



---

---

# **INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR Pt-Rh SOPORTADOS EN TiO<sub>2</sub>-  
CeO<sub>2</sub> POR EL MÉTODO SOL-GEL, PARTIENDO DE BUTÓXIDO DE TITANIO Y ALCOHOL ETÍLICO  
ABSOLUTO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL**

**PRESENTA:**

**RICARDO PLAZOLA NAVARRETE**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. ROMÁN RAMÍREZ LÓPEZ**



Instituto Politécnico Nacional   
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas  
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO

70 Aniversario de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas\*  
\*40 Aniversario del CECYT 15 Dióodoro Antúnez Echegaray\*  
\*30 Aniversario del Centro de Innovación y Desarrollo Tecnológico en Computo\*  
\*25 Aniversario de la Escuela Superior de Computo\*

T-102-18

Ciudad de México, a 09 de noviembre de 2018.

Al C. Pasante:  
**RICARDO PLAZOLA NAVARRETE**

Boleta:  
**2009320510**

Carrera:  
**IQI**


Generación:  
**2008-2012**


Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el C. **Ing. Román Ramírez López**, sea asesor en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

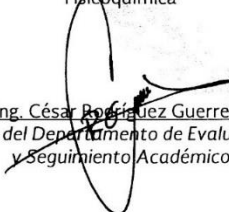
**“Síntesis, caracterización y evaluación de catalizador Pt-Rh soportados en  $TiO_2-CeO_2$  por el método sol-gel partiendo de butóxido de titanio y alcohol etílico absoluto”**

Resumen.  
Introducción.  
I.- Generalidades.  
II.- Metodología experimental.  
III.- Resultados y 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.

  
M. en C. Nancy Petra Martínez Cruz  
Presidenta de la Academia de  
Fisicoquímica

  
Ing. Román Ramírez López  
Director  
Ced. Prof. 1838145

  
Ing. César Rodríguez Guerrero  
Jefe del Departamento de Evaluación  
y Seguimiento Académico.

  
M. en C. Isaura García Maldonado  
Subdirectora Académica

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico  
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar  
CRG/mico



Instituto Politécnico Nacional  
"La Técnica al Servicio de la Nación"

80 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos,  
70 Aniversario del CEEYT No. 3 "Unidad del Ramo del Riel"  
80 años de ROPM Canal Chos, Organismo político  
80 Aniversario del CEEYT No. 4 "Unidad Cárdenas"

ESCUELA SUPERIOR DE  
INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS  
EXTRACTIVAS

Presente  
RICARDO PLASOLA NAVARRETE  
P R E S E N T E

Boleta Programa Académico  
2009320510 I.Q.I.

Asunto  
Autorización de  
Impresión

Folio  
T-DEYSA-102-18

Lugar  
Ciudad de México

Fecha  
11 de enero de 2019.

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

"Síntesis, caracterización y evaluación de catalizador Pt-Rh soportados en  $TiO_2-CeO_2$  por el método sol-gel partiendo de butóxido de titanio y alcohol etílico absoluto"

encontramos que el citado trabajo escrito 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

  
Ing. Román Benítez López  
Presidente

  
Ing. Gustavo Pérez López  
Secretario

  
M. en C. Balderas Tapia  
Vocal 1

  
M. en C. Gabriel Moreno Garibay  
Vocal 2

  
Ing. Itzel Gutiérrez González  
Vocal 3



Edificio 7, Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Col. Zacatenco, Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P.  
07738, Ciudad de México, Conmutador 01 (55) 57298000 ext. 46140 y 55072  
[www.ipn.mx](http://www.ipn.mx) : [www.ipn.mx](http://www.ipn.mx)



Instituto Politécnico Nacional  
"La Mejor Formación de la Tierra"

63 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos.  
79 Aniversario del CECYT No. 3 "Estadío Plutarco Elías Calles"  
63 años de XEPN Canal Once, Caguajayante poliborica  
63 Aniversario del CECYT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

ESCUELA SUPERIOR DE  
INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS  
EXTRACTIVAS

## CARTA CESIÓN DE DERECHOS

Asunto  
Cesión de derechos.

Folio  
T-DEYSA-102-2018

Lugar  
Ciudad de México

Fecha  
11 de enero de 2018.

El/La que suscribe: RICARDO PLAZOLA NAVARRETE estudiante del Programa de: Ingeniería Química Industrial con número de Boleta: 2009320510, manifiesta que es autor/a intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: Tesis Individual, bajo la dirección del profesor/a Ing. Román Ramírez López, ceden los derechos del trabajo: "Síntesis, caracterización y evaluación de catalizador Pt-Rh soportados en  $TiO_2-CeO_2$  por el método sol-gel partiendo de butóxido de titanio y alcohol etílico absoluto" al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico ricanava34@gmail.com Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Atentamente

  
Ricardo Plaza Navarrete Román Ramírez López  
Nombre y Firma del/La Nombre y Firma  
estudiante del/La director/a



Edificio 7, Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Cal. Zacatenca, Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México. Corrutador 01 (55) 57296000 ext. 55075, 46143



---

---

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por encontrarme, lavar mis heridas, amarme. A ti Dios mi sea toda la honra.

Al Instituto Politécnico Nacional por ser la prueba más grande de mi vida, por retarme en cada clase, en cada examen y dotarme de todas las habilidades para mi desarrollo profesional.

A mi papá Ricardo Plazola por sostenerme todo el tiempo que estuve lejos de casa, por el sacrificio, por tantos carros imposibles reparados. Porque su ejemplo siempre me hizo su luchar hasta el final.

A mi mamá Adriana Navarrete por su contante oración, sacrificio, desvelos, ternura, comprensión y esfuerzo por siempre dar lo mejor.

A mi esposa Ruth y mi hijo Joab por ser mi inspiración a culminar mi este proceso.

A Pily y Toño por abrirme las puertas de su casa y adoptarme como a un hijo.

A la Asociación de Estudiantes de Sudcalifornianos en México por haberme brindado un techo y una familia.

A mis amigos Omar Uribe, Jesús Martínez, Carlos Nava, Jafet Torres por ser mis hombros en los tiempos más retadores de mi vida.

A mi amigo Enrique Cortez por haberme ensañado tanto de la vida y adoptarme como hermano.

Al Dr. Román Ramírez López por todo el apoyo brindado en la presente tesis, por todas las cosas que aprendí en sus clases, por lo cual siempre estaré agradecido.

*Ricardo Plazola Navarrete*



---

## CONTENIDO

<b>INDICE DE TABLAS Y FIGURAS</b>	<b>II</b>
<b>GLOSARIO DE SÍMBOLOS</b>	<b>III</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>IV</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>V</b>
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>VI</b>
<b>OBJETIVO GENERAL</b>	<b>VII</b>
<b>OBJETIVOS PARTICULARES</b>	<b>VIII</b>
<b>1. GENERALIDADES</b>	<b>8</b>
1.1 El metano como combustible alternativo a los automotores	8
1.2 La química del metano	9
1.3 Mecanismo de la oxidación del metano	11
1.4 Propiedades del óxido de cerio (CeO <sub>2</sub> )	13
1.5 Propiedades del óxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	13
1.6 El efecto de la ceria en reacciones redox	14
1.7 Sistemas catalíticos utilizados para oxidar	17
1.8 Síntesis Sol-Gel	18
<b>2. Metodología Experimental</b>	<b>23</b>
2.1 Síntesis de los óxidos mixtos	23
2.2 Impregnación húmeda incipiente	24
2.3 Caracterización de los soportes	26
2.3.1 Análisis térmico	26
2.3.2 Propiedades texturales	26
2.3.3 Estructura cristalina	26
2.3.4 Reducción a temperatura programada	26
2.4 Características de los catalizadores	26
2.4.1 Análisis químico	26



---

2.4.2 Reducción de temperatura programada	27
2.4.3 Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X	27
2.4.4 Resonancia paramagnética electrónica	27
2.5 Evaluación del catalizador	27
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>30</b>
3.1 Caracterización de los soportes	30
3.1.1 Análisis térmicos	30
3.1.2 Estructura cristalina	31
3.1.3 Análisis texturales	33
3.1.4 Reducción de temperatura programada	36
3.2 Caracterización de los catalizadores	37
3.2.1 Análisis químico	37
3.2.2 Reducción a temperatura programada	38
3.2.3 Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X	39
3.2.4 Resonancia paramagnética electrónica	42
3.3 Evaluación del catalizador	43
<b>Conclusiones</b>	<b>45</b>
Referencias	46
Anexo A	54
Anexo B	55
Anexo C	59



## INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Tabla 1. Propiedades texturales del óxido de cerio.	13
Tabla 2. Propiedades texturales del óxido de titanio.	14
Tabla 3. Cambios térmicos del sistema BECx	31
Tabla 4. Tamaño de cristal de la fase anatasa del $\text{TiO}_2$ y de la fase cerianita del $\text{CeO}_2$ en las muestras	32
Tabla 5. Volumen de poro, diámetro de poro y el área BET del sistema BECx	35
Tabla 6. Contenido en % peso de cerio, platino y rodio en los sistemas catalíticos	37
Tabla 7. Energía de enlace para las especies de cerio del sistema Pt-Rh/BECx	40
Tabla 8. Porcentaje de $\text{Ce}^{3+}$ contenido en el catalizador Pt-Rh/BECx	42
Figura 1. Estructura del metano (hibridación y ángulo de enlace $109.5^\circ$ )	9
Figura 2. Estabilidad de molécula metano y de metilo.	10
Figura 3. Estructura del óxido de cerio (IV)	13
Figura 4. Estructura cristalinas del óxido de titanio (IV)	14
Figura 5. Sitios de adsorción del metano en la ceria	19
Figura 6. Síntesis del óxido mixto, método sol-gel	24
Figura 7. Diagrama de proceso de obtención de catalizadores	25
Figura 8. Diagrama del sistema de reacción	29
Figura 9. Termogramas de ATG Y TGD de los sistemas BECX	30
Figura 10. Isotermas de adsorción-desorción para el sistema BECX	32
Figura 11. Área superficial y volumen de poro del sistema BECX	33
Figura 12. Distribución de diámetro de poro del sistema BECX	34
Figura 13. Patrones de difracción de rayos X del sistema BECX	35
Figura 14. Perfiles de reducción a temperatura programada del sistema BEX	37
Figura 15. Perfiles de reducción a temperatura programada del sistema catalítico Pt-Rh/BECx	39
Figura 16. Espectros XPS para el Ce 3d del sistema BECx	41
Figura 17. Comportamiento de las especies $\text{Ce}^{3+}$ y $\text{Ce}^{4+}$ para el sistema catalítico Pt-Rh/BECx	42
Figura 18. Espectros de resonancia paramagnética electrónica del sistema catalítico Pt-Rh/BECx	
Figura 19. Conversión del metano para los catalizadores Pt-Rh/BECx y Pt-Rh/BECx	44





---

## Glosario de Símbolos

<b>BECx</b>	<b>Soporte Catalítico Titania-Ceria</b>
<b>CO</b>	<b>Monóxido de carbono</b>
<b>NOx</b>	<b>Óxidos de Nitrógeno</b>
<b>HC</b>	<b>Hidrocarburos</b>
<b>TWC</b>	<b>Three Way Catalyst</b>
<b>L</b>	<b>Sitio Activo</b>
<b>P</b>	<b>Presión Parcial</b>
<b>P°</b>	<b>Presión de vapor</b>
<b>K</b>	<b>Constante de velocidad de reacción</b>
<b>k</b>	<b>Constante de velocidad de reacción en el equilibrio</b>
<b>r</b>	<b>Velocidad de reacción</b>



---

## RESUMEN

En la presente investigación se sintetizó el óxido mixto  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  denominado como BECx en un intervalo de concentraciones de entre 1.5 a 12% en peso de óxido de cerio, por el método sol-gel partiendo del precursor butóxido de titanio y de un solvente con estructura similar a la del alcóxido, alcohol etílico absoluto. El óxido mixto se obtuvo a una temperatura de 600 °C.

Las propiedades texturales del óxido mixto, como el área superficial, diámetro de poros y volumen de poro, se determinaron por fisisorción de nitrógeno a -198 °C y por el análisis BJH. Se encontró que los sistemas son materiales mesoporosos, con isothermas de absorción tipo IV. El área superficial del sistema fue en un intervalo de 27.4-53.9 m<sup>2</sup>/g.

Se identificó la fase anatasa del óxido de titanio para el sistema, por medio de rayos-X.

Se determinó por espectroscopia de fotoelectrones inducida por rayos X que la especie de cerio predominante fue  $\text{Ce}^{3+}$ , lo cual se confirmó por resonancia paramagnética electrónica.

Las técnicas de caracterización TPR, XPS y EPR, evidenciaron la formación de especies no estequiométricas en los soportes y por lo tanto en los catalizadores.

Mediante los perfiles de reducción se estudió la interacción metal soporte de los sistemas catalíticos, así como las especies reducibles. Por último los catalizados fueron evaluados en la reacción de oxidación del metano.

De acuerdo con los resultados de la actividad catalítica, se confirma la oxidación total del metano en todas las muestras, ya que no se encontró formación de monóxido de carbono, alcanzando una conversión del 80% a temperaturas menores de 600°C.

---

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, uno de los grandes problemas que enfrenta la humanidad es la contaminación ambiental siendo la más grave la ocasionada al aire como consecuencia de la quema de combustibles fósiles y su dispersión en el medio. En México, los vehículos automotores ocasionan el mayor problema ya que el parque vehicular se incrementa año con año considerablemente [1]. Las combustiones incompletas de los automotores que utilizan diésel o gasolina como combustible originan contaminantes como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NOx) e hidrocarburos (HC) [2].

La tendencia mundial apunta hacia el uso de combustibles más benéficos para el ambiente. Tal es el caso del uso de gas natural, el cual se encuentra posicionado como la tercera fuente de energía después del petróleo y del carbón. En su composición este gas contiene casi en su totalidad metano, es relativamente barato y en su combustión emite cantidades bajas de monóxido de carbono, bióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y de hidrocarburos reactivos. Estos últimos compuestos emitidos al ambiente causan serias repercusiones humanas y ambientales, por lo que deben ser eliminados reducidos [2].

Para lograr la reducción de estos contaminantes en los automotores que utilizan gasolina como combustible se utilizan convertidores catalíticos. Sin embargo, no existen hasta la fecha, un convertidor catalítico que logre la reducción de estos contaminantes para los automotores que utilizan el gas natural.

En la presente investigación se estudia el desarrollo de un catalizador que logre la oxidación de hidrocarburo residual (metano), a una temperatura menor a 600°C, la cual es la temperatura de salida de los gases de combustión con este propósito, se propuso el uso de platino y rodio, soportado en un óxido mixto titania-ceria; este soporte permite dispersar el sistema bimetálico, además de proporcionar estabilidad térmica al catalizador. Se estudió el efecto de la adición de ceria al sistema sobre la oxidación del metano.

Para la síntesis de este catalizador se utilizó el método sol-gel ya que este proporciona ventajas sobre el control del micro estructura de las partículas, la pureza del producto, el control químico de la reacción, el área superficial y en la estabilidad térmica de los soportes metálicos [4]. Además de incrementar las vacancias de oxígeno en el óxido de cerio ( $\text{CeO}_{2-x}$ ), las cuales son las responsables de la movilidad del oxígeno, lo cual lleva a tener un intercambio constante en los estados de oxidación de la ceria. Todo esto es directamente atribuido a la proporción en las reacciones de oxidación, en el caso específico de esta investigación, la oxidación del metano [5].



---

## HIPOTESIS

Se puede desarrollar un sistema catalítico mediante el proceso sol-gel, cuyo soporte está formado por el óxido mixto titania-ceria, con adecuadas propiedades texturales, propiciando diferentes estados de oxidación (ceria estequiométrica y no estequiométrica), y generando vacancias que le permiten mayor movilidad al oxígeno en un ambiente oxidante-reductor. Con la adición de Pt y Rh, en este soporte, será posible oxidar el metano a temperaturas menores de 600 °C.

## OBJETIVO

Sintetizar y caracterizar el óxido mixto de  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ , así como el sistema catalítico Pt-Rh/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ , evaluando su desempeño en la oxidación de metano en corrientes gaseosas diluidas.

## OBJETIVOS PARTICULARES.

Determinar las características tanto texturales como estructurales de los óxido mixto, preparado por el método sol-gel, con diferentes contenidos de ceria.

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

Evidenciar la presencia de la ceria superficial estequiométrica y no estequiométrica, y su relación con la movilidad del oxígeno en el soporte, así como en el catalizador.

Determinar la actividad de los catalizadores Pt-Rh/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  en la reacción de oxidación total del metano.



---

## 1. GENERALIDADES

### 1.1 El metano como combustible alternativo en automotores.

Existe una gran cantidad de reservas de gas natural en el mundo. México se encuentra en el lugar 34 de reservas probadas de este insumo [3]. Actualmente, este combustible tiene usos muy variados. Por ejemplo, se utiliza para satisfacer las necesidades energéticas de los hogares, en la operación de sistemas de calefacción y aire acondicionado, para la generación de electricidad y como fuente alternativa de combustible para vehículos automotores, esto debido a su alta eficiencia (cantidad producida de energía por unidad de masa comparada con la gasolina), su bajo costo, además hacia el medio ambiente ya que su combustión emite a la atmosfera 7% volumen de CO<sub>2</sub>, 14% H<sub>2</sub>O, 5% de O<sub>2</sub> y de 500 a 5000 ppm de metano no quemado, no emite bióxido de azufre (que origina la lluvia ácida y genera partículas carcinógenas [2, 6, 7, 8].

Dentro de los componentes del gas natural el metano es el que se encuentra en mayor proporción ya que está presente hasta en 97% [5, 9, 10]. Sin embargo el metano es un poderoso gas de efecto invernadero, incluso por encima del CO<sub>2</sub> [10,11-14]. Por lo tanto, su utilización como fuente de combustible debe ir acompañada de dispositivos de post-tratamiento de los gases exhaustos (gases de escape) como son los convertidores catalíticos. Desafortunadamente, los catalizadores comerciales utilizados para tratar las corrientes del escape de motores a gasolina nos son apropiados para los vehículos de gas natural, debido a la baja concentración y a la baja reactividad del metano por lo cual un estudio que implique la búsqueda de materiales catalíticos para tratar las corrientes de gases exhaustos de automotores a gas natural es necesario [7, 8].

## 1.2. La química del metano.

El metano ( $\text{CH}_4$ ) es de un hidrocarburo constituido por un átomo de carbono enlazado a cuatro átomos de hidrógeno por enlaces covalentes. Sus orbitales emplazantes  $sp^3$  se dirige hacia los vértices del tetraedro, están orientados a  $109.5^\circ$ . Este arreglo es lo que permite a los orbitales estar separados al máximo como se muestra en la figura 1 [5].

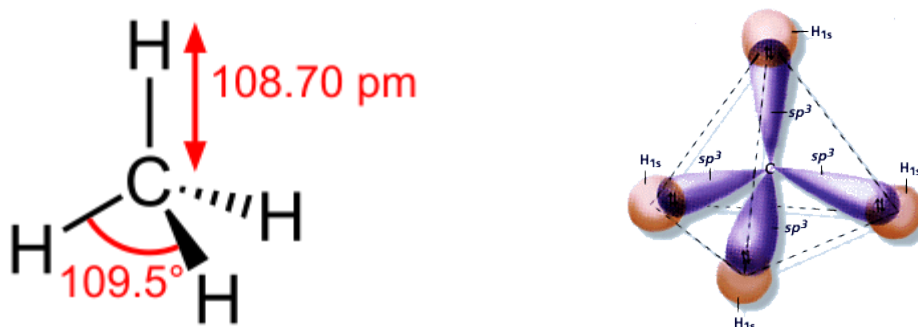
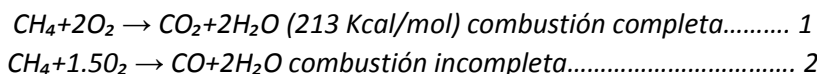


Figura 1. Estructura del metano (hibridación y ángulo de enlace)

Las ecuaciones generales que presentan la combustión completa a incompleta del metano, están representadas por las reacciones 1 y 2 respectivamente [5].



Sin embargo otras reacciones podrían ocurrir dependiendo de las condiciones como son la temperatura, el catalizador, la concentración de reactantes y productos. Si el oxígeno presente en la reacción se encuentra en una proporción menor a la estequiométrica ocurre la siguiente reacción.



El metano es el hidrocarburo gaseoso más difícil de hacer reaccionar. El consumo de energía para quitar un átomo de hidrogeno es de 104 kcal/mol mientras que para romper un enlace C-H de tipo secundario y terciario de un hidrocarburo con dos o más átomos de carbono se requieren 95 y 98 kcal/mol respectivamente [15].

El comportamiento del metano proviene de su estabilidad debida la distribución de sus enlaces que forman, junto con el átomo de carbono, una estructura tetraédrica. Por lo tanto, el metano requiere condiciones más severas para reaccionar, específicamente de mayor temperatura o en su caso de un catalizador más activo que los convencionales [5].

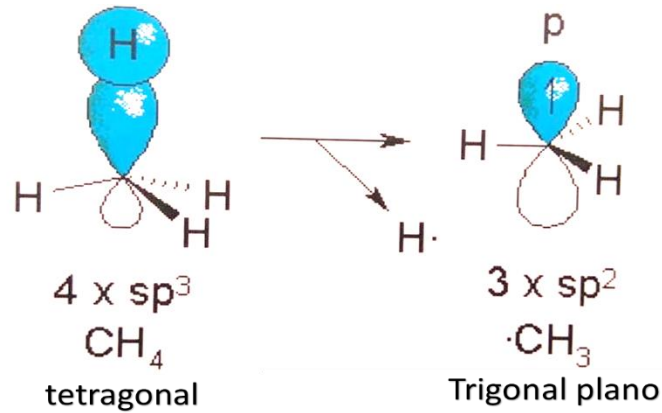
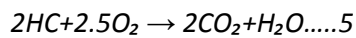
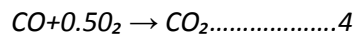


Figura 2. Estabilidad de la molécula metano u del metilo.

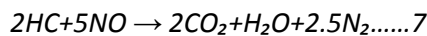
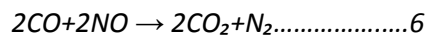
El oxígeno empleado en las reacciones de combustión proviene del aire de la atmosfera, donde cerca del 21% está constituido por este elemento y el resto es nitrógeno casi en su totalidad [2].

Las reacciones de interés que deben de producirse por el paso de una corriente exhausta son las de oxidación en las que se requiere la presencia del oxígeno. En los catalizadores de tres vías (TWC, por sus siglas en inglés Three Way Catalyst) se tratan simultáneamente los dos contaminantes reductores (CO y HC) y el contaminante oxidante (NOx). Estos contaminantes salen a temperaturas entre 400-600 °C por el escape de los automotores. Las principales reacciones que ocurren en un catalizador de tres vías son las de oxidación (reacciones 4 y 5) y las de reducción (reacciones 6 y 7)

### **Oxidación**



### **Reducción**





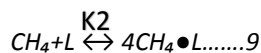
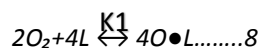
Los catalizadores de tres vías funcionan con una relación de aire/combustible (“λ”). Si λ=1 la mezcla de gases es estequiométrica, cuando λ<1 la actividad para el NO es alta, pero no para la oxidación del CO y el HC. Y ocurre lo contrario si λ>1.

El uso de convertidores catalíticos en automóviles a gas natural, a la fecha no se ha implementado, debido a que el parque vehicular que emplea este combustible está 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 regulados en México aunque se anticipa que con el crecimiento de automotores a gas natural se comenzará a legislar la materia.

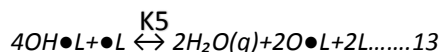
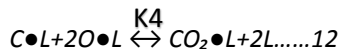
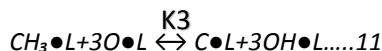
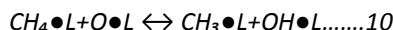
### 1.3. Mecanismos de la oxidación del metano

Un mecanismo para la oxidación de metano sobre Pt sugiere que el metal noble podría activar casi todos los enlaces no polares C-H a través de la adsorción disociativa del metano en los sitios activos metálicos y las especies de oxígeno actuarían como un inhibidor para la reacción completa [16].

Burch et al, [16] fundamenta la oxidación del metano en términos del mecanismo de oxidación-reducción de Mars-Van Krevelen, donde la rapidez de reacción está determinada por la eliminación del primer hidrógeno adsorbido en la molécula de metano. Las reacciones 8-14 conforman el mecanismo propuesto para la quimisorción del oxígeno.



K



K6



Mecanismo de Mars- Van Krevelen





Donde L es un sitio activo. La rapidez de reacción del mecanismo está determinada por la ecuación 15.

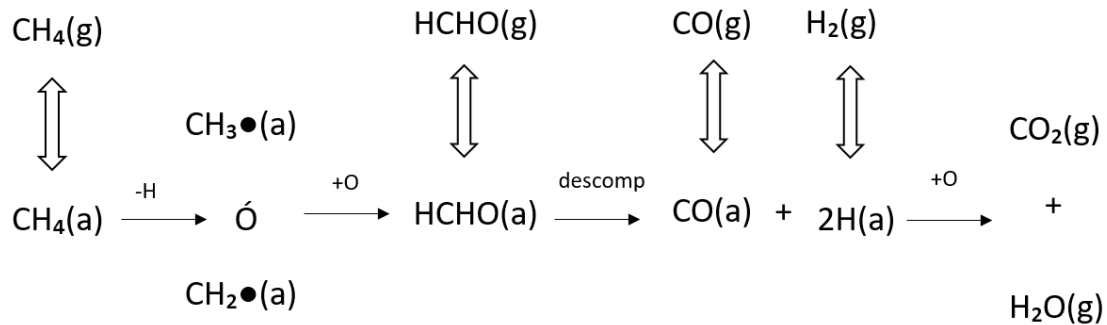
$$r = \frac{k k_3 \sqrt{k^1 k^2 P C H^4 [P O^2]^{1/2}}}{[1 + K_3 P C H_4 + \sqrt{K^1 K^2 [P O^2]^{1/2}} + K_1 P O_2 + \frac{\sqrt{(K^1 K^2)^{1/2} [P H_2 O]^{1/2} [P O_2]^{1/4} P C O_2 \sqrt{(K^1 K^6)^{1/2} [P O_2]^{1/2} [P C O_2]^2}}{K_5} + \frac{P C O_2 \sqrt{(K^1 K^6)^{1/2} [P O_2]^{1/2} [P C O_2]^2}}{K_6}]}$$

..15

Si el grupo hidroxil se encuentra presente en grandes cantidades la ecuación de la velocidad de reacción se reduce a la siguiente ecuación 16:

$$r = \frac{k K_3 K_5 P^0 C H_4}{P^0 H_2 O} \dots\dots\dots 16$$

Oh et al [13], demostraron que la quimisorción del metano sobre los metales nobles implica la disociación hacia los radicales metil adsorbidos, como resultado de la remoción de los átomos de hidrogeno del átomo de carbono. La subsecuente interacción de los radicales metil con el oxígeno absorbido ha sido la propuesta que conduce a la oxidación directa del metano a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. La reacción 17 muestra el mecanismo propuesto de la oxidación del metano va radical.



....17

## 1.4 Propiedades del óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>).

El óxido de cerio (IV) o ceria posee una estructura tipo fluorita que consiste de un empaquetamiento cubico compacto formado de átomos metálicos con todos los espacios tetraédricos ocupados por oxígeno (figura 3). Su configuración electrónica es 4f<sup>0</sup> 5d<sup>0</sup> 6s<sup>2</sup>; tiene una celda unitaria cubica centrada en las caras,- fcc (face centered cubic)-, sus propiedades texturales se muestran en la tabla 1.

La influencia de la serie en la actividad catalítica está relacionada con su capacidad para cambiar de estado de oxidación de Ce+4 a Ce+3 o a especies de ceria no estequiométricas y a su capacidad de almacenamiento de oxígeno (OCS-Oxygen Capacity Storage) [17, 18, 19].

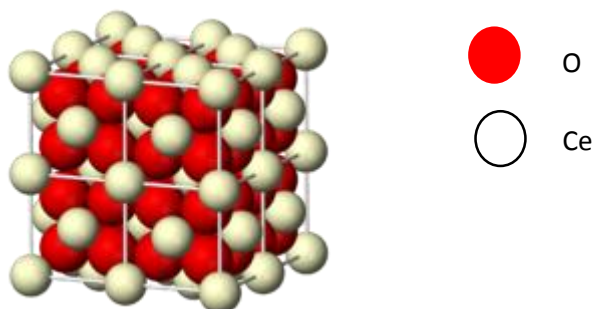


Figura 3. Estructura del óxido de cerio (IV)

Tabla 1. Propiedades texturales del óxido de cerio

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

## 1.5 Propiedades del óxido de titanio TiO<sub>2</sub>

El óxido de titanio (IV) o titanía es uno de los óxidos metálicos ampliamente utilizados como pigmento, sensor de gas, recubrimiento antireflexión, envío materiales y como soporte catalítico [21,22].

La titanía tiene tres fases cristalinas (figura 4): brokita, anatasa y rutilo. La brookita posee una estructura ortorrómbica, en tanto la anatasa y el rutilo tienen celdas unitarias tetragonales. La anatasa es termodinámicamente estable a temperatura mayor a 800 °C. Y la transformación de la fase a rutilo ocurre a temperatura superior a 800 °C. La fase anatasa es la que se emplea para propósitos catalíticos, debido a que presenta una estructura más abierta, un volumen molar más alto y una densidad más baja. Las propiedades texturales de la titanía se muestran en la tabla 2 [23,24].

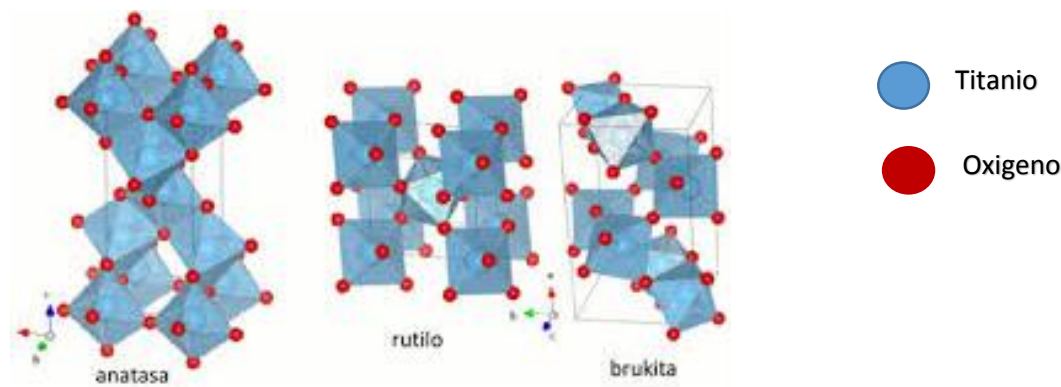


Figura 4. Fases cristalinas del óxido de titanio (IV)

El  $\text{TiO}_2$  se emplea ampliamente en fotocatalisis. Sin embargo se incrementa su eficiencia si se utiliza combinado con otros óxidos. La selección del dopante es crucial en las reacciones catalíticas. En fotocatalisis se ha utilizado para oxidación de compuestos orgánicos entre ellos diversos colorantes así como; fenol y metanol [25, 26]. La titania se emplea así mismo como soporte en otras aplicaciones catalíticas debido a sus excelentes propiedades mecánicas, su condición inerte y a su bajo costo [21].

El titanio interactúa en muchos casos con la fascia activa soportada, también se usa como un aditivo para mejorar las propiedades de algunos soportes como la alúmina además de ser un excelente soporte para los metales nobles [23].

Tabla 2. Propiedades texturales del óxido de titanio.

PROPIEDAD	$\text{TiO}_2$
Volumen de poro	0.31 $\text{cm}^3/\text{g}$
Diámetro de poro	280 Å
Área superficial	50-120 $\text{m}^2/\text{g}$

## 1.6 El efecto de la ceria en las reacciones redox.

Los óxidos de tierras raras se han investigado ampliamente en catálisis como promotores estructurales y electrónicos para mejorar la actividad, selectividad y la estabilidad térmica de los catalizadores. El óxido de cerio es una de las tierras raras más reactivas. Se utiliza como excelente soporte para metales y metales nobles y una amplia variedad de procesos catalíticos debido a su alta capacidad de almacenamiento y de oxígeno, sus propiedades redox y las interacciones metal-soporte [17, 18].

Cuando la serie se trata en una atmosfera reductora a elevadas temperaturas, se forma un déficit continuo de oxígeno, esto es oxido de cerio no estequiométricos ( $\text{CeO}_{2-x}$ ) tomando x valores 0 < x

$\leq 0.5$  [28]. Fallat et al, proponen que el modelo cinético para la reducción de la ceria es un flujo de hidrogeno y está comprendido por cuatro pasos [29].

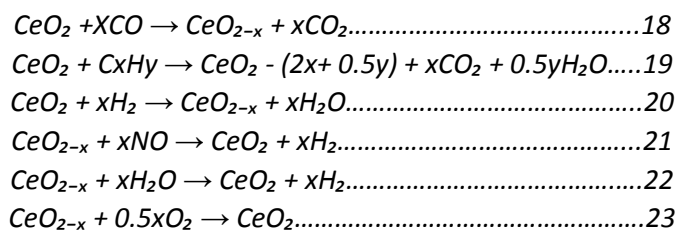
1. Disociación del  $H_2$  quimisorbido a la formación de grupos hidróxidos.
2. Formación de vacancias aniónicas y reducción de los cationes cercanos.
3. Desorción del agua por recombinación del hidrogeno y de los grupos hidroxilos.
4. Difusión de vacancias aniónicas dentro del material.

Los dos procesos catalíticos comerciales más importantes en los que se emplea la ceria son: Desintegración catalítico en lecho fluidizado ( FCC –Fluid Catalytic Cracking-) y catalizadores de tres vías (Three way catalytic, TWC) [18, 21, 30, 32, 33]. En estas aplicaciones el óxido de cerio rara vez se usa puro sino que se emplea combinado con otros óxidos o en conjunto con metales activos (generalmente metales nobles) y soportes térmicos estables [18].

La ceria puede funcionar como promotor estructural o electrónico, dependiendo del tipo de aplicación pero no como un verdadero catalizador. La cantidad de ceria que se usa en la formulación de los catalizadores generalmente varía entre 20 y 30% en peso. El uso de cerio en los catalizadores de tres vías se basa principalmente en el efecto de las interacciones metal precioso y la ceria, la actividad del par redox  $Ce^{4+}-Ce^{3+}$  con la habilidad de cambiar de  $CeO_2$  en condiciones oxidantes a  $Ce_2O_3$  en condiciones reductoras y viceversa. También se ha demostrado que induce procesos secundarios que pueden afectar a los catalizadores en diversas aplicaciones, específicamente se sabe que afecta la dispersión de los metales soportados, incrementa la estabilidad térmica del soporte, promueve la oxidación y reducción de los metales nobles, almacena y libera oxígeno, forma vacancias en la superficie y en el bulk y forma compuestos intermetálicos (metal-Ce) [18].

Cuando la ceria se emplea en el catalizador de tres vías con una relación no estequiométrica entre el oxígeno y el hidrocarburo, esta tiene la facilidad para donar oxígeno para completar la reacción del monóxido de carbono y del hidrocarburo (reacciones 18-20 mostradas abajo) durante el ciclo de deficiencia de oxígeno, mientras absorbe y almacén oxígeno del NO y del agua (reacciones 21-23) durante el ciclo de empobrecimiento del ciclo [17].

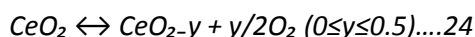
Estas reacciones afectan positivamente la conversión de los tres principales contaminantes (CO, NO, HV) en un catalizador de tres vías. Esta habilidad se deriva de la facilidad con la cual la ceria puede desviarse de la estequiometria para dar una continua deficiencia de oxígeno estequiométricos a los óxidos no estequiométricos ( $CeO_{2-x}$ ).



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



Como anteriormente se mencionó el  $\text{CeO}_2$  posee un par redox  $\text{Ce}^{3+} / \text{Ce}^{4+}$  con la habilidad de la cerna de cambiar entre  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  bajo condiciones de oxidación y reducción este cambio en el número de oxidación se puede observar en la reacción 24. Existe una evidencia en el radio iónico del cerio como consecuencia de la reducción del cerio ya que el  $\text{Ce}^{3+}$  tiene un radio de  $1.14 \text{ \AA}$  mientras que el radio es de  $0.97 \text{ \AA}$  para el  $\text{Ce}^{4+}$  [19, 34, 35, 36].



La capacidad de almacenamiento de oxígeno [18, 37, 38] se deriva únicamente de la cinética y de la termodinámica de los procesos redox que permiten un ajuste del grado y del índice de los procesos redox en la superficie de la ceria y la fluctuación de la composición en el escape. Esta capacidad se incrementa si la ceria está en contacto con los metales nobles, que pueden ayudar a la transferencia del oxígeno de la corriente a la superficie del sólido [39]. Los procesos de oxidación del cerio tienen una influencia importante en las propiedades finales debido a la creación de los defectos en la estructura [40].

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 [18, 41, 42]. 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 sintonización de la ceria con los metales soportados. El área superficial de la ceria disminuye drásticamente alrededor de  $727$  s  $827 \text{ }^\circ\text{C}$ , dependiendo del proceso de preparación y tipo de tratamiento, aunque un alto grado de estabilidad textural puede obtenerse por dopado y modificando el proceso de preparación [43].

Otro factor por el cual no se aconseja el uso de la ceria pura es su costo elevado, en comparación con los soportes comunes como la alúmina y silica. Independientemente de la naturaleza del segundo elemento en el óxido mixto, las propiedades del óxido son modificadas drásticamente después de la deposición de los metales nobles. Por ejemplo, la capacidad de almacenamiento de oxígeno en el  $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2$  se incrementa con la adición del platino. Sin embargo cuando se usan metales preciosos, la cantidad del metal es un parámetro importante, el cual determina no solo la actividad catalítica sino también el costo del catalizador. Por lo cual se busca que la adición de los metales sea relativamente baja del orden de trazas de metal.

Por otra parte, el sistema metal/ceria es capaz de modificar la actividad del catalizador para la reformación en reacciones en fase gas (WGSR, Water Gas Shift Reaction), la cual es una característica importante en catalizadores de tres vías, debido a la desactivación que sufre por contacto en el vapor de agua formado en la reacción de oxidación de hidrocarburos [37].

Se ha encontrado que la ceria es efectiva en la promoción de actividad del catalizador convencional  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ , pero 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  $\text{CeO}_2$  y el Pd) es un factor importante en la actividad, aunque la razón para la acción opuesta de la ceria no ha sido claramente evidenciada [18, 33]. Una posibilidad es que la alta interacción entre  $\text{Pd-CeO}_2$  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.

Miki et al, [44] estudiaron el efecto de la adición de metales preciosos (Pt y Rh) sobre la capacidad de almacenamiento de oxígeno en  $\text{CeO}_2$  y encontraron que existe una relación entre la adición de los metales a los soportes. Además que los metales absorben y activan al hidrogeno y al oxígeno en la fase gaseosa para acelerar las reacciones.

El óxido de titanio se utiliza para mejorar la estabilidad térmica de ceria, para lo cual se forma ( $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ ) este material ha sido ampliamente usado para diversas aplicaciones catalíticas.

Desde el punto de vista estructural la adición de titania tiene dos objetivos: el primero es facilitar la formación de cristales pequeños en los óxidos por un mecanismo de nucleación en la presencia de ambos precursores Ce y Ti, y el segundo es estabilizar el sistema en el proceso térmico de la cristalización [41,45].

En el caso particular del sistema ceria-titania ha demostrado teóricamente que es posible estabilizar las especies de  $\text{Ce}^{+3}$  ( $4f^1$ ) con respecto a las especies de  $\text{Ce}^{+4}$  ( $4f^0$ ) por que la energía decrece del nivel 4f del Ce como resultado de la mezcla de la banda del oxígeno 2p de la titania [46].

## **1.7 Sistemas catalíticos utilizados para oxidar el metano en corrientes diluidas.**

Para el caso de corrientes exhaustas provenientes de fuentes móviles, en donde el metano y los óxidos de nitrógeno son los principales contaminantes, se han utilizado generalmente catalizadores de paladio (Pd) y platino (Pt) soportados en alúmina, zirconia o titania, siendo el primero y el último de los soportes más comunes. Las concentraciones más utilizadas de metal precioso (Pt, Pd) son de alrededor de 0.1-1% en peso para los catalizadores soportados en alúmina y zirconia [10]. Para lograr una mejor dispersión de la cantidad relativamente baja de los metales se emplean óxidos mixtos [35, 41,47] Los óxidos mixtos se logran reemplazando los iones de cerio por cationes de diferente tamaño o modificando la movilidad de los iones dentro de la red modificada, lo cual resulta en la formación de una estructura fluorita modificada en una solución sólida. Las modificaciones en la estructura de la ceria confieren nuevas propiedades a los catalizadores como una mayor resistencia al sinterizado a altas temperaturas y alta actividad catalítica para las reacciones de oxidación [35].

Se ha encontrado que se puede mejorar la actividad del Pd soportado sustituyéndolo por un sistema bimetálico Pd-Pt. La principal aplicación del sistema bimetálico es que permiten mantener la actividad catalítica por mayor tiempo, ya que por un lado el catalizador de platino aunque exhibe una actividad menor que el de Pd, mientras que mantiene dicha actividad por más tiempo [10].

El sistema  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ , reporta que el uso de rodio soportado en alúmina en un ambiente reductor alcanza la mayor conversión del metano comparada con la que se logra utilizando el mismo soporte pero con Pt o Pd. También ocurre lo mismo si el ambiente es oxidante o reductor con adición de ceniza impregnada al soporte en un porcentaje de 6% peso. En cualquier caso parece que



---

los catalizadores de Rh soportados con y sin adición de ceria son potencialmente más prometedores que los correspondientes catalizadores de Pt y Pd soportados para la oxidación total de Metano a baja temperatura [10].

Berger-Karin et al [48], encontraron que trazas de rodio (0.005% peso) soportados al ceria-titania mejoran la reducción en la superficie del soporte lo cual podría favorecer la oxidación metano, porque se promueve la transformación de RhOx a rodio metálico (Rh°).

Un sistema de 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se utilizó para tratar una corriente con 1% vol. de metano en aire como función del tiempo en una corriente a 300°C logrando una conversión del 30% de metano [16].

Corre et al [12], encontraron que existe un fuerte efecto en la oxidación de metano en una corriente de alimentación de CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> empleando un catalizador pre sulfatado de 1%Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La temperatura requerida para alcanzar el 50% de conversión del metano fue de 530°C. Se ha demostrado que el Pd soportado en γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene mayor actividad en la oxidación del metano que el Pt soportado en γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene mayor actividad en la oxidación del metano que el Pt en ambientes con altas concentraciones de oxígeno. Sin embargo el Pd soportado se desactiva rápidamente. Por el contrario el Pt no se desactiva por azufre en la oxidación del metano, pero se ha reportado que funciona mejor en la oxidación de hidrocarburos de mayor peso molecular.

Larimi y Alavi [49], estudiaron la oxidación parcial del metano teniendo como productos CO y H<sub>2</sub> empleando un catalizador de 5%Ni/Ce(1-x)Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1), encontraron que la adición de la zirconia en la ceria promueve las propiedades redox. La actividad catalítica se incrementó a medida que se aumentaba en contenido de Zr. El mejor catalizador fue el que contenía 0.75 de zirconio presentando la mayor área específica, actividad estabilidad y permitiendo la mayor conversión del metano, logrando un 100% de a 850°C.

En un estudio sobre la oxidación de metano con 0.20% platino, 0.16% paladio y 0.14% rodio soportados en alúmina, en una corriente de alimentación de 0.2% vol CH<sub>4</sub>, 0.1 %vol CO y 1%vol O<sub>2</sub> se reportó que se requieren de temperaturas mayores a 500°C para lograr el 50% de conversión de metano [13].

Silva et al [50], Estudiaron el efecto del catalizador Pt/x%CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x=0-40% peso) en la oxidación parcial del metano a una temperatura de 800 °C en una mezcla de CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> con una relación de 2:1 y un flujo de 100 mL/min. Alcanzaron una conversión de (65-70%) para todos los catalizadores evaluados.

El efecto de la adición de la ceria sobre el área superficial y sobre el desempeño catalítico fue estudiado por Damyanova y Bueno. [45] Ellos encontraron que la adición de ceria resulta en una mejor actividad y estabilidad debido al incremento en la interacción metal soporte causada por la alta dispersión del Pt sobre CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El efecto sobre el reformado de metano con bióxido de carbono se estudió en una corriente de alimentación CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> con la siguiente composición 20/20/60 con un flujo de 200 ml/min a una temperatura de 500 °C, logrando una máxima conversión de 6.2% de metano.

Ramírez et al [8], estudiaron la oxidación completa del metano con catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variando la cantidad de ceria de 2 a 50% peso. La cantidad óptima de ceria en el catalizador fue de 15%, resultado ser el más activo en la oxidación a 425°C.

Un estudio de combustión de metano, fue llevado a cabo por Bozo et al con catalizadores de 2% Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> en un flujo de 1% vol CH<sub>4</sub>, 4% vol O<sub>2</sub> diluido en nitrógeno con un flujo de 6.4 L/h. ellos concluyeron que el catalizador más selectivo en la combustión fue el que tenía una composición de 0.67 de cerio y 0.33 de zirconio.

Thevenin et al [52], empleando catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> alcanzaron conversiones del metano de 73% y 49% respectivamente a 800°C. El flujo de alimentación de gases fue de 1%vol, de metano en aire con un flujo total de 0.94dm<sup>3</sup>/min.

López-Fonseca et al [53] estudiaron la oxidación parcial del metano sobre el catalizador NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizando por impregnación húmeda, empleando un flujo de 4800ml de CH<sub>4</sub>/GH; lograron una conversión de 75% a 625°C, siendo esta mayor que para el catalizador de 11% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya que este alcanzo una conversión de 30% a la misma temperatura y con un contenido de 14% de níquel obtuvieron 65% de conversión. En este estudio se comparó la conversión que se tiene empleando un catalizador comercial de 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que fue tan solo de 30% mientras que para el 1% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se incrementó la conversión hasta 75% estos resultados se obtuvieron a la misma temperatura de estudio.

Li et al [54], estudiaron el efecto del tratamiento térmico sobre la adsorción y la reacción de hidrocarburos ligeros (especialmente el metano). Basándose en las mediciones de los espectros de infrarrojo el metano adsorbido presentaron dos diferentes sitios de la ceria (figura 5).

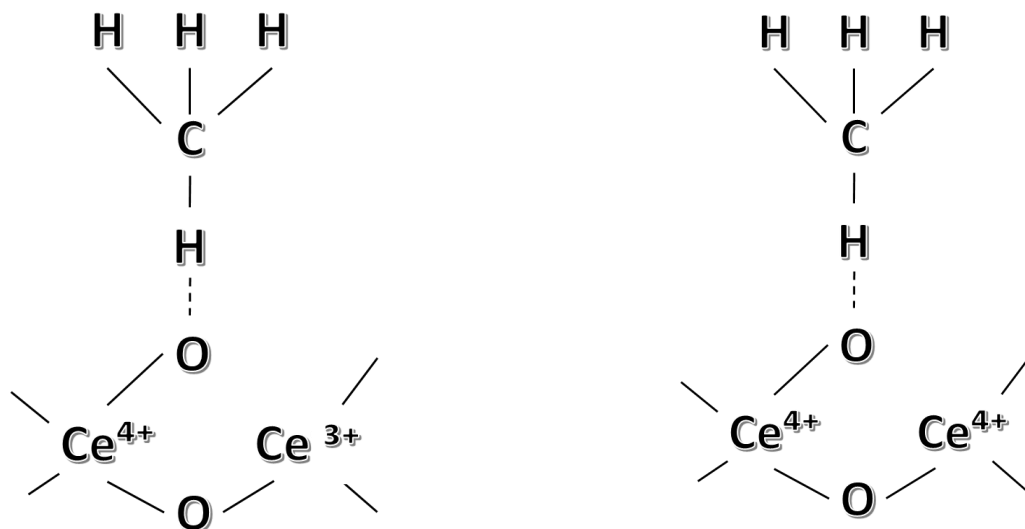


Figura 5. Sitios de adsorción del metano en la ceria



La activación del metano ocurre a través de las especies de oxígeno activo en la superficie. La alta afinidad electrónica del oxígeno causa una fuerte interacción con el metano, lo cual puede llevar a la activación del enlace C-H a bajas temperaturas y a la ausencia de oxígeno gaseoso, lo cual lleve a la formación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O a las altas temperaturas. Por consiguiente la formulación del catalizador estudiando incluye un óxido mixto (titania-ceria), con un sistema bimetálico (Pt-Rh) impregnado como fase activa. El principal papel de la ceria en esta mezcla compleja es la de proveer oxígeno además de dispersar y estabilizar las partículas metálicas (Pt y Rh), aunque las cantidades de estos sean relativamente bajas logrando una interacción sinérgica lo cual se reflejó en una mayor oxidación del metano.

## 1.8 síntesis sol-gel

El óxido mixto TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> ha sido sintetizado por método de polímero asistido [55], co-precipitación, [56] precipitación homogénea, [57] métodos hidrotermales [58,59], ultrasonido [60], impregnación [61,62], activación mecano química y sol-gel [8, 63-74]. El efecto del método de preparación es importante en la obtención de los óxidos mixtos con las características deseadas.

El proceso del gel es un método que permite la obtención de materiales no estequiométricos a diferencia de otros métodos como el de impregnación o coprecipitación.

Si bien la ceria estequiométrica ayuda a la oxidación de hidrocarburos su actividad es muy baja comparada con las especies no estequiométricas, los defectos en la estructura de la ceria no estequiométrica (vacancias de oxígeno) permiten la movilidad del oxígeno lo cual es determinante en la oxidación del metano. Esto permite un efecto sinérgico con los metales nobles presentes en el catalizador, lo cual ayuda a lograr la oxidación a menor temperatura, aumentando la conversión [19,20].

Se le llama sola una suspensión coloidal de partículas sólidas de un diámetro aproximado de 50 a 100 Å, dispersas en una fase líquida, estas se encuentran en suspensión gracias al movimiento browniano.

El método sol gel implica transición de un sistema en estado líquido o sol a una fase sólida denominada gel, que es un sistema coloidal constituido por dos fases, con la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la fase líquida.

Los precursores usados en la preparación del sol son compuestos inorgánicos, sin embargo los más empleados son los alcóxidos, (fórmula general M (OR)<sub>n</sub>), ya que estos reaccionan fácilmente con el agua. Los alcóxidos son generalmente muy reactivos debido a la presencia de los grupos OR altamente electronegativos que estabilizan el metal (M) en un estado de oxidación más alto y M es muy susceptible a un ataque nucleofílico. El precursor experimenta en el proceso una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación para la formación de una suspensión coloidal para la cual se emplea como catalizador un ácido o una base. En el sistema se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el líquido (solvente orgánico acuoso). Las partículas sólidas, o las cadenas de partículas son muy pequeñas (de 1-1000nm) y las fuerzas gravitacionales son despreciables así que las interacciones que predominan son las de tipo van der Waals y coulombicas.



El sol es estabilizador por la repulsión estérica, el efecto de la doble capa o bien por la combinación de las anteriores. La transformación del sol a gel permite obtener materiales cerámicos. Cuando el sol se coloca en un recipiente se forma un gel húmedo que con un tratamiento de secado y uno térmico se cambian sus propiedades texturales y el gel se convierte en un polvo cerámico. La síntesis se realiza en dos etapas:

La etapa inicial es la gelación, en esta hidrólisis se efectúa cuando el agua es adicionada al alcóxidos, el cual se disuelve en un alcohol o en algún otro solvente. Los principales intermediarios que se obtienen de esta reacción son los oligómeros del ácido que corresponden al alcóxido empleado que finalmente se transforma en gel y que contienen grandes cantidades de agua en su estructura. También se forma una microestructura cristalina no homogénea encapsulada dentro del sólido amorfo inicial (gel) [77].

En las reacciones de condensación o polimerización los grupos alcoxi (M-OR) reaccionan con los grupos hidroxilo (M=H), formados durante la hidrólisis, dando lugar a los metaloxanos (M-OM). Son estas reacciones las que dan lugar a establecer la estructura y las propiedades del gel. Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren casi de manera simultánea y generalmente no llegan a completarse [78]. A continuación se muestran las reacciones generales, para la hidrólisis en la reacción 21 y para la condensación las reacciones 22-24. Además se presentan las reacciones de hidrólisis y condensación para cada uno de los alcóxidos empleados en esta investigación.

Precursor: Alcóxido **M (OR)<sub>n</sub>**

**M**= metal

**N**= valencia

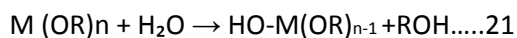
**R**= grupo alquilo (CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, etc.)

**Precursores:**

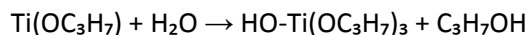
Isopropóxido de titanio: Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>

Butóxido de titanio: Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>

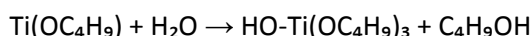
**Hidrólisis.**



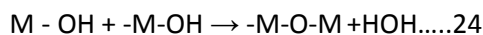
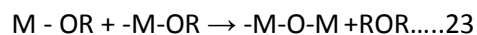
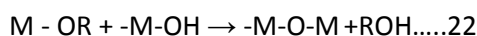
**Para el isopropóxido de titanio.**



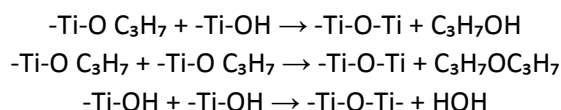
**Para el butóxido de titanio.**



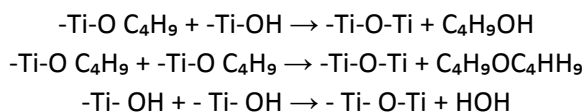
**Condensación:**



### Para el isopropóxido de titanio.



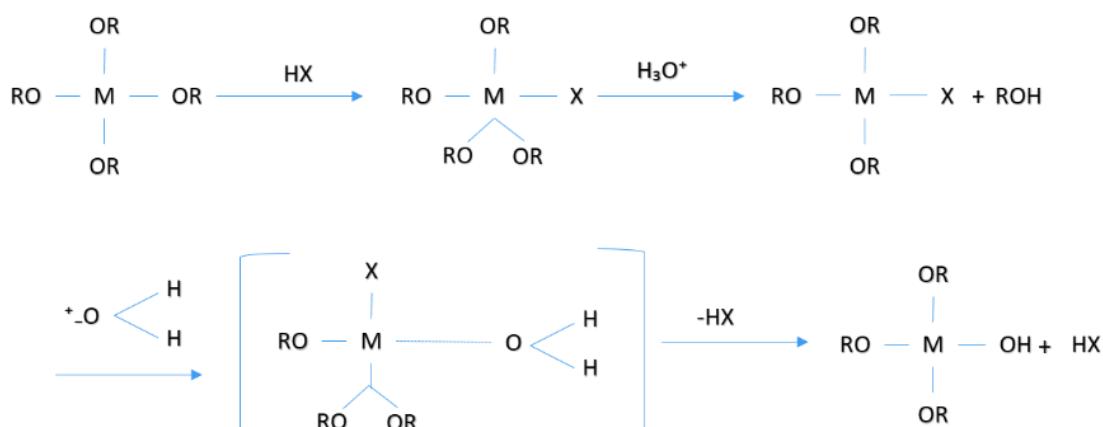
### Para el butóxido de titanio.



En las reacciones de hidrolisis y condensación se pueden modificar las siguientes variables:

- Naturaleza del solvente.
- Concentración del agua.
- Tiempo y temperatura de reacción.
- pH del medio de reacción (ácido, neutro y básico).
- Tipo de alcóxido.

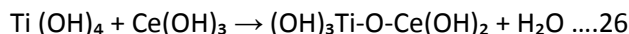
La gelación se considera como un paso en el cual ocurre una rápida solidificación, esto es que a medida que crecen las partículas coloidales en el sol se presenta la condensación formando macropartículas. Las reacciones que se llevan a cabo en esta etapa pueden ser en medio ácido, neutro o básico; de la selección del pH dependerán las características especiales del gel, tales como área superficial y distribución del tamaño de poro. El tiempo de gelación está en función de la cantidad de agua empleada. El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel cuando se tienen un catalizador ácido, es mediante una sustitución nucleofílica. Este mecanismo está representado en la reacción 25. Además bajo condiciones ácidas las partículas en el sol y en el gel son muy uniformes, teniendo materiales altamente porosos.



....25



Se propone en la reacción 26 el mecanismo de los enlaces químicos que ocurren cuando se lleva a cabo el método sol gel con dos precursores reaccionando simultáneamente [74].



La segunda etapa es la de posgelación la cual se presenta después de las gelación y se lleva a cabo mediante los tratamientos térmicos de secado y calcinación; en los cuales ocurre la desorción del agua, la evaporización del solvente, la combustión de residuos orgánicos, la deshidroxilación y los cambios estructurales. Cuando el líquido de los sólidos se elimina a presión atmosférica por evaporación térmica se obtiene un xerogel. Es en esta etapa donde se definen las propiedades de la estructura del óxido. Es en el secado donde ocurre una concentración de la red hasta formar un gel de mayor resistencia y finalmente en la calcinación de transformar a un sólido poros con características morfológicas y texturales definidas.

## 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis del óxido mixto.

Los óxidos mixtos se sintetizaron utilizando el método sol-gel variando la concentración de óxido de cerio entre 2 y 38% en peso, partiendo de butóxido de titanio y alcohol etílico absoluto con el objetivo de obtener la mayor superficie del sistema.

El sistema se sintetizó a partir de butóxido de titanio (Aldrich, 97%), alcohol etílico (J.T. Baker, 99.9%), ácido nítrico (J.T. Baker, 69.9%), agua y nitrato de cerio hexahidratado (Aldrich, 99.9%). La nomenclatura para los sólidos resultantes fue BECx.

Las concentraciones teóricas de ceria para el sistema BEC fueron 1.5, 4, 8 y 12% en peso. Las relaciones molares utilizadas para la síntesis fueron alcohol/alcóxido 60, agua/alcóxido 20 y ácido/alcóxido 0.05.

El procedimiento de síntesis se describe a continuación: se disolvió el nitrato de cerio hexahidratado con el alcohol. Posteriormente se colocó la sal en solución en un embudo de separación (Embudo 1) En otro embudo /Embudo 2) se mezcló agua destilada, una parte proporcional de alcohol y el ácido nítrico. En un reactor se adicióno el alcóxido el cual se mezcló con el resto del alcohol para evitar la hidrolización del mismo. Los dos embudos se colocaron en la tapa del reactor de dos bocas (Figura 6). La síntesis se llevó a cabo a un pH de 3, con agitación constante y a temperatura ambiente.



Figura 6. Síntesis del óxido mixto, método sol-gel

El xerogel se obtuvo por secado en una estufa marca DOV53A a una temperatura de 100°C durante 24 h. el producto se sometió a calcinación en una mufla Neytech Qex. La rampa de calentamiento se obtuvo del análisis térmico gravimétrico (ATG) realizado en un equipo SDT Q600. La rampa comenzó desde la temperatura ambiente hasta 600°C con una rapidez de calentamiento de 3 °C/min. Los polvos obtenidos se molieron mecánicamente.

## 2.2 Impregnación húmeda incipiente.

El sistema catalítico se obtuvo por impregnación del sistema bimetalico Pt-Rh partiendo de soluciones ácido hexacloroplatínico (Aldrich, 99%) y cloruro de rodio (Aldrich, 38%), con una concentración de 0.0025 g/mL. Los catalizadores obtenidos se secaron a 100°C por 24h; posteriormente se calcinaron utilizando la misma rampa de calentamiento que para el óxido mixto. El porcentaje impregnado del metal fue de aproximadamente 0.1% peso para cada metal.

La figura 7 muestra un diagrama de proceso de obtención de los catalizadores.

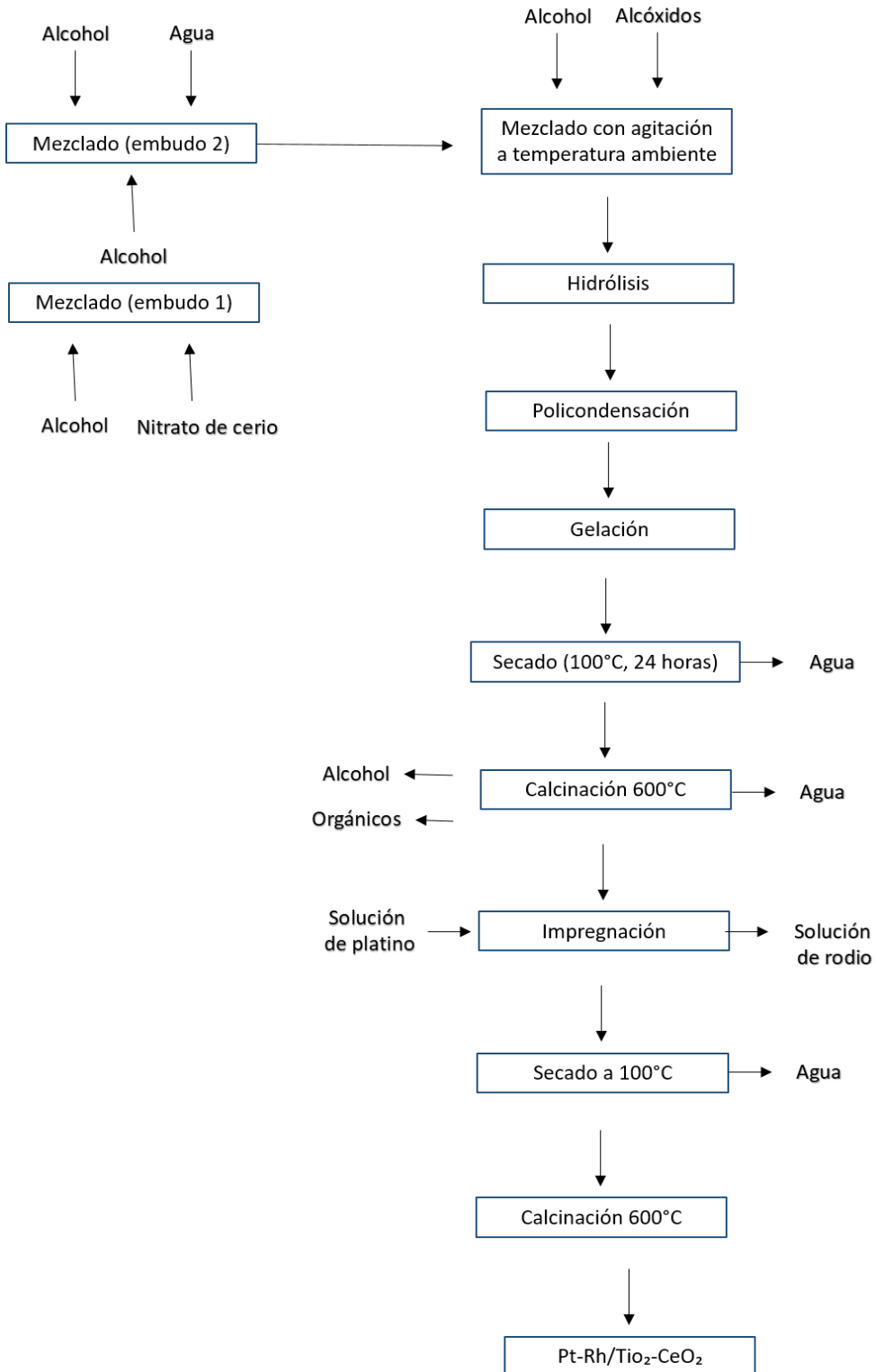


Figura 7. Diagrama del proceso de obtención de los catalizadores.

---

## **2.3 Caracterización de los soportes.**

### **2.3.1 Análisis térmico.**

El análisis termo gravimétrico (ATG y TGD) permite conocer los cambios que ocurren en los soportes mediante la pérdida de peso del material. Este análisis se realizó en un equipo SDT Q600 utilizando 5mg de polvos. La temperatura de estudio fue desde la temperatura ambiente hasta 800°C, con una rapidez de calentamiento de 10°C/min.

### **2.3.2 Propiedades texturales.**

Las propiedades texturales del óxido se determinaron mediante fisisorción de nitrógeno a -193°C en un equipo marca Micromeritics ASAP 2020. Las muestras se desgasificaron por 22h a 150°C y a una presión de vacío de 80.377 KPa. Este análisis proporciona las curvas de adsorción/desorción, el volumen de poro, diámetro promedio de poro, área superficial, así como la distribución del poro.

### **2.3.3 Estructura cristalina.**

La estructura cristalina se determinó mediante difracción de rayos en un equipo Rigaku miniflex 600 utilizando una fuente de radiación de cobre con una longitud de onda de 1.5417 Å. el barrido de las muestras fue de 10 hasta 80 ° con una rapidez de 3°/min a temperatura ambiente. Las condiciones de operación fueron 40kV y 15mA.

### **2.3.4 Reducción a temperatura programada.**

Los perfiles de termorreducción a temperatura programada (TPR) se obtuvieron en un equipo construido ad hoc. Esta técnica es usada para la caracterización química del sólido permitiendo conocer los procesos de reducción de la muestra de estudio. Se empleó una muestra de 50mg para el estudio. El intervalo de temperatura de estudio fue desde la temperatura ambiente hasta 600°C con una rapidez de calentamiento de 10°C/min, con un flujo de 100cm<sup>3</sup>/min de una mezcla de 10% H<sub>2</sub>-90% Ar. El consumo de hidrogeno se monitorea por medio de un detector de conductividad térmica.

## **2.4 Caracterización de los catalizadores.**

### **2.4.1 Análisis químico.**

Para conocer las cantidades reales de cerio, platino y titanio del sistema catalítico se realizó el análisis por emisión de plasma en un equipo Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 2100DV.

#### **2.4.2 Reducción a temperatura programada**

Este estudio se realizó bajo las mismas condiciones que se describen en el apartado 2.3.4.

#### **2.4.3 Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos x**

El análisis de espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS), permite conocer los estados de oxidación en los cuales se encuentra el cerio. Dicho análisis se llevó a cabo en un espectrómetro de fotoelectrones inducidos por rayos X Thermo Scientific modelo K-Alpha haciendo uso de una fuente monocromada de AlK $\alpha$  (1487 eV). La presión de vacío de la cámara de análisis fue de 10<sup>-9</sup> mBar durante todo el experimento y se usó un tamaño de haz de 400 pm. Los espectros de alta resolución se obtuvieron empleando una energía de paso de 60 eV. La señal de oxígeno O1s (531.0 eV) se utilizó como estándar interno para compensar el efecto de carga.

El análisis cuantitativo se realizó a partir de espectros de alta resolución promedio obtenidos por el análisis de tres puntos ubicados en diferentes zonas en la superficie de cada una de las muestras. Para realizar la descomposición o deconvolución de las señales espectrales, se hizo uso de una línea base tipo Shirley y las diferentes componentes se crearon a partir de una función constituida por una combinación de curvas gaussianas lorentzianas.

#### **2.4.4 Resonancia paramagnética electrónica**

Los espectros de espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) se realizaron utilizando un equipo Bruker EMX Plus, con una ER 041 XG y una cavidad ER 4102ST. Se utilizaron las siguientes condiciones: potencia de microondas, 10 mW; amplitud de modulación, 5 G; frecuencia de modulación, 100 kHz; constante de tiempo, 327 ms; tiempo de conversión, 82 ms promediando 12 escaneos. Esta técnica permite confirmar la presencia de las especies de Ce<sup>3+</sup> en el catalizador.

### **2.5 Evaluación del catalizador.**

El sistema para evaluar las propiedades catalíticas del catalizador sintetizado consta con tres zonas cada uno de los componentes mencionados como se observa en la Figura 8:

1.- Sistema de alimentación de gases para la reacción. La cual se encuentra formada por:

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

2- Sistema de reacción. Está compuesto por:

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



3.- Sistema de análisis de gases de reacción. Esta zona la forman los siguientes equipos:

- Cromatógrafo de gases Gow-Mac 5800.
- Interface para registro de datos (Peak Simple) marca ISRI, modelo 202.

La planta se construyó en el laboratorio de catálisis del área de Química en la Universidad Autónoma Metropolitana (Iztapalapa).

Se utilizó un reactor de flujo de cuarzo con un diámetro de 1.5 cm y una longitud de 40 cm. Sumergido en un horno eléctrico. Los gases de alimentación pasan a través de una pastilla de cuarzo protegida con fibra de cuarzo, donde se deposita el catalizador en forma de polvo. La pastilla sirve de soporte a la cama catalítica.

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 reportados se hicieron usando 50 mg de catalizador y el flujo total de entrada fue de 208 cm<sup>3</sup>/min, produciendo un espacio velocidad de aproximadamente 52,000 h<sup>-1</sup>.

El volumen del lecho catalítico fue de 0.24 cm<sup>3</sup> con una altura de 1.3 mm.

La composición del flujo de alimentación fue de 2% en volumen de metano y 2% en volumen de oxígeno diluidos en 96% de helio. El gas de entrada y salida del reactor fue analizado con un cromatógrafo de gases en línea marca GOW-MAC serie 580 equipado con un detector de conductividad térmica marca Gow Mac.

Se empleó una columna de 0.32cm de diámetro de 1.5m de longitud empacada con carbosphere con una relación de 80/100. La separación cromatográfica se llevó a cabo a 60°C en una corriente de arrastre de helio de 30cm<sup>3</sup>/min. Las condiciones de operación para el cromatógrafo son de 120°C la temperatura de inyección, 200°C la temperatura de detección y 4 de atenuación.

Las especies individuales de la mezcla se identificaron y cuantificaron comparado sus tiempos de retención e integrando las áreas. La actividad del catalizador en la oxidación del metano se evaluó desde temperatura ambiente hasta 600°C con una rapidez de calentamiento de 10°C/min.

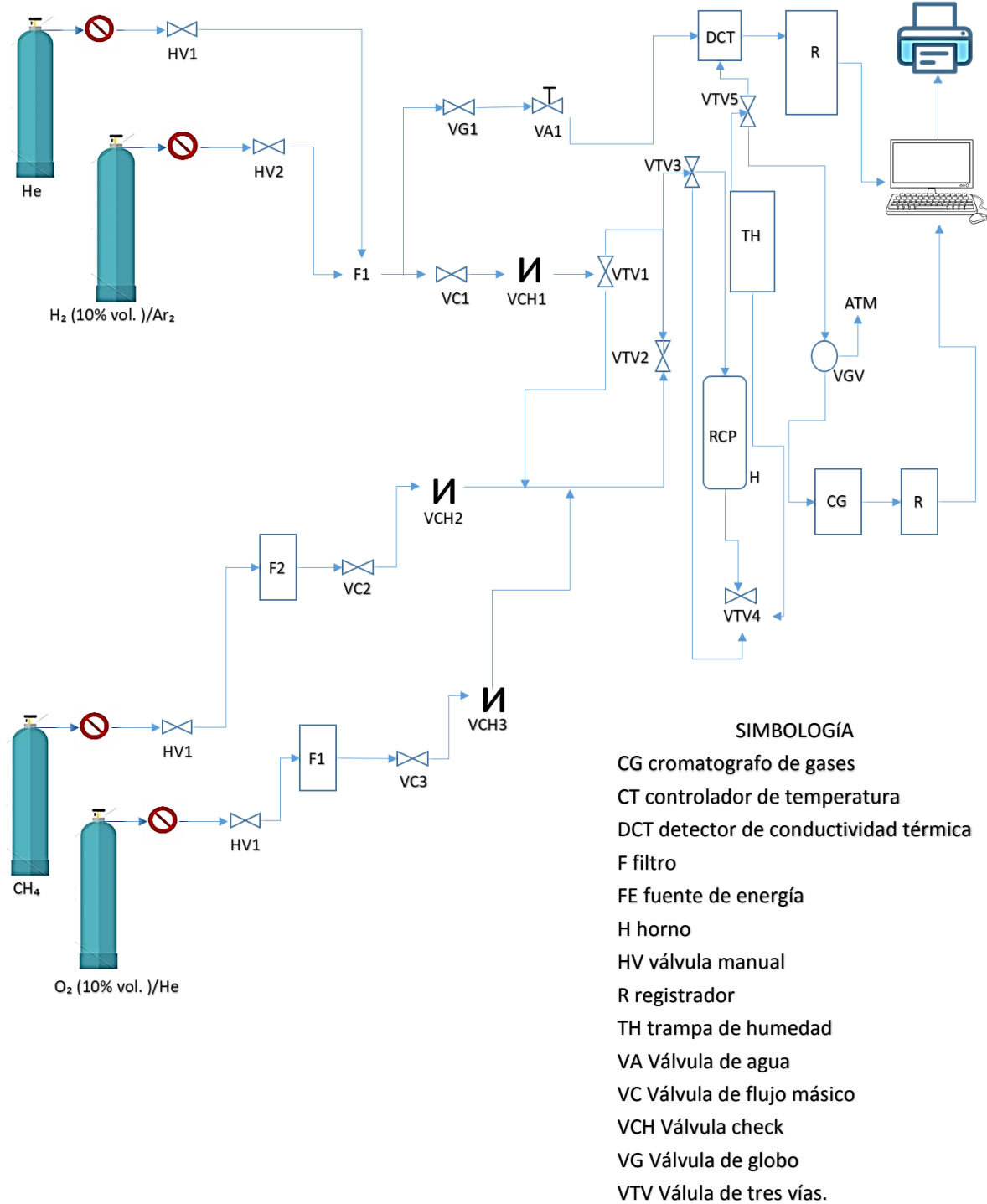


Figura 8. Diagrama de flujo del sistema de reacción.

### 3. Resultados y Discusión.

#### 3.1 Caracterización de los soportes.

##### 3.1.1 Análisis térmico.

Los resultados de los análisis termo gravimétrico (ATG y TGD) para el sistema BECx se presentan en la figura 9, se observa una pérdida de peso gradual para el sistema BECx.

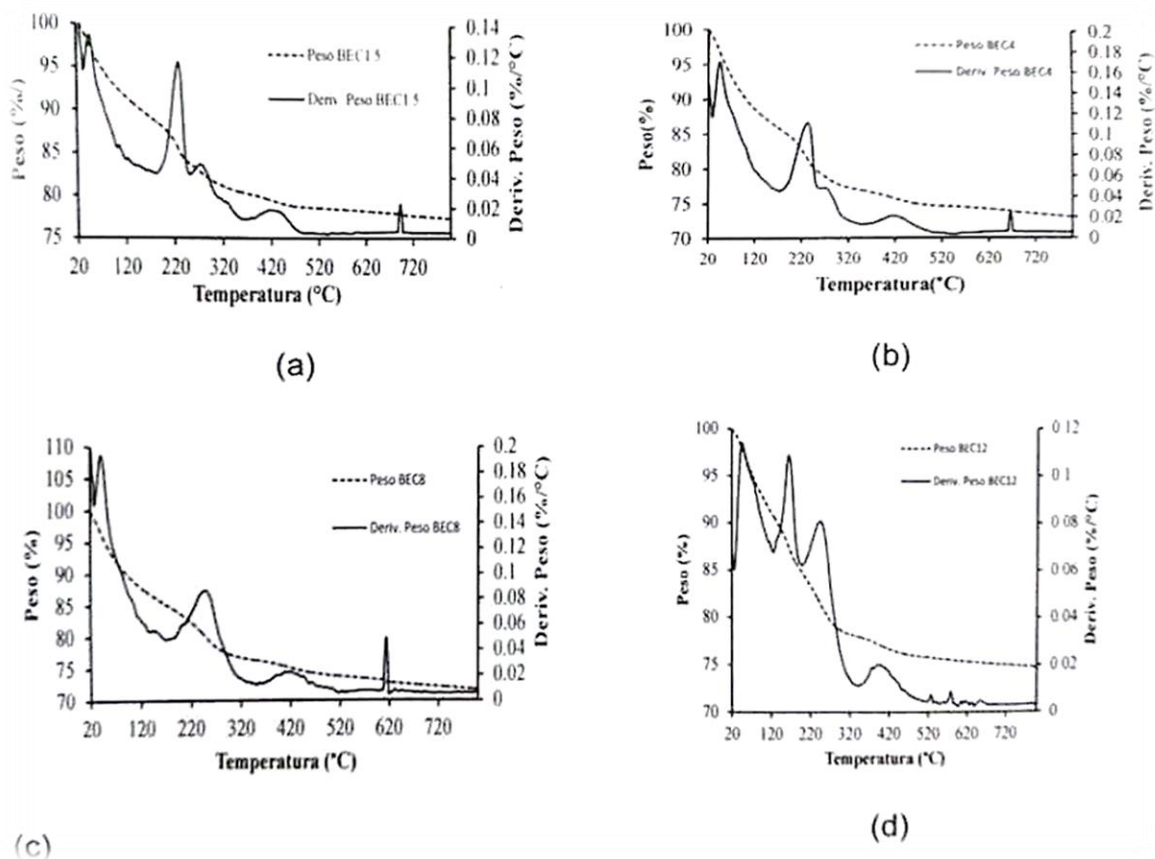


Figura 9. Termogramas de ATG y TGD para el sistema BEC. (a) BEC 1.5 (b) BEC 4, (c) BEC 8 y (d) BEC 12.

En la tabla 3, se describe el proceso de lo que ocurre a cada uno de los xerogeles, así como la temperatura a la que se efectúa dicho proceso. Además se presenta la pérdida de peso total para cada muestra.

Tabla 3. Cambios térmicos del sistema BECx.

Muestra	Temperatura	Proceso	Pérdida de Peso (%)
<b>BEC 1.5</b>	106.85	Desorción de agua volatilización de alcohol remanente	23
	230.22, 274.28	Combustión de compuestos y eliminación de agua quimiosorbida	
<b>BEC 4</b>	417.91 y 693.71	Deshidroxilación de la titania	
	232.26	Combustión de compuestos y eliminación de agua quimiosorbida	24.5
<b>BEC8</b>	420.86 y 665.25	Deshidroxilación de la titania	
	247.32	Combustión de compuestos y eliminación de agua quimiosorbida	29
<b>BEC12</b>	415.15 y 613.01	Deshidroxilación de la titania	
	245.75 y 394.66	Combustión de compuestos y eliminación de agua quimiosorbida	25.6
	527.62, 578.14 y 652.60	Deshidroxilación de la titania	

Se observa que para cada xerogel la pérdida de peso a temperaturas mayores a 600°C fue despreciable, lo cual garantiza la completa remoción de los compuestos volátiles a la temperatura de estudio, esto coincide con los reportes de Sinha, et al. [35]

### 3.1.2 Estructura cristalina.

La figura 10 muestra los patrones de difracción de rayos X del óxido mixto. Los patrones de difracción para el óxido de ceria y el óxido de titanio se han incluido como referencia. En la figura 10 y en la tabla 4, la muestra con mayor contenido de ceria (BEC12) tiene un menor tamaño de cristal comparado con las muestras BEC1.5, BEC4 y BEC8, lo cual es un indicio de la pérdida de cristalinidad del sistema, lo cual puede ser atribuido a que la ceria favorece la dispersión de los materiales [38, 79]. Los picos mejor definidos se refieren a la titania estos concuerdan con las líneas de difracción en 20=25.5, 38, 48.2, 54, 55.3, 62.9 y 68.9, las cuales corresponden a la fase anatasa [80, 81]. No se observan picos relacionados a la fase de la ceria. Por esta razón se puede argumentar que la ceria estabiliza a la fase anatasa.

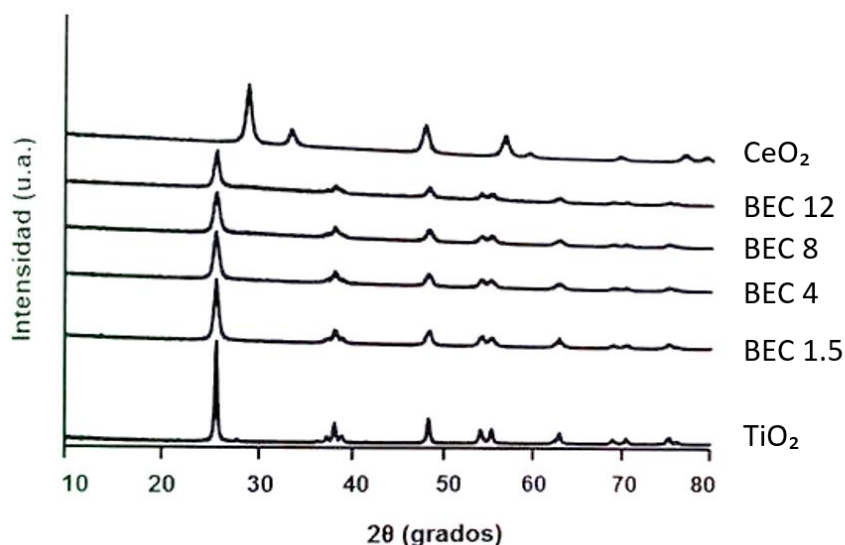


Figura 10. Patrones de difracción de rayos X del sistema BECx.

Se puede decir que la fase anatasa en el óxido mixto depende principalmente de la concentración de ceria, ya que a medida que se incrementa el contenido de ceria la cristalinidad de la fase anatasa disminuye.

El tamaño promedio de los cristales de la anatasa y de cerianita se calcularon en el óxido mixto utilizando la ecuación de Debye-Scherrer usando el plano (101) en 25.4° de la fase anatasa y el plano (111) en 28.8° para la cerianita.

En la Tabla 4, se muestra el tamaño de cristal para cada uno de los sistemas BEC, así como para el óxido de titanio y el óxido de cerio.

Tabla 4. Tamaño de cristal de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> y de la fase cerianita del CeO<sub>2</sub> en las muestras.

Muestra	2θ (°)	Anatasa, tamaño de cristal (nm)	2θ (°)	Cerianita, tamaño de cristal (nm)
BEC 1.5	25.5	14	-	-
BEC 4	25.47	13	-	-
BEC 8	25.49	13	-	-
BEC 12	25.5	12	-	-
TiO <sub>2</sub>	25.5	33	-	-
CeO <sub>2</sub>	-	-	28.8	16

El tamaño de cristal de la anatasa y de la cerianita en el óxido de titanio y en el óxido de cerio fue 33nm y de 16nm respectivamente. En el sistema BEC la fase anatasa tiene correlación entre el tamaño de cristal y la concentración de ceria. No se identifica con fases cristalinas correspondientes a Ce-Ti-O debido al método de síntesis y a la temperatura de calcinación empleada en esta investigación.

### 3.1.3 Análisis texturales.

Las Figura 11 muestran las isothermas de adsorción-desorción para el sistema. El sistemas exhibe isothermas de tipo IV (de acuerdo con la clasificación IUPAC [83]), típicos de materiales mesoporosos (tamaño de poro de 2-50 nm). Este tipo de poros son adecuados para llevar a cabo reacciones de oxidación [35].

Se observa en la figura 11, la histéresis es abierta, lo cual significa que hay poros menos homogéneos, aunque la entrada de la mayor cantidad de moléculas ocurre a valores de presión relativa aproximada a 0.7, lo anterior pudo haber sido generado por el tipo de preparación, por lo que se puede establecer una influencia directa del método sol-gel sobre las propiedades texturales.

Los lazos de histéresis son del tipo H2 propios de poros con cuello de botella los cuales son característicos de solidos conformados por agregados o conglomerados de partículas esféricas que generan poros de forma irregular. La presencia de este tipo de poros se atribuye a la síntesis acida del xerogel así como a los precursores.

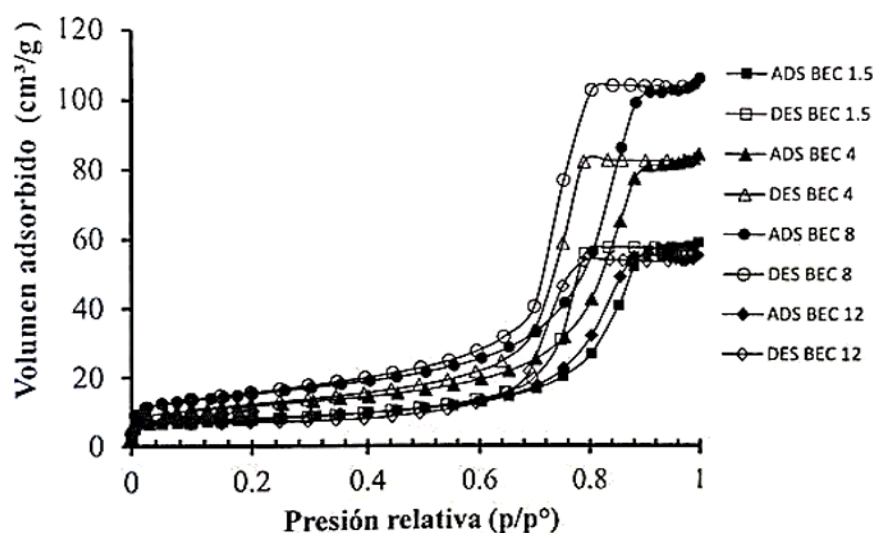


Figura 11. Isothermas de adsorción-desorción para el sistema BECx.

La Tabla 5, muestra los resultados de las propiedades texturales del sistema BEC. Las áreas superficiales BET de los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  se evaluaron usando las isotermas de adsorción-desorción.

El máximo de área superficial se tiene para la muestra BEC8, así como el máximo del volumen de poro (Figura 12), esto probablemente debido a que la ceria en esa concentración tiene una mejor distribución en el soporte.

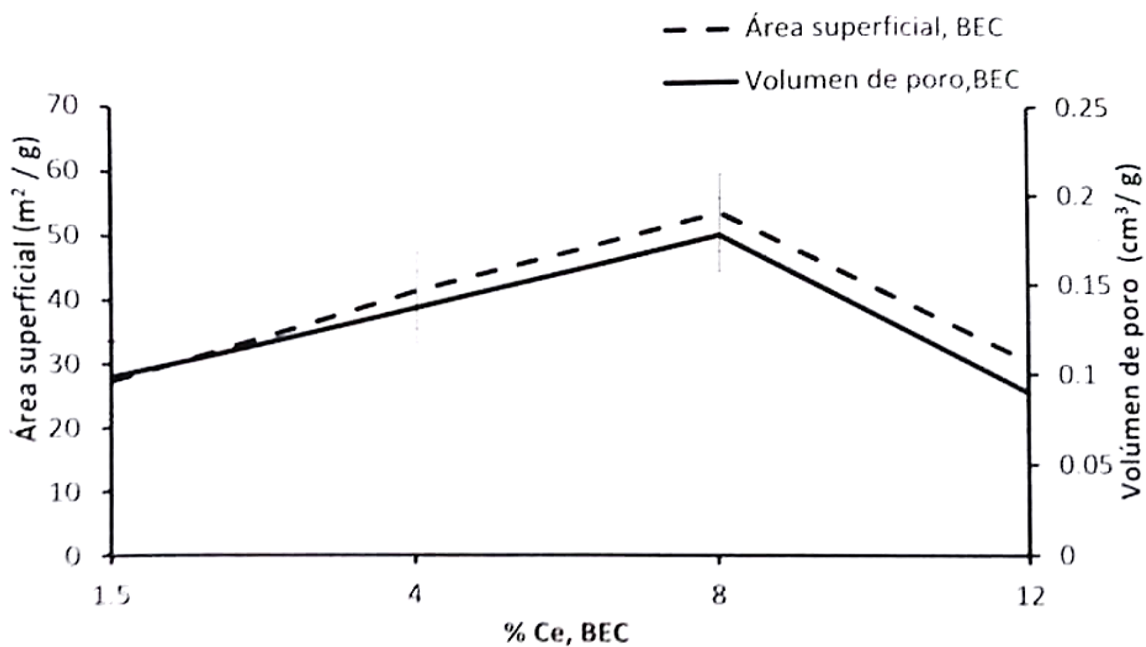


Figura 12. Área superficial y volumen de poro del sistema BECx.

Tabla 5. Volumen de poro, diámetro de poro y el área BET del sistema BECx.

Soporte	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)
1.5	27.4	0.10	16.0
4	41.9	0.14	12.1
8	53.9	0.18	12.1
12	30.0	0.09	12.1

En la figura 13 se muestra la distribución del tamaño de poro del sistema, el cual tienen una distribución monomodal.

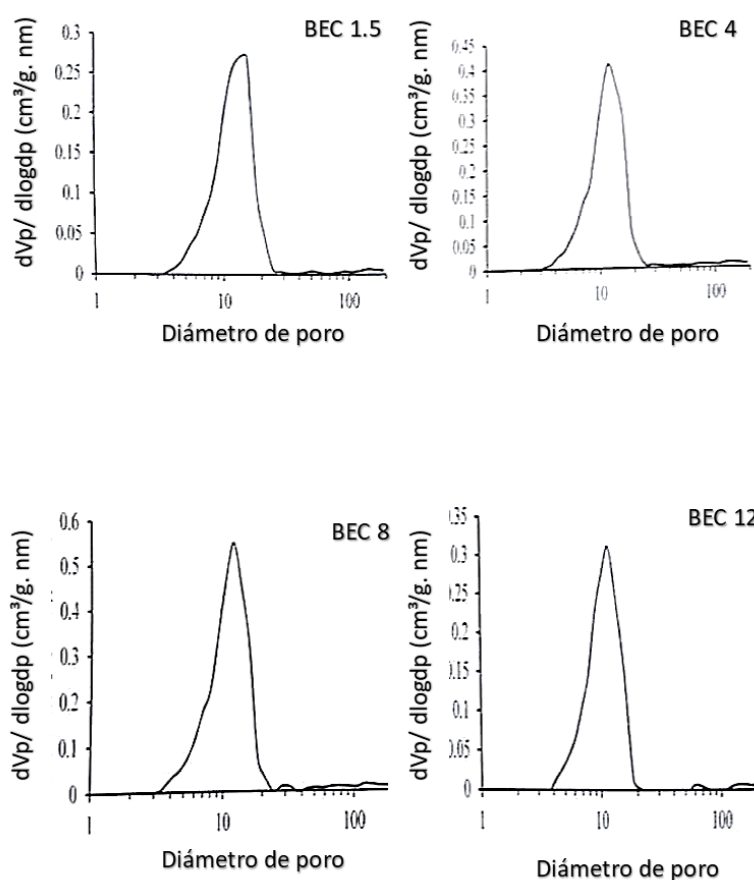


Figura 13. Distribución del diámetro de poro del sistema BECx.



Las muestras se encuentran en un intervalo de entre 4-20nm. Es evidente que la muestra BEC8 exhibe una distribución de poro más amplia que el resto de las muestras y la muestra BEC1.5 la que presenta la distribución más estrecha.

La catálisis es un fenómeno de superficie, por tal motivo un catalizador con buenas propiedades texturales tienen posibilidades altas de alcanzar mejores resultados [20]. En esta parte se ha evidenciado que el método sol-gel genera mejores propiedades, esto es debido probablemente al mejor acomodo de sus elementos con lo que se obtienen mejores estructuras.

### **3.1.4 Reducción a temperatura programada**

La Figura 14 muestra los perfiles del análisis RTP-H<sub>2</sub> del sistema BEC y de la ceria pura. El perfil de reducción de la ceria se muestra para referencia. El perfil de reducción de la titania no se presenta debido a que no exhibe ningún cambio en el intervalo de temperatura en este estudio. Esto coincide con otros estudios reportados previamente [17]. La ceria pura inicia su reducción de CeO<sub>2</sub> a Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aproximadamente en 400°C y alcanza un máximo en 530°C, esto coincide con estudios previos, lo anterior se atribuye a que la reducción en este intervalo se origina por la ceria superficial, esto se refiere a los oxígenos que se encuentran disponibles en la superficie. En las demás muestras se observa que la reducción se inicia a temperaturas menores, precisamente es lo que se busca una mayor movilidad de los oxígenos en la superficie que es lo que se requiere para las reacciones de oxidación [45].

Este comportamiento en el que se disminuye la temperatura de reducción, puede ser debido al método de síntesis, ya que este genera especies de ceria no estequiométrica en la superficie del óxido mixto. Estas especies son más fáciles de reducir ya que continuamente liberan y recuperan oxígeno.

A medida que se incrementa el contenido de ceria en el óxido mixto también se incrementa la movilidad del oxígeno. Este hecho ha sido publicado en otros estudios. El comportamiento anteriormente descrito puede ser atribuido a que existe mayor cantidad de ceria no estequiométrica formada y en consecuencia la movilidad del oxígeno en este tipo de especies es mayor, por lo que, al existir mayor número de vacancias el oxígeno puede entrar y salir con mayor facilidad. Mientras tanto, a bajas concentraciones de ceria, las especies no estequiométricas se encuentran en menor proporción presentes en la muestra, por lo tanto tienen un menor consumo de hidrogeno al liberar menos oxígeno.

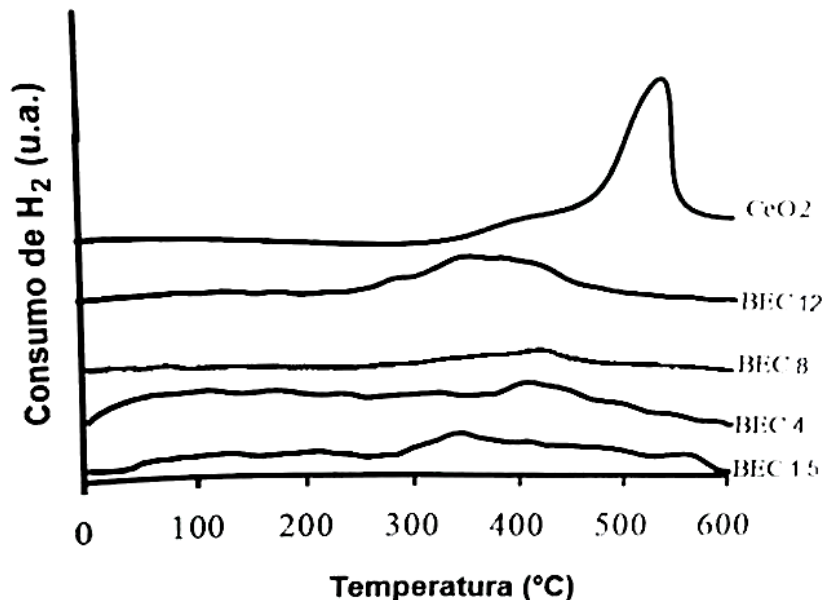


Figura 14. Perfiles de reducción a temperatura programada de sistema BECx.

## 3.2 Caracterización de los catalizadores.

### 3.2.1 Análisis químico

Después de impregnación del óxido mixto con los metales nobles (Pt-Rh) se determinó la cantidad de cerio, platino y rodio de cada sistema catalítico. Estos resultados son mostrados en la tabla 7. El porcentaje en peso a depositar para cada uno de los metales fue 0.1% peso. Los resultados en porcentaje tienen una ligera variación, esto probablemente atribuido a la preparación e impregnación.

Tabla 6. Contenido en % peso de cerio, platino y rodio en los sistemas catalíticos.

Sistema catalítico Pt-Rh/Bec	% peso real		
	Ce	Pt	Rh
1.5	1.29	0.11	0.12
4	3.31	0.10	0.12
8	7.42	0.11	0.11
12	12.03	0.10	0.11

### 3.2.2 Reducción a temperatura programada.

La figura 15 muestra los perfiles de reducción del sistema catalítico Pt-Rh/BECx, se observan picos centrados entre 120 y 183°C. Estos picos exhiben diferentes comportamientos dependiendo del contenido de ceria. A medida que la concentración de ceria se incrementa se puede observar un incremento de la señal, así como un incremento en el ancho del pico, esto es un mayor consumo de hidrogeno sin embargo el centro del pico para la muestra Pt-Rh/BEC12 se encuentra ubicado a una temperatura mayor que para el resto de las muestras, esto puede ser atribuido a que con esta concentración de ceria hay una mayor segregación del óxido de cerio.

Este pico característico para cada muestra puede atribuirse a la reducción de las especies de Rodio en la interface metal-soporte como lo reporto R. Ramírez et.al (el Rodio se encuentra como Oxido de Rodio). Una fuerte interacción entre el Rodio y la superficie de la ceria se favoreció cuando la concentración de la ceria se incrementó lo que a su vez permitio una alta remoción de oxígeno.

No existe evidencia de picos relacionados a la reducción del Platino en la superficie del cristal quizá debido a la baja concentración del metal y a que la señal del Rodio puede estar enmascarando la del Platino, es posible entonces que el Platino puede estar favoreciendo la reducción del Rodio y la de la ceria. En el intervalo de temperatura en estudio (0-600°C) el consumo de Hidrogeno se concentra a temperaturas bajas lo cual quiere decir que tanto la ceria estequiométrica como la no estequiométrica se reducen en esa región.

La descripción del fenómeno se puede explicar de la siguiente manera: el Radio favorece a un más la movilidad de Oxígeno en la ceria a bajas temperaturas, esto es el resultado de un efecto sinérgico entre las especies presentes. Desde luego las especies no estequiométricas juegan un papel preponderante en la reducción a bajas temperaturas. Se tiene un desplazamiento evidente en el pico de cada muestra de acuerdo con la cantidad de ceria, a mayor cantidad de ceria el pico se presenta a mayor temperatura para desprender los Oxígenos de la superficie, lo cual es lógico si se recuerda que a mayor cantidad de ceria el tamaño de los cristales crece, por tal motivo se requiere de más energía para llegar a los átomos de Oxígeno disponibles en la ceria en el óxido mixto. Los picos no tienen un comportamiento simétrico, esto se explica por qué la salida de los átomos de Oxígeno en la reducción no tiene un comportamiento lineal, depende de la estructura y de la disponibilidad de los mismos, así como del tamaño de los cristales, además de las cantidades de especies de ceria estequiométricas y no estequiométricas presentes en cada muestra.

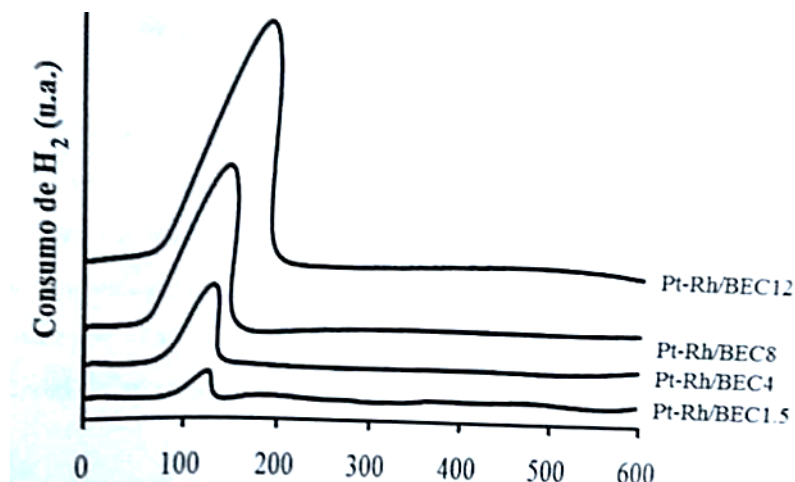


Figura 15. Perfiles de reducción a temperatura programada del sistema catalítico Pt/Rh/BECx.

### 3.2.3 Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos x (XPS).

El análisis de XPS se hizo con la finalidad de conocer el estado de oxidación de cerio. Dos especies de cerio se encuentran en la muestra Ce (III) y Ce (IV). Las literales utilizadas en la identificación de Ce 3d el espectro de XPS son las establecidas por Borroughs et al, donde v y u indican el spin-orbital 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub> respectivamente, mientras que vo, v' se asignan a la mezcla de Ce(III) (3d<sub>9/2</sub>f<sub>2</sub>) o (2p<sub>5</sub>) y Ce (III) (3d<sub>9/2</sub>f<sub>1</sub>) o (2p<sub>6</sub>) respectivamente. [34, 42,45]

Los picos característicos para la ceria pura en 3d<sub>5/2</sub> se localizan alrededor de 882.7, 888.8 y 898.7 eV, nuevas bandas aparecieron en 886, 904.5, 921.9 y 926.3 eV. Estas bandas son la evidencia de diferentes configuraciones de la ceria no estequiométrica en la superficie de los catalizadores. La tabla 7 muestra las energías de enlace asociadas a cada especie para cada uno de los sistemas catalíticos Pt-Rh/BECx.

Tabla 7. Energía de enlace para las especies de cerio del sistema Pt-Rh/BECx.

Nombre	Energía de enlace (ev)			
		Pt-Rh/BEC 1.5	Pt-Rh/BEC4	Pt-Rh/BEC8
Ce3d5 1) Ce3+ (v <sup>o</sup> )	880.3	880.74	880.3	880.7
Ce3d3 1') Ce3+ (u <sup>o</sup> )	897.4	899.46	897.4	897.8
Ce3d5 2) Ce4+ (v)	882.7	882.44	882.1	882.54
Ce3d3 2') Ce4+ (u)	901.32	901.13	900.6	901.06
Ce3d5 3) Ce3+ (v')	885.34	885.5	885.1	885.23
Ce3d3 3') Ce3+ (u')	903.43	903.89	903.57	903.69
Ce3d5 4) Ce4+ (v'')	888.6	889.1	888.6	888.95
Ce3d3 4') Ce4+ (u'')	906.8	907.3	907.4	907.63
Ce3d5 5) Ce4 fo+ (v''')	898	898	898.46	898.69
Ce3d3 5') Ce 4f0+ (u''')	915.6	915.6	916.19	916.73

Se realizó la deconvolución para investigar las especies de ceria en la superficie del catalizador de las muestras. La figura 16 muestra los espectros obtenidos para Pt-Rh/BECx. De la deconvolución se obtuvieron las especies presentes de la ceria así como el porcentaje de Ce<sup>3+</sup>.

En la tabla 8 se presentan los porcentajes de Ce<sup>3+</sup>, el cerio (III) se atribuye a interacción entre el óxido de cerio y los átomos circundantes, además puede utilizar como un indicador de la existencia de vacancias de oxígeno.

Las vacancias de oxígeno generan las especies no estequiométricas de la ceria lo que incrementa la movilidad del oxígeno en las reacciones de oxidación. A medida que se incrementan las vacancias se tendrá un catalizador más efectivo en las reacciones de oxidación del metano.

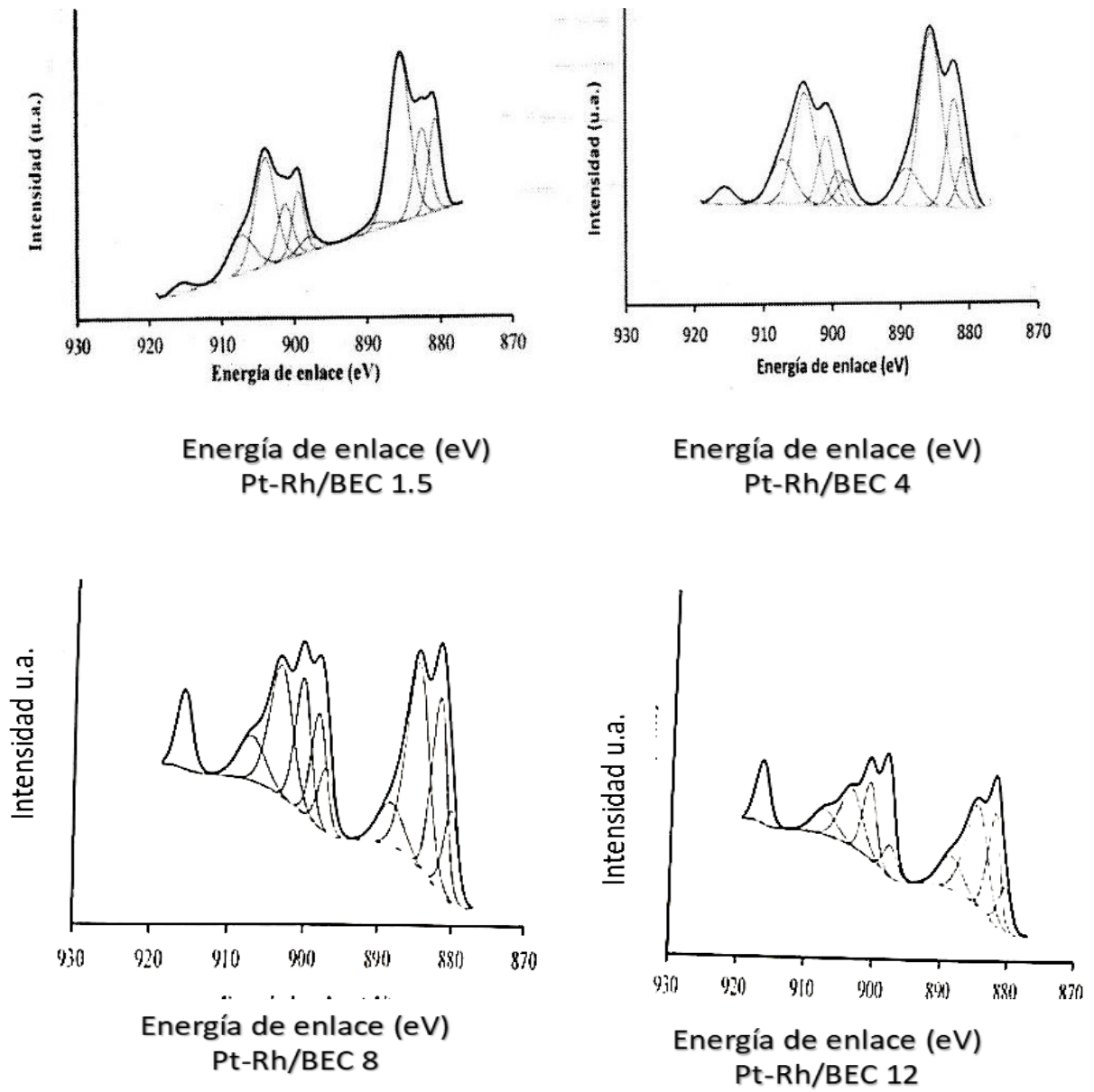


Figura 16. Espectro XPS para el Ce3d del sistema BECx.

Existe la evidencia que el método sol-gel permite alcanzar porcentajes de  $\text{Ce}^{3+}$  superiores a 50% (Figura 17), lo cual resulta benéfico para el propósito de esta investigación.

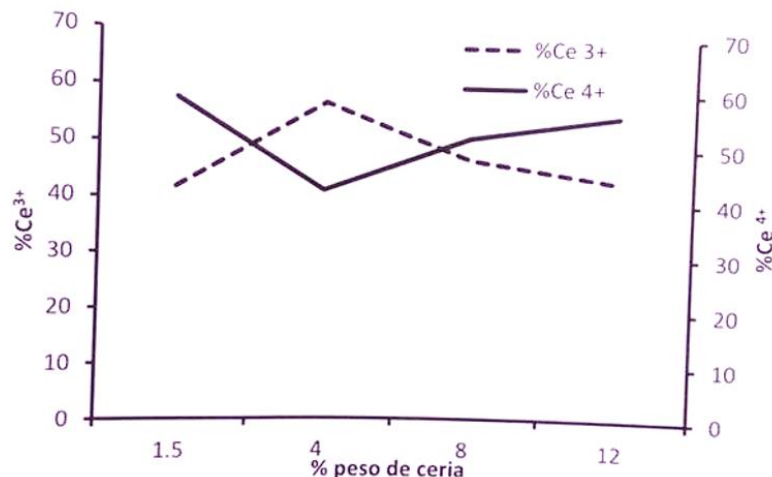


Figura 17. Comportamiento de las especies de  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$  para el sistema catalítico Pt-Rh/BECx

Tabla 8. Porcentaje de  $\text{Ce}^{3+}$  contenido de catalizador Pt-Rh/BECx

Sistema catalítico				
	Pt-Rh/BEC1.5	Pt-Rh/BEC4	Pt-Rh/BEC8	Pt-Rh/BEC12
% $\text{Ce}^{3+}$	42	58	48	44

### 3.2.4 Resonancia paramagnética electrónica (EPR).

En la figura 18 se presentan los espectros de EPR para el catalizador Pt-Rh/BEC. Se puede observar que la señal no es proporcional al contenido de cerio. Siendo más intensa la señal para la muestra Pt-Rh/BEC4. De acuerdo al análisis XPS este catalizador tiene el mayor porcentaje de  $\text{Ce}^{3+}$  y esta podría ser la razón de la intensidad en la señal en el espectro de EPR. Otra característica que exhiben los materiales Pt-Rh/BECx es que los espectros están distorsionados lo cual puede ser atribuido a la no homogeneidad de las muestras.

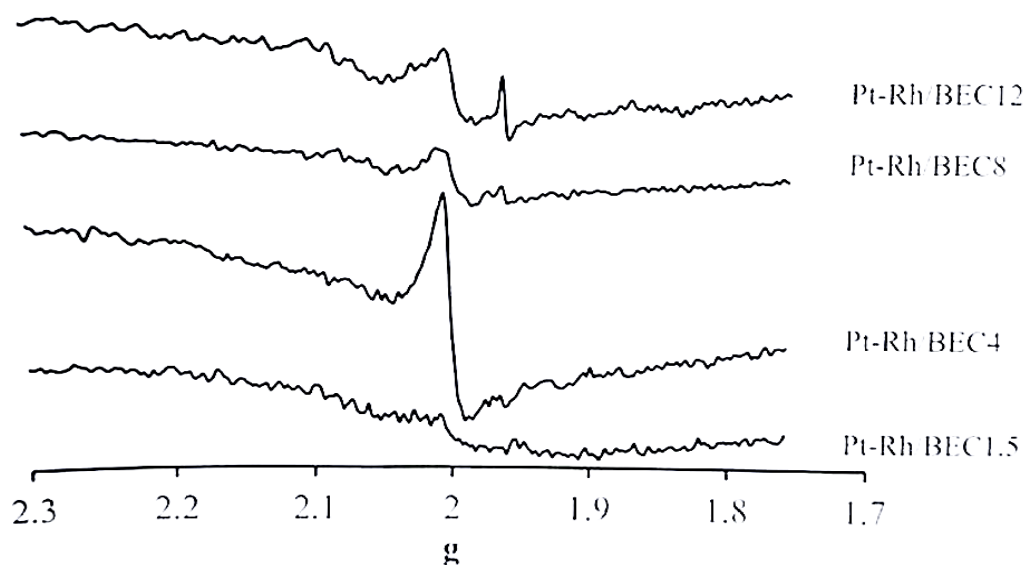


Figura 18. Espectros de resonancia paramagnética electrónica del sistema catalítico Pt-Rh/BECx.

Los resultados de este estudio demostraron la existencia de  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$  en la superficie del material siendo un indicativo de las vacancias de oxígeno.

Las técnicas de caracterización empleadas en esta investigación confirman lo siguiente:

- La formación de especies de ceria no estequiométrica mediante el método sol-gel.
- La presencia de especies de ceria no estequiométrica.
- El método de preparación (sol-gel) contribuye en las características texturales y catalíticas de los materiales de manera significativa.
- La similitud de los precursores (alcóxido y alcohol) en cuanto a sus estructuras mejora las características idóneas para los catalizadores en la reacciones de oxidación.



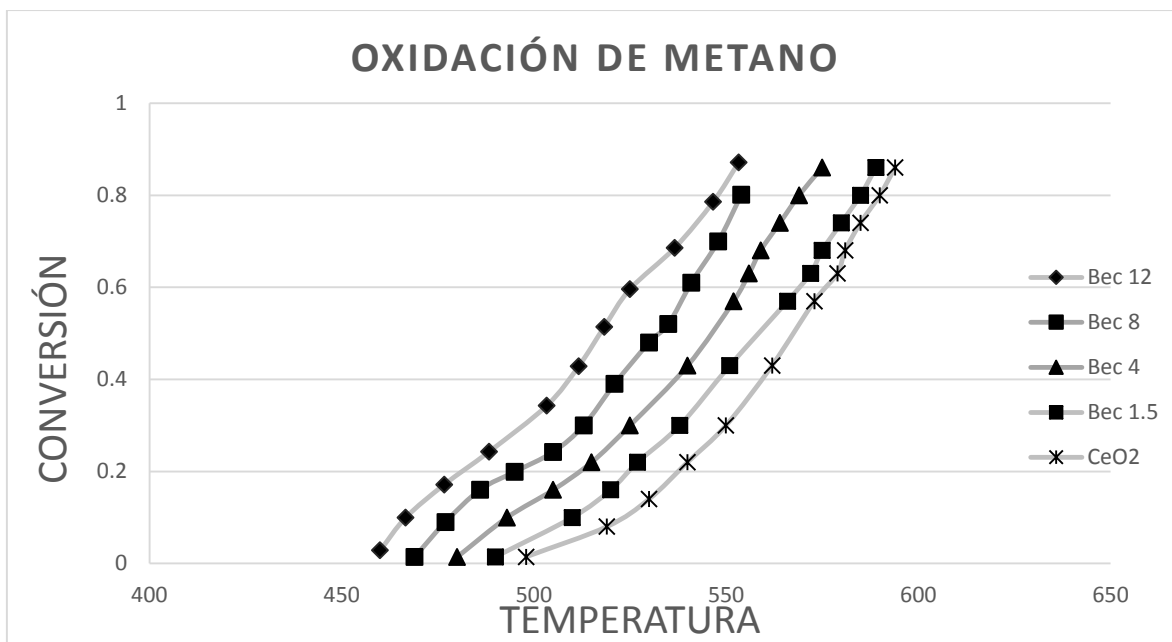


Figura 19. Conversión de metano para los catalizadores

En la figura 19 podemos observar que para todas las muestras se obtiene una conversión significativa del metano (mayor al 80 %) a temperaturas menores de 600°C. Podemos observar también que la ceria sola tiene una menor actividad que los catalizadores preparados por sol-gel. El catalizador con el soporte BEC8 es el mejor, probablemente debido a sus mejores características texturales (mayor área superficial, mayor volumen de poro), esto aunado a que en estas cantidades de ceria hay una mejor dispersión de la misma, generando tal vez mayores cantidades de ceria no estequiométrica y por lo tanto una mayor movilidad del Oxígeno lo que favorece la oxidación del metano.

No se encontró formación de monóxido de carbono lo que implica que la oxidación del metano es total.



---

## CONCLUSIONES

El método de preparación sol-gel permite obtener propiedades texturales favorables para las reacciones de oxidación.

El método de preparación favorece la formación de especies de ceria no estequiométricas, de acuerdo con los resultados de los análisis TPR, EPR y XPS.

La ceria superficial estequiométrica y no estequiométrica presente en las muestras, genera una mayor movilidad del oxígeno en el soporte, así como en el catalizador, esto evidenciado por el análisis TPR.

El mejor catalizador fue el BEC8, ya que oxida metano a menor temperatura muy probablemente por tener alta área superficial aunada a un mayor volumen de poro, así como a la formación de más especies de ceria no estequiométrica resultado de una mejor dispersión del óxido de cerio.



---

## REFERENCIAS

1. INEGI Acceso el 15 de enero de 2014 desde [www.inegi.com](http://www.inegi.com)
2. Wark, K. y Warner, C.F. (2012). Air pollution, its origen and control. Ed. Limusa. 1-650.
3. SENER Acceso el 5 de diciembre de 2014 desde: [www.sener.gob.mx](http://www.sener.gob.mx)
4. Corriu, R y Nguye^ Trong Anh. (2009) Molecular Chemistry of sol-gel Derived Nanomaterials, Francia.: Jhon Wiley & sons
5. Morrison, R.T.Y Boyd, R.N. (1998). Química Orgánica. Ed. Addison Wesley Longman de México. 1-1474.
6. Yeh, S.(2007). An empirical analysis on the adoption of alternative fuel vehicles: the case of the natural gas vehicles: the cases of natural vehicles. *Energy Policy*.35, 5865-5875.
7. Zanoletti, M., Klavana, D., Krishnerova, J., Perrier, M. y Guy, C. (2009). Auto-cycling reactor: Desing and evaluation for removal of unburned methane form emissions of natural gas engines. *Chemical EngineeringScience* 64, 945-854.
8. Ramirez, R., Martinez, I Y Balderas, L. (2010). Complete catalytic oxidation of methane over Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: the influence of different ceria loading. *Catalysis Today*. 150, 358-362.
9. Bounechada, D., Groppi, G., Forzatti, P., Kallinen, K. y Kinnunen., T. (2012). Efecct of periodic lean/rich switch of methane conversión over Ce-Zr promoted Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in e exhausts of natural gas vehicles. *Applied Catalysis B: Environmentall* 119-120, 9199.
10. Gélin, P. y Primet, M.(2002). Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1-37.
11. J. Houghton, (2005). Global warming, Rep. Prog Phys. 68, 1343-1403.
12. Corro, G., Fierro, J.L., Vázquez, O. (2005). Strong improvement on CH<sub>4</sub> oxidation over Pt/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis communications*, 287-292.
13. Oh, S., Mitchel, P. y Siewrt, R.(1991). Methane Oxidatio over alumina-supported noble metal catalyst with and without cerium additives. *Journal of catalysis*. 132,287-301.



14. Choudhary, T.V., Banerjee., S., V.R. (2002). Catalyst for combustion of methane and lower alkanes. *Applied Catalysis A: General* 234, 1-23.
15. Pérez C. S. (1990). Fundamentos de Termodinámica, 1<sup>o</sup> Edic., Edit. LIMUSA, México, 716.
16. Burch, R. y Urbano F.J. (1995). Investigation of the active state of supported palladium catalysts in the combustion of methane. *Applied Catalysis A: General* 124, 121-138.
17. Watabane, S., Xiaoling Ma. Y Chunshan Song (2009) Characterization of structural and surface properties of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Ce<sub>2</sub> Mixed Oxides by XRD, XPS, TPR and TPD. *J. Phys. Chemn C.* 113, 14249-14257.
18. Trovarelli, A. (Edit) (2002). Catalysis by ceria and related materials. Catalytic Science Series. V2. London: Imperial Collage Press.
19. Pérez, H., Efecto de la Adición de Ceria en las Propiedades Fisicoquímicas y Redox de Catalizadores de Platino Soportado en Alúmina-Ceria para la oxidación Total de compuestos Orgánicos Volátiles. PhD Thesis, In Spanish. Chemical Department, Universidad Autónoma Metropolitana. Disponible en <http://148.206.53.84/tesiuami/UAMI14203.pdf>
20. Ramírez, R. Oxidación del metano con catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>. Tesis de doctorado en español. Departamento de química de la Universidad Autónoma Metropolitana.
21. Shi., Z.M., Yu., W.G. y Bayar., X. (2004). Study of crystallitation behavior of Ce<sup>4+</sup> - modified titania gels. *Scripta Materialia* 50,885-889.
22. Aparicio, M., Jitianu, A. y Klein, L.C. (2012). Sol-Gel processing for conventional and alternative energy. Springer New York Heidelberg Dordrecht London.
23. Hadjiivanov, K.I., Klissurski, D.G. (1996), Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 25, 64-69.
24. Kholmanov, I.N., Barborini, E., Vitani, S., Piseri, S., Podesta, A., Ducati, C., Lenardi, C. y Milani, P. (2003). The influence of the precursor clusters on the structural and morphological evolution of nanostructured TiO<sub>2</sub> under termal annealing. *Nanotechnology* 14, 1168-1173.
25. Milenova, K., Zaharieva, K., Cherkezova-Zheleva, Z., Kunev, B., Eliyas, A., Blaskov, V., Stambolova, I., Mitov, I. (2014). Photodiscoloration of reactive black 5 dye using mechanochemically activated TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> photocatalysts. *Matter Meth Tech*, 8, 241-249.



26. Karakitsou, K.E., Verykios, X.E. (1993) Effects of altermultivalent cation doping of titania on its performance as a photocatalyst for water cleavage. *J. Phys. Chem.* 97, 1184-1189.
27. Shi, Z.M., Yu, W.G., Bayar, X, (2004). Study of crystallization behavior of Ce<sup>4+</sup> modified titania gels. *Scripta Materialia*, 50, 885-889.
28. Sorensen, O.T. 1981. Non stoichiometric oxides, Academic Press, New York.
29. El Fallah, J., S. Boujana, H. Dexpert, A. Kiennemann, J. Majerus, O. Touret, F. Villani, F. Le Normand. (1994). Redox Processes on Pure Ceria and on Rh/CeO<sub>2</sub> Catalyst Monitored by X-ray Absorption (Fast Acquisition Mode). *J Phys. Chem.* 98, 5522-5533
30. Gwan Kim, G. (1982). Ceria-promoted three-way catalysts for auto exhaust emission control. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (2), 267-274.
31. Haneda, M, Mizushima, M y Kakuta, N (1998) Synergistic Effect between Pd and Nonstoichiometric Cerium Oxide for Oxygen Activation in Methane Oxidation *J, Phys. Chem B.* 102, 6579-6587
32. Trovarelli, A. Leitenburg C. Boaro, M Dolcetti G. (1999) the utilization of ceria in industrial catalysis *Catal today* 50, 353-367.
33. Trovarelli A, Boaro, M. Rocchini, E, Leitenburg , olcetti G. (2001) some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts *J Alloy Comp* 323-324, 584-591.
34. Lee. J, Gouma P, I Chapter 11 Sol-gel processed oxide photocatalysts. In *sol-gel processing for conventional and alternative energy*, Aparicio M. Jitianu A, Klein, L.C (Edit) (2012), New York Springer.
35. Sinha, A. K Suzuki, K. (2005) preparation and characterization of novel mesoporous ceria-titania *J. Phys. Chem. B.* 109, 1708-1714.
36. Sedjame H-J Fintaine, C. Lafaye, G. Barbier J. on the promoting effect of the addition of ceria to platinum based alumina catalysts for VOCs oxidation (2014), *Applied Catalysis B. Environment* 144, 233-242.
37. Fullerton, D. WestWood, A. Brydson R, Twigg, M, Jones, J. (2003) deactivation and regeneration of Pt/ $\gamma$ -alumina and Pt/ceria- $\gamma$  alumina catalysts for methane combustion in the presence of H<sub>2</sub>S, *Catalysis today*
38. Fang, J. Bi, X. Si. D. Jiang, Z. Huang, W. (2007) spectroscopic studies of interfacial structures of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides *Appl Suf Sci* 253, 8952-8961.



39. Golodest, G (1983) *Heterogeneous Catalytic Reaction Involving Molecular Oxygen*, *Stud Surf Sci, Catal*, 15,17.
40. Martos, M. Julian López, B. Folgado, J. V. Cordoncillo, E. y Escribano, P. (2007) Wiley-Vch Verlag y co. Weinheim Germany 1-9.
41. Reddy, B.M. Khan A, Yamada, Y. Kobayashi, T. Ioridant, S. Volta, J.C. (2003) *Structural characterization of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts by Raman and XPS techniques* *J. Phys Chem B*, 107, 5462-5167.
42. Fornasiero, P. Di-Monte, R, Ranga-Rao, G, Kaspar, J. Meriani, S. Trovarelli, A, Grazini, M. (1995). *Rh-loaded CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions as highly efficient oxygen exchangers; dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural properties*, *J. Catal*, 151, 168-177.
43. Fornasiero P. Balduci, G. Di, Monte, R. Kaspar, J. Meriani, J. S, Sergo, V, Ubitosa, G. Ferrero, A. and Graziani, M. (1996) *Modification of the redox behaviour of CeO<sub>2</sub> induced by structural doping with ZrO<sub>2</sub>* *J. Catal*, 164,, 173-183.
44. Miki, T. Ogawa, T. Haneda, M. Kakuta, N. Ueno, A. Tateishi, S. Matsuura, S. y Sato, M: (1990) *Enhanced oxygen storage capacity of cerium oxides in cerium dioxide/lanthanum sesquioxide/alumina containing precious metals*. *J. Phys Chem* 94, 6464-6467.
45. Damyanova, S. Bueno J.M.C. (2003) *Effect of CeO<sub>2</sub> loading on the surface and catalytic behavior of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pt catalysts* *Appl Catal, A*. 253, 135-150.
46. Agnoli S. Reeder. A. Senanayake S.D. Hrbek, J. y Rodriguez J.A. (2014) *structure and special chemical reactivity of interface stabilized cerium oxide nanolayers on TiO<sub>2</sub>(110) nanoscale*, 6, 800-810.
47. Rynkowski, J. Forbotko, J. Touroude, R. Hilaire, L. (2000) *Redox behaviour of ceria-titania mixed oxides*. *Appl Catal A*. 203, 335-348.
48. Berger-Karin, C. Wohlrab, S. Rodemerck, U. Koondratenko E.V. (2012) *the tremendous effect of trace amounts of Rh on redox and catalytic properties of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in CH<sub>4</sub> partial oxidation* *Catal Commun* 18, 1221-125.
49. Larimi A.S. y Alavi S.M. (2012) *Ceria- Zirconia supported Ni catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas*.
50. Fabiano A. Silva F.A. Resende K.A, da Silva A.M. de Souza, K.R. Mattos L.V. io Montes, M. Souza- Aguilár, E.F. Noronha, F.B, Hort C.E. (2000) *Syngas production by partial oxidation of methane over Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst* *today* 59, 33-45.



- 
51. Bozo, C. Guilhaume N. Garbowski, E. Primet, M. (2000) *Combustion on CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> based catalyst today* 59, 33-45.
52. Thevenin, P.O. Alcalde A. Petterson L.J. Jaras S.G. Fierro J.L. *Catalytic combustion of methane over cerium-doped palladium catalysts (2003) journal of catalysis* 215, 78-86.
53. López Fonseca R. Jiménez González . C. de Rivas B. y GutiérrezOrtiz J.I. (2012) *partial oxidation of methane to syngas on bulk NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst, Comparison with alumina supported nickel platinum and rhodium catalysts general* 437-438, 53-62.
54. Li. C. y Xin Q. (1992) *FT-IR spectroscopic investigation of methane adsorption on Cerium Oxide J.Phys Chem* 96, 7714.
55. Magesh G. Viswanathan B. Vardarajan T.K. (2009) *photocatalytic behavior of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> System for the degradation of methylene blue indian J. Chem* 48 A 48, 480-488
56. Zuas O. Hamim N. (2013) *Synthesis Characterization and properties of CeO<sub>2</sub> doped TiO<sub>2</sub> composite nanocrystals sciencie* 443-447.
57. Shana W. Liua F. Hea H. Shia X. Zhanga C. (2012) *an environmentally benign CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>, with NH<sub>3</sub> in simulated exhaust catalysis Today* 184, 160-165.
58. Liu H. Wang M. Wang Y. Liang Y. Cao W. Su Y (2011) *Ionic liquid templated synthesis of mesoporous CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their enhanced photocatalytic activities under UV or visible light J. Photochem Photobiol Chem* 223, 157-164.
59. Li, S. Zhu H. Qin Z. Wang G. Zhang Y. Wu. Z. Chen G. Dong W. (2014) *morphologic effects of nano CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> on the performance of Au/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts in low temperature CO oxidation applied Catalysis B. Environmental* 144, 498-506.
60. Wang J. Lv y Zhang Liu B. Jiang R. Han G. Xu. R. Zhang X. (2010) *sonocatalytic degradation of organic dyes and comparison of catalytic activities of TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composites under ultrasonic irradiation ultrason sonochem* 17, 642-648.
61. Sisakala R. Shirole A.R. sudrasn V. Kamble V.S. Sudakar C. Naik R. Rao R. Bharadwa S.R. (2010) *role of support on the photocatalytic activity of titanium oxide applied catalysis general* 392, 245-252.
62. Sangeeth P. y Che Y. (2009) *preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub> stream on Au/CeO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> catalysts international of hydrogen energy* 34, 7342-7347.
63. López T. Rojas F. Alexander Katz R. Galindo F. Balankin A. Buljanc A. (2004) *porosity structural and fractal study of sol-gel CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> oxides journal of solid state chemistry* 177, 1873-1885.

- 
64. Pavasupree S. Suzuki Y. Pivsa Ar. S. Yoshikaw S. (2005) preparation and characterization of mesoporous  $TiO_2-CeO_2$  nanopowders respond to visible wavelenght journal of Solid State Chemestru 178, 128-134.
65. Dedkova K. Matejova L. Matejova K. peiketorva P. MAmulova K. Kukutschova J. (2013) study of the antibacterial activity of cerium doped  $TiO_2$  photocatalysts paper presented at the sientific meeting if the nanocon Brno. Czech Republic 16-18.
66. Jaimes Ramirez Vergara Sanchez, Silva Martinez (2012) solar assisted degradation of acid orange 7 textile dye in aqueous solution by Ce doped  $TiO_2$  mexivan journal of scientific research 42-55.
67. Ghasemi S. Setayesh S. Habibi A. Hormozi M. gholami (2012) Assembly of  $CeO_2-TiO_2$  nanoparticles prepared in room temperatura ionic liquido n graphene nanosheets for photocatalytic degradation of pollutants J. Hazard Mater 200, 170-178.
68. Galindo F. Gomez R. Aguilar M. (2008) photodegradation of the herbicide 2-4 dichlorophenoxyacetic acid nanocrystalline  $TiO_2-CeO_2$  sol-gel catalyts J. Mol Catal Chem 281, 19-125.
69. Fang J. bao H. He B. Wang F. Si D. Jiang Z. Pan Z. Wei S. Huang W. (2007) interfacial and Surface structures of  $CeO_2-TiO_2$  Mixed oxides J. Phys Chem C. 111, 19078-19085.
70. Ko J.B. Choi S-M. Kang I-C. Han J-K (2010) synthesis and vicible light photocatalytic activity of porous  $CeO_2-TiO_2$  composite poder J. Ceramic Processing Research 123-125.
71. Tiejun C. Yuchao L. Zhenshan P. Yunfei L. Zongyuan W. Qian D. (2009) photocatalytic performance of  $TiO_2$  catalyts modified by  $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $ZrO_2$  and  $CeO_2$  J enviromental Science 997-1004.
- p
72. Zhu H. Qin Z. Shan W. Shen W. y Wang J. (2007) Co oxidation at low temperatura over Pd supported on  $ceO_2-TiO_2$  composite oxide catalyts Today 126, 382-386.
73. Zhou G. Hanson J y Gorte R.R. (2008) thermodynamic invetigation of the redox proprieties of ceria titania mixed oxides applied catalysis general 335, 153-158.
74. Zaharescu M. Wittmar A. Teodorescu V. Andronescu C. Veith M. (2009)  $TiO_2-CeO_2$ nanometric powders prepared by sol-gel method Z. Anorg Allg Chem 635, 1915-1924.
75. Pope E.A. Sakka S. y Klein L.C. (1995) sol-gel sciencie and technology ceramic transactions vol 55 Weaterville Ohio.
76. Brinker C. J, y Schwrer G.W. (1991) sol-gel processing Ecademic Press inc New York.





77. Livage J. Henry M. Sanchez C. (1988) *sol-gel chemistry of transition metal oxides progress in solid state chemistry* 18, 259.
78. Kozuka H. y Sakka S. *handbook of sol-gel science and technology processing, characterization and application volume I* Kluwer academic Publisher Osaka Japan.
79. Zhang F. Chan SW. Spanier J.E. Apak E. Jin Q. Robinson RD. Herman IP (2002) *cerium oxide nanoparticles size-selective formation and structure analysis* *appl phys lett* 80, 127-129.
80. Zhu h: Qin Z. Shan W. Shen W. y Wang J. *Pd/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst for CO oxidation at low temperatura a TPR study with H<sub>2</sub> and CO as reducing agents (2004)* *Journal of Catalysis* 225, 267-277.
81. Dauscher A. Wehrer P. Hilaire L. *influence of the preparation method on the characteristics of TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> supports (1992)* *catalysis letters* 14, 171-183.
82. Tsai S.J. Cheng S. (1997) *effect of TiO<sub>2</sub> crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants* *Catal Today* 33, 227-237.
83. Lowell S. Shields J.E. Thomas M.A. Thommes M. (2004) *Characterization of porous solids and powders Surface area pore size and density. The Netherland Kluwer Academic Publishers.*
84. Hori C.E. Ng K.Y.S. Brenner A. Rahmoeller K.M. Belton D. (2001) *The effects of aging temperatura and aging time on the oxygen storage capacity of Pt-Rh/CeZrO<sub>2</sub>* *catalysis J. Eng* 18(1) 23-33
85. Yao H. C. Yao Y. f. (1984) *ceria in automotive exhaust catalyts I. Oxygen storage* *J. Catal* 86, 254-265.
86. Jones A. y McNicole B. (1986) *temperatura programmed reduction for solids materials characterization* Marcel Dekker Inc.
87. Wang R. Xu H Liu X. Ge Q. Li W (2006) *role of redox couples of Rh<sup>0</sup>/Rh and Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming over Rh-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst* *appl Catal A.* 305, 204-210.
88. Vis J.C. van Blik H.F.J. Huizinga T. van Grondelle J. Prins R. (1985) *the morphology of rhodium supported on TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as studied by temperature programmed reduction oxidation and transmission electron microscopy* 333-345.
89. Cuauhtemoc I. *catalizadores de Rh- soportado y su aplicación en la oxidación catalítica en fase liquida de aditivos contaminantes presentes en la gasolina. Tesis de doctorado, departamento de química. UAM* <http://148.206.53.84/itesiuami/UAMI14202.pdf>.



- 
90. Burroughs P. Hamnett A. Orchard A.F. Thornton G. (1976) satellite structure in the X-ray photoelectron spectra binary and mixed oxides of lanthanum and cerium *J. Chem Dalton* 17, 1686-1698.
  91. Soria J. Coronado J.M. Conesa J.C. (1996) spectroscopic study of oxygen adsorption on  $\text{CeO}_2/\text{gamma-Al}_2\text{O}_3$  catalyst supports *J. Chem Soc-Faraday Trans* 1619-1626.
  92. Mamontov E. Egami T. Brexny R. Koranne M. Tyagi S. (2000) lattice defects and oxygen storage capacity of nanocrystalline ceria and ceria-zirconia *J. Phys Chem B.* 104, 11110-11116.
  93. Figaj M. y Becker K.D. (2001) An electron paramagnetic resonance study of impurities *Solid State Ionics* 141-142, 507-512.
  94. Quintanar C. Caballero R. Barreto J. Chaviera E. Marinero E. (2010) structural and electronic properties of cubic  $\text{CeO}_2$  unpaired electrons in  $\text{CeO}_2$  *international journal of Quantum Chemistry* 2949-2954.
  95. Cousin R. Abi-Aad E. Capelle S. Courcot D. Lamonier J.F. (2007) Physico-chemical study of impregnated Cu and V species on  $\text{CeO}_2$  support by thermal analysis XRD, EPR, V-MAS-NMR and XPS *J. Mater* 42, 6188-6196.
  96. Abi-aad E. Bechara R. Grimblot G. Aboukais A (1993) preparation and characterization of  $\text{CeO}_2$  under oxidizing atmosphere thermal analysis XPS and EPR study *Chem Mater* 5, 793-797.



ANEXO A

Calculo de la altura del lecho catalítico.

$$\frac{V}{v_0} \text{ donde } LHVS = \frac{1}{\tau} = 5200 \text{ hr}^{-1} \text{ y } v_0 = 208 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$$

$$V = \frac{208 \frac{\text{ml}}{\text{min}}}{52000 \frac{1}{\text{hr}} \times \frac{1 \text{ hr}}{60 \text{ min}}}, V = 0.24 \text{ cm}^3$$

$$\Phi_{\text{REACTOR}} = 1.5 \text{ cm}$$

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



## Anexo B

### SECUENCIA DE CÁLCULO PARA LA OBTENCIÓN DE 10 g DE CATALIZADOR Pt-Rh/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

Considerando 1.5% w de Ceria y 0.1% de ambos metales Pt-Rh, y las siguientes relaciones molares:

$$\frac{n_{ALCOHOL}}{n_{Alcoxido}} = 60$$

$$\frac{n_{AGUA}}{n_{Alcoxido}} = 20$$

$$\frac{n_{AGUA}}{n_{Alcoxido}} = 0.05$$

Cálculo de la masa de Ceria CeO<sub>2</sub>:

$$m_{CeO_2} = 10g_{Pt-Rh/TiO_2-CeO_2} \times \left[ \frac{1.5\%}{100\%} \right] = 0.15 g$$

Cálculo de masa de metales preciosos:

$$m_{Pt} = 10g_{Pt-Rh/TiO_2-CeO_2} \times \left[ \frac{0.1\%}{100\%} \right] = 0.01 g$$

$$m_{Rh} = 10g_{Pt-Rh/TiO_2-CeO_2} \times \left[ \frac{0.1\%}{100\%} \right] = 0.01 g$$

Cálculo de masa de la Titania TiO<sub>2</sub>:

$$m_{TiO_2} = 10g_{Pt-Rh/TiO_2-CeO_2} - (metales + ceria)$$

$$m_{TiO_2} = 10g_{Pt-Rh/TiO_2-CeO_2} - (0.01 + 0.01 + 0.15)g = 9.83 g$$

Masa de Titanio Ti<sub>2</sub>:



$$m_{Ti_2} = 9.83 g_{TiO_2} \times \left[ \frac{95.72 \frac{g}{gmol}}{79.86 \frac{g}{gmol}} \right] = 11.7822 g$$

Calculo de Butóxido de Titanio ( $Ti(OC_4H_9)_4$ ) al 100%:

$$m_{Ti(OC_4H_9)_4} = 11.7822 g_{Ti} \times \left[ \frac{339.86 \frac{g}{gmol}}{95.72 \frac{g}{gmol}} \right] = 41.8334 g$$

Calculo de masa Butóxido con pureza :

$$m_{Ti(OC_4H_9)_4@97\%} = 41.8334 g_{Ti(OC_4H_9)_4} \times \left[ \frac{100\%}{97\%} \right] = 43.1272 g$$

Calculo de volumen  $Ti(OC_4H_9)_4$  al 97%:

$$V_{Ti(OC_4H_9)_4@97\%} = \left[ \frac{m_{Ti(OC_4H_9)_4@97\%}}{\rho_{Ti(OC_4H_9)_4@97\%}} \right] = \left[ \frac{43.1272 g}{0.96} \right] = 44.9241 ml$$

De la relación molar entre alcohol y alcóxido tenemos:

$$n_{ALCOHOL} = 60 \times n_{ALCÓXIDO} = \left[ \frac{43.1272 g}{339.86 \frac{g}{gmol}} \right] = 7.6138 gmol$$

Cálculo de alcohol al 100%:

$$m_{ALCOHOL@100\%} = 7.6138 gmol \times 60 \frac{g}{gmol} = 456.829 gmol$$

Cálculo de masa de alcohol con pureza:

$$m_{ALCOHOL@99.9\%} = 456.829 g \times \frac{100\%}{99.9\%} = 457.2863 g$$

Cálculo del volumen de alcohol al 99.9%:

$$V_{ALCOHOL@99.9\%} = \left[ \frac{m_{Alcohol@99\%}}{\rho_{Alcohol@99\%}} \right] = \left[ \frac{457.2863 g}{0.79 \frac{g}{ml}} \right] = 578.8434 ml$$

Volumen de alcohol para el reactor:

$$V_{Reactor} = V_{Alcohol} - [V_{ENBUDO 1} + V_{ENBUDO 2}] = 578.8434 ml - [120 + 70]ml = 388.8434 ml$$

De la relación molar entre agua y alcóxido tenemos:



$$n_{\text{Agua}} = 20 \times n_{\text{ALCÓXIDO}} = 20 \times \left[ \frac{43.1272 \text{ g}}{339.86 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}} \right] = 2.5379 \text{ gmol}$$

Cálculo de la masa y volumen de agua:

$$m_{\text{AGUA}} = 2.54 \text{ gmol} \times 18 \left[ \frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right] = 45.72 \text{ g}$$

$$V_{\text{AGUA}} = \left[ \frac{m_{\text{Agua}}}{\rho_{\text{Agua}}} \right] = \left[ \frac{45.72}{1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} \right] = 45.72 \text{ ml}$$

De la relación molar entre ácido y alcóxido:

$$n_{\text{ALCOHOL}} = 0.05 \times n_{\text{ALCÓXIDO}} = \left[ \frac{43.1272 \text{ g}}{339.86 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}} \right] = 0.0063 \text{ gmol}$$

Calculando la masa del ácido @ 100%:

$$m_{\text{Acido@100\%}} = 0.0063 \text{ gmol} \times 63 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] = 0.3997 \text{ g}$$

Calculando la masa del ácido nítrico @ 69.9%:

$$m_{\text{Acido@69.9\%}} = 0.3997 \text{ g} \times \left[ \frac{100\%}{69\%} \right] = 0.5793 \text{ g}$$

Calculando el volumen del ácido nítrico @ 69.9%:

$$V_{\text{Acido}} = \left[ \frac{V_{\text{Acido}}}{\rho_{\text{Acido}}} \right] = \left[ \frac{0.5793 \text{ g}}{1.51 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} \right] = 0.3836 \text{ ml}$$

Calculo de la masa de cerio:

$$m_{\text{Ce}} = 0.15 \text{ g CeO}_2 \times \left[ \frac{140 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}}{172 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}} \right] = 0.122 \text{ g}$$

Cálculo de la masa de nitrato de cerio hexahidratado al 100%:

$$m_{\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.122 \text{ g} \times \left[ \frac{434 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}}{140 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}} \right] = 0.3782 \text{ g}$$



---

Cálculo de la masa de nitrato de cerio hexahidratado al 100%:

$$m_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O @ 99.9\%} = 0.3782g \times \left[ \frac{100\% \frac{g}{gmol}}{99.9\% \frac{g}{gmol}} \right] = 0.3785 g$$

## ANEXO C ENSAMBLE

Considerando el diagrama de flujo del equipo de la figura 8, 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 con la mezcla. Todos los gases de reacción se encuentran dirigidos al reactor o al "By-Pass", para después ser enviados al catarómetro o al cromatógrafo, utilizado para cualificar, cuantificar, 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 se realicen las operaciones requeridas y lo hagan de manera eficiente, de tal manera que los resultados sean confiables, reproducibles y veraces. Esta es la razón por la cual los equipos deben ser calibrados antes de usarse.

**Calibración de las válvulas controladoras de flujo másico (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>, de la misma manera se calibra el resto de controladores de flujo másico.

**Calibración de las válvulas controladoras de flujo másico (VC)**

Se llevó a cabo con un 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 la calibración promedio del sistema de calentamiento así como las de calibración promedio contra tiempo para ambas programaciones como se muestra en las figuras C2 y C3.





Calibración del catarómetro.

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

Reducción de los catalizadores y soportes por la técnica de termoreducción 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 de la muestra problema.

Programar el sistema de calentamiento a diferentes condiciones de operación.

Alimentar la mezcla gaseosa de H<sub>2</sub>/Ar<sub>2</sub>.

Encender el catarómetro y realizar ajustes en él, así como 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.