

En estudios anteriores se experimentó con los catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> adicionando la ceria por el método de impregnación encontrándose que su actividad en la oxidación del metano decrecía después de la adición de la ceria, mientras que para oxidar el CO se favorecía<sup>[43, 69]</sup>.

El método sol-gel provee de un área de contacto alta al catalizador para tratar los gases de escape de automóviles, aunque tenga el inconveniente de poner en contacto íntimo el óxido de cerio con el metal noble, lo que desfavorece en el caso de la excesiva adición la actividad del catalizador por formación de óxidos de metal, especies menos activas que los metales sin ceria.

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

---

## REFERENCIAS

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

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

- 
30. M. Kobayashi, T. Kanno, A. Koshi, H. Takeda, *React. Kinet. Catal. Lett.* 37 (1988) 89
  31. R. F. Kics, R. G. Lee, W. J. Han, A. B. Kooh, in: R. K. Graselli, W. Sleight (Eds.), *Structure Activity and Selectivity Relationship in Heterogeneous Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 127
  32. C. Pliangos, I. V. Yentekakis, V. G. Papadakis, C. G. Vayenas, X. E. Veykios, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 161.
  33. P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. E. Veykios, *Appl. Catal. B* 15 (1998)75
  34. G. Dalmai-Imelik, C. Leclercq, I. Mutin, J., *Micr. Spectr. Elec.* 20 (1974)123.
  35. T. F. Garetto, C. R. Apesteguía, *Appl. Catal. B* submitted for publication.
  36. M. Aryafar, F. Zaera, *Catal. Lett.* 48 (1997) 173
  37. G. I. Golodets, *Heterogeneous Catalytic Reaction Involving Molecular Oxygen, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 15*, Elsevier, Amsterdam, 1983. 19
  38. D. O. Simona, T. Kennelly, N. L. Brungard, R. J. Farrauto, *Appl. Catal.* 70 (1992) 175.
  39. Y. F. Y. Yao, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 5 (1980) 293.
  40. M. Niwa, K. Awano, Y. Murakami, *Appl. Catal.* 7 (1983) 317.
  41. C. F. Cullis, D. E. Keene, D. L. Trimm, *J. Catal.* 19 (1970) 864
  42. *Encyclopedia of Catalysis, Selective Oxidation-Heterogeneous*, John Wiley & Sons, Article Online Posting Date: diciembre 13, 2002.
  43. M. Haneda, T. Mizushima, and N. Kakuta, *Synergistic Effect between Pd and Nonstoichiometric Cerium Oxide for Oxygen Activation in Methane Oxidation*, *J. Phys. Chem. B*, Vol 102, No. 34, 1998.
-

- 
44. [www.accumetmaterials.com/nanopowder.html](http://www.accumetmaterials.com/nanopowder.html)
  45. Alessandro Trovarelli, Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub> – containing materials, Udine Italy, Universitadi Udine, 1996, 508pp.
  46. A. Trovalleri, C. de Leitemburg, G. Dolcetti, CHEMTECH 27 (1997) 32.
  47. Q. Zhang, K. T. Chuang, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 3343.
  48. G. I. Golodets, “Heterogeneous Catalytic Reaction Involving Molecular Oxygen”, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 15, Cap. 15, Elsevier, Amsterdam, 1983.
  49. Y. F., Yu Yao, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19,293 (1980).
  50. P. Fornasiero, G. Balducci, J. Kaspar, S. Meriani, R. Di Monte, M. Graziani, Catal. Today 29 (1996) 47.
  51. M., Niwa, K. Awano, and Y., Murakami, Appl. Catal. 7, 317 (1983)
  52. A., Frennet, Catal. Rev.-Sci. Eng. 10 37 (1974)
  53. C. F., Cullis, D. E., Keene, and D. L., Trimm, J. Catal. 19, 378 (1970).
  54. C. F., Cullis, and B. M., Willatt, J. Catal. 83, 267 (1983).
  55. R. F., Hicks, H., Qi, M. L. Young, and R. G., Lee, J. Catal. 122, 280 (1990)
  56. T., Engel, and G., Ertl, in “Advances in Catalysis” (D. D. Eley, H. Pines, and P. B. Weisz, Eds.), Vol. 28, p. 1. Academic Press, New York, 1979.
  57. C., Kemball, in “Advances in Catalysis”, (D. D. Eley, P. W., Selwood, and P. B. Weisz, Eds.), Vol. 11, p. 223, Academic Press, New York, 1959.
  58. D. A., Dowden, C. R., Schnell, and G. T., Walker, in “Proceeding, 4th International Congress on Catalysis, Moscow, 1968” (B. A. Kazansky, Ed.), p. 1120, Adler, New York, 1968.
-

59. R., Pitchai, and K., Klier. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 28, 13 (1986).
60. J. C., Summers, and S. A., Ausen, *Catal.* 58, 131 (1979).
61. A. Vazquez, T. López, R. Gomez, Bokhimi, A. Morales, and O. Novaro, *Journal of Solid State Chemistry*, 128, 161 (1997)
62. I. F. Liotta and G. Delganello, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemycal* , 201-205, 763 (2003)
63. A. Piras, S. Colussi, A. Trovarelli, V. Sergo, J. Llorca, R. Pasaro, and L. Sordelli *Journal of Physical Chemistry, B*, 109 (2005)
64. S. Damyanova, C.A. Perez, M. Schmal, and J. M. C. Bueno, *Applied Catalysis A: General*, 234 (1-2), 271 (2002)
65. H. Perez: Efecto de la adición de la ceria en las propiedades Fisicoquímicas y Redox de catalizadores de platino soportado en Alúmina- Ceria para la oxidación total de compuestos orgánicos Volátiles, Tesis Doctoral, UAM Iztapalapa México 2008
66. T.F. Garetto and C.R. Apesteguia, *Catalysis Today*, 62, 189 (2000)
67. T.F. Garetto and C.R. Apesteguia, *Applied Catalysis B:Enviromental*,32, 83 (2001)
68. R.F. Hicks, H. Qi, M. L. Young, and R.G. Lee, *Journal of Catalysis*, 122,282 (1990)
69. S. H. OH, P.J. Hitchell and R. M. Slewert, *Journal of Catalysis*, 132, 287- 301 (1991)

CAPÍTULO II  
PARTE  
**CAPÍTULO II**  
EXPERIMENTAL  
**EXPERIMENTAL**

## **CAPÍTULO II PARTE EXPERIMENTAL**

Se sintetizaron soportes catalíticos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{CeO}_2$ , con diferentes concentraciones de ceria, por el método sol-gel. Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda incipiente de Pd en los soportes calcinados. La caracterización de las muestras se realizó por las siguientes técnicas: Análisis térmicos diferencial, DTA y gravimétricos, TGA para determinar el comportamiento térmico de la calcinación de los soportes secos; adsorción del nitrógeno para evaluar las propiedades texturales de los soportes calcinados y los catalizadores, difracción de rayos-X (DRX), para determinar las fases de la alúmina y la ceria en el soporte de óxido mixto; emisión de plasma para la determinación cuantitativa de los elementos presentes en los catalizadores; TPR, para observar la reducibilidad de las especies Pd y Ce en ambientes oxidantes.

Para esto se construyó un sistema de termo-reducción programado y reacción, con la finalidad de que posterior a la reducción de los materiales, la evaluación (reacción de oxidación total del metano) se llevara a cabo in situ.

## 2.1 PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES

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

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

Alcóxido- alcohol	1:65
Alcóxido- ácido	1:0.2
Alcóxido- agua	1:10

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

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

*Tabla 2.1.1 Reactivos utilizados para la síntesis de los soportes y Catalizadores Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>.*

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

**2.1.1 PREPARACIÓN DEL SOPORTE MIXTO  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  POR EL MÉTODO SOL-GEL.****SOLUCIÓN DE CERIO**

Una cantidad previamente calculada de nitrato de cerio hexahidratado fue disuelta en 70mL de alcohol isopropílico. La solución se colocó en un embudo de adición. Las cantidades de nitrato de cerio hexahidratado fueron variando de acuerdo al contenido de  $\text{CeO}_2$  deseado. Contenido que es dado en % peso en la tabla 2.1.2.

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

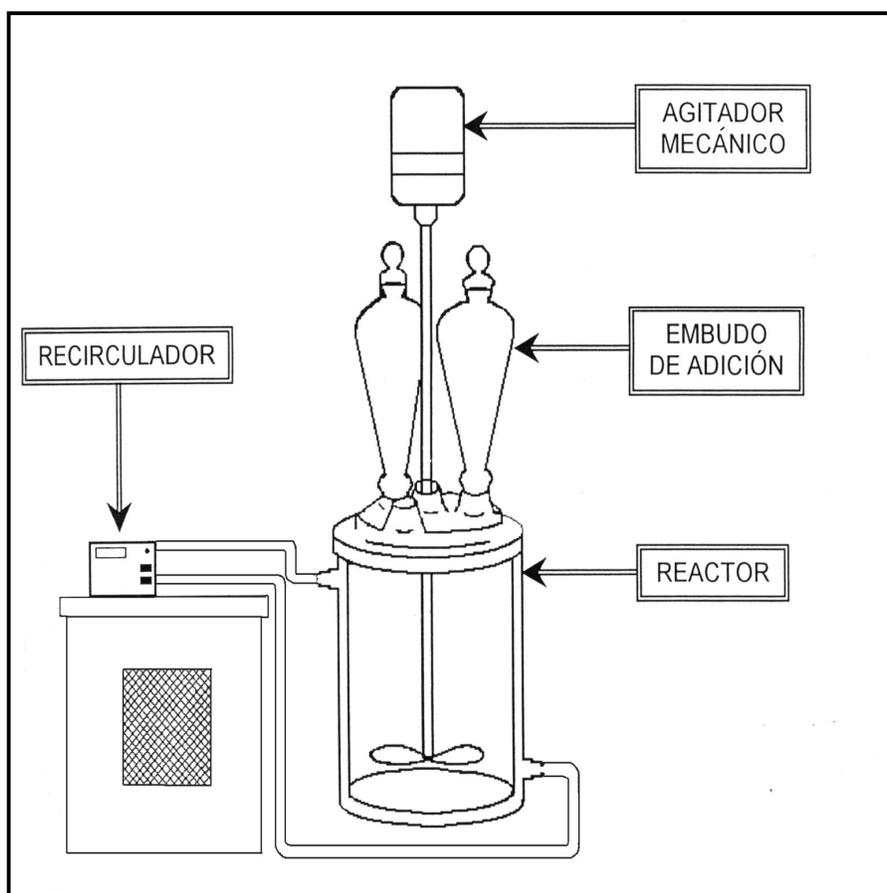
MUESTRA	% $\text{CeO}_2$
NAC1	2
NAC2	5
NAC3	10
NAC4	15
NAC5	50

### PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DEL ALCÓXIDO METÁLICO

Se preparó en el reactor la solución del alcóxido metálico a partir de una dilución de tri-sec-butóxido de aluminio (TSA) en una cantidad de alcohol isopropílico previamente calculada. Para homogeneizar la solución se agito a una temperatura de 5 °C.

Se preparó la solución de Ácido nítrico-Agua y 120mL de alcohol isopropílico, cantidad que es constante para preparaciones posteriores. La solución se colocó en un embudo de adición (ver tabla 2.1.5).

Se montó el equipo como se muestra en la figura 2.1.1.



*Fig. 2.1.1 Equipo de preparación del óxido mixto  $Al_2O_3$ -  $CeO_2$ .*

### **HIDRÓLISIS**

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

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

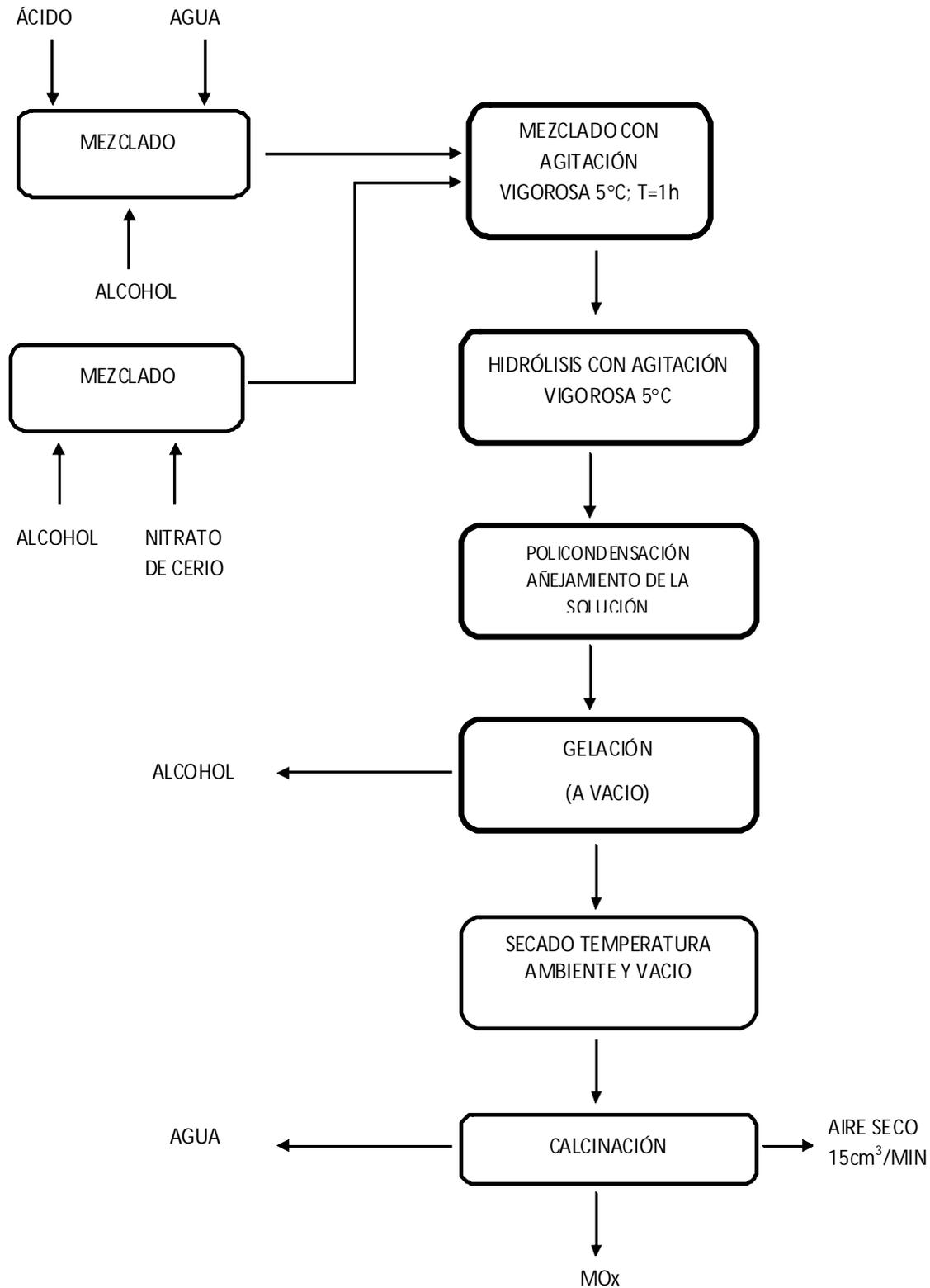
### **SECADO**

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

### **CALCINADO**

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

Todo este método de preparación se esquematiza en la figura 2.1.2



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

**2.1.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES PALADIO SOBRE ALÚMINA-CERIA (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>).**

La preparación de los catalizadores se realizó con los óxidos mixtos sintetizados. La sal de paladio se adiciono a los soportes por el método de impregnación húmeda incipiente con solución de nitrato de paladio preparada previamente y calculada para tener 0.25% de Pd depositado. Estos catalizadores se dejaron secar por 24 h a 100°C y se calcinaron con flujo de aire seco (15cm<sup>3</sup>/min) de la siguiente forma:

*Tabla 2.1.3 Rampa de calcinación.*

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

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

*Tabla 2.1.4 Cantidades en las diferentes síntesis de los catalizadores  
Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>*

Muestra	% masa CeO <sub>2</sub>	Masa (gr) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Masa (gr) CeO <sub>2</sub>	Masa (gr) Pd
Pd/NAC1	2	9.775	0.2	0.025
Pd/NAC2	5	9.475	0.5	0.025
Pd/NAC3	10	8.975	1.0	0.025
Pd/NAC4	15	8.475	1.5	0.025
Pd/NAC5	50	4.975	5.0	0.025

*Tabla 2.1.5 Cantidades utilizadas en la síntesis del óxido mixto.*

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

### 2.2.1 ANÁLISIS TÉRMICOS.

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

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

### **2.2.3 ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.**

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

### **2.2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

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

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

### **2.2.5 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE PLASMA**

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

### **2.3 CONSTRUCCIÓN DE LA PLANTA (TPR Y REACCIÓN)**

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

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

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

a) Sistema de alimentación de gases para la reacción:

Tanques de gases.

Manómetros.

Controladores de flujo másico.

Mezclador.

Sistema de reacción.

-Horno de calentamiento.

-Controlador-indicador de temperatura.

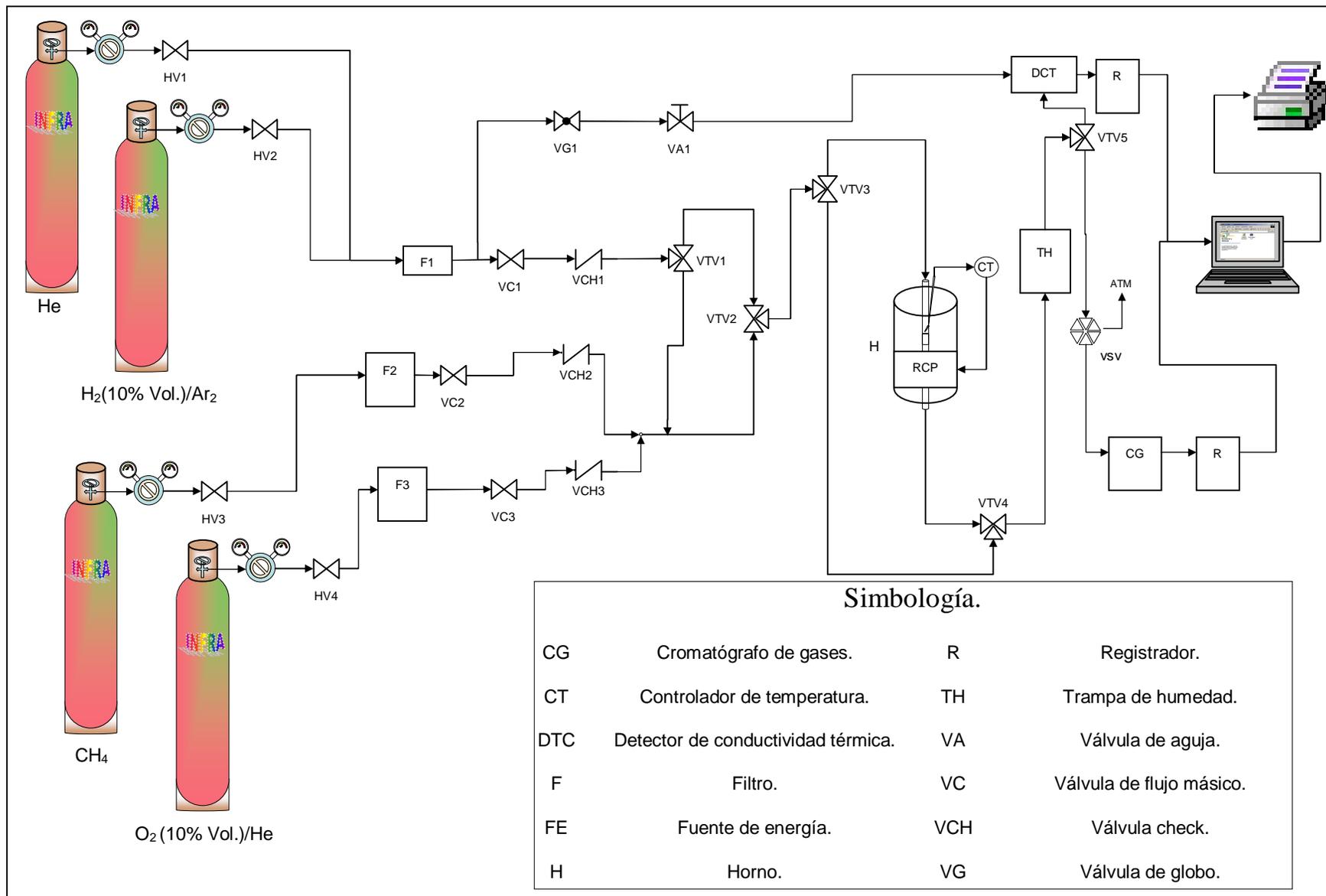
-Reactor tubular de cuarzo de diámetro de 1.5 cm.

c) Sistema de análisis de gases de reacción.

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

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

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



**Fig. 2.3.1 DIAGRAMA DEL EQUIPO DE REACCIÓN.**

### 2.3.1 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.

Se utilizaron 50mg de en un reactor diferencial de cuarzo y como pretratamiento para eliminar la humedad se le hizo pasar un flujo de aire extraseco ( $15\text{cm}^3/\text{min}$ ) durante 1 hora a  $200^\circ\text{C}$ , se dejó enfriar a temperatura ambiente y se le hizo pasar un flujo ( $100\text{cm}^3/\text{min}$ ) de gas reductor (mezcla de  $\text{H}_2\text{-Ar}$ ) con 10% vol.de  $\text{H}_2$  en argón. Se utilizó una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  desde temperatura ambiente hasta  $600^\circ\text{C}$ . Para la ceria pura se utilizó la misma rampa de calentamiento sólo que desde temperatura ambiente hasta  $1000^\circ\text{C}$ .

### 2.3.2 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES CON VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA

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

El gas de entrada y salida del reactor fue analizado con un cromatógrafo de gases en línea tipo HP serie 5610 equipado con un detector de conductividad térmica. Se empleó una columna empacada con malla molecular  $5\text{Å}$  ( $0.32\text{ cm}$  de diámetro y  $1.5\text{ m}$  de longitud), y la separación cromatográfica se llevó a

cabo a 60 °C, con helio como gas vector. Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron:

Temperatura de inyección de 120°C

Temperatura de detección de 200°C

Atenuación de 5°C

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

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

#### REFERENCIAS

1. S. Brunaver, P.H. Emmett, and E. Teller, Journal of the American Chemical Society 60,309 (1938)
2. E.P. Barrett, L. G. Joyner, and P.P. Halenda, Journal of the American Chemical Society 73, 373 (1951)

CAPÍTULO III  
RESULTADOS

## CAPÍTULO III RESULTADOS

### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES

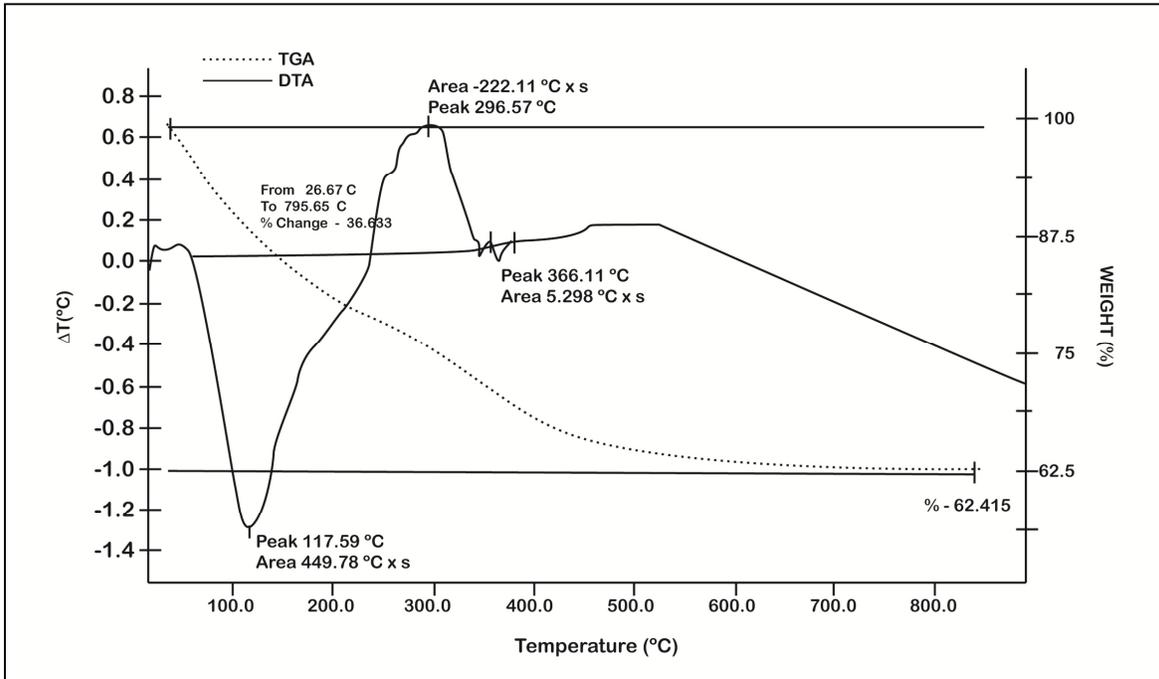
#### 3.1.1. ANÁLISIS TÉRMICOS

La figura 3.1.1 muestra los análisis DTA y TGA, realizados a la muestra NAC-1 (con 2% peso de ceria). Esta figura muestra una pérdida de peso del 20% para el TGA, entre 20 y 180°C, lo cual coincide con un proceso endotérmico en la curva DTA, que se atribuye a la desorción de moléculas de agua y compuestos orgánicos físicamente adsorbidos; la pérdida de peso de 10% entre 180°C y 325°C es exotérmica en la curva DTA debido principalmente a la combustión de compuestos orgánicos de la síntesis, adicionado a la deshidroxilación de la muestra en la transformación de oxihidróxido a óxido como otro proceso de combustión<sup>[7, 8, 9]</sup>, una pérdida de peso de 5% entre 325 y 375°C en la curva TGA, así como un pico endotérmico de DTA es debido probablemente a la pérdida de agua estructural, la cual se ha reportado a temperaturas mayores de 450°C<sup>[10]</sup>.

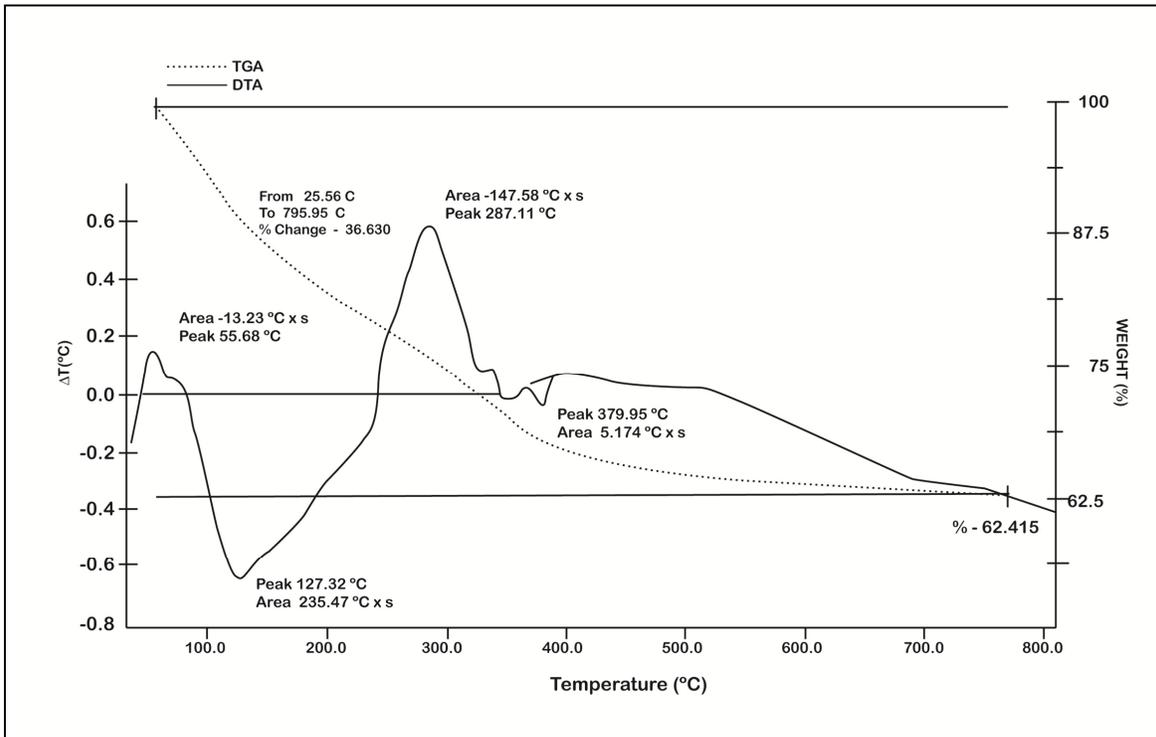
Todos los procesos de pérdida de peso fueron corroborados con las curvas diferenciales de los TGA, (fig. 3.1.6). Las curvas DTG expresan la derivada matemática de las líneas obtenidas por TGA. En un trabajo previo (síntesis y caracterización de óxidos mixtos) se encuentran reportadas las comparaciones entre las curvas TGA y DGT de los materiales con bajo contenido de ceria<sup>[11]</sup>. Los DTA y TGA para las muestras NAC2 y NAC3 tienen comportamientos muy similares al de la muestra NAC1, figuras 3.1.2 y 3.1.3.

En las figuras 3.1.4 y 3.1.5 se muestran los DTA y TGA para las muestras NAC4 y NAC5, el comportamiento de estos es diferente al de las NAC1, NAC2 y NAC3 esto debido probablemente al gran contenido de ceria.

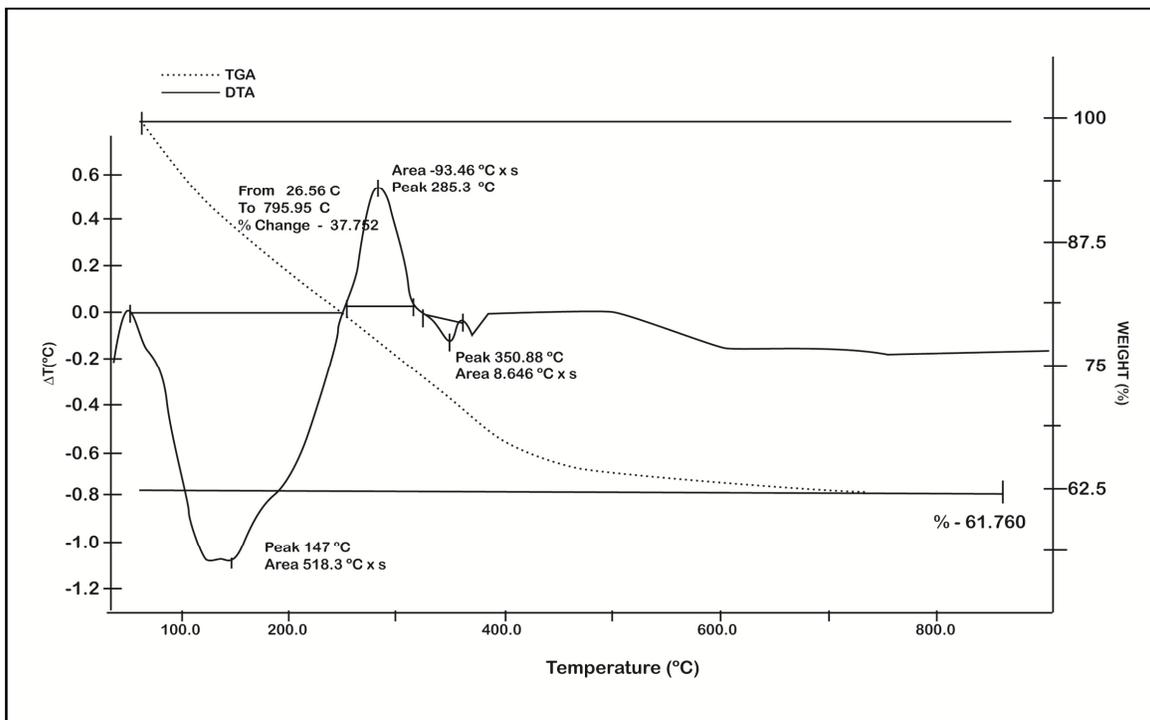
Todas las muestras presentan cambios hasta antes de 600°C, por este motivo se calcinaron a esa temperatura.



*Fig. 3.1.1 Análisis Térmicos NAC1*



*Fig. 3.1.2 Análisis Térmicos NAC2.*



*Fig. 3.1.3 Análisis Térmicos NAC3.*

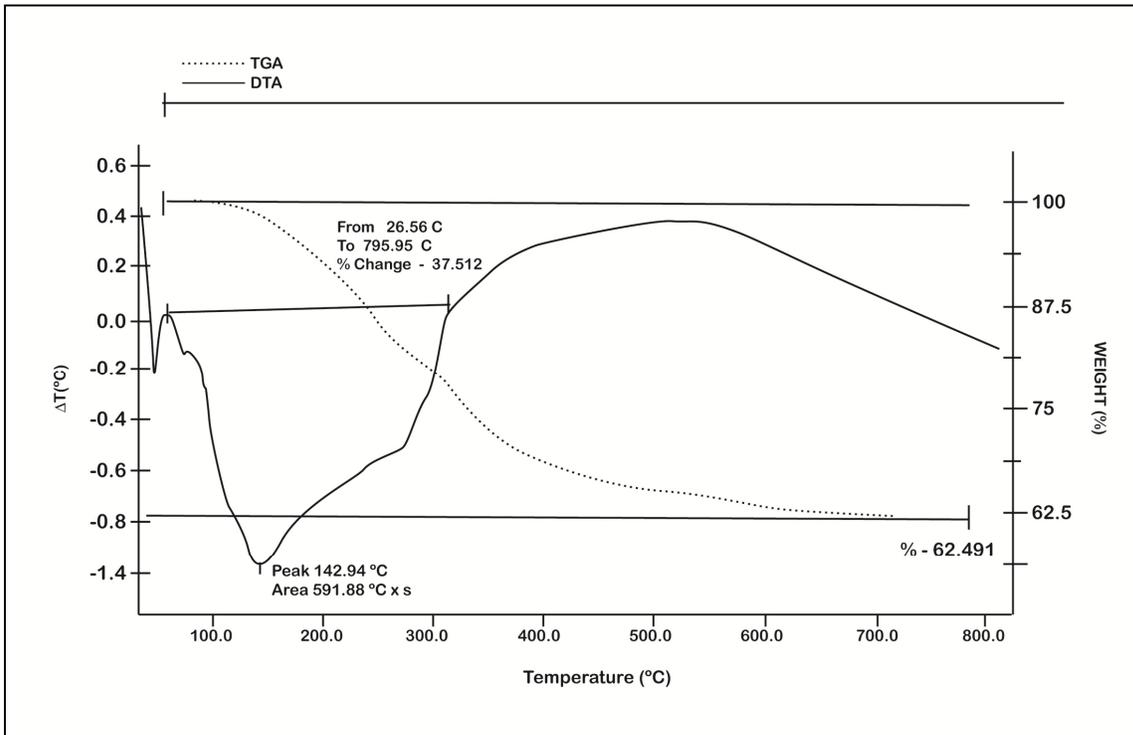


Fig. 3.1.4 Análisis Térmicos NAC4.

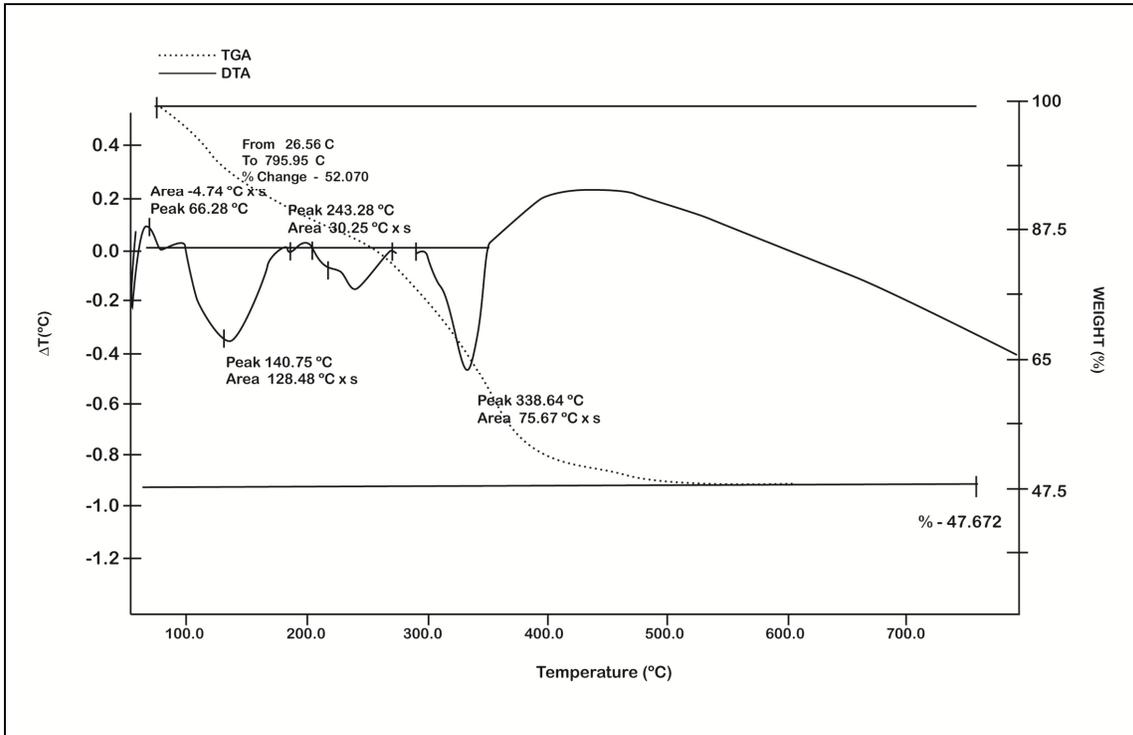
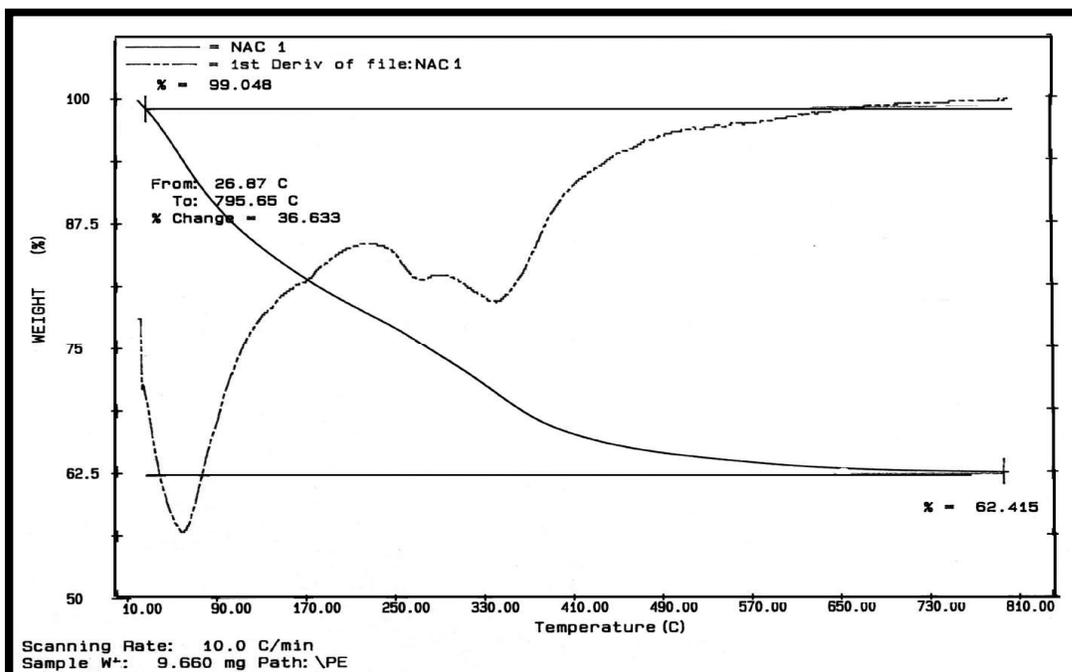


Fig. 3.1.5 Análisis Térmicos NAC5.



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

### 3.1.2 ANÁLISIS TEXTURALES DE LOS SOPORTES (ÓXIDOS MIXTOS)

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

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

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

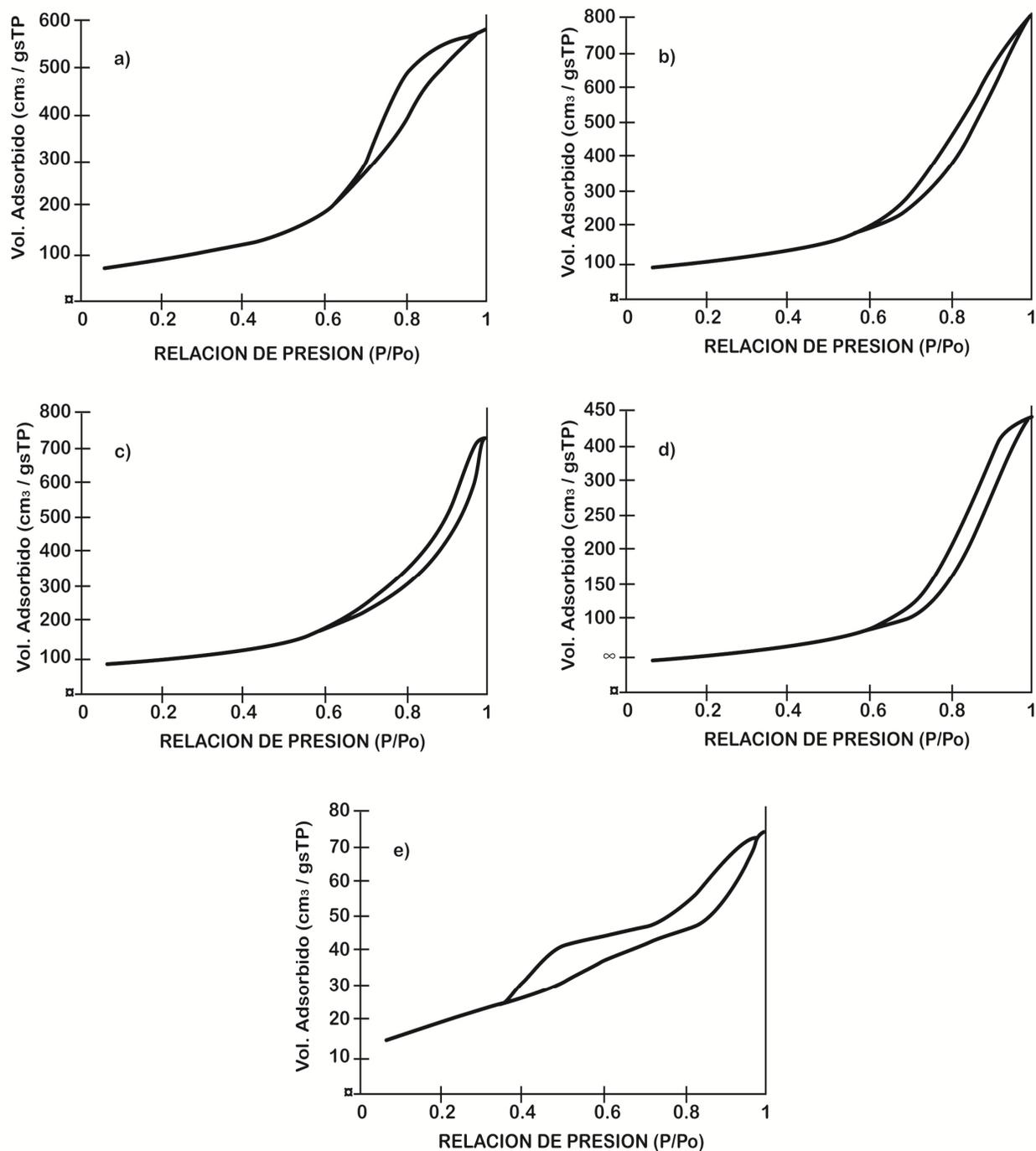
MUESTRA	ÁREA SUPERFICIAL BET	VOLUMEN TOTAL DEL PORO	PROMEDIO DEL DIÁMETRO DE PORO
NAC1 (2)	326 m <sup>2</sup> /g	0.87 cm <sup>3</sup> /g	107 Å
NAC2 (5)	359 m <sup>2</sup> /g	1.16 cm <sup>3</sup> /g	129 Å
NAC3 (10)	318 m <sup>2</sup> /g	1.03 cm <sup>3</sup> /g	120 Å
NAC4 (15)	208 m <sup>2</sup> /g	0.66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

La figura 3.1.7 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los soportes calcinados a 600°C, estas gráficas ilustran la relación de presión relativa (P/P<sub>o</sub>) contra volumen absorbido en metros cúbicos por gramo de material en condiciones estándar de presión y temperatura. Las isotermas de adsorción para NAC2, 3 y 4 corresponden al tipo IV<sup>[15, 16]</sup> y las histéresis de adsorción-desorción al tipo I, que de acuerdo con la clasificación de la IUPAC pertenecen a sólidos mesoporosos, en estas muestras la histéresis de adsorción-desorción es cerrada, lo cual se relaciona con la formación de poros

cilíndricos abiertos por los dos lados, cerrados por un solo lado, o en forma de cono<sup>[16]</sup>.

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

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



**Figura 3.1.7** *Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para los soportes a) NAC 1, b) NAC 2, c) NAC 3, d) NAC 4, e) NAC 5*

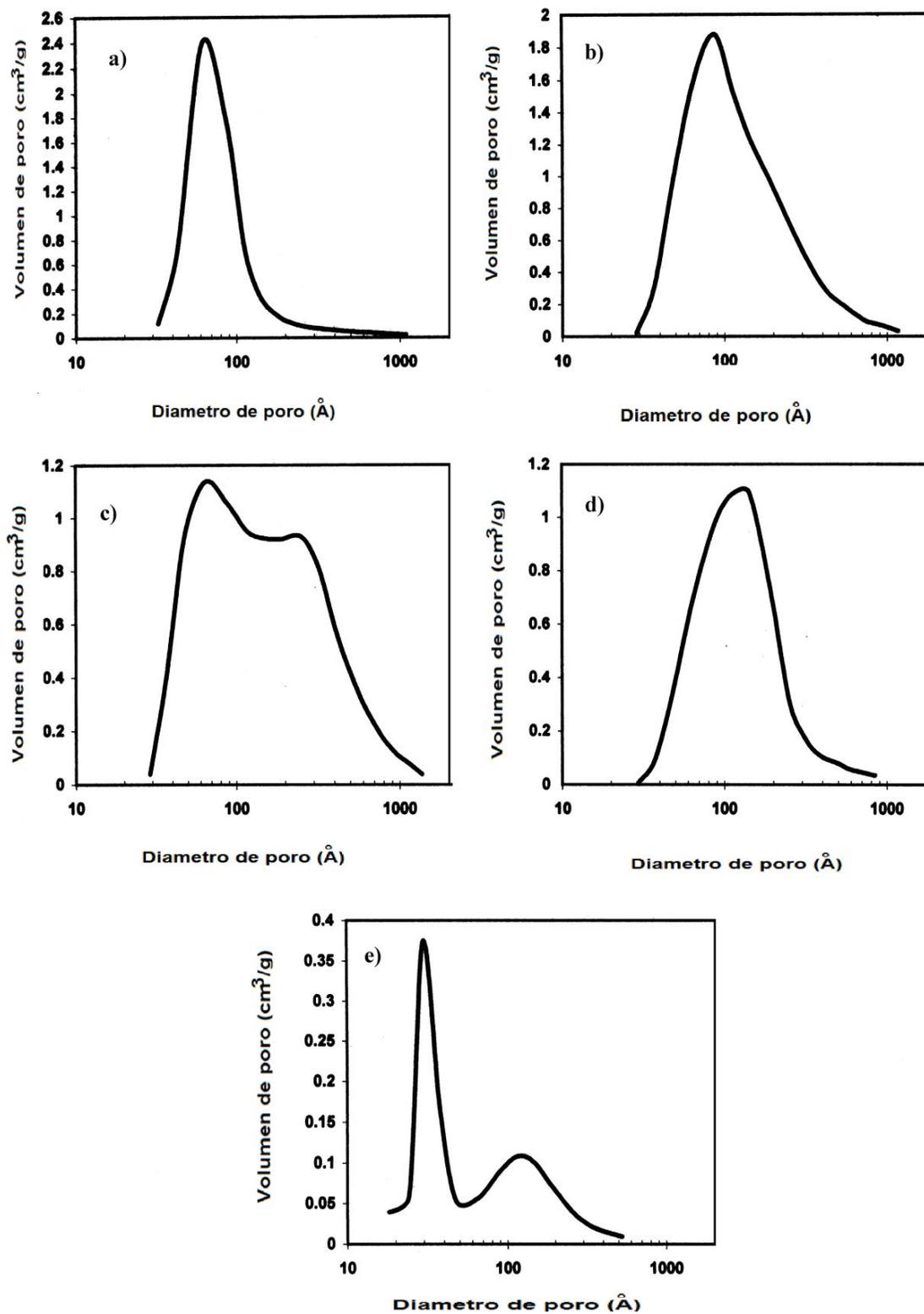


Figura 3.1.8. Distribución de diámetros de poro para los soportes  
a) NAC 1, b) NAC 2, c) NAC 3, d) NAC 4, e) NAC 5

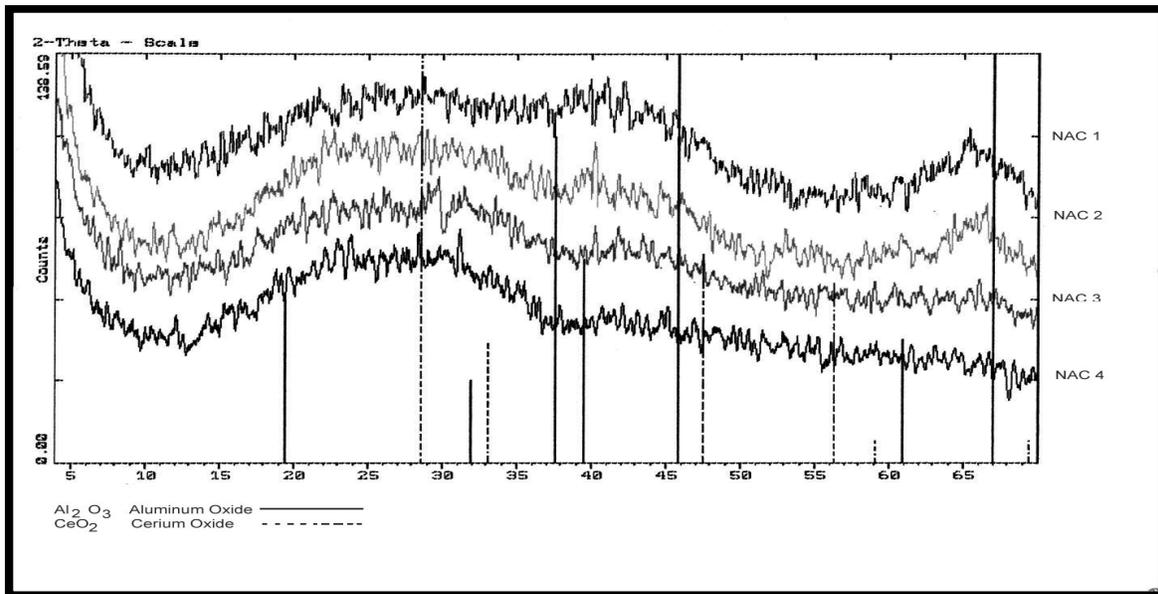
### 3.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

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

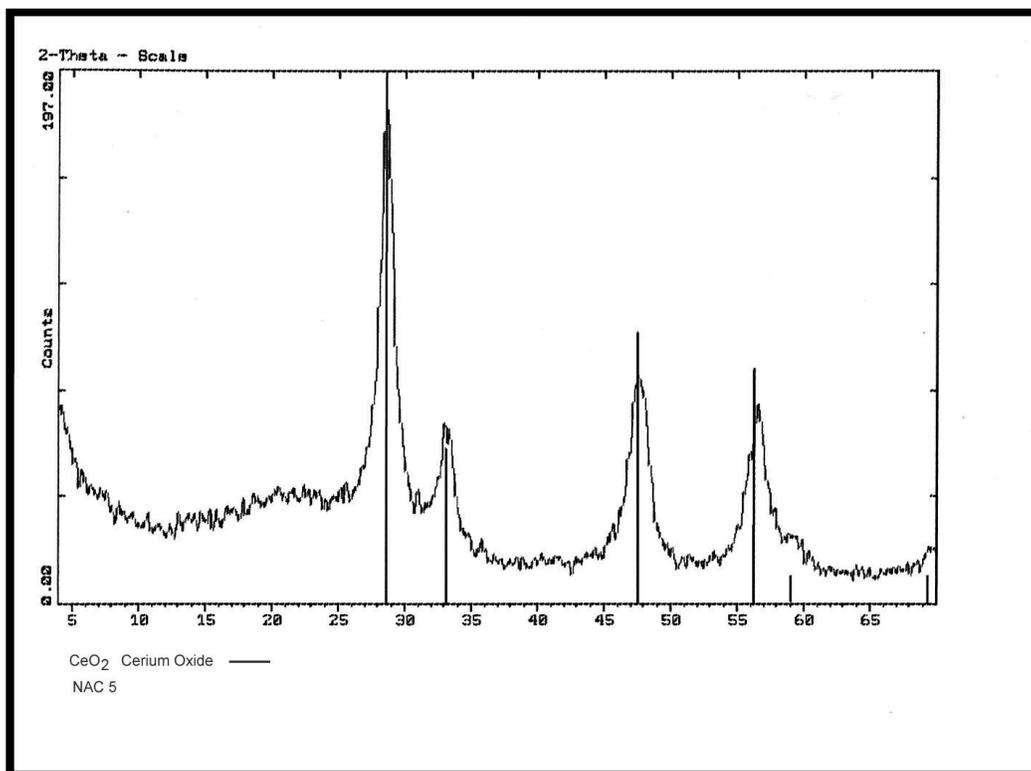
El grado de cristalinidad, si el material tiene una fase cristalina definida (estructura repetitiva) o es amorfo (sin repetitividad)

La concentración del compuesto en el sólido, lo cual debe ser mayor a 4% en peso

El tamaño del cristal, que debe superar los 4nm.



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



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

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

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

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

*Tabla 3.1.2 Catalizadores de paladio preparados para la oxidación del metano*

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

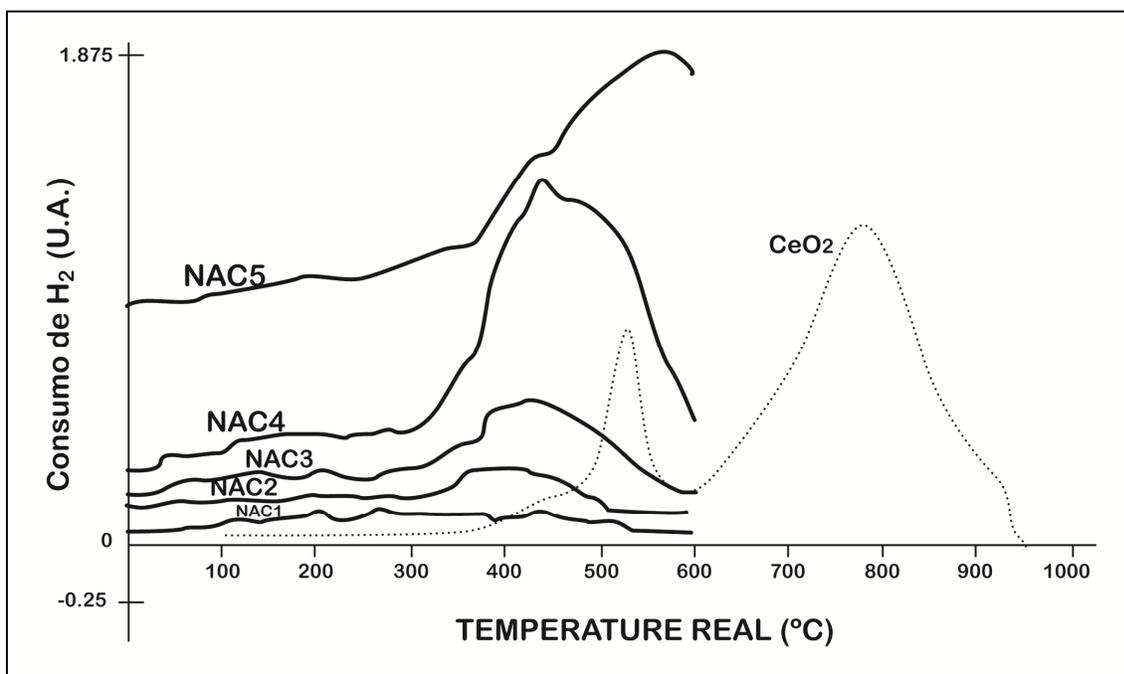
### 3.1.5 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

En la figura 3.1.12 se presenta el TPR para la  $\text{CeO}_2$  pura, se observan dos picos presentes (530°C aprox. Y 790°C aprox.). El primer pico es atribuido a la ceria superficial (remoción de los oxígenos estructurales más accesibles) y el segundo a la reducción de la ceria en el seno de las partículas (eliminación de los oxígenos de la red más difícil de acceder)<sup>[17, 18]</sup>

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

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

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



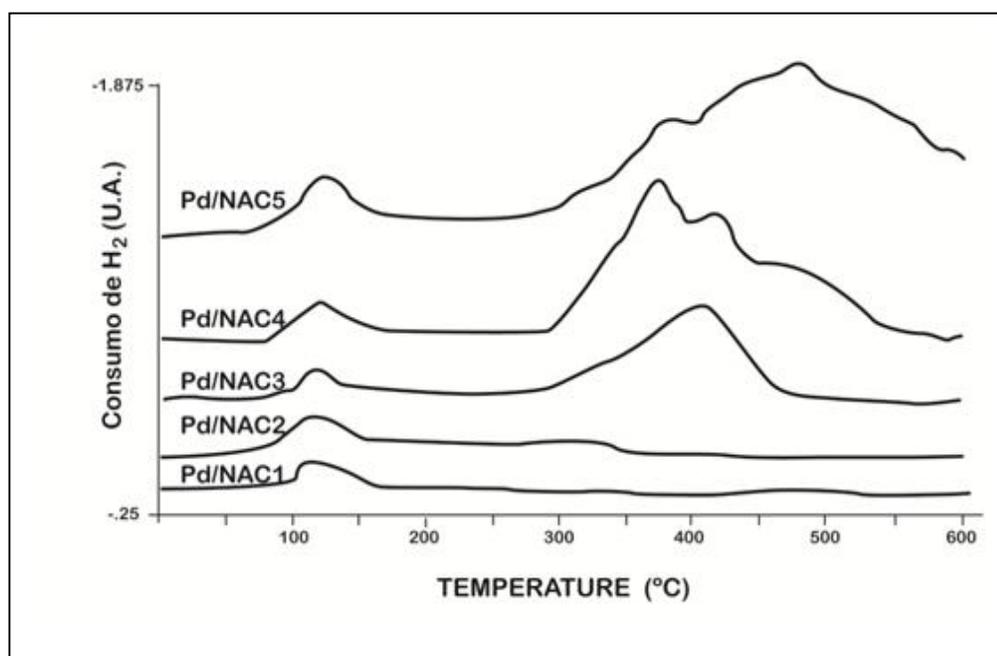
*Fig. 3.1.11 Reducción a Temperatura Programada de la CeO<sub>2</sub>, NAC1, NAC2, NAC3, NAC4 y NAC5*

La Figura 3.1.13 muestra el consumo de hidrógeno debido a la reducción de los catalizadores Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 600°C como una función de la temperatura. Es evidente el efecto de la adición del paladio en las muestras, ya que se observan diferencias en relación con los soportes.

Cuanto mayor es el contenido de ceria en los catalizadores mayor es el consumo de hidrógeno (Yao, 1984). Todas las muestras catalíticas presentan un pico alrededor de 120°C. Este pico y el resto de los picos que pudieran aparecer en la región de baja temperatura han sido asociados con el oxígeno absorbido en la estructura del catalizador<sup>[1, 3]</sup>, ya que se ha observado que el Pd no presenta picos en los espectros de TPR<sup>[2]</sup>. Este pico a 120°C disminuye en intensidad cuando la muestra contiene mayor cantidad de ceria que 2% en peso como se ha reportado anteriormente<sup>[1]</sup>, sin embargo para contenidos de

ceria de 15% y 50% en el soporte de los catalizadores este pico se incrementa ligeramente en intensidad<sup>[1]</sup>. La muestra con 2% en peso de ceria no presenta señales de reducción por encima de 300°C, lo cual puede atribuirse a la baja cantidad de la ceria. La muestra con 5% de ceria presenta una ligera señal en 315°C. En 420°C se observa un pico para la muestra Pd/NAC3, por otro lado Pd/NAC4 presenta 2 picos uno a 370° y el otro a 420°C.

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

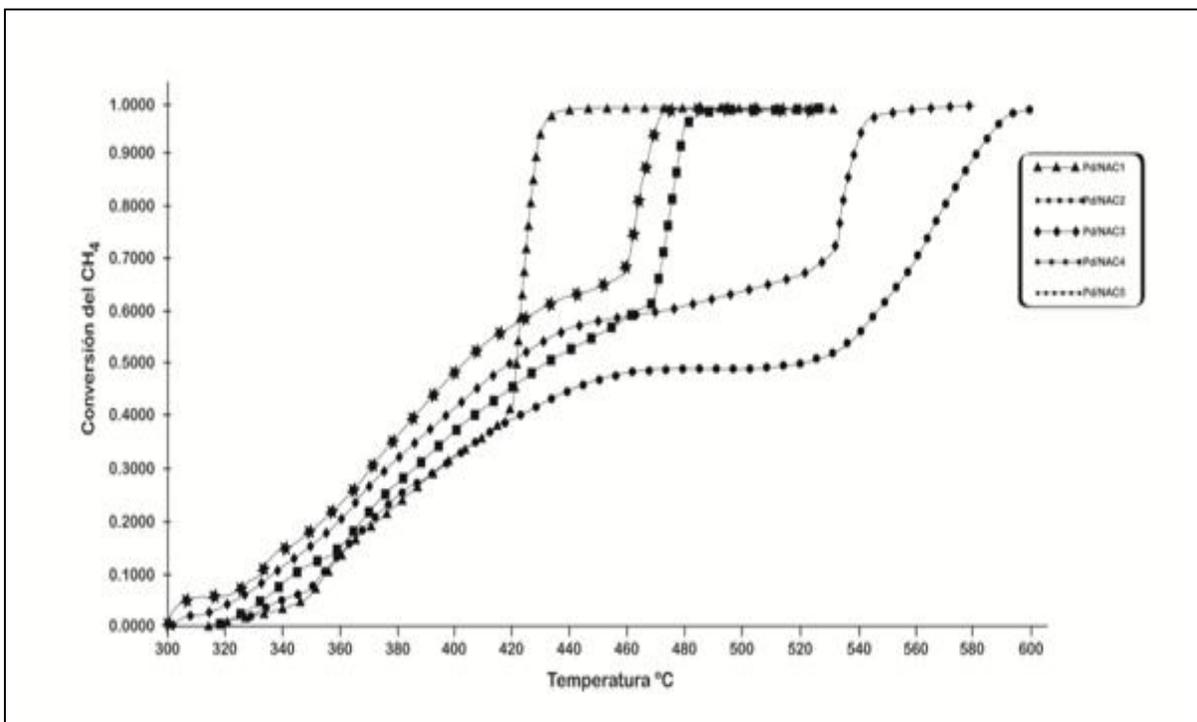


*Fig. 3.1.12. TPR: Pd/NAC 1, Pd/NAC 2, Pd/NAC 3, Pd/NAC 4, Pd/NAC5.*

### **3.1.6 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA VARIANDO LA TEMPERATURA PARA LOS SOPORTES CON PALADIO**

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

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



*Figura 3.1.13 Conversión de  $\text{CH}_4$  sobre catalizador de  $\text{Pd}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  como función de la temperatura en una alimentación que contiene 0.5% en Vol. de  $\text{CH}_4$  y 1.0 % Vol. de  $\text{O}_2$ .*

---

**REFERENCIAS**

1. H. C., Yao, Y. F. Yao, Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage. *J. Catal.* 86 (1984) 254.
2. M., Haneda, Mizushima, T., Kakuta, N. Synergistic effect between Pd and nonstoichiometric Cerium oxide for oxygen activation in methane oxidation. *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 6579-6587.
3. J. Z., Shyu, W. H., Weber, H. S. Gandhi, (1988). Surface Characterization of Alumina-Supported Ceria, *J. Phys. Chem.*, 92, 4964-4970.
4. L. R., Ramírez, G. T., Viveros, T. L., Balderas, M. E., Elizalde, R., Mendoza, (2006). Síntesis y caracterización catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la oxidación total de metano, presentado en el simposium Ibero-Americano de catálisis (XX SICAT) Brasil.
5. P., Gélin, M. Primet, Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review, *Appl. Catal. B.* 39 (2002) 1-37.
6. S. E., Oh, P. J., Mitchell and R. M. Siewert Methane oxidation over alumina-supported noble metal catalysts with and without cerium additives. *J. Catal.*, 132 (1991) 287-301.
7. J Escobar, J.A. de los Reyes, and T. Viveros, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39,666 (2000)
8. H. Perez: , Tesis Doctoral, UAM- Iztapalapa, México 2008.
9. J.A. Montoya, T.M. Dominguez, J. Navarrete, I Shifter, T. Viveros, D. Chadwick, and *Technology*, 2, 431 (1994)
10. B.C. Lippens and J.H. de Boer, *Acta Crystallographica*, 17, 1321 (1964).

11. H. Perez- Pastenes, Tesis de maestria, Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, pp. 38 (2000)
12. K. Balakrishnan and R.D. Gonzalez, *Journal of Catalisys* ,144,395 (1993)
13. E. Elaloui, A.C. Pierre, and G.M. Pajonk, *Journal of Catalisys*, 166, 340 (1997)
14. J. Escobar, J.A. de los Reyes, and T. Viveros, *Studies in Surfases Sciences Catalisys* 143, 547 (2002)
- 15.S. Stock, H. Bretinger, and W.F. Maier, *Applied Catalisys A; General*, 174, 137 (1998).
16. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, *Catalisys Today*, 41, 207 (1998).
17. H. C. Yao and Y. F. Yu Yao, *Journal of Catalysis* 86, 254 (1984)
18. A. Trovarelli, *Catalisys Reviews- Science and Engineering* 5, 439 (1996)
19. E. Rogemond, R. Frety, V. Perrichón, M. Primet, S. Salas, M. Cheurier, C. Gauthier, and F. Mathis, *Journal of Catalisys*, 169,120 (1997)
20. N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, and B.D. Mc Nicol, *Catalysis Reviews- Science and Technology* 24(2), 233 (1882).
21. H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, and J. Volter, *Journal of Catalisys* 81, 8 (1983)
22. J. Z. Shyu and K. Otto, *Journal of Catalysis* 115, 16 (1989)
23. M. Paulis, H. Peyrard, and A. Caballero, *Journal of Catalysis* 199,30 (2001)

24. P. Malet, G. Munera, and A. Caballero, *Journal of Catalysis* 115, 567 (1989)
25. C. Laiyuan, N. Yuenquin, Z. Jingling, L. Liwv, L.Xihvi, and C. Sen, *Journal of Catalysis* 145, 132 (1994)
26. R. Prestivik, K. Moljord, K. Grande, and A. Holmen, *Journal of Catalysis* 174, 119(1998).
27. V. Pitchon, J.F. Zins, L. Hilaire, and G. Maire, *Reaction Kinetics Catalysis Letters* 59(2).
28. C. de Leitenburg, A. Trovarelli, and J. Karpar, *Journal of Catalysis* 166, 98 (1997)
29. S. Salasc, U. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, and N. Movaddib- Moral, *Journal of Catalysis* 189, 401 (2000)
30. A. C. S. F., Santos, S., Damyanova, Texeira, G. N., R., Mattos, L. V., Noronha, F. B., Passos, F. B., and Bueno, J. M. C. (2005) The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the partial oxidation of methane. *App. Catal. A.* 290, 123-132

CAPÍTULO IV  
DISCUSIÓN  
**CAPÍTULO IV**  
**DISCUSIÓN**

## CAPÍTULO IV DISCUSIÓN

### 4.1 PROPIEDADES DE LA ALÚMINA-CERIA

#### ANÁLISIS TÉRMICO:

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

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

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

Para el caso de los Análisis térmicos de los materiales con alto contenido de ceria NAC4 y 5 se tiene una clara diferencia con los de menor contenido, se observan en estos que conforme se adiciona Ce, la señal exotérmica entre 200° y 350°C va disminuyendo, lo cual se asocia con el proceso simultáneo de

desprendimiento de nitratos provenientes del precursor de Ce, los cuales se detectan como un proceso endotérmico en el mismo intervalo de temperaturas, por lo tanto la señal entre 200°-350°C corresponde a la resultante de un proceso exotérmico (combustión de compuestos orgánicos) y otro endotérmico (formación de nitratos)<sup>[8]</sup>.

### **TEXTURA**

De la figura 3.1.7 podemos decir:

a) Mayor volumen absorbido de nitrógeno a partir de valores de P/Po igual a 0.6, indica mesoporosos. Para valores de P/Po mayores de 0.9 hay menor contribución en el volumen absorbido, por lo tanto hay menor presencia de macroporosos. Histéresis abierta, con cambio notable de pendiente entre 0.8 y 0.7, indica geometría irregular de poros (cuellos de botella).

b), c) y d) La mayor contribución al volumen adsorbido de nitrógeno se encuentra en valores de P/Po mayores de 0.6, lo que indica presencia de mesoporosos y macroporosos. Histéresis estrecha con cambios suaves en la pendiente, indicando una geometría regular de poros.

e) En la adsorción se observan cambios notables en las pendientes para valores de P/Po entre cero y 0.8 y para valores de P/Po mayores de 0.8, indicando que la porosidad es bimodal, con una contribución importante de macroporosos. La isoterma de desorción tiene cambios pronunciados de la pendiente, indicando una geometría irregular de poros.

Con lo que respecta a la figura 3.1.8:

- a) Distribución de poros mesoporosa con uniformidad en el diámetro.
- b) y d) Combinación de meso y macroporos (diámetro mayor a 100Å), generan una distribución amplia del diámetro de poro, que es característica de conglomerados de partículas con arreglos no uniformes.
- c) Combinación bimodal que refuerza el modelo de conformación del material a partir del agregado y conglomerado de partículas con arreglos no uniformes, relacionados con las diferencias en la capacidad de agregación de los precursores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$ . El grado de aglomeración depende tanto de las propiedades químicas de los agregados de partículas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ó  $\text{CeO}_2$ ) como de las condiciones de síntesis (solvente, temperatura, agitación, secado, calcinación, añejamiento, etc.)
- e) Sistema bimodal, propio de fases segregadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (mesoporosos, diámetro aproximado entre 200 y 300 Å). En este óxido mixto, el contenido de  $\text{CeO}_2$  es suficiente alto para provocar su segregación respecto del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Se tienen reportes que las propiedades texturales para la ceria presentan valores menores que para la alúmina pura <sup>[16-18]</sup>, y que por lo tanto la impregnación de ceria en alúmina disminuye los valores en sus propiedades texturales <sup>[13, 14, 19, 37]</sup>. Existen además reportes que muestran que al formarse óxidos mixtos en algunos casos genera que el área superficial disminuya, en comparación con los óxidos simples que conforman el óxido mixto esto en función de la cantidad de precursores adicionados <sup>[13, 20, 37]</sup>.

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

Cabe destacar que en varios trabajos sobre óxidos mixtos en los que se hace un barrido de relaciones molares (o máxicas), se observa este tipo de comportamiento no lineal entre el contenido de un componente y los cambios texturales<sup>[8, 20, 37]</sup>; otro trabajo reportó que la presencia de ceria en bajas cantidades produce un incremento en el área específica de los soportes<sup>[1]</sup>.

Lo anterior se explica debido a que en el proceso sol- gel, después de la etapa de hidrólisis se forman esferas suspendidas en el solvente (sol) que habrán de unirse en forma tridimensional para formar el gel. Estas esferas formarán al sólido como un conglomerado de partículas, y las propiedades de área superficial, volumen y diámetro de poro dependerán del grado de compactación de los agregados. Entonces la adición del catión Ce interfiere con la compactación, impidiendo la pérdida de área superficial. El catión debe estar bien disperso en el gel para lograr la mejor interferencia en el proceso de compactación. Grandes cantidades de Ce provocan su segregación, por ende una menor dispersión y se observa una disminución en el área superficial, debido a que el Ce tiene menor interferencia en el proceso de compactación.

**RAYOS- X**

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

Estos resultados de DRX y BET son característicos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol- gel.

El óxido de cerio amorfo obtenido por sol-gel presenta varios tipos de óxido de cerio no estequiométrico (CeO<sub>2-x</sub>)<sup>[14]</sup>.

Se sabe que la estructura de la gama-alúmina es del tipo espinela, con distorsiones tetragonales; dicha estructura contiene celdas unitarias que se construyen con 32 átomos de oxígeno y sólo 21- 1/3 (arreglo de átomos) átomos de aluminio, de tal forma que 2-2/3 vacancias por celdas están presentes en la red de la gama-alúmina<sup>[21]</sup>. En principio, la estructura ideal de la gama-alúmina presenta una relación Al<sup>VI</sup>/Al<sup>IV</sup>=2, con ausencia de sitios penta- coordinados<sup>[21]</sup>; sin embargo en materiales micro cristalinos la relación de sitios no es cercana a la ideal. Tal es el caso de la alúmina pura obtenida por sol-gel, donde su relación de intensidades entre Al<sup>VI</sup>/Al<sup>IV</sup> fue de 5.71<sup>[8]</sup>, esto indica que las muestras obtenidas por sol-gel no están cercanas a la estructura teórica, lo que posiblemente influya para que no se observen señales de difracción de rayos- X.

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

Para NAC5 (figura 3.1.10), se observa el patrón de difracción del  $\text{CeO}_2$ , y ninguna señal de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , indicando segregación del óxido de cerio y la formación de cristales segregados de tamaño suficiente para ser detectados por DRX.

Por lo tanto, significa que mediante el método sol-gel propuesto, para contenidos de  $\text{CeO}_2$  menores al NAC5, el óxido de cerio se dispersa mejor en la red cristalina del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , formando microcristales, y obteniendo un sólido de alta área específica BET.

El patrón de difracción de NAC5 (figura 3.1.10.) muestra picos bien definidos en la región  $2\theta = 28.5, 33,47.5, 56.3^\circ$  los cuales son líneas características de la estructura de la ceria fluorita<sup>[1,2]</sup>. El tamaño de cristal de ceria en la muestra calculado con la ecuación de Scherrer (ver anexo D) es de  $78 \text{ \AA}$ , que está dentro del rango del tamaño del cristal en muestras donde hay una alta dispersión de la ceria y ha sido reportado como apropiado para la oxidación del metano<sup>[2]</sup>.

### **REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE LOS ÓXIDOS MIXTOS.**

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

Existen otras formas de nombrar los procesos mencionados. Martínez Arias et al.<sup>[9]</sup> han denominado ceria en dos dimensiones (2D-Ce), o parches de ceria, a las especies que se reducen a bajas temperaturas y las consideran especies bien dispersas de  $\text{CeO}_2$ ; a los agregados cristalinos de ceria, los cuales se reducen a altas temperaturas, le dieron la denominación de ceria tridimensional

(3D-ceria). Por otro lado, algunos autores prefieren relacionar las diferentes especies de ceria con el tamaño de cristal, y este a su vez con las especies de oxígeno<sup>[10, 11]</sup>; las especies de  $\text{CeO}_2$  en la superficie,  $\eta$  ( $\text{O}_2^-$  superóxido) y peróxido, las cuales fueron reportadas por primera vez por Li et al. en 1989<sup>[12]</sup>. Sin embargo, estas especies han sido detectadas por espectroscopias y aunque se han relacionado con la dispersión de Ce, no se ha reportado la relación de estas con las obtenidas por TPR.

Para este trabajo nos basaremos de forma importante en la nomenclatura de Martínez- Arias y Col.<sup>[9]</sup> para denominar los primeros procesos de reducción mencionados en el párrafo anterior, y al último como reducción de oxígeno interfacial.

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

Como podemos observar en la figura 3.1.12, que es el perfil de reducción del óxido de cerio puro ( $\text{CeO}_2$ ), encontramos que tiene dos procesos de consumo de  $\text{H}_2$ , un pico de reducción a bajas temperaturas (540°C aprox.), que corresponde a la ceria superficial (2D) y otro pico en aproximadamente 780°C que corresponde a la ceria en el seno de las partículas (3D), que se han relacionado con la remoción de los oxígenos estructurales más accesibles (ceria superficial) y la eliminación de los oxígenos en la red más difícil de acceder.

En la figura 3.1.12 se muestran los perfiles de consumo de hidrógeno de los cinco soportes, se observa que la NAC1 con 2% de ceria no presenta evidencia de reducción aparente; debido posiblemente a la baja cantidad de ceria y que como muestra la DRX tiene microcristales que se encuentran bien dispersos, esto concuerda con Damyanova et al<sup>[26]</sup>, que encontraron por XPS una fuerte interacción entre la ceria y alúmina para un contenido de 1% en peso de  $\text{CeO}_2$  con una alta dispersión, atribuida a la formación de especies del tipo  $\text{CeAlO}_3$  (aluminato de cerio) que genera una señal casi imperceptible; mientras que la NAC2 presenta una señal de reducción que empieza en  $340^\circ$  y termina hasta  $550^\circ\text{C}$ , que en comparación con la  $\text{CeO}_2$  es evidente la menor temperatura a la cual se reduce; esto ocurre por la presencia en el soporte de ceria no estequiométrica, que presenta una mayor movilidad de oxígeno<sup>[4]</sup>, también por su puesto la señal es debida a la ceria estequiométrica. La baja temperatura de reducción nos indica que se trata de especies de ceria superficial, lo que indica que la ceria adicionada por sol- gel queda bien dispersa, resultado que concuerda con el análisis de DRX, donde se evidencia la presencia de ceria microcristalina (cristales menores a 4nm), que de acuerdo con Haneda et al (1998), son de ceria estequiométrica y no estequiométrica. La NAC3 muestra un pico cerca de  $440^\circ\text{C}$ , y hombros en  $360^\circ$  y  $390^\circ\text{C}$  que al igual que en NAC2 su naturaleza es no estequiométrica, ya que este tipo de ceria superficial se reduce a menor temperatura que la estequiométrica.

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

Para la NAC4 se observa una mayor cantidad de ceria reducida, esto se entiende, ya que el contenido de ceria es del orden del 15%, para este soporte hay un pico en  $440^\circ$  y 2 hombros a  $360^\circ$  y  $420^\circ\text{C}$ , adicionalmente otros en

470°C de acuerdo con DRX aun con la cantidad de ceria presente se tienen micro cristales de menos de 4nm, las cuales se encuentran dispersos, generando solamente ceria superficial que se reduce a bajas temperaturas; los picos y hombros evidencian la presencia de ceria estequiométrica y no estequiométrica. La presencia de un hombro en 580°C, puede ser debido a que en los soportes con mayor contenido de ceria existen cristales mas grandes (tal vez cercanos a 4nm), por esta razón requieren de una mayor temperatura para reducirse, es por eso, que la señal a 470°C también se ha desplazado en este soporte con respecto a las de menor contenido de ceria. Entonces la temperatura de reducción de las especies de ceria superficiales aumenta con la carga total de CeO<sub>2</sub>, debido a que se va perdiendo accesibilidad al formarse partículas más grandes de este componente. H. Pérez<sup>[8]</sup> encontró que es posible obtener soportes catalíticos entre 10 y 20% sin conglomerados detectables por TPR, es decir únicamente materiales con ceria superficial, además encontró una correlación entre el porcentaje de ceria superficial dispersa en la alúmina con la cantidad de sitios pentaédricos en la red de la alúmina generados principalmente por el método de preparación (sol- gel). La muestra NAC5 (50% de ceria) presenta dos hombros en 340 y 440°C, tal vez debido a la reducción de la ceria no estequiométrica y después muestra un pico en 590°C probablemente debido a la reducción de ceria estequiométrica; para esta muestra la temperatura se ha desplazado en relación con las de menor contenido de CeO<sub>2</sub>, esto confirma lo evidenciado por DRX, ya que, la muestra con mayor contenido de ceria también tienen un mayor tamaño de cristal y en ese orden de crecimiento necesita una temperatura mayor para reducirse.

De acuerdo con todo lo anterior podemos decir que:

A mayor tamaño de cristal de  $\text{CeO}_2$  la temperatura de reducción de ceria superficial es mayor, en los óxidos mixtos alúmina- ceria. Esto se puede explicar como la mayor accesibilidad que tienen las especies de ceria superficial en los materiales con mayor dispersión; es decir, se cumple que entre mayor sea el tamaño de partícula de la fase activa (en este caso la ceria), la actividad por centro activo (Turn Over Frequency, TOF) es menor, y por lo tanto la temperatura de reducción se incrementa<sup>[8]</sup>.

#### **4.2 TPRs DE Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> CON DIFERENTES CANTIDADES DE CERIA**

Se observa en la figura 3.1.13 que cuanto mayor es el contenido de ceria en los catalizadores mayor es el consumo de hidrógeno (Yao, 1984) lo cual puede tomarse como una medida de la movilidad de las especies de oxígeno en la superficie del catalizador, y por esta propiedad favorece la oxidación completa del metano, aunque también puede provocar la oxidación del metal noble (dependiendo del tipo de especies de ceria presentes, estequiométrica y no estequiométrica). Todos los materiales catalíticos muestran un pico alrededor de 120°C. Este pico y el resto de los picos que pudieran aparecer en la región de baja temperatura han sido asociados con el oxígeno atrapado en la estructura del catalizador (la red), probablemente debido a la preparación del catalizador ya que se sabe que la especie de óxido de paladio no se reducen en el intervalo de 0° a 600°C<sup>[3,5]</sup>. Los catalizadores de paladio presentan una disminución en la temperatura de reducción de sus especies con respecto a los soportes. Este efecto probablemente es debido a una menor interacción del paladio con el soporte ya que se encuentra como especie oxidada y en las condiciones de operación no se reduce. El catalizador que contiene 5% en

peso de ceria presenta una ligera señal como en el soporte, aproximadamente a la misma temperatura, lo que demuestra que la especie oxidada de paladio tiene un efecto casi nulo. El catalizador de paladio con 2% en peso de ceria al igual que en el soporte no tiene ninguna señal, o sea que la presencia de la especie oxidada de paladio no tiene ningún efecto y este comportamiento está regido sólo por la ceria como ya se explico para NAC1.

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

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

Pd/NAC1 es el más activo y alcanza la conversión total a menos de 430°C,

Pd/NAC4 es el que sigue en cuanto a la actividad, si observamos su TPR, nos damos cuenta que la presencia de paladio aumenta la cantidad de especies de ceria no estequiométrica (hombro en 335°C y pico en 370°C) y por ello se ve favorecida la actividad, además podemos agregar aquí que con mayor cantidad

de ceria se favorece la dispersión del paladio y para la oxidación del metano esto es adecuado<sup>[4, 36]</sup>.

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

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

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

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

Por lo anterior podemos decir que existe una dependencia entre la actividad en la oxidación total del metano, los estados de la ceria (superficial 2D, estequiométrica y no estequiométrica) y el tamaño de partícula, todo esto relacionado con el método de preparación que modifica las propiedades fisicoquímicas de las especies activas, presentes en los soportes de óxidos mixtos y en los catalizadores a base de estos.

---

**REFERENCIAS**

1. L. F. Liotta. and G. Deganello (2003) Thermal stability, structural properties and catalytic activity of Pd catalyst support on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-BaO mixed oxides prepared by sol-gel method. *J. Mol. Catal. A.* 204-205, 763-770
2. A. C. S. F., Santos, S., Damyanova, G. N., R., Texeira, L. V., Mattos, F. B., Noronha, F. B., Passos, and J. M. C. Bueno, (2005) The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the partial oxidation of methane. *App. Catal. A.* 290, 123-132
3. H. C.; Yao, Y. F. Yao, Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage. *J. Catal.* 86 (1984) 254.
4. M.; Haneda, T.; Mizushima, N. Kakuta, Synergistic effect between Pd and nonstoichiometric Cerium oxide for oxygen activation in methane oxidation. *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 6579-6587.
5. J. Z., Shyu, W. H., Weber, H. S. Gandhi, (1988). Surface Characterization of Alumina-Supported Ceria, *J. Phys. Chem.*, 92, 4964-4970.
6. P., Gélin, M. Primet, Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review, *Appl. Catal. B.* 39 (2002) 1-37.
7. S. E., Oh, P. J., Mitchell and R. M. Siewert Methane oxidation over alumina-supported noble metal catalysts with and without cerium additives. *J. Catal.*, 132 (1991) 287-301.
8. H. Perez: Efecto de la adición de la ceria en las propiedades Fisicoquímicas y redox de Catalizadores de platino soportado en Alúmina- ceria para la oxidación total de compuestos volátiles, Tesis Doctoral, UAM- Iztapalapa, México 2008.

- 
9. A. Martínez- Arias, M. Fernández García, L. N. Salamanca, R. X. Valenzuela, J. C. Conesa, and J. Soria, *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 4038 (2000)
  10. J. Guzmán, S. Carrettin, and A. Corma, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (10), 3286 (2005)
  11. V. V. Pushkarev, V. I. Kovalchuk, and J. L. d'Itri, *Journal of Physical chemistry B*, 108, 5341 (2004).
  12. C. Liu, K. Domen, Maruya, and Onishi T., *Journal of the American Chemical Society*, 111, 7683 (1989)
  13. J.A. Montoya, J.M. Dominguez, J. Navarrete, I. Shifter, T. Viveros, D. Chadwick, and K. Zheng, *Journal of sol- gel Science and Technology*, 2, 431 (1994).
  14. J.A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, and R. Gómez, *Journal of Physical Chemistry B*. 103, 229 (1999).
  15. A. Vazquez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales, and O. Novaro, *Journal of Solid State Chemistry*, 128 (2), 161 (1997).
  16. H.C. Yao and Y.F. Yu Yao, *Journal of Catalysis* 86, 254 (1984).
  17. A. Trovarelli, *Catalysis Reviews- Science and Engineering*, 5, 439 (1996).
  18. E. Rogemond, R. Fréty, V. Perrichón, M. Primet, S. Salasc, M. Chevrier, C. Gauthier, and F. Mathis, *Journal of Catalysis* 169, 120 (1997).
  19. R.M. Navarro, M.C. Álvarez- Galván, M, Cruz Sánchez, F. Rosa, and J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental*, 55 (4), 229 (2005).
  20. J. Guzmán- López, H. Pérez- Pastenes, J. Trejo Gaytán, and T. Viveros- García, *Revista Mexicana de IngenieríaQuímica*, 1 (1-2), 29 (2002).
-

21. H. Knözinger and P. Ratnasamy, *Catalysis Reviews- Science and Engineering* 17 (1), 31 (1978).
22. A. Vargas, J.A. Montoya, C. Maldonado, I. Hernández- Pérez, D.R. Acosta, J. Morales, *Microporous Materials* 74,1 (2004).
23. J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, F. Tzompanntzi, R. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos, E. López- Salinas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 137 (1-3), 239 (1999).
24. M.R. Gallego, *la difracción de los rayos X*, tercera edición, 1982, 70pp.
25. F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, and M. Giona, *Journal of Catalysis*, 193, 273 (2000).
26. S. Damyanova, C.A. Pérez, M. Schmal. J.M.C. Bueno, *Applied Catalysis A: General*, 234 (1-2), 271 (2002).
27. S. J.M.C. Damyanova, Bueno. *Applied Catalysis A: General* 253 (2003) 135-150.
28. C. Li, Y. Sakatan, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, T. Onish, *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 410 (1991).
29. C. Laiyuan, N. Yuequin, Z. Jingling, L. Liwu, L. Xihui, and C. Sen, *Journal of Catalysis* 145, 132 (1994).
30. R. Prestvik, K. Moljord, K. Grande, and A. Holmen, *Journal of Catalysis* 174, 119 (1998).
31. V. Pitchon, J.F. Zins, L. Hilaire, and G. Maire, *Reaction Kinetics Catalysis Letters* 59 (2), 203 (1996).
32. H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, and J. Volter, *Journal of Catalysis* 81, 8 (1983).

33. P. Malet, G. Munera, and A. Caballero, *Journal of Catalysis* 115, 567 (1989).
34. J.Z. Shyu and K. Otto, *Journal of Catalysis* 115, 16 (1989).
35. C. de Leitenburg, A. Trivarelli, and J. Kaspar, *Journal of Catalysis* 166, 98 (1997).
36. H.Kakuta, M.Haneda, *Shokubai* (1997), 39, 316.
37. J. Escobar, J.A. de los Reyes, and T. Viveros, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 666 (2000).
38. R. Ramírez, T. Viveros, L. Balderas, I. Elizalde, E. Mendoza, (2006). Síntesis y caracterización catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la oxidación total de metano, presentado en el simposium Ibero- Americano de catálisis (XX SICAT) Brasil.

CAPÍTULO V  
**CAPÍTULO V**  
**CONCLUSIONES**

## CAPÍTULO V CONCLUSIONES

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

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

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

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

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

La reducción de especies de ceria superficial presentes en el soporte se llevo a una menor temperatura en relación con la ceria pura, entonces podemos decir, que la temperatura de reducción está en función de la cantidad de especies de ceria superficial formada, de acuerdo con la cantidad de ceria presente y por supuesto también con el tamaño de cristal.

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

Los catalizadores preparados por sol-gel (óxido mixto), presentan una mayor actividad en la oxidación total del metano a menor temperatura que los preparados por impregnación de ceria (de la bibliografía), siendo los mejores los de paladio.

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

ANEXOS

**ANEXOS**

## ANEXO A

### CÁLCULO DE LA ALTURA DEL LECHO CATALÍTICO.

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

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

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

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

**ANEXO B****CÁLCULOS SECUENCIA DE CÁLCULOS PARA LA OBTENCIÓN DE 10 g DE CATALIZADOR Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>**

Considerando un 2 % masa de CeO<sub>2</sub> y 0.25 % masa de Pd.

SIMBOLOGÍA	
m	Masa
V	Volumen
MM	Masa Molar

Para obtener 10 gr de Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CeO<sub>2</sub> se necesitan:

9.775 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

0.200 g de CeO<sub>2</sub>

0.025 g de Pd

Cálculo de la masa de óxido de cerio.

$$m_{CeO_2} = 10gPd / Al_2O_3 - CeO_2 * \left[ \frac{2\%}{100\%} \right] = 0.200gCeO_2$$

2. Cálculo de la masa de paladio.

$$m_{Pd} = 10gPd / Al_2O_3 - CeO_2 * \left[ \frac{0.25\%}{100\%} \right] = 0.025gPd$$

3. Cálculo de la masa de alúmina.

$$m_{Al_2O_3} = 10gPd / Al_2O_3 - CeO_2 - [0.200gCeO_2 + 0.025gPd] = 9.775gAl_2O_3$$

4. Cálculo de la masa de aluminio.

$$m_{Al} = 9.775gAl_2O_3 * \left[ \frac{PMAl_2}{PMAl_2O_3} \right] = 9.775g * \left[ \frac{54g / gmol}{102g / gmol} \right] = 5.175gAl$$

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

$$m_{T.S.A.} = g.Al * \left[ \frac{PMT.S.A.}{PMAI_2} \right] = 5.175 g * \left[ \frac{246.33 g / g mol}{54 g / g mol} \right] = 23.607 g.T.S.A$$

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

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

7. Cálculo del volumen de trisecbutóxido de aluminio.

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

8.-Cálculo de la masa molar del alcohol.

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

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

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

9. Cálculo de la masa de alcohol al 100 %

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

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

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

11. Cálculo del volumen de alcohol.

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

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

$$V_{reactor} = V_{alcohol} - [V_{embudo1} + V_{embudo2}] = 485.182mL - [120 + 70] = 295.182mL.$$

## 13. Cálculo de la masa molar de agua.

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

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

$$MM_{H_2O} = \left[ \frac{g.T.S.A.@ 98\%}{PM.T.S.A} \right] * 10 = \left[ \frac{24.088 g}{246.33 g / gmol} \right] * 10 = 0.978 gmol.H_2O.$$

## 14. Cálculo de la masa de agua.

$$m_{H_2O} = g.H_2O * PM.H_2O = 0.978 gmol * 18 g / gmol = 17.602 g.H_2O.$$

## 15. Cálculo del volumen de agua.

$$V_{H_2O} = \frac{g.H_2O}{\frac{g}{mL} H_2O} = \frac{17.602 g}{1 g / mL} = 17.602 mL.H_2O.$$

16. Cálculo de la masa molar de ácido nítrico.

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

T.S.A.- ácido nítrico, 1:0.2.

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

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

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

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

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

19. Cálculo del volumen del ácido nítrico.

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

20. Cálculo de la masa de cerio.

---

---

$$m_{Ce} = 0.2gCeO_2 * \left[ \frac{140g / gmolCe}{172g / gmolCeO_2} \right] = 0.163g.Ce$$

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

$$m_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} = 0.163gCe * \left[ \frac{1gmolCe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}{1gmolCe} \right] \left[ \frac{434g / gmol}{140g / gmol} \right] = 0.505gCe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$$

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

$$m_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O @ 99\%} = 0.505g * \left[ \frac{100\% pureza}{99\% pureza} \right] = 0.510g.Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O.@ 99\%$$

## **ANEXO C**

### **ENSAMBLE.**

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

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

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

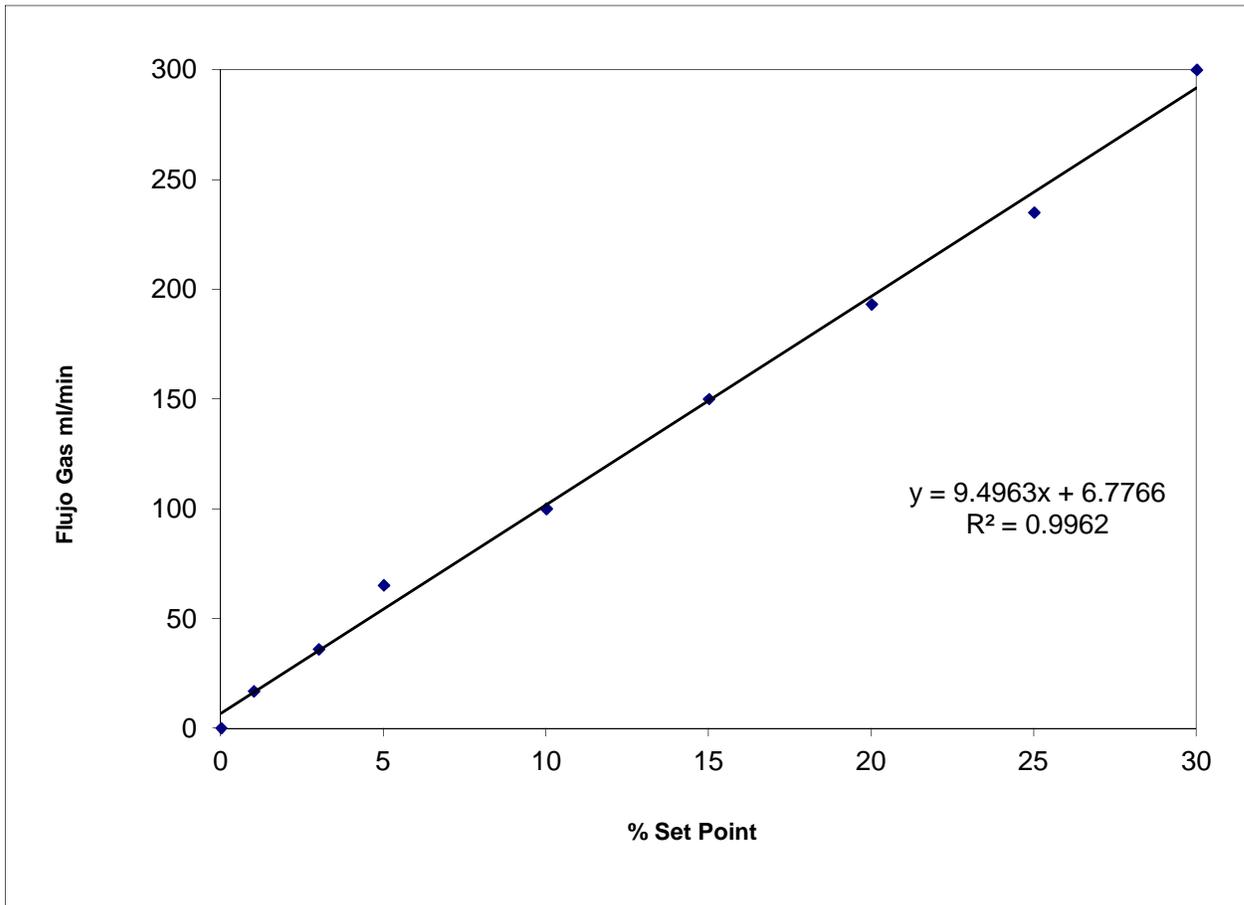
Sistema de adquisición de datos. El catarómetro tiene una salida de señal, la cual se conecta al Peak Simple y éste a la computadora.

### **CALIBRACIÓN DE LOS EQUIPOS Y ACCESORIOS.**

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

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

Esta se realiza con la ayuda de un medidor de flujo previamente calibrado, el cual sirve como referencia para la calibración de los controladores de flujo utilizados durante la etapa de experimentación. En la figura C1 se muestra la curva de calibración realizada para la válvula controladora de flujo de He<sub>2</sub>/Ar<sub>2</sub>. Y de la misma manera se calibra el resto de controladores de flujo másico.

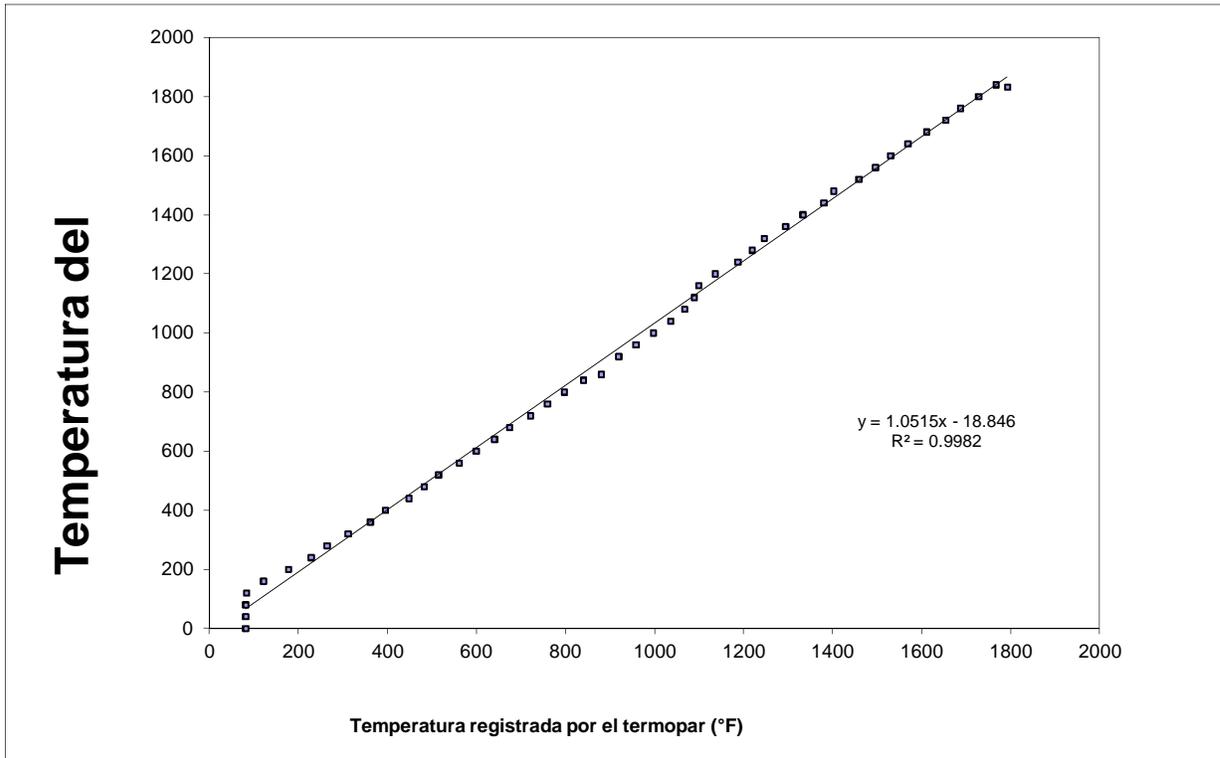


*Fig. C1 Curva de calibración de la válvula controladora de flujo másico para la mezcla  $H_2(10\%)/Ar_2$ .*

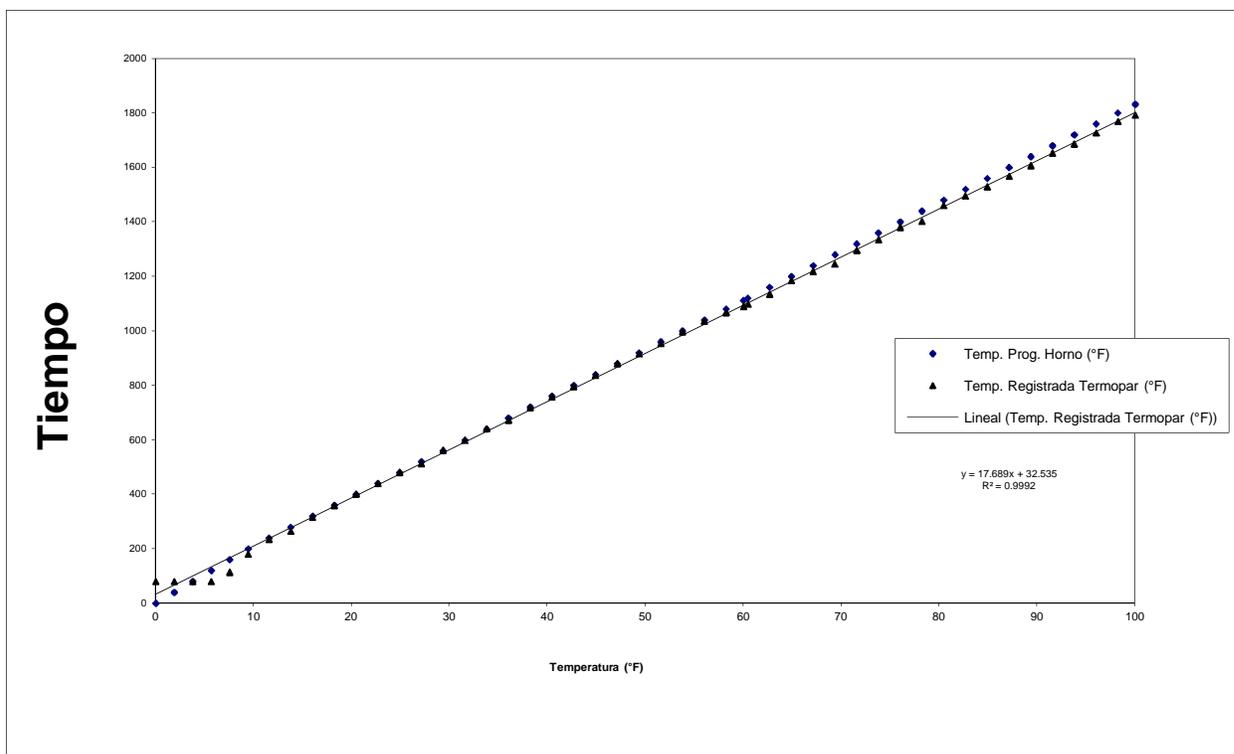
### **CALIBRACIÓN DEL SISTEMA DE CALENTAMIENTO (HORNO).**

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

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



*Fig. C2 Curva de calibración del sistema de calentamiento.*



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

## CALIBRACIÓN DEL CATARÓMETRO.

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

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

Introducir el material a caracterizar y reducir dentro del reactor (sobre el lecho catalítico).

Encender la fuente de poder, con ella el controlador de temperatura y de flujo, el sistema de adquisición de datos (CPU, el monitor y el Peak Simple).

Poner el reactor dentro del horno.

Conectar el reactor a las terminales de las líneas o vías de operación.

La línea que pasa por la válvula de aguja, y entra al catarómetro en la conexión para la referencia.

La línea que pasa por el reactor y entra al catarómetro en la conexión de la muestra problema.

Programar el sistema de calentamiento a diferentes condiciones de operación.

Alimentar la mezcla gaseosa de  $H_2/Ar_2$ .

Encender el catarómetro y realizar ajustes en él, así como en el controlador de flujo

Abrir el programa y un archivo nuevo en el sistema de adquisición de datos

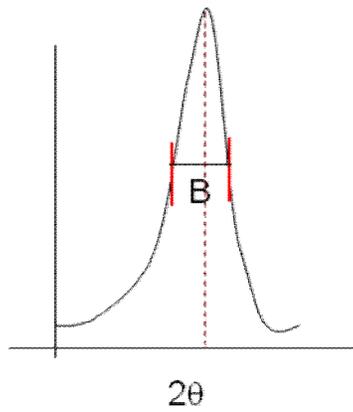
Ajustar el rango de los ejes (“X” e “Y”) acorde con la bibliografía correspondiente al material a analizar.

Encender simultáneamente con el sistema de adquisición de datos, la rampa de calentamiento, y realizar corridas de caracterización TPR y reducción del catalizador.

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

**ANEXO D****CÁLCULO DEL TAMAÑO DE CRISTAL DE LA CERIA**

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



B ancho medio del  
pico, en radianes = 0.0183

$\theta$  ángulo de Bragg =  $14.3^\circ$

$\lambda$  longitud de la  
radiación de la lámpara =  $1.5406 \text{ \AA}$

t tamaño del cristal =  $78 \text{ \AA}$