



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS
DE HIDALGO



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE COMPUESTOS DE LA
FORMA $Ce_{1-x}M_xO_2$ {DONDE M = Ru, In e Ir}, APLICABLES EN
LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS**

TESIS PRESENTADA POR:

EUNICE VARGAS VIVEROS

A LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA

MORELIA, MICHOACÁN.

SEPTIEMBRE DE 2007

RESUMEN

ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE COMPUESTOS DE LA FORMA $Ce_{1-x}M_xO_2$ {DONDE M = Ru, In e Ir}, APLICABLES EN LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

POR

EUNICE VARGAS VIVEROS

SEPTIEMBRE DE 2007

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

DIRIGIDA POR: DR. J. RICARDO RANGEL SEGURA

La contaminación ambiental es un tema en el cual la sociedad ha estado preocupada las últimas décadas debido al daño que ocasiona en la salud del hombre, el bienestar de los animales y plantas, y el deterioro en los materiales.

Es por ello que, buscando nuevas alternativas para la reducción de los contaminantes atmosféricos a través de la aplicación de catalizadores, el presente proyecto; tuvo como objetivo principal, encontrar nuevos materiales que contengan propiedades sobresalientes para ser aplicables en reacciones de oxidación. Estas características son su capacidad para almacenar y liberar oxígeno, que proporcionen una actividad catalítica elevada, es decir, que presenten una conversión cercana a 100%, a temperaturas bajas, próximas a la temperatura ambiente.

Con tal propósito, se prepararon catalizadores a partir de sales orgánicas, impurificando al óxido de cerio con los elementos: rutenio, indio e iridio, con dos niveles de impurificación, 5 y 10% atómico; mediante el proceso sol-gel, para formar soluciones sólidas de la forma $Ce_{1-x}M_xO_2$.

Se determinó que el mejor sistema catalítico fue Ce-Ru, seguido por el sistema Ce-Ir ya que presentaron mejores características con respecto al óxido de cerio puro, lográndose una conversión de 100% a una temperatura de 90°C, aproximadamente. Los compuestos Ce-Ru, se activan una temperatura de 25°C El sistema Ce-In, logra conversiones del 100%, sin embargo; su

temperatura de activación es superior al CeO_2 . Se concluye, de manera general, que los catalizadores son muy eficientes, dado que sus valores de conversión son cercanos al 100%, activándose además a temperaturas cercanas a temperatura ambiente.

DEDICATORIA

A DIOS,

Por darme la oportunidad de ser feliz brindándome los medios adecuados para ello.

A MIS PADRES,

Carlos Vargas Estrada y Ma. de la Luz Viveros Servin
por el amor con que me han hecho crecer, el respeto y la educación.

Por haber creado tan maravillosa familia,
de la cual estoy orgullosa de formar parte.

A MIS HERMANOS

Luz María, Carlos, Armando y Saleta Lizbeth
por la alegría, la amistad íntima
y el apoyo mutuo en este proceso
continuo de ser feliz.

A MI MAMÁ SALETA

Por su gran integridad, bondad y fortaleza,
que me han enseñado a crecer humanamente.

A MIS ABUELITOS

Q.e.p.d. por el buen ejemplo y sencillez que me dieron.

A MIS FAMILIARES,

Especialmente a mi tío Jaime, mi tía Rosa y mi tía Consuelo
Que han sido pilares fuertes en mi formación.

ÍNDICE GENERAL

	Página
Resumen	iii
Dedicatoria	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	xi
Agradecimientos	xii
Capítulo 1. Introducción.	
1.1 Descripción del proyecto	2
1.2 Objetivos	2
1.3 Justificación	3
1.4 Alcance	3
1.5 Hipótesis	3
Capítulo 2. Antecedentes	
2.1 Contaminación ambiental	4
2.2 La atmósfera	5
2.3 Contaminación atmosférica	7
2.4 Clasificación de los contaminantes	8
2.5 Contaminación del aire	10
2.6 Efectos de la contaminación del aire	12
2.7 Origen del monóxido de carbono	14
2.8 Marco teórico	16
2.9 Proceso Sol-Gel	18
2.10 Catálisis ambiental	23
Capítulo 3. Parte experimental	
3.1 Materiales	37
3.2 Metodología	37
3.3 Caracterización	40
Capítulo 4. Presentación y discusión de resultados	

4.1 Área superficial	44
4.2 Microscopía electrónica de barrido	47
4.3 Energía por dispersión de electrones	56
4.4 Difracción de rayos X	58
4.5 Actividad catalítica	65
4.6 Reducción a temperatura programada	69
Conclusiones	73
Recomendaciones	76
Bibliografía	77
Apéndices	80

LISTA DE FIGURAS

	Página
1.1 El medio ambiente como parte esencial de la existencia del hombre	1
2.1 Contaminación ambiental en la Ciudad de México	4
2.2 Contaminación del ambiente por automóviles	5
2.3 Capas de la atmósfera	6
2.4 Clasificación de los catalizadores	16
2.5 Estructura de sales disueltas en agua	19
2.6 Equilibrio hidrólisis	19
2.7 Sustitución nucleofílica	19
2.8 Adición nucleofílica	20
2.9 Sustitución nucleofílica en la oxidación	20
2.10 Mecanismo de oxidación	21
2.11 Adición nucleofílica en la oxidación	22
2.12 Oxidación para metales coordinadamente saturados	22
2.13 Primer paso de la oxidación: crear nucleófilos más fuertes	22
2.14 Segundo paso de la oxidación: crear mejores grupos para retirar fácilmente	23
2.15 Celda unitaria de la estructura del óxido de cerio	24
2.16 Estructura del CeO ₂ usado en convertidores catalíticos como fuente de oxígeno.	25
2.17 Modelo de la estructura de la superficie (110) de RuO ₂ como derivado de un análisis por pérdida de energía	30
2.18 Ruta de reacción propuesta para la reducción selectiva de NO con propeno sobre In/TiO ₂ -ZrO ₂	33
3.1 Diagrama que muestra los pasos de la técnica Sol-Gel	38
4.1 Gráfico de área superficial de los compuestos en estudio	45
4.2 Imagen de CeO ₂ a 3500X obtenida mediante SEM	47

4.3	Imagen de CeO ₂ a 5000X obtenida mediante SEM	47
4.4	Imagen de CeO ₂ a 10000X obtenida mediante SEM	47
4.5	Imagen de partículas de CeO ₂ , mostrando su forma octaédrica	48
4.6	Micro-estructura de nano-partículas de óxido de cerio	48
4.7	Imagen de Ce _{0.95} In _{0.05} O ₂ a 1000X obtenida mediante SEM	49
4.8	Imagen de Ce _{0.95} In _{0.05} O ₂ a 5000X obtenida mediante SEM	49
4.9	Imagen de Ce _{0.95} In _{0.05} O ₂ a 10000X obtenida mediante SEM	49
4.10	Imagen de Ce _{0.90} In _{0.10} O ₂ 1000X obtenida mediante SEM	50
4.11	Imagen de Ce _{0.90} In _{0.10} O ₂ 5000X obtenida mediante SEM	50
4.12	Imagen de Ce _{0.90} In _{0.10} O ₂ 10000X obtenida mediante SEM	50
4.13	Imagen de Ce _{0.95} Ir _{0.05} O ₂ a 1000X obtenida mediante SEM	51
4.14	Imagen de Ce _{0.95} Ir _{0.05} O ₂ a 5000X obtenida mediante SEM	51
4.15	Imagen de Ce _{0.95} Ir _{0.05} O ₂ a 10000X obtenida mediante SEM	51
4.16	Imagen de Ce _{0.90} Ir _{0.10} O ₂ a 1000X obtenida mediante SEM	52
4.17	Imagen de Ce _{0.90} Ir _{0.10} O ₂ a 5000X obtenida mediante SEM	52
4.18	Imagen de Ce _{0.90} Ir _{0.10} O ₂ a 10000X obtenida mediante SEM	52
4.19	Imagen de Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂ a 1000X obtenida mediante SEM	53
4.20	Imagen de Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂ a 5000X obtenida mediante SEM	53
4.21	Imagen de Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂ a 10000X obtenida mediante SEM	53
4.22	Imagen de Ce _{0.90} Ru _{0.10} O ₂ a 1000X obtenida mediante SEM	54
4.23	Imagen de Ce _{0.90} Ru _{0.10} O ₂ a 5000X obtenida mediante SEM	54
4.24	Imagen de Ce _{0.90} Ru _{0.10} O ₂ 10000X obtenida mediante SEM	54
4.25	Nano esferas de CeO ₂ impurificadas con 6 % de Ti	55
4.26	Imágenes de Microscopía de transmisión del compuesto Ce _{0.90} Ru _{0.10} O ₂ , mostrando detalles del crecimiento de los cristales	56
4.27	Imagen representativa del análisis EDS para el Ce _{0.95} In _{0.05} O ₂	57
4.28	Espectro de difracción del CeO ₂ puro que fue sintetizado a partir de C ₆ H ₉ O ₆ Ce·H ₂ O	59
4.29	Celda unitaria del CeO ₂ y vista de los planos (100) [o (200)], (110) del mismo óxido	60

4.30	Difractograma de los compuestos en estudio, mediante difracción de rayos X	61
4.31	Modificación en el tamaño de los cristales, debido a la impurificación del CeO ₂	62
4.32	Imagen del programa Origin 6.1, de la aproximación gaussiana que arroja el área, el centro y el ancho de cada pico, en el análisis por rayos X	64
4.33	Variación de la conversión de CO con respecto de la temperatura	65
4.34	Evolución resultante del experimento TPR con CO para todos los catalizadores	69

LISTA DE TABLAS

	Página
2.1 Principales contaminantes ambientales y sus características	9
2.2 Características de los procesos de adsorción	18
3.1 Compuestos usados como sales precursoras en las síntesis de los catalizadores	37
4.1 Área superficial por BET de compuestos Cu-CeO ₂ , variando el porcentaje de composición de Cu	46
4.2 Tabla representativa de los porcentajes en peso y atómico de Ce _{0.95} In _{0.05} O ₂	57
4.3 Tabla comparativa de estequiometría propuesta y obtenida en este proyecto	58
4.4 Tabla que muestra el tamaño promedio de los cristales para cada catalizador	63
4.5 Tabla comparativa de las temperaturas al inicio de la reacción (T _a) y al 50% (T ₅₀) y 95% (T ₉₅) de conversión; así como la relación del área superficial	67
4.6 Energía de activación de los compuestos en estudio	68
4.7 Oxígeno disponible en los compuestos sintetizados	70

AGRADECIMIENTOS

A LA UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

mediante la División de Estudios de Posgrado
de la Facultad de Ingeniería Química
por la formación recibida durante el programa de
Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

AL CENTRO DE CIENCIAS DE LA MATERIA CONDENSADA

Por las facilidades brindadas por el apoyo de los equipos.

Especialmente al Dr. Felipe Castellón Barraza y al Dr. Andrey Simakov por sus valiosas
aportaciones e interés en el presente proyecto.

Al Dr. Donald Homero Galván Martínez por la invitación recibida para realizar una estancia de
investigación en dicho Centro.

A la M. en C. Eloisa Aparicio Ceja por el apoyo técnico en Difracción de rayos X.

Al Ing. Israel Gradilla por el apoyo técnico en Microscopía electrónica de barrido.

A Juan Antonio Peralta y Margot Saenz responsables del laboratorio de cómputo.

Al Sr. Efraín Mendoza López jefe de servicios.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

por la beca recibida para realizar los estudios de la Maestría en Ciencias
en Ingeniería Química.

AL ESPACIO COMÚN DE EDUCACIÓN SUPERIOR

por el apoyo otorgado para realizar la estancia científica en
el Centro de Ciencias de la Materia Condensada.

A la COORDINACIÓN DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA

de la UMSNH, por el apoyo otorgado para este trabajo mediante el proyecto 20.7-2006.

Al Dr. Rodolfo Farias, coordinador de la Investigación Científica de la

UMSNH por el apoyo prestado a este proyecto.

AL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

de la UMSNH, mediante el Dr. Cuauhtemoc Maldonado

por las facilidades brindadas.

A la Sra. Victoria Luque Valdivia,

técnico del laboratorio de Difracción de rayos X.

Al Ing. Francisco Solorio González,

técnico del laboratorio de

Microscopía electrónica de barrido.

AL DR. RICARDO RANGEL SEGURA

Asesor en este proyecto

por su valiosa y destacada aportación.

Por ser además un buen instructor en esta línea

de la investigación, que ha inculcado en mí

el continuar con mi formación profesional.

AL COMITÉ TUTORAL DE ESTE TRABAJO DE TESIS:

Dr. Jaime Espino Valencia, Dr. Horacio González Rodríguez,

Dr. Javier Lara Romero, Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

por su atención y sugerencias para este trabajo.

A MIS COMPAÑEROS DE TRABAJO:

Ing. Fernando Huerta Hernández, Ing. Miguel Angel Estrada Arreola,

M. en C. Francisco Becerra Gutiérrez, Ing. Lizbeth Cortés Galván,

Ing. Karla María Rangel Arreola,

por sus amables recomendaciones en el presente proyecto.

A MIS COMPAÑEROS ESTUDIANTES:

M. en C. Francisco Javier. Sánchez Ruiz, Ing. Teoxahual Ocampo Macías,

M. en C. Pedro Navarro Santos, Ing. Beatriz Adriana Martínez Lara,
Ing. Xiomara Alejandra Madrigal Medina, Ing. Gladis Jiménez García,
Ing. Martin Rojas Campanur,
por su amistad y apoyo durante este periodo de formación.

A MIS AMIGOS,
Teoxahual, Martha, Beatriz Adriana, Alicia, Mariana, Paco,
Ricardo, Color, Arturo, Roberto Carlos, Saúl,
Pedro, Armando, Fernando, Victor, Elizeth,
Laura, Nancy, y Lupita,
que siempre estuvieron conmigo compartiendo
los buenos momentos de la vida universitaria.

Especialmente a Edith, por su incondicional amistad
y vivencias inolvidables que hemos compartido
a lo largo de estos 7 años.
Y a Edgar, por el cariño especial
que me ha manifestado.

A Beatriz y Reynaldo, mis amigos cubanos,
por la convivencia sin igual en mi estancia en
la ciudad de Ensenada, B.C.

De la misma manera a Tatiana y Rodolfo
que han sido personas muy importantes, a partir
de dicha estancia de investigación.

Finalmente, a Sabina, Klara y Alexey
mis amigos europeos.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la preocupación por el medio ambiente ha ganado tal interés, que gran parte de la investigación que se hace en diferentes áreas, está destinada a contribuir para dar solución a los problemas que han surgido debido a la contaminación ambiental.

La contaminación del aire es un grave problema, pues nos afecta directamente en la salud y el bienestar de las plantas y animales. Los contaminantes son sustancias que nos afectan adversamente cuando estamos en contacto con ellos. Existen diferentes contaminantes, que pueden clasificarse dependiendo de la fuente, del daño que provocan y de su reactividad.

Este trabajo está enfocado en el estudio de un conjunto de catalizadores destinados a tratar un contaminante del aire, el monóxido de carbono (CO), que por afectarnos directamente y de manera grave, atrae especial interés para reducir sus emisiones.

En este proyecto se han desarrollado varios catalizadores, con el objetivo de convertir eficientemente el monóxido de carbono en otro compuesto con menor impacto hacia el ambiente. La caracterización y evaluación de dichos catalizadores, indica que estos tienen una actividad superior a algunos materiales ya probados y potencial aplicación comercial en la reacción de oxidación estudiada.

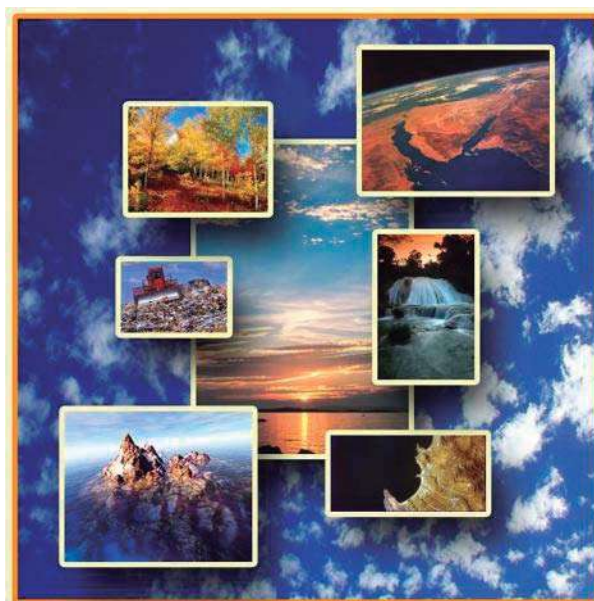


Figura 1.1 El medio ambiente como parte esencial de la existencia del hombre.

1.1 Descripción del proyecto

El presente proyecto comprende la síntesis de catalizadores de $Ce_{1-x}M_xO_2$. Dichos materiales son empleados en el estudio de reacciones de oxidación, tal como: $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ buscando lograr una conversión elevada a temperaturas inferiores a 100 °C. Estos compuestos se prepararon a través de la ruta Sol-Gel, con precursores que contienen cada elemento de interés. Posteriormente se realizó la caracterización mediante técnicas de análisis como lo son: Difracción de rayos X, Microscopía electrónica de barrido y Reducción a temperatura programada; el área superficial se evaluó a través del método BET y su actividad catalítica se probó en un micro reactor de flujo descendente con lecho fijo.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Evaluar la eficiencia de catalizadores de la forma $Ce_{1-x}M_xO_2$ para convertir CO a CO_2 (M representa a los elementos Ru, In, Ir) con dos diferentes grados de impurificación, 5% y 10% atómico.

1.2.2 Objetivos particulares

1. Estudiar el efecto de la impurificación del óxido de cerio con los elementos: Ru, In e Ir; en compuestos de la forma $Ce_{1-x}M_xO_2$. donde M representa a dichos elementos; mediante la caracterización de las diferentes técnicas, como lo son:

- Medición del área superficial.
- Microscopía electrónica de barrido.
- Energía por dispersión de electrones.
- Difracción de Rayos X.
- Reducción a temperatura programada.

2. Estimar la actividad catalítica de los compuestos sintetizados en un micro reactor, mediante la reacción de oxidación del monóxido de carbono, a condiciones normales de presión, en un intervalo de temperatura de 25 °C a 450 °C.

3. Determinar cuál de los catalizadores presenta la mayor eficiencia para la conversión de CO a CO₂; esto es, mayor conversión a la más baja temperatura mostrando estabilidad térmica.

1.3 Justificación

En años recientes la calidad del aire en las grandes ciudades ha venido deteriorándose paulatinamente, por lo cual es de gran importancia sintetizar catalizadores que sean más eficientes (en el ahorro de energía, actividad catalítica) en las reacciones que contemplan la eliminación de contaminantes atmosféricos, en particular, la reacción de oxidación del CO, dado que es este uno de los gases que contribuye en mayor proporción a la contaminación atmosférica.

Es pertinente señalar que se ha elegido al óxido de cerio para realizar este estudio como elemento principal debido a que ha sido empleado exitosamente en convertidores de automóviles; por lo que en el presente proyecto, se pretende preparar catalizadores impurificados empleando elementos que aumenten la eficiencia de este óxido así como disminuir su temperatura de activación.

1.4 Alcance

Mediante este proyecto se pretende sintetizar ciertos compuestos que usados como catalizadores ayuden a mejorar la calidad del aire, haciendo reaccionar de manera eficiente al CO, para transformarlo a una forma química menos dañina.

1.5 Hipótesis

Con la impurificación del óxido de cerio con los elementos Rutenio (Ru), Indio (In) e Iridio (Ir) se espera lograr mejorar sus características estructurales y térmicas; aprovechar su capacidad individual de almacenamiento de oxígeno y obtener catalizadores que sean más activos, es decir, que conviertan el CO a CO₂ al 100% a temperaturas inferiores a 100 °C.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

En el presente capítulo se discute el marco teórico, y se establecen definiciones fundamentales relativas al origen y estudio de la catálisis ambiental, así mismo; se expone el origen y las bondades que presenta el método Sol-Gel elegido para producir los materiales en estudio y finalmente se lleva a cabo una exposición del "estado del arte" de la catálisis ambiental en cuestiones relativas a la eliminación de monóxido de carbono.

2.1 Contaminación Ambiental

La contaminación, del latín *contaminare* “manchar”, es un cambio perjudicial en las características químicas, físicas y biológicas de un ambiente o entorno. Estos cambios se generan de forma natural o por acción del ser humano.



Figura 2.1 Contaminación ambiental en la Ciudad de México.

La contaminación química del ambiente es notable a causa del efecto del crecimiento irresponsable de la población y el desarrollo tecnológico. Los contaminantes ambientales son generalmente percibidos como un problema del siglo XX. Sin embargo, algunos de nuestros problemas de contaminación ambiental más importantes, existieron por décadas hasta que la

tecnología y el conocimiento nos llevaron a entenderlos. Algunos, incluyendo los resultantes de minería, irrigación y generación de energía, representan la acumulación de sustancias a concentraciones dañinas como resultado de la aceleración de los procesos naturales causada por el hombre.

El aire se contamina principalmente a consecuencia de una gran variedad de actividades que desarrollamos de manera cotidiana; tanto en el nivel individual (por ejemplo, el uso del automóvil, fumar, la quema de basura o la utilización de servicios), como en el nivel institucional o empresarial (por ejemplo, en la quema de combustible en la industria o en el uso de disolventes). El resultado de estas actividades es la emisión de gases o partículas contaminantes al aire que pueden afectar nuestra salud y nuestros ecosistemas. [1]



Figura 2.2 Contaminación del ambiente por automóviles.

2.2 La atmósfera

La atmósfera es un componente vital del ambiente humano. Transmite y altera la energía solar que controla nuestro clima; actúa como escudo protector contra los peligrosos impactos de meteoritos y la radiación penetrante, así como los rayos ultravioleta del sol; sustenta el vuelo de las aves y los insectos; y transporta semillas y esporas. Sus gases suministran las materias primas para la vida misma; sin ellas no podríamos existir. [2]

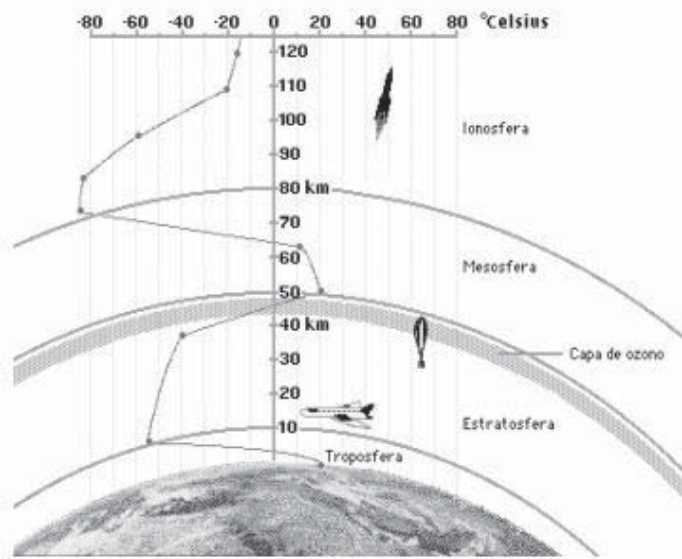


Figura 2.3 Capas de la atmósfera.

2.2.1 Capas de la atmósfera

La atmósfera se divide en diversas capas:

La *troposfera* llega hasta un límite superior (tropopausa) situado a 9 km de altura en los polos y 18 km en el Ecuador. En ella se producen importantes movimientos verticales y horizontales de las masas de aire (vientos) y hay relativa abundancia de agua. Es la zona de las nubes y los fenómenos climáticos: lluvias, vientos, cambios de temperatura, etc., y la capa de más interés para la ecología. La temperatura va disminuyendo conforme se va subiendo, hasta llegar a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ en su límite superior. La *estratosfera* comienza a partir de la tropopausa y llega hasta un límite superior (estratopausa), a 50 km de altitud. La temperatura cambia su tendencia y va aumentando hasta llegar a ser de alrededor de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la estratopausa. Casi no hay movimiento en dirección vertical del aire, pero los vientos horizontales llegan a alcanzar frecuentemente los 200 km/h, lo que facilita el que cualquier sustancia que llega a la estratósfera se difunda por todo el globo con rapidez. Por ejemplo, esto es lo que ocurre con los clorofluorocarbonos, por sus siglas en inglés *CFC*, que destruyen el ozono. En esta parte, se encuentra el ozono, importante porque absorbe las dañinas radiaciones de onda corta. La *mesosfera*, que se extiende entre los 50 km y los 80 km de altura, contiene sólo cerca del 0.1 % de la masa total del aire. La disminución de la temperatura combinada con la baja densidad del aire en la mesosfera, determinan la formación

de turbulencias y ondas atmosféricas que actúan a escalas espaciales y temporales muy grandes. La mesosfera es la región donde las naves espaciales que vuelven a la Tierra empiezan a notar la estructura de los vientos de fondo, y no sólo el freno aerodinámico. [2]

2.2.2 Componentes de la atmósfera

La atmósfera es una mezcla de gases con numerosas partículas en suspensión, unas sólidas y otras líquidas. La atmósfera baja es eléctricamente neutra y contiene pocos iones libres, por lo que en su mayoría se compone de moléculas. En cambio, la atmósfera alta está extensamente ionizada: muchos gases se descomponen en átomos individuales o en radicales libres como el hidroxilo (OH^\cdot). A causa del papel especial que desempeña, el vapor de agua (H_2O) suele tratarse por separado. En este caso se dice que la atmósfera está compuesta de aire seco y vapor de agua, además de partículas en suspensión. Casi todos los gases tienen concentración constante. El oxígeno y el nitrógeno, ambos con dos átomos, constituyen el 99.04% en volumen, en tanto que los átomos de argón inerte el 0.93%. Los demás constituyentes del aire seco sólo equivalen al 0.03%. El dióxido de carbono, por ejemplo, es indispensable para la vida y tiene importancia crítica para el control del clima. El ozono, presente principalmente arriba de 15 km de altitud, es muy tóxico y también afecta el clima; además nos protege de la radiación ultravioleta dañina. Otros constituyentes presentes en cantidades muy pequeñas son dióxido de azufre (SO_2), monóxido de carbono (CO), óxidos de un solo nitrógeno (NO_x) y diversos contaminantes.

2.3 Contaminación atmosférica

Se dice que una condición atmosférica, en la que existen sustancias con concentraciones más altas que los niveles del ambiente, está contaminada si tiene efectos que se pueden medir sobre los humanos, animales, flora o materiales (por ejemplo la lluvia ácida sobre los edificios).

El CO , así como el CO_2 se encuentran dentro de los principales compuestos contaminantes del aire, y sus fuentes emisoras son: las centrales térmicas, el tráfico, el calentamiento doméstico y la incineración de residuos. Es importante mencionar que el CO_2 no es un contaminante en sentido estricto, ya que daña la parte alta de la estratosfera, donde en

conjunto con otros compuestos provocan el efecto invernadero, pero no la calidad del aire que respiramos. [2]

2.4 Clasificación de los contaminantes

Los contaminantes primarios son aquellos que son emitidos de fuentes identificables. Los más significativos son: SO₂, CO, NO_x, SO_x, partículas, hidrocarburos y metales.

Los contaminantes secundarios son aquellos que se forman en la atmósfera por reacciones químicas, se incluyen: O₃, otros oxidantes fotoquímicos, por ejemplo: nitrato de peroxiacetilo (NPA), e hidrocarburos oxidados.

Los contaminantes de referencia que se definen por los Estados Unidos de América (EE UU), Unión Europea (UE) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) incluyen: CO, NO₂, O₃, SO₂, PM-10 (materia particulada de diámetro < 10 μm) y plomo. [1]

2.4.1 Principales contaminantes de la atmósfera

Los primeros episodios de contaminantes del aire eran detectables con claridad por medio de los sentidos, sin ayudas o instrumentos especiales. Las partículas de las atmósferas urbanas reducían la visibilidad y eran sucias desde el punto de vista estético. El dióxido de azufre tenía olor, hacía que las superficies plateadas se tornaran negras, causaba daños a las plantas y, en situaciones extremas dificultaba la respiración. El ozono causaba que los materiales de caucho y sintéticos se deterioraran con gran rapidez, y el *smog* fotoquímico con altas concentraciones de ozono causaba lagrimeo. Se encontró que los óxidos de nitrógeno NO y NO₂, y los hidrocarburos, de los cuales existen varias miles de especies diferentes, eran precursores del ozono y el nitrato de peroxiacetilo, que causa graves daños a las plantas en concentraciones muy bajas, se formaban por reacciones fotoquímicas en una capa poco profunda de la atmósfera en la superficie terrestre. También se reconocía que el monóxido de carbono representaba un grave peligro para la salud a concentraciones muy bajas. A medida que aumentó la popularidad y el uso del automóvil, se hizo evidente que la concentración de monóxido de carbono en el nivel de las calles en las áreas más congestionadas podía ser suficientemente alta para afectar el desempeño de las personas expuestas a ella durante periodos prolongados.

Tabla. 2.1 Principales contaminantes ambientales y sus características.

Contaminante	Fuente	Niveles	Consecuencias
Partículas suspendidas, PS	Motores de combustión Vehículos automotores Procesos industriales Incineración	X anual < 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ X día < 260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Incremento en resistencia de vía aérea Inflamación del epitelio respiratorio Estimulación de epitelio laríngeo y nasal
Ozono, O_3	Reacción fotoquímica: Óxido de nitrógeno + hidrocarburos.	< 215 mg/m^3 0.12 ppm durante 1 hora	Cefalea, mareo, lagrimeo, y fotofobia Efecto oxidativo de mucosas Tos, disnea, broncoespasmo, asma
Monóxido de carbono, CO	Motores de combustión Vehículos automotores Procesos industriales Incineración	< 10$\text{mg}/\text{m}^3/8\text{hrs}$ < 9$\text{ppm}/8\text{hrs}$ < 35ppm/hr	Carboxihemoglobinemia Transtorno en transporte de O_2 Hipoxia tisular
Óxidos de nitrógeno, NO_2 , NO	Motores de combustión Vehículos automotores Procesos industriales Fertilizantes	X anual < 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ X anual < 0.05 ppm	Inflamación de vías respiratorias Edema pulmonar y bronquiolitis Cianosis y disnea Lluvia ácida
Bióxido de azufre, SO_2	Combustión de aceites y de carbón Plantas de ácido sulfúrico	X anual < 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ X anual < 0.03 ppm X día < 365 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ X día < 0.14 ppm	Aumento en la resistencia de vía aérea. Broncoespasmo y edema Lluvia ácida
Plomo, Pb	Motores de combustión Vehículos automotores Procesos industriales Pinturas, cerámica Bacterias	X 3 meses 1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Trastornos psicomotores Disminución del desarrollo intelectual
Bióxido de carbono, CO_2	Todo tipo de combustión	< 5,000 ppm/5h	Efecto invernadero en atmósfera Calentamiento del planeta

2.5 Contaminación del aire

Los contaminantes del aire son sustancias que, cuando están presentes en la atmósfera, afectan de manera adversa la salud de humanos, animales, plantas o vida microbiana; dañan materiales, o interfieren con el disfrute de la vida.

2.5.1 Episodios de la contaminación del aire

La ciencia y la tecnología del control de la contaminación del aire tiene una antigüedad de sólo unas cuantas décadas, y nuestros conocimientos se están desarrollando con gran rapidez. Por ejemplo, la mayor parte de los instrumentos que se utilizan en la actualidad para medir la calidad del aire se crearon en la última década. No obstante, los cambios que se han producido en las características de los contaminantes, es ventajoso hacer un breve repaso histórico de la contaminación del aire que se han registrado, con énfasis en los que han tenido una influencia mayor en las actividades de control y en lo que se aprendió de cada incidente.

852	Londres, Inglaterra. Quejas de aire impuro debido a la quema ineficiente del carbón en parrillas abiertas con fines de calefacción.
1100-1200	Londres, Inglaterra. Se aprobaron varias leyes del parlamento en relación con la contaminación del aire.
1864	Se interpuso la primera demanda relacionada con la contaminación del aire en St. Louis Missouri.
1891	Londres, Inglaterra. Un exceso de 1,484 fallecimientos se atribuyó a la contaminación del aire.
1939	Londres, Inglaterra. Se informó de un exceso de 1,300 muertes durante un periodo de 4 días de niebla intensa.
1926	En <i>Public Health Service</i> (Servicio de Salud Pública) de EUA hizo observaciones de carga de partículas en siete ciudades importantes, se les identificó como ciudades clase I con una “precipitación” de 3,600 µg de partículas por metro cúbico de aire.
1930	Se informó de una “epidemia” en el valle del Mosa, en Bélgica. Se informó de 63 descensos, y unas 8,000 personas enfermaron durante un periodo intenso de smog.

1948	Donora, Pensilvania. Se produjo un episodio grave de contaminación del aire del 25 al 31 de octubre en una comunidad de unos 14,000 habitantes.
1952	Londres, Inglaterra. La cantidad de 4,000 fallecimientos se atribuyó a la contaminación de aire durante un periodo de 4 días.
1956	Se aprobó la British Clean Air Act (Ley británica para el aire limpio).
1963	Se aprobó la U.S. Clean Air Act (Ley para el aire limpio de EUA).
1970	Se estableció la EPA de EUA.
1971	Se aprobó la Canadian Clean Air Act (Ley para el aire limpio canadiense).

Todos estos episodios han tenido efectos significativos en la salud. Además, han ocurrido incidentes de graves daños a cultivos, bosques y materiales, y los costos han sido sustanciales. [2]

En muchos países de Europa y en Estados Unidos, tienen organizaciones que regulan las emisiones de contaminantes mediante diferentes normas.

En México, la Dirección de Investigación sobre la Calidad del Aire (DICA), tiene el propósito de investigar estas fuentes de contaminación y sus impactos para poner en práctica nuevas formas de reducir la contaminación de aire al nivel local y regional con el firme compromiso de proteger al medio ambiente y la salud. [1]

La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) es la dependencia de gobierno que tiene como propósito fundamental "fomentar la protección, restauración y conservación de los ecosistemas y recursos naturales, y bienes y servicios ambientales, con el fin de propiciar su aprovechamiento y desarrollo sustentable" (Ley Orgánica de la Administración Pública, Artículo 32 bis reformada en el DOF del 25 de febrero de 2003).

El 30 de noviembre del año 2000, se cambió la Ley de la Administración Pública Federal dando origen a la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). El cambio de nombre, va más allá de pasar el subsector pesca a la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA) pues, de lo que se trata, es de

hacer una gestión funcional que permita impulsar una política nacional de protección ambiental que dé respuesta a la creciente expectativa nacional para proteger los recursos naturales y que logre incidir en las causas de la contaminación y de la pérdida de ecosistemas y de biodiversidad, la SEMARNAT ha adoptado un nuevo diseño institucional y una nueva estructura ya que actualmente la política ambiental es una política de estado, por lo que el medio ambiente adquiere gran importancia al establecerse como un tema transversal inserto en las agendas de trabajo de las tres comisiones de gobierno: Desarrollo Social y Humano, Orden y Respeto y Crecimiento con calidad. [3]

El Instituto Nacional de Ecología (INE), tiene como misión la generación de información científica y técnica sobre problemas ambientales y la capacitación de recursos humanos, para informar a la sociedad, apoyar la toma de decisiones, impulsar la protección ambiental, promover el uso sustentable de los recursos naturales, y apoyar a la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales en el cumplimiento de sus objetivos.

Es un organismo público líder en la investigación ambiental aplicada, que desarrolla y promueve proyectos de cooperación científica que contribuyen efectivamente a resolver los grandes problemas ambientales de México, y que apoyan la conservación y restauración del medio ambiente en todo el país. [4]

2.6 Efectos de la contaminación del aire

A continuación se muestran algunos ejemplos de los efectos de la contaminación del aire. Todos ellos identifican impactos locales, observables o mensurables, porque es muy difícil obtener correlaciones directas entre contaminantes específicos y efectos de exposiciones a largo plazo o a grandes distancias. Uno de los efectos locales más evidentes de las partículas en la atmósfera es una reducción de la visibilidad. Hace sólo unas cuantas décadas era claramente visible la suciedad causada por el hollín y el humo en casi todos los centros urbanos. En los episodios de la contaminación de aire ya citados, la presencia local de gases era objetable a causa de su olor, su sabor o sus obvios efectos corrosivos o químicos. En la actualidad estas graves molestias sensoriales se presentan en pocos casos. No obstante, persisten efectos sutiles en la salud, como irritación de los ojos o la nariz o dificultades para respirar. En casos extremos sus

efectos nocivos alcanzan el cerebro como es el caso del CO y el estómago. Los daños a la vegetación por exposición crónica a contaminantes atmosféricos puede ser uno de los síntomas precursores más evidentes que permiten identificar la contaminación del aire. La contaminación crónica se refiere a la exposición de un contaminante durante un largo periodo de tiempo pero a un nivel relativamente bajo.

2.6.1 Efectos en los materiales

Hay cinco mecanismos de deterioro en los materiales que han sido atribuidos a la contaminación del aire, los cuales son: abrasión, deposición y remoción, ataque químico directo, ataque químico indirecto y corrosión electroquímica.

2.6.2 Efectos en la salud

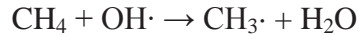
El sistema respiratorio es el indicador primario de los efectos de la contaminación del aire en humanos.

El CO, gas incoloro, inodoro es letal para humanos dentro de pocos minutos a concentraciones excedidas a 5000 ppm. El CO reacciona con la hemoglobina en la sangre para formar carboxihemoglobina (COHb). La hemolobina tiene una más afinidad por el CO que por el oxígeno. Es por ello, que la formación de COHb priva efectivamente al cuerpo de oxígeno. A niveles de 5 a 10% de COHb, la percepción visual, la destreza manual, y la habilidad para aprender son impedidas. Una concentración de 50 ppm de CO por 8 horas resultará en un nivel de COHb de aproximadamente 7.5%. A de niveles de 2.5 a 3% de COHb las personas con enfermedades del corazón no pueden realizar ciertos ejercicios tan bien como deberían con la ausencia de COHb. Una concentración de 20 ppm de CO en 8 horas resultará en un nivel de COHb de aproximadamente 2.8%. (¡Es importante decir que el promedio de la concentración de CO inhalada por fumar es 200 a 400 ppm). Las poblaciones sensibles son las que tienen enfermedades del corazón y circulatorias, enfermedades pulmonares, fetos en desarrollo y aquellos con condiciones que causen el incremento en la demanda de oxígeno, como la fiebre.

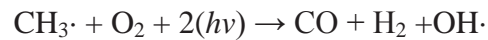
[5]

2.7 Origen del Monóxido de Carbono

La oxidación incompleta del carbono da lugar a la producción del monóxido de carbono. La formación natural de CO resulta del paso intermedio en la oxidación del metano. El radical hidroxilo (OH·) sirve como el agente oxidante. Se combina con metano para formar un radical alfil:



La reacción es seguida por unas series complejas de 39 reacciones, las cuales se simplifican a la siguiente:



Esto muestra que CH₃ y O₂ son destruidos por un fotón de energía de luz ($h\nu$). El símbolo ν es por la frecuencia de la luz. La h es la constante de Planck = 6.626×10^{-34} J/Hz.

Las fuentes antropogénicas (aquellas asociadas con las actividades del comportamiento humano) incluyen los motores de vehículos, la quema de combustibles fósiles para la electricidad y calor, procesos industriales, desechos sólidos y la quema miscelánea de cosas, tales como hojas. Aproximadamente 1×10^{13} moles de CO están referidas a estas fuentes. Los vehículos de motor constituyen más del 60 por ciento de esta emisión.

El cambio aparentemente no significativo del nivel global atmosférico de CO ha sido observado en los pasados 20 años, sin embargo; la contribución antropogénica se ha duplicado en el mismo periodo. Por lo que se cree que el CO puede consumirse mediante otros mecanismos tales como: [6]

1. Reacción con radicales hidroxilos para formar dióxido de carbono.
2. La remoción mediante microorganismos.

2.8 Marco teórico

2.8.1 Catálisis Heterogénea

La catálisis es el proceso a través del cual se modifica la velocidad de una reacción química. Generalmente involucra a una especie, conocida como catalizador, que ni se produce ni se consume en la reacción, que participa en una reacción intermedia adicional y que sirve para reducir la barrera de la energía, que es la energía necesaria para que se lleve a cabo cierta reacción.

Existen tres tipos generales de catálisis, dependiendo de la naturaleza de la sustancia que aumenta la velocidad: catálisis heterogénea, catálisis homogénea y catálisis enzimática.

En la catálisis heterogénea, los reactivos y el catalizador están en fases distintas. Por lo general el catalizador es un sólido y los reactivos son gases o líquidos.

La actividad de los catalizadores depende en parte de la extensión de su área superficial, pues tiene un efecto muy pronunciado sobre la cantidad de gas adsorbido y, en muchas ocasiones, sobre su actividad como catalizador. Para que resulten efectivos, la mayoría de los catalizadores sólidos deben tener áreas superficiales del orden de 5 a 1000 m²/g. Por consiguiente, los catalizadores sólidos casi siempre son porosos. [7]

2.8.2 Generalidades de los catalizadores

Los catalizadores juegan un rol crucial en la sociedad moderna y en la naturaleza. Se pueden dividir en tres grupos: catalizadores homogéneos, biocatalizadores y catalizadores heterogéneos.

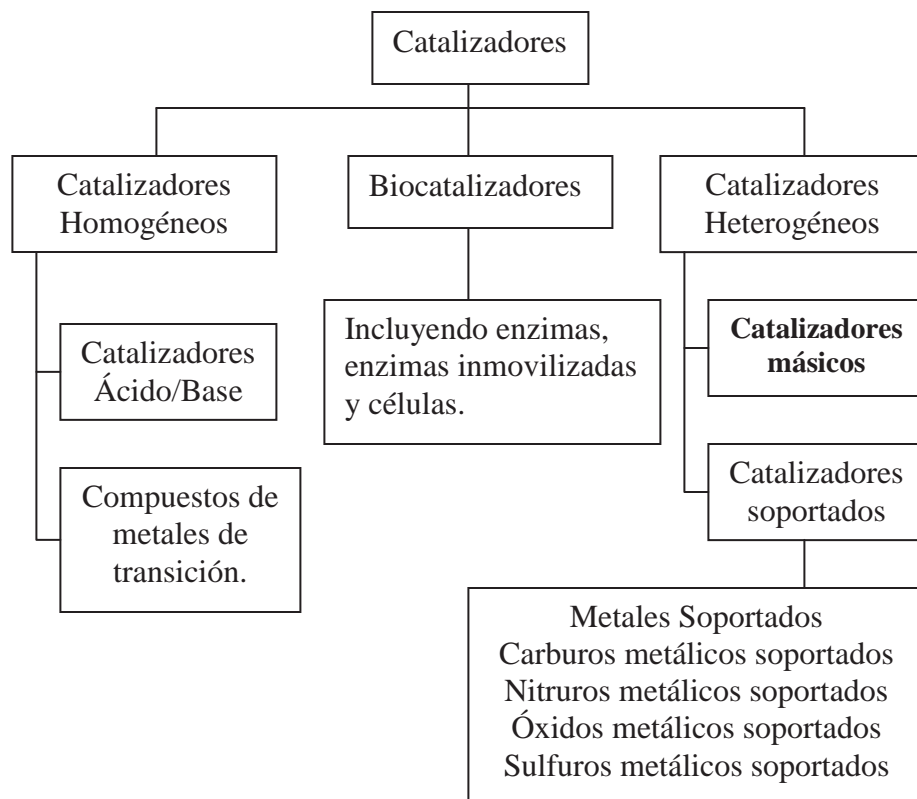


Figura 2.4. Clasificación de los catalizadores. [8]

Los biocatalizadores incluyen enzimas, enzimas inmovilizadas y células, mientras que los catalizadores homogéneos pueden ser tanto catalizadores ácido/base como compuestos de metales de transición. Los catalizadores heterogéneos son los más importantes en las industrias química, farmacéutica y ambiental. Ellos son responsables de la producción de más del 85% de los químicos tanto como los intermediarios y los químicos finos y para destrucción catalítica de los compuestos indeseables en el ambiente. En este grupo se encuentran los catalizadores máxicos, de los cuales se ha hecho uso en este proyecto.

Las principales propiedades de los catalizadores de óxidos metálicos son (a) la actividad (cuántas moléculas son convertidas por el material catalítico por hora), (b) la selectividad (cuántas moléculas de producto deseado son formadas por el material catalítico, por moléculas de producto no deseado por hora), (c) la estabilidad (para cuántas horas, días, meses, años puede el material catalítico hacer su trabajo en un reactor químico con una aceptable selectividad y actividad). Los promotores químicos son frecuentemente adicionados para optimizar este

desarrollo catalítico de óxidos metálicos, mientras que los promotores estructurales son adicionados para incrementar las propiedades mecánicas de la partícula catalítica. Esto hace a los óxidos metálicos unos materiales muy complejos y su complejidad es pronunciada para catalizadores industrialmente usados. [8]

2.8.3 Adsorción

La adsorción de moléculas en una superficie es necesaria como requisito para cualquier proceso químico.

Por ejemplo, en el caso de una reacción catalizada en una superficie, es posible describir el proceso cíclico a los siguientes pasos básicos:

1. Difusión de reactivos a la superficie activa.
2. Adsorción de uno o más reactivos a la superficie.
3. Reacción con la superficie.
4. Desorción de productos de la superficie.
5. Difusión de productos fuera de la superficie.

Los dos principales tipos de adsorción de moléculas en superficies son:

- 1) Adsorción Física (Fisisorción)
- 2) Adsorción Química (Quimisorción).

La diferencia base es la naturaleza de la frontera entre la molécula y la superficie;

Adsorción Física: la frontera solamente es el débil tipo de fuerzas, Van der Waals. No hay una redistribución significativa de la densidad electrónica en la molécula como en la superficie.

Adsorción Química: una frontera química, involucrando un rearrreglo substancial de la densidad electrónica, está formada entre el adsorbato y el sustrato. La naturaleza de esta frontera puede depositarse en cualquier parte entre los extremos completamente covalente o iónico. [7]

2.8.3.1 Características típicas de los procesos de adsorción

En la tabla siguiente están descritas las características principales de los dos tipos de adsorción.

Tabla 2.2. Características de los procesos de adsorción. [9]

Características	Quimisorción	Fisisorción
Intervalo de Temperatura (a la cual ocurre la adsorción)	No definido	Cerca o debajo del punto de condensación del gas (por ejem. Xe < 100 K, CO ₂ < 200 K)
Entalpía de adsorción	Intervalo amplio (cercano a la energía del enlace químico) – típicamente 40 – 800 kJ mol ⁻¹	Típicamente 5-40 kJ mol ⁻¹ (es decir, ~ calor de licuefacción)
Cristalinidad	Variación marcada entre los planos cristalinos	Independiente de la geometría atómica de la superficie
Naturaleza de la adsorción	Frecuentemente disociativa. Generalmente irreversible	No-disociativa Reversible
Saturación	Monocapa	Multicapa
Cinética de adsorción	Generalmente requiere activación	No requiere activación. Proceso rápido

2.9 Proceso Sol-Gel

El proceso Sol-Gel es una excelente alternativa para obtener compuestos de óxidos mixtos de una manera muy controlada.

El método involucra la preparación de soluciones que contienen alcoholóxidos o acetilacetatos como precursores metálicos, un alcohol o agua como solvente y ácido como el catalizador para la hidrólisis inicial con agua que genera el sol correspondiente. Este sol contiene oligómeros producidos por condensación de los precursores y algunos de los enlaces *M-O-M* están ya formados en esta etapa. El tratamiento de temperatura subsecuente acelera la condensación tridimensional del proceso en cadena permitiendo el óxido mixto metálico deseado y también destruye los residuos orgánicos. [10]

2.9.1 Hidrólisis

Ocurre cuando disolvemos un catión metálico M^{z+} , en agua pura, usualmente introducidos como sales y son disueltas en agua como se muestra a continuación:

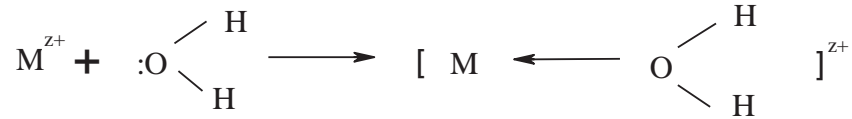


Figura 2.5 Estructura de sales disueltas en agua.

Para los metales de transición en forma de cationes, la transferencia de carga ocurre desde el orbital de enlace lleno de la molécula del agua hasta el orbital vacío d del metal de transición. Esto se torna en algunos casos en incremento de carga parcial de hidrógeno haciendo la molécula del agua más ácida, dependiendo de dicha acidez, en la magnitud de transferencia de carga, se establece un equilibrio al que se le llama hidrólisis.

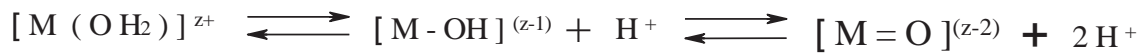
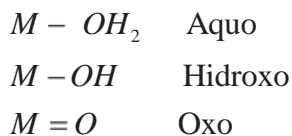


Figura 2.6 Equilibrio hidrólisis.

Los tres tipos diferentes de ligandos



2.9.2 Condensación

El proceso de condensación se puede llevar a cabo mediante dos mecanismos diferentes, sustitución nucleofílica y adición nucleofílica.

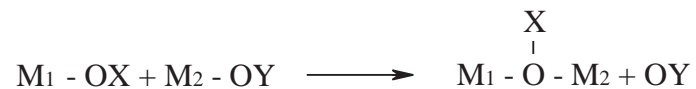


Figura 2.7 Sustitución nucleofílica.



Figura 2.8 Adición nucleofílica.

2.9.3 Olación

Olación es un proceso de condensación en el cual un puente hidroxilo se forma entre dos centros metálicos. Para precursores hidroxilo-agua, coordinadamente saturados, la olación ocurre mediante el mecanismo de sustitución nucleofílica donde el grupo hidroxilo es el nucleófilo y el H₂O es el grupo que se sustituye.

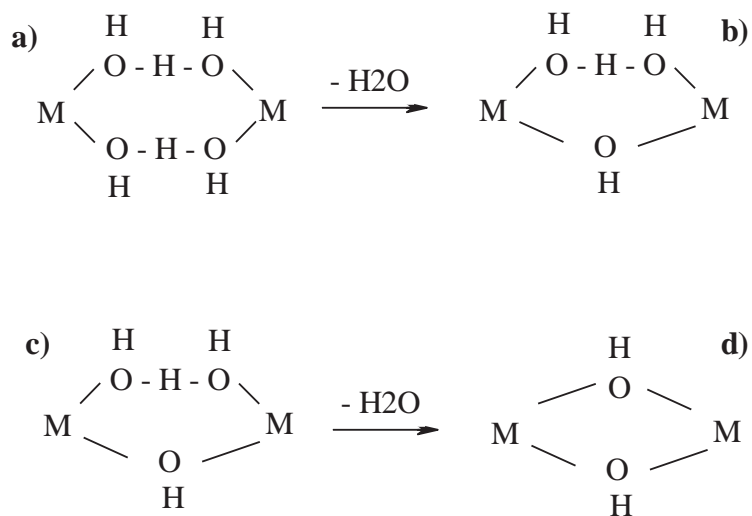


Figura 2.9 Sustitución nucleofílica en la olación.

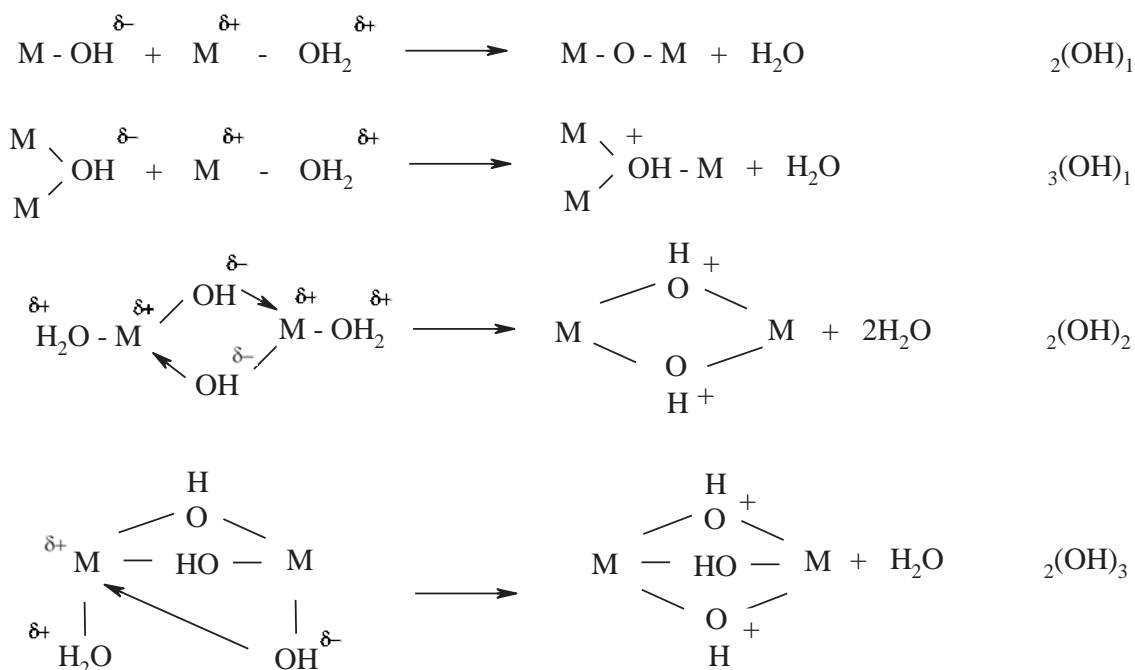


Figura 2.10 Mecanismo de la olación.

Muchos tipos de enlaces se pueden formar con los grupos OH donde la terminología mostrada en la Figura. 2.10 $_x(\text{OH})_y$ define el número de M átomos enlazados por un solo $(\text{OH})_x$ y el número de puentes formados entre estos (x) y los centros metálicos (y).

Cuando se retiran moléculas de H_2O , la cinética de la olación está relacionada con la habilidad de disociación la cual depende del tamaño, la electronegatividad y la configuración electrónica de M. En general tamaños pequeños de partícula producen grandes intervalos de olación.

2.9.4 Oxolación

Es una reacción de condensación en la cual un enlace oxo (-O-) es formado entre dos puentes metálicos. Cuando el metal está coordinadamente insaturado, la oxolación ocurre por adición nucleofílica (AN) con una cinética rápida ($>10^5 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$), figura 2.11.

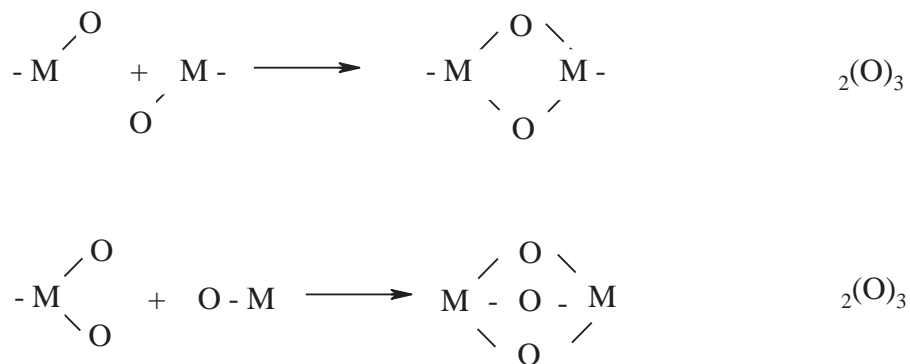


Figura 2.11 Adición nucleofílica en la oxolación.

Para metales coordinadamente saturados, la oxidación se lleva a cabo mediante 2 pasos una reacción de SN entre precursores hidroxilo incluyendo AN seguida de eliminación de agua para formar un enlace M-O-M.

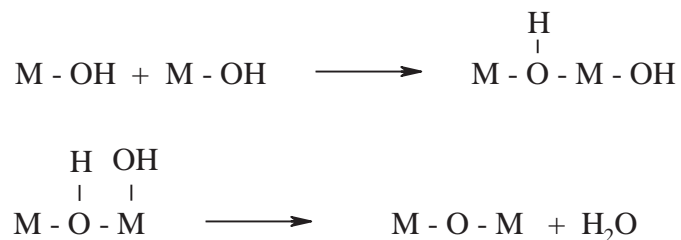


Figura 2.12 Oxidación para metales coordinadamente saturados.

El primer paso es catalizar con bases que desprotonen los ligandos hidroxilo creando nucleófilos más fuertes

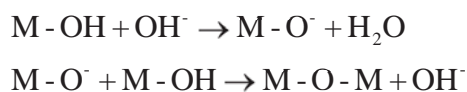
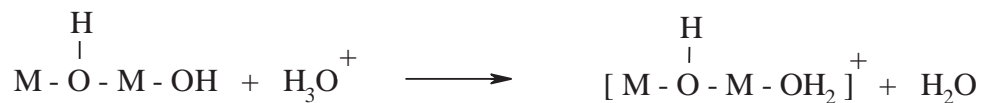


Figura 2.13 Primer paso de la oxidación: crear nucleófilos más fuertes.

El segundo paso es catalizar con ácidos que protonen los ligandos hidroxilo creando mejores grupos para ser retirados.



y

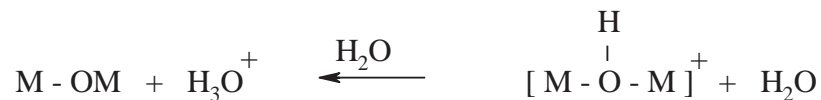


Figura 2.14 Segundo paso de la oxidación: crear grupos para retirar fácilmente.

Esto en comparación con la olación, la oxolación ocurre en un intervalo amplio de pH, pero debido a que el proceso se lleva a cabo en dos pasos, la cinética es más lenta y nunca se controla la difusión. [11]

2.10 Catálisis ambiental

En la actualidad, existe un gran interés por encontrar fuentes de energía que científicamente sean posibles, ambientalmente aceptables y tecnológicamente exitosas.

La ciencia básica juega un papel importante, por ejemplo, desarrollando mejores convertidores catalíticos para remover especies tóxicas de los gases de desecho de los automóviles, optimizando la eficiencia del combustible. Aún las máquinas eficientemente altas producen óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono y necesitan mejores convertidores catalíticos. [6]

2.10.1 El óxido de cerio, un compuesto de gran potencial

El uso de materiales basados en óxido de cerio (CeO_2), en catálisis ha atraído atención considerable en años recientes, particularmente en aplicaciones como catálisis ambiental, donde este óxido ha mostrado un gran potencial. [12]

Las nano-partículas de óxido de cerio son uno de los materiales más importantes debido al amplio intervalo de aplicaciones en catálisis, celdas combustibles, pulido químico-mecánico para microelectrónica, fosforoluminiscencia y aplicaciones metalúrgicas y cerámicas. Estas aplicaciones son basadas principalmente en la elevada afinidad del cerio por el oxígeno y azufre, su potencial químico redox involucrando Ce(III)/Ce(IV) y las bandas de energía de adsorción/excitación asociadas con su estructura electrónica. El tamaño y distribución de poro en el óxido de cerio son importantes en la determinación de sus propiedades.

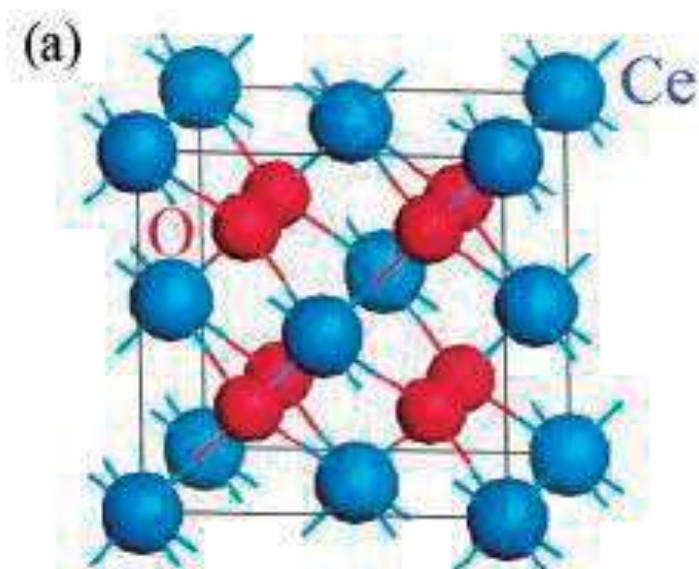


Figura 2.15 Celda unitaria de la estructura del óxido de cerio, (a). [13]

En la contaminación ambiental, un interés importante es el uso de catalizadores en los automóviles para convertir moléculas contaminantes emitidas por las máquinas de combustión interna, tales como CO, NO_x y una mezcla de hidrocarburos, en productos menos dañinos.

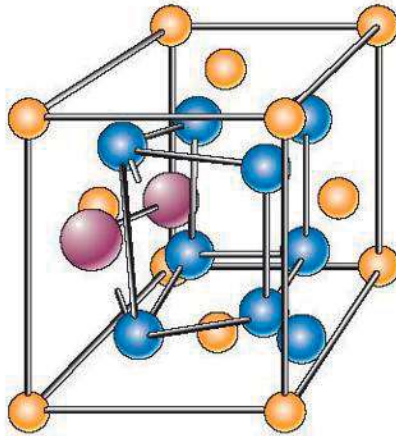


Figura 2.16 Estructura del CeO_2 usado en convertidores catalíticos como fuente de oxígeno. Las esferas en color amarillo representan a los átomos de cerio y las azules a los de oxígeno. Las esferas de color morado no son parte de la estructura pero representan a los huecos octaédricos.

Investigaciones básicas recientes usan técnicas de barrido de neutrones combinadas con cálculos de modelos que muestran que los pares de iones de “oxígeno activo” para oxigenación son las encontradas en los intersticios de la red, los sitios octaédricos (mostrados en morado en la figura 2.16). Este resultado explica como controlar el oxígeno en el convertidor catalítico, así, NO_x puede ser reducido y CO puede ser oxidado en el mismo dispositivo. Es importante hacer notar como investigar en el nivel más fundamental se necesita dirigir el problema a encontrar mejores materiales catalíticos. [14]

Ceria (CeO_2) es el bióxido de cerio el cual posee la estructura de la misma fluorita con cada catión Ce^{4+} rodeado por ocho aniones cercanos equivalentes O^{2-} formando las esquinas de un cubo, con cada anión O^{2-} rodeado por un tetraedro de cuatro iones de cerio.

En condiciones de combustible rico, el óxido de cerio promueve la oxidación proporcionando oxígeno para el monóxido de carbono y la oxidación de hidrocarburos. La formación de vacancias de oxígeno en la red del óxido de cerio, el cual juega un papel importante en la oxidación de CO, y está asociado con la reducción de Ce (IV) a Ce (III).

También cuando se trabaja con Pd, Pt y Rh, se facilita esta reducción que da lugar a un estado de oxidación elevado y así, incrementa la capacidad de almacenamiento de oxígeno del óxido.

Las técnicas computacionales de simulación son usadas para modelar las superficies de ceria, poniendo atención especial a los efectos de las estructuras en la superficie y energías, en la actividad catalítica. Los resultados muestran que las tres superficies de baja energía son (111), (110) y (310), siendo la primera la más estable. Estas superficies dominan la morfología del material. Defectos, incluyendo las vacancias de oxígeno y iones de cerio reducido son más estables en la superficies que en la parte interna del cristal. Finalmente se muestra la formación de vacancias de oxígeno en las superficies de CeO₂ (110) y (310) significativamente promueven la oxidación del monóxido de carbono. [15]

En febrero de 2005 Bueno-López y col. experimentaron por primera vez en un sistema de reacción de análisis temporal de productos (*TAP*) oxidando carbón. Cuando usaron como catalizador CeO₂ obtuvieron mejores resultados. En ausencia de catalizador, la oxidación ocurre por encima de los 500 °C, temperatura a la cual fueron observadas las especies (CO y CO₂) principalmente. En presencia de catalizador, se mostró que el oxígeno en la fase gas reemplaza al oxígeno del CeO₂ creando oxígeno altamente activo.

Este oxígeno reacciona con CO y CO₂. La creación de este tipo de oxígeno comienza a los 400 °C y decreció con la temperatura de oxidación del carbón. La velocidad del oxígeno de la fase gas intercambiado por el oxígeno del CeO₂ y su velocidad con carbón fueron mucho más rápidos que la velocidad de reacción del oxígeno proveniente del CeO₂ reaccionando con carbón directamente. [16]

En enero del 1999 Guoli Dong, y col. publicaron un documento en el cual presentan el desarrollo de un trabajo que involucra la preparación y evaluación de catalizadores de paladio sobre óxidos mixtos de ceria-titania (Pd/CeO₂-TiO₂) que fueron probados para la oxidación de monóxido de carbono. Estos catalizadores exhibieron alta actividad catalítica a temperatura ambiente. Además, en su trabajo anexan la investigación del efecto del método de preparación de dichos catalizadores. El catalizador Pd/CeO₂-TiO₂ fue mucho más activo que los catalizadores Pd/CeO₂, Pd/SnO₂-TiO₂, Pd/ZrO₂-TiO₂, Pd/Al₂O₃-TiO₂ y Pd/TiO₂ bajo las mismas condiciones examinadas. Se registró el desarrollo en estado estable catalítico de tal catalizador,

sin ninguna desactivación sobre 8 h (tiempo en el experimento). Acerca de los métodos de preparación, los compuestos preparados por el proceso sol-gel fueron obviamente mejor que los preparados por el método de la combustión de urea (*Urea Combustion Method, UCM*) y el método *sol-SCFD*. Especialmente, reconocen que la adición de ceria mejora la actividad del catalizador particularmente a baja temperatura. Consideran que existe una interacción sinérgica entre Pd y el soporte el cual es responsable de la alta actividad para la oxidación del CO. [17]

En septiembre de 2005, Limei Qiu y col. publicaron un trabajo en el cual describen la importancia de los materiales en nano escala debido a sus propiedades [19]. Su investigación se basa en la diferencia que hay en el comportamiento de reducción entre óxido de cerio nanocrystalino y microcrystalino en condiciones de bombardeo con Ar^+ o radiación con rayos X. Ellos encontraron que el nivel de reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} es más bajo para el óxido de cerio nanocrystalino que para el óxido de cerio microcrystalino, a pesar de que las condiciones en los experimentos eran las mismas. Estas diferencias en el nivel de reducción fueron atribuidas a las diferencias en la concentración de vacancias de oxígeno en la estructura y la habilidad de la difusión de los átomos de oxígeno entre ellos; en conclusión, la diferencia en el nivel de reducción entre el nano óxido de cerio y micro óxido de cerio fue observado en ambos casos, con bombardeo de Ar^+ y radiación con rayos X, la cual ha sido atribuida al incremento inducido de la difusividad en el nano óxido de cerio, es decir, al incremento de la difusión de átomos de oxígeno del bulto hacia la superficie, el cual permite el decremento de la concentración de vacancias de oxígeno y el Ce^{3+} dado en la información de XPS de dicho trabajo. La diferencia puede ser atribuida a la elevada concentración original de las vacancias de oxígeno en nano óxido de cerio más que en el micro óxido de cerio, el cual provee la ruta más natural para una rápida difusión. [18]

L Yang, y col., afirman que ceria es un importante componente en la catálisis para el control de emisiones de automóviles, principalmente por su habilidad para almacenar y liberar oxígeno. El almacenamiento de oxígeno es crucial para controlar las concentraciones de los oxidantes y reductores en el escape de gases de desecho de los automóviles, por lo que CO e hidrocarburos pueden ser oxidados simultáneamente con la consecuente reducción de NO. Sin

embargo, las propiedades de redox del óxido de cerio puro se degradan con el tiempo en un ambiente de desechos de automóvil. Para estabilizar las propiedades de almacenamiento de oxígeno, ceria es usualmente incluido como óxido mixto con zirconia. Los detalles de cómo ceria desarrolla su papel como componente para almacenar oxígeno y el mecanismo por el cual zirconia estabiliza las propiedades redox de ceria, no son bien conocidos aún. Ellos afirman que hay una fuerte evidencia de que las propiedades redox de ceria son causadas por la estructura sensible y que la forma activa de oxígeno está débilmente enlazada al oxígeno de la red normal.

En estudios de modelado, metales soportados en ceria diseñados para asegurar que el contacto interfacial entre el metal y el óxido fuese constante, se demostró que calentando la película de ceria por arriba de 1270 K en aire causa una severa desactivación para la oxidación de CO, para la reacción de *water-gas-shift* (eliminación de agua) y la reacción de reformación de vapor. Estudios con desorción con temperatura programada (TPD) de partículas de Pd sobre ceria mostraron cantidades significativas de la formación de CO₂ sobre los catalizadores activos, sin formación de CO₂ sobre materiales desactivados. En este trabajo, el cual fue publicado en el 2001, se investigaron las propiedades redox de ceria y ceria-zirconia (en forma de polvo) calorimétricamente. En acuerdo con estudios preliminares de TPD, se demuestra que el catalizador soportado en ceria es mucho más bajo que el calor de reacción tabulado para Ce₂O₃ reduciéndose a CeO₂. Ciertamente no es sorpresa que el catalizador que contiene ceria tome más oxígeno, dado que ceria es adicionado a los catalizadores que se usan en automóviles para proveer capacidad de almacenamiento de oxígeno.

Ellos afirman que, la forma activa de ceria tiene oxígeno que está débilmente enlazado, comparado al oxígeno en ceria que ha sido calcinado a elevadas temperaturas; no se observó desorción de oxígeno a menos de 1300 K para CeO₂ (111), como cristal individual.

Hay varias conclusiones en este trabajo, en el cual además se discuten las razones para explicar las propiedades de almacenamiento de oxígeno en catalizadores basados en ceria. Los enlaces de oxígeno activo en ceria pura y en el óxido mixto (óxido de cerio combinado con paladio) son similares. Pero el óxido mixto tiene mucho mejores propiedades de almacenamiento de oxígeno que la ceria pura, esto es debido primeramente, a la estabilidad del óxido mixto seguido de un tratamiento adecuado; por el contrario, un tratamiento a elevada temperatura causa

que ceria pierda sus propiedades de almacenamiento y sus habilidades para mejorar la oxidación de CO [19].

N.V. Skorodumova y col. realizaron investigaciones acerca de la energía, relajación y estructura electrónica de las superficies (111), (110) y (100) de óxido de cerio estequiométrico usando una aproximación GGA-PAW (*Generalized gradient approximation – Projector augmented wave*), donde comparan resultados con otros provenientes de análisis clásicos de MD (*molecular dynamics*). Los cálculos que presentan muestran que la superficie relajada (110) tiene diferencias comparadas a los resultados de DOS (*paramagnetic projected density of states*) para el bulto CeO₂, mientras que DOS para la superficie (111) es muy parecida a la del bulto. En la superficie (110) algunas de las bandas son cambiadas y las diferencias entre la banda de valencia y las bandas 4f y 5d del cerio no ocupado, respectivamente son reducidas. Para ambas superficies (y la parte interna), los estados f de cerio son ligeramente ocupados, dando contribuciones pequeñas a la banda de valencia.

Las energías de la superficie GGA son considerablemente más bajas que las obtenidas con LDA (*local density approximation*), ambos métodos dan energías superficiales considerablemente más bajas que los valores dados con MD (*molecular dynamics*) y más bajas que la mayoría de otros cálculos “*force-field-based*” reportados en la literatura. Sin embargo, la estabilidad relativa tiende a estar entre las tres caras de índices bajos así como las características esenciales de los patrones de las superficies de relajación son las mismas en ambos métodos. La superficie (111) fue la de más baja energía entre las superficies consideradas y también muestra la relajación de superficie más pequeña. La superficie (110) exhibe una relajación considerable en la superficie de los átomos de cerio, mientras que la estructura original del oxígeno aquí, permanece casi sin alteración. [20]

2.10.2 El óxido de rutenio (RuO₂)

Recientemente se ha encontrado que el RuO₂ es un catalizador eficiente para la oxidación del CO, aún a temperatura ambiente. Se han llevado a cabo estudios con las superficies del RuO₂ (110), por medio de los cuales se ha logrado entender las propiedades estructurales y la reactividad de una superficie del óxido en escala atómica. En contraste a las superficies metálicas

que consisten en un solo tipo de especies atómicas, la situación es complicada por el hecho de que esta superficie está compuesta de dos tipos de átomos con una coordinación diferente.

Se prepararon superficies (110) de cristales individuales de RuO_2 exponiendo la superficie (0001) de Ru a elevadas dosis de O_2 a 700 K. Esta superficie exhibe átomos de Ru coordinadamente insaturados (*cus: coordinatively unsaturated*) Ru-cus al cual se adsorbió CO a 85 K. La espectroscopía de alta resolución de pérdida de energía de electrones, reveló una energía de 262 meV (2115 cm^{-1}) para la vibración elástica de C-O de CO adsorbido indicando un enlace relativamente débil en la configuración terminal sobre Ru-cus. La espectroscopia de desorción térmica mostró una desorción parcial para temperaturas arriba de 250 K, y en paralelo, la formación de CO_2 a través de la reacción con una superficie vecina de átomos de oxígeno llamada puente de oxígeno. Por lo que los átomos de Ru que están abajo, se vuelven accesibles dentro de los cuales el CO se adsorbe más fuertemente elevando las energías de elasticidad de 235 (1895 cm^{-1}) y 245 (1975 cm^{-1}) meV. De aquí que, arriba de 250 K, Ru-cus no es capaz de estabilizar monóxido de carbono pero sirve como una fuente temporal para CO (y presumiblemente otros adsorbatos), haciendo importante la actividad catalítica de esta superficie.

[21]

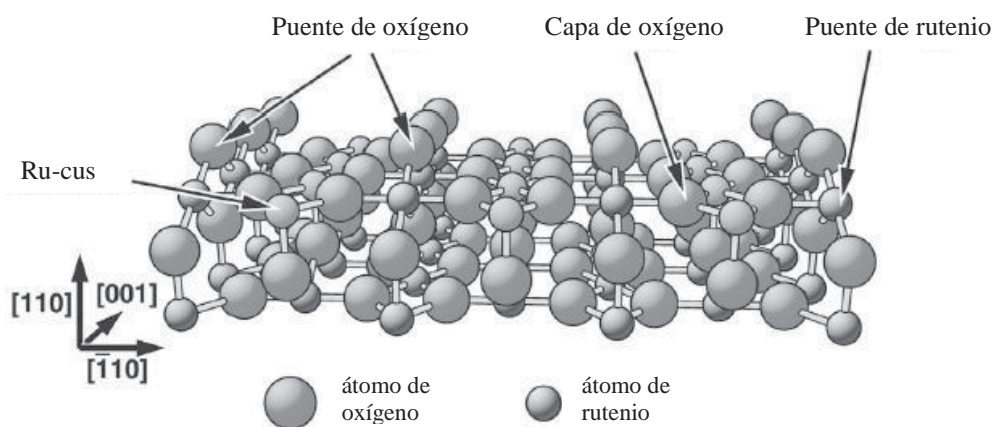


Figura 2.17 Modelo de la estructura de la superficie (110) de RuO_2 derivado de un análisis de pérdida de energía. [21]

Y.D. Kim, y col. aseguran que en la oxidación de CO sobre RuO_2 , domina la velocidad conversión de CO/CO_2 en superficies $\text{Ru}(0001)$, catalíticamente activas ricas en oxígeno. Por

otro lado, capas de O quimisorbido en Ru(0001) (con y sin oxígeno disuelto), son virtualmente inactivas con respecto a la oxidación de CO.

En este estudio, encontraron que la parte activa rica en oxígeno es RuO₂ (110). El CO se adsorbe en sitios de Ru que no están saturados y sugirieron que éste reacciona con la celda vecina de oxígeno para formar el CO₂.

También encontraron la estructura óptima del RuO₂ (110), la cual adsorbe al CO en la parte superior y calcularon la energía de quimisorción de 1.66 eV; considerando que sobre la superficie de RuO₂ solamente existen dos átomos de oxígeno diferentes.

Determinaron las energías de enlace de ambos átomos para decidir cuál átomo de oxígeno es el que está involucrado en mayor proporción en la formación de CO₂; que es el que tiene menor energía de enlace (5.64 eV < 7.40 eV) pues desaparece después de la oxidación del CO. [22]

2.10.3 El óxido de iridio (IrO₂)

Kiyoharu y col. llevaron a cabo la oxidación parcial del metano sobre diferentes catalizadores de iridio soportados en diferentes óxidos metálicos. La producción del gas se vio afectada por la elección del óxido soporte. Aunque las dos reacciones involucradas no dependen del catalizador, encontraron que hay variación en la actividad catalítica para la reformación del gas a partir del CO₂ sobre diferentes catalizadores de iridio.

La oxidación parcial y reformación CO₂ de metano con catalizadores de iridio soportados fueron fuertemente afectados por los óxidos soportes. En contraste, el vapor de la reacción de reformación no es afectado por los soportes. Los órdenes de actividad del soporte en la oxidación parcial y la reformación de CO₂ se encuentran en las mismas proporciones. Esto indica que la oxidación parcial de metano con un catalizador de iridio soportado procede en un mecanismo de dos pasos involucrando la oxidación completa de metano para dar CO₂ y H₂O, seguido por CO₂ y el vapor de reformación el cual puede estar en el primer paso básico, del proceso. [23]

Los compuestos boro aromáticos tienen propiedades intrigantes y son piezas importantes para síntesis químicas, así lo mencionan Jian-Yang Cho y col. en un trabajo publicado en enero

del 2002. Una familia de catalizadores de iridio hace posible la síntesis directa de compuestos boro aromáticos de hidrocarburos aromáticos y boratos bajo condiciones insolubles. Los catalizadores de iridio son altamente selectivos para la activación de C-H y no interfieren con transformaciones consecuentes “*in situ*”, incluyendo Pd-intercedido a través de pares con haluros de iridio. Por la virtud de su actividad favorable y selectividades excepcionales, estos catalizadores de iridio comparten la versatilidad sintética de agentes boro aromáticos para enlaces C-H en hidrocarburos aromáticos y heteroaromáticos. [24]

Mattos-Costa y col. reportan en 1998 la preparación de recubrimientos catalíticos de $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=1, 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$ and 0) derivados del proceso Sol-Gel para la evolución de oxígeno en medio ácido. Ellos usaron acetilacetonatos como compuestos precursores de los óxidos mixtos metálicos. Los procesos redox que ocurrieron en estas películas fueron caracterizadas por voltametría cíclica a 20mV s^{-1} en H_2SO_4 acuoso 0.5 M . Las cargas volumétricas medidas fueron referidas a las áreas de los electrodos y aumentaron con el contenido de iridio yendo a su máximo a $x = 0.5$. Estudiaron la reacción de evolución de oxígeno (OER) a través de las curvas de polarización. La combinación de los efectos catalíticos y rugosidad hicieron al compuesto $\text{Ru}_{0.7}\text{Ir}_{0.3}\text{O}_2$ el recubrimiento más efectivo para la OER. Para recubrimientos de RuO_2 puro los valores medidos cambiaron de 40 mV dec^{-1} a 60 mV dec^{-1} para IrO_2 puro. Estas variaciones indicaron una dependencia fuerte de la ruta de la reacción con la naturaleza del recubrimiento. Otras pruebas se hicieron a 700 mA cm^{-2} en H_2SO_4 acuoso al 30% y $80\text{ }^\circ\text{C}$, mostrando que el factor limitante de la vida útil de estos electrodos fue la disolución de la capa activa y que el recubrimiento $\text{Ru}_{0.1}\text{Ir}_{0.9}\text{O}_2$ fue el de mayor tiempo de vida útil bajo estas condiciones. En estos sistemas la presencia de iridio mejora la estabilidad de RuO_2 a un catalizador muy eficiente para la OER. [10]

2.10.4 El óxido de indio (In_2O_3)

Junhua Li y col. publicaron un estudio en mayo del 2005, en el cual se investigó la reducción selectiva catalítica de NO con propeno sobre $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador, preparado por tres métodos, Sol-Gel individual (SG), impregnación (IM) y coprecipitación (CP). El indio

ha sido reportado previamente como un elemento activo soportado en zeolitas y en óxidos metálicos bajo condiciones de calcinación. Entre ellos el indio soportado en alúmina parece ser un catalizador para la reducción catalítica selectiva de NO en presencia de oxígeno. Aunque casi todos los catalizadores reportados previamente han sido preparados por sólo un método. Aparentemente, el método de preparación es un factor crítico para la actividad catalítica de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ para la reducción de NO por hidrocarburos y por lo tanto una comparación de diferentes métodos de preparación se hace necesaria. Estos catalizadores fueron caracterizados por BET, XRD, XPS y TPD. La conversión máxima de NO sobre $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado por el método Sol-Gel fue 95% a 400 °C en ausencia de H_2O y la actividad disminuyó ligeramente en presencia de H_2O , siendo de 76%. También se encontró que el área superficial elevada y un promedio bajo de tamaño de poro son importantes para la actividad catalítica. La interacción fuerte entre el indio y la alúmina para el catalizador $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado por Sol-Gel, fue considerada la razón de la elevada actividad para la reducción de NO. [25]

Yoshiaki Kintaichi y col. investigaron la actividad catalítica del indio soportado en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (óxido bimetálico) para la reducción selectiva de NO con propeno en presencia de oxígeno. Encontraron que el indio soportado causó un mejoramiento drástico en la reducción de NO. Se sugirió que la “fase dispersa” de óxido de indio el cual se reduce a baja temperatura en reducción a temperatura programada (TPR), es responsable de la alta actividad. El propeno fungió como el agente reductor más eficiente mientras que los hidrocarburos oxigenados no fueron buenos. Se propuso un mecanismo de reacción, en el cual N_2 es formado a través de la reacción de propeno y NO_2 , el cual fue formado en los sitios ácidos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, en los sitios de indio.

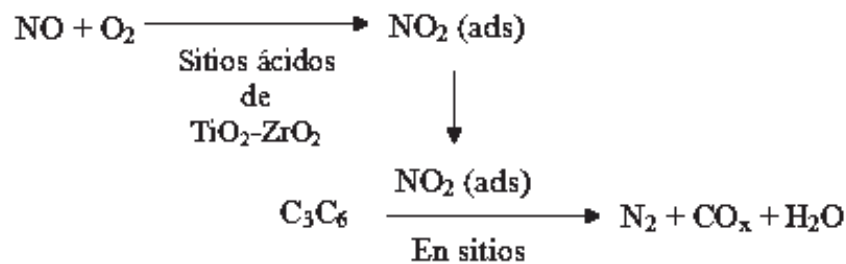


Figura 2.18 Ruta de reacción propuesta para la reducción selectiva de NO con propeno sobre $\text{In}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

En muchos casos, los metales de transición son colocados sobre soportes de óxidos metálicos como un componente activo para mejorar la reducción del NO. Se ha reportado (T. Miyadera y K. Yoshida, Chem. Lett. (1993) 1483.), sin embargo, que el indio a pesar de que no es un metal de transición, soportado en alúmina mostró una importante actividad catalítica para la reducción de NO por propeno. [26]

En junio de 1999, se investigaron los métodos Sol-Gel e impregnación para desarrollar catalizadores de elevada actividad y entender el significado de la interacción indio-aluminio en catalizadores de indio soportados en alúmina para la reducción de NO_x con propeno. Catalizadores activos In/alúmina con un área superficial elevada (270 m²/g) y estabilidad térmica fueron preparados en condiciones controladas por el proceso Sol-Gel. Cuando se usaron como precursores isopropóxido de aluminio y nitrato de indio en etilen glicol en medio acuoso, los átomos de indio fueron incorporados e igualmente distribuidos como una forma térmicamente estable en la estructura de la red del óxido de aluminio. En el método de impregnación húmeda fue benéfico usar un cierto exceso de solución de indio acuosa (volúmenes de solución: poros = 2:1) para tener la reducción más alta de NO_x. El catalizador que contenía aluminio disperso en óxido de indio (58% en peso, método de preparación equilibrio de fases) mostró actividad a más bajas temperaturas que cualquier otro catalizador óxido de In-Al u óxido de indio puro (In₂O₃). Los catalizadores de In/alúmina tienen sitios activos para oxidar NO a NO₂, oxidar parcialmente H-C, formar el reductor real el cual contiene enlaces N-H o N-C y reacciona con NO a binitrógeno. La cooperación entre indio y aluminio fue evidente, aún en la mezcla mecánica preparada por sol-gel, alúmina (301 m²g⁻¹) e In₂O₃ (27 m²g⁻¹) en forma de polvos, donde la probabilidad para contacto íntimo a escala molecular entre los sitios de indio y aluminio fue muy baja (tamaño de poro 10-250 μm). La corta vida de los intermediarios gaseosos y la migración superficial son las razones posibles para las actividades catalíticas altas en los dos tipos de sitios activos separados físicamente ambos necesarios para la secuencia de la reacción. [27]

En Febrero de 2001, se publicó un trabajo en el cual se estudia la oxidación selectiva del monóxido de carbono en exceso de hidrógeno. En la actualidad es de vital importancia sintetizar catalizadores que pueden ser útiles en las nuevas celdas combustibles. Para evitar los problemas asociados con la distribución y almacenamiento de hidrógeno para las celdas combustibles

usadas en aplicaciones automovilísticas, el hidrógeno alimentado como gas se puede producir en la unidad de procesamiento combustible, convirtiendo un combustible convencional tal como gas natural, gasolina o metanol a una mezcla de gas rica en H_2 . esto puede hacerse ya sea reformando el vapor o por una reformación auto-térmica. En cualquier caso, la mezcla gas resultante contiene cantidades significativas de CO que no pueden toleradas en dichas celdas. Es por ello, que proponen el uso de un catalizador de óxido mixto $CuO-CeO_2$ como una idea innovadora, esperando cumpla con los requerimientos más importantes de un catalizador para una oxidación selectiva de CO, que son:

- i. Elevada actividad de oxidación de CO;
- ii. Elevada selectividad con respecto a la oxidación de H_2 indeseado. Idealmente, el catalizador debe ser inactivo para la oxidación de H_2 , para evitar pérdidas de combustible hidrógeno;
- iii. Operación a temperatura en el intervalo de definido por el nivel de temperatura de la unidad de procesamiento ($250-300\text{ }^\circ\text{C}$) y el de la celda ($80-100\text{ }^\circ\text{C}$);
- iv. Resistencia a la desactivación por CO_2 y H_2O presentes en la alimentación.

Los catalizadores que se han propuesto para este proceso son: alúmina soportado en metales del grupo del platino Pt/Al_2O_3 , Rh/Al_2O_3 y Ru/Al_2O_3 , también zeolitas soportadas en catalizadores de platino. Recientemente un catalizador nombrado CoO.

En este trabajo se analizan las propiedades catalíticas del óxido mixto coprecipitado $CuO-CeO_2$ para la oxidación selectiva del CO.

Los catalizadores fueron muy activos y notablemente selectivos para la oxidación del CO en presencia de exceso y ausencia de hidrógeno. Es importante mencionar que fueron muy estables durante la reacción, especialmente en lo que respecta a la selectividad. El mejor catalizador dentro del intervalo de composición estudiado fue el sintetizado con 5.7 % Cu logrando más del 90 % de conversión en la oxidación de CO a temperaturas de reacción bajas ($<150\text{ }^\circ\text{C}$), seguido por el catalizador con 8.7 % Cu y finalmente el de 2.8 % Cu.

El desarrollo de estos catalizadores de $Cu-CeO_2$ para la oxidación selectiva de CO es superior que los catalizadores basados en Pt, ya que son más activos y selectivos, operando significativamente a baja temperatura. Comparados con los catalizadores basados en Au, estos catalizadores que contienen metales no preciosos son menos activos pero considerablemente más selectivos. Así, el sistema de óxido mixto $CuO-CeO_2$ parece ser un candidato para la remoción

selectiva de CO en las corrientes de gas ricas en hidrógeno usadas como combustible en las celdas de combustible. [28]

En los últimos años se le ha dado mucha importancia al desarrollo y estudio de nuevos materiales en la catálisis, con la finalidad de incrementar el conocimiento y dar solución a problemas que actualmente afectan a la sociedad.

El sistema que se ha elegido en este proyecto para su estudio, presenta características importantes en la catálisis, basadas en la naturaleza de los elementos involucrados tal como se ha mostrado en los trabajos anteriormente mencionados.

El objetivo principal de este trabajo es aportar a la ciencia un sistema novedoso que ofrezca las características deseadas de estabilidad térmica y mecánica así como una conversión adecuada.

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los materiales utilizados como precursores en la síntesis de los compuestos en estudio, así como el método de sintetización y equipos usados para su caracterización incluyendo el procedimiento y condiciones de operación.

3.1 Materiales

A continuación se describen los materiales usados en la síntesis de los catalizadores de este proyecto.

Tabla 3.1 Compuestos usados como sales precursoras en las síntesis de los catalizadores.

Compuesto requerido	Materiales usados	Fórmula	Pureza	Marca
CeO ₂	Acetato de Cerio	Ce(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ ·xH ₂ O	99.99%	AlfaAesar
In ₂ O ₃	Acetato de Indio	InC ₆ H ₉ O ₆	99.99%	ALDRICH
IrO ₂	Pentadionato de Iridio	[CH ₃ COH=C(O-)CH ₃] ₃ Ir	99.99%	AlfaAesar
RuO ₂	Dodecarbonil Rutenio	Ru ₃ (CO) ₁₂	99.99%	ALDRICH
Ac. Cítrico	Ácido cítrico anhidro	HOC(COOH)(CH ₂ COOH) ₂	99.99%	J.T. Baker

3.2 Metodología

Para la síntesis de los catalizadores se utilizó el método Sol-Gel, mediante la técnica *CIT* (del ácido cítrico). Este método consiste en disolver cantidades equimolares de las sales precursoras de los elementos de interés, en los solventes correspondientes (agua desionizada y alcohol isopropílico), asistida por agitación mecánica por un periodo de 4 h, bajo una temperatura de 60 °C. En esta etapa se hace una sustitución de los iones de la sal con los ligandos del ácido cítrico, condensados juntos para formar un gel. Después la solución fue evaporada hasta que se formó el gel. Finalmente se sometió a un tratamiento térmico al gel sin agitación a

110 °C por 12 h. Así, se obtuvo un sólido esponjoso que fue calcinado a 600 °C por 4 h con una rampa de calentamiento de 5 °C por minuto, obteniendo finalmente el compuesto deseado en forma de polvo.

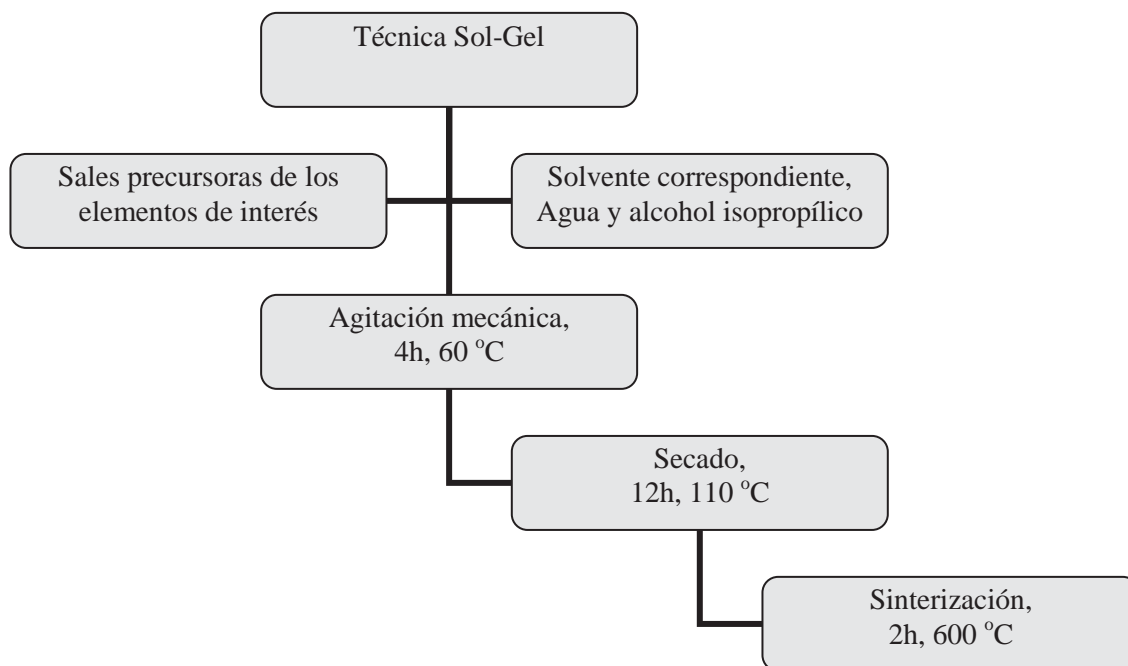


Figura 3.1 Diagrama que muestra los pasos de la técnica Sol-Gel, usada en este trabajo.

Para todas las pruebas de caracterización se utilizó el material en forma de polvo excepto para la prueba de actividad catalítica, para la cual se prepararon granos, para reducir la resistencia al flujo. La muestra en forma de granos de aproximadamente 0.25-0.30 mm fue preparada usando muestra en forma de polvo, comprimiéndola con una prensa hidráulica marca Carver, con una presión de 2 ton por 5 min por cm² con un formador de tabletas de diámetro de 10 mm. Después las tabletas fueron fragmentadas haciéndolas pasar por un tamiz 2500, obteniendo así el tamaño deseado de muestra.

3.2.1 Cálculos

Para obtener las cantidades exactas de cada compuesto se realizó el siguiente procedimiento:

Compuesto a preparar: $Ce_{0.95}In_{0.05}O_2$

Cantidad requerida: 3g

Elemento requerido = $PM_{\text{elemento requerido}} \cdot \text{cantidad requerida}$

$$Ce = 140.116 \cdot 0.95 = 133.1102$$

$$In = 114.82 \cdot 0.05 = 5.741$$

$$O = 16 \cdot 2 = 32$$

$$PM_{Ce_{0.95}In_{0.05}O_2} = 170.8512$$

Calculando porcentajes

$$\%Ce = \frac{133.1102}{170.8512} \cdot 100 = 77.91\%$$

$$\%In = \frac{5.741}{170.8512} \cdot 100 = 3.36\%$$

A preparar 3g de catalizador

$$g \text{ de Ce requeridos} = 3 \cdot 0.7791 = 2.3373$$

$$g \text{ de In requeridos} = 3 \cdot 0.0336 = 0.1008$$

Cantidad de sales precursoras

$$g \text{ requeridos de la sal precursora} = \frac{PM_{\text{Sal precursora}} \cdot g_{\text{elemento requerido}}}{PM_{\text{elemento requerido}}}$$

$$g \text{ Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} = \frac{317.26 \cdot 2.3373}{140.116} = 5.2923$$

$$g \text{ InC}_6\text{H}_9\text{O}_6 = \frac{291.96 \cdot 0.1008}{114.82} = 0.2523$$

Ácido cítrico necesario

$$\frac{5.2923 \cdot 170.8512}{317.26} = 2.85$$

$$n_{Ce} = \frac{2.85}{170.8512} = 0.01668 \cdot 1.2 = 0.02$$

$$g \text{ Ác. cítrico} = 0.02 \cdot 192.13 = 3.8459$$

Nota: los cálculos anteriores se realizaron para todos los compuestos, respectivamente.

3.3 Caracterización

3.3.1 Medición de área superficial mediante el método BET

Este método utiliza un modelo propuesto por Brunauer, Emmett y Teller en 1938, que explica la adsorción de gases en capas multimoleculares en sólidos, la cual es una teoría generalizada de adsorción física y una extensión del modelo de Langmuir, considerando superficies con grietas hendiduras y poros. [29]

3.3.1.1 Procedimiento

Los catalizadores previamente sintetizados se pesaron de 0.2 g a 0.3 g y después de colocarlos en los tubos dentro de los cuales se llevó a cabo el experimento, se les dió un pretratamiento a 200 °C por 1 h haciéndoles pasar un flujo de gas inerte (Ar) a 1.22 atm. Después, las muestras fueron sumergidas en un baño de nitrógeno a temperatura de ebullición normal de -198.5 °C a un intervalo de presiones inferior a 1 atm, en el degasificador FlowPrep 060 (Micromeritics). Este degasificador permite calentar y a la vez inyectar un flujo de argón sobre la muestra. Con este tratamiento térmico se remueven impurezas adsorbidas sobre la superficie y su posterior arrastre por el flujo de gas inerte.

3.3.1.2 Equipo

Para medir el área superficial se utilizó el analizador Gemini 2360 de Micromeritics.

3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido, permite observar la morfología de una muestra utilizando los electrones secundarios producidos por la interacción de un haz de electrones de alta energía con la muestra arrojando detalles y complejidad de los compuestos en estudio. Su resolución es del orden de 1 nm, esto es, amplifica hasta unas 200,000 veces.

3.3.2.1 Procedimiento

Se tomó una porción pequeña de las muestras y se colocó sobre un porta-muestras que fue introducido al equipo. Se analizaron las muestras a tres diferentes aumentos.

Las muestras fueron recubiertas con oro previo al análisis.

3.3.2.2 Equipo

JEOL, modelo JSM 5300, con un analizador de energía por dispersión de electrones ThermoNoran, modelo SuperDry II con ventana para ver elementos ligeros.

3.3.3 Energía por dispersión de electrones

Energía por dispersión de rayos X es una técnica que se puede acoplar a la espectroscopia electrónica de barrido para realizar microanálisis a las muestras en estudio. Con esta técnica se obtiene la identificación y cuantificación elemental de la composición de los materiales.

3.3.3.1 Procedimiento

Una vez que las muestras son introducidas en el equipo para hacer el análisis por microscopía electrónica de barrido, se realiza el análisis por energía por dispersión de electrones.

3.3.3.2 Equipo

El equipo utilizado para este análisis es el mismo con el cual se realiza el análisis por microscopía electrónica de barrido, descrito en la sección anterior, 3.3.2.2.

3.3.4 Difracción de rayos X

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición de las fases cristalinas de los compuestos en estudio, mediante la interacción fundamental de dichos rayos con la materia.

Con esta técnica se determina la existencia de diferentes estructuras y fases en una muestra, basada en su comportamiento característico bajo la radiación de rayos X, de una longitud de onda conocida, esto es, cada estructura o fase difracta o emite solamente un rayo incidente a un conjunto de ángulos específicos, los cuales pueden ser medidos, de manera que penetran en los materiales y proveen información acerca de su estructura.

3.3.4.1 Procedimiento

Se tomaron porciones de 0.5g de los materiales a analizar y se colocaron en el portamuestras del equipo para realizar este análisis.

3.3.4.2 Equipo

Esta caracterización se llevó a cabo en un Difractómetro de Rayos X, Philips modelo X'Pert, en el cual el tubo de rayos X está fijo, el porta muestras y el detector están en movimiento; usando las siguientes condiciones de operación: un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA con un tamaño de paso de 0.02 en un intervalo de análisis de 20-70° con una longitud de onda 2 θ .

3.3.5 Actividad Catalítica

Mediante este experimento, se probaron los catalizadores sintetizados con la reacción de oxidación del monóxido de carbono evaluando su conversión a determinada temperatura.

3.3.5.1 Procedimiento

La muestra pesada previamente fue colocada en el micro-reactor de lecho fijo, entre dos tapones de fibra de cuarzo, dentro del horno.

La prueba consiste en llevar a cabo la reacción de oxidación del monóxido de carbono, haciendo pasar un flujo de 80 mL/min el cual fue calentado a 5 °C/min llegando hasta los 450 °C, de una mezcla con 1% en volumen de CO + 0.5 % de O₂ en balance con He (97.5 %) como gas de arrastre y 1 % de Ar como gas trazador, a través del reactor que contiene 100 mg del catalizador a probar. A dicha muestra se le hizo un pre-tratamiento en un flujo de 40 mL/min con 20% O₂ en He con un calentamiento de 20 °C/min hasta 500 °C, cuando llegó a esa temperatura, se mantuvo constante por 1 h.

3.3.5.2 Equipo

El equipo para llevar a cabo este experimento, consiste en un conjunto de instrumentos como lo son: un reactor en el cual se lleva a cabo la reacción, un horno que mantiene el control de la temperatura deseada, un termopar para la medición de la temperatura, un espectrómetro de masas, un controlador de temperatura, dos programas para registro, tanto de las cantidades de los gases en reacción como de la temperatura a la cual se está llevando el curso del experimento y los gases requeridos con sus respectivas líneas de suministro.

3.3.6 Prueba de Reducción a temperatura programada

Esta prueba, mide la cantidad de CO consumido por el catalizador en cierto intervalo de temperatura integrando la señal correspondiente del espectrómetro de masas tomando en cuenta los valores calibrados anteriormente de cada gas.

3.3.6.1 Procedimiento

A 100 mg de muestra se le hizo un pre-tratamiento en el reactor con un flujo de 40 mL/min de 20 % de O₂ en balance con He de 25-500 °C, permaneciendo constante por 1 h en la temperatura máxima, con una rampa de calentamiento de 20 °C/min. Después del pre-tratamiento las muestras fueron probadas haciendo pasar 80 mL/min de una mezcla con 5 % de CO, 1 % Ar y 94 % He incrementando la temperatura de 25 a 520 °C con calentamiento de 20 C/min.

3.3.6.2 Equipo

El equipo utilizado para la reducción a temperatura programada es el mismo en el que se realiza la prueba de actividad catalítica, que está descrito en la sección 3.3.5.2.

CAPÍTULO 4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo son presentados los resultados de las caracterizaciones hechas a los catalizadores en estudio así como una discusión de cada una de ellas. Las condiciones a las cuales se llevaron a cabo los análisis y caracterizaciones han sido descritas en el capítulo 3. Posteriormente, en las conclusiones, se menciona cuál de los compuestos evaluados, es el mejor catalizador.

4.1 Área superficial

Todos los sólidos tienen la propiedad de adsorber en su superficie las moléculas, átomos o iones que se encuentran a su alrededor. La capacidad de adsorción depende de distintos parámetros como lo son la temperatura, presión del gas, tipo de gas empleado y el área eficaz de la superficie del sólido. Los mejores adsorbentes son sólidos porosos que tienen superficies internas grandes y los polvos muy finos por tener mayor área superficial. [30]

El área superficial obtenida por el método BET, para cada catalizador sintetizado, se encuentra resumido en el gráfico siguiente. Dichos valores están reportados en orden creciente de acuerdo al nivel de impurificación para cada sistema.

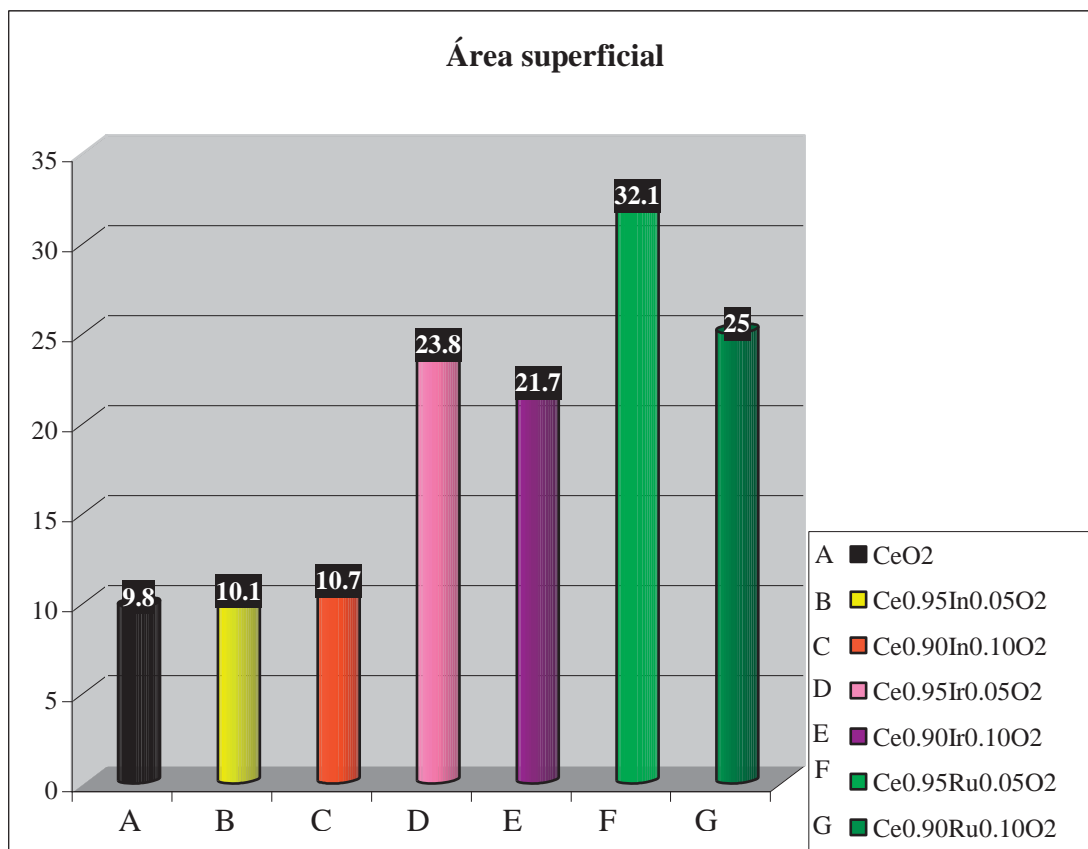


Figura 4.1 Gráfico de área superficial de los compuestos en estudio. Los valores de área en m²/g son indicados al tope de cada figura.

El área del óxido de cerio es modificada con respecto al elemento impurificante siendo considerable este cambio con la impurificación de Ir y Ru; es decir, Ce-Ir aumenta su valor en 200% y Ce-Ru en 300%, como puede verse en los valores registrados.

El cambio tan significativo en el área superficial de los compuestos sintetizados con respecto al óxido de cerio puro, se debe al tipo de defectos que se crean al introducir impurificantes en este óxido y al método de preparación, Sol-Gel, que fue usado. [12]

El área superficial varía también con la cantidad de elemento de impurificación. Se observa un máximo para cada impurificante, el cual, al incrementarse la sustitución de 0.05 a 0.1 decrece en sus valores. Al parecer es menor el área cuando la cantidad de elemento impurificante aumenta. Esto puede ser debido a que el óxido de cerio posee un grado de solubilidad para impurificarse y que el excedente del material impurificante se encuentre en forma de óxido en el exterior de la solución sólida. De tal manera, que el valor determinado mediante el método BET,

será el promedio del valor para el óxido del elemento impurificante más el valor de la solución sólida.

Otro aspecto a notar es el hecho de que los materiales sintetizados son catalizadores máxicos. Este tipo de catalizadores, por carecer de soporte, en algunos casos, pueden presentar un área menor, sin ser esto un impedimento para destacar con una actividad catalítica importante.

Si se considera la diferencia en cuanto a los valores de áreas superficiales que presentan otros materiales; como lo es el carbón activado ($1220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)[32], y de otros óxidos metálicos, como el MgO, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂; usados como soportes; y el cual varía en un intervalo de 6–189 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ o por ejemplo, del ZrO₂-BD, el cual es una modificación del ZrO₂, y que posee un área superficial de $289 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ como soporte [33]; podrían considerarse los catalizadores mixtos aquí estudiados, como bajos con respecto a sus valores de área; sin embargo, pueden soportarse adecuadamente en el caso de requerirse. Tal objetivo queda fuera de los alcances del presente trabajo de tesis.

Por otra parte, al comparar los compuestos en estudio con algunos sistemas mixtos ya reportados, se observa que los materiales sintetizados en este trabajo presentan mejores áreas superficiales. En la figura siguiente se puede observar los valores reportados para catalizadores de óxidos mixtos del sistema Cu-CeO₂. [28]

Tabla 4.1 Área superficial por BET de compuestos Cu-CeO₂, variando el porcentaje de composición de Cu [28].

Composición, % de Cu en peso	Área superficial, m^2/g
2.8	8.4
5.7	16.6
8.7	11.2

Al observar los sistemas estudiados se observa que el sistema Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂ presenta el mejor valor de área superficial, $32.1 \text{ m}^2/\text{g}$, y este representa una relación de 3.3/1 con respecto al CeO₂.

4.2 Microscopía electrónica de barrido

Con la intención de conocer la morfología y analizar químicamente los compuestos sintetizados, se realizaron pruebas con el Microscopio Electrónico de Barrido y la técnica acoplada Energía por dispersión de rayos X, por sus siglas en inglés *EDS*. A continuación se muestran las microfotografías obtenidas mediante este análisis; comenzando con el óxido de cerio.

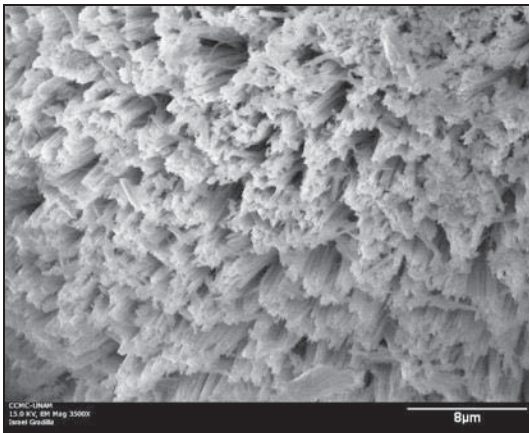


Figura 4.2 CeO₂ a 3500X

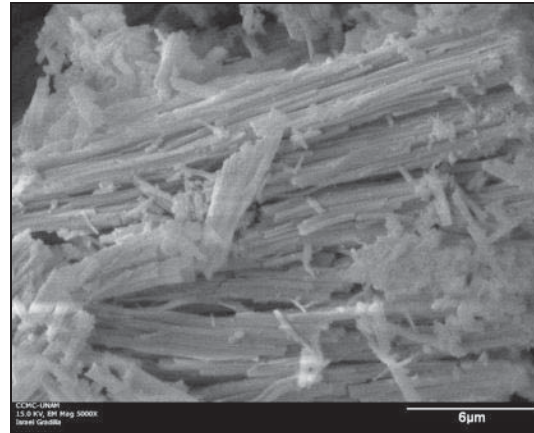


Figura 4.3 CeO₂ a 5000X

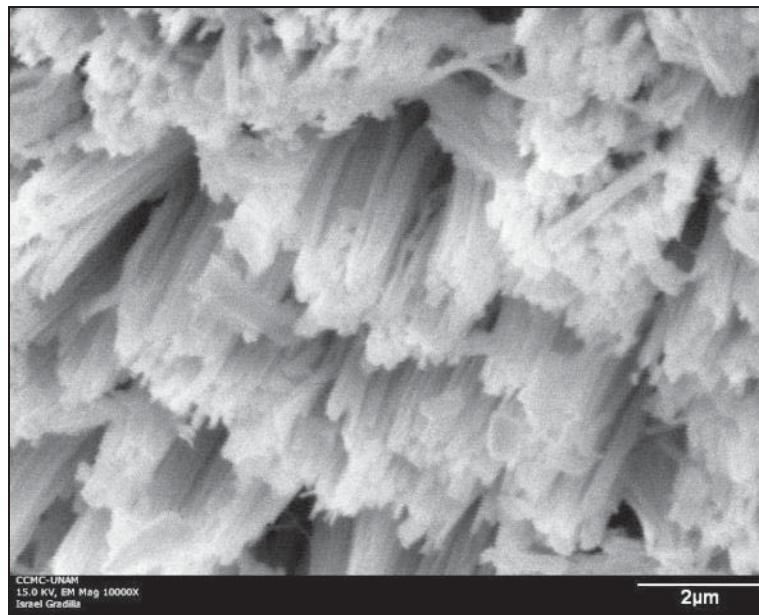


Figura 4.4 CeO₂ a 10000X

En las imágenes anteriores, presentadas a diferentes aumentos, nos muestran el óxido de cerio puro sintetizado en el desarrollo del trabajo. Como puede observarse, se obtuvieron cristales bien definidos en forma de barras, con un crecimiento característico hacia una sola dirección y con un ancho de aproximadamente $0.5\ \mu\text{m}$. La longitud de los compuestos alcanza 18 micras según se observa en la figura 4.3.

En la imagen anterior (figura 4.4) se puede ver una estructura diferente del óxido de cerio con respecto a la que reportan Wang y Feng en el 2003, donde muestran a este compuesto como nano-partículas bien definidas y aglomeradas, que tienden a mostrar la forma común de las caras para maximizar la densidad de empaquetamiento. Este es un principio general en la formación de una nano-estructura auto-ensamblada. Esto se muestra en las figuras siguientes (figuras 4.5 y 4.6).

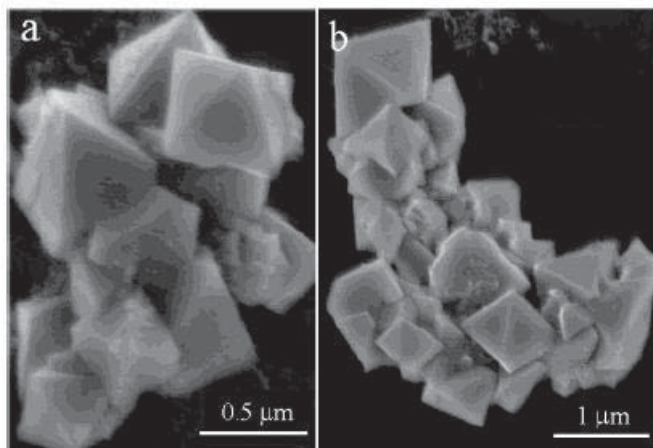


Figura 4. 5 (a,b) Imagen de partículas de CeO_2 , mostrando su forma octaédrica. [32]

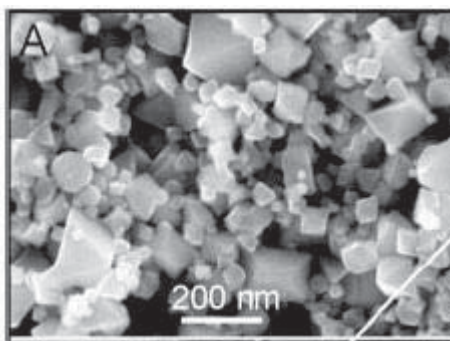


Figura 4. 6 Micro-estructura de nano-partículas de óxido de cerio. [33]

A continuación se presentan los compuestos sintetizados con In como elemento impurificante. Las siguientes son imágenes con el 5% de Indio en la impurificación.

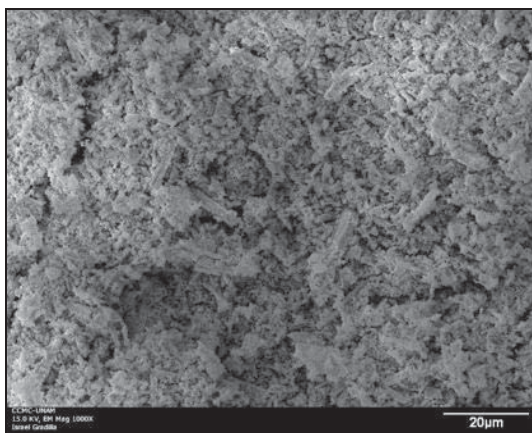


Figura 4.7 Ce_{0.95}In_{0.05}O₂ a 1000X

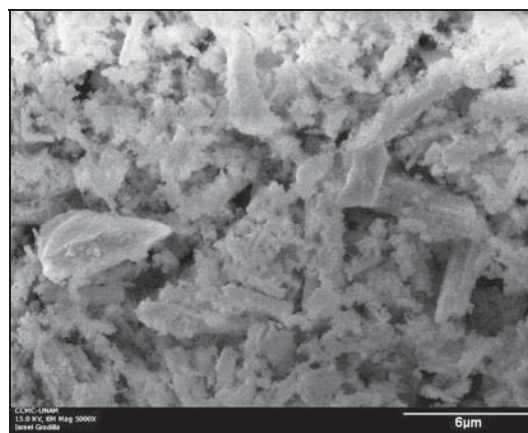


Figura 4.8 Ce_{0.95}In_{0.05}O₂ a 5000X

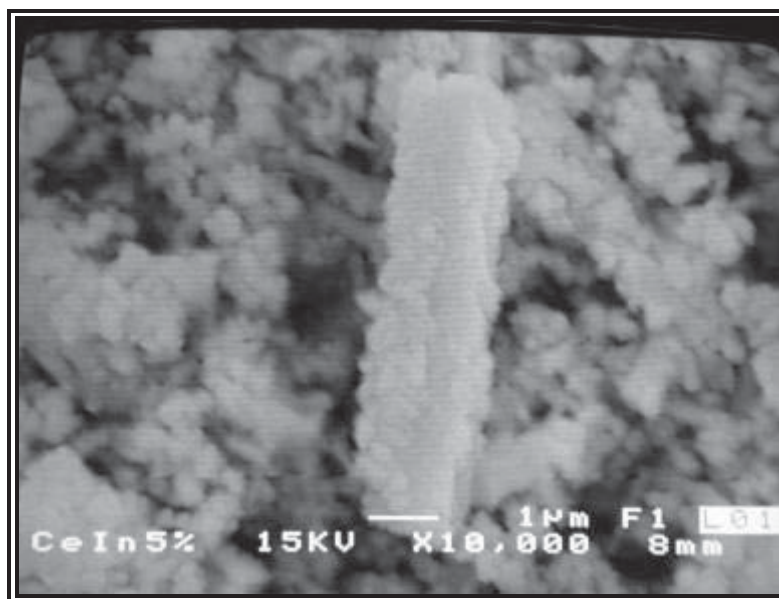


Figura 4.9 Ce_{0.95}In_{0.05}O₂ a 10000X

Es posible observar que se obtuvieron compuestos de formas irregulares como se muestra en la imagen de la figura 4.9, con un tamaño de partícula del orden de 1 micra, notando que son partículas más pequeñas que las de cerio puro.

Parece ser un compuesto heterogéneo, por la diferencia del tamaño de sus partículas.

Estas imágenes son con Indio al 10% de impurificación.

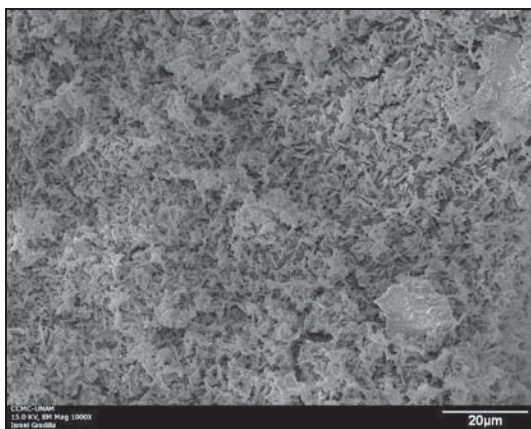


Figura 4.10 Ce_{0.90}In_{0.10}O₂ 1000X

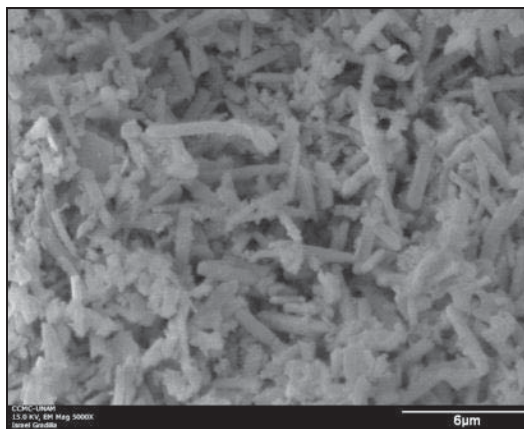


Figura 4.11 Ce_{0.90}In_{0.10}O₂ 5000X

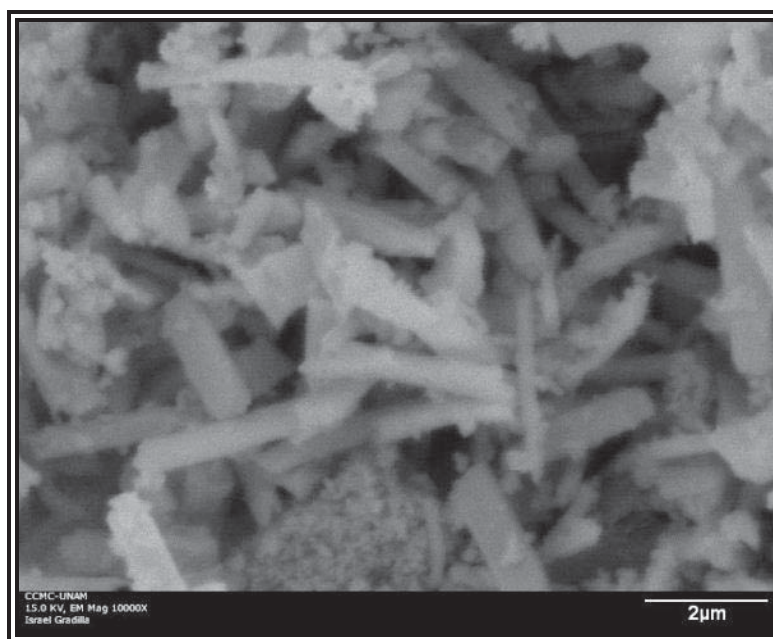


Figura 4.12 Ce_{0.90}In_{0.10}O₂ 10000X

En este caso es posible observar que la estructura del óxido de cerio permanece en esta impurificación y que el tamaño de partícula es más pequeño, que las anteriores cuando se impurificó con 5% de Indio, menos de una micra en su ancho y en el largo de los cristales poco menos de 2 micras. Es de hacerse notar el hecho de que un mayor porcentaje de sustitución promueve un mejor crecimiento, es decir; formas más regulares y definidas, de los cristales al comparar con respecto a la sustitución al 5%.

Con respecto a los compuestos substituidos con Iridio al 5% se tienen las siguientes observaciones.

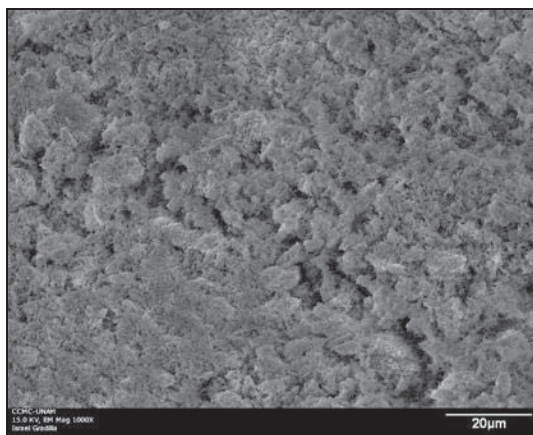


Figura 4.13 Ce_{0.95}Ir_{0.05}O₂ a 1000X

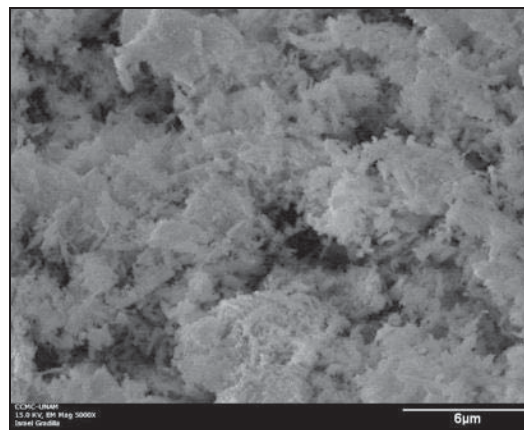


Figura 4.14 Ce_{0.95}Ir_{0.05}O₂ a 5000X

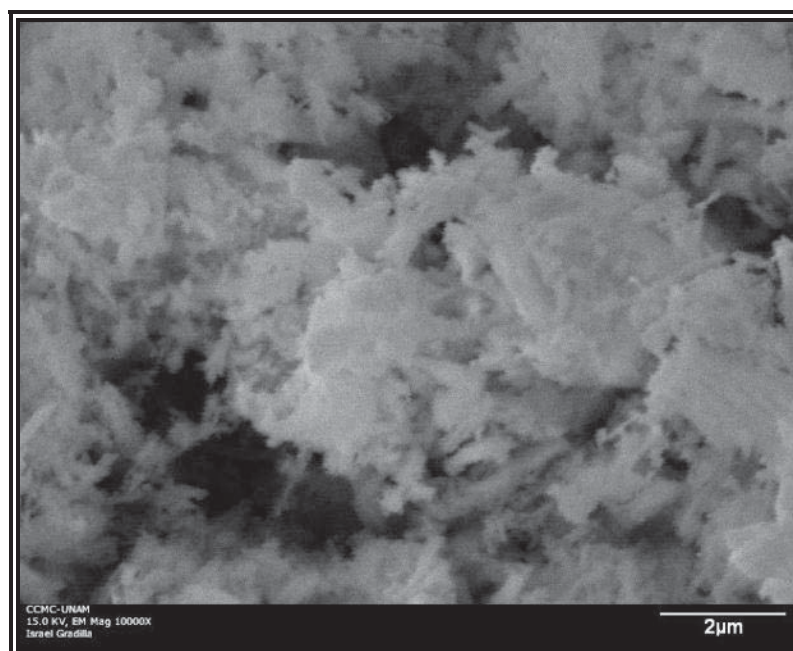


Figura 4.15 Ce_{0.95}Ir_{0.05}O₂ a 10000X

Para este compuesto se obtuvo un tamaño de partícula menor que los anteriores, siendo menos de una micra y presentando mayor irregularidad. En este caso, no se distingue bien la forma de las partículas presentes en este compuesto.

Al incrementarse el contenido de iridio se obtuvieron los compuestos mostrados en las figuras 4.16 a 4.18.

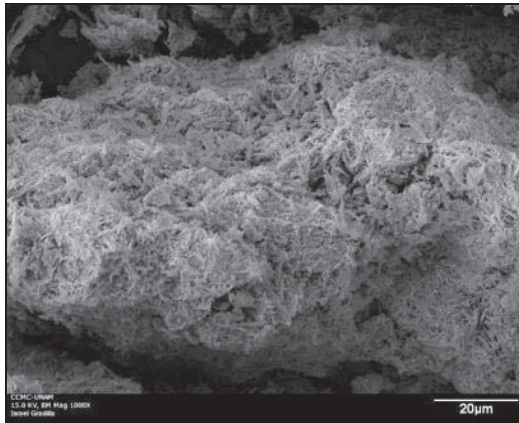


Figura 4.16 $\text{Ce}_{0.90}\text{Ir}_{0.10}\text{O}_2$ a 1000X

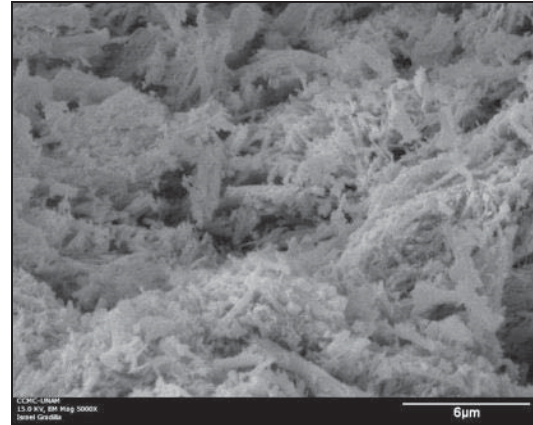


Figura 4.17 $\text{Ce}_{0.90}\text{Ir}_{0.10}\text{O}_2$ a 5000X

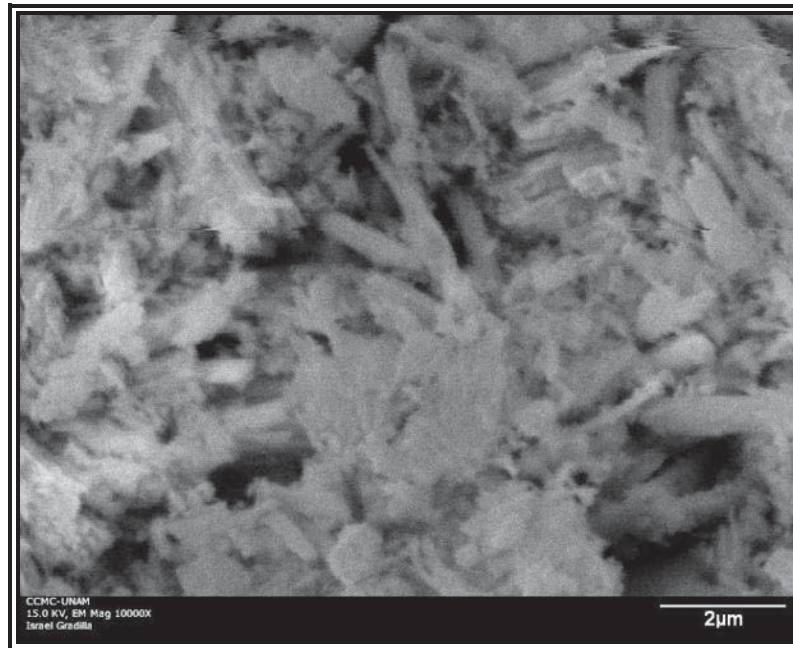


Figura 4.18 $\text{Ce}_{0.90}\text{Ir}_{0.10}\text{O}_2$ a 10000X

Se observa que predomina la forma inicial del CeO_2 . Su longitud es, en promedio, inferior a 2 micras. A diferencia del compuesto con menor porcentaje de iridio ($\text{Ce}_{0.95}\text{Ir}_{0.05}\text{O}_2$),

éste presenta un mejor ordenamiento, tal vez debido a que esta combinación de óxidos con este porcentaje presenta una mayor solubilidad.

A continuación se presentan los compuestos con Rutenio, mostrando en primer lugar el que tiene 5 % de impurificación.

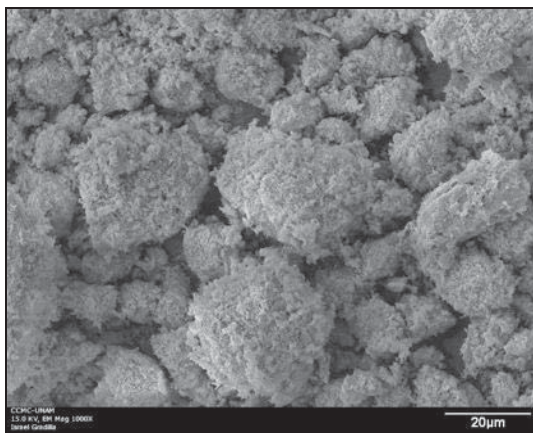


Figura 4.19 Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂ a 1000X

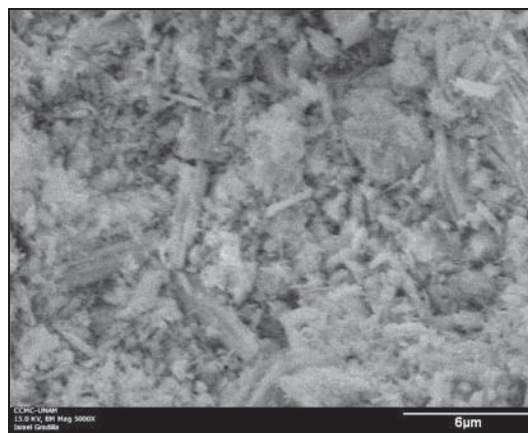


Figura 4.20 Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂ a 5000X

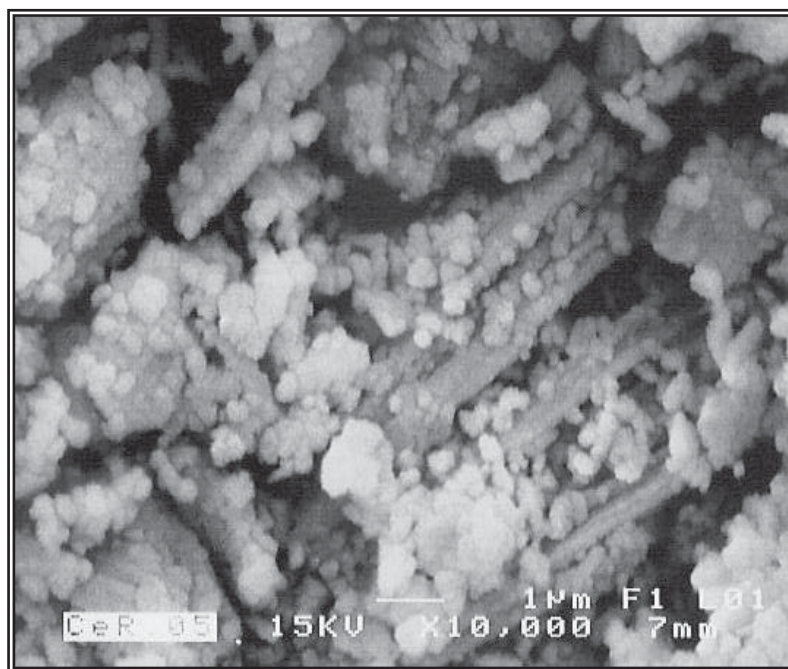


Figura 4.21 Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂ a 10000X

Se observa que en este compuesto están presentes partículas de diferentes tamaños, teniendo las más pequeñas menos de una micra. También es posible observar estructuras en forma de barras y otras aproximadamente esféricas. Por lo anterior, se asume que parte del

rutenio se encuentra en forma de pequeñas partículas separadas de la estructura del óxido de cerio.

Por último, se presentan las microfotografías tomadas al compuesto con el 10 % de impurificación del Rutenio.

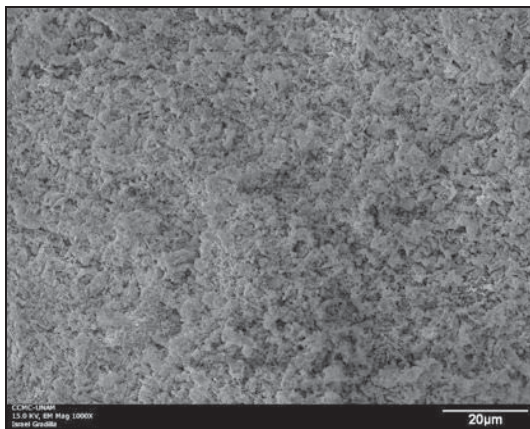


Figura 4.22 Ce_{0.90}Ru_{0.10}O₂ a 1000X

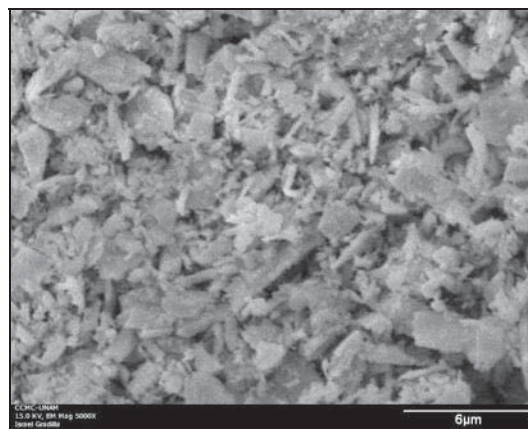


Figura 4.23 Ce_{0.90}Ru_{0.10}O₂ a 5000X

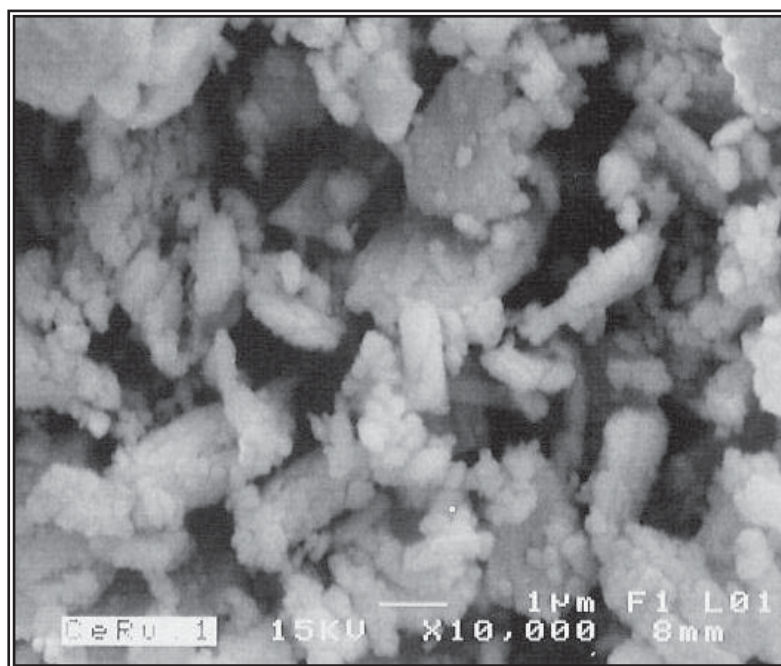


Figura 4.24 Ce_{0.90}Ru_{0.10}O₂ 10000X

Se observa a este compuesto con tamaño de partícula de alrededor de una micra y otras más pequeñas como lo muestra la figura 4.24. A diferencia del compuesto con menor grado de impurificación de rutenio, Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂, éste catalizador presenta menor cantidad de partículas

pequeñas, refiriendo nuevamente este hecho al grado de solubilidad del óxido que se ha impurificado.

En general, se observa que los compuestos son heterogéneos, presentando formas diferentes en las cuales es muy notoria la estructura del óxido de cerio, que tiene forma de barras con un diámetro de aproximadamente $0.5 \mu\text{m}$, como se muestra en las primeras imágenes (figuras 4.2-4.4).

En algunos compuestos, se pueden distinguir partículas más pequeñas, lo que indica que el óxido de cerio tiene un límite de solubilidad, que se ha pasado cuando éstas aparecen. También se observa que existen elementos que parecen tener una solubilidad mayor en éste óxido, como lo son los compuestos que tienen mayor porcentaje de impurificación es decir, Ce-In al 10%, Ce-Ir al 10% y Ce-Ru al 10%.

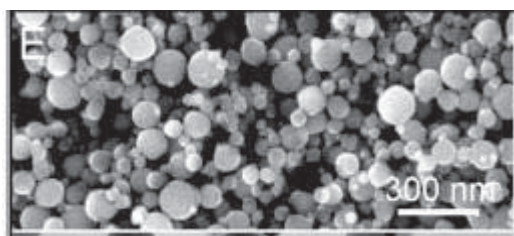


Figura 4. 25 Nano esferas de CeO_2 impurificadas con 6 % de Ti. [31]

Al comparar diversos métodos de preparación, se observa que dependiendo del mismo, las partículas de cerio pueden tomar formas diversas. Tal es el caso del CeO_2 , impurificado con Ti, el cual se muestra en la figura 4.25.

A continuación se presentan un par de microfotografías obtenidas mediante Microscopía de Transmisión Electrónica, para uno de los compuestos sintetizados el $\text{Ce}_{0.90}\text{Ru}_{0.10}\text{O}_2$.

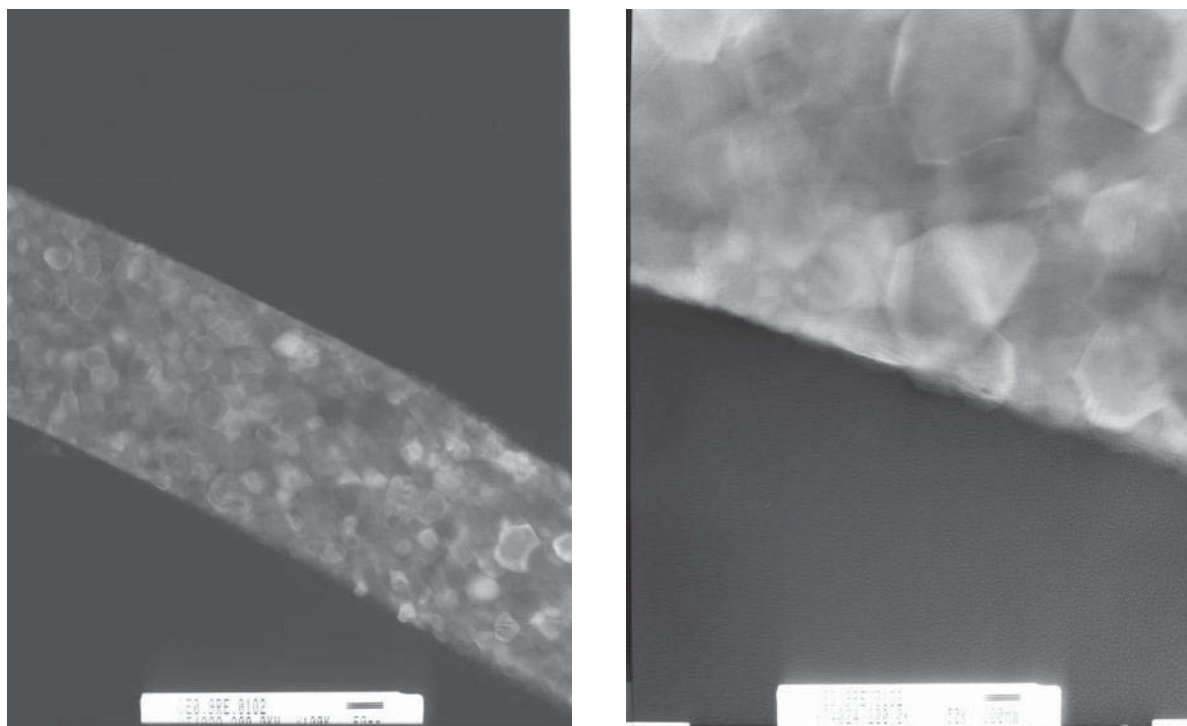


Figura 4.26 Imágenes de Microscopía de transmisión del compuesto $\text{Ce}_{0.90}\text{Ru}_{0.10}\text{O}_2$, mostrando detalles del crecimiento de los cristales. La barra indica 100nm.

Las imágenes anteriores (figura 4.26) muestran detalles sobre el crecimiento de los cristales revelando la formación de grandes cristales de forma alargada, que están a su vez formados por pequeños micro-cristales. Lo que podría demostrar que las partículas separadas de los grandes cristales observadas a través de microscopía electrónica de barrido son en realidad también pequeños cristales de la solución sólida $\text{Ce}_{0.90}\text{Ru}_{0.10}\text{O}_2$. Más adelante, en la sección de Difracción de rayos X, se estima el tamaño de dichos cristales mediante la ecuación de Scherrer.

4.3 Energía por dispersión de electrones

A continuación se presentan las pruebas realizadas con energía por dispersión de electrones, las cuales muestran los porcentajes en peso y atómico, de los materiales estudiados. A fin de que fueran representativos los resultados por esta técnica, se homogeneizaron los materiales antes de analizarse, haciéndolos pasar por una malla de tamaño 100, así como repetir la prueba para cada uno de ellos y obtener un promedio de los valores obtenidos.

La imagen siguiente es un ejemplo representativo de los resultados obtenidos mediante esta técnica.

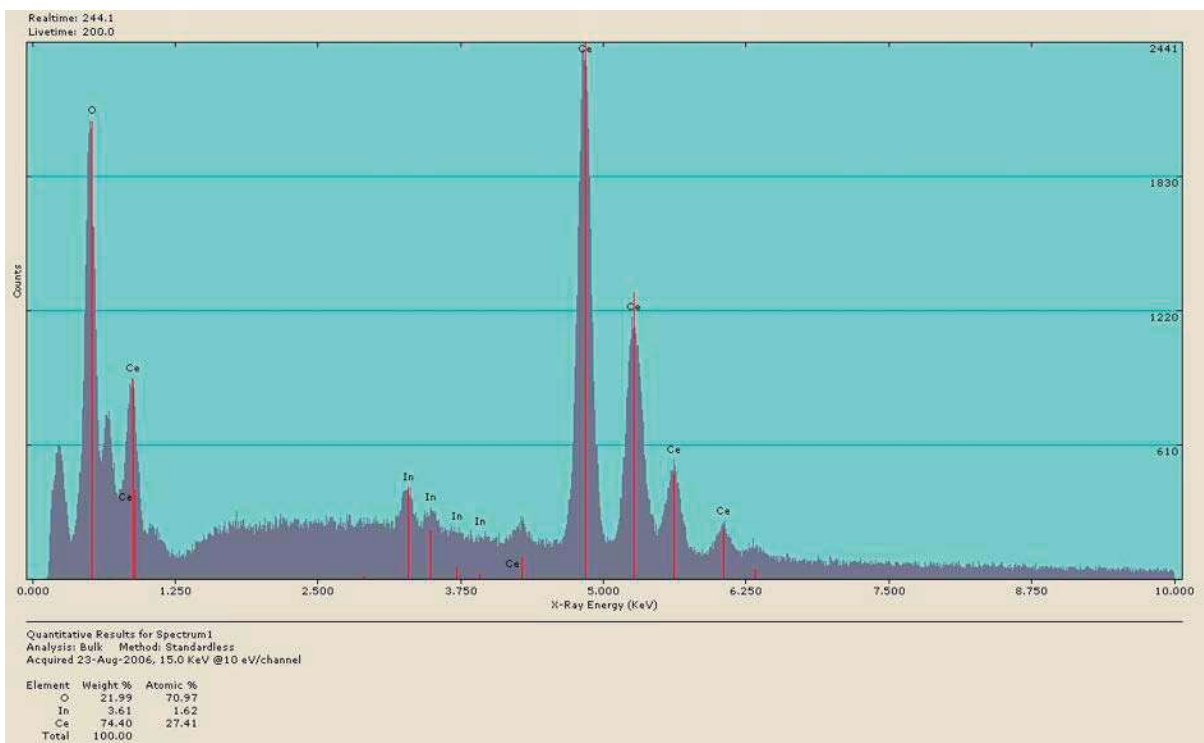


Figura 4. 27 Imagen representativa del análisis de energía por dispersión de electrones para el $Ce_{0.95}In_{0.05}O_2$.

Tabla 4. 2 Tabla representativa de los porcentajes en peso y atómico de $Ce_{0.95}In_{0.05}O_2$

Elemento	% en peso	% atómico
O	21.99	70.97
In	3.61	1.62
Ce	74.40	27.41
Total	100.00	100.00

El interés está en los porcentajes atómicos ya que a partir de ellos es posible determinar los valores estequiométricos reales sugeridos por este análisis.

Tabla 4.3 Tabla comparativa de estequiometría propuesta y obtenida en este proyecto.

Estequiometría propuesta	Estequiometría obtenida
$Ce_{0.95}In_{0.05}O_2$	$Ce_{0.91}In_{0.05}O_{2.3}$
$Ce_{0.90}In_{0.10}O_2$	$Ce_{0.88}In_{0.09}O_{2.4}$
$Ce_{0.95}Ir_{0.05}O_2$	$Ce_{0.86}Ir_{0.10}O_{2.4}$
$Ce_{0.90}Ir_{0.10}O_2$	$Ce_{0.89}Ir_{0.08}O_{2.4}$
$Ce_{0.95}Ru_{0.05}O_2$	$Ce_{0.90}Ru_{0.07}O_{2.3}$
$Ce_{0.90}Ru_{0.10}O_2$	$Ce_{0.88}Ru_{0.11}O_{2.3}$

Como se observa, los valores estequiométricos obtenidos mediante este análisis, reportados en la tabla 4.3, son muy cercanos a los propuestos. Esta determinación posee un +/- 5% en el grado de error. Las pequeñas diferencias podrían deberse a una cantidad menor de óxidos de los elementos impurificantes formados para cada compuesto, una vez que se ha sobrepasado el límite de solubilidad de cada elemento en el CeO_2 .

4.4 Difracción de rayos X

Para conocer la estructura de los compuestos se utilizó la difracción de rayos X, la cual es una técnica estándar para esta determinación. Los resultados se muestran a continuación.

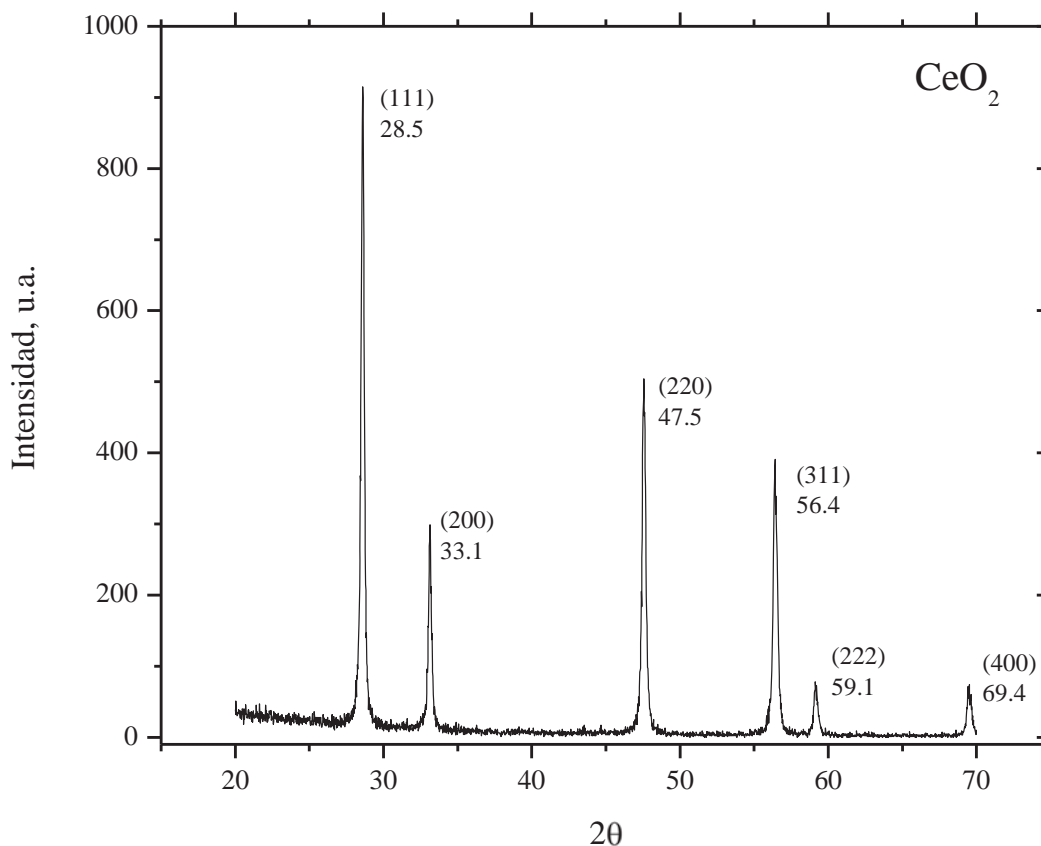


Figura 4.28 Espectro de difracción del CeO₂ puro que fue sintetizado a partir de C₆H₉O₆Ce·H₂O.

La imagen anterior, figura 4.28, corresponde a la difracción que se realizó al CeO₂ puro que fue sintetizado en el proyecto. Es fácil observar a partir de las reflexiones (picos) características de este compuesto, que son agudas y altas, se dice que posee de una elevada cristalinidad. El ángulo en el que aparece la reflexión y el plano correspondiente, son indicados en la figura. Este compuesto ha sido identificado a través de la base de datos PCPDFWIN 2005, con el número 340394, como se muestra en el apéndice A.

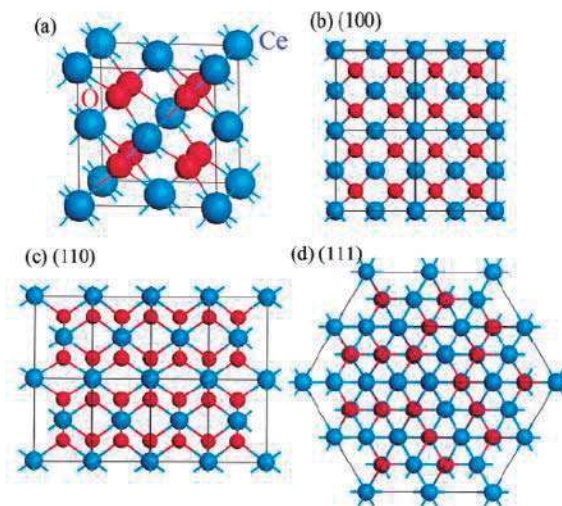


Figura 4.29 (a) Celda unitaria del CeO₂; (b-d) vista de los planos (100) [o (200)], (110), y (111) de la estructura de CeO₂. [13]

En la figura 4.29 se muestran los planos principales de la estructura del óxido de cerio. Es importante mencionar que el tipo de celda unitaria que tiene este óxido presenta ciertas ventajas, una de las cuales es la existencia de huecos dentro de la estructura, característica que se ha aprovechado en el trabajo presente.

A continuación se presentan los resultados de XRD para todos los compuestos sintetizados en el transcurso de la investigación. Es importante ver cómo cambia la forma de los cuatro picos principales, los cuales corresponden a los planos (111), (200), (220), (311), (222) y (400) cuando el óxido de cerio se impurificó con los elementos elegidos.

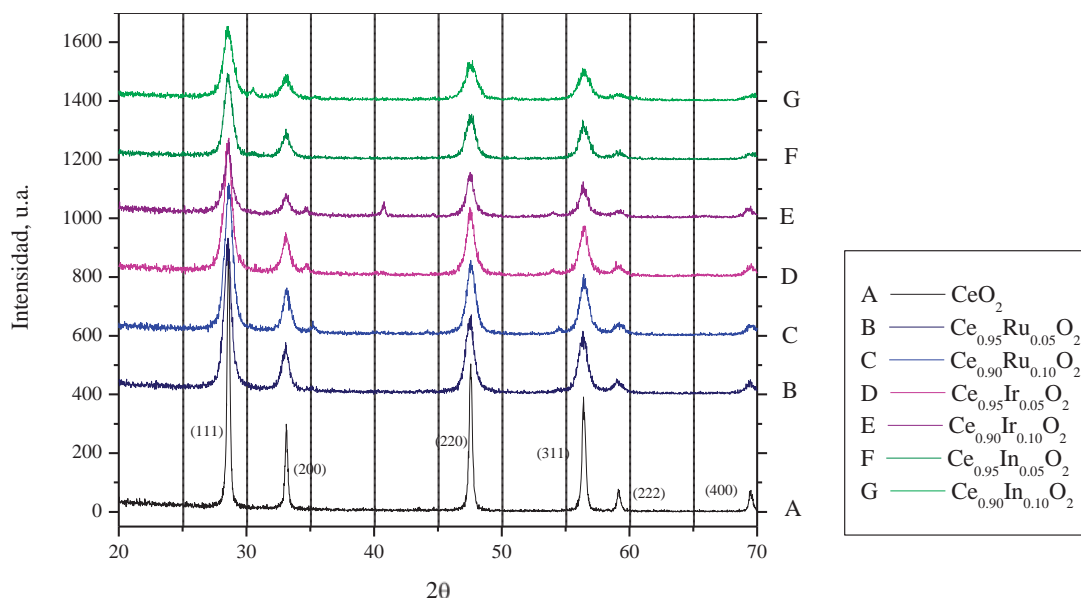


Figura 4.30 Difractograma de los compuestos en estudio, mediante difracción de rayos X.

Mediante este análisis se observa como el óxido de cerio pierde cristalinidad, modificándose la forma de los picos principales, ya que, se hacen más anchos cuando se ha impurificado.

Adicionalmente, para algunos de los compuestos sintetizados como lo es Ce-Ir con mayor porcentaje de impurificación, presenta un pico pequeño en un ángulo cercano a 40°, que se identifica como el plano (200) del óxido de iridio puro, como se reporta en la ficha del apéndice A para el óxido de iridio puro. El plano (101) del mismo óxido es encontrado en el mismo sistema para ambos compuestos, 10 y 5% de impurificación. Otra observación importante es para el compuesto Ce-Ru con mayor porcentaje de impurificación, en el cual se identificó el plano (101) en esa misma posición, y el (211), obtenidos de la ficha técnica para el óxido de rutenio que se encuentra en el mismo apéndice. Finalmente, para el sistema de Ce-In, con el 10 % de impurificación se tienen los planos (222) y (400), obtenidos de la ficha correspondiente del apéndice A.

Por lo anterior, se asume que además de las soluciones sólidas formadas, se presentan cantidades menores de óxidos, tal como se señaló en la sección de microscopía de barrido.

La imagen siguiente muestra el grado en que se modificaron los picos principales de los compuestos respecto al óxido de cerio, modificándose, a su vez, el tamaño de los cristales. Esto se representa mediante un gráfico que describe el tamaño de los cristales en cada compuesto, indicando el plano cristalino en él. La tabla que se muestra a continuación de la imagen muestra los tamaños promedio de éste cálculo. Los cálculos se realizaron mediante la fórmula de Scherrer, según se describe más adelante.

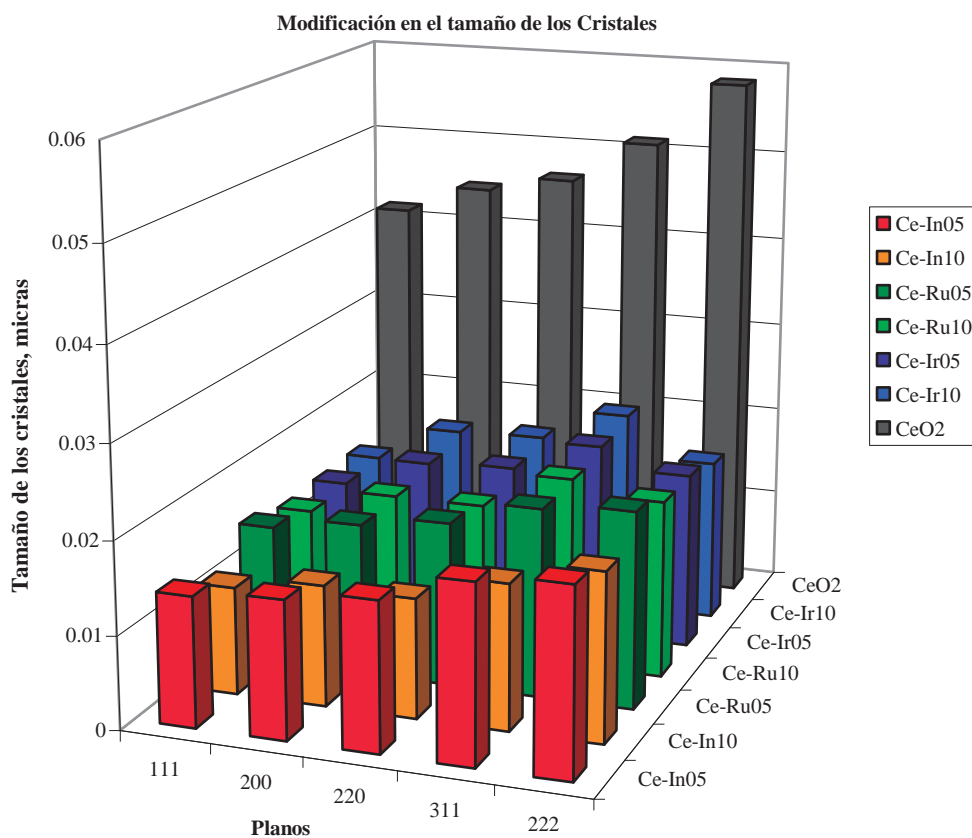


Figura 4.31 Modificación en el tamaño de los cristales, debido a la impurificación del CeO₂.

Como se observa en la figura 4.31, el tamaño de los cristales en cada compuestos decreció hasta en 300% y 200% con respecto al los cristales del óxido de cerio. La fórmula propuesta por Scherrer considera, para sistemas cúbicos, o próximos a él, la intensidad total de cada reflexión, y que es a su vez, representativa de la cantidad de veces que se encuentra presente un plano específico dentro del material analizado. Esta fórmula, es un referente común

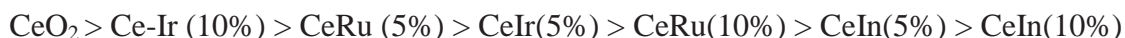
para el cálculo de tamaños de cristal a partir de datos de difracción de rayos x. La descripción completa de esta fórmula se encuentra en el apéndice B.

En la tabla siguiente (tabla 4.4), se muestra el tamaño promedio de los cristales en cada compuesto sintetizado.

Tabla 4.4 Tabla que muestra el tamaño promedio de los cristales para cada catalizador.

Compuesto	Tamaño promedio de los cristales, micras
CeO ₂	0.04838
Ce _{0.95} In _{0.05} O ₂	0.01682
Ce _{0.90} In _{0.10} O ₂	0.01428
Ce _{0.95} Ir _{0.05} O ₂	0.01805
Ce _{0.90} Ir _{0.10} O ₂	0.01831
Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂	0.01816
Ce _{0.90} Ru _{0.10} O ₂	0.01742

A continuación se presenta la secuencia de la disminución del tamaño de los cristales, siendo los del óxido de cerio los más grandes y los del sistema Ce-In con menor cantidad de elemento impurificante el que tiene los cristales más pequeños:



A continuación se describe cómo se desarrolló el cálculo para el tamaño de los cristales.

Primero se hizo una aproximación gaussiana con el programa Origin versión 6.1 del ancho de cada pico, así como del área y el centro en que se registra el plano cristalino de cada compuesto.

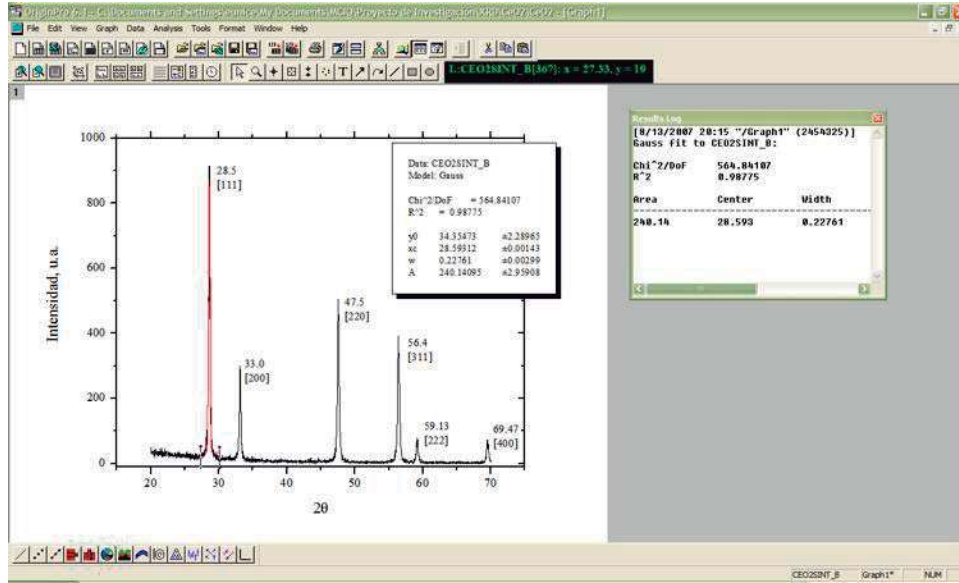


Figura. 4.32 Imagen del programa Origin 6.1, de la aproximación gaussiana que arroja el área, el centro y el ancho de cada pico, en el análisis por rayos X.

Enseguida, se tomó el valor del ancho a la altura media, que está en grados y se cambió a radianes para poderlo introducir en la ecuación de Scherrer, descrita en el apéndice B, que calcula el tamaño de los cristales.

Plano (111), CeO_2 :

$$\text{Área} = 240.14$$

$$\text{Centro} = 28.593$$

$$\text{Ancho} = 0.22761$$

Como el ancho está dado en grados, se convierten a radianes con la siguiente fórmula,

$$\text{radianes} = \frac{\text{grados} \pi}{180}$$

$$\frac{0.22761 \pi}{180} = 0.003973$$

Entonces con la ecuación de Sherrer, se tiene

$$L = \frac{0.94\lambda}{B \cos \theta}$$

$$L = \frac{(0.94 \times 0.5406)}{(0.003973 \cos 28.593)} = 415.13 \text{ \AA} = 0.0415 \mu\text{m}$$

La adición de los elementos impurificantes ha influido en el tamaño de los cristales en gran medida. Esto se debe a la transformación que ha experimentado el óxido de cerio al impurificarse con los elementos Ru, In e Ir mediante la técnica Sol-Gel.

4.5 Actividad Catalítica (CO + O₂)

El efecto de la impurificación del óxido de cerio con los diferentes elementos utilizados, se muestra en la figura 4.33. La gráfica muestra un panorama global de la actividad de todos los compuestos sintetizados, comenzando con el óxido de cerio puro.

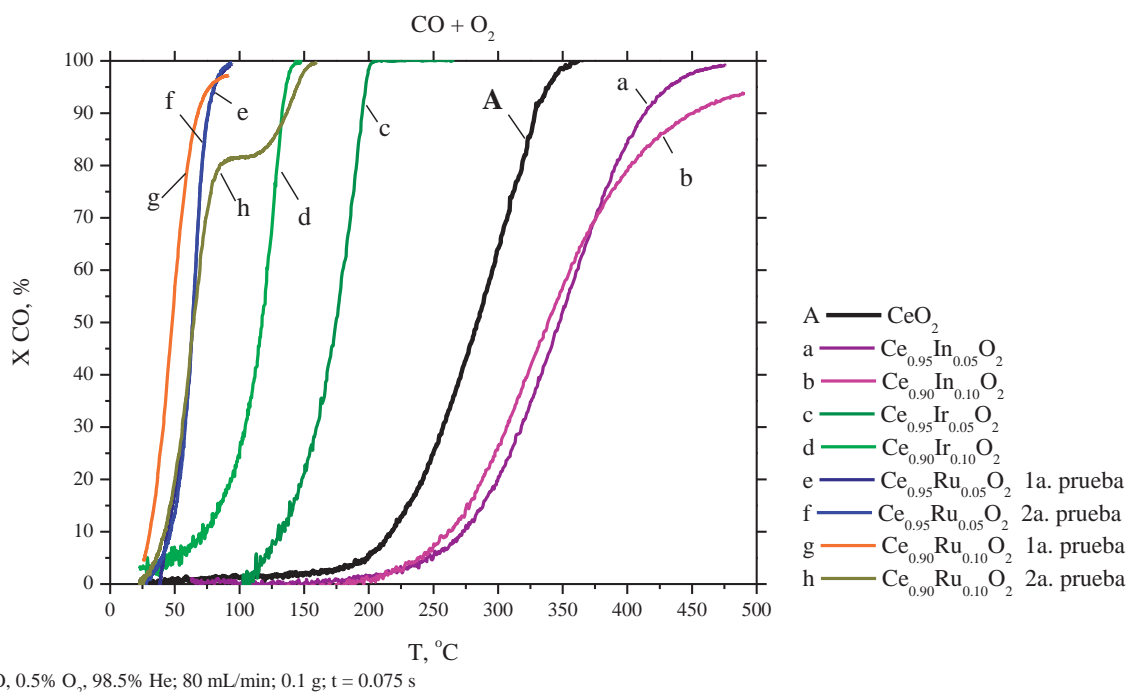


Figura 4.33 Variación de la conversión de CO a CO₂ con respecto de la temperatura. Las condiciones de operación del reactor, están mostradas en el pie de figura.

La curva A es el comportamiento catalítico del óxido de cerio puro, comenzando su actividad a 200 °C y logrando el 100% de conversión del CO a los 356 °C.

A partir del comportamiento catalítico del óxido de cerio puro, surge la comparación para el resto de los compuestos, logrando como se observa, una mejora en las características del óxido, dejando a los compuestos con indio fuera de ello, pues como lo ilustra la figura 4.33, su actividad catalítica está por debajo del óxido de cerio puro.

En segundo lugar, se tiene a los catalizadores que contienen iridio, ya que éstos tuvieron un buen comportamiento mejorando la actividad del óxido de cerio, en la figura 4.33 se distinguen en las curvas c y d.

En primer lugar y como mejores catalizadores se tienen a los compuestos con rutenio, siendo los más eficientes en la reacción en estudio; en la figura 4.33 se observan como las curvas e y g en la primera prueba. A estos compuestos se les hizo nuevamente este experimento, con la intención de verificar la estabilidad del material. Esta segunda prueba se reconoce en dicha figura como las curvas f y h, respectivamente. Las curvas e y f que corresponden a la primera y segunda prueba del compuesto de Rutenio con menor cantidad del elemento ($\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$), indican que el material tiene mejor estabilidad pues ambas son idénticas; que el que tiene mayor cantidad de este elemento ($\text{Ce}_{0.90}\text{Ru}_{0.10}\text{O}_2$) pues el segundo experimento, muestra un comportamiento diferente al primero, indicados por las curvas g y h respectivamente. Este último compuesto, fue el más eficiente de todos los catalizadores, comenzando su actividad a los 26 °C, alcanzando el 50% de conversión de CO a los 48 °C y el 95% a los 76 °C. En la segunda prueba de este compuesto, su actividad disminuye, comenzando su actividad a los 25 °C, alcanzando el 50% de conversión de CO a los 65 °C y el 95% a los 144 °C. La razón es que, como se sabe, el RuO_2 es muy activo por si solo pero sufre con facilidad su propia desactivación.

Los catalizadores impurificados con indio presentaron una actividad más baja activándose a una temperatura de aproximadamente 250 °C y alcanzando su máxima actividad por arriba de los 450 °C.

Para efectos comparativos de la relación de conversión-temperatura, se presenta a continuación la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Tabla comparativa de las temperaturas al inicio de la reacción (T_a) y al 50% (T_{50}) y 95% (T_{95}) de conversión; así como la relación del área superficial.

Compuesto	Área Superficial, $m^2 g^{-1}$	T, °C			Observaciones
		T_a	T_{50}	T_{95}	
CeO ₂	9.8	200	284	339	
Ce _{0.95} In _{0.05} O ₂	10	250	347	432	
Ce _{0.90} In _{0.10} O ₂	10.7	250	338	489*	
Ce _{0.95} Ir _{0.05} O ₂	24	102	174	197	
Ce _{0.90} Ir _{0.10} O ₂	22	75	117	136	
Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂	32	38	64	81	1era Corrida
Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂	32	26	64	80	2da Corrida
Ce _{0.90} Ru _{0.10} O ₂	25	26	48	76	1era Corrida
Ce _{0.90} Ru _{0.10} O ₂	25	25	65	144	2da Corrida

*Esta temperatura fue registrada a 93%, que es la máxima conversión para este compuesto ya que está fuera del intervalo en el que se trabajó que fue de T_a a 450 °C.

Como se observa, en algunos compuestos aunque el área superficial se incrementa no es sí con la respuesta catalítica del mismo material. Lo anterior se puede comprobar para los compuestos de Iridio y de Rutenio, los cuales tienen un área de 24 y 32 (m^2/g) respectivamente cuando se preparó al óxido de cerio con la menor cantidad de elemento impurificante; por el contrario, el área disminuyó a 22 y 25 (m^2/g) para los mismos compuestos pero con mayor cantidad de elemento impurificante aumentando la actividad del material. Esto se debe, a que cuando se aumenta la cantidad de elemento impurificante, también se incrementa la cantidad de sitios activos en el catalizador logrando así una mayor actividad en el desarrollo de la reacción. De tal manera, que en el presente estudio no existe una correlación directa entre los valores de área superficial y de actividad.

El incremento tan significativo en la actividad de los sistemas Ce-Ir y Ce-Ru sobre el óxido de cerio, está determinado por la temperatura, mediante la energía de activación y por cambios en el estado del catalizador; esto es, la combinación de las características redox y la capacidad de almacenamiento de oxígeno, debida a la impurificación del óxido de cerio con los elementos elegidos en este proyecto.

A continuación se presentan los valores de la energía de activación para los catalizadores en estudio (tabla 4.6). En el apéndice D se encuentra una descripción del cálculo de los valores reportados en la tabla siguiente.

Tabla 4.6 Energía de activación de los compuestos en estudio.

Compuesto	$E_a \times 10^3$ (kJ/mol)
CeO ₂	8.408
Ce _{0.95} In _{0.05} O ₂	32.053
Ce _{0.90} In _{0.10} O ₂	40.290
Ce _{0.95} Ir _{0.05} O ₂	36.648
Ce _{0.90} Ir _{0.10} O ₂	8.695
Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂ 1er exp	1.337*
Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂ 2do exp	15.980
Ce _{0.90} Ru _{0.10} O ₂ 1er exp	18.057
Ce _{0.90} Ru _{0.10} O ₂ 2do exp	47.594

Como se observa en la figura 4.33, las curvas mostradas como resultados de los experimentos de actividad, presentan la forma característica de una S. Esto se debe, como se explica de manera detallada en el apéndice D, a que la conversión del CO a CO₂ sobre este tipo de materiales es un proceso gobernado por la energía de activación. Este fenómeno es encontrado para todos los catalizadores, excepto para el compuesto Ce_{0.90}Ru_{0.10}O₂ en la segunda prueba que se le realizó, ya que presenta una curva no uniforme, es decir, la curva tipo S junto con una desviación, por lo que se puede inferir que hay cierta cantidad de material externo a la solución sólida y consecuentemente diferentes tipos de sitios activos; los de dicha solución y los presentes debidos a la especie RuO₂.

En esta parte, es importante mencionar que los materiales sintetizados son soluciones sólidas, ya que las curvas de la figura 4.33 muestran un solo tipo de sitios activos, que pertenecen a la solución sólida. Por lo tanto, las cantidades pequeñas de óxidos de los elementos impurificantes, que muestran otros resultados (por ejemplo: Difracción de rayos X), son despreciables.

Finalmente, los catalizadores sintetizados en el presente proyecto han superado a otros materiales, que se han utilizado también en la reacción de oxidación del monóxido de carbono, logrando mejor actividad catalítica, [28].

4.6 Reducción a temperatura programada

A continuación se muestran los resultados de esta prueba para todos los catalizadores, representados en un gráfico de CO₂ en porcentaje con respecto de la temperatura.

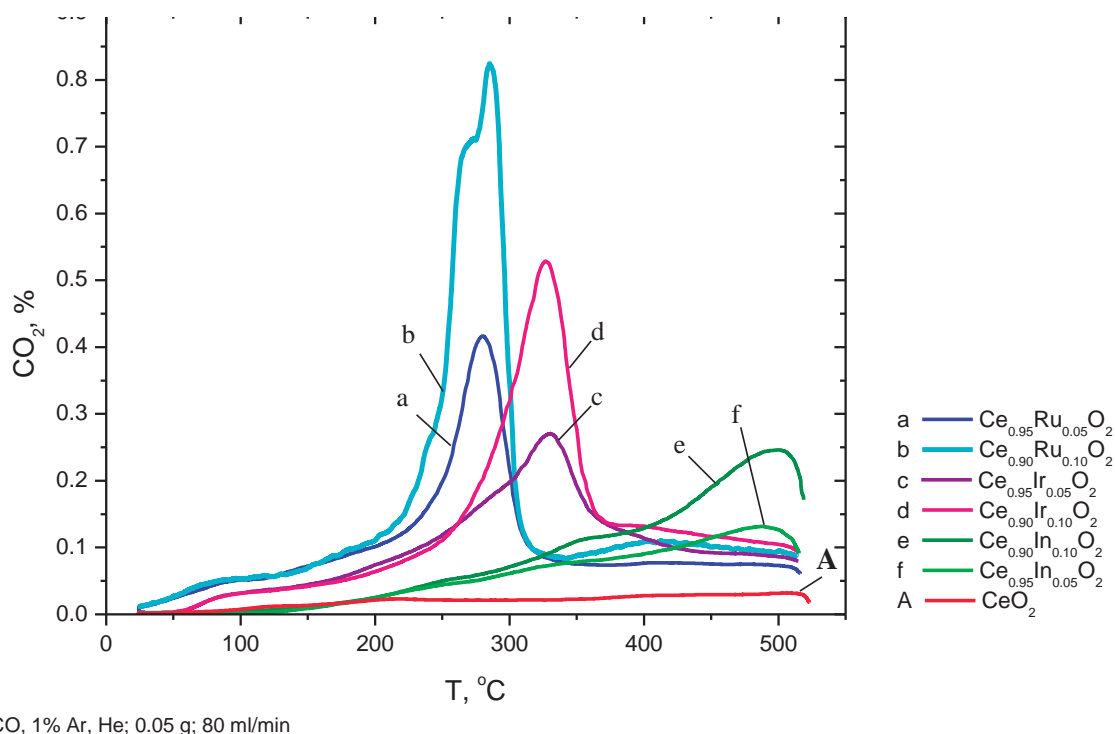


Figura 4.34. Evolución resultante del experimento de reducción a temperatura programada con CO para todos los catalizadores.

La figura anterior (figura 4.34) muestra el comportamiento de cada catalizador en esta prueba, con respecto de la temperatura. Como puede observarse, los picos principales entre 250 y 350 °C que indican que el mayor consumo de CO en ese intervalo está dado por los catalizadores $\text{Ce}_{0.90}\text{Ru}_{0.10}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.90}\text{Ir}_{0.10}\text{O}_2$, en menor grado de consumo de CO se encuentran los catalizadores $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{Ir}_{0.05}\text{O}_2$, dentro de ese mismo intervalo. El consumo de CO para los catalizadores con In ($\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{O}_2$) se observa a mayor temperatura, entre 450 y 500 °C. Acerca del óxido de cerio puro, no existe un consumo significativo de CO como puede observarse en esta misma figura.

El compuesto con la mayor cantidad de rutenio, del sistema Ce-Ru, presenta una curva diferente a la tendencia de los otros compuestos; en la gráfica anterior, figura 4.34, está representado por la curva b. Los dos máximos en la curva indican dos contribuciones a la reacción, la de la solución sólida y la del RuO₂.

Nuevamente, mediante esta prueba, se observa que en todos los catalizadores, a excepción del compuesto Ce_{0.90}Ru_{0.10}O₂, no parece haber una gran cantidad de material que no está incluido en la celda del óxido de cerio, ya que si hubiese ocurrido, todas las curvas tendrían alguna desviación en su comportamiento mostrando máximos que indicaran su presencia.

Mediante esta prueba también se obtuvo el consumo experimental de oxígeno de cada compuesto, así como el oxígeno teórico y superficial; esta información está reportada en la tabla 4.7.

Tabla 4.7 Oxígeno disponible en los compuestos sintetizados.

Compuesto	Volumen de Oxígeno [O] disponible, mL		
	Teóricamente	Experimental	Sobre la superficie
CeO ₂	14.4	0.47	0.12
Ce _{0.95} In _{0.05} O ₂	14.3	1.1	0.238
Ce _{0.90} In _{0.10} O ₂	14.4	1.729	0.254
Ce _{0.95} Ir _{0.05} O ₂	14.02	1.889	0.56
Ce _{0.90} Ir _{0.10} O ₂	13.82	2.68	0.52
Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂	14.4	1.54	0.76
Ce _{0.90} Ru _{0.10} O ₂	14.56	2.85	0.60

El oxígeno que se está disponible teóricamente es el que se encuentra en la estequiometría propuesta. El oxígeno experimental se obtuvo mediante el experimento de reducción a temperatura programada, calculando el área bajo la curva de cada compuesto, y finalmente, el oxígeno sobre la superficie se calculó a través de los resultados de área superficial. Es decir, el oxígeno experimental es el que posee movilidad dentro del compuesto para llevar a cabo la oxidación del CO y el oxígeno sobre la superficie es sólo una porción del oxígeno total experimentalmente disponible.

A continuación se describe como se obtuvieron los valores reportados en la tabla anterior (4.6), mostrando los cálculos respectivos.

Para el óxido de cerio, se tiene

Oxígeno disponible teóricamente:

elemento = peso molecular del elemento átomos

$$Ce = 140.116 \cdot 1 = 140.116$$

$$O = 16 \cdot 2 = 32$$

$$PM_{CeO_2} = 172.116$$

Porcentaje de oxígeno en el compuesto:

$$\%O_2 = \frac{32}{172.116} \cdot 100 = 18.59\%$$

Entonces,

$$\frac{\text{peso de la muestra} \cdot \%O_2 \cdot \text{volumen que ocupa un mol} \cdot \text{átomos de oxígeno}}{\text{peso molecular de oxígeno}}$$

$$\frac{0.0505 \cdot 0.1859 \cdot 24.5 \cdot 2}{32} = 0.0144L = 14.4mL \text{ de } [O]$$

Oxígeno experimental:

$$\text{integración} = 35.189 \%$$

$$\frac{(\text{integración}) \cdot (\text{flujo volumétrico})}{100}$$

$$\frac{(35.189) \cdot (0.33)}{100} = 0.47mL \text{ de } [O]$$

Oxígeno sobre la superficie:

$$\left(\text{área superficial}_{CeO_2} \cdot \left(\frac{\text{volumen de oxígeno monoatómico}}{m^2} \right)^{[32]} \cdot \text{peso de la muestra} \right)$$

$$(0.8 \cdot 0.238 \cdot 0.0505) = 0.12mL \text{ de } [O]$$

Nota: Los cálculos anteriores se realizaron para cada compuesto respectivamente. El [32] denota una referencia, no un exponente.

Los resultados en la tabla 4.6 muestran tendencias que sugieren la interpretación de los resultados. En principio, concuerda con los resultados el hecho de que los compuestos con menor contenido de oxígeno superficial son menos reactivos. De esa manera, los compuestos de iridio son los que poseen valores intermedios de oxígeno superficial, siendo a su vez, los que presentan valores de actividad mayores a los compuestos de indio pero, inferiores a los encontrados en los compuestos de rutenio. Estos últimos son los que poseen un mayor contenido de oxígeno superficial. Si se observa con atención el contenido global de oxígeno en los compuestos con rutenio también se podría explicar que el contenido de oxígeno molecular del compuesto es debido a la sumatoria del oxígeno presente como RuO_2 más aquel que proviene de la solución sólida.

CONCLUSIONES

Las conclusiones son presentadas en primer lugar, de acuerdo a cada técnica de caracterización que se aplicó a los materiales sintetizados, destacando las características de cada material respecto a cada técnica. A continuación, se hace una conclusión global, integrando los resultados para evaluar, según los objetivos, cuál es el mejor catalizador.

Área superficial.

Todos los sistemas sintetizados en este proyecto presentaron valores superiores del área con respecto al óxido de cerio.

Analizando cada sistema se observa que el sistema Ce-In tuvo el menor incremento en relación a los otros sistemas, en promedio este sistema presentó un incremento de aproximadamente 5 %, es decir no existe una diferencia notable. El sistema Ce-Ir presentó un incremento de alrededor de 200 % con respecto al óxido de cerio y se observó un decremento al aumentar el grado de impurificación; al igual que en el sistema Ce-Ru, el cual presentó los mejores valores de área superficial, siendo de 25 y 30 m²/g, con un incremento de hasta 300 %.

Microscopía electrónica de barrido.

En este trabajo se prepararon catalizadores con una dispersión limitada, es decir, los catalizadores sintetizados mostraron un aparente límite de solubilidad de los elementos impurificantes en el óxido de cerio. Se cree que al sobrepasar dicho límite, se comienza a observar cierta irregularidad que se debe a la dispersión de pequeñas cantidades de óxido correspondiente. También se observó mayor solubilidad en el óxido de cerio, al comparar todos los sistemas preparados para sistemas al 10 % que cuando la impurificación fue de 5 %.

Energía por dispersión de electrones.

Con esta técnica de caracterización se comprobó que se obtuvieron compuestos con los elementos que se habían requerido, como lo son: cerio, oxígeno, rutenio, indio e iridio; además, se lograron valores de porcentaje atómico muy cercanos a la estequiometría propuesta.

Difracción de rayos X.

Mediante esta técnica se mostró cómo el tamaño de los cristales decreció con la impurificación; siendo el sistema con indio el que tiene los cristales más pequeños. Se observa de manera general que para las impurificaciones del 10%, se excede el límite de solubilidad debido a la aparición de muy pequeñas reflexiones debidas a los óxidos impurificantes, con lo cual se concluye que el límite de solubilidad del óxido de cerio con éstos elementos impurificantes (rutenio, indio e iridio), se encuentra por debajo del 10 %.

Actividad Catalítica.

Para los tres sistemas, se observó que a una mayor impurificación, se logra un valor de conversión más elevado y una estabilidad térmica considerable.

El sistema que presentó los valores más pequeños de actividad fue el Ce-In, tal vez debido a que esta combinación de óxidos propició el crecimiento de los cristales de indio, evitando así que el óxido de cerio actuara como buen promotor de oxígeno en la reacción. El sistema Ce-Ir mostró mejor actividad que el óxido de cerio, activándose a una menor temperatura y logrando mayor conversión. El sistema Ce-Ru fue el de mayor actividad, logrando el 100 % de conversión a menos de 80 °C, aproximadamente. El sistema $Ce_{0.90}Ru_{0.10}O_2$, alcanzó los mejores valores de actividad; sin embargo, el sistema $Ce_{0.95}Ru_{0.05}O_2$ mostró mejores características de estabilidad térmica.

Reducción a temperatura programada.

El catalizador que presentó mayor cantidad de oxígeno fue el de mayor porcentaje del sistema Ce-Ru, es por ello que en esta prueba, es el material con mayor conversión de CO a CO₂ en ausencia de oxígeno. Al igual que las pruebas de actividad catalítica y difracción de rayos X, este análisis muestra la presencia de más especies, en el catalizador $Ce_{0.90}Ru_{0.10}O_2$, ya que presenta dos máximos debidos a especies diferentes (RuO₂ y $Ce_{0.90}Ru_{0.10}O_2$).

Conclusión global.

El sistema que superó las características del óxido de cerio para la oxidación del monóxido de carbono fue el impurificado con rutenio, Ce-Ru; presentando incrementos importantes en los valores de área superficial y mayor actividad catalítica, debido a una mayor cantidad de oxígeno disponible en la estructura.

El mejor catalizador fue el compuesto $\text{Ce}_{0.10}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, ya que presentó las mejores características deseadas sobre el óxido de cerio, las cuales son:

- Mayor área superficial
- Mayor actividad catalítica

Presentando además estabilidad térmica, logrando convertir el CO a CO_2 al 100% a menos de 100 °C.

RECOMENDACIONES

- Para cada sistema sería recomendable estudiar otros niveles de impurificación diferentes a los aquí propuestos, dentro del intervalo de 5 a 10% atómico.
- Realizar un cálculo de Rietveld para conocer si las dimensiones de la estructura cambian.
- Estudiar otros métodos alternativos de preparación del sistema Ce-In.
- Estudiar diferentes reacciones para evaluar la actividad catalítica de los materiales.
- Estudiar algunos soportes lo cual incrementaría el área y dispersión de los catalizadores.

BILBIOGRAFÍA

- [1] Gerard Kiely, “Ingeniería Ambiental, Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión”, 1ª Edición, McGraw Hill, Trad. José Miguel Veza, Madrid 1999, pág. 43-44, 454, 458.
- [2] J.Glynn Henry, Gary W. Heinke, “Ingeniería Ambiental”, 2ª Edición, Prentice Hall, Trad. M. en C. Héctor Javier Escalona y García, México 1996, pág. 216-217, 492-495.
- [3] Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales <http://www.semarnat.gob.mx>
- [4] Instituto Nacional de Ecología <http://www.ine.gob.mx>
- [5] Davis, Mackenzie L., Cornwell. David A., “Introduction to environmental engineering”, Third edition, MacGraw-Hill, pág. 463-465, 471, 475.
- [6] Janssen, F.J.J.G., van Santen, R.A., “Environmental Catalysis”, Imperial Collage Press. Catalytic Science Series – Vol. 1. Netherlands Institute for Catalysis Research. Singapore 1999, pág. 369.
- [7] Levenspiel Octave, “Ingeniería de las reacciones químicas”, 2ª. Edición, Editorial Reverté S.A., México 1998, pág. 505-507, 510.
- [8] G. Ertl, H. Knozinger, and J. Weitkamp (Eds.), “Handbook of Heterogeneous Catalysis”, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, pág. 1.
- [9] <http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/>
- [10] F.I. Mattos-Costa, P. de Lima-Neto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, “Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived $Ru_xIr_{1-x}O_2$ coatings for oxygen evolution in acid medium” *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1515-1523.
- [11] Brinkker, C. Jefferey, “The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing” Boston Academy, 1990.
- [12] Alessandro Trovarelli, Catalysis by ceria and related materials, Catalytic Science – Vol. 2, Editorial Academic Press inc. 1a. Ed, pág. 21-31.

-
- [13] Zhong Lin Wang and Xiangdong Feng, "Polyhedral Shapes of CeO₂ Nanoparticles", *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 13563-13566.
- [14] M. S. Dresselhaus & I. L. Thomas, *Alternative energy technologies, insight overview*, 2001 Macmillan Magazines Ltd, pp 332-337
- [15] T.X.T. Sayle, S.C. Parker, C.R.A. Catlow, "The role of the oxygen vacancies on ceria surfaces in the oxidation of carbon monoxide", *Surface Science* 316 (1994) 329-336.
- [16] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, Jacob A. Moulijn, "Active oxygen from CeO₂ and its role in catalysed soot oxidation", *Catalysis Letters* Vol. 99, Nos. 3–4, February 2005.
- [17] Guoli Dong, Jianguo Wang, Yinben Gao and Songyin Chen, "A novel catalyst for CO oxidation at low temperature", *Catalysis Letters* 58 (1999) 37–41 37.
- [18] Limei Qiu, Fen Liu, Liangzhong Zhao, Ying Ma, Jiannian Yao, "Comparative XPS study of surface reduction for nanocrystalline and microcrystalline ceria powder", *Applied Surface Science* 252 (2006) 4931–4935.
- [19] L. Yang, O. Kresnawahjuesa and R.J. Gorte, "A calorimetric study of oxygen-storage in Pd/ceria and Pd/ceria–zirconia catalysts", *Catalysis Letters* Vol. 72, No. 1-2, 2001.
- [20] N. V. Skorodumova, M. Baudin, and K. Hermansson, *Surface properties of CeO₂ from first principles*, *Physical Review B* 69, 075401 (2004)
- [21] J. Wang, C.Y. Fan, K. Jacobi, G. Ertl, "Adsorption and reaction of CO on RuO₂ (110) surfaces", *Surface science* 481 (2001) 113-118.
- [22] Y.D. Kim, H.Over, G. Krabbes, G. Ertl, "Identification of RuO₂ as the active phase in CO oxidation on oxygen-rich ruthenium surfaces", *Topics in Catalysis*, Vol. 14, No. 1-4, 2001.
- [23] Kiyoharu Nakagawa, Kengo Anzai, Naoko Matsui, Naoki Ikenaga, Toshimitsu Suzuki, Yonghong Teng, Tetsuhiko Kobayashi c and Masatake Haruta, "Effect o support on the conversion of methane to synthesis gas over supported iridium catalysts" *Catalysis Letters* 51 (1998) 163-167.
- [24] Jian-Yang Cho, Man Kin Tse, Daniel Holmes, Robert E. Maleczka Jr., Milton R. Smith III*, "Remarkably Selective Iridium Catalysts for the Elaboration of Aromatic C-H Bonds", *Science* 11 January 2002.

-
- [25] Junhua Li, Jiming Hao, Xiangyu Cui, and Lixin Fu, Influence of preparation methods of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst on selective catalytic reduction of NO by propene in the presence of oxygen, *Catalysis Letters* Vol. 103, Nos. 1–2, September 2005
- [26] Yoshiaki Kintaichi, Masaaki Haneda, Megumu Inaba and Hideaki Hamada, Catalytic performance of indium-supported $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ for the selective reduction of nitrogen monoxide in the presence of oxygen, *Catalysis Letters* 48 (1997) 121-127
- [27] T. Maunula*, Y. Kintaichi, M. Haneda and H. Hamada, Preparation and reaction mechanistic characterization of sol–gel indium/alumina catalysts developed for NO_x reduction by propene in lean conditions, *Catalysis Letters* 61 (1999) 121–130
- [28] George Avgouropoulos, Theophilos Ioannides, Haralambos K. Matralis, Jurka Batista and Stanko Hocevar, “ CuO-CeO_2 mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen”, *Catalysis Letters* Vol. 73, No. 1, 2001
- [29] Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E., “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, 1938, pp. 309-319
- [30] S. Fuentes, G. Díaz, “Catalizadores, ¿La piedra filosofal del siglo XX?”, Fondo de cultura económica, primera edición, México 1988.
- [31] Xiangdong Feng, Dean C. Sayle, Zhong Lin Wang, M. Sharon Paras, Brian Santora, Anthony C. Sutorik, Thi X. T. Sayle, Yi Yang, Yong Ding, Xudong Wang, Yie-Shein Her, “Converting Ceria Polyhedral Nanoparticles into Single-Crystal Nanospheres”, *Science* vol. 312. June 2006.
- [32] Simakov A.V., Sazonova N.N., Veniaminov S.A., “The stage of reoxidation of supported vanadium-magnesium catalyst”, *Kinetics and Catalysis*, 31, 1099-1102, 1990.
- [33] Nicola Pinna, “Structural Characterization of Nanoparticles”, Max Planck, Institute of Colloids and Interfaces

APÉNDICE A
FICHAS TÉCNICAS
DE LA BASE DE DATOS
PDFWIN 2005

34-0394		Wavelength= 1.5405981				*
CeO2	2e	Int	h	k	l	
Cerium Oxide	28.555	100	1	1	1	
	33.082	30	2	0	0	
	47.479	52	2	2	0	
Cerianite-(Ce), syn	58.335	42	3	1	1	
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	59.087	8	2	2	2	
	69.402	8	4	0	0	
Cut off: 22.1 Int.: Diffract. I/ICor.:	76.700	14	3	3	1	
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 20, 38 (1983)	79.070	8	4	2	0	
	88.412	14	4	2	2	
	85.387	11	5	1	1	
	107.266	4	4	4	0	
Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)	114.730	13	5	3	1	
a: 5.41134(12) b: c: A: C:	117.318	6	6	0	0	
α: β: γ: Z: 4 mp:	128.393	9	6	2	0	
Ref: [bid.	137.972	6	5	3	3	
	141.668	5	6	2	2	

Dx: 7.215 Dm: SS/FOM: F₁₆ = 130(.0077, 16)

Color: light gray, yellowish brown
 Peak height intensity. Pattern taken at 2θ(1) C. CAS #: 1308-38-3. This yttria stabilized phase was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by Drago, Domingues (1982) from co-precipitation of the oxides. The powder was calcined at 620 C and then formed into a billet without binder, isostatically pressed, and then hot-pressed in an alumina die for 30 minutes at 1350 C with an applied stress of 28 MPa. The structure of fluorite was determined by Bragg (1914). Ca F2 type. Fluorite Group, oxide Subgroup. Also called: ceria. Silver used as an internal stand. PSC: cF12. To replace 4-593. See ICSD 28753, 28785 and 29046 (PDF 75-120, 75-151 and 75-390). Mwt: 172.12. Volume[CD]: 156.46.



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.4

					Wavelength= 1.5405									
06-0415					2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
In2O3														
Indium Oxide					17.512	1	[2	0	0]	84.498	<1	7	5	2
					21.497	14	2	1	1	85.830	4	8	4	0
					30.579	100	2	2	2	87.163	2	8	3	3
					33.100	2	3	2	1	88.484	2	8	4	2
					35.464	30	4	0	0	89.811	2	7	6	1
Rad.: CuK α 1 λ : 1.5405	Filter: Ni	Beta	d sp:		37.684	8	4	1	1	91.142	<1	6	6	4
Cut off:	Int	Diffract.	I/Icon.: 9.3		39.817	2	4	2	0	92.477	2	8	5	1
Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 5, 26 (1955)					41.844	6	3	3	2	95.135	2	9	3	2
					43.780	2	4	2	2	96.465	4	8	4	4
					45.689	10	4	3	1					
					49.266	4	5	2	1					
Sys: Cubic			S.G.: Ia3 (206)		51.035	35	4	4	0					
a: 10.118	b:	c:	A:	C:	52.712	4	4	3	3					
					54.368	2	6	0	0					
					56.988	6	6	1	1					
					57.555	2	6	2	0					
Ref: Ibid.					59.133	4	5	4	1					
					60.674	25	6	2	2					
					62.163	6	6	3	1					
Dx: 7.121	Dm:		SS/FOM: $\Gamma_{30} = 88(0.0110, 31)$		63.683	6	4	4	4					
					65.131	2	5	4	3					
Color: light yellow					66.597	2	6	4	0					
X-ray pattern at 26 C. Sample from Johnson Matthey Company, Ltd. CAS #: 1312-43-2. Spectrographic analysis:					68.024	4	7	2	1					
<0.1% Na, Ca; <0.001% Ag, Mg, Fe, Li, Sn, Cd, Si;					69.460	2	6	4	2					
<0.0001% Cu, Mn. Merck Index, 8th Ed., p. 564. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, JCPDS Grant-in-Aid Report (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Mn2 O3 type. PSC: cl80. Validated by calculated pattern 44 1087. Plus 9 reflections to 0.9477. Mwt: 277.64. Volume[CD]: 1035.82.					73.656	4	6	5	1					
					75.019	4	8	0	0					
					76.366	4	7	4	1					
					77.769	2	8	2	0					
					79.151	4	6	5	3					
					80.509	2	8	2	2					
					81.819	4	8	3	1					
					83.160	6	6	6	2					

ICDD © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

40-1290		Wavelength= 1.54178			
RuO2	2 θ	Int	h	k	l
Ruthenium Oxide	28.032	100	1	1	0
	35.079	77	1	0	1
	40.054	12	2	0	0
	40.581	6	1	1	1
	45.034	1	2	1	0
Rad.: CuK α λ : 1.54178 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	54.292	39	2	1	1
Cut off: 15.0 Int.: Diffrac. Index:	57.980	9	2	2	0
Ref: Welton, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1989)	59.489	6	0	0	2
	65.599	5	3	1	0
	65.969	3	2	2	1
	67.049	8	1	1	2
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136)	69.603	7	3	0	1
a: 4.4994(6) b: c: 3.1071(4) A: C: 0.6906	74.192	4	2	0	2
	77.643	1	2	1	2
	83.473	5	3	2	1
	86.518	1	4	0	0
Ref: Ibid.	87.835	4	2	2	2
	93.256	2	3	3	0
	94.582	4	3	1	2
Dx: 7.026 Dm: SS/FOM: F ₂₄ = 82 (.0094, 31)	96.986	3	4	1	1
	99.598	3	1	0	3
Color: Black	100.031	2	4	2	0
Peak height intensity. Sample obtained from Aldrich Chemical Company. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 2%. Certified as 99.9% pure. Sample had low crystallinity-1 and α -2 did not resolve to 116°. O2 Ti type. Silicon used as an internal stand. Single-crystal data uscd.	113.671	4	2	1	3
PSC: IP6. To replace 21-1172 Validated by calculated pattern 43-1027. Mwt: 133.07. Volume[CD]: 62.90.	115.582	1	4	0	2

© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

15-0870		Wavelength= 1.54056									
IrO2		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Iridium Oxide		28.054	100	1	1	0	151.180	4	4	4	0
		34.714	90	1	0	1	155.252	2	0	0	4
		40.062	25	2	0	0					
		45.022	<1	2	1	0					
		54.024	55	2	1	1					
Rad.: CuKα1λ: 1.54056	Filter: Ni Beta d-sp:	57.941	12	2	2	0					
Cut off:	Int.: Diffract. I/cor.: 7.90	58.473	6	0	0	2					
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 4, 19 (1965)		65.561	12	3	1	0					
		66.052	14	1	1	2					
		69.334	14	3	0	1					
		73.235	8	2	0	2					
Sys.: Tetragonal	S.G.: P4 ₂ /mnm (136)	83.182	10	3	2	1					
a: 4.4983	b: c: 3.1544	A: C: 0.7012	86.452	4	4	0	0				
α:	β:	γ:	Z: 2	mp:	86.914	6	2	2	2		
Ref: Ibid.		93.195	4	3	3	0					
		93.643	10	3	1	2					
		96.683	8	4	1	1					
		97.567	4	1	0	3					
		99.963	4	4	2	0					
Dx: 11.666	Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 66:(1.0098, 46)	111.514	8	2	1	3					
Color: Black		114.533	4	4	0	2					
Pattern taken at 25 C. Sample was obtained from K&K Laboratories, Inc., Jamaica, New York, USA. It was heated in an evacuated sealed Vycor tube for 6 hours at 900 C. Spectroscopic analysis: 0.01 to 0.1% each of Na, Pb and Pt. O2 Ti type. Silver used as an internal stand. PSC: tP6. Validated by calculated pattern 43-1019. Mwt: 224.22. Volume[CD]: 63.83.		121.650	4	5	1	0					
		122.189	4	3	3	2					
		125.820	12	4	3	1					
		126.950	6	3	0	3					
		130.556	8	4	2	2					
		145.073	10	5	2	1					
		146.695	8	3	2	3					

© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

APÉNDICE B
ECUACIÓN DE
SCHERRER

Apéndice B. Ecuación de Scherrer.

A continuación se describen los términos y usos de la ecuación de Scherrer, que ha sido utilizada en el cálculo para el tamaño de los cristales presentes en los compuestos sintetizados.

Esta ecuación es una medición estándar para el tamaño de los cristales de materiales sólidos que presentan sistemas cúbicos. Es generalmente usada para cristales que están libres de tensión y defectos. La ecuación de Scherrer es como sigue:

$$B(2\theta) = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta} \quad \text{Ec. B.1}$$

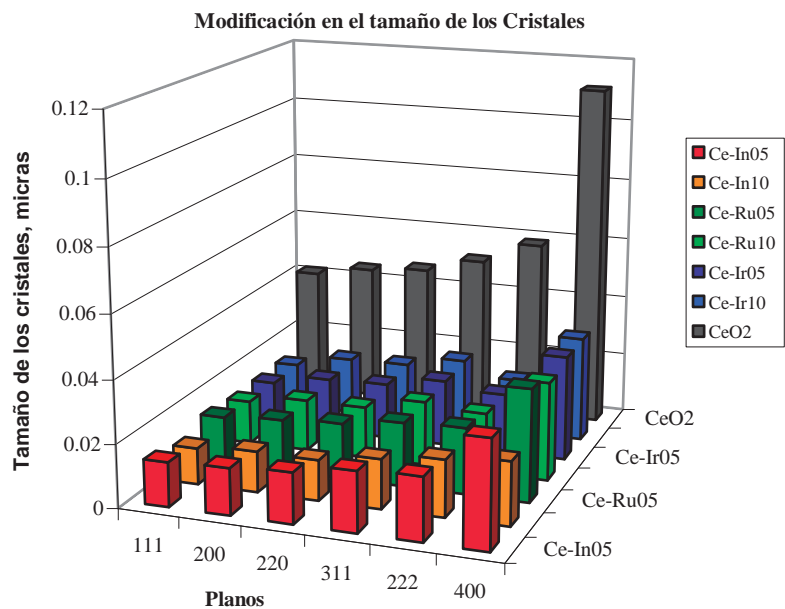
Donde:

$B(2\theta)$ = es el ancho en radianes a la mitad del pico máximo

L = longitud del cubo

Aunque esta ecuación es generalmente válida para cristales cúbicos, es frecuentemente aplicada a materiales que no son cúbicos, y el resultado es una aproximación muy cercana a valores reales. [33]

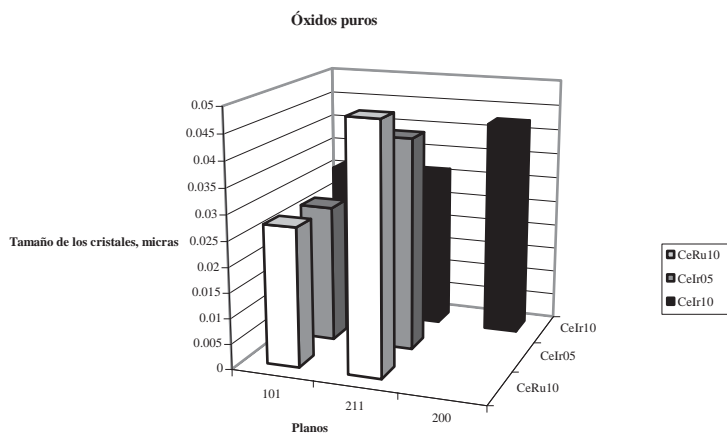
Con esta ecuación se obtuvieron los siguientes cálculos que muestran el tamaño de los cristales de los compuestos que fueron sintetizados en este trabajo.



	111	200	220	311	222	400
Ce-In05	0.014033988	0.014879777	0.016050803	0.019124466	0.020048618	0.033970849
Ce-In10	0.011637949	0.013063519	0.012878541	0.01569004	0.018130522	0.020186923
Ce-Ru05	0.015067672	0.016441517	0.017734409	0.020394469	0.021207974	0.035728872
Ce-Ru10	0.013883225	0.016665991	0.016641788	0.020678857	0.019233746	0.031466635
Ce-Ir05	0.014171378	0.017490364	0.01799081	0.021437952	0.019199288	0.033678499
Ce-Ir10	0.01435693	0.018444294	0.018763497	0.022288042	0.01773118	0.033902014
CeO2	0.04151777	0.04461453	0.046342202	0.051112908	0.058340012	0.11135371

F

figura B.1 Tamaño de los cristales en los compuestos sintetizados en este proyecto.



	101	211	200
CeRu10	0.027378386	0.048636961	
CeIr05	0.027027965	0.041948086	
CeIr10	0.031082482	0.031176332	0.042409073

Figura B.2 Tamaño de los cristales de óxidos puros de iridio y rutenio presentes en los compuestos sintetizados.

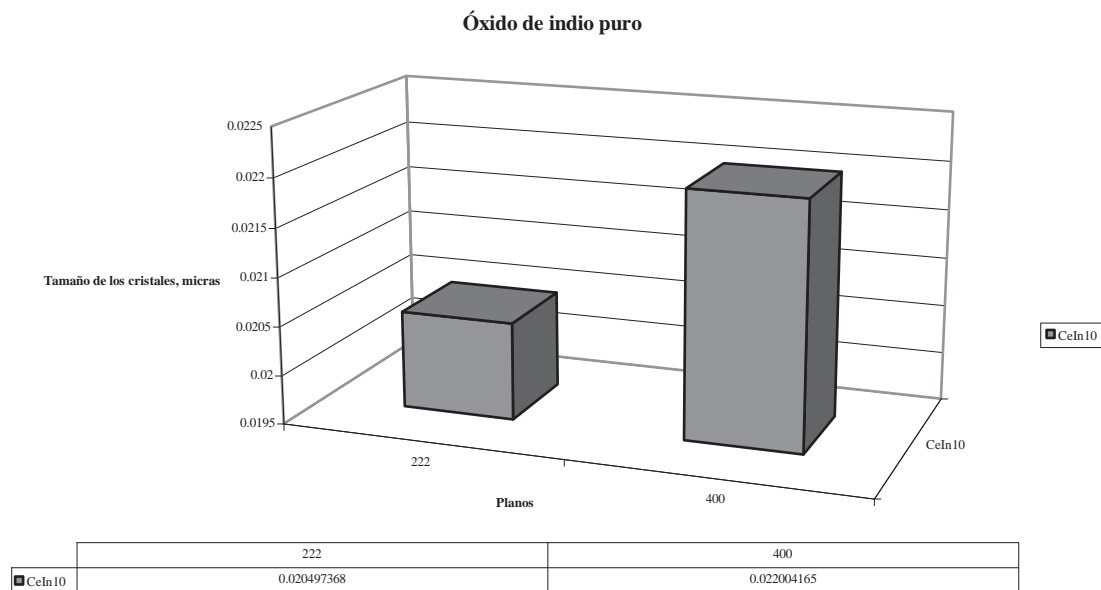


Figura B.3 Tamaño de los cristales del óxido de indio puro, identificado en el compuesto de indio con mayor porcentaje de impurificación.

APÉNDICE C

DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN CATALÍTICA

Apéndice C. Sistema de reacción catalítica.

En este apéndice se describe el sistema de reacción catalítica que se empleó en el desarrollo de este proyecto para evaluar los catalizadores en estudio.

El equipo para llevar a cabo este experimento, consiste en un conjunto de instrumentos como lo son: un reactor para la reacción, un horno que mantiene el control de la temperatura, un termopar para la medición de la temperatura, un espectrómetro de masas, un controlador de temperatura, dos programas para registro, tanto de las cantidades de los gases en reacción como de la temperatura a la cual se está llevando el curso del experimento y los gases requeridos con sus respectivas líneas de suministro.

Se realizó una calibración para los gases en las líneas de suministro para tener precisión en las mezclas deseadas en los diferentes experimentos. Dicha calibración se llevó a cabo para cada gas haciendo pasar los componentes puros, en sus corrientes correspondientes sabiendo así el flujo en cada línea. Otra opción puede ser preparar mezclas de los gases y medir su composición haciéndolas pasar por un medidor de flujo.

Una vez calibradas las líneas de suministro de los gases, se formuló una ecuación para cada gas, consiguiendo así cantidades precisas en las mezclas que se prepararon después en los diferentes experimentos. Dichas ecuaciones se muestran enseguida, facilitando con su uso la preparación de las mezclas en los experimentos.

Tabla C.1 Flujo de los gases en las líneas de suministro y su presión.

Gas	Ecuación	Presión (psi)
He	$F = -4.03 + 1.54D$	48
CO	$F = -0.1 + 0.12D$	40
O ₂	$F = 0.19 + 0.11D$	46
Ar	$F = 0.08 + 0.12D$	42

En donde la F representa el flujo requerido que se hace pasar por el reactor dependiendo del experimento que se lleva a cabo y D es la cantidad que se debe fijar en el equipo en el cual se

prepara la mezcla. Así, se obtiene el flujo para el experimento. La presión registrada en la tabla es la presión a la cual se encuentra cada línea de suministro.

Para realizar experimentos con este sistema, es posible preparar mezclas para componentes individuales, como antes se mencionó. Debido al tipo de válvulas se puede trabajar en flujo continuo o hacer “pulsos”, esto se refiere a hacer pasar el flujo de un solo gas en el reactor debido a que se pueden controlar las válvulas mediante el equipo de control de flujo.

Este sistema también cuenta con una celda de infrarrojo, la cual puede ser incorporada dentro para hacer análisis de infrarrojo mientras se está operando en el reactor catalítico. Con esta celda se puede hacer transmitancia y reflectancia. Así, se tienen tres unidades analíticas para el espectrómetro de masas, este puede operar en línea para tener monitoreo continuo, puede ser usando el cromatógrafo de gases SRI 8610C que cuenta con dos detectores TCD y HID. Además, está integrado al sistema un analizador de gases NO y NO₂ modelo AO2020 de ABB hurtmann & braun.

C.1 El reactor.

El microrreactor de lecho empacado, de flujo descendente, consiste en un tubo de vidrio PIREX en forma de U que se coloca dentro del horno, tipo “split” que ayuda a controlar la temperatura en el transcurso del experimento.



Figura C.1 Micro-reactor, PIREX

C.2 El espectrómetro de masas.

En términos generales, moléculas diversas tienen masas diversas, hecho utilizado por un espectrómetro de masas para determinar qué moléculas están presentes en una muestra. Los compuestos entran en la cámara donde son vaporizados y se analizan los iones en la primera parte del espectrómetro. Esto produce los iones de cada elemento que tienen pesos moleculares específicos. Estos iones también tienen una carga, que significa que debido a ella tendrán movimiento bajo influencia de un determinado campo eléctrico. Estos iones se envían en un compartimiento de aceleración y se pasan a través de una lámina metálica. Se aplica un campo magnético a un lado del compartimiento que atrae a cada uno de los iones con la misma fuerza (suponiendo carga idéntica) y los desvía sobre un detector. El detector mide exactamente cuán lejos se ha desviado cada ion y de aquí se calcula el “cociente masa por unidad de carga”. De esta información es posible determinar con un alto nivel de certeza cuál es la composición química de la muestra original.

La fuente de iones (o fuente de ionización) es el elemento del espectrómetro que ioniza el material a ser analizado (el *analito*). Luego los iones son transportados por los campos magnéticos o eléctricos al analizador total. Las técnicas para la ionización han sido dominantes para determinar qué tipos de muestras se pueden analizar por espectrometría de masas. La ionización del electrón y la ionización molecular se utilizan para los gases y los vapores.

El analizador de masa es la pieza más flexible del espectrómetro de masa. Utiliza un campo eléctrico o magnético para afectar la trayectoria o la velocidad de las partículas cargadas de una cierta manera. La fuerza ejercida por los campos eléctricos y magnéticos es definida por la fuerza de Lorentz:

$$\vec{F} = q \vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \quad \text{Ec. C.1}$$

donde E es la fuerza del campo eléctrico, B es la inducción del campo magnético, q es la carga de la partícula, v es su velocidad y \times simboliza el producto cruz o producto vectorial. Todos los analizadores totales utilizan las fuerzas de Lorentz de una manera u otra en la determinación de masa-a-carga, estáticamente o dinámicamente. Así, el analizador dirige las partículas al detector, variando un campo eléctrico o magnético que se basa en el cociente masa/carga (m/z).

El elemento final del espectrómetro total es el detector. El detector registra la carga inducida o la corriente producida cuando un ion pasa cerca o golpea una superficie. Típicamente, se utiliza un cierto tipo de multiplicador de electrones (electromultiplicador), su funcionamiento

se basa el efecto cascada producido al impactar un determinado ion (o iones) en el mismo. Aplicando una diferencia de potencial entre sus extremos, se consigue el aumentar el factor de amplificación, que vendrá determinado por el número de subetapas amplificadoras que componen el detector.

Para efectuar las mediciones fue empleado un espectrómetro cuádruple de masas HIDEN, modelo HPR-20, que consiste en un sistema montado encima de una bancada, sobre un carro o sistema tipo consola, para el análisis continuo de gases a presiones hasta presión atmosférica.

C.3 El controlador de temperatura.

La temperatura se registra en el transcurso del experimento, mediante un termopar que se inserta en el reactor. Un controlador Omega muestra la temperatura dentro del reactor que se mantiene dentro del intervalo deseado con la ayuda de un horno, en este caso tipo “split”.

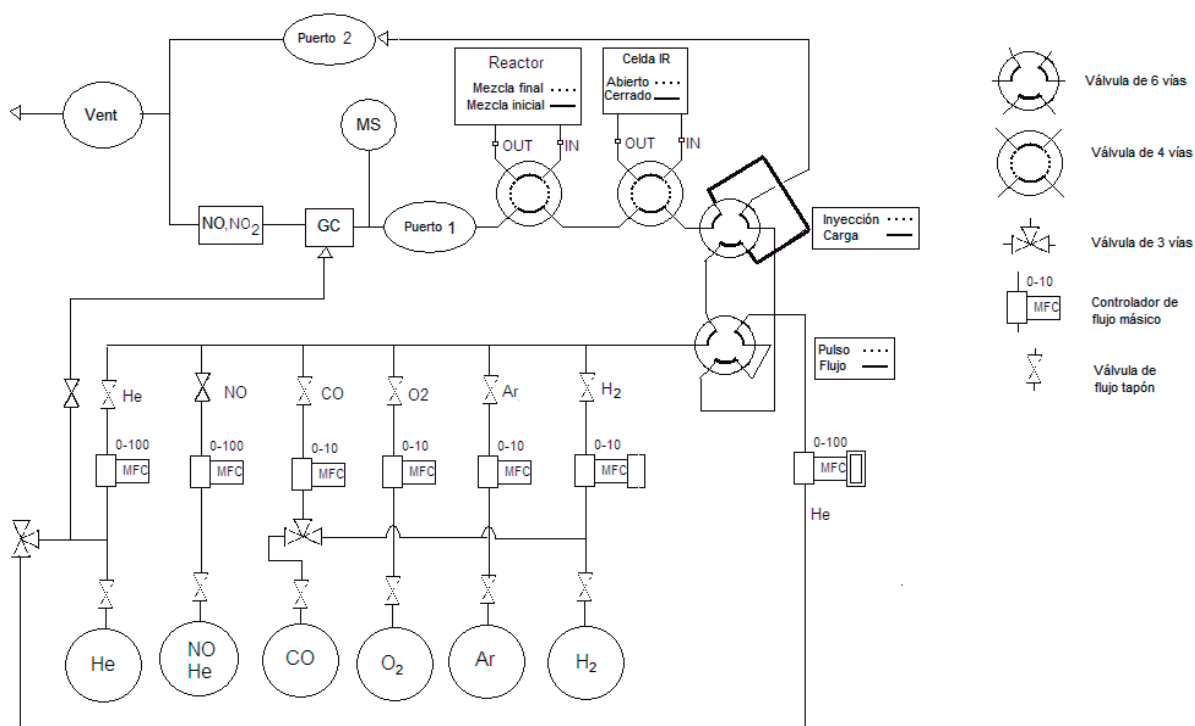


Figura C.1 Diagrama del sistema de reacción catalítica.

APÉNDICE D
LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Apéndice D. La Energía de Activación.

La energía de activación se ha considerado como la energía mínima que deben poseer las moléculas de los reactivos para que ocurra la reacción.

El valor de la Energía de activación (E_a) puede ser calculado solamente para condiciones de un reactor diferencial, cuando la conversión de CO a CO₂ es igual o menor al 20%. Esto es importante ya que los parámetros cinéticos pueden ser calculados correctamente cuando la concentración de los gases es aproximadamente la misma en todas las partículas del catalizador empacado en el reactor. Por el contrario, si se tienen elevadas conversiones de CO no se pueden calcular fácilmente ciertos parámetros como lo son: la velocidad de la reacción, órdenes de reacción, energía de activación.

Sin embargo, aunque se cuenta solamente con datos de conversión de CO con respecto de la temperatura, se puede calcular la energía de activación para compuesto, obteniendo la pendiente resultante de un gráfico de $\ln(\text{conversión de CO})$ con respecto de la T (K) hasta conversión del 20%. Dicho valor será E_a/R , donde $R = 8.3144 \text{ J/mol K}$, del cuál se estima finalmente el valor de la energía de activación.

En la tabla presentada a continuación se muestran los valores calculados de la energía de activación para compuesto sintetizado en este trabajo.

Tabla D.1 Energías de activación para cada compuesto.

Compuesto	E_a (kJ/molK)	T, K	$E_a \times 10^3$ (kJ/mol)
CeO ₂	20.6539	407.11	8.408
Ce _{0.95} In _{0.05} O ₂	60.1904	532.54	32.053
Ce _{0.90} In _{0.10} O ₂	78.2484	514.90	40.290
Ce _{0.95} Ir _{0.05} O ₂	91.6791	399.75	36.648
Ce _{0.90} Ir _{0.10} O ₂	26.3737	329.72	8.695
Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂ 1er exp	4.2121*	317.62	1.337*
Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂ 2do exp	52.355	305.23	15.980
Ce _{0.90} Ru _{0.10} O ₂ 1er exp	63.847	282.82	18.057
Ce _{0.90} Ru _{0.10} O ₂ 2do exp	157.6590	301.88	47.594

Nota: El valor de la energía de activación para el compuesto Ce_{0.05}Ru_{0.10}O₂ en el primer experimento tiene unidades de J/mol.

D.1 Simetría en las curvas de actividad.

Cuando una curva de actividad presenta simetría en sus partes inicial y final se dice que es uniforme; esto quiere decir que, se tienen sitios con la misma actividad, por lo tanto es la misma energía de activación. Este valor puede ser estimado usando los datos de la curva por debajo del 20%.

Se dice que una curva de actividad no es uniforme cuando en sus partes inicial y final son distintas, entonces se tienen diferentes energías de activación, que no pueden ser calculadas directamente de dicha curva. Para estimar estos valores, se deben llevar a cabo experimentos de manera especial, a diferente temperatura, registrando la conversión a no más del 20% (con peso de muestra muy pequeño, con menor tiempo de residencia, etc.). Entonces se concluye que existen diferentes energías de activación, esto es, diferentes sitios activos con diferentes valores de energía.

Por lo anterior, se asume que la conversión se incrementa con la temperatura debido a la energía de activación. Sin embargo, los sitios difieren en su naturaleza (estructura, estado electrónico, etc.) y pueden ser caracterizados por una energía diferente.

APÉNDICE E
CONVERTIDORES
AUTO CATALÍTICOS

Apéndice E. Convertidores auto catalíticos.

Un convertidor catalítico es un dispositivo usado para reducir la toxicidad de las emisiones de una máquina de combustión interna. Primero introducidos ampliamente en la producción en serie de automóviles en el mercado de Estados Unidos de América en el modelo de 1975 para cumplir con las regulaciones de la Agencia de Protección al Ambiente, por sus siglas en inglés *EPA (Environment Protection Agency)* para los gases de los automóviles, los convertidores catalíticos siguen siendo los sistemas más comunes usados en el escape de los motores de los autos. Los convertidores catalíticos también son usados en sistemas de generación, montacargas, equipo minero, camiones, autobuses, trenes, y otras máquinas equipadas con motores. Un convertidor catalítico provee un ambiente adecuado para una reacción química, la cual es una combustión tóxica, donde los productos son convertidos a sustancias menos dañinas.



Figura E.1 Convertidor catalítico en una Dodge Ram Van.

Convertidores de tres vías.

Los convertidores de tres vías tienen tres tareas simultáneas:

1. Reducción de óxidos de nitrógeno y nitrógeno a oxígeno: $2\text{NO}_x \rightarrow x\text{O}_2 + \text{N}_2$
2. Oxidación de CO a CO_2 : $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$

-
-
3. Oxidación de hidrocarburos carcinogénicos no quemados (HC), a bióxido de carbono y agua: $2C_xH_y + (2x+y/2)O_2 \rightarrow 2xCO_2 + yH_2O$

Estas reacciones ocurren eficientemente cuando el convertidor catalítico recibe gases de una máquina trabajando ligeramente arriba del punto estequiométrico. Esto es entre 14.8 y 14.9 partes de aire a una parte de combustible, en peso, para la gasolinaza (la razón para LPG, gas natural y etanol es ligeramente diferente, requiriendo combinaciones de sistema de combustible diferentes cuando se usan estos combustibles).

Convertidores catalíticos de dos vías.

Un convertidor catalítico de dos vías, tiene dos tareas simultáneas:

1. Oxidación de CO a CO₂: $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$
2. Oxidación de hidrocarburos carcinogénicos no quemados (HC), a bióxido de carbono y agua: $2C_xH_y + (2x+y/2)O_2 \rightarrow 2xCO_2 + yH_2O$

Este tipo de convertidor catalítico es ampliamente usado en máquinas de diesel para reducir las emisiones de hidrocarburos y CO. Fueron reemplazados desde 1981 por los convertidores de tres vías, cuando cambiaron las regulaciones requiriendo reducciones en las emisiones de NO_x.

Envenenamiento y desactivación del catalizador.

El catalizador se vuelve ineficiente en la presencia de plomo debido al envenenamiento del catalizador. Por lo tanto, el catalizador debe usarse en autos que no usen gasolina con plomo.

El envenenamiento del catalizador ocurre cuando una sustancia de la máquina de combustión cubre la superficie del catalizador evitando el acceso de los gases de la máquina de combustión al material catalítico. El envenenamiento puede a veces ser revertido usando el motor bajo trabajo muy pesado para extender el periodo de tiempo en el cual se incrementa la temperatura del gas del escape la cual puede causar licuefacción o sublimación del veneno del catalizador. Venenos comunes de los catalizadores son: plomo, azufre, zinc, manganeso, silicio y fósforo.

Existe una variedad de condiciones que pueden causar el sobrecalentamiento del catalizador provocando así la desactivación térmica y potencialmente derretirlo. Algunos factores que pueden causar esto son:

- Aceites lubricantes.
- Falla en la ignición.
- Una válvula de escape fracturada.



Figura E.2 Sección transversal de un convertidor de centro metálico.

Detalles técnicos.

El convertidor catalítico consiste de muchas componentes:

1. El centro o sustrato. En convertidores catalíticos modernos, la mayor parte de las veces es de material cerámico en forma de panal de abeja, sin embargo el acero inoxidable también es usado. El propósito del sustrato como su nombre lo dice es soportar al catalizador.
2. El recubrimiento. En un esfuerzo por hacer los convertidores más eficientes, un recubrimiento es utilizado, generalmente es una mezcla de sílica y alúmina. Cuando el recubrimiento es adicionado al centro del catalizador, se forma cierta rugosidad la cual tiene mucha mayor área superficial que la superficie plana del centro del catalizador, lo cual es deseable para dar al catalizador mayor área superficial y así y tener más espacios para los sitios activos de los metales preciosos.
3. El catalizador usualmente es un metal precioso. El platino es el más activo y más ampliamente usado; sin embargo no es adecuado para todas la aplicaciones debido a las reacciones indeseables adicionales y el costo. Paladio y Rodio son otros dos metales preciosos que son usados, éstos usados como catalizadores para reducción, mientras que el platino y el paladio son usados como catalizadores para oxidación. El cerio, hierro,

manganeso y níquel son también usados, a pesar de que cada uno tiene sus propias limitaciones.

Almacenamiento de oxígeno en los convertidores de tres vías.

Para oxidar CO y HC, el convertidor catalítico también tiene la capacidad de almacenar oxígeno de la corriente de gas de escape, generalmente cuando la razón de aire-combustible baja. Cuando el oxígeno de la corriente del gas es insuficiente el oxígeno almacenado es liberado y consumido. Esto sucede cuando el oxígeno derivado de la reducción de NO_x no está disponible.