



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS

Presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de:

Doctora en Ingeniería Química

En el campo de:

Catálisis Heterogénea

Título de la Tesis:

**“CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO SOBRE ÓXIDOS
REDUCIBLES PARA LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS
VOLÁTILES”**

Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC) -
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL
CONICET

Autora:

María Sol Avila

Directora de Tesis: Dra. Teresita F. Garetto
Co-director de Tesis: Dr. Carlos R. Apesteguía

Jurado

Dr. Luis A. Gambaro
Dr. Fernando Mariño
Dr. Carlos A. Querini
Dra. Teresita F. Garetto

Año de presentación

2011

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas que colaboraron en la realización de esta tesis, tanto en lo profesional como en lo humano. Con quienes compartimos horas de trabajo, ocio y amistad.

A mis directores, *Teresita Garetto* y *Carlos Apesteguía* por el apoyo y la guía en la realización de esta tesis.

A quienes me acompañaron desde los primeros momentos en el laboratorio 51 y me enseñaron a desenvolverme en este ámbito y me brindaron todo su apoyo y con los que compartí infinidad de cotidianidades: *Eduardo Rincón*, *Charito Vignatti* y *Camilo Meyer*.

A mi compañero de oficina *Andrés Trasarti* que entre charlas y mates me brindó su apoyo incondicional e incontables consejos.

A mis compañeros de grupo por el compañerismo y el apoyo: *Alberto Marchi*, *Cristina Padró*, *Isabel Di Cósimo*, *Verónica Diez*, *Horacio Cabral*, *Cristián Ferreti*, *Nicolás Bertero*, *María Eugenia Sad*.

A los becarios más jóvenes: *Alejandra Nieva*, *Francisco Gonzalez Peña*, *Pablo Torresi*, *Darío Segobia*, *Nicolás Vanoy*, *Juan Zelin*, *Pablo Luggren*, *Eunice Contigliani*, *Magdalena Villaverde*, *Mauro Acevedo*, *Roque Constanza*, *Lucas Leoni*.

A aquellas personas con las que compartimos horas de trabajo y que hoy ya no se encuentran desarrollando tareas en el grupo: *Victor Arce*, *Agostina Soldano*, *Cecilia Abate*, *Gerardo Torres*, *Matías Garios*, *Matías Bertone*.

A la *Lic. Fernanda Mori*, por la dedicación en la realización de las experiencias de XPS y A la *Ing. Laura Cornaglia* por la disponibilidad para las consultas referidas al tema.

Al grupo humano del taller del Instituto, *Claudio Perezlindo* y *Daniel Coria* y del taller de vidrio de la Facultad de Ingeniería Química, *Rubén Oldani* y *José Sampietro*, por los trabajos realizados.

A los señores miembros del Jurado por la gentil tarea de leer, corregir y evaluar este trabajo de tesis.

A mis amigos *Laura*, *Mariana*, *Marina*, *Cristián* por todas las vivencias compartidas. A *Marisa*, *Eduardo*, *Gustavo*, *Eugenia*, *Betiana* y *Florencia* por los gratos momentos.

A mi sacerdote amigo *Padre Alberto Bosio* ejemplo de humildad y sabiduría, que con sus charlas siempre me ofreció la sencillez sus consejos.

Un especial agradecimiento a *Edu Rincón*, que no sólo me brindó su apoyo en el ámbito laboral, sino en el personal, convirtiéndose desde el comienzo en mi padre postizo.

A mi familia, *Oscar*, *Alicia*, *Mariano*, *Gerardo* y *Juan Ignacio* por su paciencia y aliento y sobre todo, por la confianza depositada en mí. A mis abuelos *Norma* y *Tino* que aún están conmigo y a mis abuelos *Tere* y *Teo*, que fueron ejemplo de vida con sus vivencias. A mi tío padrino *José María*. A mi sobrina *Catalina*, luz de mis ojos.

A todos mi más sincero agradecimiento.

Sol

RESUMEN DE TESIS

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) forman parte de los contaminantes atmosféricos derivados de residuos de la actividad antropogénica. Las fuentes que los originan pueden ser de naturaleza fija, cuando los COVs son producidos por gases efluentes de fábricas y móviles si provienen de escapes de automóviles y otros medios de transporte. En circunstancias normales, los COVs presentes en la atmósfera reaccionan siguiendo los caminos convencionales de oxidación, por reacción con los radicales libres de la tropósfera, generando CO₂ y H₂O. Pero como consecuencia de su alta reactividad, estos compuestos reaccionan junto con compuestos nitrogenados, mayoritariamente provenientes del aporte antropogénico, desencadenando una serie de reacciones fotoquímicas que producen ozono troposférico y otros productos generando “*smog fotoquímico*”. Adicionalmente, los COVs generan una serie de contaminantes secundarios como aldehídos y nitratos de peroxoacilo. Sumado a esto algunos COVs resultan tóxicos, carcinogénicos y teratogénicos; y otros absorben cantidades significativas de radiaciones infrarrojas, formando parte del llamado “*Efecto invernadero*”, en particular, los compuestos fluorocarbonados. Debido a estos inconvenientes es necesario disminuir los niveles de emisiones de COVs para asegurar el equilibrio ambiental y en consecuencia, la calidad de vida.

Genéricamente se define como COVs a compuestos que presentan un punto de ebullición inicial menor o igual a 250°C a una presión atmosférica de 101,3 KPa. Los COVs abarcan diferentes sustancias como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, alcoholes, perfluorocarbonos, ácidos orgánicos, aldehídos, ésteres, cetonas y compuestos alifáticos. Existen diferentes métodos para controlar las emisiones de estos compuestos, los cuales tienen ventajas y desventajas; en el presente trabajo de tesis se

estudió la eliminación por medio de oxidación catalítica.

Para el estudio de oxidación total de hidrocarburos se seleccionaron cuatro compuestos de diferente naturaleza: propano, propileno, benceno y metano. Se seleccionaron diferentes sistemas catalíticos de Pt soportados en materiales reducibles. Los soportes utilizados fueron TiO_2 ; Al_2O_3 ; CeO_2 y óxidos mixtos $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 . Cada sistema catalítico fue preparado, caracterizado y luego evaluado en actividad catalítica.

El sistema **Pt/V₂O₅-TiO₂** fue evaluado en la oxidación total de propano y benceno. Para la reacción de oxidación total de propano el TiO_2 promovido con V_2O_5 resultó ser más activo que el TiO_2 sin promover. Al aumentar la cantidad de vanadio en los catalizadores hay un aumento en la actividad catalítica. Para cargas de V_2O_5 que superan los valores de la monocapa (5%), la actividad catalítica prácticamente no se modifica.

La reacción de oxidación de benceno resultó ser sensible a la estructura promovida preferencialmente sobre partículas de mayor tamaño. A partir de los datos de caracterización se observó que al aumentar la cantidad de vanadio se favoreció la dispersión del Pt y las partículas fueron de menor tamaño. De esta manera, al aumentar la cantidad de vanadio, la actividad disminuyó gradualmente por lo que la incorporación de V_2O_5 no favorecería la reacción de oxidación de benceno.

El sistema **Pt/V₂O₅-Al₂O₃** fue evaluado en las reacciones de oxidación total de propano y benceno. Para la reacción de oxidación de propano se encontró que la velocidad intrínseca de reacción incrementó con la carga de vanadio. Este incremento de la actividad intrínseca del Pt en la oxidación de propano se podría atribuir a la interacción entre las pequeñas partículas de Pt con los sitios ácidos superficiales.

En la reacción de oxidación total de benceno, estos catalizadores presentaron una disminución en la velocidad intrínseca de reacción con el aumento de la carga de vanadio. Al igual que en el sistema Pt/V₂O₅-TiO₂, el agregado de vanadio aumentó la dispersión del metal. Por lo tanto, el agregado de vanadio no mejoró la actividad obtenida para el catalizador Pt/Al₂O₃.

Los sistemas catalíticos **Pt/CeO₂-Al₂O₃** y **Pt/CeO₂** fueron evaluados en las reacciones de oxidación total de propano, propileno y metano.

Para las reacciones de propano y propileno el catalizador más activo fue Pt/CeO₂. El resto de los catalizadores Pt/CeO₂-Al₂O₃ no mejoraron la actividad del catalizador Pt/Al₂O₃. Por lo tanto, el agregado de óxido de cerio a la alúmina no favoreció estas reacciones de oxidación. El catalizador Pt/CeO₂ se desactivó a lo largo del tiempo en ambas reacciones. Para la oxidación de propileno, se realizaron regeneraciones en diferentes atmósferas observándose que la desactivación es reversible.

Para la reacción de oxidación total de metano, el catalizador más activo resultó ser Pt/CeO₂ superando incluso al catalizador de Pd/Al₂O₃. El inconveniente del catalizador Pt/CeO₂ es que se observó una fuerte desactivación alrededor de los 450°C durante las *experiencias X-T*. Este comportamiento también fue observado en los catalizadores preparados con soportes con 15 y 20% de CeO₂. Luego del análisis de las experiencias XPS se determinó la existencia de dos especies: Pt⁰ y Pt^{δ+}, esta última ubicada a una energía de enlace intermedia entre Pt⁺⁴ y Pt⁺². La presencia de esta especie Pt^{δ+} conjuntamente con la existencia de vacancias de oxígeno serían responsables de la mayor actividad catalítica.

Resumiendo, esta tesis estudia la influencia de soportes reducibles en catalizadores de Pt en diferentes reacciones de oxidación de hidrocarburos. La diferente

naturaleza de estos soportes mostró una mejor actividad que depende del tipo de hidrocarburo y de las condiciones de operación, como ser la temperatura.

INDICE GENERAL

Páginas

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1. INTRODUCCIÓN.....	I-2
I.1.1. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES. Impacto ambiental.....	I-2
I.2. REACCIONES QUE INVOLUCRAN COVs.....	I-4
I.2.1. Control de emisiones.....	I-9
I.3. REACCIONES A ESTUDIAR.....	I-10
I.4. OBJETIVOS.....	I-11
I.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	I-13

CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

II.1. INTRODUCCIÓN.....	II-2
II.2. ESTADO DEL ARTE.....	II-3
II.2.1. Antecedentes en el grupo de trabajo.....	II-3
II.2.1.1. Catalizadores metálicos soportados para la oxidación de COVs.....	II-3
II.2.2. Otros antecedentes bibliográficos.....	II-5
II.2.2.1. Soportes y catalizadores: caracterización y actividad catalítica.....	II-6
II.2.2.1.a. Soportes y catalizadores modificados CeO_2	II-6
II.2.2.1.b. Soportes y catalizadores modificados con V_2O_5	II-9
II.2.2.1.c.1. $V_2O_5-Al_2O_3$	II-10
II.2.2.1.d.2. $V_2O_5-TiO_2$	II-11
II.2.2.2. Reacciones de interés.....	II-12
II.2.2.2.a. Oxidación de propano.....	II-12
II.2.2.2.b. Oxidación de propileno.....	II-13
II.2.2.2.c. Oxidación de metano.....	II-14

II.2.2.2.d. Oxidación de hidrocarburos aromáticos.....	II-15
II.2.3. Alcance del trabajo de tesis.....	II-16
II.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	II-18
 CAPÍTULO III: EXPERIMENTAL	
III.1. DROGAS Y REACTIVOS.....	III-3
III.1.1. Gases.....	III-3
III.1.2. Precursores metálicos.....	III-3
III.1.3. Reactivos.....	III-4
III.1.4. Soportes comerciales.....	III-4
III.2. PREPARACIÓN DE SOPORTES.....	III-4
III.2.1. Soporte preparado por precipitación.....	III-4
III.2.2. Soporte preparado por descomposición.....	III-5
III.2.3. Soportes CeO ₂ -Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃ y V ₂ O ₅ -TiO ₂	III-5
III.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	III-6
III.3.1. Acondicionamiento de soportes.....	III-6
III.3.2. Descripción del método de impregnación.....	III-7
III.3.3. Impregnación de soportes.....	III-7
III.3.4. Tratamiento térmico de los catalizadores.....	III-8
III.4. CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES...	III-9
III.4.1. Superficie específica (Sg).....	III-10
III.4.1.1. Fundamento del método.....	III-10
III.4.1.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-11
III.4.2. Difracción de rayos X.....	III-13
III.4.2.1. Fundamento de la técnica.....	III-13
III.4.2.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-15
III.4.3. Quimisorción selectiva de gases.....	III-16
III.4.3.1. Quimisorción a temperatura ambiente.....	III-16
III.4.3.1.a. Fundamentos de la técnica.....	III-16
III.4.3.1.b. Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-18
III.4.3.2. Quimisorción a baja temperatura.....	III-24
III.4.3.2.a. Fundamentos de la técnica.....	III-24
III.4.3.2.b. Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-24
III.4.3.3. Quimisorción a alta temperatura.....	III-25
III.4.3.3.a. Fundamentos de la técnica.....	III-25
III.4.3.3.b. Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-25
III.4.4. Capacidad de almacenamiento de O ₂ : técnica por pulsos.....	III-26

III.4.4.1. Fundamento de la técnica.....	III-26
III.4.4.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-27
III.4.5. Desorción a temperatura programada de NH ₃ (DTP-NH ₃).....	III-28
III.4.5.1. Fundamento de la técnica.....	III-28
III.4.5.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-29
III.4.6. Reducción a temperatura programada (RTP).....	III-31
III.4.6.1. Fundamento de la técnica.....	III-31
III.4.6.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-32
III.4.7. Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier de piridina adsorbida (FT-IRpir).....	III-33
III.4.7.1. Fundamento de la técnica.....	III-33
III.4.7.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-34
III.4.8. Espectrometría Raman.....	III-36
III.4.8.1. Fundamento de la técnica.....	III-36
III.4.8.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-37
III.4.9. Microscopía electrónica.....	III-38
III.4.9.1. Fundamento de la técnica.....	III-38
III.4.9.2. SEM: Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-39
III.4.9.3. TEM: Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-40
III.4.10. Espectrometría fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	III-41
III.4.10.1. Fundamento de la técnica.....	III-41
III.4.10.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-43
III.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	III-44
III.5.1. Descripción del equipo de reacción.....	III-44
III.5.1.1. Sistema de alimentación de reactivos líquidos y gaseosos.....	III-45
III.5.1.2. Sistema de calentamiento, medición y control de temperatura....	III-45
III.5.1.3. Sistema de análisis de gases de salida.....	III-46
III.5.1.4. Sistema de adquisición y registro de datos.....	III-46
III.5.2. Descripción de los ensayos catalíticos.....	III-47
III.5.1. Experiencias de <i>Conversión vs Temperatura</i>	III-48
III.5.2. Experiencias de <i>Conversión vs tiempo</i>	III-48
III.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	III-51
 CAPÍTULO IV: SISTEMA CATALÍTICO I – Pt/V₂O₅-TiO₂	
IV.1. INTRODUCCIÓN.....	IV-3
IV.2. PREPARACIÓN DE SOPORTES.....	IV-3
IV.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	IV-4

IV.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.....	IV-5
IV.4.1. Superficie específica (Sg).....	IV-5
IV.4.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	IV-5
IV.4.3. Quimisorción de O ₂ . Cálculo de monocapa. Dispersión de V ₂ O ₅	IV-8
IV.4.4. Reducción a temperatura programada (RTP).....	IV-10
<i>IV.4.4.1. Soportes.....</i>	<i>IV-11</i>
<i>IV.4.4.2. Catalizadores.....</i>	<i>IV-13</i>
IV.4.5. Desorción a temperatura programada de NH ₃ (DTP – NH ₃).....	IV-15
IV.4.6. Espectroscopía Raman.....	IV-17
IV.4.7. Dispersión metálica.....	IV-19
IV.4.8. Microscopía electrónica de transmisión.....	IV-20
IV.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	IV-24
IV.5.1. Reacción: Oxidación de propano.....	IV-25
<i>IV.5.1.1. Actividad catalítica de soportes V-T en la oxidación de propano.....</i>	<i>IV-26</i>
<i>IV.5.1.1.a. Experiencias conversión vs temperatura.....</i>	<i>IV-26</i>
<i>IV.5.1.2. Actividad catalítica de catalizadores Pt/V-T en la oxidación de propano.....</i>	<i>IV-28</i>
<i>IV.5.1.2.a. Experiencias conversión vs temperatura.....</i>	<i>IV-28</i>
<i>IV.5.1.2.b. Experiencias conversión vs tiempo a temperatura Constante.....</i>	<i>IV-30</i>
<i>IV.5.1.3. Conclusiones para la reacción de oxidación de propano.....</i>	<i>IV-31</i>
IV.5.2. Reacción: Oxidación de benceno.....	IV-32
<i>IV.5.2.1. Actividad catalítica de soportes V-T en la oxidación de benceno.....</i>	<i>IV-34</i>
<i>IV.5.2.1.a Experiencias conversión vs temperatura.....</i>	<i>IV-34</i>
<i>IV.5.1.2. Actividad catalítica de catalizadores Pt/V-T en la oxidación de benceno.....</i>	<i>IV-36</i>
<i>IV.5.2.2.a. Experiencias conversión vs temperatura.....</i>	<i>IV-36</i>
<i>IV.5.2.2.b. Experiencias conversión vs tiempo a temperatura Constante.....</i>	<i>IV-39</i>
<i>IV.5.2.3. Conclusiones para la reacción de oxidación de benceno.....</i>	<i>IV-41</i>
IV.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	IV-43
 CAPÍTULO V: SISTEMA CATALÍTICO II – Pt/V₂O₅-Al₂O₃	
V.1. INTRODUCCIÓN.....	V-3
V.2. PREPARACIÓN DE SOPORTES.....	V-3
V.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	V-4

V.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.....	V-5
V.4.1. Superficie específica (Sg).....	V-5
V.4.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	V-5
V.4.3. Reducción a temperatura programada (RTP).....	V-7
V.4.3.1. Soportes.....	V-7
V.4.3.2. Catalizadores.....	V-10
V.4.4. Desorción a temperatura programada de NH ₃ (DTP – NH ₃).....	V-11
V.4.5. FT-IR de Piridina.....	V-14
V.4.6. Espectroscopía Raman.....	V-15
V.4.7. Dispersión metálica.....	V-17
V.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	V-18
V.5.1. Reacción: Oxidación de propano.....	V-19
V.5.1.1. Actividad catalítica de soportes V-A en la oxidación de propano.....	V-20
V.5.1.1.a. Experiencias de conversión vs temperatura.....	V-20
V.5.1.2. Actividad catalítica de catalizadores Pt/V-A en la oxidación de propano.....	V-24
V.5.1.2.a. Experiencias conversión vs temperatura.....	V-24
V.5.1.2.b. Experiencias conversión vs tiempo a temperatura constante.....	V-25
V.5.1.3. Conclusiones para la reacción de oxidación de propano.....	V-27
V.5.2. Reacción: Oxidación de benceno.....	V-28
V.5.2.1. Actividad catalítica de soportes V-A en la oxidación de benceno.....	V-29
V.5.2.1.a. Experiencias conversión vs temperatura.....	V-29
V.5.2.2. Actividad catalítica de catalizadores Pt/V-A en la oxidación de benceno.....	V-31
V.5.2.2.a. Experiencias conversión vs temperatura.....	V-31
V.5.2.2.b. Experiencias conversión vs tiempo a temperatura Constante.....	V-34
V.5.2.3. Conclusiones para la reacción de oxidación de benceno.....	V-35
V.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	V-36
CAPÍTULO VI: SISTEMA CATALÍTICO III: Pt/CeO₂-Al₂O₃: Caracterización Físicoquímica	
VI.1. INTRODUCCIÓN.....	VI-3
VI.2. PREPARACIÓN DE SOPORTES.....	VI-3

VI.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	VI-4
VI.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.....	VI-5
VI.4.1. Superficie específica (Sg).....	VI-5
VI.4.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	VI-9
VI.4.3. Microscopía electrónica de barrido.....	VI-13
VI.4.4. Reducción a temperatura programada.....	VI-16
VI.4.4.1. Soportes.....	VI-16
VI.4.4.2. Catalizadores.....	VI-20
VI.4.5. Quimisorción de O ₂	VI-24
VI.4.5.1. Soportes.....	VI-24
VI.4.5.2. Catalizadores.....	VI-27
VI.4.6. Capacidad de almacenamiento de O ₂ (OSC y OSCC).....	VI-28
VI.4.6.1. Soportes.....	VI-28
VI.4.7. Desorción a temperatura programada de NH ₃ (DTP – NH ₃).....	VI-31
VI.4.8. Dispersión metálica.....	VI-33
VI.4.9. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	VI-35
VI.4.9.1. Muestras de Pt/Cecom.....	VI-37
VI.4.9.1.a. XPS Ce3d.....	VI-36
VI.4.9.1.b. XPS O1s.....	VI-37
VI.4.9.1.c. XPS Pt4f.....	VI-40
VI.4.9.2. Muestras de Pt/20CeA.....	VI-42
VI.4.9.2.a. XPS Ce3d.....	VI-46
VI.4.9.2.b. XPS O1s.....	VI-48
VI.4.9.2.c. XPS Pt4d.....	VI-50
VI.5. CONCLUSIONES.....	VI-51
VI.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	VI-53

**CAPÍTULO VII: SISTEMA CATALÍTICO III: Pt/CeO₂-Al₂O₃-
Actividad Catalítica**

VII.1. INTRODUCCIÓN.....	VII-3
VII.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	VII-3
VII.2.1. Reacción: Oxidación de propano.....	VII-3
VII.2.1.1. Actividad catalítica de catalizadores Pt/CeA y Pt/Ce en la oxidación de propano.....	VII-4
VII.2.1.1.a. Experiencias conversión vs Temperatura (X-T).....	VII-4

VII.2.1.1.b. <i>Experiencias conversión vs tiempo a temperatura constante</i>	VII-8
VII.2.2. <i>Reacción: Oxidación de propileno</i>	VII-10
VII.2.2.1. <i>Actividad catalítica de catalizadores Pt/CeA y Pt/Ce en la oxidación de propileno</i>	VII-11
VII.2.2.1.a. <i>Experiencias conversión vs Temperatura</i>	VII-11
VII.2.2.1.b. <i>Experiencias conversión vs tiempo a temperatura Constante</i>	VII-14
VII.2.2.1.c. <i>Experiencias de actividad catalítica con regeneración intermedia</i>	VII-16
VII.2.3. <i>Reacción: Oxidación de metano</i>	VII-19
VII.2.3.1. <i>Actividad catalítica de soportes CeA y Ce en la oxidación de metano</i>	VII-21
VII.2.3.1.a. <i>Experiencias conversión vs Temperatura (X-T)</i>	VII-21
VII.2.3.2. <i>Actividad catalítica de catalizadores Pt/Ce y Pt/CeA en la oxidación de metano</i>	VII-22
VII.2.3.2.a. <i>Experiencias conversión vs Temperatura (X-T)</i>	VII-22
VII.2.3.2.a.1 <i>Catalizadores soportados en CeO₂ y Al₂O₃</i>	VII-22
VII.2.3.2.a.2 <i>Catalizadores de Pt soportados en Al₂O₃ modificada con CeO₂</i>	VII-26
VII.2.3.2.b. <i>Experiencias conversión vs tiempo a temperatura Constante</i>	VII-27
VII.2.3.2.c. <i>Experiencias consecutivas con tratamientos intermedios</i> ..	VII-30
VII.2.4 <i>Caracterización post-actividad catalítica</i>	VII-32
VII.2.4.1 <i>Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</i>	VII-33
VII.2.4.1.a <i>Espectros en muestras en diferentes etapas de reacción</i>	VII-33
VII.2.4.1.a.1 <i>XPS Ce3d</i>	VII-33
VII.2.4.1.b.2 <i>XPS O1s</i>	VII-35
VII.2.4.1.c.3 <i>XPS Pt4f_{7/2}</i>	VII-36
VII.2.5 <i>Discusión</i>	VII-39
VII.3. CONCLUSIONES	VII-41
VII.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	VII-43
 CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES FINALES	
VIII.1. INTRODUCCIÓN	VIII-2
VIII.2. SISTEMA CATALÍTICO Pt/V₂O₅-TiO₂	VIII-2
VIII.3. SISTEMA CATALÍTICO Pt/V₂O₅-Al₂O₃	VIII-3
VIII.4. SISTEMA CATALÍTICO Pt/CeO₂ y Pt/CeO₂-Al₂O₃	VIII-4
VIII.5. TRABAJO A FUTURO	VIII-5

CAPÍTULO I

Introducción y Objetivos

I.1. INTRODUCCIÓN.....	I-2
I.1.1. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES. Impacto ambiental.....	I-2
I.2. REACCIONES QUE INVOLUCRAN A COVs.....	I-4
I.2.1. Control de emisiones	I-9
I.3. REACCIONES A ESTUDIAR.....	I-10
I.4. OBJETIVOS	I-11
I.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	I-13

I.1. INTRODUCCIÓN

I.1.1. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES. Impacto ambiental.

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) forman parte de los contaminantes atmosféricos derivados de residuos de la actividad antropogénica. Las fuentes que los originan pueden ser de naturaleza fija, cuando los COVs son producidos por gases efluentes de fábricas y móviles si provienen de escapes de automóviles y otros medios de transporte. En la presente tesis se enfoca al estudio de COVs provenientes de fuentes fijas.

Genéricamente se los define como compuestos formados por átomos de carbono, exceptuando el C elemental, el CO y CO₂, en cuyas moléculas están presentes el O, S, H, N, halógenos, entre otros. El concepto establecido en la Directiva 2001/81/EC de la Unión Europea, establece a un COV como cualquier compuesto orgánico de naturaleza antropogénica, diferente al metano, que es capaz de producir oxidantes fotoquímicos por reacción con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar. Más recientemente, la directiva 2004/42/EC los define como un compuesto orgánico que presenta un punto de ebullición inicial menor o igual a 250°C a una presión atmosférica de 101,3 KPa. En esta directiva se estableció un límite máximo en las emisiones totales en 2010 de los cuatro contaminantes responsables de la acidificación, eutrofización y polución del ozono troposférico (SO₂, NO_x, COVs y NH₃) (1).

Stayros Dimas, comisario de medio ambiente en el marco del sexto Programa de Medio Ambiente en 2007, expresó: *“La política medioambiental de la UE está dando resultados tangibles para los ciudadanos y ha ayudado a la industria europea para que sea un líder mundial en varios sectores de alto crecimiento. Pero a pesar de este*

progreso, las emisiones globales de gases de efecto invernadero están creciendo, la pérdida de biodiversidad no está aún bajo control, la contaminación sigue perjudicando la salud pública y los volúmenes de residuos están aumentando en Europa. La comisión se ha comprometido a aplicar plenamente los actuales programas de Medio Ambiente con el fin de hacer importantes progresos hacia la resolución de estos problemas”. El “6º Programa de Medio Ambiente” tiene una mirada amplia a los desafíos del medio ambiente y proporciona un marco estratégico para la política medioambiental de la Comisión hasta 2012 (2).

Los COVs abarcan diferentes sustancias como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, alcoholes, perfluorocarbonos, ácidos orgánicos, aldehídos, ésteres, cetonas y compuestos alifáticos. Suele excluirse al metano de esta clasificación, debido a que su origen es principalmente consecuencia de procesos anaeróbicos y porque no participa de las reacciones fotoquímicas que ocurren en la atmósfera. Por este motivo, suelen denominarse NMVOC (compuestos orgánicos volátiles no metánicos). Presentan una importante reactividad al entrar en contacto con el oxígeno de la atmósfera y la radiación ultravioleta del sol. De todas maneras, en las mediciones de metano de las últimas décadas mostró que como consecuencia de la actividad humana los niveles de este contaminante han ido en aumento (3).

En circunstancias normales, los COVs presentes en la atmósfera reaccionan siguiendo los caminos convencionales de oxidación, por reacción con los radicales libres de la tropósfera, generando CO_2 y H_2O . Pero como consecuencia de su alta reactividad, estos compuestos reaccionan junto con los NO_x , mayoritariamente provenientes del aporte antropogénico, desencadenando una serie de reacciones fotoquímicas que producen ozono troposférico y otros productos generando “*smog fotoquímico*”. Además, se generan una serie de contaminantes secundarios como

aldehídos y nitratos de peroxoacilo. Sumado a esto, algunos COVs resultan tóxicos, carcinogénicos y teratogénicos; y otros absorben cantidades significativas de radiaciones infrarrojas, formando parte del llamado “*Efecto invernadero*”. En particular, los compuestos fluorocarbonados son capaces de reaccionar con el ozono de la estratósfera, produciendo el adelgazamiento de la capa de ozono.

Resumiendo, la presencia de COVs genera los siguiente daños:

- Smog fotoquímico
- Toxicidad
- Efecto invernadero
- Adelgazamiento de la capa de ozono

Todas estas razones hacen que sea imperante disminuir los niveles de emisiones de contaminantes, para asegurar el equilibrio ambiental y consecuentemente, la calidad de vida.

I.2. REACCIONES QUE INVOLUCRAN A COVs

La tropósfera es un sistema oxidante, pero las reacciones de oxidación no se dan por combinación directa con el oxígeno atmosférico, sino a través de una secuencia de reacciones radicalarias iniciadas por estímulos fotoquímicos. En condiciones nomales, cuando la concentración de estos compuestos es baja, forman parte de la secuencia de mecanismos troposféricos sin generar mayores inconvenientes.

La secuencia de reacciones presentes en la tropósfera podría resumirse en el siguiente esquema (4):

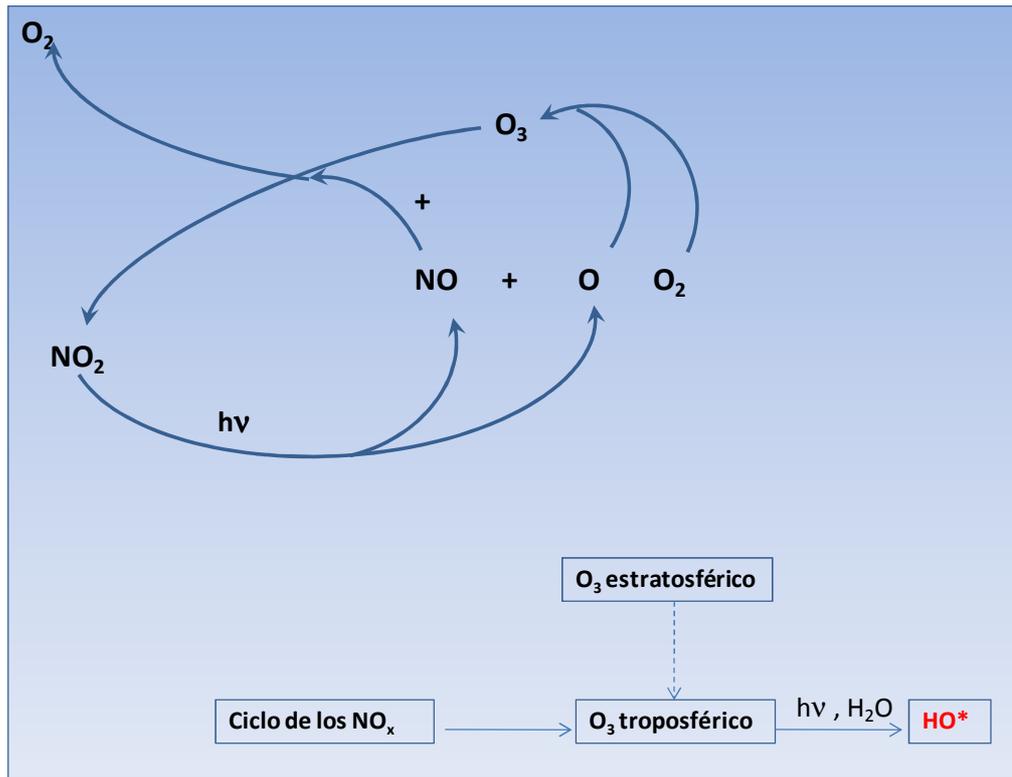


Figura I.1. Ciclo de los óxidos de nitrógeno en la Tropósfera

El dióxido de nitrógeno se descompone por efecto de la radiación solar, reduciéndose a monóxido de nitrógeno generando un radical O^* en estado excitado que a su vez reacciona con O_2 para formar ozono. El ozono troposférico es inestable y reacciona con el NO regenerando el dióxido. Una pequeña fracción de ozono escapa al ciclo, se descompone fotoquímicamente y reacciona con el H_2O formando radicales OH^* . Este radical reacciona con otros gases dan lugar a nuevos radicales libres y a una cadena de reacciones secundarias con producción de más radicales. Los radicales se desactivan en reacciones de terminación dando lugar a compuestos oxidados estables.

Las reacciones originadas por el radical hidroxilo están asociadas a la presencia de radiación solar, por lo que tienen lugar durante el día. En horas de la noche la actividad química es mucho más reducida y está asociada a reacciones secundarias entre los óxidos de nitrógeno y los restos de ozono diurno generando ácido nítrico y algunos

radicales peroxilos. El resultado final son reacciones de oxidación con iniciación fotoquímica y mecanismos radicalarios de reacción (4).

El inconveniente tiene lugar cuando las concentraciones empiezan a ser mayores que las normales, generando *smog fotoquímico* y aerosoles atmosféricos.

En particular, las emisiones de hidrocarburos están asociadas a una mala combustión de derivados del petróleo. No se describen sus efectos sobre los seres vivos, salvo para el etileno (detiene el crecimiento de las plantas) y los hidrocarburos aromáticos (resultan cancerígenos). Contribuyen junto a los NO_x y la luz UV a la contaminación fotoquímica y al efecto invernadero. Las emisiones de metano y gas natural suponen alrededor de 500GKg/año procedentes de descomposiciones anaerobias, extracciones mineras y escapes de instalaciones industriales y domésticas (5).

Los diferentes mecanismos de reacción de los compuestos orgánicos en la tropósfera han sido muy estudiados en los últimos años. A continuación se detallan los mecanismos de reacción más importantes, que incluyen los compuestos estudiados en el presente trabajo de tesis.

La secuencia de reacciones que puede observarse en la *figura I.2* corresponden a ***alcanos*** y ***alquenos***.

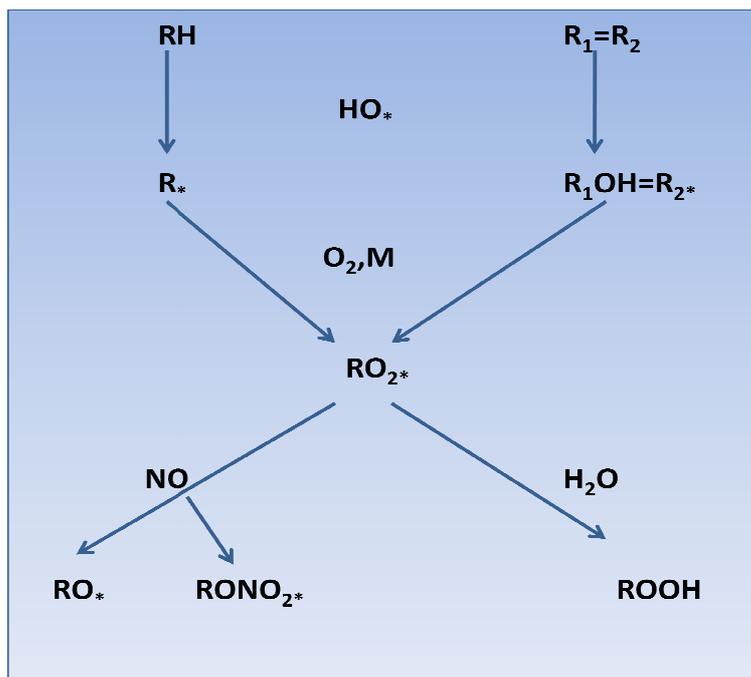


Figura I.2. Principales reacciones troposféricas de los alcanos y alquenos

Los *alcanos* son compuestos inertes desde el punto de vista fotoquímico y no reaccionan con el ozono, pero sí lo hacen con los radicales hidroxilo (RO^*), nitrato (NO_3^*) y cloro (Cl^*), siendo el primero de ellos el más importante.

Los *alquenos* pueden reaccionar con el ozono y los radicales hidroxilo y nitrato mediante mecanismos de adición que dan lugar a compuestos secundarios. La reacción con hidroxilo es predominante, y los radicales alquilo formados evolucionan de la misma forma que los derivados de los alcanos. La adición de nitrato genera radicales b-nitrosoalcoxi, y la adición de ozono suele llevar a la formación de radicales dobles, que se descomponen dando lugar a compuestos oxigenados (ácidos y alcoholes). Los productos de oxidación de los alquenos superiores, cíclicos y polisoprenos, son poco volátiles, y dan lugar a la aparición de aerosoles sólidos.

En la *figura I.3* se presenta un esquema de las reacciones en las que participan los *hidrocarburos aromáticos*.

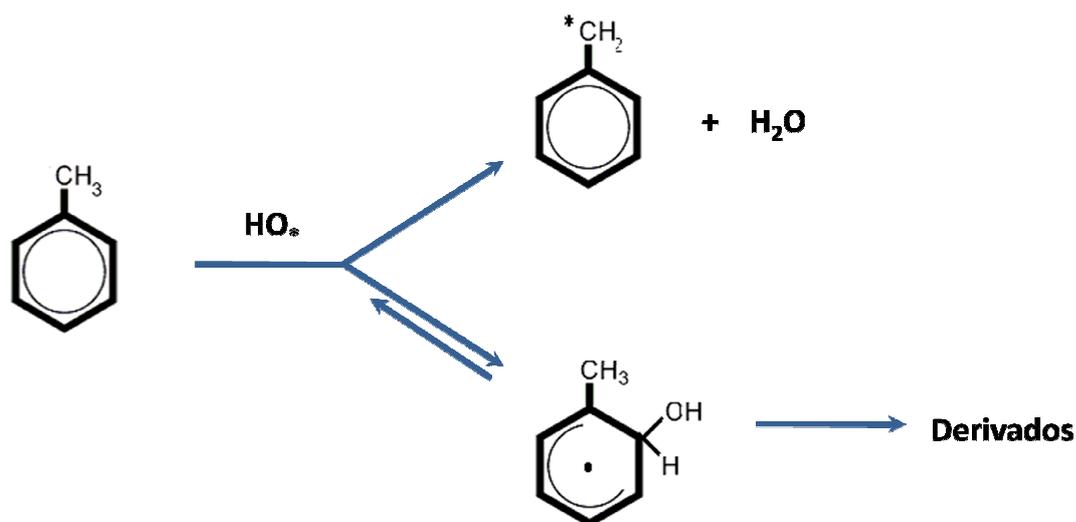


Figura I.3. Reacciones de los hidrocarburos aromáticos con el radical hidroxilo

Los *hidrocarburos aromáticos* pueden reaccionar con los radicales hidroxilo de dos formas distintas:

- Con la abstracción de un hidrógeno de un grupo sustituyente y formación de un radical alquilo.
- Con la adición del hidroxilo y formación de un aducto. Este proceso predomina en un 90 % de los casos y su química no está totalmente dilucidada. Los productos resultantes de las reacciones de estos aductos incluyen radicales fenólicos, alcoxi-epoxídicos, bicicloalquilo y peroxilo.

Los productos resultantes de las reacciones de oxidación de los compuestos aromáticos, especialmente de los aromáticos policíclicos tienen una importante contribución en la formación de aerosoles sólidos.

La presencia de estos compuestos y sus efectos nocivos hacen que sea necesario focalizar el estudio en nuevos procesos y materiales para la disminución/eliminación de

los mismos.

I.2.1. Control de emisiones

Existen diferentes formas para controlar las emisiones de estos compuestos, que pueden ser del tipo adsorción o eliminación. En la *figura I.4* se resumen los procesos a implementar para el control/eliminación de estos compuestos.

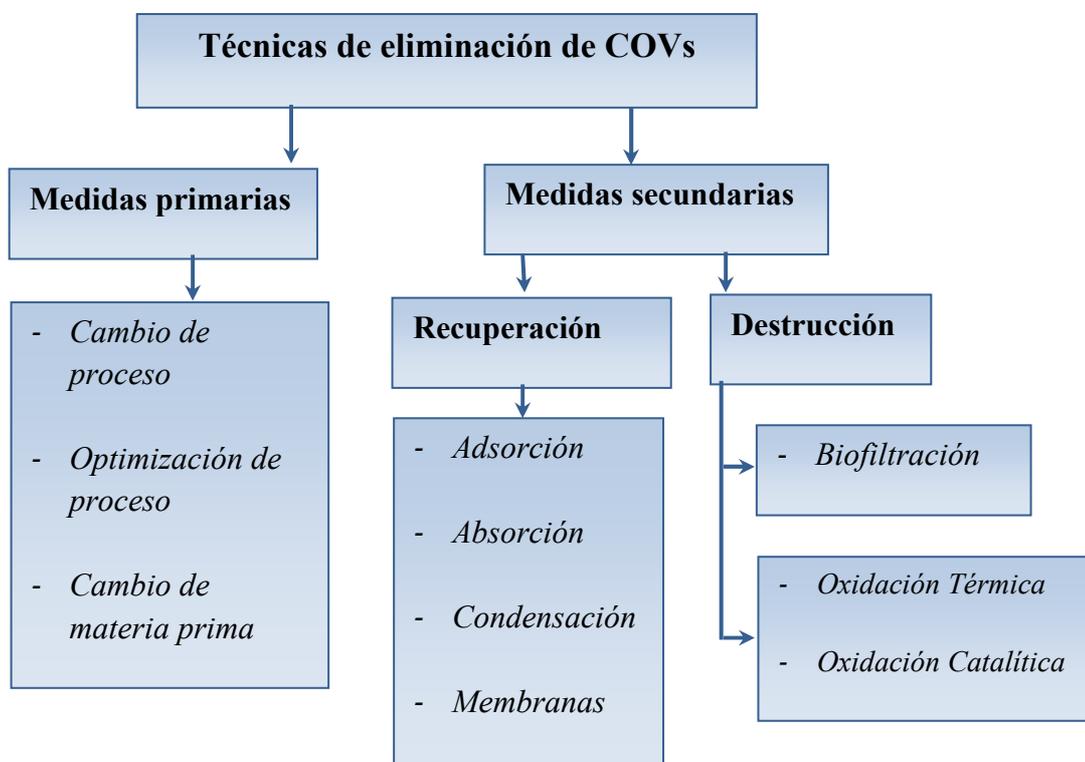


Figura I.4. Técnicas de eliminación de COVs

Cada una de estas formas de control de emisiones tienen ventajas como desventajas; en el presente trabajo de tesis se estudiará la eliminación por medio de oxidación catalítica. Este último es un método eficiente para eliminar compuestos volátiles en concentraciones muy bajas, dado que permite realizar la combustión a menores temperaturas que la oxidación térmica, disminuyendo la producción de

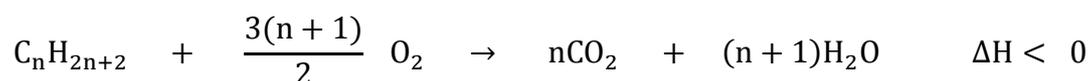
contaminantes secundarios (NO_x) y el consecuente ahorro energético. A su vez, presenta menores costos de producción y de materiales de los reactores, entre otras ventajas. Los materiales utilizados como catalizadores y/o soportes se pueden dividir en dos grandes grupos:

- **Metales nobles:** que poseen la capacidad de disociar O₂ y romper el enlace C-H, incluso hasta temperatura ambiente.
- **Óxidos de metales de transición:** que liberan O a alta temperatura llevando a la formación de subóxidos y/o vacancias de oxígeno. Con el objeto de obtener un buen catalizador óxido, dos estados de valencia iónica deben existir con el suficiente potencial electroquímico (aspecto termodinámico) como para que el cambio entre ellos pueda ocurrir inmediatamente (aspecto cinético).

I.3. REACCIONES A ESTUDIAR

En el desarrollo de la presente tesis se seleccionaron cuatro hidrocarburos de diferente naturaleza a fin de evaluar la actividad de diferentes catalizadores en reacciones de oxidación.

Tales compuestos son metano, propano, propileno y benceno; cuya reacción de oxidación total genérica es la siguiente:



Estas reacciones han sido ampliamente estudiadas en catalizadores de Pt soportado en diferentes materiales.

Para reacciones de oxidación de alcanos livianos y olefinas han sido

ampliamente utilizados catalizadores de Pt (6-9). En el caso del metano el metal utilizado para las reacciones de oxidación es el Pd dado que la actividad observada en estos catalizadores fue superior a los catalizadores de Pt (10-15).

Los catalizadores de metales nobles también fueron evaluados en reacciones de oxidación de hidrocarburos aromáticos, utilizando diferentes soportes (16-20).

En el *Capítulo II* se detalla el estado del arte para estas reacciones y catalizadores.

I.4. OBJETIVOS

Este trabajo tiene como objetivo principal avanzar en el estudio y desarrollo de catalizadores sólidos más eficientes para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles provenientes de corrientes gaseosas emitidas por fuentes fijas. Para cumplir con este objetivo general, se prevee cumplir los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar la combustión catalítica de hidrocarburos parafínicos, aromáticos, olefínicos y metano empleando catalizadores basados en metales nobles, en particular Pt.
- Estudiar la influencia de emplear soportes reducibles y de su interacción con la partícula metálica en la actividad del catalizador para oxidar hidrocarburos.
- Optimizar el rendimiento catalítico de los catalizadores.

El plan de trabajo contempla el desarrollo de catalizadores sólidos que resulten aptos económica y tecnológicamente para procesos industriales.

Los catalizadores a estudiar serán catalizadores metálicos soportados, utilizando Pt como metal noble. Los mismos se obtendrán a partir de diferentes soportes y precursores y por distintos métodos de preparación, que luego serán comparados en posteriores caracterizaciones y reacciones de actividad catalítica.

El trabajo estará focalizado en la búsqueda de soportes que mejoren las propiedades catalíticas del catalizador de Pt/Al₂O₃, empleado como referencia dado su utilización como catalizador tradicional para oxidar hidrocarburos. En particular, se investigará el empleo de soportes tipo redox, con habilidad de almacenar oxígeno, capacidad de generar interacción metal-soporte, entre otras propiedades. Algunos de los soportes seleccionados para este estudio son óxidos simples, tales como CeO₂, TiO₂, Al₂O₃; pero también se emplearán los siguientes óxidos mixtos: CeO₂/Al₂O₃, V₂O₅/Al₂O₃, V₂O₅/TiO₂.

Estos catalizadores deberán ser activos y altamente selectivos hacia la formación de CO₂, presentar baja desactivación y evaluar la posibilidad de ser reutilizados.

Las etapas esenciales para cumplir con el objetivo antes mencionado son:

- Diseño y selección de formulaciones catalíticas
- Selección de los métodos de preparación
- Preparación de los catalizadores
- Evaluación de los catalizadores a escala de laboratorio
- Selección final de los catalizadores: desarrollo experimental

I.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) www.esig.org/uploads/documents/81-518-voc%20definition%20in%20europe.doc
- (2) www.ec.europa.eu/environment/newprg/index.htm
- (3) T. Garetto, Í. Legorburu, M. Montes - “Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción” – programa CYTED – Cap.1 (2008) 5
- (4) T. Garetto, Í. Legorburu, M. Montes - “Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción” – programa CYTED – Cap.2 (2008) 8.
- (5) <http://www.medioambiente.gov.ar/archivos/web/OPROZ/File/20preguntas.pdf>
- (6) A. Gabelnick, A. Capitano, S. Kane, J. Gland, D. Fischer - *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 143
- (7) D.J. Burnett, A.M. Gabelnick, D.A. Fischer, A.L. Marsh, J.L. Gland - *J. Catal.* 230 (2005) 282
- (8) T. Garetto, E. Rincón, C. Apesteguía – *Appl. Catal. B: Environ.* 48 (2004) 167
- (9) T. Garetto, E. Rincón, C. Apesteguía – *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 65
- (10) G. Groppi, C. Cristiani, L. Lietti, C. Ramella, M. Valentini, P. Forzatti P. - *Catal. Today* 50 (1999) 399
- (11) V. Ferrer, A. Moronta, J. Sanchez, R. Solano, S. Bernal, N. Finol - *Catal. Today* 107 (2005) 487
- (12) R. Burch, F. Urbano - *Appl. Catal. A: Gen.* 124 (1995) 138
- (13) H. Yoshida, T. Nadajima, Y. Yazawa, T. Hattori - *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 70
- (14) K. Sekizawa, H. Widjaja, S. Maeda, Y. Ozawa, K. Eguchi - *Catal. Today* 59 (2000) 69
- (15) Y. Yoshida, T. Nakajima, Y. Yazawa, T. Hattori - *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 70
- (16) T. Garetto, C. Apesteguía - *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 83
- (17) R. Ferreira, P. Oliveira, F. Noronha - *Appl. Catal. B: Environ.* 29 (2001) 275
- (18) R. Ferreira, P. Oliveira, F. Noronha - *Appl. Catal. B: Environ.* 50 (2004) 243
- (19) A.L. Marsh, D.J. Burnett, D. A. Fischer, J.L. Gland - *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 12472

(20) T. Garcia, B. Solsona, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, S.H. Taylor – *Appl. Catal.*

B: Environ. 62 (2006) 6

CAPÍTULO II

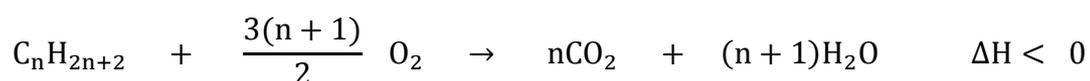
Antecedentes bibliográficos

II.1.	INTRODUCCIÓN.....	II-2
II.2.	ESTADO DEL ARTE	II-3
II.2.1.	Antecedentes en el grupo de trabajo	II-3
II.2.1.1.	Catalizadores metálicos soportados para oxidación de COVs.....	II-3
II.2.2.	Otros antecedentes bibliográficos.....	II-5
II.2.2.1.	Soportes y catalizadores: caracterización y actividad catalítica....	II-6
II.2.2.1.a.	Soportes y catalizadores modificados con CeO_2	II-6
II.2.2.1.b.	Soportes y catalizadores modificados con V_2O_5	II-9
II.2.2.1.b.1.	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	II-10
II.2.2.1.b.2.	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	II-11
II.2.2.2.	Análisis de las reacciones a estudiar	II-12
II.2.2.2.a.	Oxidación de propano	II-12
II.2.2.2.b.	Oxidación de metano	II-13
II.2.2.2.c.	Oxidación de propileno.....	II-14
II.2.2.2.d.	Oxidación de hidrocarburos aromáticos	II-15
II.3.	ALCANCE DEL TRABAJO DE TESIS.....	II-16
II.4.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	II-18

II.1. INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se presenta un resumen sobre la revisión bibliográfica para las reacciones de oxidación total de hidrocarburos. Se analizan los antecedentes bibliográficos teniendo en cuenta los trabajos realizados en el grupo de investigación donde se realizó la tesis, así como en el resto de la literatura

Las reacciones de oxidación total de hidrocarburos dan como productos finales CO₂ y H₂O. Para no obtener productos de oxidación parcial, el catalizador debe ser altamente selectivo.



La oxidación de *compuestos orgánicos volátiles* (COVs) empleando el catalizador convencional de Pt/Al₂O₃ ha sido ampliamente estudiada como consecuencia del buen comportamiento catalítico que presenta el platino en este tipo de reacciones. Por lo tanto, se pretendió abordar el estudio de oxidación de COVs sobre diferentes soportes modificados, utilizando como metal activo el Pt.

Para alcanos de bajo peso molecular, y en particular para el metano, se requieren elevadas temperaturas para alcanzar su completa combustión. Por lo tanto, se intentará encontrar soportes adecuados para promover la actividad intrínseca del Pt y así lograr disminuir la temperatura de combustión de los hidrocarburos.

II.2. ESTADO DEL ARTE

II.2.1. Antecedentes en el grupo de trabajo

II.2.1.1. Catalizadores metálicos soportados para oxidación de COVs

El grupo de trabajo en el que se desarrolló la presente tesis ha investigado y publicado hasta el momento una serie de trabajos basados en catalizadores de Pt, fundamentalmente referidos a la eliminación de COVs (1-5). De esta forma, basándonos en la experiencia previa, el presente trabajo doctoral estuvo orientado a avanzar en el estudio de catalizadores de Pt, tratando de mejorar la actividad del mismo a través de la modificación del soporte.

Garetto y col. (3) estudiaron la actividad de catalizadores de Pt soportado para la oxidación de propano. Los soportes utilizados fueron MgO, Al₂O₃ y zeolitas KL, HY, ZSM5 y Beta con diferencias sustanciales en sus propiedades. En este trabajo observaron un aumento en la actividad intrínseca de reacción para los catalizadores soportados sobre zeolitas. Esta mejora en la actividad fue atribuida al aumento en la capacidad de adsorción del propano sobre las zeolitas y no a la naturaleza ácida de las mismas. Esto está basado en la gran diferencia en los resultados de actividad catalítica entre Pt/Al₂O₃ y la zeolita KL que presentan similares valor de acidez. Para las zeolitas, el aumento en la densidad de especies adsorbidas de propano es más de un orden de magnitud mayor lo cual podría explicar la mejor performance catalítica.

En un trabajo posterior, Garetto y col. (4) profundizaron el estudio de estos catalizadores de Pt soportado en Al₂O₃, MgO y zeolitas KL, HY, ZSM5 y Beta para la oxidación de alcanos de cadena corta (etano, propano y butano). A partir de los resultados

catalíticos, estudiaron el efecto de diferentes factores tales como tamaño del cristal metálico, adición de agua, acidez del soporte e influencia del soporte en la adsorción del alcano. Con respecto al estudio sobre el efecto del tamaño de partícula concluyeron que las reacciones son insensibles a la estructura. A partir del estudio cinético demostraron que los órdenes de reacción para estos hidrocarburos fue: primer orden respecto al alcano y negativo para el oxígeno. Por otro lado, determinaron que existe un fenómeno de compensación. El resultado más importante fue que en catalizadores Pt/Zeolitas la actividad incrementó y conjuntamente se observa un drástico aumento de la densidad de especies adsorbidas. De esta manera existe una mayor concentración de hidrocarburo en la microestructura de la zeolita que aumentaría la velocidad de oxidación debido a que la oxidación es una reacción de orden positivo respecto al reactivo.

Otras reacciones estudiadas por este grupo fueron la oxidación de metano y ciclopentano en catalizadores de Pt/Al₂O₃ (5); permitiendo avanzar en el estudio de los mecanismos de reacción. El catalizador fue preparado con diferentes precursores y sometido a varios pretratamientos con el objetivo de modificar la fracción metálica, para evaluarlos en estas reacciones. Una vez realizadas las experiencias catalíticas y cinéticas y con datos obtenidos de la caracterización de los catalizadores, se determinó que los mecanismos por el cual proceden ambas reacciones son diferentes. Para la oxidación de ciclopentano se observó que las curvas *conversión - temperatura (X - T)* se desplazan a menor temperatura con el incremento del tamaño de partícula. Existe un período de activación inicial debido a la sinterización *in situ* de las partículas metálicas. Por lo tanto, concluyeron que esta reacción de oxidación es sensible a la estructura promovida preferencialmente por cristales grandes. Contrario a esto, para la oxidación de metano, las curvas *X - T* se desplazan a mayor temperatura con el incremento del tamaño de partícula; sin embargo se observó que el valor de *turnover frequency* o *velocidad intrínseca (TOF)*

aumenta con el aumento de la dispersión. De todas maneras, la disminución de la conversión con el tiempo de reacción debido a la pérdida de sitios activos por sinterización del Pt, es mayor que el incremento de la actividad intrínseca sobre cristalitas de mayor tamaño.

El grupo de investigación de Garetto y col. también realizó trabajos en oxidación total de benceno (2). Ellos encontraron que esta reacción es sensible a la estructura, promovida por partículas metálicas de mayor tamaño. A su vez, la actividad de los catalizadores se vio aumentada a lo largo del tiempo y también observaron para esta reacción, un período de activación inicial debido a la sinterización de la fase metálica. La presencia de factores como vapor de agua y *hot spots* (puntos calientes) fueron determinantes para la formación de grandes partículas de Pt. El valor de dispersión en que se encontraron las condiciones de estado estacionario fue alrededor del 10 % y se alcanzó cuando la velocidad de crecimiento de los cristales de Pt fue despreciable.

II.2.2. Otros antecedentes bibliográficos

Teniendo en cuenta los objetivos de este trabajo doctoral, y en base a los estudios previos del grupo de investigación, se ha analizado la bibliografía para obtener información relacionadas con los soportes, catalizadores y reacciones utilizados. Dada la amplitud del tema y diversidad de trabajos, se decidió orientar la búsqueda bibliográfica a trabajos publicados desde la década del noventa a la fecha.

Se encontraron trabajos que tienen como objetivo mejorar la actividad de los catalizadores metálicos soportados modificando el soporte (6-16). Entre las modificaciones se podrían citar el uso de aditivos electrofílicos, dopado y/o adición de materiales de diversa naturaleza, sulfatación del soporte, entre otros (17-20).

El estado del arte se analizó teniendo en cuenta los trabajos que hacen referencia a los soportes y catalizadores. Luego, se analizan los trabajos relacionados con las reacciones de oxidación a estudiar.

II.2.2.1. Soportes y catalizadores: caracterización y actividad catalítica

II.2.2.1.a. Soportes y catalizadores modificados con CeO₂

A principio de los años 80 un trabajo de Yao y Yao (21) marcó el comienzo de un profundo estudio de las propiedades redox de la ceria, utilizados luego en convertidos catalíticos para automóviles. En este trabajo se caracteriza y estudia el comportamiento de soportes del tipo: CeO₂ ; x %CeO₂/Al₂O₃ y catalizadores de Pt, Pd y Rh soportados en estos materiales. Estos autores fueron pioneros en la utilización de la técnica de pulsos de O₂ y CO para determinar la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC y OSCC) y quimisorción de oxígeno. Esta propiedad fue correlacionada posteriormente con el aumento/mejoramiento de la actividad catalítica para diversas reacciones. Esta técnica actualmente es utilizada por otros autores (22-26) que fueron incorporando modificaciones en función de los avances tecnológicos y necesidades.

En estudios actuales, Nagai y col. (27) y Hatanaka y col. (28) investigaron la influencia del soporte y de los diferentes tratamientos en catalizadores de Pt soportados en CeO₂ mediante técnicas de última generación (TEM, XAFS, XPS, HADDF). Nagai y col. (27) observaron que luego de un envejecimiento, el catalizador de Pt continúa altamente disperso. También observan que las partículas metálicas se estabilizan en un estado de oxidación más elevado (entiéndase como *oxidado*) luego de un tratamiento en condiciones oxidativas a altas temperaturas. Como consecuencia de esto, postularon la formación de un

enlace Pt – O – Ce como resultado de la interacción *metal - soporte*. Este enlace evitaría la migración del Pt evitando la sinterización de mismo, manteniendo los valores de dispersión. Por su parte, Hatanaka y col. (28) observaron la presencia de Pt en diferentes estados de oxidación en catalizadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃. Las partículas de Pt con un alto estado de oxidación formarían con la ceria un complejo en la superficie del soporte que inhibiría la sinterización del Pt. Estas especies de Pt pueden ser reversiblemente reducibles, pudiendo estar en diferentes estados de oxidación dependiendo la atmósfera presente. Estos cambios de estado de oxidación no fueron observados en el catalizador de Pt/Al₂O₃.

Los trabajos de Damyanova y col. (29,30) también están orientados al estudio de soportes y catalizadores del tipo x CeO₂-Al₂O₃ y Pt/ x CeO₂-Al₂O₃ (donde x el porcentaje de CeO₂). Los soportes se obtuvieron a partir del método de impregnación a humedad incipiente de Al₂O₃ con una solución de precursor de cerio. Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas como DRX, DRS UV-VIS, XPS, RTP. Por RTP (reducción a temperatura programada) determinaron la presencia de fracciones bien dispersas de CeO₂ fácilmente reducibles en los soportes (29). Por otro lado, observaron una fuerte interacción entre el óxido de cerio y la alúmina que resulta en la formación de CeAlO₃ a altas temperaturas (superiores a 900°C). Por otro lado, el agregado de CeO₂ a catalizadores de Pt/Al₂O₃ mostró que se genera una interacción bimetalica superficial entre el Ce y el Pt que afecta la reducibilidad de las especies superficiales disminuyendo la temperatura de reducción correspondiente a la ceria superficial (30). Un estudio XPS (Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) mostró que esta interacción Ce—Pt depende de la carga de óxido de cerio. Estos catalizadores fueron evaluados en actividad catalítica de oxidación parcial de metano y se observó que una pequeña cantidad de CeO₂ previene la desactivación. El catalizador con mayor carga de CeO₂ presentó menor actividad y estabilidad. Ésto podría deberse a la menor área superficial que posee dado que el contacto

Pt—Ce se dificulta cuando los tamaños de cristalitos de ceria son más grandes. Los autores, también observaron una mejor actividad catalítica y estabilidad de los catalizadores como consecuencia de la estructura fluorita de la ceria que favorecería la OSC y reducibilidad y a la alta dispersión del Pt.

Damyanova y Noronha (31,32) realizaron trabajos basados en catalizadores de Pd/CeO₂-Al₂O₃ que fueron evaluados en la reacción de oxidación parcial de metano. Al igual que el catalizador de Pt, los resultados catalíticos dependieron fuertemente del contenido de óxido de cerio. La mayor actividad obtenida para las muestras Pd/CeO₂-Al₂O₃ se atribuye en parte a la formación de Pd—CeO_x interfacial. Otra causa del incremento en la actividad sería el bloqueo parcial de los sitios de mayor coordinación del Pd, evitando la formación de coque. El incremento en la actividad también podría deberse a transferencia de oxígeno desde la ceria al Pd superficial.

Por su parte, Noronha y col. (33) estudiaron catalizadores de Pt/Al₂O₃ modificados mediante la incorporación de ceria y circonia (Pt/CeZrO₂/Al₂O₃). A partir de la caracterización y estudio de las propiedades de los catalizadores observaron que la incorporación de cerio mejora la estabilidad térmica de la alúmina y la presencia de circonia forma sólidos más homogéneos y con mayor OSC. Esta propiedad (OSC), que aportan en diferentes medidas tanto la ceria como la circonia, presenta un interés particular al estudiar reacciones de oxidación. Los catalizadores Pt/CeZrO₂-Al₂O₃ fueron evaluados en la reacción de oxidación parcial de metano mostrando más actividad y estabilidad que Pt/CeO₂-Al₂O₃. Los resultados satisfactorios fueron asociados a la mayor dispersión, a la alta OSC y al alto grado de cubrimiento de la Al₂O₃ por parte de CeZrO₂, que incrementaría la remoción del carbón.

Otros trabajos (34-36) estudian la influencia de los precursores metálicos utilizados y de la presencia de cloro residual en los soportes y catalizadores. En estos trabajos se

observa la formación de un enlace Pt—Ce—Cl que tendría un efecto negativo en las propiedades estructurales y catalíticas.

II.2.2.1.b. Soportes y catalizadores modificados con V₂O₅

Bond (37) resume en un trabajo, diferentes métodos de preparación de catalizadores en los que se estudia la formación de una monocapa de óxido de vanadio, cuantificación de la misma y técnicas de caracterización. En esta publicación el autor destaca la importancia de trabajos pioneros en los que se estudió el rol de los soportes, en este caso modificados con V₂O₅, en la actividad catalítica y selectividad (38). También pueden citarse los trabajos de Oyama (39) y Nag (40) que aplicaron técnicas de quimisorción de oxígeno y espectroscopía Raman, entre otras, para caracterizar sistemas que contienen vanadio y determinar la monocapa.

El uso de catalizadores con monocapa de óxido de vanadio presenta varias ventajas debido a que los cambios observados bajo condiciones de reacción quedan confinados a la monocapa. Entre las ventajas se pueden citar las propiedades redox, hidratación/deshidratación de especies. La monocapa puede ser obtenida a partir de diferentes métodos de preparación, entre los que se encuentra el método de impregnación húmeda. La determinación de la monocapa puede ser calculada tanto teórica o experimentalmente, esto último a partir de diferentes métodos de caracterización (RTP, espectroscopía Raman, FT-IR, XPS, RSE resonancia de spin de electrón, RMN).

Wachs y col. (41) estudiaron las propiedades moleculares y reactividad de los óxidos de elementos del *grupo V*. El V₂O₅ másico cristalino mostró propiedades redox superficiales y sitios ácidos. De todos los elementos del *grupo V* encontraron que solo los óxidos de vanadio presentaron sitios redox, con excepción del soporte V₂O₅/Al₂O₃, aunque

si presentó sitios ácidos superficiales. Los catalizadores de vanadio soportado presentaron sitios de naturaleza Brønsted y Lewis en la monocapa; aunque en los catalizadores de V_2O_5/SiO_2 sólo mostraron poseer sitios ácidos de Lewis. La actividad redox específica de los catalizadores de vanadio soportado dependió fuertemente del elemento al cual estuvo ligado a saber: $Ce > Zr > Ta > Nb \sim Ti > Al > Si$. La actividad varió hasta en 3 órdenes de magnitud dependiendo del elemento ligando y aumenta al disminuir la electronegatividad del catión que contiene el óxido soporte.

II.2.2.1.b.1. V_2O_5/Al_2O_3

V.R. Chary y col. (42,43) han profundizado el estudio de la estructura y las propiedades catalíticas de estos catalizadores. A través de DRX y RMN de vanadio (V) observaron la presencia de dos tipos diferentes de óxido de vanadio dependiendo de la cantidad de V incorporado; especies de vanadio disperso a bajas cargas y vanadio cristalino a altas cargas. A través de quimisorción de oxígeno (42) determinaron la dispersión de las partículas de V_2O_5 . Los valores de dispersión, pueden ser determinantes en la evaluación de la actividad catalítica y disminuyen al aumentar la severidad de las condiciones de calcinación. Esto último es atribuido a la transformación de la γ -alúmina en otras fases (θ, α) y a formación de especies de V_2O_5 cristalinas. Asimismo, otras propiedades como la reducibilidad de las especies y la acidez, determinadas por RTP y desorción a temperatura programada de NH_3 (DTP- NH_3) respectivamente, fueron afectadas por las condiciones del pretratamiento.

Klose y col. (44) han estudiado las especies activas de vanadio en γ -alúmina profundizando sobre la naturaleza y reducibilidad de las mismas. Evaluaron las

propiedades estructurales y los cambios debido a la exposición en diferentes atmósferas y ciclos redox. Ellos determinaron la presencia de tres fases con diferentes especies de vanadio en catalizadores frescos, que presentaron diferencias de acidez Brønsted, reducibilidad, observándose cambios en presencia de atmósfera redox. Estas fases estarían formadas por especies vanadato aisladas amorfas, especies polivanadato bien ordenadas y cristalitas de V_2O_5 másico cristalino. Mediante experiencias de RTP, XPS y oxidación selectiva de etano propusieron la existencia de cadenas de polivanadatos bien ordenadas. A partir de la presencia de estas diferentes especies de vanadio los autores sugieren que esto debería ser tenido en cuenta al momento de evaluar catalizadores soportados.

Reddy y col. (45) evaluaron la formación de la monocapa de óxido de vanadio soportado en alúmina a través de diferentes técnicas tales como: quimisorción de oxígeno, DRX, FTIR, RTP. Los resultados mostraron que la monocapa se alcanzaría a una carga cercana al 15% de V_2O_5 . Además, observaron que el V_2O_5 se encontraría altamente disperso como una especie monomérica a bajas cargas y en forma microcristalina al superar la carga correspondiente a la monocapa.

II.2.2.1.b.2. V_2O_5/TiO_2

Chary y col. (46) estudiaron la incorporación de V_2O_5 a la TiO_2 al igual que lo han hecho con la Al_2O_3 . Ellos determinaron que es posible obtener una buena dispersión de la vanadia sobre la titania. Esto es confirmado por RTP y quimisorción de oxígeno, siendo este último método el mejor para determinar la dispersión. Mallesware Rao y col. (47) también determinaron que por debajo de la monocapa (4-5% de V_2O_5 sobre TiO_2) las especies vanadia superficiales se encuentran altamente dispersas y para porcentajes mayores (6% de V_2O_5 sobre TiO_2) se observó V_2O_5 cristalino.

Por su parte Srinivas y col. (48) prepararon catalizadores Vanadia/titania con contenidos variables de vanadio utilizando diferentes tipos de titania. Los autores observaron que la estructura de la titania fue variando desde anatasa a rutilo durante la preparación de las muestras. Este cambio en la composición de fases fue atribuido a la variación del contenido de vanadio y a la naturaleza y la acidez de la titania utilizada.

II.2.2.2. Análisis de las reacciones a estudiar

II.2.2.2.a. Oxidación de propano

Hubbard y col. (11) utilizaron Pt soportado sobre Al_2O_3 modificada y óxidos simples tales como SiO_2 y ZrO_2 , para evaluar la reacción de oxidación de propano. A partir de sus resultados determinaron que la desactivación que observaron en Pt/ γ alúmina sería consecuencia de una fuerte interacción entre el metal y soporte. Mediante un tratamiento de sulfatación intentaron modificar las propiedades ácidas de los soportes. En el caso de la ZrO_2 se observó un aumento en la acidez mientras que para Al_2O_3 fue moderada y no presentó cambios en la SiO_2 . A partir de esto, las pruebas catalíticas mostraron cambios favorables en la actividad catalítica de Pt/ Al_2O_3 mientras que Pt/ ZrO_2 y Pt/ SiO_2 no presentaron variación. Dado que la mejoría en la actividad no se correspondió con la modificación de la densidad de sitios ácidos se concluyó que la acidez superficial no sería el factor condicionante para el aumento de la velocidad de reacción del propano. Esta mejor actividad fue atribuida a la variación en la densidad de sitios reactivos.

En contraste con este estudio, existen trabajos en los que las mejoras en la actividad son asignados al aumento en las propiedades ácidas del soporte (12,49,50). Yazawa y col. (12) han realizado estudios del efecto del soporte sobre la oxidación de propano en

catalizadores de metálicos soportados sobre MgO, Al₂O₃, La₂O₃, ZrO₂, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ y SO₄⁻²-ZrO₂. En sus publicaciones concluyen que la actividad de oxidación aumenta cuando el Pt está soportado sobre materiales con mayor fuerza ácida

Respecto a la utilización de otros soportes podemos citar algunos los trabajos que han apuntado a la incorporación de otros materiales diferentes a la alúmina tales como CoO_x, MnO_x, CuO, Fe₂O₃, CeO₂ (51,52). De igual manera en ellos se utilizan otros metales nobles diferentes del Pt, como ser Au (53) y Pd (13).

II.2.2.2.b. Oxidación de metano

En cuanto a la reacción de oxidación total de metano, el metal ampliamente utilizado es el Pd. Por esta razón es casi imposible excluir de la búsqueda bibliográfica la presencia de este metal. Se pueden citar trabajos (54-60) que tienen como objetivo mejorar la oxidación de este hidrocarburo utilizando nuevas formulaciones catalíticas tales como catalizadores bimetálicos y soportes de diferente naturaleza. En estas publicaciones, se ha buscado mejorar la actividad de los catalizadores convencionalmente utilizados para esta reacción de manera de disminuir la energía de activación de la misma. Se han informado trabajos en los que se incorporan pequeñas cantidades de Pt al catalizador de Pd observándose resultados satisfactorios (61-65). Entre éstos podemos destacar el trabajo de Gélin y col. (54) que estudiaron la incorporación de Pt a los catalizadores de Pd con la finalidad de aumentar la actividad catalítica de esta reacción. Ellos han encontrado que el dopado con Pt mejora la *performance* de esta reacción, especialmente en presencia de grandes cantidades de agua. Esta mejora sería debida a la interacción entre las partículas de ambos metales Pd y Pt que fue confirmada por caracterización por FTIR de CO y experiencia de OTP (oxidación a temperatura programada).

La gran mayoría de las investigaciones están orientadas a mejorar la actividad de catalizadores de Pd. De esta manera, podemos citar el trabajo de Fullerton y col. (66) que abordaron la investigación a partir de catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt/CeO₂-Al₂O₃ en presencia de H₂S. La incorporación de óxido de cerio a la alúmina fue beneficiosa en términos de actividad para la oxidación de metano. Esto sería consecuencia de la capacidad de almacenamiento de oxígeno que tiene la CeO₂ y que aumentaría la activación del oxígeno. Sin embargo, frente a la presencia de H₂S se observó la pérdida de las ventajas aportadas por el catalizador con óxido de cerio. Probablemente debido a la formación de sulfatos sobre la CeO₂ que favorecen el almacenamiento de oxígeno, disminuyendo la velocidad de transferencia de oxígeno. Así mismo, la desactivación en estos catalizadores no es como en los catalizadores de Pt/Al₂O₃, seguramente como consecuencia de las propiedades que aporta la ceria (aumento de la estabilidad del soporte y aumento de la dispersión metálica, entre otros). Ellos determinan que la desactivación se genera por mecanismos diferentes y sostienen lo ya informado en otros trabajos (67) que en el caso de Pt/CeO₂-Al₂O₃ es altamente dependiente del pretratamiento al que se somete.

II.2.2.2.c. Oxidación de propileno

Las reacciones de oxidación de propileno se caracterizan por una adsorción muy fuerte sobre la superficie del metal noble debido al carácter electron – donador; la bibliografía que trata sobre la cinética de esta reacción es escasa (68-70).

Estudios realizados por Harmsen y col. (71) sobre Rh/Pt/CeO₂-Al₂O₃ revelaron que el CO es un producto intermedio de reacción. Los catalizadores metálicos soportados en CeO₂ fueron estudiados en la reacción de oxidación de acetileno, donde la ceria tiene un rol importante debido a la interacción del oxígeno con este reactivo. El acetileno se

encuentra adsorbido sobre el metal y la CeO_2 ejerce una fuerte influencia sobre esta reacción que posee un mecanismo bifuncional. La bifuncionalidad es debida a que se involucra el acetileno adsorbido sobre el metal y el oxígeno de la ceria.

Deshmukh y col. (72) han estudiado las reacciones de oxidación de CO y C_3H_6 utilizando catalizadores de CeO_2 y $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ en presencia de SO_2 en la alimentación. La velocidad de oxidación de propileno sobre CeO_2 mostró un aumento al incorporar SO_2 en la alimentación. El efecto promotor de SO_2 fue dependiente de la superficie específica de la muestra. Las diferencias encontradas en las reacciones de oxidación de CO y C_3H_6 fueron explicadas a partir de mecanismos de competición entre los reactivos y una posible interacción entre las especies superficiales.

Cabe mencionar que la mayoría de los trabajos encontrados están orientados a la oxidación parcial o selectiva de propileno (73-76).

II.2.2.2.d. Oxidación de hidrocarburos aromáticos

En lo referente al estudio de reacciones de oxidación total de compuestos aromáticos la incorporación de soportes de naturaleza diferente a la alúmina ha resultado satisfactoria. La reacción de oxidación de benceno estudiada por Garetto y col (2) sobre $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue estudiada por Noronha y col. (77,78) en catalizadores de $x\% \text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. En este trabajo se evaluaron los catalizadores variando la carga de óxido de vanadio sin la incorporación de Pt. Los resultados obtenidos sugieren la existencia de una correlación entre el contenido de vanadio y la actividad catalítica. El catalizador con mayor carga de V_2O_5 fue el que presentó una mayor actividad catalítica, esto podría deberse a la gran cantidad de especies V^{4+} presentes en éste; las cuales fueron determinadas por experiencias de RMN (resonancia magnética nuclear), DRS y RTP (reducción a temperatura

programada). En catalizadores menor porcentaje de vanadio, se observó la presencia de especies V^{+5} por DRS y NMR, que son totalmente reducidas a especies V^{3+} demostrado luego de las experiencias de TPR. No se observaron especies V^{4+} en estas muestras con menor porcentaje de vanadio. La mayor actividad fue atribuida a la presencia de estas especies V^{+4} .

García y col. (79) estudiaron las reacciones de oxidación de benceno (aromáticos) y naftaleno (poliaromáticos) sobre catalizadores de Pd/TiO₂; V/TiO₂ y Pd/V-TiO₂. Ellos observaron que la incorporación de V tuvo un efecto sinérgico en la oxidación de benceno respecto a Pd/TiO₂. La alta actividad para este reactivo, estaría debida a dos tipos de sitios: grandes partículas de Pd y con alto estado de oxidación y a los sitios de vanadio reducible que dada la presencia de Pd aumenta su reducibilidad. Respecto al naftaleno, el V y Pd han tenido solo efectos adicionales y resultó más activo el catalizador de Pd/TiO₂.

II.3. ALCANCE DEL TRABAJO DE TESIS

En el capítulo anterior se han citado los objetivos del presente trabajo de tesis siendo uno de los principales, la obtención de un catalizador más eficiente para la oxidación de VOCs, por lo tanto el desafío será:

- Eliminar completamente (100 % de conversión) los hidrocarburos seleccionados a una menor temperatura, evitando la presencia de productos de oxidación parcial.
- Optimizar el rendimiento para estas reacciones incorporando nuevos soportes.
- Conocer y estudiar sobre la influencia del soporte y su interacción con el metal.

Se propone profundizar los estudios en la reacción de oxidación de metano, ampliamente investigada, mediante la utilización de soportes hasta el momento poco

explorados en la misma. A su vez, utilizar estos mismos soportes en otro tipo de hidrocarburos, como ser propano y propileno. Respecto a este último prácticamente no ha sido investigado en reacciones de oxidación total.

La tesis apunta al uso de soportes de diferente naturaleza como la CeO_2 , TiO_2 , V_2O_5 que si bien han sido muy investigados no se han profundizado en demasía las reacciones para oxidación total de los hidrocarburos propuestos.

II.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) C. Apesteeguía, T. Garetto, A. Borgna – *J. Catal.* 106 (1987) 73
- (2) T. Garetto, C. Apesteeguía - *Appl.Catal. B: Environ.* 32 (2001) 83
- (3) T. Garetto, E. Rincón, C. Apesteeguía – *Appl. Catal. B: Environ.* 48 (2004) 167
- (4) T. Garetto, E. Rincón , C. Apesteeguía – *Appl. Catal.s B: Environ.* 73 (2007) 65
- (5) T. Garetto, C. Apesteeguía – *Catal. Today* 62(2000) 189
- (6) C. Kokkofitis , G. Karagiannakis, S. Zisekas, M. Stoukides – *J. Catal.* 234 (2005) 476
- (7) R. Burch, E. Halpin, M. Hayes, K. Ruth, J. Sullivan - *Appl.Catal. B: Environ.* 19 (1998) 199
- (8) S. Deshmukh, M. Zhang, V. Kovalchuk, J. d'Itri – *Appl. Catal. B: Environ.* 45 (2003) 135
- (9) P.K. Cheekatamarla, W.S. Epling, A.M. Lane – *J. Power Sources* 147 (2005) 178
- (10) J.C. Serrano-Ruiz, G.W. Huber, M.A. Sánchez-Castillo, J.A. Dumesic, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano – *J. Catal.* 241 (2006) 378
- (11) C. Hubbard, K. Otto, H. Gandhi, K. Ng – *J. Catal.* 144 (1993) 484
- (12) Y. Yazawa, N. Takagi, H. Yoshida, S. Komai, A. Satsuma, T. Tanada, S. Yoshida, T. Hattori - *Appl. Catal. A: Gen.* 233 (2002) 103
- (13) M. Taylor, E. Ndifor, T. García, B. Solsona, A. Carley, S. Taylor – *Appl. Catal. A: Gen.* 350 (2008) 63
- (14) M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J.A. Odriozola – *Appl. Catal. A: Gen.* 234 (2002) 65
- (15) H. Zhu, Z. Qin, W. Shan, W. Shen, J. Wang – *J. Catal.* 233 (2005) 41
- (16) M. López Granados, F. Cabello Galisteo, P.S. Lambrou, R. Mariscal, J. Sanz, I. Sobrados, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou – *J. Catal.* 239 (2006) 410
- (17) S. del Val, M. López Granados, J.L.G. Fierro, J. Santamaría-González, A. Jiménez-López – *J. Catalysis* 188 (1999) 203
- (18) A.M. Dominguez, A. Zárata, R. Quijada, T. López – *J. Mol. Catal. A: Chem.* 207 (2004) 155
- (19) P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides – *J. Catal.* 260 (2008) 141
- (20) H. Zhao a,b, S. Bennici a, J. Cai b, J. Shen b, A. Auroux – *Catalysis Today* 152 (2010) 70
- (21) H.C. Yao , Y.F. Yu Yao – *J. Catal.* 86 (1984) 254

- (22) A. Holmgren, B. Andersson – *J. Catal.* 178 (1998) 14
- (23) C. Descorme, R. Taha, N. Mouaddib-Moral, D. Duprez – *Appl. Catal. A: Gen.* 223 (2002) 287
- (24) M. Ozawa, M. Hattori, T. Yamaguchi – *J. All. Comp.* 451 (2008) 621
- (25) P.S. Lambrou, A.M. Efstathiou – *J. Catal.* 240 (2006) 182
- (26) F. Fally, V. Perrichon, H. Vidal, J. Kaspar, G. Blanco, J.M. Pintado, S. Bernal, G. Colón, M. Daturi, J.C. Lavalley – *Catal. today* 59 (2000) 373
- (27) Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto - *J. Catal.* 242 (2006) 103
- (28) M. Hatanaka, N. Takahashi, N. Takahashi, T. Tanabe, Y. Nagai, A. Suda, Hirofumi Shinjoh - *J. Catal.* 266 (2009) 182
- (29) S. Damyanova, C.A. Perez, M. Schmal, J.M. Bueno – *Appl. Catal. A: Gen.* 234 (2002) 271
- (30) A. Damyanova, J.M. Bueno – *Appl. Catal. A: Gen.* 253 (2003) 135
- (31) A. Santos, S. Damyanova, G. Teixeira, L. Mattos, F. Noronha, F. Passos, J.M. Bueno – *Appl. Catal. A: Gen.* 290 (2005) 123
- (32) L. Feio, C. Hori, S. Damyanova, F. Noronha, W. Cassinelli, C. Marques C, J.M. Bueno - *Appl. Catal.* 316 (2007) 107
- (33) F. Silva, D. Martinez, J. Ruiz, L. Mattos, C. Hori, F. Noronha – *Appl. Catal. A: Gen.* 335 (2008) 145
- (34) U. Oran, D. Uner – *Appl. Catal. B: Environ.* 54 (2004) 183
- (35) L. Kepinski, J. Okal – *J. Catal.* 192 (2000) 48
- (36) S. Salasc, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, F. Mathis, N. Moral – *Catal. Today* 50 (1999) 227
- (37) G.C. Bond – *Appl. Catal.* 71 (1991) 1
- (38) F. Roozeboom, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. de Beer, P.J. Gellings – *J. Phys. Chem* 84 (1980) 2783
- (39) S.T. Oyama, G.T. Went, K.B. Lewis, A.T. Bell, G. Somorjai – *J. Phys. Chem* 93 (1989) 6786

- (40) N.K. Nag, K.V.R. Chary, B.M. Reddy, B.R. Rao, V.S. Subrahmanyam – *Appl. Catal.* (1984) 225
- (41) I.E. Wachs, Y.Chen, Jih-Mirn Jehng, L.E. Briand, T. Tanaka – *Catal.Today* 78 (2003) 13
- (42) K.V.R. Chary, G. Kishan, P.C. Kumar, G.V. Sagar – *Appl. Catal. A: 246* (2003) 335
- (43) K.V.R. Chary, G. Kishan – *J. Phys. Chem: 99*(1995) 14424
- (44) F. Klose, T. Wolff, H. Lorenz, A. Seidel-Morgenstern, Y. Suchorski, M. Piórkowska, H. Weiss - *J. Catal.* 247 (2007) 176
- (45) E.P. Reddy, R.S. Varma – *J. Catal.* 221 (2004) 93
- (46) K.V.R. Chary, G. Kishan, T. Bhaskar, C. Sivaraj - *J. Phys. Chem B* 102 (1998) 6792
- (47) T.V. Malesware Rao, G. Deo - *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 70
- (48) D. Srinivas, W.F. Hölderich, S. Kujath, M.H. Valkenberg, T. Raja, L.Saikia, R. Hinzeb, V. Ramaswamy – *J. Catal.* 259 (2008) 165
- (49) Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi, S. Komai, A. Satsuma, T. Hattori - *J. Catal.* 187 (1999) 15
- (50) M. Kobayashi, A. Morita, M. Ikeda - *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2006) 94
- (51) T. Asada, T. Kayama, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka - *Catal. Today* 139 (2008)37
- (52) B. Solsona, T. Davies, T. García, I. Vázquez, A. Dejoz, S.Taylor - *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2006)176
- (53) B. Solsona, T. García, C. Jones, S. Taylor, A. Carley, G. Hutchings - *Appl. Catal. A: Gen.* 312 (2006) 67
- (54) P. Gélin, M. Primet - *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 37
- (55) G. Groppi, C. Cristiani, L. Lietti, C. Ramella, M. Valentini , P. Forzatti P. - *Catal. Today* 50 (1999) 399
- (56) V. Ferrer, A. Moronta, J. Sanchez, R. Solano, S. Bernal, N. Finol - *Catal. Today* 107 (2005) 487
- (57) R. Burch, F. Urbano - *Appl. Catal. A: Gen.* 124 (1995) 138
- (58) H. Yoshida, T. Nadajima, Y. Yazawa, T. Hattori - *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 70
- (59) K. Sekizawa, H. Widjaja, S. Maeda, Y.Ozawa, K. Eguchi - *Catal. Today* 59 (2000) 69

- (60) Y. Yoshida, T. Nakajima, Y. Yazawa, T. Hattori - *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 70
- (61) K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, N. Iverlund, S. Järås - *J. Catal.* 231 (2005) 139
- (62) K. Persson, A. Ersson, S. Colussi, A. Trovarelli, S. Järås - *Appl. Catal. B: Environ.* 66 (2006) 175
- (63) K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, J.L. Fierro, S. Järås - *J. Catal.* 243 (2006) 14
- (64) K. Persson, L. Pfefferle, W. Schwartz, A. Ersson, S. Järås - *Appl. Catal. B: Environ.* 74 (2007) 242
- (65) G. Lapisardi, L. Urfels, P. Gélin, M. Primet, A. Kaddouri, E. Garbowski, S. Toppi, E. Tena - *Catal. Today* 117 (2006) 564
- (66) D. Fullerton, A. Westwood, R. Brydson, M. Twigg, J. Jones - *Catal. Today* 81 (2003) 659
- (67) M. O'Connell, M. Morris - *Catal. Today* 59 (2000) 387
- (68) Y. Azizi, C. Petit, V. Pitchon - *J. Catal.* 269 (2010) 26
- (69) A. Gabelnick, A. Capitano, S. Kane, J. Gland, D. Fischer - *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 143
- (70) D.J. Burnett, A.M. Gabelnick, D.A. Fischer, A.L. Marsh, J.L. Gland - *J. Catal.* 230 (2005) 282
- (71) J.M.A. Harmsen, J.H.B.J. Hoebink, J.C. Schouten - *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 2019
- (72) S. Deshmukh, M. Zhang, V. Kovalchuk, J. d'Itri - *Appl. Catal. B: Environ.* 45 (2003) 135
- (73) H. Wong, M. Cesa, J. Golab, J. Brazdil, W. Green - *Appl. Catal. A: Gen.* 303 (2006) 177
- (74) P. Concepción, P. Botella, J.M. López Nieto - *Appl. Catal. A: Gen.* 278 (2004) 45
- (75) J. Haber, W. Turek - *J. Catal.* 190 (2000) 320
- (76) J. Xie, Q. Zang, K. Chuang - *Appl. Catal. A: Gen.* 220 (2001) 215
- (77) R. Ferreira, P. Oliveira, F. Noronha - *Appl. Catal. B: Environ.* 29 (2001) 275
- (78) R. Ferreira, P. Oliveira, F. Noronha - *Appl. Catal. B: Environ.* 50 (2004) 243
- (79) T. García, B. Solsona, D. Carzola-Amorós, A. Linares-Solano, S. Taylor - *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 66

CAPÍTULO III

Sección experimental

III.1. DROGAS Y REACTIVOS.....	III-3
III.1.1. Gases	III-3
III.1.2. Precursores metálicos	III-3
III.1.3. Reactivos	III-4
III.1.4. Soportes comerciales	III-4
III.2. PREPARACIÓN DE SOPORTES	III-4
III.2.1. CeO₂ preparado por precipitación.....	III-4
III.2.2. CeO₂ preparado por descomposición.....	III-5
III.2.3 Soportes CeO₂-Al₂O₃, V₂O₅-Al₂O₃ y V₂O₅-TiO₂	III-5
III.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	III-6
III.3.1. Acondicionamiento de soportes	III-6
III.3.2. Descripción del método de impregnación.....	III-7
III.3.3. Impregnación de los soportes	III-7
III.3.4. Tratamiento térmico de los catalizadores.....	III-8
III.4. CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y	
CATALIZADORES.....	III-9
III.4.1. Superficie específica (Sg).....	III-10
III.4.1.1. Fundamentos del método.....	III-10
III.4.1.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-11
III.4.2. Difracción de rayos X.....	III-13
III.4.2.1. Fundamentos de la técnica.....	III-13
III.4.2.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-15
III.4.3. Quimisorción selectiva de gases.....	III-16
III.4.3.1. Quimisorción a temperatura ambiente.....	III-16
III.4.3.1.a. Fundamentos de la técnica.....	III-16
III.4.3.1.b. Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-18
III.4.3.2. Quimisorción a baja temperatura.....	III-24
III.4.3.2.a. Fundamentos de la técnica.....	III-24
III.4.3.2.b. Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-24
III.4.3.3. Quimisorción a alta temperatura.....	III-25

III.4.3.3.a.	Fundamentos de la técnica.....	III-25
III.4.3.3.b.	Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-25
III.4.4.	Capacidad de almacenamiento de O₂: técnica por pulsos ..	III-26
III.4.4.1.	Fundamentos de la técnica.....	III-26
III.4.4.2.	Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-27
III.4.5.	Desorción a temperatura programada de NH₃ (DTP – NH₃)	III-28
III.4.5.1.	Fundamentos de la técnica.....	III-28
III.4.5.2.	Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-29
III.4.6.	Reducción a temperatura programada (RTP).....	III-31
III.4.6.1.	Fundamentos de la técnica.....	III-31
III.4.6.2.	Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-32
III.4.7.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de piridina adsorbida (FT-IR pir).....	III-33
III.4.7.1.	Fundamentos de la técnica.....	III-33
III.4.7.2.	Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-34
III.4.8.	Espectroscopía Raman	III-36
III.4.8.1.	Fundamentos de la técnica.....	III-36
III.4.8.2.	Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-37
III.4.9.	Microscopía electrónica.....	III-38
III.4.9.1.	Fundamentos de la técnica.....	III-38
III.4.9.2.	SEM - Procedimiento y condiciones experimentales	III-39
III.4.9.3.	TEM - Procedimiento y condiciones experimentales	III-40
III.4.10.	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	III-41
III.4.10.1.	Fundamentos de la técnica.....	III-41
III.4.10.2.	Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-43
III.5.	ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	III-44
III.5.1.	Descripción del equipo de reacción	III-44
III.5.1.1.	Sistema de alimentación de reactivos líquidos y gaseosos ...	III-45
III.5.1.2.	Sistema de calentamiento, medición y control de temperatura	III-45
III.5.1.3.	Sistema de análisis de gases de salida	III-46
III.5.1.4.	Sistema de adquisición y registros de datos	III-46
III.5.2.	Descripción de los ensayos catalíticos	III-47
III.5.2.1.	Experiencias de <i>conversión – Temperatura</i>	III-48
III.5.2.2.	Experiencias de <i>conversión – tiempo</i>	III-48
III.6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	III-51

III.1. DROGAS Y REACTIVOS

III.1.1. Gases

- Hidrógeno [H₂], grado 4,5 - marca AGA.
- Nitrógeno [N₂], grado 4,8 - marca AGA.
- Aire, grado industrial - marca AGA.
- Helio [He], grado 5,0 - marca AGA.
- Argón [Ar], grado 4,8 - marca AGA.
- Mezcla H₂/Ar - 5% en vol. de H₂ (5% ± 0,1%) - marca AGA.
- Mezcla NH₃/He – 1,01 % en vol. de NH₃ - marca AGA.
- Monóxido de carbono [CO] 99,3% de pureza - marca Matheson.
- Propano [C₃H₈] 99,3 % de pureza - marca AGA.
- Propileno [C₃H₆] 99,97 % de pureza - marca Matheson.
- Metano [CH₄], 99,5 % de pureza - marca PRAXAIR.

III.1.2. Precursores metálicos

- Ácido cloroplatínico [H₂PtCl₆] reactivo analítico - marca Aldrich.
- Nitrato de tetramin platino [Pt(NH₃)₄(NO₃)₂] reactivo analítico (99,99%) - marca Aldrich.
- Nitrato de Paladio [Pd(NO₃)₂.H₂O] reactivo analítico (98%) - marca Aldrich

III.1.3. Reactivos

- Metavanadato de amonio [NH_4VO_3], grado analítico - marca Aldrich.
- Nitrato de Cerio hexahidratado [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], grado analítico - marca Aldrich.
- Hidróxido de amonio [NH_4OH], grado comercial 28% - marca Cicarelli.
- Benceno [C_6H_6], grado analítico 99,7 % - marca Merck.
- Bicarbonato de amonio [HCO_3NH_4], grado analítico 99,7% - marca Anedra.

III.1.4. Soportes comerciales

- γ - Alúmina [$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$], marca Cyanamid Ketjen CK 300.
- Óxido de cerio [CeO_2 HS-AS], marca Rodhia.
- Óxido de titanio [TiO_2 P-25], marca Degussa.

III.2. PREPARACIÓN DE SOPORTES

III.2.1. CeO_2 preparado por precipitación

El CeO_2 se obtuvo mediante la precipitación de nitrato de cerio [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] según la técnica descrita por Rossignol y col (1). La concentración de la solución de nitrato de cerio utilizada fue 12 % P/P de Ce. A esta solución se le agregó gota a gota hidróxido de amonio hasta alcanzar un pH: 9 - 10, con agitación continua manteniendo la temperatura a 50 °C. Una vez alcanzado el valor de pH deseado, se mantuvo en agitación durante 30 minutos, luego filtró y lavó el precipitado

obtenido con agua destilada. El precipitado obtenido se secó en estufa a 120°C durante 16 h. El material sólido se molió en un mortero para obtener un polvo fino y fue calcinado en aire con un caudal de 60cc/min durante 4h. Se calcinó a diferentes temperaturas: 300, 400, 500 y 600°C respectivamente.

III.2.2. CeO₂ preparado por descomposición

Este método fue realizado a partir de la patente publicada por Bonneau y col. (2). A través de la precipitación de una solución de nitrato de cerio con bicarbonato de sodio se obtiene carbonato de cerio y por *descomposición* de éste se obtiene el óxido de cerio. Se preparó una solución de nitrato de cerio [Ce(NO₃)₃.6H₂O] a la que se le agregó gota a gota a una solución de bicarbonato de amonio [HCO₃NH₄] en agitación continua a temperatura ambiente. La mezcla fue cambiando de color, de transparente a blanco, observándose el desprendimiento de gases, probablemente CO₂. Una vez finalizado el agregado de la solución se mantuvo en agitación durante 1 hora. El gel blanco se colocó sobre una placa de vidrio y se llevó a estufa a temperatura de 70°C durante 24h para obtener el material seco. Finalizado el secado se muele el sólido en un mortero para obtener el material en polvo, que luego fue calcinado a 500°C en aire con un caudal de 60cc/min durante 4h.

III.2.3 Soportes CeO₂-Al₂O₃, V₂O₅-Al₂O₃ y V₂O₅-TiO₂

Teniendo en cuenta los objetivos planteados en la tesis se prepararon soportes mixtos de CeO₂-Al₂O₃, V₂O₅-Al₂O₃ y V₂O₅-TiO₂. Los dos primeros se prepararon mediante la impregnación de una alúmina comercial con soluciones precursoras CeO₂ y V₂O₅. El soporte de V₂O₅-TiO₂ se obtuvo por impregnación de una titania comercial

con solución de metavanadato de amonio. Los métodos de impregnación utilizados fueron impregnación a humedad incipiente e impregnación húmeda (ver *sección III.2.4.2*).

En la *tabla III.1* se detallan los soportes modificados preparados, las soluciones precursoras y la nomenclatura utilizada a lo largo de la tesis. Luego de ser impregnados se los secó en estufa durante 12 h a 100°C y se los calcinó a 500°C en aire con un caudal de 60 cc/min durante 4 h.

Tabla III.1. Soportes modificados, denominación y precursores utilizados

Soporte	Soporte modificado	Nomenclatura	Solución precursora
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ce-A	Nitrato de cerio
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$	V-A	Metavanadato de amonio
TiO_2	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	V-T	Metavanadato de amonio

III.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

III.3.1. Acondicionamiento de soportes

Previo a la preparación del catalizador, cada soporte fue acondicionado para que la impregnación del metal resulte más homogénea. Este acondicionamiento consistió en una calcinación en flujo de aire de 60 cc/min en un rango de temperaturas entre 300 y 600°C dependiendo del tipo de soporte; la velocidad de calentamiento utilizada fue 10°C/min durante 4 h.

III.3.2. Descripción del método de impregnación

Los catalizadores metálicos soportados fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente (3). En este método un volumen determinado de solución que contiene el precursor del elemento activo elegido, es totalmente adsorbido en los poros del soporte (4). Esto último es posible, ya que la cantidad de solución agregada corresponde al *volumen de mojado* del soporte y depende de cada material. El *volumen de mojado* es la cantidad de solución que acepta el soporte sin que quede un exceso de líquido sobrenadante. Este volumen depende del tipo de material y por lo tanto se debe determinar para cada uno de los soportes individualmente.

III.3.3. Impregnación de los soportes

Una vez acondicionados los soportes se procedió a la impregnación con la solución precursora del metal noble. En base a la carga metálica teórica requerida en el catalizador, se determinó el volumen de solución precursora necesaria para la impregnación a humedad incipiente. Todos los catalizadores se prepararon con cantidades entre 0,4 y 0,5 % teórico de metal.

Las soluciones precursoras utilizadas fueron:

- Solución de **Pt** $(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ Concentración: 4,2 g Pt/L solución.
- Solución de $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]$ Concentración: 8,62 g Pt/L solución
- Solución de **Pd** $(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Concentración: 1,46 g Pd/L solución

Luego de la impregnación, el sólido llevó a estufa a 80°C durante 12 h.

III.3.4. Tratamiento térmico de los catalizadores

Luego del secado, la etapa siguiente la calcinación del catalizador. El equipo de tratamientos térmicos se presenta en la *figura III.1*, que consta de dos líneas de tratamiento independientes.

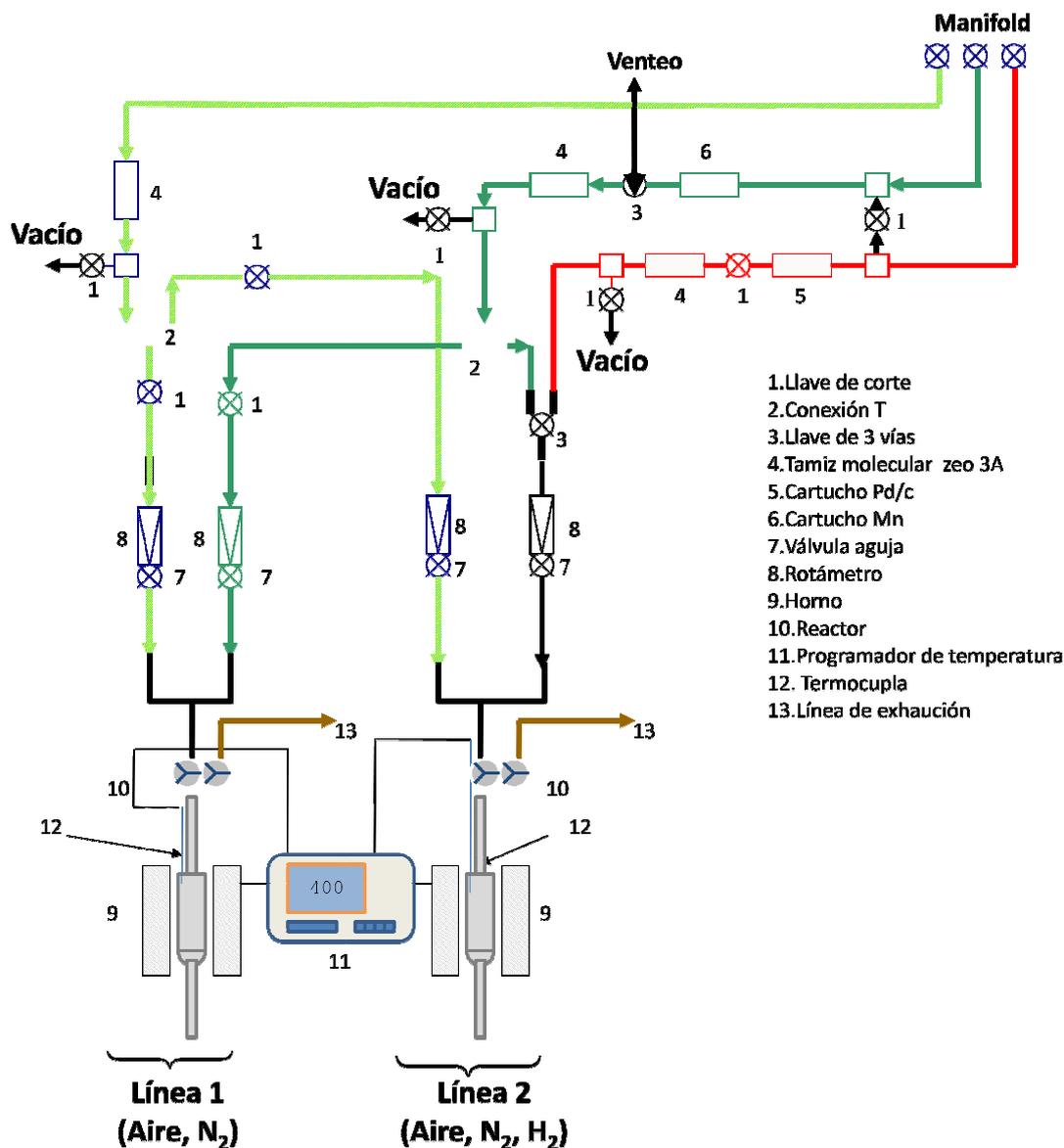


Figura III.1. Esquema del equipo de tratamientos térmicos

Cada línea dispone de un horno de calentamiento con controlador PID de temperatura que permite realizar diferentes programas de rampas y mesetas de

temperatura según el tratamiento a realizar: calcinación o reducción. Además, se cuenta con termocuplas que permiten controlar y medir la temperatura en el reactor, estando conectadas a los respectivos controladores.

Cada línea tiene llaves de corte y rotámetros de manera de poder elegir y regular el flujo de gas que pasa por el lecho de catalizador. Los reactores son de vidrio o cuarzo. El efluente de salida del reactor es enviado a un sistema de exhaustión.

El diseño del equipo permite seleccionar alternativamente los siguientes gases: aire, N₂ e H₂. Este equipo fue utilizado para el acondicionamiento de los soportes y calcinación de los catalizadores. La finalidad de la calcinación es la descomposición del precursor depositado sobre el soporte, para obtener el óxido metálico correspondiente. Los catalizadores fueron calcinados en flujo de aire a 60 cc/min y con un programa de calentamiento según el soporte. Los catalizadores también fueron reducidos entre 300°C y 500°C, dependiendo del catalizador, en flujo de H₂ a 60cc/min durante 4h. Igualmente, previo a la experiencia de actividad catalítica todos los catalizadores fueron reducidos *in situ* durante 1h a 400°C en flujo de H₂.

III.4. CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES

La caracterización de los soportes y catalizadores se efectuó mediante diversas técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas, que permitieron conocer y estudiar la estructura y propiedades fisicoquímicas de los mismos.

III.4.1. Superficie específica (S_g)

III.4.1.1. Fundamentos del método

El método BET (Brunauer, Emmet y Teller) (5) es el método más empleado para determinar superficie específica (S_g) a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte, usualmente N₂, sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas (-196°C en el caso del N₂).

El cálculo de S_g se basa en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Se emplea la representación gráfica de la isoterma BET en su forma linealizada cuya expresión matemática adopta la forma presentada en la *ecuación III.1*:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_M \cdot C} + \left(\frac{C - 1}{V_M \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación III.1}$$

donde:

V: volumen de gas adsorbido a una presión parcial P del adsorbato, expresado en condiciones estándar de temperatura y presión (0 °C y 101,2 KPa) [mLSTP].

P₀: presión de saturación del N₂ a -196 °C [KPa].

V_M: volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre el sólido expresado en condiciones estándar de temperatura y presión [mL STP].

P/P₀: presión relativa del adsorbato.

C: constante relacionada con la energía de adsorción neta. Siendo la expresión para esta energía:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}\right) \qquad \text{Ecuación III.2}$$

donde:

E_1 : calor de adsorción de la primera capa de moléculas adsorbidas.

E_L : calor de adsorción de la segunda capa de moléculas y de las capas superiores, que es igual al calor de licuefacción.

R: constante de los gases.

T: temperatura absoluta.

Al estar la constante C relacionada con la energía de adsorción de la primera capa adsorbida, su valor es un índice de la magnitud de las interacciones adsorbente-adsorbato.

Esta técnica de caracterización se utilizó para obtener la Sg de los soportes y para verificar si el método de preparación afecta las propiedades texturales características de los soportes. En otras palabras, comprobar si al impregnar y calcinar, los soportes mantuvieran los valores de superficie específica, de tamaño promedio de poro y la forma de la distribución de tamaños de poro característicos del soporte.

III.4.1.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Se determinó la superficie específica por el método BET y la distribución de tamaños de poro y tamaño promedio de poro por el método BJH (6). Esta determinación se realizó para todos los soportes utilizados. Como se consideró que la carga metálica es insignificante en la variación de la superficie específica dado la baja concentración de metal, no se hicieron mediciones de Sg en los catalizadores. Las experiencias se realizaron sobre las muestras calcinadas en un sortómetro Quantachrome Autosorb I.

Las muestras, previamente pesadas, se cargaron en un reactor y fueron desgasadas a 200°C. A continuación se determinaron las isothermas de adsorción de N₂ a -196°C mediante un método volumétrico. Para ello se introdujeron sucesivas cantidades de N₂ a presiones crecientes en el reactor que contenía la muestra a -196°C (temperatura de N₂ líquido). Se dejó transcurrir cierto tiempo para permitir que se establezca el equilibrio de adsorción en cada punto y poder medir el volumen de gas adsorbido en función de la presión del gas. De esta forma se obtuvieron los valores de V y P que permitieron construir la isoterma de adsorción característica de cada muestra. Aplicando la ecuación de BET en su forma linealizada, *ecuación III.1*, se determinó la superficie específica del sólido. Adicionalmente se calculó la distribución de tamaño de poros (DTP), así como el diámetro de poro promedio por el método BJH.

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa (V_M) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones relativas de adsorbato (N₂) comprendido entre 0,05 y 0,3. Representando P/ [V. (P_o-P)] frente a P/P_o y teniendo en cuenta la *ecuación III.1* se obtiene una recta cuya pendiente es [(C-1)/V_M.C] y la ordenada al origen es [1/(V_M.C)]. Si se define a la pendiente como α y a la ordenada de origen como β, se tiene:

$$\alpha = \left(\frac{C - 1}{V_M \cdot C} \right) \quad \text{Ecuación III.3}$$

$$\beta = \left(\frac{1}{V_M \cdot C} \right) \quad \text{Ecuación III.4}$$

A partir de estas dos constantes obtenidas experimentalmente es posible determinar el valor del volumen de la monocapa (V_M) por medio de la *ecuación III.5*

$$V_M = \frac{1}{(\alpha + \beta)} \quad \text{Ecuación III.5}$$

Conociendo el valor del volumen de la monocapa, es posible calcular el valor de la superficie específica S_g mediante la siguiente ecuación:

$$S_g = \frac{10^{-20} \cdot V_M \cdot N_o \cdot \sigma}{v \cdot W} = \frac{4,35 \cdot V_M}{W} \quad \text{Ecuación III.6}$$

donde:

S_g : superficie específica [m^2/g].

V_M : volumen de gas requerido para formar una monocapa [mL].

v : volumen molar [22400 mL/mol].

N_o : número de Avogadro [$6,022 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol].

W : masa de muestra [g].

σ : área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida [$16,2 \text{ \AA}^2$ a -196°C].

III.4.2. Difracción de rayos X

III.4.2.1. Fundamentos de la técnica

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para la determinación de la estructura cristalina de los materiales. El fundamento de este método radica en la definición de cristal, que es una distribución regular, repetitiva y ordenada en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X. Por lo tanto, el

crystal, de acuerdo a las leyes ópticas puede producir fenómenos de difracción de la radiación característica. La intensidad de los haces difractados depende del tipo de átomo contenido en el cristal y de su localización en la celda reticular unitaria, mientras que el ángulo al que se produce el fenómeno de difracción depende únicamente de la forma de la unidad repetitiva del cristal y de la longitud de onda del haz. Por último, la potencia dispersora de un átomo depende del número de electrones que posee.

Considerando todas estas características del fenómeno de difracción, no existen dos sustancias que tengan patrones de difracción idénticos cuando se tiene en cuenta la ubicación y la intensidad de todas las líneas de difracción (7)

Los átomos localizados exactamente sobre los planos de un cristal contribuyen a la intensidad del haz difractado y los que están dispuestos exactamente en la parte media entre los planos ejercen una interferencia destructiva máxima, mientras que los átomos localizados en posiciones intermedias pueden interferir constructiva o destructivamente. En la difracción, los rayos dispersados que estén en fase darán lugar a la interferencia constructiva, y los que no están en fase darán lugar a la interferencia destructiva. Para la interferencia constructiva, se cumple la ley de Bragg (8):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

Ecuación III.7

donde:

d: distancia interplanar

λ : longitud de onda de la fuente de rayos X

n: número entero que representa el orden de difracción

θ : ángulo de difracción

La técnica de DRX se basa en hacer incidir un haz de rayos X de longitud de onda fija sobre una muestra plana del sólido mientras se va modificando progresivamente el ángulo de incidencia θ o “barriendo” el ángulo como se llama comúnmente.

III.4.2.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Las experiencias de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X Shimadzu XD-D1 en la configuración Bragg-Brentano en el formato $\theta:2\theta$. La radiación utilizada correspondió al $\text{CuK}\alpha$ y se utilizó un filtro de Ni, lográndose una longitud de onda característica $\lambda \text{CuK}\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$. Mediante la adquisición de datos se obtiene el difractograma con la siguiente información: posición, intensidad relativa y ancho medio de las líneas de difracción de rayos X.

Las muestras fueron colocadas en el portamuestra finamente molidas y acondicionadas para tal fin. Los espectros fueron obtenidos en un rango de $\theta = 10$ y 90° con un barrido continuo a razón de $2^\circ/\text{min}$.

Los espectros de difracción obtenidos permitieron identificar las fases cristalinas presentes en la muestra, determinar la estructura cristalina, estimar un tamaño de partícula promedio y determinar el grado de cristalinidad.

Estimación del tamaño promedio de cristal

El ancho de los picos de difracción depende de lo perfecto que es el cristal y de su tamaño. A medida que crece el tamaño medio de los cristales disminuye la extensión angular del pico haciéndose más agudos. La determinación del tamaño medio del cristal se hace a partir del difractograma mediante la ecuación de Debye-Scherrer. Esta

ecuación relaciona el ancho medio de un pico de difracción (FWHM) con el número de planos apilados correspondientes a esa orientación, entonces el tamaño del cristal se estima multiplicando la distancia interplanar, d , por el número de planos apilados en esa dirección. Bajo estas consideraciones se deduce la ecuación de Debye-Scherrer:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta} \quad \text{Ecuación III.8}$$

donde:

L : tamaño promedio del cristal (Å).

K : factor de forma del cristal, vale entre 0,7-1,7.

θ : ángulo de difracción del pico de referencia (grados).

b : ancho del pico de referencia a la altura media (FWHM) (rad).

λ : longitud de onda de los rayos X utilizados (Å).

III.4.3. Quimisorción selectiva de gases

III.4.3.1. Quimisorción a temperatura ambiente

III.4.3.1.a. Fundamentos de la técnica

La quimisorción selectiva de gases, en este caso particular utilizando H_2 para los catalizadores de Pt, es un método que brinda información acerca de la dispersión del metal M soportado. La dispersión metálica (D_M) se define como:

$$D_M = \frac{n_M^S}{n_M^T} \quad \text{Ecuación III.9}$$

donde:

n_M^S : número de átomos de metal M en la superficie

n_M^T : número total de átomos de metal M.

La técnica consiste en determinar la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa quimisorbida sobre el metal. Esta quimisorción es selectiva porque el gas empleado se une químicamente sólo a los átomos metálicos superficiales. En esto se diferencia del método BET en que el gas se adsorbe débilmente y en forma no selectiva sobre toda la superficie expuesta, metal y soporte.

Los resultados obtenidos con la técnica de quimisorción dependen de las condiciones experimentales bajo las cuales los gases se adsorben sobre los metales y su correspondiente estequiometría. La estequiometría de adsorción se determina midiendo la adsorción de un determinado gas sobre un metal puro de área superficial conocida. Se observa comúnmente que la relación adsorbato/metal es cercana a la unidad para catalizadores en los que el tamaño promedio de las partículas es cercano a 10 Å o menor, en cuyo caso, la gran mayoría de los átomos metálicos se encuentran en la superficie.

Los gases más comúnmente usados en quimisorción son H₂, O₂ y CO; los dos primeros se quimisorben disociativamente sobre la mayoría de los metales (9-11)

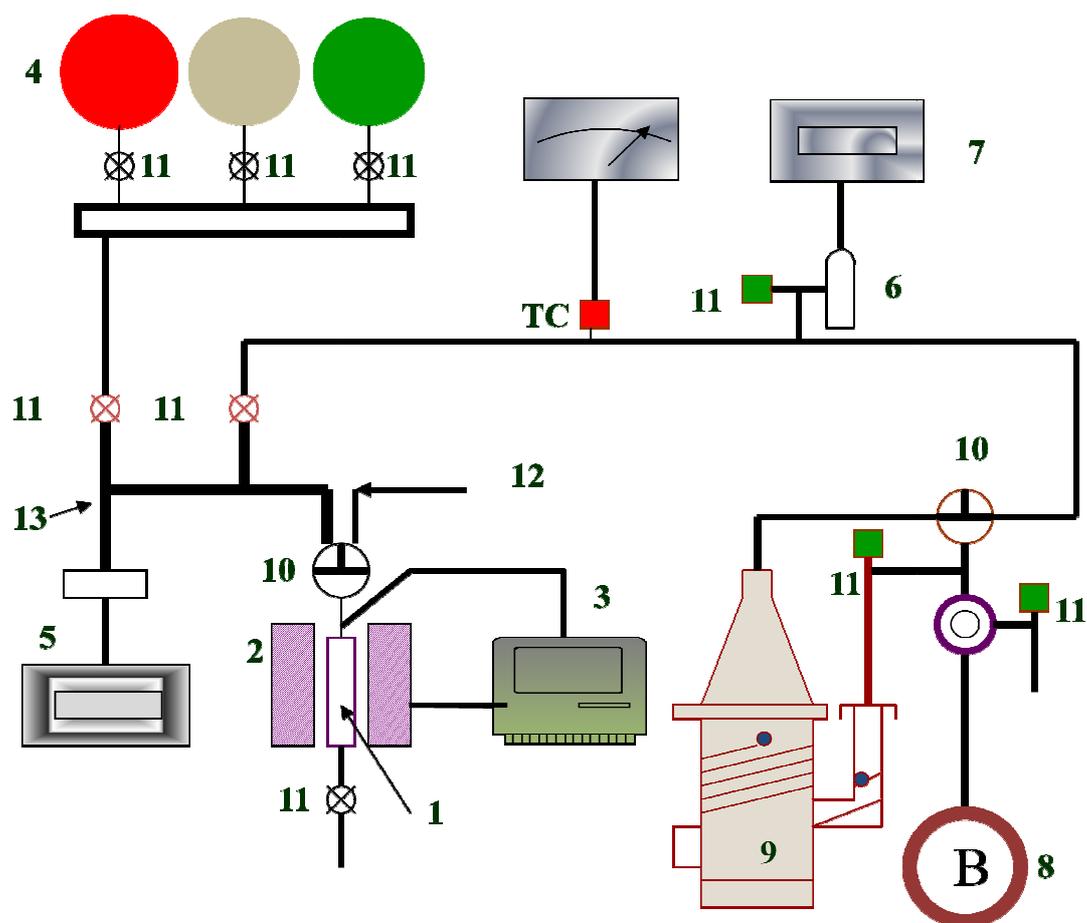
En el presente trabajo se utilizaron dos métodos para determinar la dispersión metálica de los catalizadores: quimisorción volumétrica estática de H₂ y quimisorción por pulsos de H₂ a baja temperatura.

La quimisorción volumétrica estática consiste en medir la presión de gas en un volumen conocido, que luego se expande a otro volumen también conocido, donde se encuentra el catalizador, y medir nuevamente la presión. En este caso el gas utilizado fue básicamente H₂ y la dispersión metálica de los catalizadores se obtuvo por el método de la doble isoterma (11,12). Este método consiste en determinar el hidrógeno

total adsorbido mediante la isoterma total y el hidrógeno reversible mediante la isoterma reversible. El H₂ quimisorbido en forma irreversible es la diferencia entre el total y el reversible. El método volumétrico estático tiene la ventaja de contar con una elevada precisión y flexibilidad y la posibilidad de determinar dispersiones metálicas en catalizadores con bajo contenido de metal. Pero su principal desventaja es el tiempo que insume la realización de la isoterma debido a que se debe alcanzar la presión de equilibrio entre lo que se adsorbe y lo que está en fase gas.

III.4.3.1.b. Procedimiento y condiciones experimentales

La determinación del volumen de hidrógeno quimisorbido por mol de metal se realizó en un equipo para tal fin, esquematizado en la *figura III.2*:



- 1-Reactor tubular de volumen muerto conocido
- 2-Horno calefactor
- 3-Controlador de temperatura
- 4-Almacenamiento de gas
- 5-Medidor de presión
- 6-Lámpara de ionización
- 7-Lector de vacío
- 8-Bomba mecánica
- 9-Bomba difusora
- 10-Llave 3 vías
- 11-Llave corte
- 12-Entrada de gases para pretratamientos
- 13-Sección de volumen muerto conocido

Figura III.2. Equipo volumétrico estático para quimisorción selectiva de gases

En el esquema de la *figura III.2*, la sección [13] tiene un volumen conocido, al igual que el reactor que contiene la muestra, los cuales fueron determinados con helio. El *volumen muerto* del reactor se midió en cada experimento con la muestra a analizar. Antes de comenzar con la quimisorción se realiza un pretratamiento en H₂ a alta

temperatura, para esto el sistema permite realizar la reducción *in situ* con hidrógeno cuyo caudal es 80 mL/min.

Finalizado el pretratamiento, se realiza la evacuación del sistema generalmente a la temperatura de reducción, mediante una bomba mecánica acoplada a una bomba difusora de aceite (Varian). El vacío inicial alcanzado en todos los casos fue de alrededor de $5 \cdot 10^{-5}$ mmHg, medido con un sistema dual de sensores Pirani de temocupla (vacío primario) y lámpara de ionización (alto vacío, marca MKS). Finalizado el período de evacuación a alta temperatura, se enfría el sistema ya que las mediciones de volumen de gas quimisorbido fueron realizadas a temperatura ambiente. Se tomaron cinco puntos para cada isoterma, a presiones entre 5 y 100 mmHg.

La primera isoterma, correspondiente al hidrógeno total adsorbido, se construyó admitiendo en la sección de volumen muerto conocido una presión de hidrógeno conocida. Luego se conectó la sección [13] al reactor con la muestra pretratada, y se midió la presión alcanzada utilizando un medidor de presión MKS Baratron. Cuando la lectura se estabilizó, en un tiempo prefijado de 15 minutos, se registró la presión de equilibrio. El volumen total de hidrógeno quimisorbido en este punto, se calculó mediante la ecuación III.10:

$$V_1^T = \left[P_1 V_S - P_2 (V_S + V_R) \cdot \frac{298}{T \cdot P} \right] \quad \text{Ecuación III.10}$$

donde:

V_1^T : Volumen total de hidrógeno quimisorbido en el punto 1 de la isoterma (mL).

P_1 : Presión de hidrógeno admitida en la sección (13)(atm).

P_2 : Presión alcanzada por el sistema luego de la expansión al reactor (atm).

V_S : Volumen de la sección (13) (mL).

V_R : Volumen muerto del reactor (mL).

T: Temperatura ambiente (K).

P: Presión en condiciones normales (1 atm).

Luego de medida la presión final (P_2), se cerró la válvula entre la sección [13] y el reactor. A continuación, se admite H_2 que corresponde a la P_1 del segundo punto de la isoterma. La nueva cantidad de hidrógeno incorporada al sistema fue calculada considerando la cantidad de hidrógeno remanente del punto anterior. Los siguientes puntos de la isoterma se midieron de la misma manera, considerando siempre el remanente de hidrógeno del punto anterior. Así, la ecuación para la medición de los restantes puntos de la isoterma resulta:

$$V_i^T = [(P_i - P_{i-1})V_S - P_i^*(V_S + V_R) + P_{i-1}^*V_R] \frac{298}{T \cdot P} \quad \text{Ecuación III.11}$$

donde ahora:

V_i^T : Volumen total de hidrógeno adsorbido en el punto i (mL).

P_i : Presión de hidrógeno admitida en la sección [13] para el punto i (atm).

P_{i-1}^* : Presión final del punto $i-1$ (atm).

P: Presión en condiciones normales (1 atm).

P_i^* : Presión alcanzada en el punto i luego de la expansión del H_2 al reactor (atm).

Luego de completar la lectura de todos los puntos de la isoterma, se evacuó nuevamente el sistema hasta $5 \cdot 10^{-5}$ mmHg a temperatura ambiente durante 1 hora. Esto elimina el hidrógeno quimisorbido reversiblemente. A continuación, se realizó la segunda isoterma de adsorción. Los volúmenes total y reversible de hidrógeno adsorbido se obtuvieron linealizando la isoterma de Langmuir, y utilizando los últimos

cuatro puntos a mayor presión. De la diferencia entre el volumen total y el reversible se obtuvo el volumen de hidrógeno quimisorbido irreversiblemente [V_{H_2}]. Con este dato, el volumen quimisorbido por mol de metal [v_{H_2}] se obtuvo mediante el siguiente cálculo:

$$v_{H_2} = \frac{V_{H_2} \cdot PA}{w \cdot w_m} \quad \text{Ecuación III.12}$$

donde:

v_{H_2} : Volumen de hidrógeno quimisorbido por mol de metal [L/mol metal].

V_{H_2} : Volumen de hidrógeno quimisorbido [L].

PA: Peso del metal [g/mol].

w: Masa de catalizador [g].

w_m : Carga metálica del catalizador [g metal/ g catalizador].

A partir de v_{H_2} , las dispersiones metálicas se obtuvieron con la siguiente ecuación:

$$D(\%) = \frac{v_{H_2} \cdot \varphi_M}{R \cdot 273,15} \quad \text{Ecuación III.13}$$

donde:

φ_M : Estequiometría de la quimisorción del hidrógeno sobre el metal [moles metal/mol H_2].

R: Constante universal de los gases (L.atm.mol⁻¹.K⁻¹).

La estequiometría de adsorción (φ_M) de H_2 para el Pt es 1.

La determinación del tamaño de partícula metálica a partir de los datos de dispersión metálica se efectuó mediante un modelo de partícula cúbica. Considerando a

la partícula como un cubo de lado \bar{d} apoyado por una de sus caras sobre el soporte, la ecuación que relaciona la dispersión metálica con \bar{d} es la siguiente:

$$\bar{d} = \frac{5 \cdot PA \cdot c}{D \cdot \rho_M \cdot N_A \cdot 10^{-8}} \quad \text{Ecuación III.14}$$

donde:

\bar{d} : Diámetro promedio de partícula [Å].

PA: Peso atómico del metal [g/mol].

D: Dispersión metálica.

ρ_M : Densidad del metal [g/cm³].

N_A : Número de Avogadro.

c: Densidad de átomos expuestos [átomos/cm²].

La densidad de átomos expuestos c varía ligeramente según el metal y según el plano cristalino, con valores que oscilan entre 1,2 y $1,6 \cdot 10^{15}$ átomos/cm². En virtud de lo anterior, se adoptó para el parámetro c un valor promedio de $1,5 \cdot 10^{15}$ átomos/cm² para todos los elementos, sin que en la estimación del tamaño de partícula se agregue un error significativo (13-17).

Para el caso de los catalizadores de Pd soportado, la determinación de la dispersión metálica empleando H₂ no es adecuada debido a que este gas forma hidruros de Pd a temperaturas y presiones relativamente bajas. Por lo tanto, la dispersión de Pd se determinó mediante quimisorción volumétrica estática de CO usando la misma metodología y ecuaciones que las descritas en la sección a excepción del coeficiente estequiométrico φ_M que para este caso es 1,15 moles de Pd/mol (18).

III.4.3.2. Quimisorción a baja temperatura

III.4.3.2.a. Fundamentos de la técnica

La determinación de la dispersión en catalizadores de Pt/CeO₂ y Pt/CeO₂-Al₂O₃ se realizó mediante quimisorción de H₂ a -50°C. Cuando la medición se efectúa a temperatura ambiente, el H₂ se disocia en el Pt generando especies H que luego difunden en el soporte (fenómeno de *spillover*), por lo que el consumo de hidrógeno es mayor (19). Al realizar la adsorción de H₂ a baja temperatura, estas especies H se inmovilizan y se logra determinar el volumen de H₂ quimisorbido solamente por el Pt (20).

III.4.3.2.b. Procedimiento y condiciones experimentales

La quimisorción por pulsos de H₂ a (-50°C) se efectuó en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920 que permite operar a temperaturas sub-ambientes y la dispersión metálica se obtuvo mediante un software propio del equipamiento a partir de los valores de las áreas de los pulsos.

Este método consiste en hacer pasar sobre una muestra reducida y limpia, una corriente de gas inerte, en la cual se inyectan pulsos de cantidad conocida del gas a adsorber (hidrógeno, en nuestro caso). La cantidad del gas que sale del reactor fue enviada a un detector de conductividad térmica acoplado a un sistema de lectura que permitió la obtención de los datos a través de un software específico.

Las señales obtenidas fueron visualizadas en forma de pulso. En los casos en los que existió adsorción total del gas sobre la superficie, se observó en los primeros pulsos

el consumo total del gas inyectado y no se obtuvo ninguna señal de salida. A medida que el catalizador se fue saturando debido a que la adsorción del gas en el catalizador fue disminuyendo, los pulsos que se registraron a la salida fueron más grandes. Una vez alcanzada la saturación, la cantidad de gas adsorbida por el catalizador permaneció constante. Este método tiene la ventaja de ser rápido y de fácil automatización.

III.4.3.3. Quimisorción a alta temperatura

III.4.3.3.a. Fundamentos de la técnica

La quimisorción de gases a alta temperatura se determinó en soportes con V_2O_5 y CeO_2 . Esta técnica se utilizó en soportes impregnados con vanadio para obtener los valores a los que se alcanza la monocapa teniendo en cuenta la concentración en peso de vanadio por unidad de superficie (4,21,22). A partir de estos valores, se pudo calcular la dispersión del vanadio sobre el material soportado. En los soportes y catalizadores con CeO_2 se determinó la quimisorción de O_2 , y fue utilizada para correlacionarla con otra propiedad característica de estos soportes que es la “capacidad de almacenamiento de O_2 ” (23).

III.4.3.3.b. Procedimiento y condiciones experimentales

La quimisorción de O_2 realizó en el equipo estático volumétrico presentado en la *figura III.2* y las muestras fueron cargadas en reactores de cuarzo adaptados para este fin. Antes de la quimisorción se realizó un pretratamiento de reducción *in situ* en flujo de H_2 durante 1h en un rango de temperaturas que variaron entre 300 y 500 °C.

Finalizado este tratamiento se realizó una evacuación *in situ* a la misma temperatura y con un vacío que alcanzó presiones de 10^{-6} mmHg. Luego, los reactores fueron enfriados a temperatura ambiente y se procedió a realizar la experiencia.

El protocolo realizado en estas experiencias se resume a continuación:

- Reducción en flujo de H₂ (60 mL/min) a la temperatura determinada durante 1h.
- Evacuación a la temperatura de reducción.
- Enfriamiento a temperatura ambiente.
- Admisión de O₂ hasta la presión predeterminada, a temperatura ambiente.
- Calentamiento hasta la temperatura de adsorción.
- Mantenimiento a esta temperatura durante el tiempo prefijado (30 min)
- Enfriamiento hasta temperatura ambiente.
- Medición a temperatura ambiente
- Repito el procedimiento hasta obtener 4 mediciones, entre 0 y 100 mmHg de O₂ de presión de admisión.

III.4.4. Capacidad de almacenamiento de O₂: técnica por pulsos

III.4.4.1. Fundamentos de la técnica

Una propiedad que caracteriza a sólidos tales como CeO₂ y ZrO₂, es la capacidad de almacenamiento de oxígeno u OSC por sus siglas en inglés (Oxygen Storage Capacity). Esta propiedad determina la capacidad de almacenar y/o donar oxígeno, dependiendo de las condiciones de la atmósfera. Esta característica es importante sobre todo en aquellos catalizadores con fines medioambientales, y más específicamente en

los catalizadores de los motores a combustión. Estos materiales tienen la habilidad de modificar su comportamiento dependiendo de la atmósfera en la cual trabaja, ya sea almacenando o liberando O₂.

Yao y Yu Yao (23) fueron los primeros en proponer un método de inyección de pulsos de CO y O₂ para determinar esta propiedad. Ellos establecieron dos tipos de capacidades diferentes:

- **OSC** (capacidad de almacenamiento de oxígeno, $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ muestra) determina la cantidad de oxígeno más reactivo y más fácilmente disponible.
- **OSCC** (capacidad de almacenamiento de oxígeno completa, $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ muestra) determina la cantidad de oxígeno máxima o total en las condiciones experimentales.

La técnica ha sido modificada y mejorada en los últimos años pero el fundamento del método sigue basándose en los primeros estudios de Yao y Yao (24 - 27).

III.4.4.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Las experiencias de inyección de pulsos se llevaron a cabo en un equipo de flujo el cual tenía acoplado un analizador de gases por espectrometría de masas marca Baltzers Omnistar. Previo a la entrada al reactor y de acuerdo al tipo de experiencias a realizar, los gases ingresaron a una válvula de 6 vías con un loop de volumen conocido. Los gases de salida fueron monitoreados por un espectrómetro de masas siguiendo las señales de interés correspondiente a las fracciones masa/carga = m/q: 32, 44, 28, 12, 18.

En *tabla III.2* se presenta la forma en que se procedió a realizar las experiencias.

Tabla III.2. Procedimiento para realizar las experiencias de OSC y OSCC

Medición	Secuencia de cambios de flujo y condiciones sobre la muestra
OSC	20% O ₂ /N ₂ (T _{OSC} 1h) → He (T _{OSC} , 5min) → 1 pulso de CO a T _{OSC} → sucesivos pulsos de 20 % O ₂ /N ₂ a T _{OSC} hasta saturación
OSCC	20% O ₂ /N ₂ (T _{OSC} 1h) → He (T _{OSC} , 5min) → sucesivos pulsos de CO a T _{OSC} hasta saturación → sucesivos pulsos de 20 % O ₂ /N ₂ a T _{OSC} hasta saturación

Para realizar la experiencia de OSC primero se realizó una oxidación en flujo de 20 %O₂/N₂ durante 1h a la temperatura determinada para hacer la experiencia (T_{OSC}). Finalizada la oxidación, se barrió con He a la misma temperatura durante 5 min e inmediatamente se comenzó con la secuencia de pulsos. Para esta experiencia se realizó un pulso de CO y luego, sucesivos pulsos de 20 %O₂/N₂ hasta saturación; a la T_{OSC}.

Para realizar la experiencia de OSCC se realizó una oxidación en flujo de 20% O₂/N₂ durante 1h a la temperatura determinada para hacer la experiencia (T_{OSCC}). Finalizada la oxidación se barrió con He a la misma temperatura durante 5min; a continuación, se realizan sucesivos pulsos de CO hasta saturación y luego pulsos de 20% O₂/N₂ hasta saturación.

III.4.5. Desorción a temperatura programada de NH₃ (DTP – NH₃)

III.4.5.1. Fundamentos de la técnica

Este procedimiento es utilizado para determinar la cantidad de sitios ácidos totales presentes en la superficie de los catalizadores, así como también la distribución

de fuerzas de los distintos sitios. Debido a que el NH_3 es una base fuerte no se pueden distinguir por medio de esta técnica la naturaleza de los sitios (sitios ácidos de Bronsted o Lewis), para lo cual se debe recurrir a otro tipo de experiencias.

La técnica consiste en adsorber NH_3 sobre la superficie del sólido a una determinada temperatura y posteriormente desorberlo por calentamiento utilizando una programación lineal de temperatura, registrando la evolución de la señal del NH_3 que se desorbe.

III.4.5.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Para efectuar las experiencias de DTP- NH_3 se utilizaron 400 mg de muestra y se cargó en un reactor tubular de cuarzo, el cual se instaló en el interior de un horno conectado a una unidad de programación de temperatura. El reactor tubular se conectó a un sistema de suministro, purificación y control de caudal de gases. De esta manera se permitió el suministro de diferentes gases, para pretratamiento de las muestras, adsorción de amoníaco y desorción del mismo en flujo de un carrier a medida que aumenta la temperatura. Los gases eluidos del reactor se analizaron por espectrometría de masas utilizando una unidad Baltzers Omnistar. En la *figura III.3* se esquematiza el equipo utilizado para la experiencia.

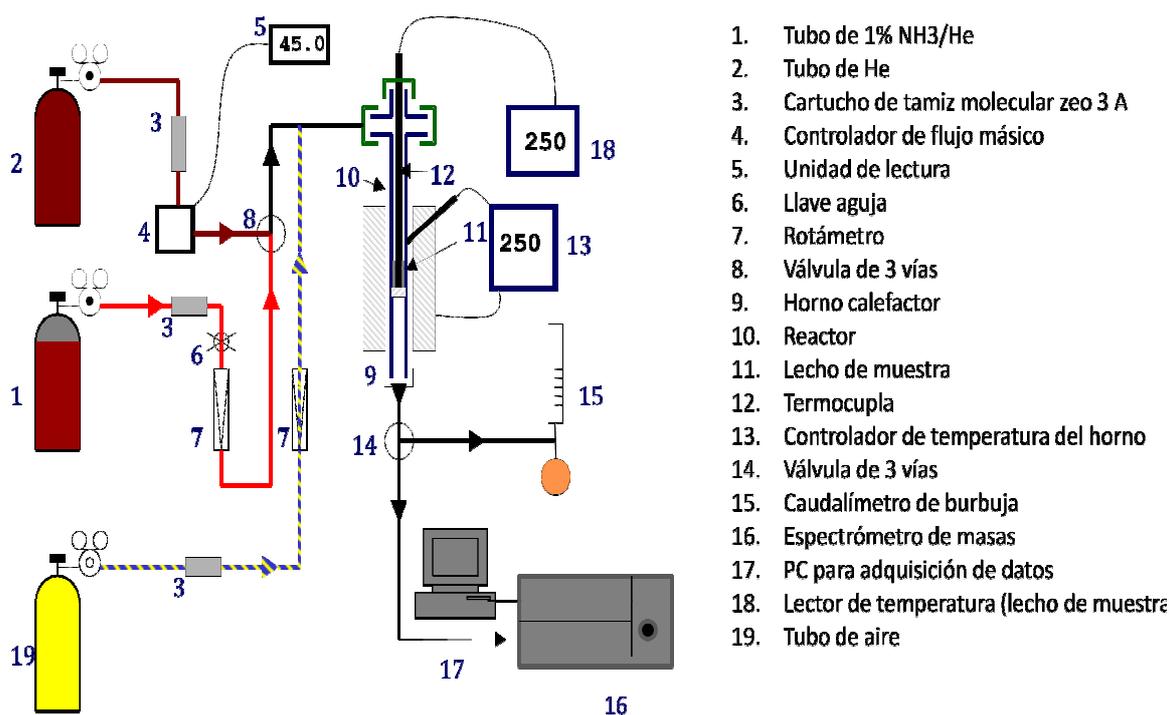


Figura III.3. Esquema del sistema utilizado para experiencias de DTP-NH₃

Las curvas de desorción de amoníaco se construyeron siguiendo la señal correspondiente la relación carga/masa, $m/q=16$. Las etapas de las experiencias de DTP-NH₃ fueron las siguientes:

- Pretratamiento en aire (60 mL/min) a 400°C durante 1 hora.
- Enfriamiento en He (60 mL/min) hasta 100°C.
- Adsorción de NH₃ (1,01%)/He (60 mL/min) hasta alcanzar el cubrimiento de equilibrio de la superficie de la muestra a 100 °C.
- Barrido con He (60 mL/min) a 100 °C (hasta no detectar NH₃ en los gases eluidos del reactor).
- Desorción de NH₃ a temperatura programada, aplicando una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde 100 °C hasta la temperatura final (700°C).

Los datos adquiridos (señal en amperes versus tiempo) fueron convertidos en velocidad de desorción de NH_3 en función del tiempo. Para estos se aplicó la siguiente ecuación:

$$\text{Velocidad de desorción de } \text{NH}_3 \text{ } [\mu\text{mol}/(\text{min.g})] = S \cdot Q_{\text{Carrier}} \cdot f_{\text{cal}} \quad \text{Ecuación III.15}$$

donde:

S: Señal de amoníaco [Amper].

Q_{Carrier} : Caudal molar de carrier (He) [mol/min].

f_{cal} : Factor de calibración calculado como $f_{\text{cal}} = C_{\text{NH}_3}/(S_{\text{std}} - S_z)$

Siendo:

C_{NH_3} : Concentración molar de NH_3 en la mezcla NH_3/He [mol NH_3 /mol total].

S_{std} : Señal producida por la mezcla de NH_3 (1,04%)/He.

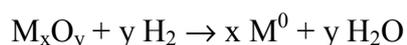
S_z : Cero para la señal $m/e=16$, antes de comenzar la desorción (cero de la señal).

La integración de la curva de velocidad de desorción de amoníaco en función del tiempo corresponde a la densidad másica de sitios ácidos totales. La densidad superficial de sitios ácidos totales es la cantidad anterior dividida por el área específica de la muestra.

III.4.6. Reducción a temperatura programada (RTP)

III.4.6.1. Fundamentos de la técnica

La técnica de reducción a temperatura programada permite caracterizar óxidos metálicos soportados y másicos (28). La reducción de un óxido (M_xO_y) procede a través de la siguiente reacción:



Ecuación III.16

En esta técnica se detecta el consumo de H_2 y la variación de su señal es monitoreada con un detector de conductividad térmica. Los resultados se presentan generalmente como perfiles de la señal del detector en función de la temperatura.

Como resultado de la experiencia se obtiene un perfil de reducción, que presentará una serie de picos de forma y tamaño variable, con el cual será posible determinar la presencia de diferentes especies reducibles. A partir de esta técnica obtenemos información sobre la naturaleza química y el entorno químico de las especies que se reducen. A su vez, se puede estudiar el efecto de otras variables experimentales sobre la reducibilidad de los óxidos tales como: el método de preparación, la composición química, pretratamientos efectuados, influencia de la naturaleza del soporte, entre otras.

III.4.6.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Las experiencias de reducción a temperatura programada se realizaron para soportes y catalizadores; para lo cual se utilizó un sistema esquematizado en la *figura III.3*. Este sistema tiene acoplado un espectrómetro de masas que permitió registrar las señales correspondientes a la relación carga/masa deseada = m/q : 32, 44, 28, 12.

Para efectuar las experiencias de RTP se cargaron 500 mg de muestra en un reactor tubular de cuarzo. A continuación se colocó un horno conectado a una unidad de programación de temperatura controlando el aumento de la temperatura por una termocupla. El sistema permitió el suministro de los diferentes gases de acuerdo a cada etapa en el desarrollo de la experiencia.

Las etapas de las experiencias de RTP fueron las siguientes:

- Pretratamiento en He (60 mL/min) a 200°C durante 1 hora.
- Enfriamiento en He (60 mL/min) hasta temperatura ambiente.
- Pasaje de mezcla 5% H₂ /Ar (60 mL/min)
- Rampa de temperatura con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en flujo de mezcla 5% H₂ /Ar hasta la temperatura final (700°C)

III.4.7. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de piridina adsorbida (FT-IR pir)

III.4.7.1. Fundamentos de la técnica

La técnica de espectroscopía IR utilizando piridina como molécula sonda previamente adsorbida se emplea para determinar la naturaleza de sitios ácidos presentes en la superficie del catalizador debido a que esta técnica permite discriminar entre sitios ácidos de Brønsted y de Lewis. La piridina actúa como una base de Lewis fuerte a través del par de electrones de su átomo de nitrógeno interaccionando así con los sitios ácidos (29,30).

En el espectro IR de piridina, la zona entre los 3000 y 4000 cm⁻¹ (región del estiramiento de los grupos OH) brinda información acerca de qué tipos de sitios OH presentes en el sólido retuvieron a las moléculas de piridina y con qué fuerza. La región comprendida entre los 1400 y 1700 cm⁻¹ provee información acerca del tipo de sitios ácidos (Lewis o Brønsted) presentes en la superficie del sólido.

El número de vibraciones esperado para la piridina, que es una molécula no lineal, puede calcularse según:

$$\text{Número de vibraciones} = 3N - 6$$

Donde N es el número de átomos de la molécula en cuestión. Por lo tanto, deberían esperarse 27 vibraciones para la piridina. Sin embargo, las vibraciones que se ven en IR y son útiles para estudiar la naturaleza de los sitios ácidos son la ν_{19b} y ν_{8a} que corresponden al anillo y son sensibles a la interacción intermolecular vía el par de electrones del átomo de nitrógeno. Por lo tanto, en esta zona del espectro entre 1700-1400 cm^{-1} existen bandas características que permiten discriminar entre sitios Lewis (banda a 1450 cm^{-1} atribuida a la piridina enlazada a un sitio Lewis) y sitios Brønsted (banda a 1540 cm^{-1} debida al ion piridinio) (31,32). Además puede observarse en los espectros obtenidos a bajas temperaturas de evacuación, la presencia de piridina fisisorbida (pico a aproximadamente 1440 cm^{-1}) pero desaparece al evacuar a mayores temperaturas.

III.4.7.2. Procedimiento y condiciones experimentales

A partir de la muestra calcinada se formó una pastilla que se colocó en un portamuestra y ésta dentro de una celda. El esquema se presenta en la *figura III.4*.

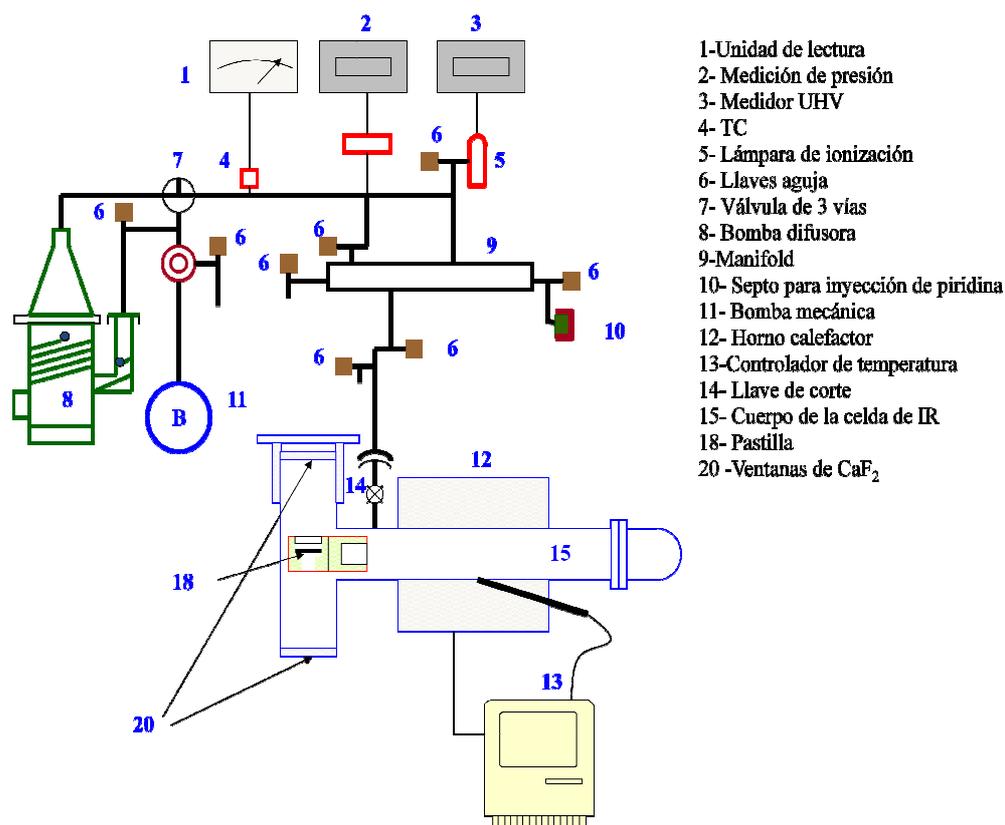


Figura III.4. Sistema utilizado para la caracterización de los sitios ácidos superficiales de los soportes por espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida

La muestra fue tratada en vacío (aproximadamente 10^{-4} Torr) y a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 6 h. Luego se enfrió la celda hasta temperatura ambiente y se obtuvo el espectro IR de la matriz. Posteriormente se inyectan en la celda $5\text{ }\mu\text{L}$ de piridina y se evacúa a presiones del orden de 10^{-4} Torr. Por último, se obtienen los espectros IR a temperatura ambiente y luego de evacuar a diferentes temperaturas. Los espectros se obtuvieron utilizando un espectrómetro IR con transformada de Fourier Shimadzu FTIR-8101M.

III.4.8. Espectroscopía Raman

III.4.8.1. Fundamentos de la técnica

El espectro Raman se interpreta como un espectro vibracional que ofrece información muy similar al espectro de infrarrojo, aunque las vibraciones que se ven reflejadas no son siempre las mismas, puesto que las reglas de selección de estas espectroscopías son distintas. Para que un modo vibracional sea activo en espectroscopia Raman es necesario que se produzcan cambios en la *polarizabilidad* del enlace o la molécula considerada, lo que lleva a la producción de momento dipolares inducidos. Cuando una estructura poliatómica se ilumina por un rayo láser (radiación monocromática del espectro visible), se observan varios fenómenos: la reflexión de luz, absorción, transmisión y dispersión de fotones. Se distinguen la dispersión elástica de fotones (dispersión Rayleigh) y la inelástica (Raman). En el proceso de dispersión elástica, los fotones esparcidos tienen la misma energía que los fotones incidentes. En el caso de dispersión inelástica, los fotones esparcidos obtienen una energía aditiva gracias al intercambio energético entre los fotones incidentes y los niveles cuantificados de energía de la estructura poliatómica. El mecanismo de este fenómeno es el siguiente: como resultado de la acción de los fotones incidentes, que tienen una energía más alta que la del estado vibrante de la estructura poliatómica, el material irradiado obtiene temporalmente un nivel inestable y después vuelve a uno de los estados permitidos, emitiendo un fotón de energía más alta que los fotones iniciales.

La dispersión elástica es el proceso dominante, mientras que la dispersión Raman afecta solo 10^{-3} de todos los fotones esparcidos. La diferencia de energía entre los fotones incidentes y los esparcidos es una característica especial para cualquier

material, tanto cristalino como amorfo. En la espectroscopía Raman esta diferencia se presenta habitualmente en la escala de longitudes de onda, en cm^{-1} .

Esta técnica es de carácter no destructivo. Las muestras a analizar no necesitan ningún tratamiento previo. La naturaleza de las muestras a analizar puede ser sólida, con distintos estados de agregación como polvos o piezas, líquida o gaseosa utilizando celdas adecuadas para estas muestras. Dado que se trata de una técnica de microespectroscopía el tamaño de la muestra puede ser microscópico o analizar de forma diferenciada zonas distintas dentro de la misma muestra.

III.4.8.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Esta técnica fue utilizada para la medición de los espectros Raman de los catalizadores con V_2O_5 . Siendo el vanadio un elemento que puede emitir radiación por efecto Raman, a partir de esta técnica analítica se pudo recabar información sobre las distintas especies de vanadio superficial (33 - 35).

Para la medición del espectro Raman, se realizó una pastilla para cada muestra. Luego se procedió al secado de las mismas en estufa y un posterior almacenamiento en desecador para evitar la adsorción de agua. Esta precaución debe tenerse en cuenta ya que la presencia de agua produce fluorescencia lo cual deriva en una señal que interfiere con el resto de las demás.

El equipo utilizado fue TRS-600-SZ-P Jasco, equipado con CCD (charge coupled device) con un detector enfriado a 153 K usando N_2 líquido. La fuente de excitación: laser de Ar, la radiación laser se produce a 514,5 nm y Potencia del laser: 30 mW. Las experiencias se realizaron a temperatura ambiente y los espectros fueron procesados en el software propio del equipo.

III.4.9. Microscopía electrónica

III.4.9.1. Fundamentos de la técnica

La utilidad del microscopio óptico se ve limitada cuando queremos observar detalles de tamaño inferior al rango de longitudes de onda que abarca la luz visible en el espectro electromagnético (Ley de Abbe). Es entonces cuando entra en juego el microscopio electrónico, cuya capacidad de resolución es consecuencia de utilizar como fuente de *luz* una emisión lineal de electrones. Los electrones acelerados, como toda carga eléctrica en movimiento, producen una radiación electromagnética cuya longitud de onda es proporcionalmente inversa a la velocidad, resultando varios órdenes de magnitud inferior a la luz visible.

Todo microscopio electrónico basa su funcionamiento en tres ejes fundamentales:

- Fuente de electrones que ilumina la muestra.
- Lentes electromagnéticas que dirigen el haz de electrones hacia la muestra de la manera más conveniente.
- Sistema que capta los efectos de dicho haz al incidir sobre la especie y los visualiza.

Según el tipo de microscopio, estos principios se implementan técnicamente de distintas maneras. En esta breve introducción solo se consideran los dos tipos principales de microscopio electrónico: el llamado microscopio de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) y el microscopio de transmisión o TEM (Transmission Electron Microscope).

En los microscopios electrónicos considerados se utiliza un mismo caudal energético: electrones. Éstos pueden ser generados mediante tres tipos de fuente;

filamento de tungsteno, filamento de hexaboruro de lantano, emisor de efecto de campo. Mientras en los dos primeros los electrones son expelidos por calentamiento, en el de efecto de campo son extraídos por un intenso campo eléctrico.

Una vez libres, los electrones son acelerados sometidos a una gran diferencia de potencial eléctrico. Los electrones acelerados son *moldeados* por una serie de lentes electromagnéticas dispuestas en serie que se distinguen según su función:

- Condensadoras: su misión es afinar el haz, definiendo su tamaño y el nivel de convergencia.
- Objetivo: forman la imagen inicial del espécimen
- Intermedia: aumenta la imagen inicial y define el foco.
- Proyectoras: junto a la intermedia, proporcionan el nivel de aumento de la imagen inicial.

Además de las lentes, existen diversas bobinas electromagnéticas que se encargan de desplazar el haz longitudinalmente cuando es necesario.

III.4.9.2. SEM - Procedimiento y condiciones experimentales

Las muestras se dispersaron en agua desionizada y gotas de solución se depositaron sobre portamuestras metálicos adecuadamente acondicionados. Los especímenes así preparados se recubrieron con oro depositado por “*sputtering*” empleando un Evaporador VEECO, VE-300, operado en atmósfera de Argón.

Las muestras se examinaron con un Microscopio Electrónico de Barrido, JEOL, JSM. 35C, equipado con un sistema de adquisición de imágenes digitales Semafore. La

observación se realizó bajo el modo de imágenes secundarias utilizando una tensión de aceleración de 20 kV.

III.4.9.3. TEM - Procedimiento y condiciones experimentales

El sólido es molido en mortero de ágata hasta obtener un polvo con tamaño de partícula lo más pequeño posible. A este polvo se le agrega alcohol etílico con el objeto de formar una suspensión. Con un capilar se toma parte de esta suspensión y se deposita en el portamuestra.

El portamuestra consiste en un disco de Cu de 3 mm de diámetro de aproximadamente 800 mesh que se encuentra recubierto con un film de Coloidon. Sobre éste se deposita la suspensión de la muestra y se recubre con un film de carbón. El haz de electrones se hace incidir del lado de la película de carbón. El análisis de las muestras por TEM se hizo a través de contraste Z. Esta técnica discrimina las partículas de acuerdo al peso atómico. Como las muestras a analizar eran de Pt soportado en vanadotitanita y hay una diferencia considerable entre los pesos atómicos del V y Ti con respecto al del Pt, los elementos más pesados se ven más brillantes. Por lo tanto en las micrografías las partículas de Pt se ven más claras. Por otra parte mediante análisis EDS de una partícula se puede determinar si corresponde al metal o al soporte.

Las muestras se examinaron con un Microscopio Electrónico de Trasmisión JEM-2200 FS Marca JEOL con emisión 200 kV. El instrumento permite magnificación de hasta 50×10^6 .

III.4.10. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

III.4.10.1. Fundamentos de la técnica

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es actualmente una de las técnicas analíticas de superficie más ampliamente usada. Por lo tanto esta técnica resulta de mucha utilidad ya que podemos obtener información de la superficie del catalizador. Las razones de la potencialidad del XPS proceden de la combinación de información composicional y química.

Como es de amplio conocimiento, las reacciones en las que intervienen sólidos involucran átomos superficiales y las superficies de los sólidos cristalinos y policristalinos permiten comprender los diversos fenómenos que ocurren en ellas. Los átomos superficiales son generalmente más reactivos debido a que poseen menos enlaces que los átomos del volumen y presentan orbitales enlazantes no completos. La superficie de los materiales presentan defectos y su morfología determina fenómenos de adsorción, desorción, nucleación y difusión. De esta manera conocer la superficie del sólido podría a ser determinante para la explicación y fundamentación de las reacciones catalíticas.

La técnica consiste básicamente en la excitación de los niveles más internos de los átomos, mediante la irradiación de un haz de rayos-X, provocando la emisión de fotoelectrones que nos proporcionan información sobre la energía de cada nivel. Como consecuencia de esto, podemos conocer la naturaleza de cada átomo emisor.

La energía del haz es $h\nu$, si el fotoelectrón sale con una energía cinética E_c , la diferencia entre ambas nos da la energía de enlace (E_e) del átomo en particular, característica de cada elemento.

$$E_e = h\nu - E_c$$

Ecuación III.17

donde

E_c : energía cinética del electrón

$h\nu$: energía del fotón del haz de rayos X

E_e : energía de enlace

Cuando un fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón en un nivel con una energía de enlace (E_e), la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética

El haz de fotones incide sobre la superficie del material y los electrones son desprendidos con una cierta energía cinética (E_c). El electrón emitido puede proceder de un nivel interno, o de una parte ocupada de la banda de valencia, pero en XPS la mayor atención se centra en los electrones de los niveles internos. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de enlace electrónico, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental.

Para lograr las condiciones óptimas de medición es necesario trabajar en condiciones de Ultra Alto Vacío. Esto se consigue mediante el uso de bombas turbomoleculares y bombas iónicas.

Además, la *ecuación III.17* indica que cualquier cambio en las E_e se reflejará en las E_c , lo que significa que cambios en el ambiente químico de un átomo pueden seguirse estudiando los cambios de las energías fotoelectrónicas, proveyendo información química. Mediante XPS se pueden analizar todos los elementos de la tabla periódica con excepción del hidrógeno y del helio. Las áreas de conocimiento donde de la técnica XPS encuentra aplicación son muy variadas, en el caso de la presente tesis podemos destacar:

- Análisis químico de superficies.
- Estado químico de los elementos presentes

III.4.10.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Con las muestras a analizar se realizó una fina pastilla que fue colocada en un portamuestra, el cual fue introducido en la cámara de pretratamientos o en la precámara del equipo dependiendo del tipo de muestra. Esta operación se realizó con una lanza. Luego se procedió a realizar un pretratamiento si la muestra lo requería sino directamente se realizaron las operaciones para lograr el vacío necesario, tanto en la precámara y en la cámara de medición. En las muestras con alúmina, se observó un corrimiento debido al efecto de carga por lo que este efecto fue compensado operando con flood gun de electrones a 1eV.

Las experiencias se realizaron en un equipo multitécnica SPECS equipado con una fuente dual de RX Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo de transmisión del analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 200 W. La presión durante la medida fue menor a $5 \cdot 10^{-7}$ Pa. Las energías de enlace (EE) de O1s, Ce 3d, Pt 4f, Pt 4d y Al 2p fueron determinadas por deconvolución del espectro medido y fueron corregidos respecto a la banda del C1s a 284,6 eV. El análisis de los espectros se realizó con el software Casa XPS. La concentración atómica superficial fue evaluada a partir de las áreas de los picos, utilizando los factores de sensibilidad correspondientes para cada elemento en el software antes mencionado.

III.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA

III.5.1. Descripción del equipo de reacción

El equipo básicamente consta de las siguientes partes:

- Sistema de alimentación de reactivos líquidos y gaseosos
- Sistema de calentamiento, medición y control de temperatura.
- Sistemas de análisis de gases de salida: metanador y cromatógrafo gaseoso
- Sistema de adquisición y registros de dato.

El esquema del equipo se presenta en *figura III.5*:

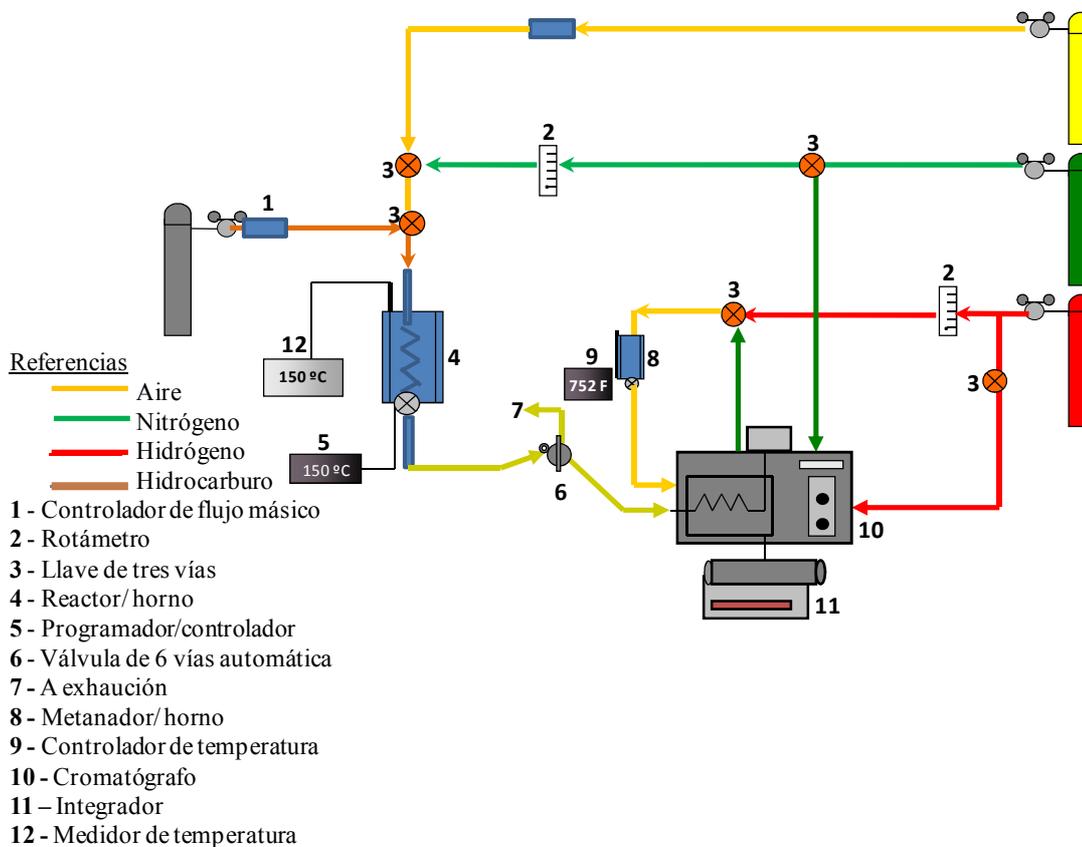


Figura III.5. Equipo de actividad catalítica

III.5.1.1. Sistema de alimentación de reactivos líquidos y gaseosos

La alimentación de los gases utilizados en reacción se realizó a través de conexiones que permitieron el abastecimiento de los gases necesarios para la reacción. El flujo de los gases se midió y controló a través de controladores de flujo másico de marca MKS instruments y ALBORG. La medición y control de cada gas es independiente.

Los reactivos líquidos fueron alimentados por medio de una bomba de impulsión de líquidos marca SAGE, Modelo 341 A que permitió regular el caudal mediante la variación de la velocidad de inyección. El reactivo se cargó en una jeringa de vidrio de 10 ml con émbolo de teflón que fue acoplada a la bomba de impulsión.

III.5.1.2. Sistema de calentamiento, medición y control de temperatura

Los ensayos catalíticos requieren el calentamiento y mantenimiento de la temperatura de acuerdo al tipo de experiencia. Para tal fin, el sistema consta de un horno cilíndrico dividido en dos mitades con un orificio central para colocar el reactor. La velocidad de calentamiento y temperatura fue programada y controlada por un controlador-programador PID marca NOVUS. La medición de la temperatura fue realizada a través de una termocupla J colocada en una vaina dentro del reactor, cercana al lecho del catalizador. La temperatura fue visualizada en un lector de temperatura.

III.5.1.3. Sistema de análisis de gases de salida

Los gases de salida del reactor pasaron por una válvula de cromatográfica de 6 vías que fue operada en forma automática a través de un sistema automatizado con una válvula solenoide. La válvula tiene un *loop o bucle* de volumen conocido lo que aseguró que el volumen de cada inyección sea constante. Los gases fueron separados y el dióxido de carbono convertido en metano mediante un catalizador de metanación (Ni/Kieselghur) operando a 400 °C. El control de la temperatura se realizó utilizando un controlador de temperatura marca NOVUS. Todo el sistema está calefaccionado, desde la salida del reactor hasta la entrada del cromatógrafo de manera de evitar la posible condensación de líquidos. El cromatógrafo utilizado para seguir el avance de la reacción fue un cromatógrafo Shimadzu GC-8A equipado con detector de ionización de llama (FID).

III.5.1.4. Sistema de adquisición y registros de datos

La salida del cromatógrafo se conectó a un integrador Shimadzu CR-3A, a través del cual se registró el cromatograma.

En la *tabla III.3* se presentan las condiciones de análisis generales utilizadas para las experiencias catalíticas. Las condiciones específicas, tales como tipo de columna, temperatura de la columna, entre otras, son presentadas para cada hidrocarburo en los capítulos siguientes.

Tabla III.3. Condiciones generales de análisis

Parámetro	Característica o Valor
Caudal de carrier	60 cc/min
Detector	FID
Temperatura del detector	240 °C
Caudal de H ₂	30 cc/min
Caudal de Aire	320 cc/min
Atenuación	2
Tiempo de análisis	5 min

III.5.2. Descripción de los ensayos catalíticos

Para realizar las experiencias de actividad catalítica se cargó el reactor con el catalizador a evaluar. Se efectuó un pretratamiento en H₂ a una temperatura y tiempo prefijados. Luego se enfrió el sistema en la misma corriente de gases de pretratamiento hasta temperatura ambiente y se barre el H₂ con un inerte antes de pasar la mezcla de reacción. A continuación se alimenta el reactor con la mezcla de reacción.

Los ensayos catalíticos realizados fueron los siguientes:

- Experiencias de conversión – Temperatura (***X vs T***)
- Experiencias de conversión – tiempo, a temperatura constante (***X vs t***)

III.5.2.1. Experiencias de *conversión* – *Temperatura*

Para realizar estas experiencias se efectuó una rampa de temperatura desde 100°C hasta 700°C con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min, con excepción de aquellas experiencias en las que se obtuvo el 100 % de conversión a menor temperatura.

A partir de los datos obtenidos se graficó la conversión en función de la temperatura, de manera de obtener las curvas de light-off ($X-T$). De éstas se obtiene el parámetro T^{50} , que es la temperatura a la cual se alcanza el 50 % de conversión utilizada para la realizar comparaciones entre catalizadores.

III.5.2.2. Experiencias de *conversión* – *tiempo*

En estas experiencias se trabajó a temperatura constante y a bajas conversiones ($x < 10\%$), de manera de considerar que el reactor es diferencial. En esta etapa se trabajó con un tamaño de partícula que garantizó tener condiciones de régimen de control cinético sin interferencias del tipo difusional. Los caudales utilizados garantizaron la ausencia de limitaciones de transporte externo.

En la *tabla III.4* se presentan las condiciones experimentales generales utilizadas.

Tabla III.4. Condiciones experimentales

Parámetro	Valor
Masa de catalizador	0,1000 g
Tamaño de partícula	35 – 80 mesh
Temperatura de pretratamiento	400 °C
Gas de pretratamiento	H ₂

A partir de los datos obtenidos del cromatograma se obtuvo la información de la conversión calculada a partir de la siguiente expresión:

$$x [\%] = \frac{(\text{moles de HC})_e - (\text{moles de HC})_s}{(\text{moles de HC})_e} \times 100 \quad \text{Ecuación III.18}$$

Siendo e y s subíndices referidos a la entrada y a la salida respectivamente y las siglas HC hacen referencia de manera genérica al hidrocarburo.

La velocidad de reacción inicial (r_{HC}^0) se determinó con la siguiente expresión a partir de los datos *conversión vs tiempo*:

$$r_{\text{HC}}^0 = \frac{\Delta X_{\text{HC}}}{W / F_{\text{HC}}} \quad \text{Ecuación III.19}$$

donde:

r_{HC}^0 : Velocidad de reacción inicial [mol HC/ (gcat.h)].

ΔX_{HC} : Conversión del hidrocarburo

W: Masa de catalizador [g].

F_{HC} : Caudal molar de HC alimentado [mol HC/h].

A partir de este valor se puede determinar la velocidad específica de reacción, r'_{HC} teniendo en cuenta la carga metálica del catalizador mediante la expresión:

$$r'_{\text{HC}} = \frac{r_{\text{HC}}^0}{\% \text{ metal}} \quad \text{Ecuación III.20}$$

donde:

r'_{HC} : Velocidad específica de reacción [mol HC/(g metal. h)].

r_{HC}^0 : Velocidad de reacción inicial [mol HC/g cat.h].

% metal: Carga metálica del catalizador [%].

Con el valor de la velocidad específica de reacción se determina la velocidad intrínseca de reacción, N_{HC} o TOF (Turnover rate or Turnover frequency) que se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$N = \frac{\text{moléculas de HC convertidas}}{(\text{átomos de metal M en superficie}) \cdot h} = \frac{r_{\text{HC}}^0 \cdot P_A \cdot 100}{(\% \text{ metal M}) D_M} \quad \text{Ecuación III.21}$$

donde:

N_{HC} : Velocidad intrínseca de reacción [h^{-1}].

r_{HC}^0 : Velocidad de reacción inicial [mol HC/(gcat.h)].

P_A : Peso atómico del metal activo en el catalizador [g/mol].

% metal M: Carga metálica del catalizador [%].

D_M : Dispersión metálica del metal M.

III.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) S. Rossignol, Y. Madier, D. Duprez – *Catal. today* 50 (1990) 261
- (2) L. Boneau, P. Ferlin, C. Zing – *United States Patent. Patent number 5.994.260* (1999)
- (3) R.L. Augustine - “*Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*” Marcel Dekker, Inc., New York, Brasil, Hong Kong, (1996) 287.
- (4) G. Bond, S.F. Tahir – *Appl. Catal.* 71 (1991) 1
- (5) S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller - *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309
- (6) E.P. Barrett, L.J. Joyner, P.P. Halenda - *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- (7) *Powder Diffraction File, Search Manual, Fink Method, JCPDS, Pennsylvania, USA, (1978).*
- (8) L.V. Azároff - “*Elements of X-Ray Crystallography*”, Mc Graw Hill, New York (1968)
- (9) T.K. Hugues , R.H. Houston, R.P. Sieg - *Proceedings of the 135th Natural Meeting, Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem., Prep* 4 (1959) 33
- (10) J.E. Benson, M. Boudart – *J. Catal.* 4 (1965) 704
- (11) J.M. Sinfelt, J. Carter, D.C. Yates - *J. Catal.* 24 (1972) 283
- (12) T.F. Garetto, E. Rincón, C.R. Apesteuguía – *Appl. Catal. B: Environ.* 48 (2004) 167
- (13) S. Guo, C.P. Chou, C.L. Wu, Y.J. Ye, S.J. Tsai, W.C. Lin, M.T. Lin - *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 1855036-1 – 185506-4
- (14) C. Kiener, M. Kurtz, H. Wilmenr, C. Hoffmann, H.W. Schmidt, J.D. Grunwaldt, M. Mühler, F. Schuth - *J. Catal.* 216 (2003) 110
- (15) C. Neyertz, M. Volpe, C. Gigola - *Appl. Catal. A: Gen.* 227(2004)137
- (16) Zhao, B.E. Koel - *Surf. Sci.* 572 (2004) 261
- (17) R.D. Kelley, D.W. Goodman – *Sur. Sci.* (1982)
- (18) L. M. Gomez-Sainero, X. L. Seoane, J. L. G. Fierro, A. Arcoya - *J. Catal.* 209 (2002) 279.
- (19) S. Salasc, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, F. Mathis, N. Moral - *Catal. Today* 50 (1999) 227

- (20) V. Perrichon, L. Retailleau, P. Bazin, M. Daturi, J.C. Lavalley – *Appl. Catal. A: Gen.* 260 (2004) 1
- (21) S. T Oyama, G. T. Went, K. B.Lewis, A. T.Bell, G. Somorjai - *J. Phys. Chem.* 93(1989) 6786
- (22) K.V.R. Chary, G. Kishan - *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 14424
- (23) H.C. Yao, Y.F. Yu Yao – *J. Catal.* 86 (1984) 254
- (24) P.S. Lambrou, C.N. Costa, S.Y. Christou, A.M. Efstathiou – *Appl. Catal.B: Environ.* 54 (2004) 237
- (25) C. Descorme, R. Taha, N. Monaddib-Moral, D. Duprez – *Appl.Catal. A: Gen.* 260 (2004) 1
- (26) M. Ozawa, M. Hattori, T. Yamaguchi – *J. of All. Comp.s* 451 (2007) 621
- (27) A.C.S.F. Santos, S. Damyanova, G.N.R. Teixeira, L.V. Mattos, F.B. Noronha, F.B. Passos, J.M.C. Bueno – *Appl. Catal. A: Gen.* 290 (2005) 123
- (28) A. Jones, B. McNicol - *Temperature-programmed reduction for solid materials characterization* (1986)
- (29) T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni - *J. Chem. Soc., Faraday. Trans.* 92 (1996) 1404.
- (30) J. Lercher, C. Grundling, G. Eder-Mirth - *Catal. Today* 27 (1996) 353.
- (31) M.R. Basila, T.R Kantner, K.H. Rhee - *J.Phys. Chem* 68 (1964) 319
- (32) E.P. Parry - *J. Catal.* 2 (1963) 371.
- (33) F. Roozeboom, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. de Beer, P.J. Gellings - *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 2783
- (34) S.S. Chan, I.E. Wachs, L.L. Murrell - *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5831
- (35) G.T. Went, S.T. Oyama, A. Bell - *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4240

CAPÍTULO IV

Sistema catalítico I

Pt/ V₂O₅ -TiO₂

IV.1.	INTRODUCCIÓN	IV-3
IV.2.	PREPARACIÓN DE SOPORTES	IV-3
IV.3.	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	IV-4
IV.4.	CARACTERIZACIÓN FISICOQUIMICA.....	IV-5
IV.4.1.	Superficie específica (Sg).....	IV-5
IV.4.2.	Difracción de rayos X (DRX).....	IV-5
IV.4.3.	Quimisorción de O₂. Cálculo de monocapa. Dispersión de V₂O₅	IV-8
IV.4.4.	Reducción a temperatura programada (RTP).....	IV-10
IV.4.4.1.	Soportes	IV-11
IV.4.4.2.	Catalizadores.....	IV-13
IV.4.5.	Desorción a temperatura programada de NH₃ (DTP – NH₃).....	IV-15
IV.4.6.	Espectroscopía Raman	IV-17
IV.4.7.	Dispersión metálica	IV-19
IV.4.8.	Microscopía electrónica de transmisión.....	IV-20
IV.5.	ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	IV-24
IV.5.1.	Reacción: Oxidación de propano.....	IV-25
IV.5.1.1.	Actividad catalítica de soportes V-T en la oxidación de propano	IV-26
IV.5.1.1.a.	Experiencias de <i>conversión vs temperatura</i>	IV-26
IV.5.1.2.	Actividad catalítica de catalizadores Pt/V-T en la oxidación de propano	IV-28
IV.5.1.2.a.	Experiencias de <i>conversión vs temperatura</i>	IV-28
IV.5.1.2.b.	Experiencias de <i>conversión vs tiempo, a temperatura contante</i>	IV-30
IV.5.1.3.	Conclusiones para la reacción de oxidación de propano	IV-31

IV.5.2. Reacción: Oxidación de benceno	IV-32
IV.5.2.1. Actividad catalítica de soportes V-T en la oxidación de benceno	IV-34
IV.5.2.1.a. Experiencias de <i>conversión vs temperatura</i>	IV-34
IV.5.2.2. Actividad catalítica de catalizadores Pt/V-T en la oxidación de benceno	IV-36
IV.5.2.2.a. Experiencias de <i>conversión vs temperatura</i>	IV-36
IV.5.2.2.b. Experiencias de <i>conversión vs tiempo – a temperatura constante</i>	IV-39
IV.5.2.3. Conclusiones para la reacción de oxidación de benceno.....	IV-41
IV.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	IV-43

IV.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudia la oxidación de propano y de benceno empleando catalizadores de Pt soportado en óxido de titanio (TiO₂) modificado con V₂O₅. En la primera parte se presenta la preparación y caracterización de los soportes y catalizadores utilizados. En una segunda parte se muestran y discuten los resultados obtenidos en la evaluación de actividad catalítica.

IV.2. PREPARACIÓN DE SOPORTES

Se preparó una serie de soportes de óxido de titanio modificados con pentóxido de vanadio mediante el método de impregnación húmeda (1,2).

La titania comercial *TiO₂ Degussa Hüls P-25* fue impregnada con diferentes volúmenes de solución precursora de metavanadato de amonio 0,02 M.

El TiO₂ fue previamente pastillado y molido para obtener partículas con un tamaño de 35-80 mesh y luego fue calcinado a 500 °C en flujo de aire con un caudal de 60 cc/min durante 4 h. El TiO₂ calcinado se impregnó con la solución del precursor de vanadio a temperatura ambiente. Las muestras impregnadas fueron secadas en estufa a 100 °C durante toda la noche y luego calcinadas a 500 °C en aire con un caudal de 60 cc/min durante 4 h.

En la *tabla IV.1* se detalla la cantidad nominal de óxido de vanadio para cada muestra de la serie y la denominación utilizada.

Tabla IV.1. Soportes y catalizadores preparados. Denominación y carga nominal. Valores de superficie específica (Sg)

<i>Soporte preparado</i>	<i>Soporte Denominación</i>	<i>Carga nominal de V₂O₅^a</i>	<i>Sg^b (m²/g)</i>	<i>Catalizador Denominación</i>
TiO ₂	T	---	56 ^c /54 ^d	Pt/T
1,5 V ₂ O ₅ -TiO ₂	1,5 V-T	1,5 %	44	Pt/1,5 V-T
3 V ₂ O ₅ -TiO ₂	3 V-T	3 %	42	Pt/3 V-T
5 V ₂ O ₅ -TiO ₂	5 V-T	5 %	40	Pt/5 V-T
6,5 V ₂ O ₅ -TiO ₂	6,5 V-T	6,5 %	36	Pt/6,5 V-T
8 V ₂ O ₅ -TiO ₂	8 V-T	8 %	34	Pt/8 V-T

a) Calculado como porcentaje en peso

b) Determinada mediante adsorción de N₂ a -196°C utilizando el método BET.

c) Muestra sin calcinar

d) Muestra calcinada a 500°C

IV.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores de Pt soportado sobre óxidos mixtos de V₂O₅-TiO₂ fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente a temperatura ambiente. Se utilizó como precursor una solución de nitrato de tetramin platino [Pt (NH₃)₄(NO₃)₂] de concentración 4,2 g Pt/L de solución. La impregnación se realizó de manera tal que el volumen de precursor metálico agregado corresponda a una carga final teórica de Pt del 0,4 %.

A continuación las muestras fueron secadas en estufa a 100 °C durante 12 h y posteriormente calcinadas a 400 °C en flujo de aire con un caudal de 60 cc/min durante 4 h. Los catalizadores utilizados para las evaluaciones catalíticas fueron reducidos en flujo de H₂ con un caudal de 60 cc/min a 300°C durante 4 h. La nomenclatura utilizada para estos catalizadores se muestra en la *tabla IV.1*.

IV.4. CARACTERIZACIÓN FISCOQUIMICA

IV.4.1. Superficie específica (Sg)

La superficie específica de los soportes se determinó por fisisorción de N₂ de acuerdo a lo descrito en el *capítulo III, sección III.4.1.2*. En el caso de los catalizadores Pt/V-T no fue determinada la Sg, dado que la baja carga metálica no debería modificar esta propiedad significativamente respecto al valor medido para los soportes.

Previo a la medición de Sg, los soportes V-T fueron calcinados a 500 °C; en el caso de la muestra T se determinó también la superficie específica de la muestra sin calcinar. Antes de la medición, todas las muestras fueron desgasadas a 200 °C durante 2 h a $5,9 \times 10^{-5}$ atm.

En la *tabla IV.1* se presentan los valores de Sg determinados para la serie V-T. Los resultados muestran que a medida que aumenta el contenido de vanadio en las muestras se produce una disminución de la superficie específica. Esta tendencia reflejaría el bloqueo parcial de los poros del soporte por los cristales de vanadio. El mismo efecto fue observado por otros autores (3,4). En el caso particular del TiO₂, se observa que el valor de Sg no sufre una disminución importante luego de ser calcinado a 500 °C, coincidiendo también con lo informado en bibliografía (5).

IV.4.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los espectros de difracción de Rayos X para la muestra T y las muestras correspondientes a la serie V-T fueron obtenidos sobre las muestras calcinadas a 500 °C. En la *figura IV.1* se muestra el difractograma correspondiente a la muestra T.

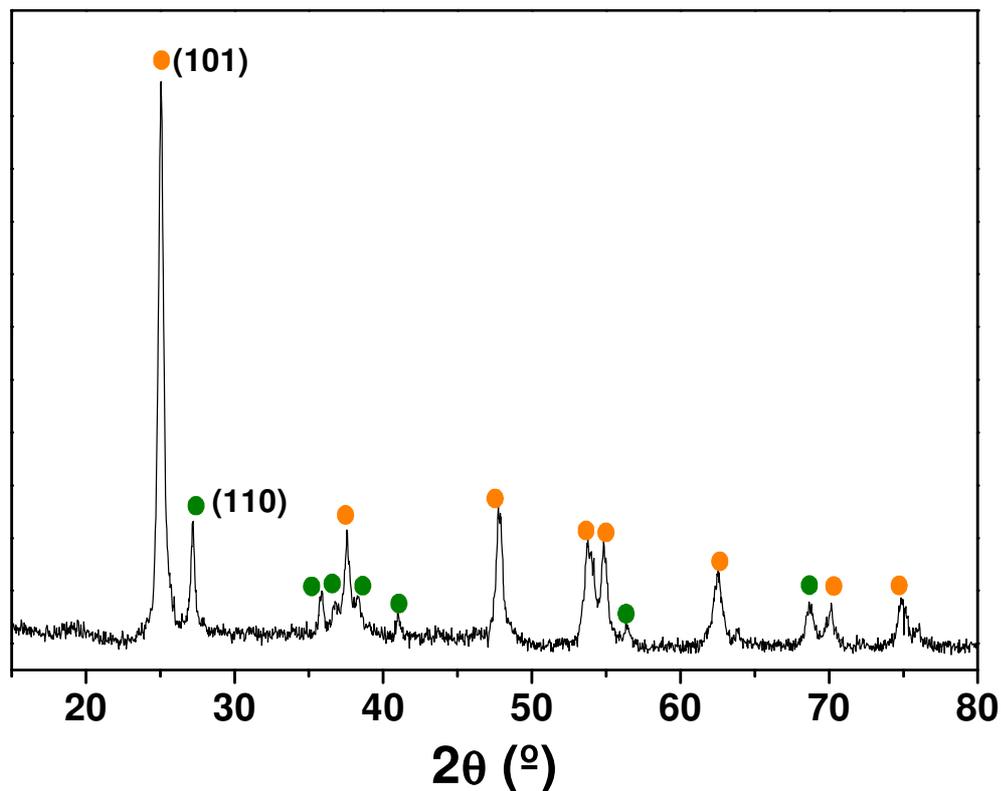


Figura IV.1. DRX de la TiO₂ Degussa Hüls P25 (T) calcinada a 500 °C. Grado de cristalinidad: 92,8 ● Fase anatasa ● Fase rutilo. Velocidad de barrido: 2°/min.

En la figura podemos apreciar un pico principal a $2\theta = 25,6^\circ$ y otro a $2\theta = 27,4^\circ$ conjuntamente con una serie de picos de menor intensidad. Basándonos en bibliografía se determinó que los resultados revelan la presencia de dos fases de óxido de titanio (6,7). El pico principal a $2\theta = 25,6^\circ$ correspondiente al plano (101) se atribuye a la fase anatasa y es el de mayor intensidad, lo cual indica la mayor proporción de esta fase. El pico a $2\theta = 27,4^\circ$ correspondiente al plano (110) es característico de la fase rutilo (8-11).

En la *figura IV.2* se presentan los difractogramas correspondientes a toda la serie V-T.

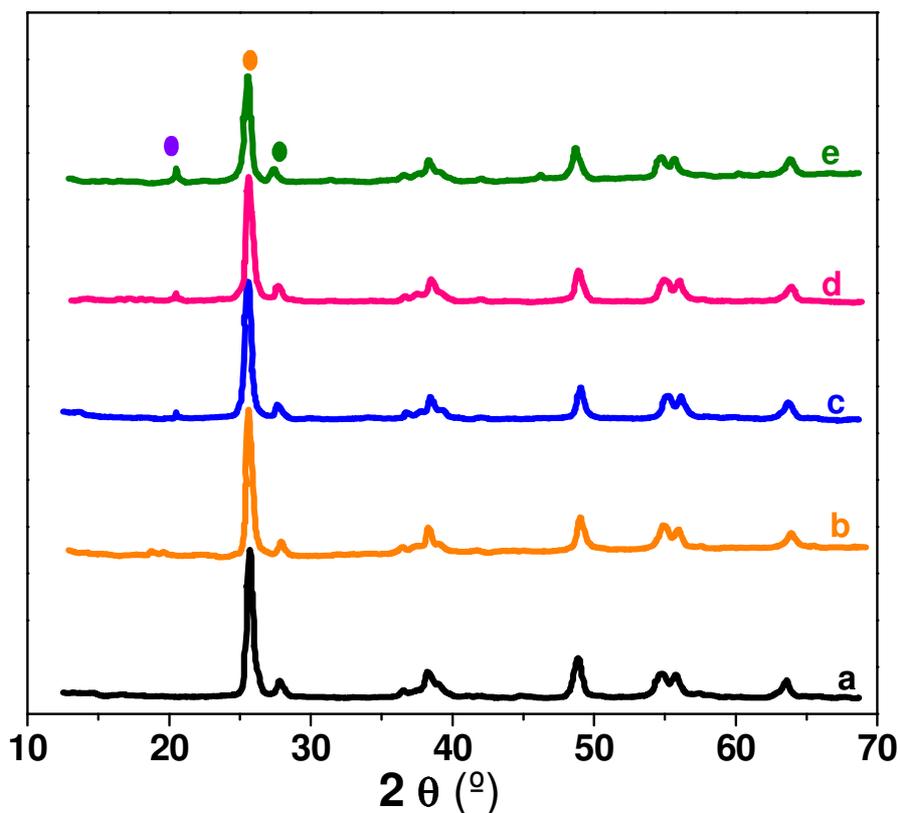


Figura IV.2. Difractogramas correspondientes a la serie V-T calcinados a 500°C. a. Muestra 1,5V-T; b. Muestra 3V-T; c. Muestra 5V-T; d. Muestra 6,5V-T; e. Muestra 8V-T. ● TiO₂ fase anatasa; ● TiO₂ fase rutilo; ● V₂O₅. Velocidad de barrido: 2°/min.

En estos difractogramas se observa también la presencia de los picos correspondientes a ambas fases del óxido de titanio a $2\theta = 25,6^\circ$ y $27,4^\circ$. Estas fases corresponden a los picos de difracción de las fases anatasa y rutilo respectivamente (8,12). A partir de la muestra 5V-T, *figura IV.2.c*, comienza a observarse la aparición de otro pico de difracción a $2\theta = 20,26^\circ$ que aumenta en intensidad al aumentar la carga de vanadio; este pico corresponde al óxido de vanadio (1,13). La ausencia del mismo en las muestras con bajo contenido de vanadio indicaría que el óxido de vanadio está en un estado amorfo altamente disperso sobre el TiO₂. La presencia de cristales de vanadio de

tamaño inferior a 5 nm no puede ser observada debido a limitaciones de la técnica de difracción de Rayos X.

IV.4.3. Quimisorción de O₂. Cálculo de monocapa. Dispersión de V₂O₅.

La quimisorción de oxígeno se realizó en un equipo volumétrico, de acuerdo a las condiciones que se presentaron en el *capítulo III* según el método desarrollado por Oyama y también informada por otros autores (14,15). Antes de las medidas de quimisorción, las muestras V-T fueron reducidas en H₂ a 370 °C durante 2 h y luego evacuadas a la misma temperatura durante 1 h. El consumo de oxígeno se determinó como la diferencia entre dos isotermas sucesivas medidas a 370 °C. El TiO₂ también fue reducido en las mismas condiciones y el consumo de oxígeno obtenido fue utilizado como referencia para los soportes V-T.

Los resultados se presentan en la *tabla IV.2* y en la *figura IV.3* donde se graficó el consumo de oxígeno en función del contenido de vanadio.

Tabla IV.2. Soportes V-T: Consumo de oxígeno 370 °C y dispersión de V₂O₅

<i>Soporte</i>	<i>Consumo O₂^a (μmol/g)</i>	<i>Dispersión de V₂O₅ (O/V)^b</i>
1,5V-T	80	0,97
3V-T	152	0,92
5V-T	240	0,87
6,5V-T	280	0,78
8V-T	315	0,71

a) Valores determinados a 370 °C.

b) Dispersión = fracción de átomos de V en superficie, considerando Oads/Vsup = 1

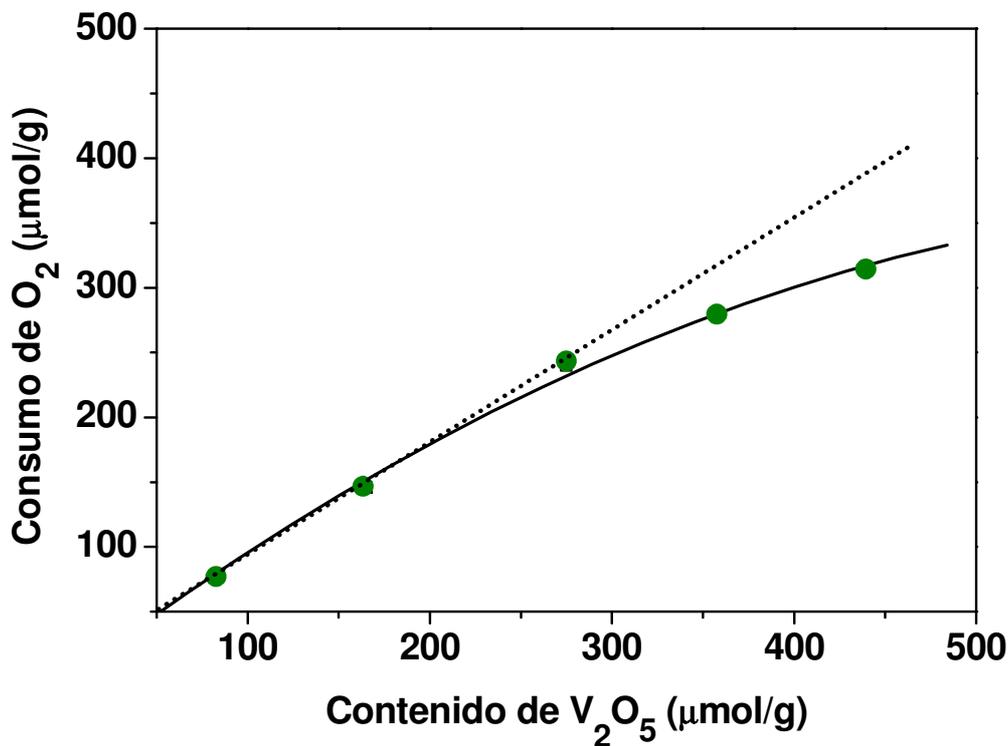


Figura IV.3. Consumo de O₂ en función del contenido de Vanadio. Temperatura de medición: 370 °C.

La *figura IV.3* muestra que el consumo de O₂ aumenta linealmente con el contenido de vanadio hasta un valor que corresponde al 5% de V₂O₅. A mayores porcentajes de V₂O₅ se observa una atenuación en el aumento de la cantidad de O₂ quimisorbido. Esta atenuación podemos atribuirla a la formación de una monocapa de óxido de vanadio sobre el TiO₂ para una carga aproximada de 5% de V₂O₅. Si tenemos en cuenta las dimensiones de la celda unitaria de V₂O₅ se puede calcular la carga correspondiente a la monocapa, la cual es de 1,2 mg de V₂O₅/m² de soporte (16,17). Teniendo en cuenta el valor de Sg del TiO₂ utilizado, el valor de monocapa corresponde aproximadamente a 5% de V₂O₅.

Por su parte, Bond y colaboradores (18) informaron un valor de concentración en peso de V₂O₅ de 0,9 mg/m² para la formación de la monocapa, que corresponde para nuestra TiO₂ a 4,9 % de V₂O₅, según el siguiente cálculo:

$$0,9 \frac{\text{mg}}{\text{m}^2} \cdot \left(\frac{1}{1000 \text{ mg}} \right) \cdot 54 \text{m}^2 = 0,0486 \text{ g V}_2\text{O}_5 \cong 4,9 \% \text{ V}_2\text{O}_5 \quad (\text{I})$$

El menor consumo de oxígeno observado a altas cargas de vanadio podría deberse a la formación de una fase de vanadio cristalina tal como se observó por DRX (*sección IV.4.2*). En efecto, esta fase luego de la reducción con H₂ no presenta capacidad para quimisorber oxígeno en cantidades apreciables.

Oyama y col. (14) definieron la dispersión de V₂O₅ como la fracción de átomos totales de oxígeno (determinados por quimisorción) respecto a los átomos totales de vanadio presentes en la muestra. Los valores en la *tabla IV.2* muestran que para bajas cargas de vanadio la dispersión de V₂O₅ en la serie V-T fue cercana al 100%. Al aumentar el contenido de vanadio en la muestra se observa una substancial disminución de la dispersión de V₂O₅. Estos resultados son similares a los reportados en bibliografía (19,20) para catalizadores de vanadio soportados sobre titania utilizando la técnica por pulsos para medir la quimisorción de oxígeno.

IV.4.4. Reducción a temperatura programada (RTP)

Las experiencias de reducción a temperatura programada se realizaron con la finalidad de obtener información respecto de la reducibilidad de las especies vanadio en las muestras.

El protocolo experimental fue detallado en el *capítulo III*. La muestra fue pretratada en inerte durante una hora para eliminar restos de humedad y luego se comenzó con el pasaje de la mezcla 5% H₂/Ar utilizada como gas reductor. El análisis de los gases de salida del reactor fue realizado por espectrometría de masas siguiendo las señales correspondientes a la relación masa/carga, m/q: 2, 18, 16, 15. El rango de temperatura fue desde temperatura ambiente hasta 700 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

IV.4.4.1. Soportes

Para realizar las experiencias de RTP se seleccionaron dos soportes: 3V-T y 6,5 V-T. Los resultados obtenidos se presentan en la *figura IV.4*.

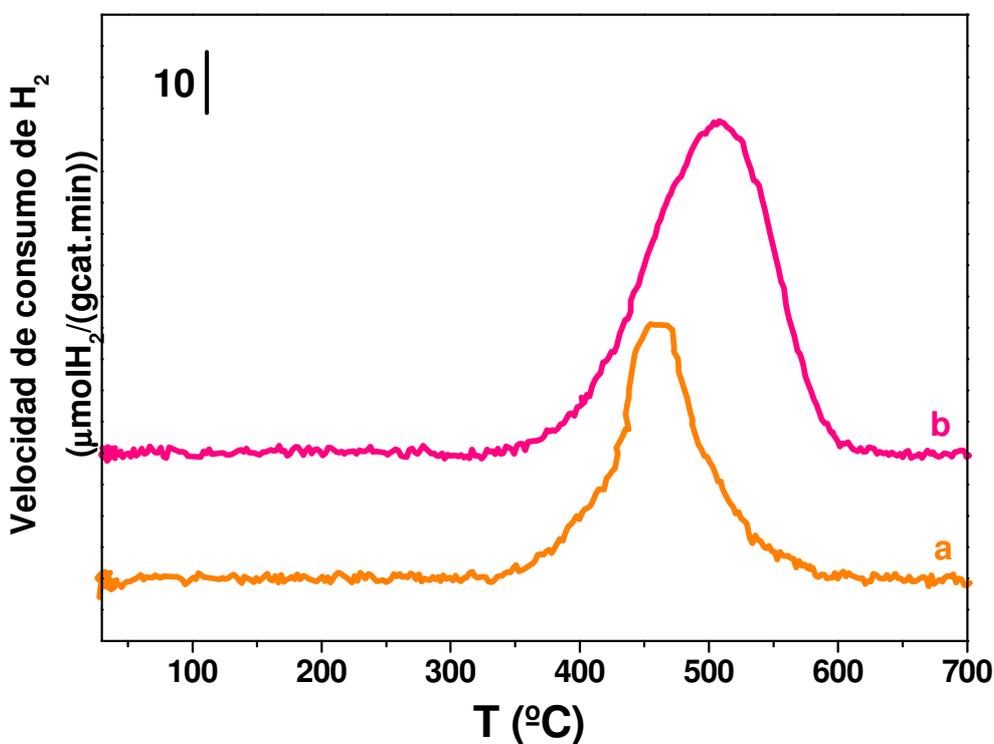


Figura IV.4. Perfiles de RTP. a. Muestra 3V-T; b. Muestra 6,5 V-T. Masa catal: 0,5 g; Caudal mezcla 5% H₂/Ar: 60 cc/min; velocidad de calentamiento: 10°C/min.

Como puede observarse, estos soportes exhiben un solo pico de reducción, más ancho en el caso de la muestra con 6,5 % de V₂O₅. El máximo de estos picos se localizó en 460 °C y 506 °C para las muestras 3V-T y 6,5 V-T respectivamente, observándose un desplazamiento hacia mayores temperaturas al aumentar la carga de V₂O₅.

Anderson y col. (21) observaron que cuando se superan cuatro monocapas teóricas de óxido de vanadio comienza a evidenciarse la presencia de un segundo pico a mayores temperaturas. Según Bond y col. (22), el pentóxido de vanadio cristalino se forma cuando el contenido de pentóxido de vanadio excede ese valor teórico de monocapa; para bajas cargas de vanadio la morfología no correspondería a especies de vanadio cristalino. Por su lado, García y col. (3) sugieren que para bajas cargas de vanadio las especies reducibles corresponden a especies vanadio aisladas de baja coordinación.

De esta manera, la curva RTP obtenida para la muestra 3V-T en la *figura IV.4* mostraría la presencia dominante de especies aisladas de vanadio. En el caso de la muestra 6,5V-T, el desplazamiento del pico a mayor temperatura indicaría que hay una reducción conjunta de vanadio cristalino y especies poliméricas VO_x. Esto coincide con lo obtenido en las experiencias de DRX, donde se observan picos asignados a V₂O₅ cristalino a partir de una carga de 5%.

Según lo informado por otros autores (23,24) para soportes de V₂O₅-TiO₂ con un porcentaje de vanadio de hasta un 15 %, el proceso de reducción ocurre por la siguiente reacción:



Donde el vanadio se reduce de V⁵⁺ a V³⁺. Teniendo en cuenta la reacción (II) se calculó la cantidad de H₂ teórica necesaria para reducir el V⁵⁺ a V³⁺; estos valores se presentan en la *tabla IV.3*. También se muestran *tabla IV.3* los valores de consumo de H₂ por masa de catalizador obtenidos a partir de la integración de las curvas de velocidad de consumo de H₂ en función del tiempo en la *figura IV.4*.

Tabla IV.3. Soportes V-T: Consumo de H₂

<i>Muestra</i>	<i>Consumo teórico de H₂ (μmol H₂/gcat)^a</i>	<i>Consumo experimental de H₂ (μmol H₂/gcat)^b</i>	<i>% V₂O₅ experimental</i>
3V-T	329,7	341,8	3,1
6,5V-T	714,3	692,5	6,3

a) Calculada considerando $V_2O_5 + 2 H_2 \longrightarrow V_2O_3 + 2 H_2O$

b) Calculada por la integración de la curva de velocidad de consumo de H₂ en función del tiempo

Como puede observarse, los consumos experimentales de H₂ son similares a los consumos teóricos obtenidos a partir de la reacción de reducción del V⁵⁺ a V³⁺ (Ec. II). Este resultado sugiere fuertemente que el tratamiento de los soportes V-T con 5% H₂/Ar hasta 700°C reduce completamente el V₂O₅ según la reacción II.

IV.4.4.2. Catalizadores

Se realizaron experiencias de RTP sobre los catalizadores Pt/3V-T, Pt/6,5V-T y Pt/8V-T en las mismas condiciones que para los soportes. En la *figura IV.5* se presentan los perfiles obtenidos.

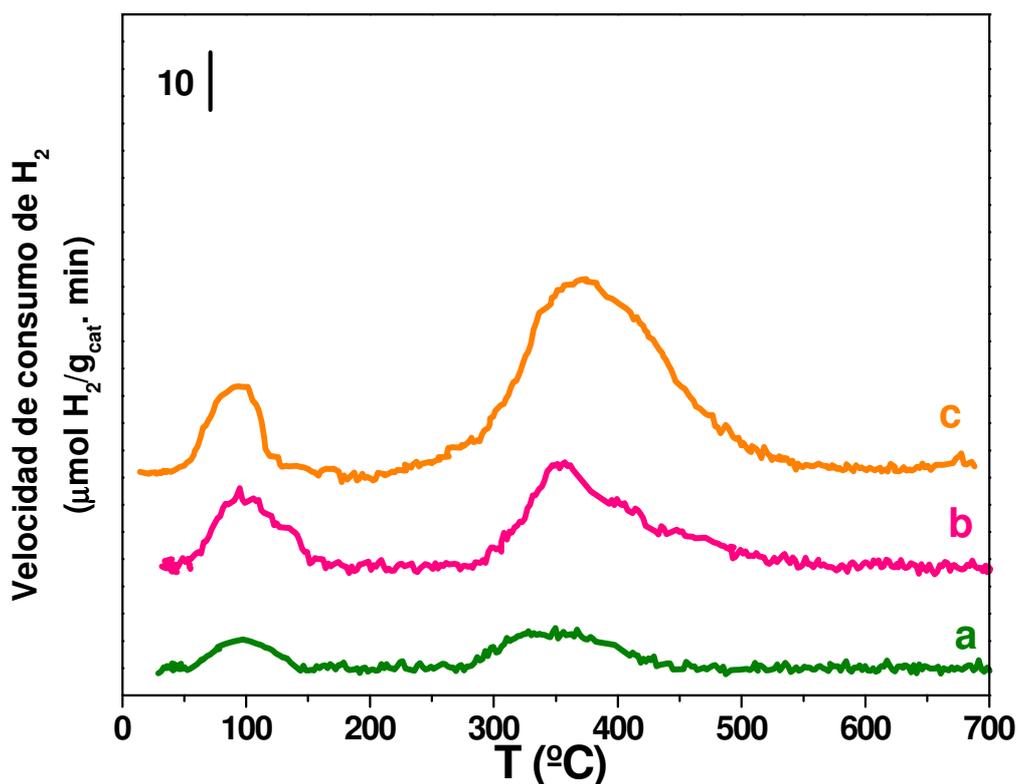


Figura IV.5. Perfiles de RTP. a. Muestra 3V-T; b. Muestra 6,5 V-T; c. Muestra 8 V-T. Masa catal: 0,5 g; Caudal de la mezcla 5% H₂/Ar: 60 cc/min; velocidad de calentamiento: 10°C/min.

En todas las muestras se observan dos picos de reducción. Un pico ubicado a 95-100°C que corresponde a la reducción del Pt de acuerdo a la siguiente reacción:

$\text{PtO}_2 + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{Pt}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$. El segundo pico entre 350 - 400 °C es atribuido a la reducción de especies V₂O₅.

Se debe destacar que la reducción de especies V₂O₅ en los catalizadores Pt/V-T ocurre a menor temperatura que en los soportes V-T, siendo este hecho indicativo del efecto catalítico del Pt. También se observó la misma tendencia que en los soportes V-T; es decir la reducción de especies V₂O₅ ocurre a temperaturas mayores al aumentar el contenido de vanadio en las muestras.

IV.4.5. Desorción a temperatura programada de NH₃ (DTP – NH₃)

Se realizaron experiencias de desorción a temperatura programada de amoníaco para determinar si el agregado de vanadio a la titania, modificó la acidez de los soportes. Las determinaciones se realizaron según lo expuesto en el *capítulo III*. Las muestras fueron pretratadas en corriente aire hasta 400 °C manteniéndose esta temperatura por una hora, con un caudal de aire de 60 cc/min. La adsorción de NH₃ se realizó a 100 °C durante 1 h. Al concluir la adsorción, se barrió con He durante una hora y media. Transcurrido este tiempo se comenzó con la desorción, aumentando la temperatura desde 100 °C hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/min en flujo de He con un caudal de 60 cc/min. Los gases de salida del reactor fueron analizados por espectrometría de masas siguiendo la señal correspondiente a la relación masa/carga, m/q: 16.

De manera cualitativa en la *figura IV.6* se presentan los perfiles obtenidos.

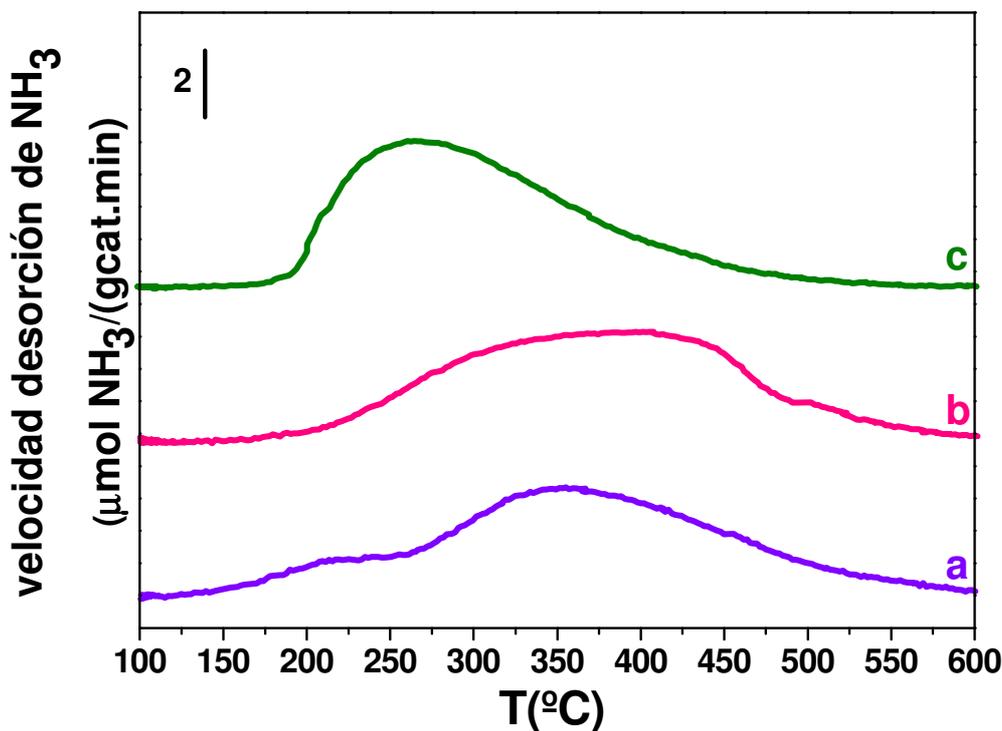


Figura IV.6. Perfiles de DTP de NH₃ preadsorbido a 100 °C. a. Muestra T; b. Muestra 1,5V-T; c. Muestra 6,5V-T. Masa de catal: 0,5g; velocidad de calentamiento: 10 °C/min; caudal He: 60 cc/min.

En el perfil correspondiente a la muestra T, observado en la *figura IV.6.a*, se observa un pico ancho en la región entre 250 y 525 °C cuyo máximo se ubica alrededor de los 350 °C; también se observa un pequeño pico de desorción con un máximo a alrededor de los 200 °C. En el caso de la muestra 1,5V-T el perfil es similar a la muestra T. El perfil para la muestra 6,5V-T difiere de los anteriores, observándose un pico con un máximo entre 200 y 300°C. Se observa que al aumentar el contenido de vanadio el pico de desorción se desplaza a menor temperatura, sugiriendo la existencia de sitios de menor fuerza ácida.

Los resultados cuantitativos de DTP de NH₃ pueden observarse en la *tabla IV.4*. La densidad de sitios ácidos superficiales ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ o $\mu\text{mol/m}^2$ de NH₃ desorbido) se

calcularon a partir de la deconvolución e integración de los perfiles DTP de la *figura IV.6*.

Tabla IV.4. Soportes V-T: TPD de NH₃

<i>Muestra</i>	<i>Densidad de sitios ácidos</i>	
	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}^a$	$\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2^b$
T	64	1,3
1,5V-T	63	1,4
6,5V-T	64	1,8

a) calculada por la integración de la curva de velocidad de desorción de NH₃ en función del tiempo.

b) Calculada a partir de $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ y la superficie específica del soporte.

De acuerdo a los resultados presentados, se observa que al aumentar el contenido de V₂O₅ en el soporte la densidad de sitios ácidos por gramo no varía. En contraste, la densidad de sitios ácidos por m² aumenta con el contenido de vanadia. En resumen, los resultados de TPD de NH₃ de la *figura IV.6* y la *tabla IV.4* muestran que el agregado de V₂O₅ al TiO₂ aumenta la densidad de sitios ácidos pero no su fuerza.

IV.4.6. Espectroscopía Raman

Para la medición del espectro Raman se realizó una pastilla delgada para cada una de las muestras y se las secó en estufa a 100 °C durante toda la noche. Las muestras fueron almacenadas en un desecador para evitar la adsorción de agua. Esta precaución debe tenerse en cuenta ya que la presencia de agua produce fluorescencia lo que deriva en una señal que interfiere en la adquisición del espectro. Se seleccionaron las muestras T, 1,5 V-T y 6,5 V-T. Los espectros Raman obtenidos se aprecian en la *figura IV.7*.

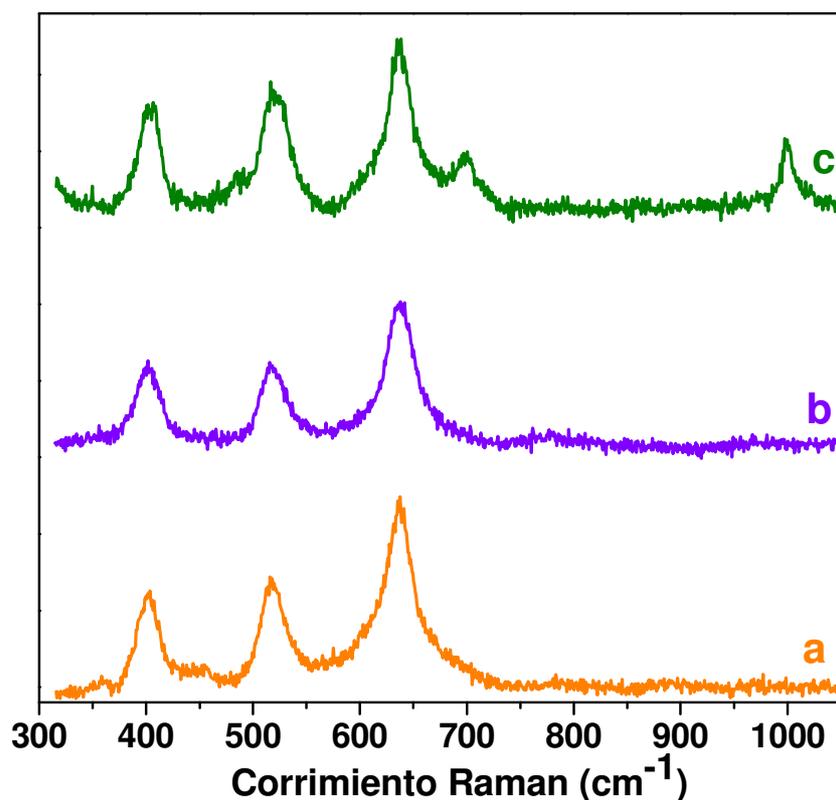


Figura IV.7. Espectros Raman en la región 300 - 1100 cm⁻¹. a. Muestra T; b. Muestra 1,5 V-T; c. Muestra 6,5 V-T. Rango de mediciones: 300 - 1050 cm⁻¹. Adquisición a temperatura ambiente.

En el espectro correspondiente a la muestra T, *figura IV.7.a*, se observan picos en 400, 530 y 640 cm⁻¹ correspondientes a la fase anatasa y en 450 cm⁻¹, que indica la presencia de la fase rutilo (19). La muestra 1.5 V-T, *figura IV.7.b*, presenta un espectro similar al anterior, con picos que se corresponden con el óxido de titanio. La muestra 6,5 V-T, *figura IV.7.c*, presenta picos característicos de las dos fases del TiO₂ y además dos nuevos picos a 703 y 997 cm⁻¹, los cuales se atribuyen a la presencia de especies superficiales de V₂O₅ cristalino (3,19,25,26). La señal a 997 cm⁻¹ sería debida al estiramiento simétrico de los grupos V=O en el V₂O₅ cristalino (19). La ausencia de esta banda, para la muestra 1,5 V-T observado en la *figura IV.7.b*, confirma que no se formaría V₂O₅ cristalino en las muestras con menor contenido de V₂O₅.

En síntesis, el análisis de los soportes V-T mediante espectroscopia laser Raman permitió confirmar la presencia de las dos fases de TiO₂ y especies vanadio altamente dispersas para muestras con baja carga de V₂O₅, en acuerdo con lo determinado por DRX. Para muestras que superan el valor teórico de la monocapa comienzan a evidenciarse la presencia de otras especies de vanadio, ya sea cristalino y/o poliméricas.

IV.4.7. Dispersión metálica

La dispersión metálica (D_{Pt}) de los catalizadores Pt/V-T fue determinada por quimisorción de H₂ en un equipo estático volumétrico. El rango de presiones en el que se trabajó fue 0-12 kPa y la estequiometría utilizada fue H/Pt = 1. Antes de la medición, las muestras fueron reducidas durante 1 y ½ hora a 300 °C y luego evacuadas durante el mismo tiempo a 500 °C. La dispersión se calculó por el método de la doble isoterma según lo expuesto en el capítulo III y los resultados se presentan en la tabla IV.5.

Tabla IV.5. Resultados de quimisorción de H₂. Dispersión metálica

<i>Catalizador</i>	$HC)_t^a$	$HC)_r^b$	$HC)_i^c$	$(HC)_r/(HC)_t$	$D_{Pt} (%)$
Pt/T	0,1289	0,0518	0,077	0,40	13
Pt/1,5V-T	0,217	0,098	0,119	0,45	21
Pt/3V-T	0,220	0,099	0,121	0,45	39
Pt/5V-T	0,305	0,113	0,192	0,37	83
Pt/6,5V-T	0,277	0,098	0,179	0,35	77
Pt/8 V-T	0,276	0,105	0,171	0,38	79

a) $HC)_t$: Hidrógeno quimisorbido total

b) $HC)_r$: Hidrógeno quimisorbido reversible

c) $HC)_i$: Hidrógeno quimisorbido irreversible

El H₂ quimisorbido total (HC)_t se obtiene una vez realizada la primer isoterma; el H₂ quimisorbido reversible (HC)_r a partir de la segunda isoterma, por diferencia entre ambos se determina el H₂ quimisorbido irreversible. El (HC)_r, se lo relaciona comúnmente con el hidrógeno quimisorbido sobre el soporte, mientras que el (HC)_i se lo vincula con el hidrógeno quimisorbido sobre el metal. Como se observa en la tabla, la cantidad de (HC)_r se mantiene prácticamente constante mientras que la cantidad de (HC)_i aumenta al incrementarse al carga de vanadio; indicando que la quimisorción tiene lugar sobre las partículas de Pt. Esto se pone en evidencia en el aumento de los valores de dispersión al incrementar la carga de V₂O₅. La *tabla IV.5*, para la muestra Pt/T la dispersión fue del 13 % mientras que para Pt/8V-T fue 79%, incrementándose en un factor 6 al incorporar V₂O₅. Por lo tanto, un aumento en la carga de vanadio favorece la dispersión del platino.

La relación entre (HC)_r/(HC)_t, varió entre 0,3 y 0,45 para todas las muestras, valores típicos de la quimisorción de H₂ sobre catalizadores de Pt (27). Los valores de esta relación son indicativos que la quimisorción de H₂ ocurre solamente en el metal y en consecuencia los valores de dispersión de los catalizadores de Pt/V-T corresponden a la dispersión del Pt.

IV.4.8. Microscopía electrónica de transmisión

El tamaño de las partículas de platino se determinó por microscopía electrónica de transmisión, mientras que el análisis elemental en diferentes zonas de las muestras se realizó mediante EDS (Espectrometría de rayos X por energía dispersiva). Para estas experiencias, se seleccionaron los catalizadores Pt/1,5V-T y Pt/5V-T con los que se realizó la preparación de una suspensión tal como se indicó en el *capítulo III*. El análisis

se hizo por contraste Z, que permite discriminar partículas a partir de la diferencia en el peso molecular (PM) de los elementos destacándose los de mayor peso por su brillo más intenso. En este caso particular, como la diferencia entre los elementos V (PM: 47,88) y Ti (PM: 50,94) es considerable respecto al Pt (PM: 195,1), las partículas de este último se observan más brillantes.

En la *figura IV.8* se presentan las micrografías correspondientes a cada una de las muestras analizadas.

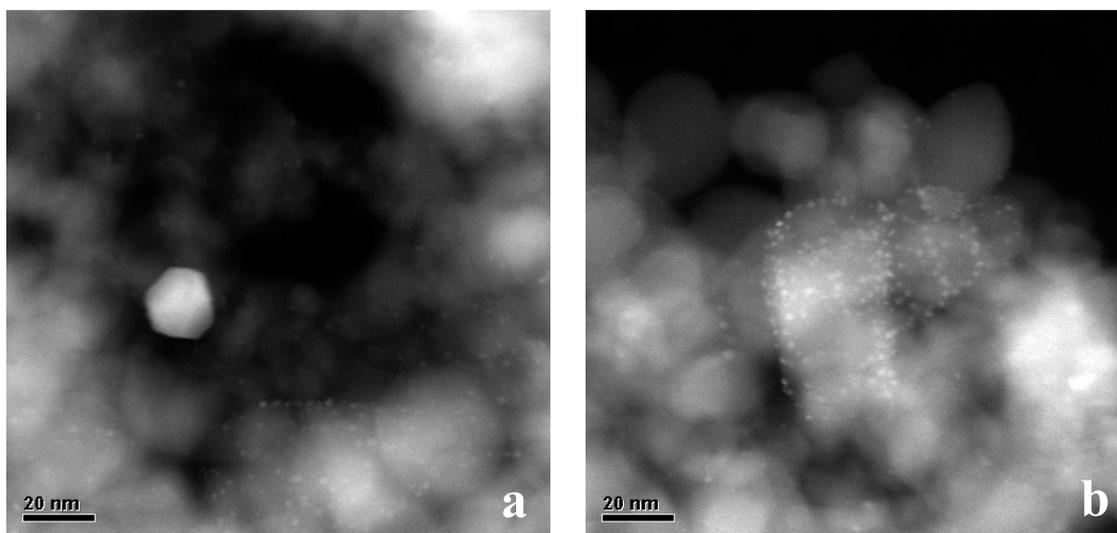


Figura IV.8. Micrografías de catalizadores frescos. a. Muestra Pt/1,5 V-T; b. Muestra Pt/5V-T

Las imágenes obtenidas muestran la diferente morfología de las partículas de Pt al variar la cantidad de vanadio incorporada. En la *figura IV.8.a*, que corresponde a la muestra Pt/1,5V-T, pueden observarse partículas de Pt de tamaño variado en la que se detectaron partículas de hasta 20 nm. En contraposición, en la micrografía de la *figura IV.8.b* que pertenece al catalizador Pt/5V-T, se distinguen una gran cantidad de partículas pequeñas de Pt de 2 – 3 nm altamente dispersas. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos por quimisorción de H₂, confirmando que la dispersión del Pt aumenta al aumentar el contenido de vanadio sobre óxido de titanio.

El análisis puntual mediante EDS permitió determinar que las partículas observadas correspondieron a Pt. En la *figura IV.9* se muestran dos micrografías donde se identificaron las regiones en las cuales se realizó este análisis. Para la muestra Pt/1,5V-A se analizó una región con una partícula de mayor tamaño (*figura IV.9.a*) y para Pt/5V-A (*figura IV.9.b*) se analizaron dos regiones una de mayor amplitud y otra más puntual para una partícula pequeña. Los resultados obtenidos se observan en las *figuras IV.10; IV.11 y IV.12*.

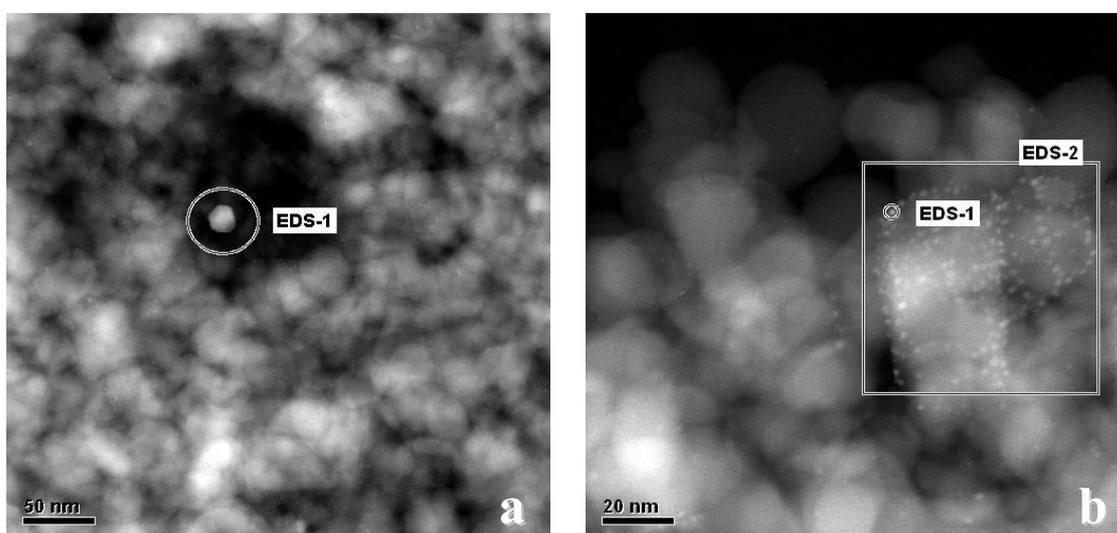


Figura IV.9. Micrografías de catalizadores frescos. Regiones analizadas por EDS. a. Muestra Pt/1,5 V-T; b. Muestra Pt/5V-T

El análisis EDS de la muestra Pt/1,5V-T se presenta en la *figura IV.10* y confirma que la partícula corresponde a Pt.

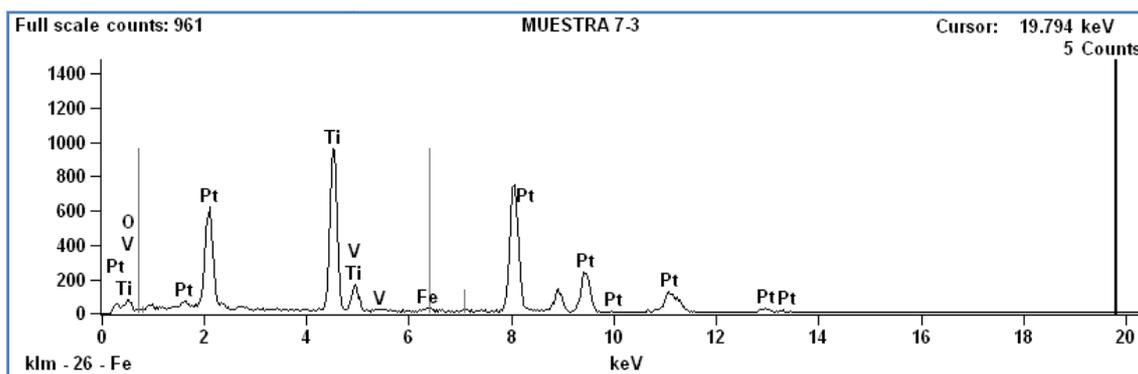


Figura IV.10. Análisis de región EDS-1 de la muestra Pt/1.5 V-T, Obtenido por microscopía electrónica de transmisión.

Los análisis EDS para la muestra Pt/5-V-T se presentan en las figuras IV.11 y IV.12.

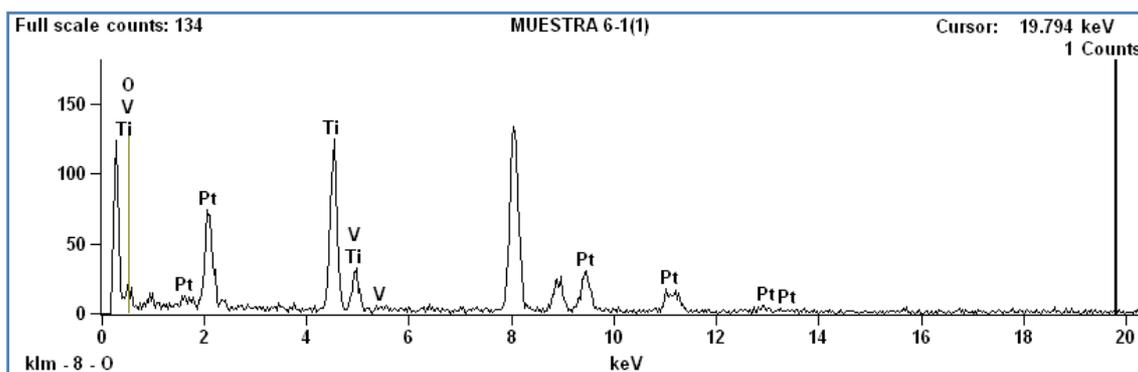


Figura IV.11. Análisis de región EDS-1 de la muestra Pt/5 V-T, obtenido por microscopía electrónica de transmisión.

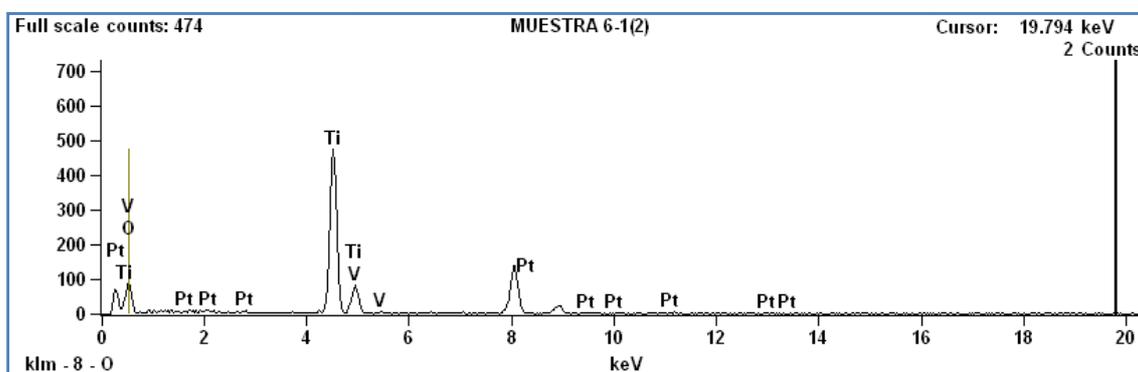


Figura IV.12. Análisis de región EDS-2 de la muestra Pt/5 V-T, obtenido por microscopía electrónica de transmisión.

Para la región EDS-2, más amplia, se determinó que la mayoría del material correspondió al elemento Ti, que es el predominante dadas las características del soporte. Sin embargo, parte del análisis reveló la presencia de partículas de Pt. Para la región EDS-1, donde se confinó una sección de menor tamaño, se confirmó que el mayor porcentaje correspondió a Pt.

IV.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA

De acuerdo a lo expresado en el comienzo de este capítulo se realizaron las experiencias de actividad catalítica para la oxidación de dos hidrocarburos: propano y benceno. Se realizaron dos tipos de experiencias para todos los reactivos: *conversión X en función de la temperatura (T)* y *conversión (X) en función del tiempo (t)*. En las experiencias *conversión-temperatura*, los soportes y catalizadores se evaluaron en condiciones de estado transiente, donde la temperatura de operación se aumentó a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min, determinándose el valor de conversión a cada temperatura. En este tipo de experiencias se utilizó el parámetro T⁵⁰, que es la temperatura a la cual se obtiene el 50 % de conversión, como forma de comparar cualitativamente la actividad entre catalizadores. Se realizaron dos experiencias consecutivas según lo expuesto en el *capítulo III*.

En las experiencias de *conversión - tiempo*, se mantuvo la temperatura constante y se evaluó la variación de la conversión durante 2 h. A partir de los datos de conversión inicial se calculó la velocidad de reacción inicial y con este valor se determinó la velocidad intrínseca de reacción (*N*).

Todas las experiencias de actividad catalítica se realizaron en un equipo especialmente diseñado para el estudio de reacciones de oxidación el cual fue descrito en el *capítulo III*.

IV.5.1. Reacción: Oxidación de propano

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la oxidación de propano para soportes y catalizadores. En el *capítulo III* se presentaron las condiciones generales para realizar las experiencias catalíticas. En la *tabla IV.6* se resumen las condiciones en que se llevaron a cabo los análisis por cromatografía gaseosa, mientras que en la *tabla IV.7* se presentan las condiciones de operación para la reacción de oxidación total.

Tabla IV.6. Condiciones de análisis cromatográfico para la oxidación de propano

<i>Parámetro</i>	<i>Característica o Valor</i>
Columna	SP - 1700
Caudal de carrier	60 cc/min
Temperatura de columna	T ambiente
Detector	FID
Temperatura del detector	150 °C
Caudal de H₂	30 cc/min
Caudal de Aire	320 cc/min

Tabla IV.7. Condiciones de operación para la oxidación de propano

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Masa de catalizador (masa catal)	0,1 g
Tamaño de partícula	35 – 80 mesh
Temperatura de pretratamiento	400 °C
Gas de pretratamiento	H ₂
Composición de la alimentación	C ₃ H ₈ :O ₂ :N ₂ = 0,8:9,9:89,3
W/F⁰_{C₃H₈}	60 g.h.mol ⁻¹
Rango de temperatura <i>x - T</i>	T amb – 700°C
Experiencias a T cte <i>x - t</i>	200 °C

Mediante experiencias *conversión-temperatura (curvas de light-off)* se evaluaron los soportes y los catalizadores. En el caso de las experiencias *conversión – tiempo a temperatura constante*, sólo fueron realizadas para los catalizadores.

IV.5.1.1. Actividad catalítica de soportes V-T en la oxidación de propano

IV.5.1.1.a. Experiencias de *conversión vs temperatura*

Los resultados obtenidos mediante esta reacción para los soportes V-T se presentan en la *figura IV.13*.

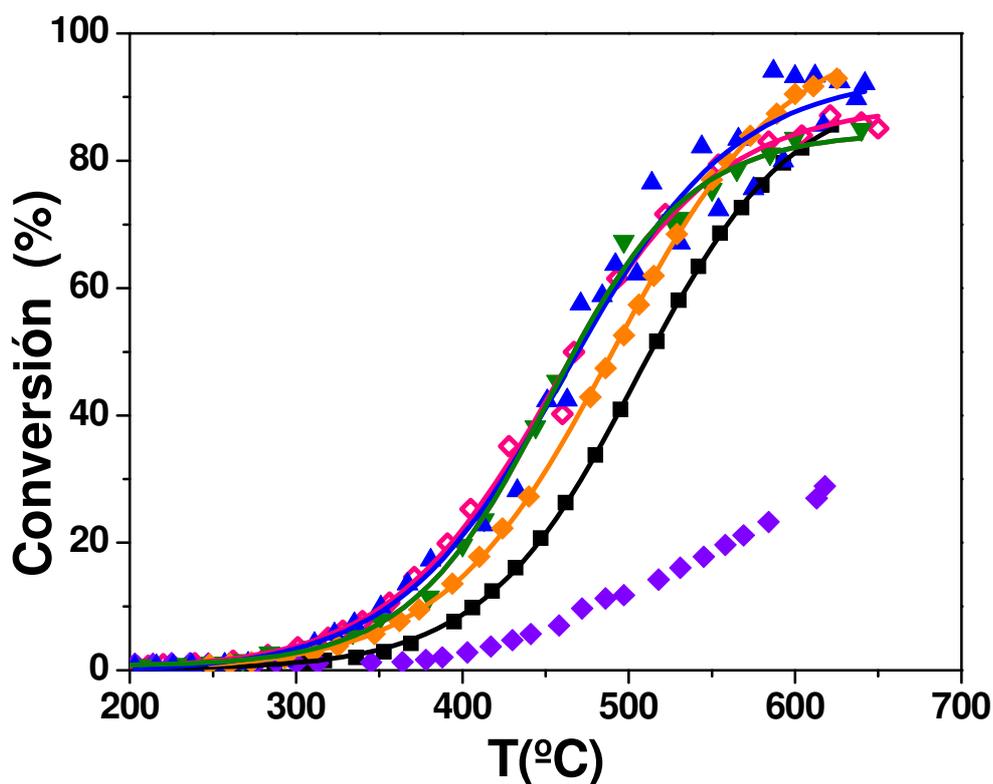


Figura IV.13. Oxidación de propano. *Curvas X-T* para soportes V-T. ■ Muestra 1,5V-T; ◆ Muestra 3V-T; ▲ Muestra 5V-T; ◇ Muestra 6,5V-T; ▼ Muestra 8V-T; ◆ Muestra T. Condiciones de reacción: masa catal: 0,1 g, $w/F_{C_3H_8}^0 = 60 \text{ g.h.mol}^{-1}$, $P = 1 \text{ atm}$, $C_3H_8:O_2:N_2 = 0,8:9,9:89,3$. Velocidad de calentamiento: 3°C/min .

Como puede observarse la muestra T es poco activa dado que a 620°C convirtió sólo el 30 % de propano. Sin embargo, con el agregado de una pequeña cantidad de V_2O_5 (muestra 1,5 V-T), se produjo un significativo desplazamiento de la curva de light-off hacia menores temperaturas. Esto se observa en todas las muestras, pero al aumentar el contenido de vanadio el desplazamiento es menos pronunciado.

Los valores de T^{50} obtenidos de estas experiencias se muestran en la *tabla IV.8*.

Tabla IV.8. Actividad catalítica en oxidación de propano

<i>Soportes</i>	T^{50} (°C)	<i>Catalizadores</i>	D_{Pt} (%)	T^{50} (°C)	r_0^a (mol/(h.g _{Pt}))	$N_{C_3H_8}^a$ (h ⁻¹)
T	----	Pt/T	30	315	0,2701	165
1,5V-T	505	Pt/1,5V-T	21	275	0,291	270
3V-T	485	Pt/3V-T	39	275	0,233	117
5V-T	462	Pt/5V-T	83	275	0,210	49
6,5V-T	455	Pt/6,5V-T	77	275	0,187	47
8 V-T	452	Pt/8 V-T	79	275	0,187	46

a) Valores determinados a 200 °C

Los valores de T^{50} para estos soportes disminuyen con el agregado de V₂O₅ en la muestra. En las muestras con mayor cantidad de vanadio (6,5V-T y 8V-T) los valores de T^{50} son similares lo cual es consistente con el hecho que en estas muestras ya se formó la monocapa de vanadio.

En síntesis, los resultados muestran que el agregado de vanadio a la titania promueve la oxidación de propano, de manera que la actividad aumenta con el porcentaje de V₂O₅. No obstante, la actividad catalítica permanece prácticamente constante para cargas de V₂O₅ mayores a la de monocapa.

IV.5.1.2. Actividad catalítica de catalizadores Pt/V-T en la oxidación de propano.

IV.5.1.2.a. Experiencias de *conversión vs temperatura*

Las curvas X vs T obtenidas para la oxidación de propano en la serie Pt/V-T se presentan en la *figura IV.14*.

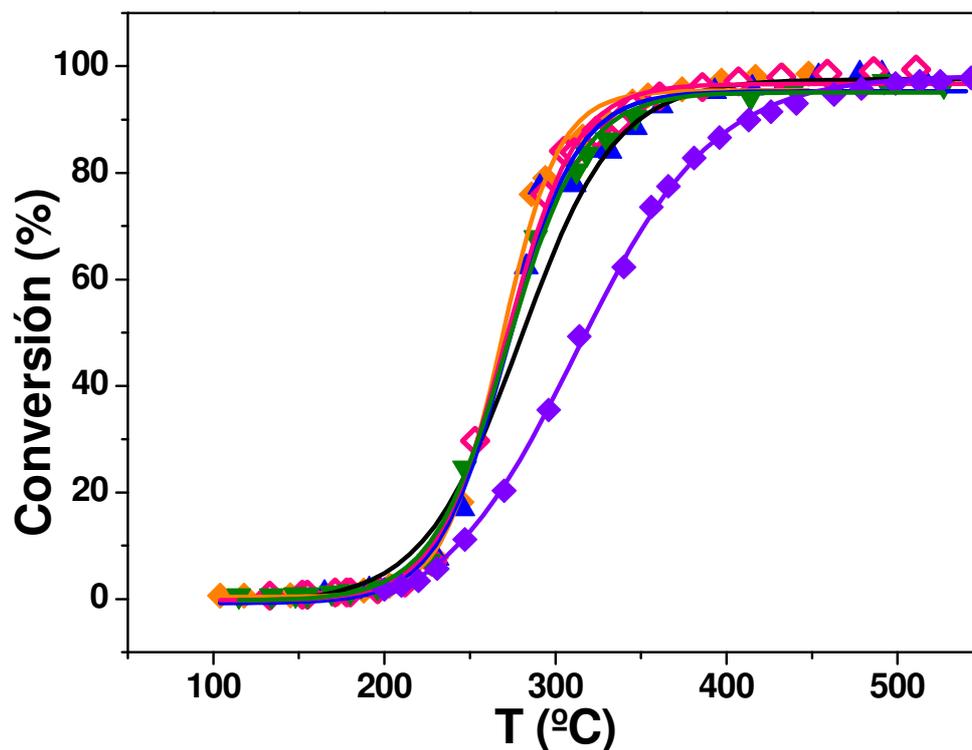


Figura IV.14. Oxidación de propano. *Curvas X-T* para catalizadores Pt/V-T. ■ Muestra Pt/1,5V-T; ◆ Muestra Pt/3V-T; ▲ Muestra Pt/5 V-T; ◇ Muestra Pt/6,5 V-T; ▼ Muestra Pt/8 V-T; ◆ Muestra Pt/T. Condiciones de reacción: masa catal: 0,1 g; $w/F_{C_3H_8}^0 = 60 \text{ g.h.mol}^{-1}$; $P = 1 \text{ atm}$; $C_3H_8:O_2:N_2 = 0,8:9,9:89,3$. Velocidad de calentamiento: 3°C/min .

Se observa que el agregado de Pt desplaza las curvas aproximadamente 200°C hacia menores temperaturas en comparación con las curvas X vs T obtenidas para los soportes en la *figura IV.13*. Los valores de T^{50} obtenidos para los catalizadores se muestran en la *tabla IV.8*. Se observa que todas las muestras Pt/V-T presentan el mismo valor de T^{50} . En contraste, para el catalizador Pt/T la T^{50} es aproximadamente 40°C más elevada que las correspondientes a la serie Pt/V-T.

IV.5.1.2.b. Experiencias de *conversión vs tiempo*, a temperatura constante

Los estudios a temperatura constante fueron realizados a 200 °C y se presentan en *figura IV.15*.

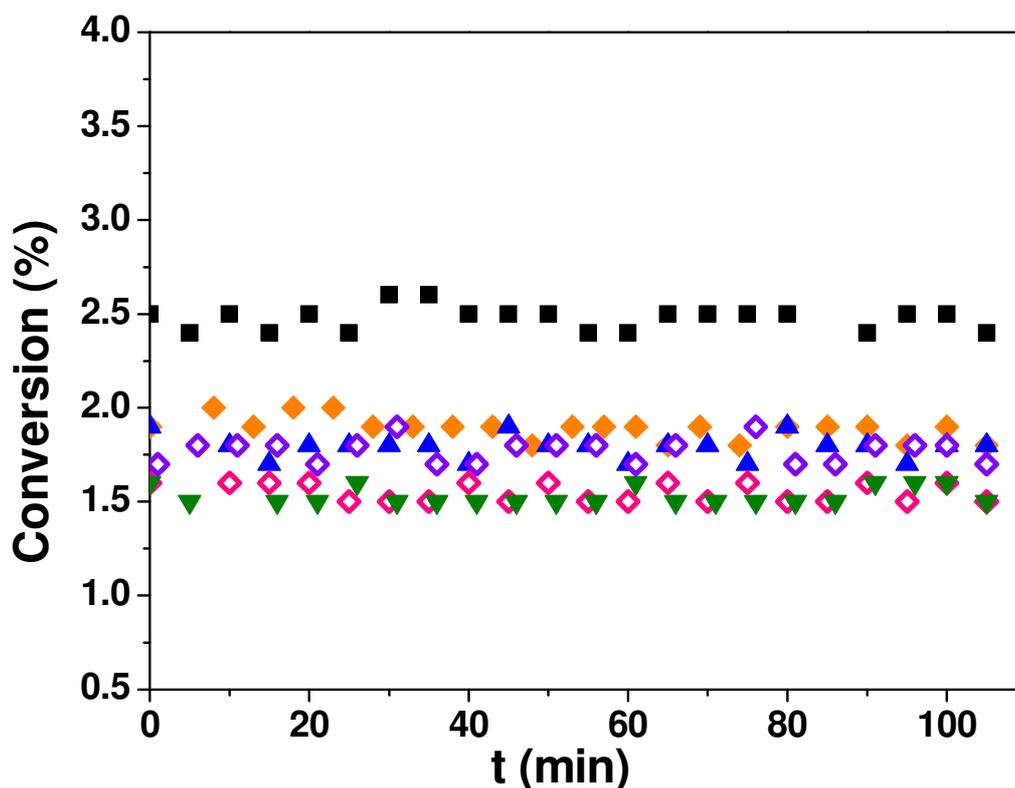


Figura IV.15. Oxidación de propano. Curvas *X-tiempo* para catalizadores Pt/V-T. ■ Muestra Pt/1,5V-T; ◆ Muestra Pt/3V-T; ▲ Muestra Pt/5V-T; ◇ Muestra Pt/6,5V-T; ▼ Muestra Pt/8V-T; ◇ Muestra Pt/T. Condiciones de reacción: masa catal: 0,1 g; $w/F_{C_3H_8}^0 = 60 \text{ g.h.mol}^{-1}$; $P = 1 \text{ atm}$; $C_3H_8:O_2:N_2 = 0,8:9,9:89,3$; T reacción: 200 °C.

Se observa que no existe desactivación en ninguno de los catalizadores durante las 2 h de reacción. La muestra Pt/1,5V-T fue la que mayor conversión presentó, mientras que para el resto de las muestras la conversión resultó similar, variando entre 1,5 y 2%. A partir de las *curvas X vs t* se determinó la conversión inicial (x_0) y con este valor se calculó la velocidad de reacción (r_0 , mol/h.g_{Pt}) y la actividad intrínseca ($N_{C_3H_8}$, h⁻¹).

En la *tabla IV.8* se presentan los valores de r_0 y $N_{C_3H_8}$. El catalizador Pt/1,5V-T fue significativamente más activo que Pt/TiO₂; es decir, el agregado de pequeñas cantidades de vanadia promovió la actividad del catalizador de Pt/TiO₂. Este aumento de la actividad podría reflejar el aumento de la acidez de la titania al adicionarle V₂O₅ (ver *tabla IV.4*). Como han sugerido otros autores (28,29), el aumento de la acidez del soporte puede promover la actividad del Pt para oxidar hidrocarburos dado que aumentaría su resistencia a oxidarse durante la reacción (el Pt es más activo para oxidar hidrocarburos cuando más retiene el carácter metálico durante la reacción). No obstante, la *tabla IV.8* muestra que los valores de $N_{C_3H_8}$ sobre catalizadores Pt/T-V disminuyen al aumentar la carga de vanadio hasta un valor prácticamente constante para Pt/6,5V-T y Pt/8V-T. De este resultado se infiere que $N_{C_3H_8}$ disminuye al aumentar la dispersión del Pt, teniendo en cuenta que D_{Pt} aumenta de 21% (Pt/1,5V-T) a 79% (Pt/8V-T). Es decir, la oxidación de propano sobre catalizadores Pt/V-T sería preferencialmente promovida sobre cristales más grandes de Pt.

La oxidación de propano ha sido estudiada por García (3,30) y colaboradores sobre catalizadores de Pd/V-T, observando que el agregado de V₂O₅ en cantidades crecientes a la TiO₂ resultó en un aumento de la actividad catalítica. De todas maneras, estos resultados no son comparables con los obtenidos en esta tesis, probablemente porque el mecanismo de oxidación de hidrocarburos sobre Pd es diferente que sobre el Pt.

IV.5.1.3. Conclusiones para la reacción de oxidación de propano

Los óxidos mixtos TiO₂-V₂O₅ son activos para oxidar propano, aumentando la actividad catalítica con la concentración de V₂O₅ en la muestra. No obstante, para

cargas de V₂O₅ que superan los valores de la monocapa, la actividad catalítica prácticamente no se modifica. El agregado de Pt a óxidos mixtos de V₂O₅-TiO₂ aumenta drásticamente la velocidad de oxidación de propano; por ejemplo, la T⁵⁰ es alrededor de 200°C menor en muestras de Pt/V₂O₅-TiO₂ que sobre V₂O₅-TiO₂. Es decir, la oxidación de propano sobre catalizadores Pt/V₂O₅-TiO₂ ocurre esencialmente sobre los sitios metálicos.

El agregado de pequeñas cantidades de vanadia promueve la actividad del catalizador de Pt/TiO₂. El catalizador Pt/1,5V-T es, en efecto, significativamente más activo que Pt/TiO₂, probablemente porque el agregado de V₂O₅ aumenta la acidez de la titania.

La actividad intrínseca de los catalizadores Pt/V-T para oxidar propano disminuye al aumentar la dispersión del Pt. Esto sugiere que la reacción sería sensible a la estructura sobre catalizadores Pt/V-T, siendo preferencialmente promovida por cristales más grandes de Pt.

IV.5.2. Reacción: Oxidación de benceno

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la oxidación de benceno para este sistema catalítico. Al igual que para la reacción de propano, en el *capítulo III* se presentaron las condiciones generales para realizar las experiencias catalíticas. En la *tabla IV.9* se resumen las condiciones del análisis cromatográfico, mientras que en la *tabla IV.10* se presentan las condiciones de operación para la reacción de oxidación total.

En el caso del benceno fue necesario vaporizarlo antes de que ingrese a la zona de reacción, dado que a temperatura ambiente es un reactivo líquido. Para tal fin, se

utilizó una bomba inyectora cuyo caudal seleccionado fue 0,44 ml/h de benceno. El benceno fue vaporizado en una zona calefaccionada por mantas calefactoras y arrastrado por la corriente de O₂/N₂ antes de la entrada al reactor. Los reactivos gaseosos se mezclaron en la parte superior del reactor de cuarzo con forma espiralada, también calefaccionada, de manera de asegurar que entren vaporizados.

Tabla IV.9. Condiciones de análisis cromatográfico para la oxidación de benceno

<i>Parámetro</i>	<i>Característica o Valor</i>
Columna	Bentone
Caudal de carrier	60 cc/min
Temperatura de columna	90 °C
Detector	FID
Temperatura del detector	140 °C
Caudal de H₂	30 cc/min
Caudal de Aire	320 cc/min

Tabla IV.10. Condiciones de operación para la oxidación de benceno

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Masa de catalizador (masa catal)	0,1 g
Tamaño de partícula	35 – 80 mesh
Temperatura de pretratamiento	400 °C
Gas de pretratamiento	H ₂
Composición de la alimentación	Bz:O ₂ :N ₂ =0,6:9,9:89,5
W/ F⁰_{Bz}	20 g.h.mol ⁻¹
Rango de temperatura <i>x - T</i>	T amb – 700°C
Experiencias a T cte <i>x - t</i>	220°C

IV.5.2.1. Actividad catalítica de soportes V-T en la oxidación de benceno

IV.5.2.1.a. Experiencias de *conversión vs temperatura*

Las experiencias de conversión-temperatura se realizaron sobre los soportes de V-T. En la *figura IV.16* se muestran los resultados que se obtuvieron en las mismas.

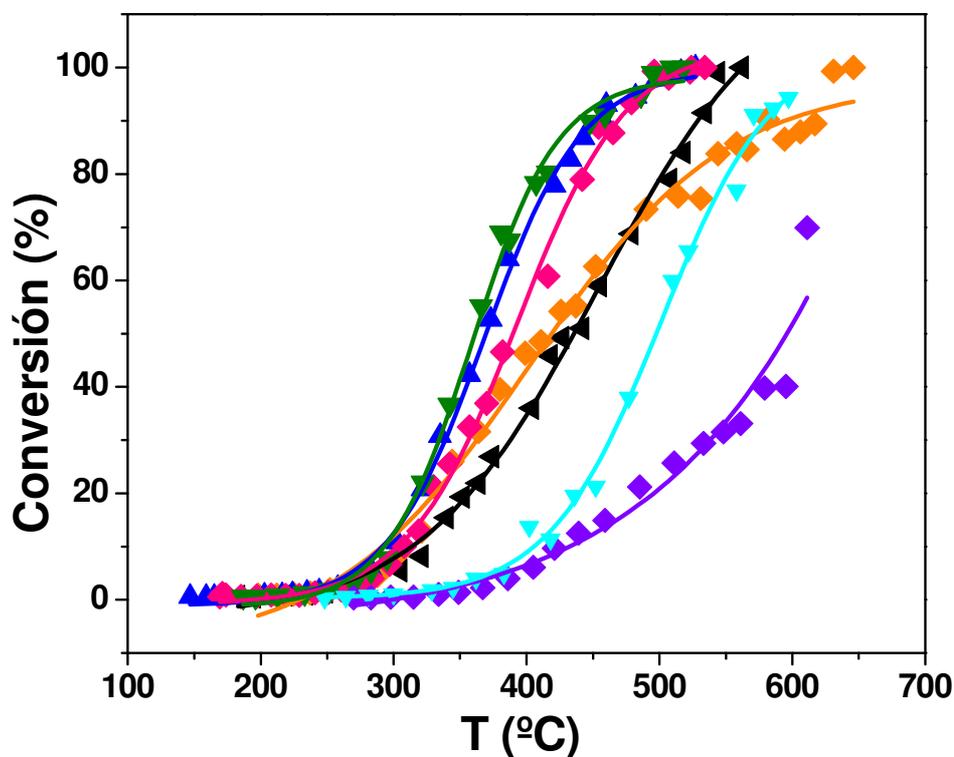


Figura IV.16. Oxidación de benceno. *Curvas X-T* para soportes V-T ◀ Muestra 1,5V-T; ♦ Muestra 3V-T; ▲ Muestra 5 V-T, ◆ Muestra 6,5 V-T; ▼ Muestra 8 V-T; ◆ Muestra T; ▼ Muestra V. Condiciones de reacción: masa catal: 0,1g; W/F_{Bz0}=20 g.h.mol⁻¹; P=1atm; Bz:O₂:N₂=0,6:9,9:89,5. Velocidad de calentamiento: 3°C/min.

Como puede observarse, las curvas de *conversión-temperatura* muestran un desplazamiento a menores temperaturas a medida que aumenta el contenido de vanadio. La actividad es menor sobre los óxidos simples V₂O₅ (muestra V) y TiO₂ (muestra T) comparadas con los óxidos mixtos V₂O₅-TiO₂ (muestras V-T). En el caso de la muestra T, la actividad es bastante inferior comparada con la muestra V, dado que para la primera no se alcanza el 100 % de conversión.

Tabla IV.11. Resultados de actividad catalítica en oxidación de benceno

<i>Soportes</i>	T^{50} (°C)	<i>Catalizadores</i>	<i>D (%)</i>	T^{50} (°C)	r_0^a (mol/(h.gPt))	N_{BZ}^a (h ⁻¹)
T	595	Pt/T	13	235	0,223	335
1,5V-T	450	Pt/1,5V-T	21	260	0,174	162
3V-T	410	Pt/3V-T	39	290	0,162	80
5V-T	390	Pt/5V-T	83	270	0,160	38
6,5V-T	370	Pt/6,5V-T	77	300	0,124	31
8 V-T	365	Pt/8 V-T	79	317	0,115	28

a) Valores determinados a 200 °C

Los valores de T^{50} obtenidos para los soportes V-T se presentan en la *tabla IV.11*. Se observa que T^{50} disminuye desde 450 °C (muestra 1,5V-T) hasta 365 °C (muestra 8V-T). Esto indica que el agregado de óxido de vanadio promueve la reacción de oxidación de benceno sobre óxido de titanio. Resultados similares fueron informados por García y colaboradores (31), quienes también mostraron un incremento en la actividad para esta reacción cuando se incorpora V₂O₅ a la TiO₂.

IV.5.2.2. Actividad catalítica de catalizadores Pt/V-T en la oxidación de benceno

IV.5.2.2.a. Experiencias de *conversión vs temperatura*

Las curvas de *conversión-temperatura* para la oxidación total de benceno, fueron obtenidas para las todas las muestras de la serie Pt/V-T. Sobre todos los catalizadores se realizaron dos experiencias consecutivas para evaluar si existe activación durante las

mismas, de acuerdo a lo observado por Garetto y col. (32) en la oxidación de benceno en catalizadores de Pt/Al₂O₃.

En la *figura IV.17* se presentan las curvas X vs T obtenidas para dos experiencias consecutivas sobre dos catalizadores: Pt/1,5V-T y Pt/8V-T.

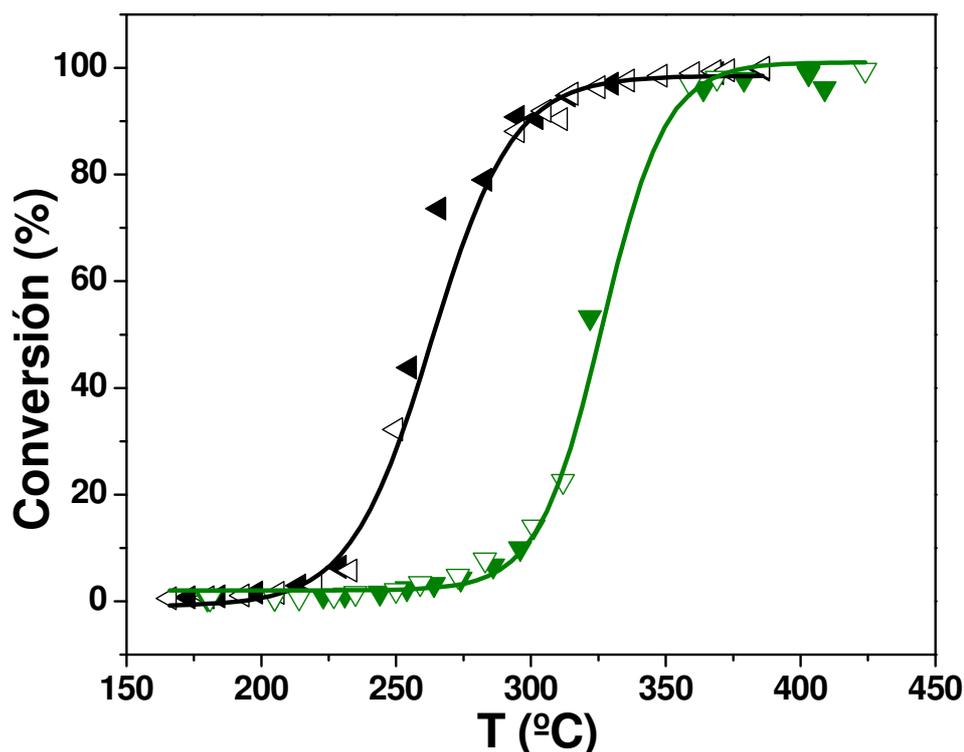


Figura IV.17. Oxidación de benceno. Curvas de X - T para catalizadores Pt/V-T. ◀ Muestra Pt/1,5V-T 1ra exp; ◁ Muestra Pt/1,5V-T 2da exp; ▼ Muestra Pt/8V-T 1ra exp; ▽ Muestra Pt/8V-T 2da exp. Condiciones: masa catal = 0,1g; $W/F_{Bz0}=20$ g.h.mol⁻¹; P=1atm; Bz:O₂:N₂=0,6:9,9:89,5. Velocidad de calentamiento: 3°C/min.

Como se puede ver, para ambos catalizadores las curvas correspondientes a las dos experiencias coincidieron, lo cual indica que no hay activación de los catalizadores durante la reacción. Si bien no se presentan los resultados para la serie completa, el comportamiento cualitativo fue similar para todos los catalizadores.

En la *figura IV.18* se presentan las curvas X vs T para la serie de catalizadores Pt/V-T.

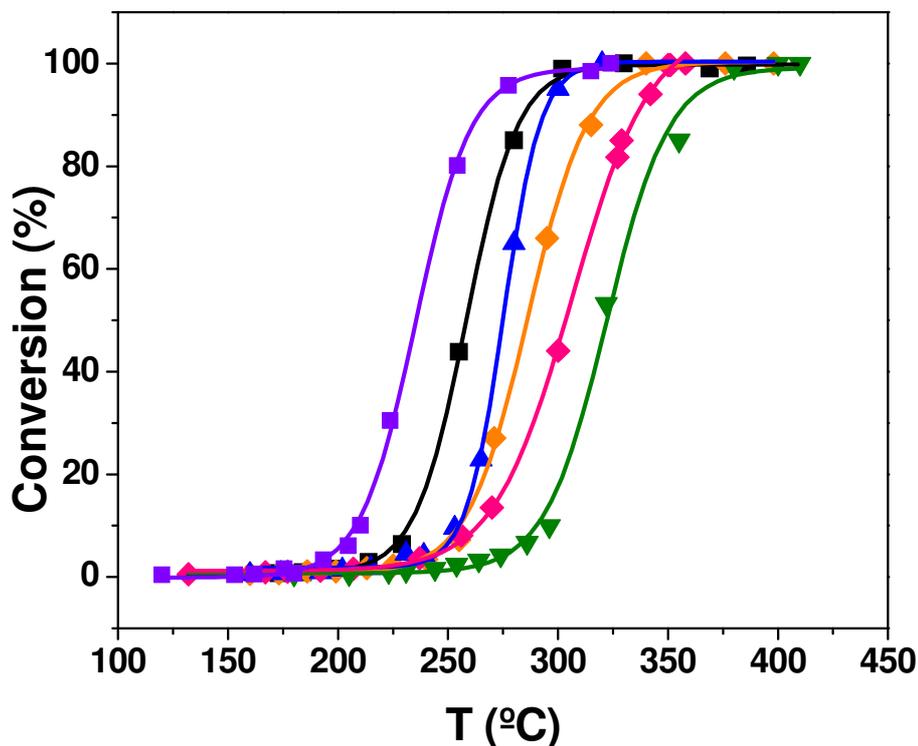


Figura IV.18. Oxidación de benceno. *Curvas X-T* para catalizadores Pt/V-T. ■Muestra Pt/1,5V-T; ◆Muestra Pt/3V-T; ▲Muestra Pt/5 V-T, ◆Muestra Pt/6,5 V-T; ▼Muestra Pt/8 V-T; ■ Muestra Pt/T. Condiciones de reacción: masa catal: 0,1g; $w/F_{Bz0}=20 \text{ g.h.mol}^{-1}$; $P=1\text{atm}$; $Bz:O_2:N_2 =0,6:9,9:89,5$. Velocidad de calentamiento: $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

Se puede observar que para todos los catalizadores se logra el 100 % de conversión a temperaturas menores de 400°C . Así mismo también se observa una diferencia apreciable de actividad. Comparando los resultados para los catalizadores con 1,5% y 8 % de vanadio, el desplazamiento que se observa entre las curvas es notable. Para el catalizador Pt/1,5 V-T la conversión total de benceno se alcanzó a menor temperatura.

Los valores de T^{50} obtenidos para todas las muestras fueron presentados en la *tabla IV.11*. Las temperaturas T^{50} obtenidas para los catalizadores Pt/V-T fueron significativamente menores que las determinadas sobre los soportes V-T

correspondientes. Esto era de prever teniendo en cuenta la presencia del Pt que es uno de los metales más activos para la oxidación del benceno (32). Pero los resultados contrastan con los obtenidos para la serie de soportes, dado que los valores de T^{50} aumentan al incrementar el contenido de óxido de vanadio.

IV.5.2.2.b. Experiencias de *conversión vs tiempo* – a temperatura constante

La oxidación de benceno fue estudiada en tests catalíticos a temperatura constante, evaluando la conversión a través del tiempo (curvas *conversión – tiempo*). Las experiencias se realizaron a 220 °C, temperatura en la que la conversión fue inferior al 10%, para asegurarnos trabajar en condiciones diferenciales y en control cinético.

En la *figura IV.19* se presentan los resultados obtenidos.

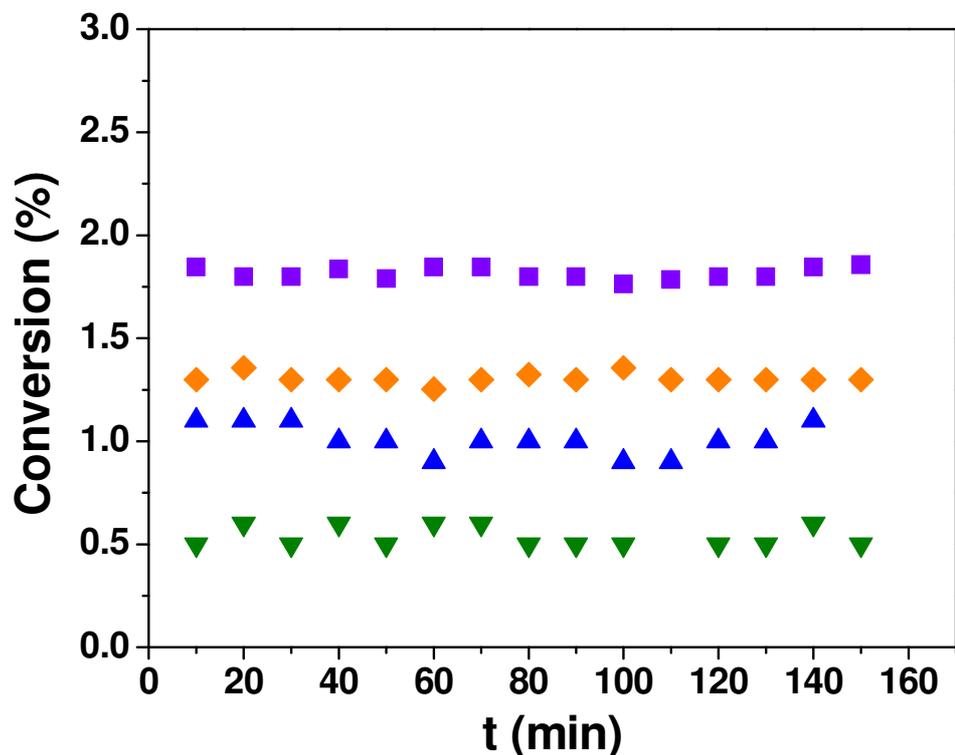


Figura IV.19. Oxidación de benceno. *Curvas X-tiempo*. ■Muestra Pt/1,5V/T; ◆Muestra Pt/3V-T; ▲Muestra Pt/5V-T; ▼Muestra Pt/8V-T; ■ Muestra Pt/T. Condiciones: masa catal: 0,1g; $w/F_{Bz0}=20 \text{ g.h.mol}^{-1}$; $P=1\text{atm}$; $Bz:O_2:N_2=0,6:9,9:89,5$. T reacción: 220 °C

Los catalizadores no mostraron desactivación aparente a lo largo del tiempo y se observa que con la muestra Pt/T se logró la mayor conversión. Respecto de la serie Pt/V-T, la conversión disminuyó al aumentar la carga de V₂O₅ agregada a laTiO₂. A partir de los valores de conversión inicial se calcularon los valores de velocidad de reacción inicial (r_0) y la velocidad intrínseca de reacción (N_{BZ}). En concordancia con lo observado en las curvas X vs T de la *figura IV.18*, los valores de r_0 observados en la *tabla IV.11* decrecen con el aumento de la carga de V₂O₅. Los valores de N_{BZ} confirmaron que efectivamente la actividad catalítica disminuye cuando la cantidad de V₂O₅ incrementa. Estos resultados podrían ser interpretados, considerando que la

oxidación del benceno en catalizadores de Pt soportado es una reacción sensible a la estructura, promovida preferencialmente por partículas metálicas grandes (32).

En base a los análisis por microscopía electrónica de transmisión se ha observado que en el catalizador con mayor carga de vanadio las partículas de Pt son de menor tamaño y están más dispersas que en la muestra Pt/1,5V-T. Estos resultados son consistentes con los valores de dispersión determinados por quimisorción de H₂, en los cuales se observó que la dispersión aumenta al aumentar la carga de vanadio.

En trabajos previos (32), este grupo de investigación encontró que la velocidad intrínseca de reacción, para la oxidación de benceno sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃ es de un orden de magnitud superior cuando la dispersión del Pt disminuye de 65 a 35%. Estos resultados indican que en catalizadores de Pt/ Al₂O₃ la oxidación de benceno es sensible a la estructura. En este caso, en catalizadores Pt/V-T la actividad específica aumenta un factor 5 cuando la dispersión disminuye un factor 4 (*tabla IV.11*).

IV.5.2.3. Conclusiones para la reacción de oxidación de benceno

Los soportes V-T fueron evaluados en la oxidación total de benceno resultando ser activos para dicha reacción. Los soportes puros (V₂O₅ y TiO₂) presentaron una actividad bastante inferior respecto a la serie V-T. Los valores de T⁵⁰ para la serie V-T aumentaron al incrementar la carga de óxido de vanadio, por lo tanto el agregado de V₂O₅ al TiO₂ tiene un efecto promotor para esta reacción de oxidación.

Los catalizadores Pt/V-T resultaron ser sustancialmente más activos que los soportes como consecuencia de la presencia de Pt. En experiencias consecutivas no se observó activación de los catalizadores. La dispersión metálica aumenta al incrementarse la carga de vanadio, mientras que la velocidad intrínseca de reacción

disminuyó. Esto sería consecuencia de que la oxidación de benceno es una reacción sensible a la estructura, promovida preferencialmente por partículas más grandes.

IV.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) K.V.R. Chary, G. Kishan, C. Praveen Kumar, G.V. Sagar – *Appl. Catal. A: Gen.* 246 (2003) 335
- (2) D. Enache, E. Bordes-Richard, A. Ensuque, F. Bozon-Verduraz – *Appl. Catal. A: Gen.* 278 (2004) 93
- (3) T. García, B. Solsona, D.M. Murphy, K.L. Antcliff, S.H. Taylor – *J. Catal.* 229 (2005) 1
- (4) S. del Val, M. López Granados, J.L.G. Fierro, J. Santamaría-González, A. Jiménez-López – *J. Catal.* 188 (1999) 203
- (5) M.P. Gimeno, J. Gascón, C. Téllez, J. Herguido, M. Menéndez – *Chem. Eng. and Proces.* 47 (2008) 1844
- (6) W. Su, J. Zhang, Z. Feng, T. Chen, P. Ying, C. Li - *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 7710.
- (7) M. Masahashi, Y. Mizukoshi, S. Semboshi, N. Ohtusu – *Chem. Phys.* 339 (2007) 111
- (8) H. Zhao, S. Bennici, J. Cai, J. Shen, A. Auroux - *Catal. Today* 152 (2010) 70
- (9) A. Bellifa, D. Lahcene, Y.N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, S. Bedrane, C. Kappenstein – *Appl. Catal. A: Gen.* 305 (2006) 1
- (10) M. Toyoda, Y. Nanbu, Y. Nakazawa, M. Hirano, M. Inagaki – *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 227
- (11) I. Czekaj, G. Piazzesi, O. Kröcher, A. Wokaun – *Surf. Sci.* 600 (2006) 5158
- (12) D. Srinivas, W. F. Hölderich, S.Kujath, M. H. Valkenberg, T. Raja, Lakshi Saikia, R.Hinze, V. Ramaswamy – *J. Catal.* 259 (2008) 165
- (13) K.V.R. Chary, G. Kishan, T. Bhaskar, C. Sivaraj - *J. Phys. Chem. B:* 102 (1998) 6792
- (14) S.T Oyama, G.T. Went, K. B.Lewis, A.T. Bell, G. Somorjai - *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6786
- (15) K.V.R. Chary, G. Kishan - *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 14424
- (16) F. Roozeboom, T. Fransen, P. Mars, P.J.Z. Gellings - *Anorg. Allg. Chem.* 25 (1979) 49
- (17) K. Mori, A. Miyamoto, Y. Murakami - *J. Chem. Soc. Faraday Trans* 82 (1986) 13
- (18) G.C. Bond, S.F. Tahir - *Appl. Catal.* 71 (1991) 1

- (19) G.T. Went, S.T. Oyama, A.T. Bell - *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4240
- (20) G.T. Went, L.J. Leu, A.T. Bell – *J. Catal.* 134 (1992) 4
- (21) A. Andersson, J.C. Volta, M. Polisset, J. Ph. Nogier, G.C. Bond, C.R. Dias, R.A. Koeppele, J. Nickl, A. Baiker – *Catal. Today* 20 (1994) 45
- (22) G.C. Bond, J.P. Zurita, S. Flamerz, P.J. Gellings, H. Bosch, J.G. Van Ommen, B.J. Kip - *Appl. Catal.* 22 (1986) 361
- (23) A. Baiker, P. Dollenmeier, M. Glinski – *Appl. Catal.* 35 (1987) 351
- (24) F. Roozeboom, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. de Beer, P.J. Gellings – *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 2783
- (25) O. Schwarz, D. Habel, O. Ovsitser, E.V. Kondratenko, C. Hess, R. Schomäcker, H. Schubert.- *J. Molec. Catal. A: Chem.* 293 (2008) 45
- (26) S. Albonetti, S. Blasioli, A. Bruno, J. Epoupa Mengou, F. Trifiro – *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 1
- (27) C. Apesteguía, C. Brema, T.F. Garetto, A. Borgna, J.M. Parera – *J. Catal.* 89 (1984) 52
- (28) Y. Yazawa, N. Takagi, H. Yoshida, S. Komai, A. Satsuma, T. Tanada, S. Yoshida, T. Hattori - *Appl. Catal. A: Gen.* 233 (2002) 103
- (29) M. Kobayashi, A. Morita, M. Ikeda - *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2006) 94
- (30) M. Taylor, E.N. Ndifor, T. García, B. Solsona, A.F. Carley, S.H. Taylor – *Appl. Catal. A: Gen.* 350 (2008) 63
- (31) T. García, B. Solsona, D. Carzola-Amorós, a. Linares-solano, S.H. Taylor – *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 66
- (32) T.F. Garetto, C.R. Apesteguía – *Appl. Catal. B: Environ.* 48 (2001) 83

CAPÍTULO V

Sistema catalítico II



V.1.	INTRODUCCIÓN	V-3
V.2.	PREPARACIÓN DE SOPORTES	V-3
V.3.	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	V-4
V.4.	CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA	V-5
V.4.1.	Superficie específica (Sg)	V-5
V.4.2.	Difracción de rayos X (DRX)	V-5
V.4.3.	Reducción a temperatura programada (RTP)	V-7
V.4.3.1.	Soportes	V-7
V.4.3.2.	Catalizadores	V-10
V.4.4.	Desorción a temperatura programada de NH₃ (DTP-NH₃)	V-11
V.4.5.	FTIR de piridina	V-14
V.4.6.	Espectroscopía Raman	V-15
V.4.7.	Dispersión metálica	V-17
V.5.	ACTIVIDAD CATALÍTICA	V-18
V.5.1.	Reacción: Oxidación de propano	V-19
V.5.1.1.	Actividad catalítica de soportes V-A en la oxidación de propano	V-20
V.5.1.1.a.	Experiencias de <i>conversión vs temperatura</i>	V-20
V.5.1.2.	Actividad catalítica de catalizadores Pt/V-A en la oxidación de propano.....	V-24
V.5.1.2.a.	Experiencias de <i>conversión vs temperatura</i>	V-24
V.5.1.2.b.	Experiencias de <i>conversión vs tiempo</i>	V-25
V.5.1.3.	Conclusiones para la reacción de oxidación de propano	V-27
V.5.2.	Reacción: Oxidación de benceno	V-28

V.5.2.1.	Actividad catalítica de soportes V-A en la oxidación de benceno	V-29
V.5.2.1.a.	Experiencias de <i>conversión vs temperatura</i>	V-29
V.5.2.2.	Actividad catalítica de catalizadores Pt/V-A en la oxidación de benceno	V-31
V.5.2.2.a.	Experiencias de <i>conversión vs temperatura</i>	V-31
V.5.2.2.b.	Experiencias de <i>conversión vs tiempo</i>	V-34
V.5.2.3.	Conclusiones para la reacción de oxidación de benceno	V-35
V.6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	V-36

V.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de reacciones de oxidación total de hidrocarburos, en catalizadores de Pt soportado en Al₂O₃ modificada con V₂O₅. El capítulo está dividido básicamente en dos partes, como el *capítulo IV*. En primera instancia, se presentan la preparación y caracterización de los soportes y catalizadores. En la segunda parte se detallan los resultados obtenidos de la evaluación catalítica tanto para los soportes, V₂O₅-Al₂O₃, como para el sistema catalítico Pt/V₂O₅-Al₂O₃ en las reacciones de oxidación seleccionadas: oxidación completa de propano y benceno.

V.2. PREPARACIÓN DE SOPORTES

Se preparó una serie de soportes de alúmina impregnada con óxido de vanadio. Para tal fin se adoptó el método de impregnación húmeda, utilizado para la obtención de este tipo de soportes (1-3).

Para la preparación se utilizó Al₂O₃ comercial *Cyanamid Ketjen CK 300*, la cual fue impregnada con diferentes volúmenes de solución acuosa del precursor metavanadato de amonio de concentración 0,02 M.

La alúmina fue molida con la finalidad de obtener un tamaño de partícula de 35-80 mesh y luego fue calcinada a 600°C en flujo de aire con un caudal de 60 cc/min durante 4 h. Una vez acondicionada, la alúmina se impregnó con el precursor de vanadio a temperatura ambiente por el método de impregnación húmeda. Las muestras impregnadas fueron secadas en estufa a 100 °C durante 12 h y luego calcinadas a 500 °C en aire con un caudal de 60 cc/min durante 4 h.

En la *tabla V.1* se detallan los soportes preparados, las cargas nominales de óxido de vanadio para cada componente de la serie y la denominación utilizada para cada uno.

Tabla V.1. Soportes y catalizadores preparados. Denominación y carga nominal. Valores de superficie específica (Sg)

<i>Soporte preparado</i>	<i>Denominación soporte</i>	<i>Carga nominal de V₂O₅^a</i>	<i>Sg^b (m²/g)</i>	<i>Denominación catalizador</i>
Al ₂ O ₃	A	---	200	Pt/A
3V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	3V-A	3 %	201	Pt/3V-A
6 V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	6V-A	6 %	192	Pt/6V-A
10 V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	10V-A	10 %	185	Pt/10V-A
15 V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	15V-A	15 %	178	Pt/15V-A
20 V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	20V-A	20 %	171	Pt/20V-A

a) Calculado como porcentaje en peso

b) Determinada mediante adsorción de N₂ a -196°C utilizando el método BET

V.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores de Pt soportado sobre óxidos mixtos de V₂O₅-Al₂O₃ fueron preparados utilizando el método de impregnación a humedad incipiente a temperatura ambiente. Se utilizó como precursor una solución de nitrato de tetramin platino [Pt (NH₃)₄(NO₃)₂] de concentración 4,2 g Pt/L de solución. La impregnación se realizó de manera tal que el volumen de solución agregado al soporte corresponda a una carga final teórica de Pt del 0,4%.

Posteriormente, las muestras fueron secadas en estufa a 100 °C durante 12 h y luego calcinadas a 500 °C en flujo de aire con un caudal de 60 cc/min durante 4 h. Los catalizadores utilizados para las evaluaciones catalíticas fueron reducidos en flujo de H₂ con un caudal de 60 cc/min a 300°C durante 4 h.

V.4. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA

V.4.1. Superficie específica (Sg)

Los valores de superficie específica determinados por fisisorción de N₂ a -196 °C se realizaron de acuerdo a lo descrito en el *capítulo III*. En el caso de los catalizadores Pt/V-A no fue determinada la Sg, dado que la baja carga metálica no debería modificar esta propiedad significativamente respecto al valor medido para los soportes.

Previo a la medición de la Sg, los soportes fueron calcinados a 500 °C. Antes de la medición, las muestras fueron desgasadas 200 °C durante 2 h a $5,9 \times 10^{-5}$ atm.

En la *tabla V.1* se presentan los valores de Sg medidos para toda la serie. Los resultados muestran que a medida que aumenta el contenido de vanadio se produce una disminución de la superficie específica. Esta tendencia sería una consecuencia del bloqueo parcial de los poros del soporte por cristales de vanadio (4-7).

V.4.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los espectros de difracción de Rayos X fueron obtenidos sobre todas las muestras de la serie V-A, previamente calcinadas a 500°C y sobre la alúmina, calcinada a 600°C.

En la *figura V.1* se muestran los difractogramas para toda la serie V-A.

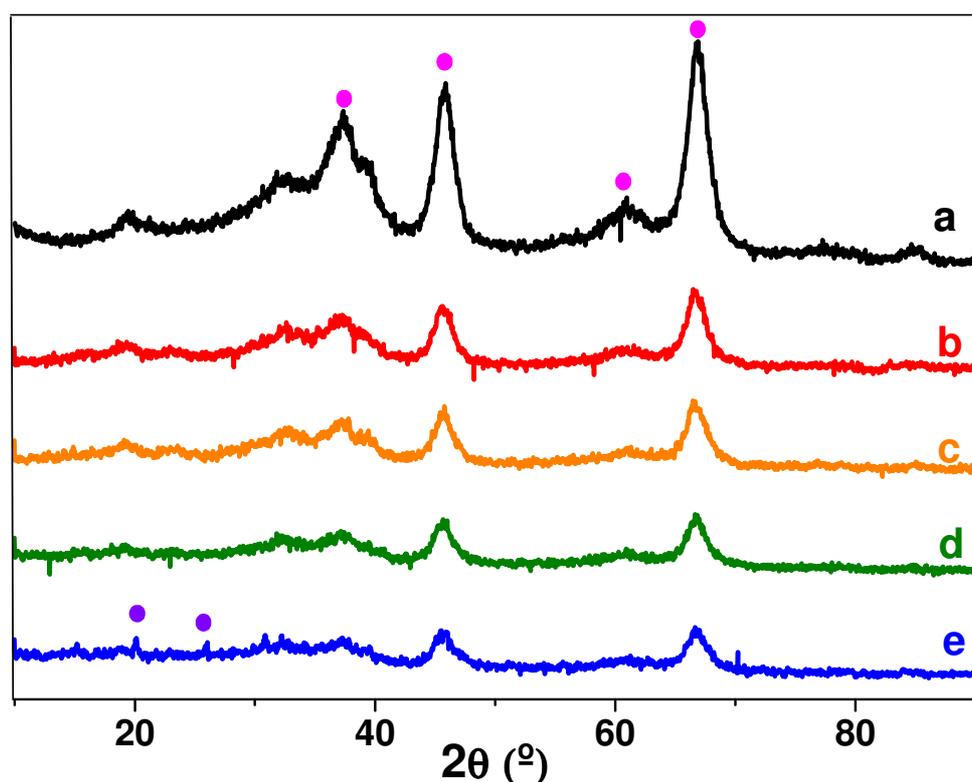


Figura V.1. Espectro de difracción de Rayos X para la serie V-A a. Muestra A; b. Muestra 6V-A; c. Muestra 10V-A; d. Muestra 15V-A; e. Muestra 20V-A.
 ● V₂O₅; ● γ-Al₂O₃. Veloc. de barrido: 2°/min

En el difractograma de la *figura V.1.a*, se observa el espectro RX obtenido para la alúmina. Dado que la temperatura de calcinación fue 600°C, los picos de difracción observados corresponden a la fase γ(8,9). En todos los soportes V-A, *figuras V.1.b - e* se observó que las líneas de difracción correspondientes a la γ-Al₂O₃ fueron disminuyendo en intensidad al aumentar la carga de óxido de vanadio. En las muestras con baja carga de vanadio se observan sólo los picos de difracción de la alúmina indicando que el vanadio se encontraría en estado amorfo altamente disperso. Para la muestra 20V-A comienzan a observarse dos líneas de difracción a 2θ: 20,26° y 26°. Estos picos corresponden a las señales características del V₂O₅ y serían consecuencia de la formación de V₂O₅ cristalino a altas cargas de vanadio (3,5,10). A partir de estos

resultados y teniendo en cuenta los trabajos de Bond y col. (11) se determina que la monocapa de óxido de vanadio sobre la alúmina se encuentra a partir de cargas superiores al 20%.

V.4.3. Reducción a temperatura programada (RTP)

Las experiencias de reducción a temperatura programada se realizaron con la finalidad de obtener información respecto de la reducibilidad de las especies vanadio en las muestras.

Para realizarlas se siguió el procedimiento detallado en el *capítulo III*, para lo cual se pretrató la muestra en inerte durante una hora para eliminar restos de humedad. Luego se comenzó con el pasaje de la mezcla 5% H₂/Ar utilizada como gas reductor. El análisis de los gases de salida del reactor fue realizado por espectrometría de masas siguiendo las señales correspondientes a la relación masa/carga, m/q: 2, 18, 16, 15. El rango de temperatura utilizado fue desde temperatura ambiente hasta 700 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

V.4.3.1. Soportes

En la *figura V.2* se presentan los perfiles de RTP obtenidos para los soportes analizados: 3V-A; 6V-A y 15V-A.

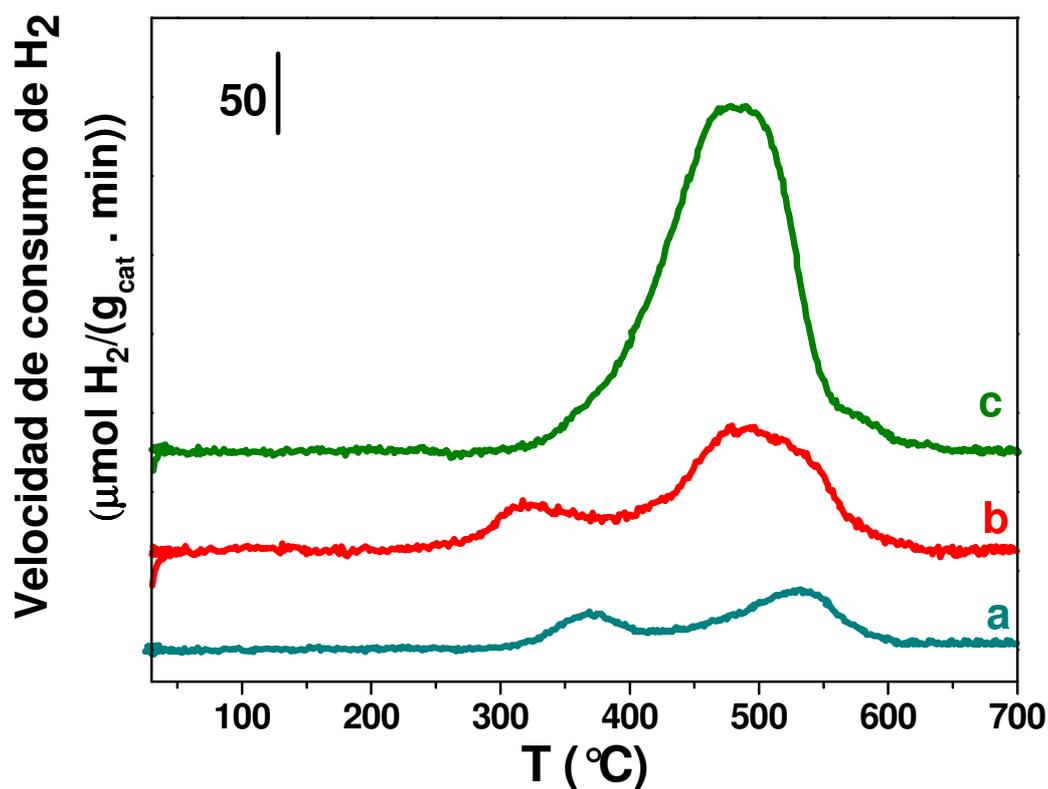


Figura V.2. Perfiles de RTP. a. Muestra 3V-A; b. Muestra 6V-A; c. Muestra 15V-A. Muestras calcinadas a 500 °C; masa catal: 0,500g; Caudal de la mezcla 5% H₂/Ar: 60 cc/min; veloc. de calentamiento: 10°C/min.

En el perfil obtenido para la muestra 3V-A, *figura V.2.a*, se observa la presencia de dos picos a 368°C y 530°C. El perfil correspondiente a la muestra 6V-A, *figura V.2.b*, también presenta dos picos pero desplazados a menor temperatura. En el caso de la muestra 15V-A, *figura V.2.c*, el perfil presenta un pico ancho entre 300 y 600°C cuyo máximo se ubica en 484°C.

De acuerdo a los perfiles obtenidos, se podría considerar que la reducción de las especies de vanadio transcurre en más de una etapa, la cual daría origen a dos o más picos de reducción como lo observado en las muestras con 3 y 6% de V₂O₅ (12). En el caso de la muestra 15V-A, la presencia de un único pico podría ser consecuencia de una reducción directa y conjunta de las especies V⁵⁺ a V³⁺ (13,14). Al incrementar la carga

de vanadio, a valores cercanos a la monocapa (20% V₂O₅), el pico nuevamente se desplaza a mayores temperaturas como se observa para la muestra 15V-A, *figura V.2.c*. Esto también fue observado por otros autores para soportes de V₂O₅-Al₂O₃ (15).

El proceso de reducción ocurre por la siguiente reacción (16,17):



donde el vanadio se reduce de V⁵⁺ a V³⁺. De acuerdo a la reacción (I) se calculó la cantidad de H₂ necesaria para reducir el V⁵⁺ a V³⁺, los resultados se muestran en la *tabla V.2*. Adicionalmente se presentan los valores de consumo de H₂ obtenidos a partir de la deconvolución e integración del área debajo de las curvas de velocidad de consumo de H₂ en función del tiempo.

Tabla V.2. Soportes V-A: Consumo de H₂ en Soportes.

Soporte	Consumo teórico de H ₂ ($\mu\text{mol H}_2/\text{gcat}$) ^a	Consumo experimental de H ₂ ($\mu\text{mol H}_2/\text{gcat}$) ^b	% V ₂ O ₅ experimental
A	---	---	---
3 V-A	378,9	329,6	2,7
6 V-A	600,4	659,3	5,5
10 V-A	1099	---	N/D
15 V-A	1756	1648,4	15,9
20 V-A	2198	---	N/D

a) Calculada considerando $\text{V}_2\text{O}_5 + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{V}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$

b) Calculada por la integración del área debajo de la curva de velocidad de consumo de H₂ en función del tiempo.

Como puede observarse, al aumentar el porcentaje de vanadio, la cantidad de H₂ consumida determinada por RPT aumenta. Para las muestras analizadas se observa que los valores experimentales de V₂O₅ son similares a los valores teóricos.

V.4.3.2. Catalizadores

Se realizaron experiencias de RTP sobre los catalizadores de la serie Pt/V-A en las mismas condiciones que las utilizadas para los soportes.

En la *figura V.3* se presentan los perfiles obtenidos.

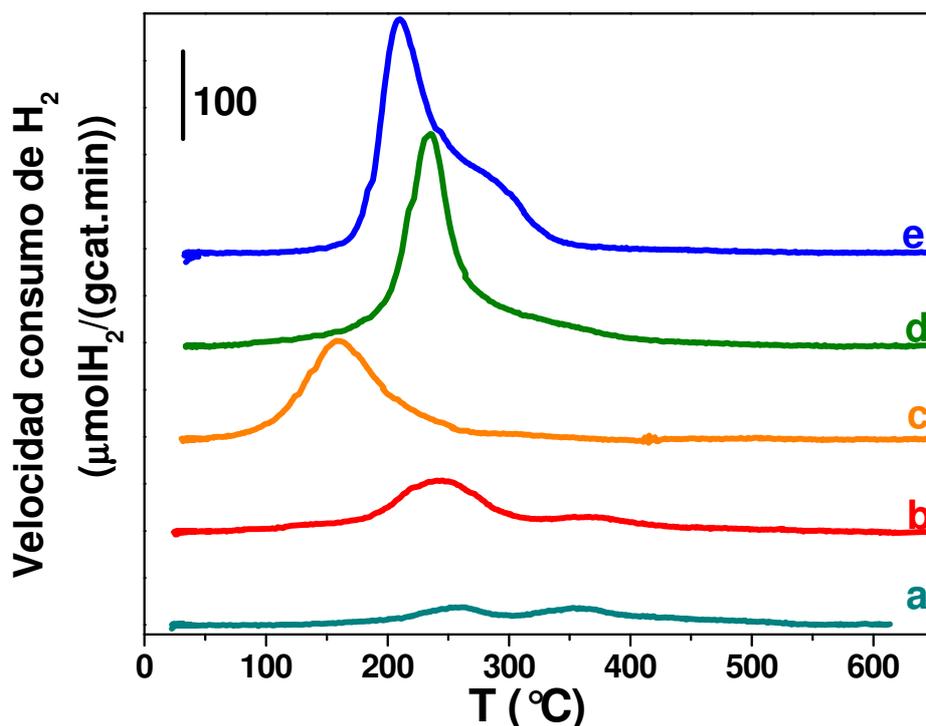


Figura V.3. Perfiles de RTP. a. Muestra Pt/3V-A; b. Muestra Pt/6V-A; c. Muestra Pt/10V-A; d. Muestra Pt/15V-A; e. Muestra Pt/20V-A. Muestras calcinadas a 500°C; masa catal: 0,500g; Caudal de la mezcla 5% H₂/Ar: 60 cc/min; veloc. de calentamiento: 10°C/min.

Al comparar los perfiles obtenidos para soportes y catalizadores, *figuras V.2 y V.3*, se observa un desplazamiento de las curvas de RTP hacia menores temperaturas. Esto es indicativo del efecto catalítico que del Pt, debido a que este metal activa la quimisorción disociativa del H₂.

En los perfiles de RTP se observa en todas las muestras un pico principal cercano a 240°C. Este pico se desplaza hacia menores temperaturas a medida que la

carga de vanadio aumenta hasta valores del 10 %, *figura V.3.c*, donde la temperatura máxima es 160°C aproximadamente. Para los catalizadores con mayor porcentaje de óxido de vanadio, *figura V.3.d* y *V.3.e*, los perfiles de reducción se desplazan a mayores temperaturas. En el caso de la muestra Pt/20V-A, *figura V.3.d*, también se observa la aparición de un hombro a 280°C.

El pico ubicado a 240 °C sería consecuencia de una reducción de las especies V⁵⁺ a V³⁺ cuyo desplazamiento hacia menores temperaturas indicaría un incremento en la reducibilidad de las especies. Esto último estaría asociado a la formación progresiva de especies VO_x poliméricas superficiales a expensas de especies vanadio aisladas (13).

En el caso particular de la muestra Pt/20V-A, la presencia de un hombro a 280°C sería consecuencia de la reducción de cristalitos de V₂O₅. Por DRX se observa que las líneas de difracción correspondientes a V₂O₅ cristalino aparecen a una carga del 20% de óxido de vanadio en alúmina. En consecuencia, al aumentar la carga de vanadio en los catalizadores de Pt/V-A el pico de reducción se desplaza a mayor temperatura lo cual indica que hay una reducción de vanadio másico. Esto concuerda con lo informado por Ferreira y col. (15) que observan un desplazamiento de los picos a mayor temperatura a partir de la presencia de V₂O₅ másico.

V.4.4. Desorción a temperatura programada de NH₃ (DTP-NH₃)

Las propiedades ácidas de los soportes fueron evaluadas a través de la desorción a temperatura programada del NH₃ y se realizaron según lo expuesto en el *capítulo III*. Las muestras fueron pretratadas en aire a 400 °C por una hora, con un caudal de aire de 60 cc/min. La adsorción de NH₃ se realizó a 100 °C durante 1 h, transcurrido este tiempo, se barrió con He durante una hora y media. La desorción se realizó aumentando

la temperatura desde 100 °C hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/min, en flujo de He con un caudal de 60 cc/min. Los gases de salida del reactor fueron analizados por espectrometría de masas siguiendo la señal correspondiente a la relación masa/carga, m/q: 16. Los perfiles obtenidos en estas experiencias se presentan en la *figura V.4*.

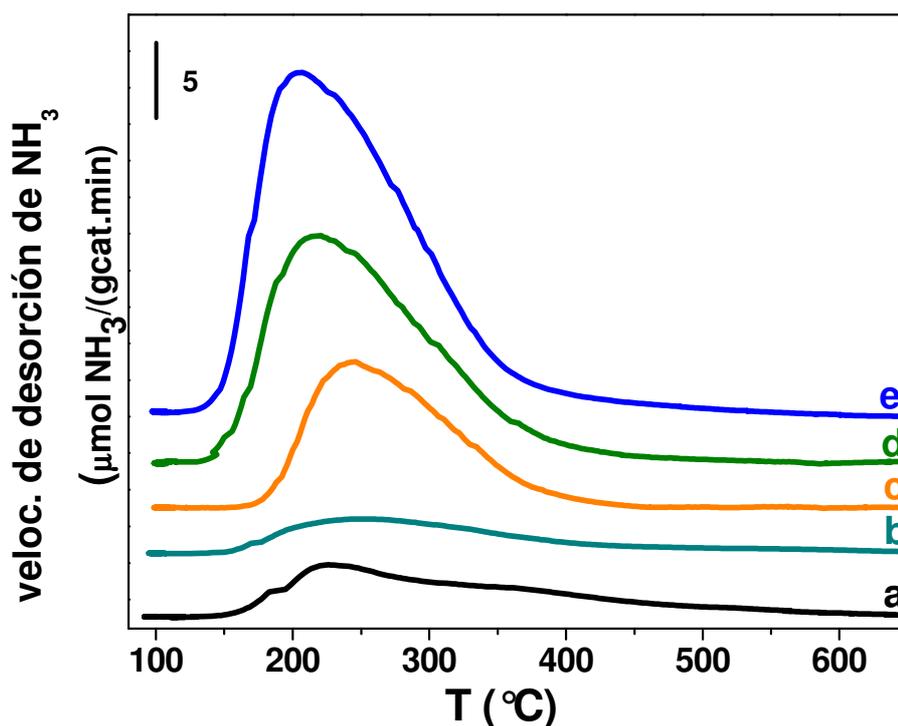


Figura V.4. Perfiles de DTP de NH₃ para la serie V-A. a. Muestra A; b. Muestra 3V-A; c. Muestra 10V-A; d. Muestra 15V-A; e. Muestra 20V-A. Masa de catal: 0,5g; veloc. de calentamiento: 10 °C/min; caudal He: 60 cc/min.

Podemos observar en primera instancia que el amoníaco se desorbe en un rango de temperaturas entre 180 y 350 °C y la intensidad de los picos aumenta al incrementar la carga de vanadio. También se observa un desplazamiento en los perfiles de desorción hacia menores temperaturas al aumentar el contenido de vanadio en el soporte.

La densidad de sitios ácidos superficiales ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ o $\mu\text{mol/m}^2$ de NH₃ desorbido) se calcularon a partir de la deconvolución e integración de los perfiles DTP de la Fig. V.4. Los valores obtenidos se muestran en la *tabla V.2*.

Tabla V.2. Soportes V-A: DTP de NH₃

Catalizador	Densidad de sitios ácidos	
	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ ^a	$\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ ^b
Pt/A	24	0,13
Pt/3V-A	346,0	0,28
Pt/6V-A	664,9	---
Pt/10V-A	760,1	0,66
Pt/15V-A	1362,1	1,02
Pt/20V-A	1633,2	1,60

a) Calculada por la integración de la curva de velocidad de desorción de NH₃ en función del tiempo.

b) Calculada a partir de $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ y la superficie específica del soporte.

La *tabla V.2* muestra que al incrementar el contenido de vanadio incorporado a la alúmina, la cantidad de NH₃ desorbida aumenta. Para el catalizador Pt/A la cantidad de NH₃ desorbido fue de 0,13 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ mientras que para Pt/20V-A fue 1,60 $\mu\text{mol/m}^2$, más un orden de magnitud mayor. Estos resultados indican un aumento considerable en la acidez de los catalizadores como consecuencia de la incorporación de vanadio. Por lo tanto, la acidez del catalizador Pt/A es modificada al incorporar V₂O₅ y depende de la cantidad de vanadio agregada.

V.4.5. FTIR de piridina

La naturaleza y fuerza de los sitios ácidos de los soportes V-A fue determinada por FT-IR de piridina. La experiencia se realizó según lo expuesto en el capítulo III, a partir de muestras calcinadas. Las muestras fueron pastilladas y sometidas a un tratamiento en vacío; para luego medir el espectro IR de la matriz. Posteriormente se inyectaron en la celda 5 μ L de piridina, se adsorbió a temperatura ambiente y se evacuó hasta presiones del orden de 10^{-4} Torr. Finalmente, se obtuvieron los espectros IR evacuando a 30 °C y 100 °C.

En la figura V.5 y V.6 se presentan los espectros IR de piridina correspondiente a la Al₂O₃ (A) y al soporte 20V-A.

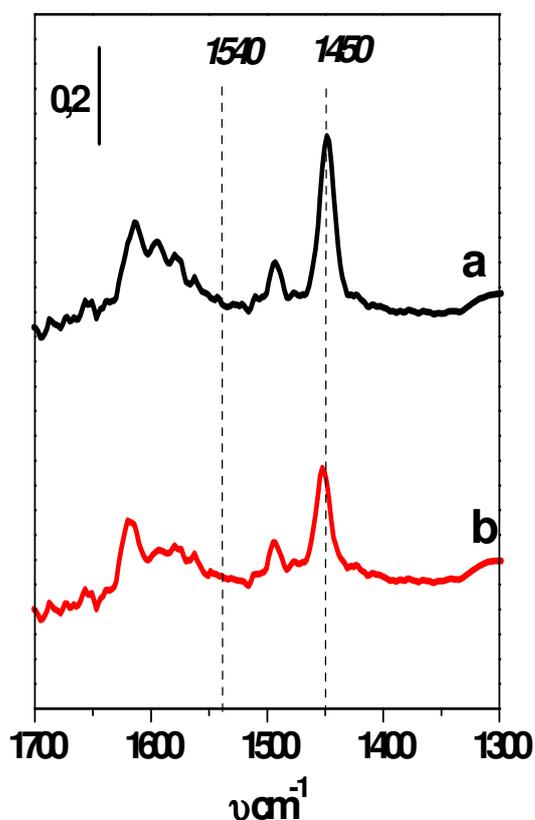


Figura V.5. Espectros FTIR de Piridina de la muestra A. a. Evacuación a 30°C; b. Evacuación a 100°C

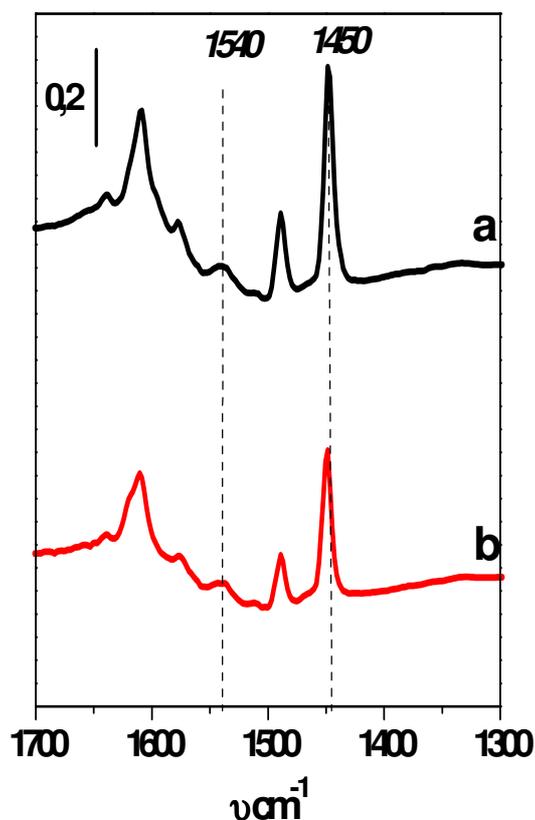


Figura V.6. Espectros FTIR de Piridina de la muestra 20V-A. a. Evacuación a 30°C; b. Evacuación a 100°C

Las bandas de la adsorción de piridina sitios ácidos de Brønsted se observan a alrededor 1540 cm⁻¹, mientras que sobre los sitios ácidos de Lewis aparecen en un rango entre 1440 y 1460 cm⁻¹ (18-20).

En la *figura V.5* se presentan los espectros IR de piridina para la alúmina a diferentes temperaturas de evacuación, *a.30°C* y *b.100°C*. Se observa una señal a 1450 cm⁻¹ que corresponde a la adsorción de piridina sobre los sitios Lewis asociados con los átomos tricoordinados de Al. No se observan bandas a 1540 cm⁻¹ que corresponden a la formación del ión piridinio superficial característico de los sitios ácidos de Brønsted (21).

En la *figura V.6* se presentan los espectros de correspondientes al soporte 20V-A, también a dos temperaturas de evacuación; *a.30°C* y *b.100°C*. En los espectros a ambas temperaturas se observó la aparición de una banda a 1540 cm⁻¹, que indica la adsorción de la piridina sobre sitios ácidos de Brønsted.

A partir de estos resultados obtenidos por FTIR de piridina se ve que el agregado de vanadio genera sitios ácidos de Brønsted sobre la alúmina. La presencia de estos sitios Brønsted estaría asociado a la formación de especies poliméricas superficiales de VO_x (14,22).

V.4.6. Espectroscopía Raman

Para la medición del espectro Raman se realizó una pastilla delgada para cada una de las muestras, se las secó en estufa a 100 °C durante toda la noche y fueron almacenadas en un desecador para evitar la adsorción de agua. Esta precaución debe tenerse en cuenta ya que la presencia de agua produce fluorescencia lo que deriva en una señal que interfiere en la adquisición del espectro.

Las muestras analizadas fueron: alúmina (A), 15V-A y 20V-A y los espectros pueden observarse en la *figura V.7*.

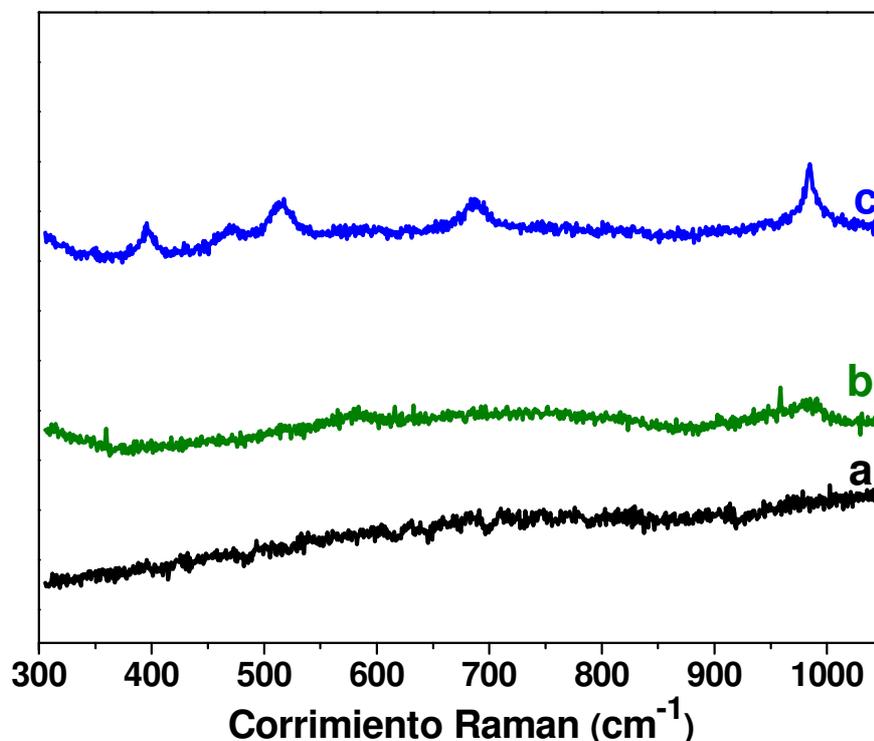


Figura V.7. Espectros Raman a. Muestra A; b. Muestra 15 V-A; c. Muestra 20 V-A. Rango de mediciones: 300 - 1050 cm⁻¹. Temperatura ambiente.

En el espectro correspondiente a la alúmina, *figura V.7.a*, no se observan señales Raman, como consecuencia de la naturaleza iónica del enlace Al-O. Para el soporte con 15% de vanadio, *figura V.7.b*, se observa la aparición de una señal muy débil en 982 cm⁻¹. Para la muestra 20V-A, *figura V.7.c*, se observaron señales nítidas ubicadas a 395, 513, 683 y 982 cm⁻¹. Estas señales corresponden a especies vanadio y se atribuyen a especies vanadio cristalino (13,14). Estos resultados son consistentes con lo obtenido por DRX y en RTP, donde se observaron especies de vanadio cristalino a partir de una carga del 20 % de vanadio.

V.4.7. Dispersión metálica

La dispersión metálica de los catalizadores Pt/V-A fue determinada por quimisorción de H₂ en un equipo volumétrico estático presentado en el *capítulo III*.

Antes de la medición, las muestras fueron reducidas durante 1 y ½ hora a 300 °C y luego evacuadas durante el mismo tiempo a 500 °C. Se trabajó en un rango de presiones entre 0-12 KPa. La estequiometría utilizada fue H/Pt = 1.

La dispersión se calculó por el método de la doble isoterma según lo expuesto en el *capítulo III* y los resultados se presentan en la *tabla V.3*.

Tabla V.3. Resultados de quimisorción de H₂. Dispersión metálica

Catalizador	HC) _t ^a	HC) _r ^b	HC) _i ^c	(HC) _r /(HC) _t	D _{Pt} (%)
Pt/A	0,214	0,098	0,116	0,45	58
Pt/ 3V-A	0,248	0,113	0,135	0,46	59
Pt/ 6V-A	0,268	0,118	0,150	0,44	72
Pt/ 10V-A	0,274	0,115	0,159	0,42	77
Pt/ 15V-A	0,296	0,106	0,190	0,36	82
Pt/ 20V-A	0,269	0,109	0,160	0,40	75

a) HC)_t: Hidrógeno quimisorbido total

b) HC)_r: Hidrógeno quimisorbido reversible

c) HC)_i: Hidrógeno quimisorbido irreversible

El H₂ quimisorbido total (HC)_t) se obtiene una vez realizada la primer isoterma y el H₂ quimisorbido reversible de la segunda isoterma, por diferencia entre ambos se determina el H₂ quimisorbido irreversible. El HC)_r en general, se relaciona con el hidrógeno quimisorbido sobre el soporte, mientras que el HC)_i está relacionado con el hidrógeno quimisorbido sobre el metal. Como se observa, la cantidad de HC)_r se

mantiene prácticamente constante mientras que la cantidad de HC)_i aumenta al incrementarse la carga de vanadio. Por lo tanto, el aumento de la carga de vanadio favorecería la dispersión del platino. La relación entre (HC)_r/(HC)_t, varió entre 0,3 y 0,45 para todas las muestras, valores típicos de la quimisorción de H₂ sobre catalizadores de Pt (23).

Los resultados muestran que la dispersión metálica en los catalizadores Pt/V-A aumenta al incorporar V₂O₅, variando desde 58 % hasta valores cercanos al 82%. El mismo efecto se observó en catalizadores de Pt/V₂O₅-TiO₂ (*capítulo IV sección IV.4.7*).

V.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Este sistema catalítico fue evaluado en las reacciones de oxidación total de propano y benceno. Las pruebas catalíticas fueron realizadas en el equipo descrito en el *Capítulo III* y en las condiciones expuestas en la *sección IV.5* del *capítulo IV*. El análisis de la reacción fue en línea utilizando un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC – 8A con detector de ionización a la llama (FID). Los productos de reacción fueron separados y el CO₂ fue convertido a metano en un metanador con un catalizador de metanación (Ni/Kieselghur).

Se realizaron dos tipos de experiencias: *conversión (X) en función de la temperatura (T)* y *conversión (X) en función del tiempo (t)*. En el caso de las experiencias de *conversión-temperatura (X vs T)*, los soportes y catalizadores se evaluaron en condiciones de estado transiente donde la temperatura de operación se aumentó a una velocidad de calentamiento de 3°C/min, determinándose el valor de conversión a cada temperatura. En este tipo de experiencias se utilizó el parámetro T⁵⁰, temperatura a la cual se obtiene el 50 % de conversión, para comparar cualitativamente

la actividad entre catalizadores. Se realizaron dos experiencias consecutivas según lo expuesto en el *capítulo III experimental*.

En las experiencias de *conversión – tiempo (X vs t)*, se mantuvo la temperatura constante durante 2h de reacción. A partir de los datos de conversión inicial se calculó la velocidad inicial de reacción (r_0) y con ésta, el valor de la velocidad intrínseca de reacción (N).

V.5.1. Reacción: Oxidación de propano

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la oxidación de propano tanto para soportes como para catalizadores. En el *capítulo III* se presentaron las condiciones generales a utilizar en las experiencias catalíticas y las condiciones de operación fueron las utilizadas en la evaluación del sistema Pt/V-T en el *capítulo IV (sección IV.5.1)*.

El análisis de esta reacción se realizó mediante experiencias *conversión-Temperatura (curvas de X vs T)* tanto para los soportes como para los catalizadores. En el caso de las experiencias *conversión – tiempo a temperatura constante*, sólo fueron realizadas para los catalizadores.

V.5.1.1. Actividad catalítica de soportes V-A en la oxidación de propano

V.5.1.1.a. Experiencias de *conversión vs temperatura*

La oxidación de propano sobre este sistema catalítico fue previamente evaluada en los soportes. Los resultados obtenidos mediante esta reacción se presentan en la *figura V.8*.

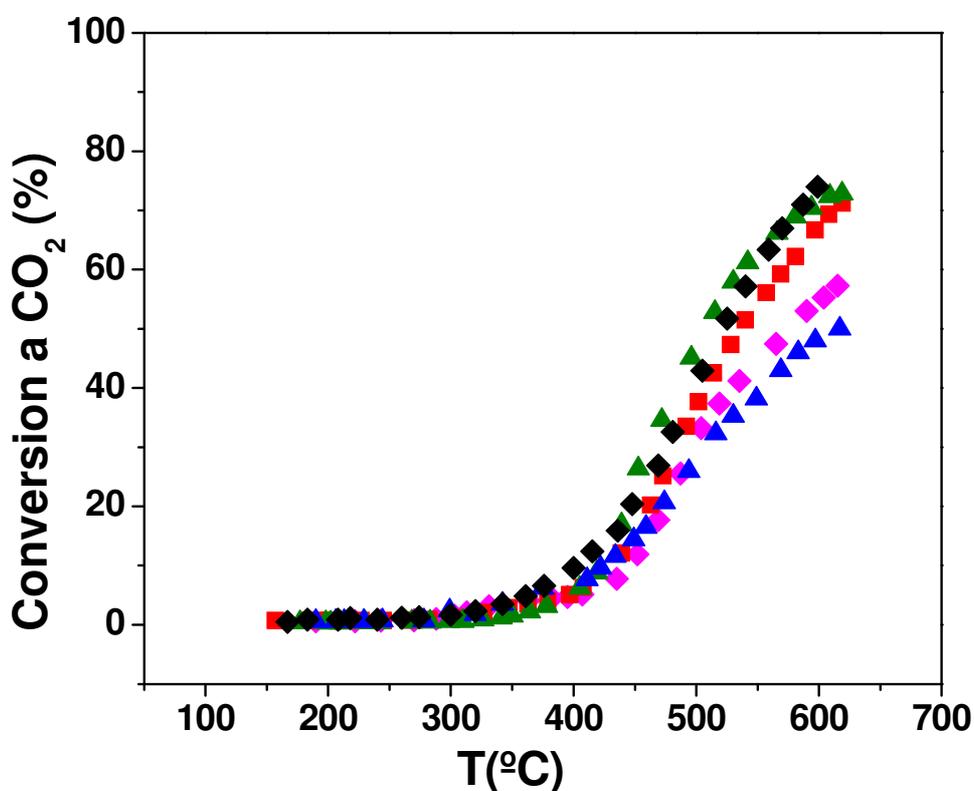


Figura V.8. Oxidación de propano - *Curvas X-T* para los soportes. ◆ Muestra A; ◆ Muestra 3V-A; ■ Muestra 6V-A; ▲ Muestra 15 V-A; ▲ Muestra 20 V-A. Condiciones: masa catal: 0,1g, w/F_{C₃H₈}⁰ = 60 g.h.mol⁻¹, P = 1 atm, C₃H₈:O₂:N₂ = 0,8:9,9:89,3. Velocidad de calentamiento: 3°C/min.

En ninguna de las muestras se alcanzó la conversión total a CO₂ al aumentar la temperatura hasta 600°C. Durante los ensayos catalíticos, el CO₂ no fue el único producto obtenido, sino que se observó la aparición de otros productos de oxidación

parcial, tales como CO y propileno. Los óxidos mixtos V₂O₅-Al₂O₃ son frecuentemente utilizados en reacciones de dehidrogenación oxidativa de alcanos para obtener alquenos y otros productos (24-26); por lo tanto, es esperable la aparición de los productos mencionados.

En las *figuras V.9* y *V.10* se presentan las *curvas X vs T* obtenidas para la conversión de propano hacia CO y propileno, respectivamente.

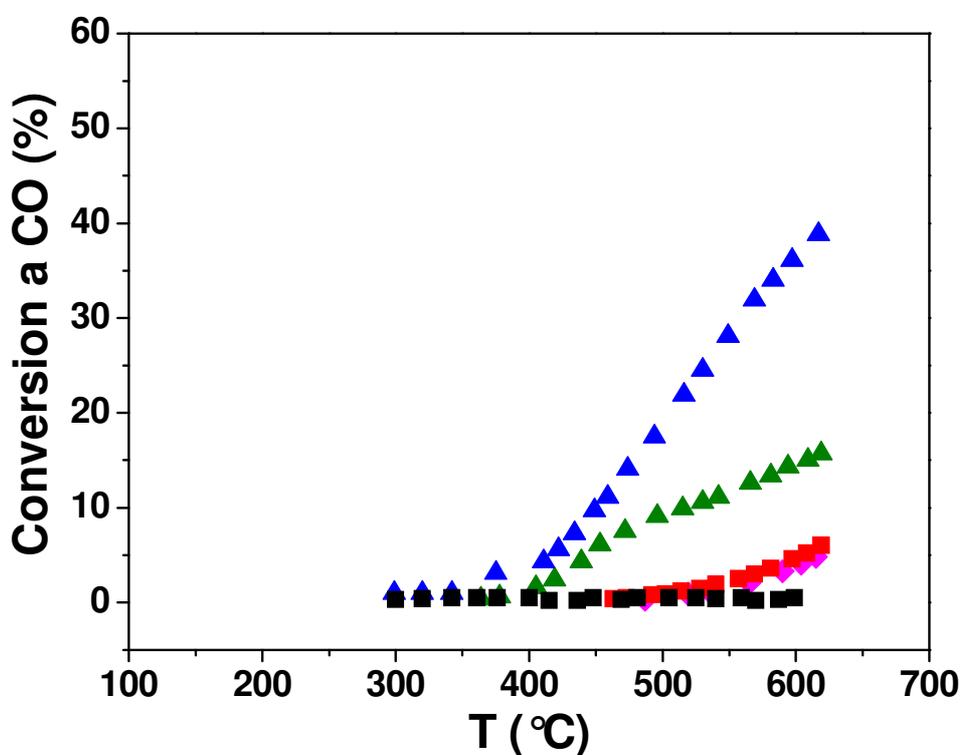


Figura V.9. Oxidación de propano - *Curvas X-T*. Conversión a CO para los soportes. ◆ Muestra A; ◆ Muestra 3V-A; ■ Muestra 6V-A; ▲ Muestra 15 V-A; ▲ Muestra 20 V-A. Condiciones: masa catal: 0,1g, w/F_{C₃H₈}⁰ = 60 g.h.mol⁻¹, P = 1 atm, C₃H₈:O₂:N₂ = 0,8:9,9:89,3. Velocidad de calentamiento: 3°C/min.

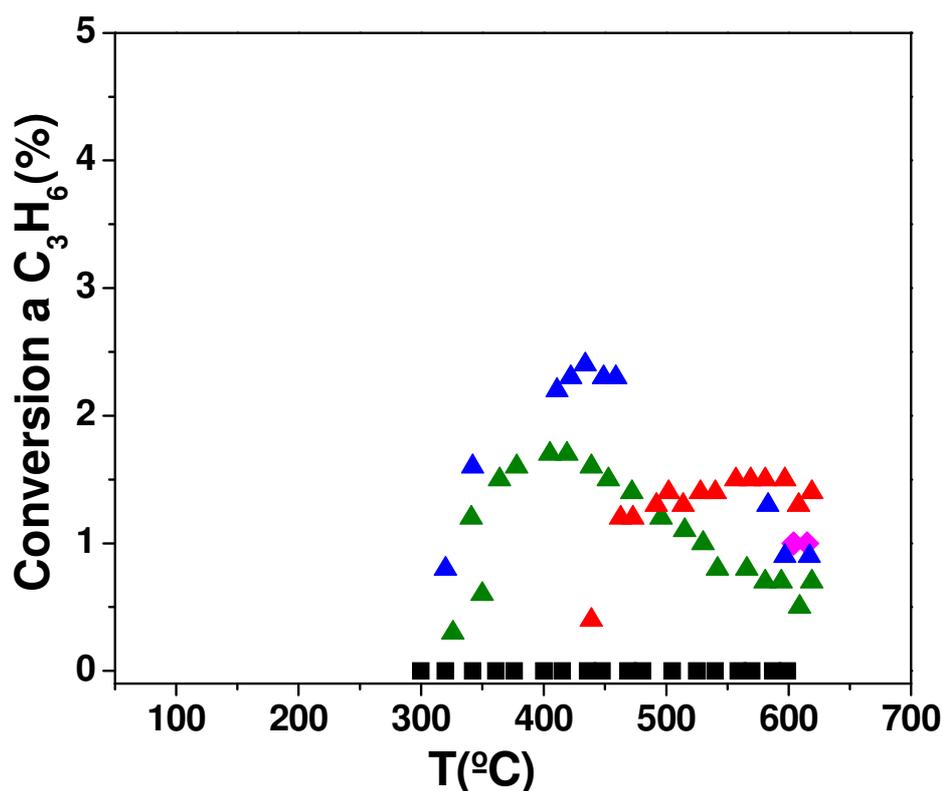


Figura V.10. Oxidación de propano - *Curvas X-T*. Conversión a C₃H₆ para los soportes. ◆ Muestra A; ◆ Muestra 3V-A; ■ Muestra 6V-A; ▲ Muestra 15 V-A; ▲ Muestra 20 V-A. Condiciones: masa catal: 0,1g, w/F_{C₃H₈}⁰ = 60 g.h.mol⁻¹, P = 1 atm, C₃H₈:O₂:N₂ = 0,8:9,9:89,3. Velocidad de calentamiento: 3°C/min.

En ambas figuras se observa que la aparición de productos de oxidación parcial comienza a partir de temperaturas superiores a 300°C, dependiendo de la cantidad de vanadio en la muestra. A menor porcentaje de vanadio, aumenta la temperatura de aparición de estas especies. Esto estaría indicando que el agregado de vanadio favorece las reacciones de oxidación parcial. En la *figura V.10* se observa que la obtención de propileno pasa por un máximo de conversión dependiendo también del contenido de vanadio. Esto podría ser consecuencia de la presencia de vanadio cristalino que favorecería la formación de productos de oxidación parcial (muestra con 20% de vanadio). A partir de este máximo el propileno convertido, reaccionaría con el oxígeno reactivo para generar otros productos como: CO₂ y CO.

En esquema de la *figura V.11* se plantean los posibles caminos de reacción en función de lo expresado en el párrafo anterior.

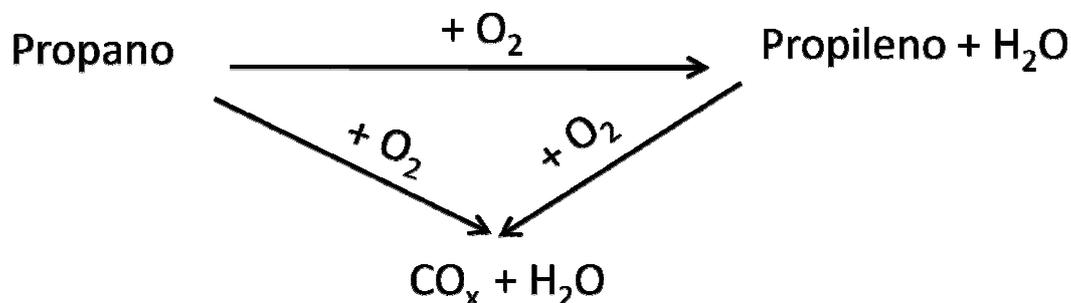


Figura V.11. Esquema de propuesto para las reacciones de oxidación parcial

Los valores de T⁵⁰ obtenidos para la conversión a CO₂ obtenidos con los soportes V-A se presentan en la *tabla V.4*.

Tabla V.4. Actividad catalítica en oxidación de propano

Soportes	T ⁵⁰ ^a (°C)	Catalizadores	D _{Pt} (%)	T ⁵⁰ (°C)	r ₀ ^b (mol/(h.g _{Pt}))	N _{C₃H₈} ^b (h ⁻¹)
A	516	Pt/A	63	384	0,074	25
3V-A	575	Pt/3V-A	59	360	0,106	35
6V-A	532	Pt/6V-A	72	317	0,166	45
10V-A	---	Pt/10V-A	77	307	0,217	55
15V-A	508	Pt/15V-A	82	306	0,244	58
20V-A	610	Pt/20 V-A	75	287	0,250	65

a) Para la conversión de propano a CO₂

b) Determinados a 220 °C

Como puede observarse las T⁵⁰ superaron en todos los casos los 500°C y no existe una tendencia definida en las curvas de X vs T al variar la carga de vanadio.

V.5.1.2. Actividad catalítica de catalizadores Pt/V-A en la oxidación de propano

V.5.1.2.a. Experiencias de conversión vs temperatura

La actividad catalítica de los catalizadores Pt/V-A también fue evaluada a través de experiencias en estado transiente, obteniéndose las curvas de *conversión-temperatura* que se muestran en la *figura V.12*.

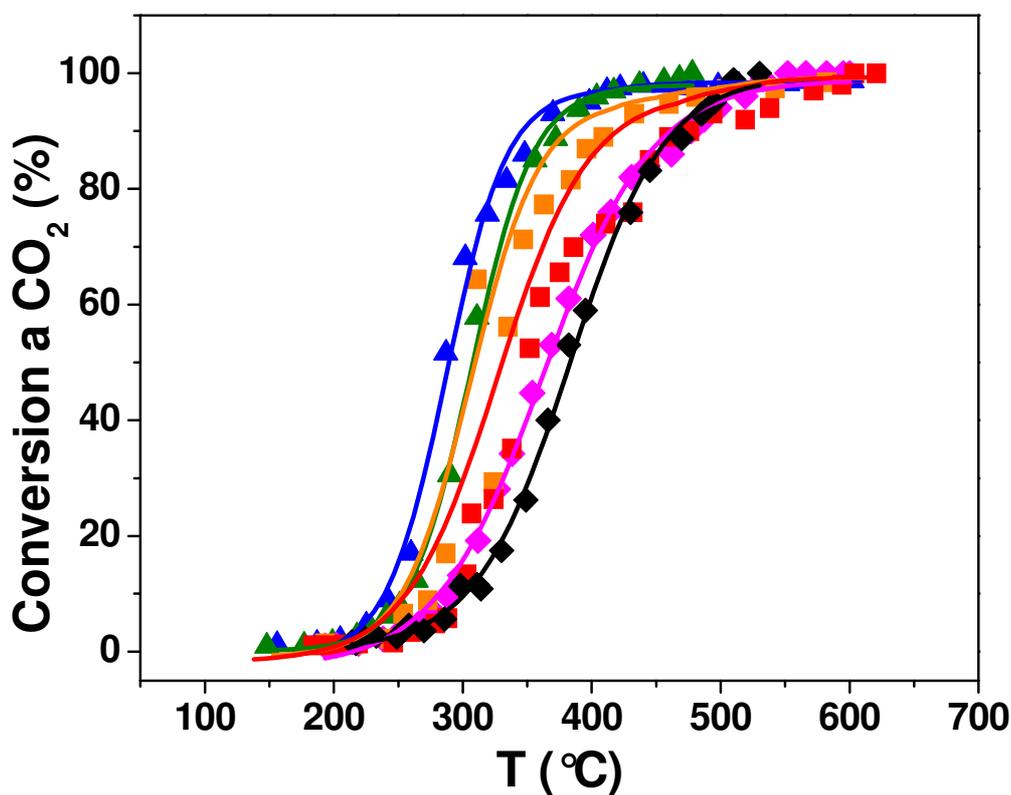


Figura V.12. Oxidación de propano - Curvas X-T para catalizadores Pt/V-A. ◆ Muestra Pt/A; ◆ Muestra Pt/3V-A; ■ Muestra Pt/6V-A; ■ Muestra Pt/10 V-A; ▲ Muestra Pt/15 V-A; ▲ Muestra Pt/20 V-A. Condiciones: masa catal: 0,1 g, w/F_{C₃H₈}⁰ = 60 g.h.mol⁻¹, P = 1 atm, C₃H₈:O₂:N₂ = 0,8:9,9:89,3. Velocidad de calentamiento: 3°C/min.

Puede observarse una tendencia en las curvas de X vs T a desplazarse a menor temperatura al aumentar la carga de vanadio. En todas las muestras se logró el 100% de conversión a CO₂ y en ningún caso se detectó otro producto de reacción. Este comportamiento es consecuencia de la presencia de Pt que cataliza la reacción de oxidación total de propano a bajas temperaturas.

En la *tabla V.4* se presentan los valores de T⁵⁰ de los catalizadores, donde se observa que la T⁵⁰ disminuye con el agregado de vanadio. Esto indica que la presencia de óxido de vanadio promovería la reacción de oxidación total de propano. En estas experiencias la T⁵⁰ se encuentra entre 150-200°C por debajo de la obtenida para los soportes; poniendo de manifiesto una vez más el efecto catalítico del Pt.

V.5.1.2.b. Experiencias de *conversión vs tiempo*

La oxidación de propano fue estudiada en tests catalíticos a temperatura constante, evaluando la conversión a través del tiempo (curvas *conversión-tiempo*). Éstas se llevaron a cabo a una temperatura constante de 220°C. La conversión inicial fue inferior al 10 % y la reacción fue cinéticamente controlada. Los resultados obtenidos se observan en la *figura V.13*.

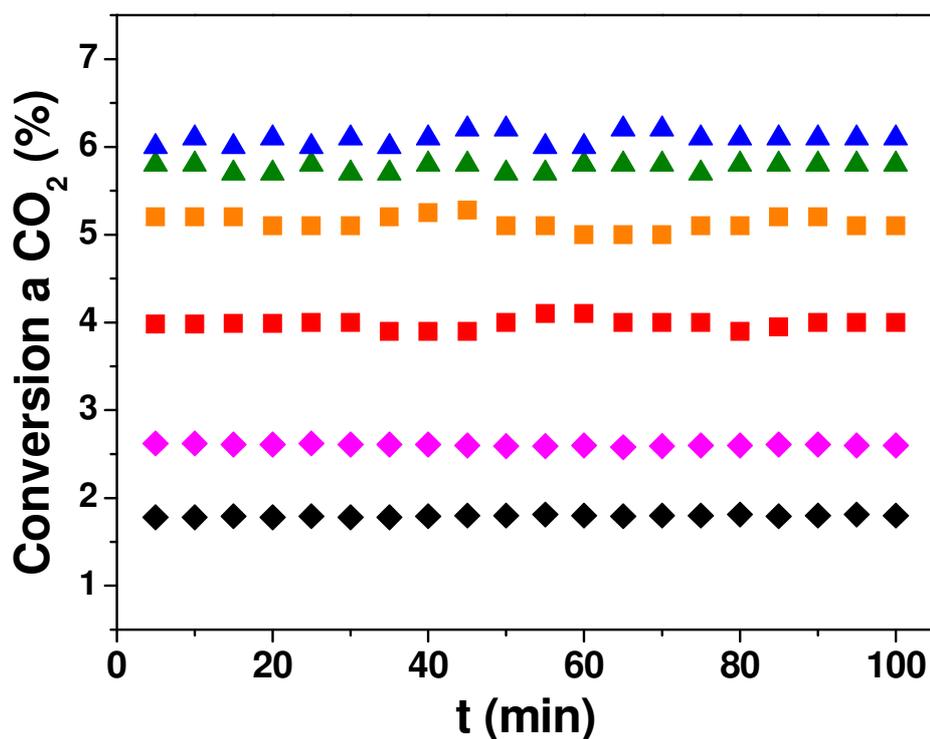


Figura V.13. Oxidación de propano. *Curvas X-tiempo* para catalizadores Pt/V-A. ◆ Muestra Pt/A; ◆ Muestra Pt/3V-A; ■ Muestra Pt/6V-A; ■ Muestra Pt/10 V-A; ▲ Muestra Pt/15 V-A; ▲ Muestra Pt/20 V-A. Condiciones: masa catal: 0,1 g, $w/F_{C_3H_8}^0 = 60 \text{ g.h.mol}^{-1}$, $P = 1 \text{ atm}$, $C_3H_8:O_2:N_2 = 0,8:9,9:89,3$. T reacción: 220°C.

Se observa que la conversión de propano permanece prácticamente constante a lo largo del tiempo, lo que indica que no existe desactivación. Además se observa que a medida que aumenta el porcentaje de vanadio agregado a la alúmina, la conversión obtenida es mayor. A partir de los datos de conversión inicial, se calcularon las velocidades iniciales de reacción (r_0) y la velocidad intrínseca de reacción ($N_{C_3H_8}$). Los datos se presentan en la *tabla V.4* donde se puede ver que la $N_{C_3H_8}$ aumenta con el contenido de vanadio, siguiendo la misma tendencia que las curvas X vs T .

En las muestras evaluadas en este trabajo, el agregado de 20 % de vanadio a la alúmina tuvo un efecto importante sobre la acidez superficial, que incrementó más de un orden. Por otro lado, el agregado de vanadio generó sitios ácidos de Brønsted que no

estaban presentes originalmente en la alúmina, tal como lo observado en las experiencias de IR de Piridina.

El incremento en la velocidad de reacción con el aumento de la carga de vanadio en catalizadores de Pt/V-A es consistente con lo informado por Yazawa y col. (27), donde se sugiere que el aumento de la actividad es debido al aumento en la acidez del soporte. A partir de sus resultados y teniendo en cuenta que el platino es más activo en las reacciones de oxidación cuando se encuentra más reducido, proponen que el metal presenta mayor resistencia a la oxidación en atmósfera oxidante dependiendo de acidez del soporte.

Teniendo en cuenta los valores obtenidos por quimisorción de H₂, el agregado de vanadio incrementa la dispersión del Pt, alcanzando valores cercanos al 80 % en muestras que superan el 10% de V₂O₅. Los resultados muestran que la incorporación de vanadio mejora la distribución del metal durante la impregnación con el precursor y la consecutiva descomposición del mismo, lo que resulta en una alta dispersión del Pt. Como la incorporación de vanadio también incrementa significativamente la densidad de sitios ácidos superficiales, se podría considerar que hay una fuerte interacción entre los pequeños cristalitas de Pt y estos sitios superficiales. Esta interacción Pt-sitio ácido podría ayudar a mantener en estado metálico al platino en atmósfera oxidante y explicaría el mejor comportamiento observado en la oxidación completa de propano sobre catalizadores de Pt/V₂O₅-Al₂O₃.

V.5.1.3. Conclusiones para la reacción de oxidación de propano

La adición de vanadia a la alúmina hasta alcanzar la monocapa superficial aumenta significativamente la densidad de sitios ácidos del soporte, esencialmente

generando sitios ácidos de Brønsted. La actividad catalítica de los soportes V₂O₅-Al₂O₃ para oxidar propano no varió significativamente con la carga de vanadio en la muestra. Adicionalmente, en la mayoría de las muestras no se alcanza 100 % de selectividad hacia CO₂ como consecuencia de la formación de productos de oxidación parcial. Esto se debe a que los óxidos mixtos de V₂O₅-Al₂O₃ son activos para la reacción de dehidrogenación oxidativa de alcanos.

En catalizadores de Pt/V₂O₅-Al₂O₃, la dispersión del Pt aumenta con el contenido de vanadia, alcanzando cerca de 80% para muestras que contienen $\geq 10\%$ V₂O₅. La velocidad intrínseca de oxidación de propano sobre catalizadores Pt/V-T aumenta con la carga de vanadio. Este incremento de la actividad intrínseca del Pt en la oxidación de propano se puede atribuir a la interacción entre las pequeñas partículas de Pt con los sitios ácidos superficiales que aumentaría la resistencia a la oxidación del platino en atmósfera oxidante.

V.5.2. Reacción: Oxidación de benceno

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la oxidación de benceno para V₂O₅-Al₂O₃ y Pt/V₂O₅-Al₂O₃. En el *capítulo III* se presentaron las condiciones generales a utilizar en las experiencias catalíticas y las condiciones de operación fueron las utilizadas en la evaluación del sistema Pt/V-T en el *capítulo IV* (*sección IV.5.2*).

V.5.2.1. Actividad catalítica de soportes V-A en la oxidación de benceno

V.5.2.1.a. Experiencias de *conversión vs temperatura*

Las experiencias de *conversión-temperatura* fueron evaluadas sobre los soportes de V-A y los resultados de las mismas se presentan en la *figura V.14*.

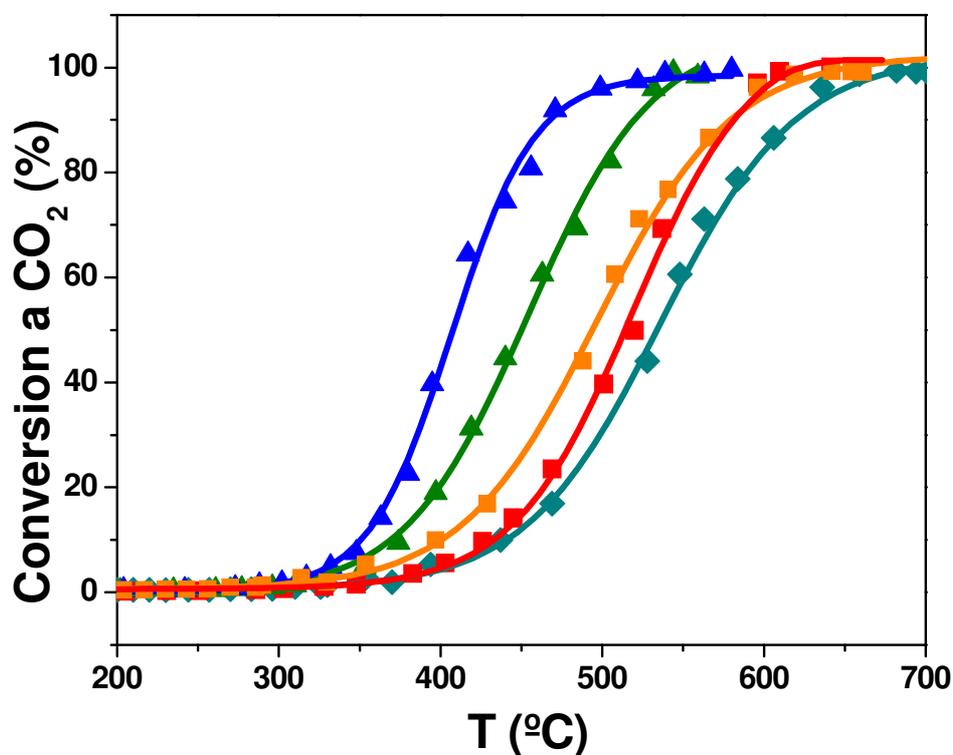


Figura V.14. Oxidación de benceno - *Curvas X-T* para soportes V-A. ◆ Muestra 3V-A; ■ Muestra 6V-A; ■ Muestra 10V-A; ▲ Muestra 15V-A; ▲ Muestra 20V-A. Condiciones: masa catal: 0,1g;w/F_{Bz0}=20g.h.mol⁻¹;P=1atm; Bz:O₂:N₂=0,6:9,9:89,5. Velocidad de calentamiento: 3°C/min.

Puede observarse que para todos los soportes se logró una conversión cercana al 100% de conversión del benceno a CO₂, siendo éste el único producto de reacción; en ninguna de las experiencias se detectó otro producto. Las curvas muestran un

desplazamiento hacia menores temperaturas con el agregado de mayores cargas de vanadio.

En la *tabla V.9* se resumen los valores de T⁵⁰ obtenidos de las curvas de X - T.

Tabla V.9. Resultados de actividad catalítica de V-A y Pt/V-A

Muestras	T ⁵⁰ (°C)	Muestras	D _{Pt} (%)	T ⁵⁰ (°C)	r ₀ ^a (mol/(h.gPt))	N _{C₃H₈} ^a (h ⁻¹)
A	---	Pt/A	50	275	0,2010	78
3 V-A	534	Pt/3V-A	59	365	0,1375	45
6 V-A	514	Pt/6V-A	72	359	0,1500	41
10 V-A	493	Pt/10V-A	77	338	0,0625	16
15 V-A	449	Pt/15V-A	82	295	0,0500	12
20 V-A	407	Pt/20V-A	75	291	----	----

a) Determinada a 230 °C

Aquí se puede ver claramente que a medida que aumenta la cantidad de vanadio incorporada, disminuye la T⁵⁰, siendo una diferencia de 130°C entre las muestras 3V-A y 20V-A.

Estos resultados indicarían que el agregado de óxido de vanadio a la alúmina promueve la reacción de oxidación de benceno y la actividad depende del porcentaje de vanadio presente en las muestras.

V.5.2.2. Actividad catalítica de catalizadores Pt/V-A en la oxidación de benceno

V.5.2.2.a. Experiencias de *conversión vs temperatura*

Las curvas de *conversión-temperatura* para la oxidación total de benceno, fueron obtenidas para las todas las muestras de la serie Pt/V-A. En primera instancia, se realizaron experiencias sucesivas para evaluar si existe desactivación; en la *figura V.15* se muestran los resultados obtenidos para dos catalizadores.

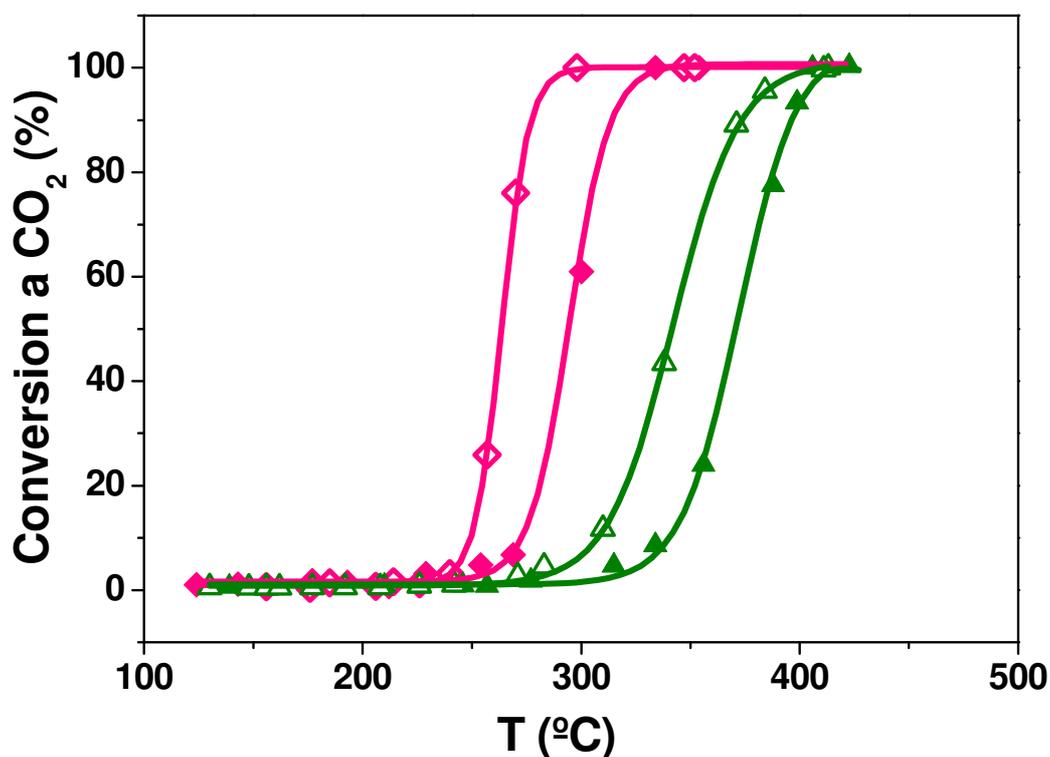


Figura IV.15. Oxidación de benceno. *Curvas de X-T* para catalizadores Pt/V-A. ◆ Muestra Pt/3V-A 1ra exp; ◇ Muestra Pt/3V-A 2da exp; ▲ Muestra Pt/15V-A 1ra exp; △ Muestra Pt/15V-A 2da exp. Condiciones: masa catal = 0,1g; w/F_{Bz0}= 20 g.h.mol⁻¹; P=1atm; Bz:O₂:N₂=0,6:9,9:89,5. Velocidad de calentam: 3°C/min.

Puede observarse que para la segunda experiencia, la curva *X-T* sufre un desplazamiento hacia menores temperaturas, siendo la diferencia de T⁵⁰ de 30°C. Es

decir, que el catalizador sufre una activación luego de la primera experiencia de $X-T$. En trabajos anteriores en el grupo de investigación (28), se encontraron resultados similares para esta reacción evaluada en catalizadores de Pt/A. Los resultados reflejaron que en catalizadores Pt/A libres de cloro el ΔT^{50} entre dos experiencias sucesivas fue de 35°C como consecuencia de la sinterización de las partículas de Pt. Por lo tanto, el desplazamiento observado de T^{50} hacia menores temperaturas sería consecuencia de que la reacción de oxidación total de benceno es sensible a la estructura sobre catalizadores de Platino, siendo preferentemente catalizada por cristales grandes de Pt.

Las experiencias de *conversión-temperatura*, se realizaron para todas las muestras. Las curvas $X-T$ para toda la serie de catalizadores se presentan en la *figura V.16*.

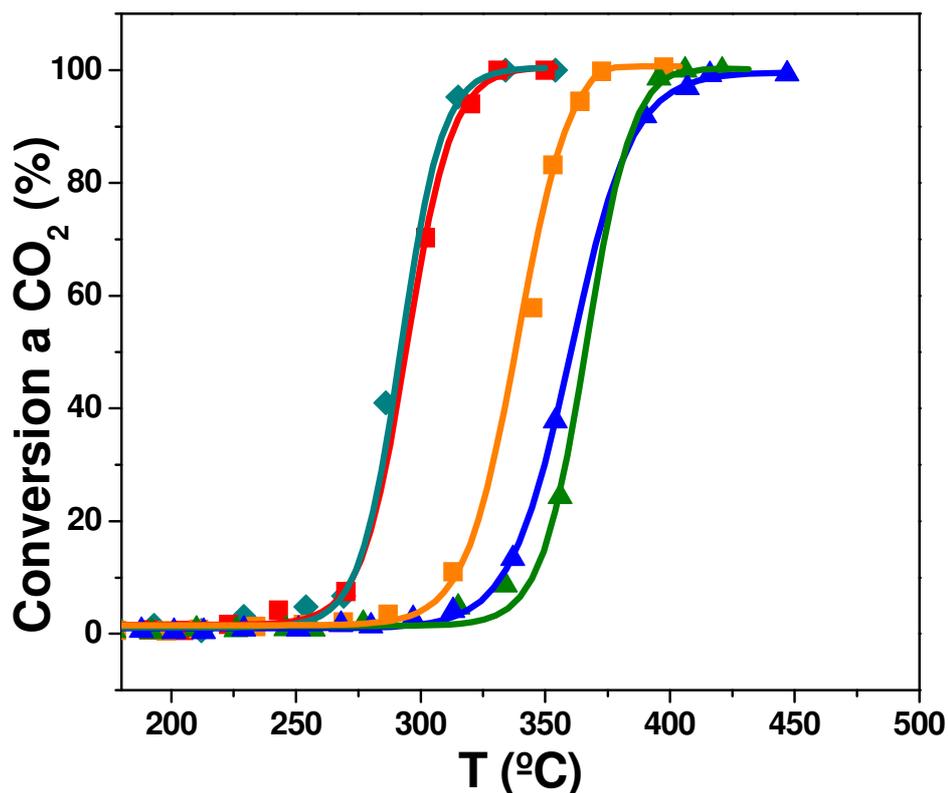


Figura V.16. Oxidación de benceno - *Curvas x-T* para catalizadores Pt/V-A. ◆ Muestra Pt/3V-A; ■ Muestra Pt/6V-A; ■ Muestra Pt/10V-A; ▲ Muestra Pt/15V-A; ▲ Muestra Pt/20V-A. Condiciones: masa catal: 0,1g; W/F_{Bz0}=20 g.h.mol⁻¹; P = 1atm; Bz:O₂:N₂ = 0,6:9,9:89,5. Velocidad de calentam: 3°C/min.

Como puede verse, existe una marcada diferencia entre la actividad de los catalizadores, siendo los más activos los que presentan menor porcentaje de vanadio en su composición.

En la *tabla V.9*, se presentan los valores de T⁵⁰ para esta serie de catalizadores y, comparando estas temperaturas con las obtenidas para los soportes, se observa que la presencia de Pt aumenta considerablemente la actividad de la reacción. La diferencia en la T⁵⁰ es de 150°C aproximadamente, entre soportes y catalizadores.

V.5.2.2.b. Experiencias de conversión vs tiempo

Esta reacción se evaluó a partir de experiencias de *conversión - tiempo*, evaluando la conversión a través del tiempo a temperatura constante. La conversión inicial fue inferior al 10 % y la reacción fue cinéticamente controlada. Las experiencias se realizaron a 230°C durante 2 h y los resultados se presentan en la *figura V.17*.

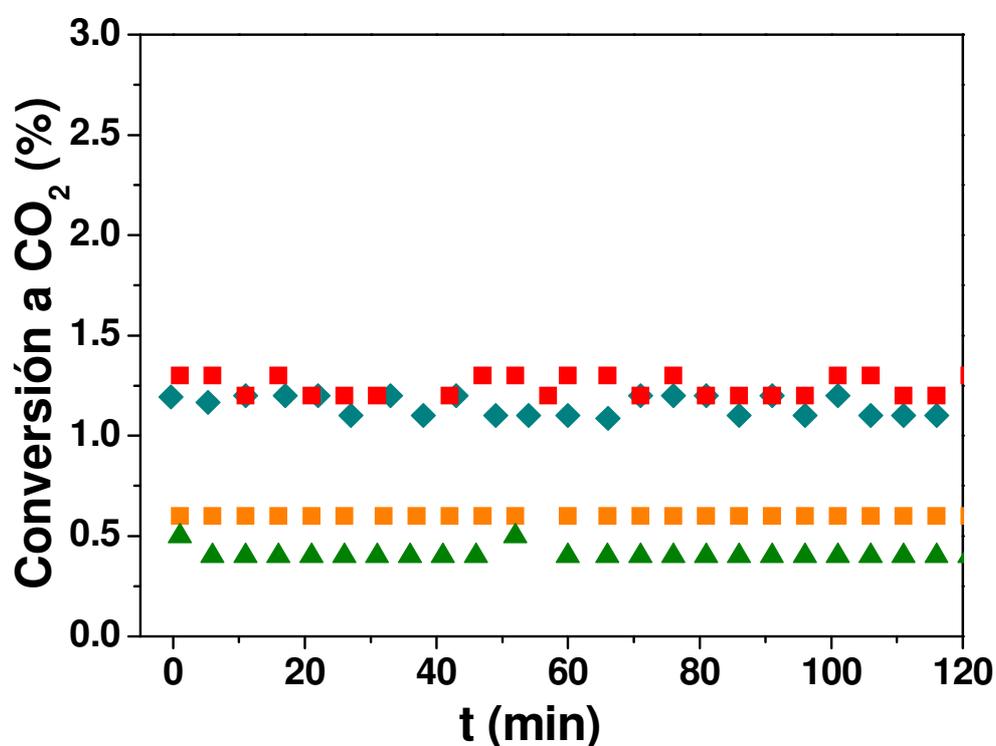


Figura V.17. Oxidación de benceno - *Curvas X-tiempo* para catalizadores Pt/V-A. ◆Muestra Pt/3V-A; ■Muestra Pt/6V-A; ■Muestra Pt/10V-A; ▲Muestra Pt/15V-A. Condiciones: masa catal: 0,1g; w/F_{Bz0}=20 g.h.mol⁻¹; P=1atm; Bz:O₂:N₂ = 0,6:9,9:89,5. T reacción: 230°C.

Los catalizadores no presentaron desactivación aparente durante el período evaluado y se observa una disminución en la conversión al incrementar la carga de vanadio en las muestras. A partir de los valores de conversión inicial se calcularon los valores de velocidad de reacción inicial (r^0) y la velocidad intrínseca de reacción (N_{Bz}).

Éstos resultados se muestran en la *tabla V.9* donde la r_0 y la velocidad intrínseca disminuyen al aumentar la carga de vanadio. Teniendo en cuenta los valores obtenidos de r^0 y N_{Bz} , el catalizador fue Pt/A es casi un factor 2 más activo que el Pt/3V-A.

Como se ha demostrado en anteriores publicaciones, la reacción de oxidación de benceno es una reacción sensible a la estructura (10,28). Dado que el vanadio mejora la dispersión, el agregado vanadio no es favorable para mejorar la actividad en la oxidación total de benceno.

V.5.2.3. Conclusiones para la reacción de oxidación de benceno

Los óxidos mixtos V₂O₅-Al₂O₃ son activos para oxidar benceno, aumentando la actividad con el contenido de vanadia. El agregado de Pt aumenta drásticamente la actividad de oxidación de propano, mostrando que sobre catalizadores Pt/V₂O₅-Al₂O₃ la reacción ocurre esencialmente sobre la fracción metálica.

En los catalizadores de Pt/V-A, la dispersión del Pt aumenta con el contenido de vanadia. Por ejemplo, la dispersión del Pt aumenta de 50% en Pt/A hasta 80% sobre Pt/15VA. En contraste, la actividad intrínseca de oxidación de propano sobre catalizadores disminuye al aumentar la carga de V₂O₅. Esto es consecuencia de que la reacción es sensible a la estructura, siendo preferentemente promovida por cristales grandes de Pt.

V.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) K.V.R. Chary, G. Kishan, C. Praveen Kumar, G.V. Sagar - *Appl. Catal. A: Gen.* 246 (2003) 335
- (2) D. Enache, E. Bordes-Richard, A. Ensuque, F. Bozon-Verduraz – *Appl. Catal. A: Gen.* 278 (2004) 93
- (3) S. Chen, Z. Qin, X. Xu, J. Wang – *Appl. Catal. A: Gen.* 302 (2006) 185
- (4) O. Schwarz, D. Habel, O. Ovsitser, E.V. Kondratenko, C. Hess – *J. of Molec. Catal. A: Chem.* 293 (2008) 45
- (5) K.V.R. Chary, C. Praveen Kumar, P. Venkat Ramana Rao, V. Venkat Rao - *Catal. Comm.* 5 (2004) 479
- (6) E.P. Reddy, R.S. Varma - *J.Catalysis* 221 (2004) 93
- (7) N.R. Shiju, M. Anilkumar, S.P. Mirajkar, C.S. gopinath, B.S. Rao, C.V. Satyanarayana –*J. Catalysis* 230 (2005) 484
- (8) J.M. Thomas, W.J. Thomas - “*Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*” VCH Weinheim - New York – Bases - Cambridge - Tokyo - pp334
- (9) A. Piras, A. Trovarelli, G. Dolcetti – *Appl. Catal. B: Environ.* 28 (2000) L77
- (10) R.S.G. Ferreira, P.G.P. de Oliveira, F.B. Noronha – *Appl. Catal. B: Environ.* 50 (2004) 243
- (11) G.C. Bond, S.F. Tahir – *Appl. Catal. Environ.* 71(1991)1
- (12) M.M. Koranne, J.G. Goodwin, G. Marcelin – *J. Catal.* 148 (1994) 369.
- (13) M.V. Martinez-Huerta, X. Gao, H. Tian, I.E. Watch, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares –*Catal. Today* 118 (2006) 279
- (14) H. Gomez-Bernal, L. Cedeño-Caero, A. Gutiérrez-Alejandre – *Catal.Today* 142 (2009) 227
- (15) R.S.G. Ferreira, P.G.P. de Oliveira, F.B. Noronha – *Appl. Catal. B: Environ.* 29 (2001) 275
- (16) A. Baiker, P. Dollenmeier, M. Glinski – *Appl. Catal.* 35 (1987) 351
- (17) F. Roozeboom, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. de Beer, P.J. Gellings – *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 2783

- (18) C. Padró, C.A. Apesteguía – *J. Catal.* 226 (2004) 308
- (19) M.R. Basila, T.R Kantner, K.H. Rhee - *J.Phys. Chem* 68 (1964) 319
- (20) E.P. Parry –*J.Catalysis* 2 (1963) 371
- (21) V.K. Diez, J.I. Di Cosimo, C.R. Apesteguía – *Appl. Catal. A: Gen.* 345 (2008) 143
- (22) A. Akba, H. Mitzel, D. Hrnice - *React. Kinet. Catal. Lett* 59(1996) 59
- (23) C.R. Apesteguía, C. Brema, T.F. Garetto, A. Borgna, Parera J.M. - *J. Catalysis* 89 (1984) 52
- (24) G. García-Cortez, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares – *Catal. Today* 78 (2003) 219
- (25) S.A. Karakoulia, K.S. Triantafyllidis, G. Tsilomelekis, S. Boghosian, A.A. Lemonidou – *Catal. Letter* 141 (2009) 245
- (26) J.M. López Nieto, P. Concepción, A. Dejoz, F. Melo, H. Knözinger, M.I. Vázquez – *Catal. Today* 61 (2000) 361
- (27) Y. Yazawa, H. Yoshida, S. Komai, T. Hattori – *Appl. Catal. A: Gen.* 233 (2002) 113
- (28) T.F. Garetto, C.R. Apesteguía – *Appl. Catal. B: Environ.* 48 (2001) 83

CAPÍTULO VI

Sistema catalítico III

Pt/CeO₂ -Al₂O₃:

Preparación y caracterización

VI.1.	INTRODUCCIÓN	VI-3
VI.2.	PREPARACIÓN DE SOPORTES	VI-3
VI.3.	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	VI-4
VI.4.	CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA.....	VI-5
VI.4.1.	Superficie específica (Sg).....	VI-5
VI.4.2.	Difracción de Rayos X (DRX).....	VI-9
VI.4.3.	Microscopía electrónica de barrido.....	VI-13
VI.4.4.	Reducción a temperatura programada (RTP)	VI-16
VI.4.4.1.	Soportes	VI-16
VI.4.4.2.	Catalizadores.....	VI-20
VI.4.5.	Quimisorción de O₂.....	VI-24
VI.4.5.1.	Soportes	VI-24
VI.4.5.2.	Catalizadores.....	VI-27
VI.4.6.	Capacidad de almacenamiento de O₂ (OSC y OSCC).....	VI-28
VI.4.6.1.	Soportes	VI-28
VI.4.7.	Desorción a temperatura programada de NH₃ (DTP-NH₃)..	VI-31
VI.4.8.	Dispersión metálica	VI-33
VI.4.9.	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	VI-35
VI.4.9.1.	Muestras de Pt/Cecom	VI-37
VI.4.9.1.a.	XPS Ce 3d.....	VI-37
VI.4.9.1.b.	XPS O 1s.....	VI-40
VI.4.9.1.c.	XPS Pt 4f	VI-42
VI.4.9.2.	Muestras de Pt/20CeA	VI-46
VI.4.9.2.a.	XPS Ce 3d.....	VI-46
VI.4.9.2.b.	XPS O 1s.....	VI-48
VI.4.9.2.c.	XPS Pt 4d _{5/2}	VI-50

VI.5. RESUMEN	VI-51
VI.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	VI-53

VI.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los estudios correspondientes a los catalizadores de Pt soportado sobre CeO₂ y sobre Al₂O₃ impregnada con CeO₂. Específicamente, se presentan los resultados correspondientes a la preparación y caracterización de los soportes y catalizadores.

VI.2. PREPARACIÓN DE SOPORTES

Se preparó una serie de soportes de alúmina modificada con óxido de cerio mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Para ello, se impregnó Al₂O₃ comercial Cyanamid Ketjen CK 300 con diferentes volúmenes de solución acuosa del precursor nitrato de cerio de concentración 12 g Ce/L.

La alúmina fue molida con la finalidad de obtener un tamaño de partícula de 35-80 mesh y luego fue calcinada a 600 °C en flujo de aire con un caudal de 60 cc/min durante 4 h. Una vez acondicionada, la alúmina se impregnó con el precursor de óxido de cerio a temperatura ambiente por el método de impregnación a humedad incipiente. Luego, las muestras fueron secadas en estufa a 100 °C durante 12 h y calcinadas a 500°C en aire con un caudal de 60 cc/min durante 4 h.

Por otro lado, se seleccionaron diferentes óxidos de cerio: CeO₂ comercial marca *Rodhia* de alta superficie específica y CeO₂ preparado en laboratorio por diferentes métodos. Uno de ellos fue obtenido por dos métodos diferentes llamados: por *precipitación* y por *descomposición*; ambas preparaciones fueron descriptas en el *capítulo III* en las *secciones III.2.1* y *III.2.2*. Estos soportes fueron calcinados a 500 °C en flujo de aire con un caudal de 60 cc/min durante 4h.

En la *tabla VI.1* se detalla la cantidad nominal de óxido de cerio para cada componente de la serie CeO₂-Al₂O₃ y la denominación utilizada.

Tabla VI.1. Soportes y catalizadores preparados. Denominación y carga nominal. Valores de superficie específica (Sg)

<i>Soporte preparado</i>	<i>Soporte Denominación</i>	<i>Carga nominal de CeO₂^a</i>	<i>Sg^b (m²/g)</i>	<i>Catalizador denominación</i>
Al ₂ O ₃	A	---	200	Pt/A Pd/A
1 % CeO ₂ -Al ₂ O ₃	1CeA	1%	192	Pt/1CeA
5 % CeO ₂ -Al ₂ O ₃	5CeA	5%	191	Pt/5CeA
10%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	10CeA	10%	189	Pt/10CeA
15%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	15CeA	15%	181	Pt/15CeA
20%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	20CeA	20%	166	Pt/20CeA
CeO ₂ ^c	Cecom	100%	244	Pt/Cecom
CeO ₂ ^d	Ceprep	100%	50	Pt/Ceprep
CeO ₂ ^e	Cepat	100%	60	Pt/Cepat

a) Calculado como porcentaje en peso de Ce

b) Determinada mediante adsorción de N₂ a -196°C utilizando el método BET

c) Comercial

d) Preparado por *método de precipitación*.

e) Preparado por *método de descomposición*.

VI.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores de Pt soportado fueron preparados utilizando el método de impregnación a humedad incipiente a temperatura ambiente. Se utilizó como precursor una solución de nitrato de tetramin platino [Pt (NH₃)₄(NO₃)₂] de concentración 4,2 g Pt/L. La impregnación se realizó de manera tal que el volumen agregado a los soportes corresponda a una carga final teórica de Pt del 0,5%.

Adicionalmente, se preparó un catalizador de Pd soportado en Al₂O₃ con la finalidad de compararlo en la reacción de oxidación de metano con los catalizadores de Pt. Se preparó por impregnación a humedad incipiente utilizando una solución de Pd(NO₃)₂.H₂O de concentración 1,46 g Pd/L solución. La carga teórica de Pd para este catalizador fue de 0,5%.

Finalizada la impregnación, todos los catalizadores fueron secados en estufa a 100°C durante 12 h y luego calcinados a 500 °C durante 4 h en flujo de aire con un caudal de 60 cc/min.

VI.4. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA

VI.4.1. Superficie específica (Sg)

Los valores de superficie específica de los soportes se determinaron por fisisorción de N₂ a -196 °C de acuerdo a lo descrito en el *capítulo III, sección III.4.1.2*. En el caso de los catalizadores, no fue determinada la Sg, dado que la baja carga metálica no debería modificar esta propiedad significativamente respecto al valor medido para los soportes.

Previo a la medición de la Sg, los soportes fueron calcinados a 500°C y antes de la medición las muestras fueron desgasadas 200°C durante 2 h a $5,9 \times 10^{-5}$ atm.

Los resultados obtenidos se presentan en la *tabla VI.I* donde se puede observar una disminución gradual en la Sg al incorporar óxido de cerio a la alúmina. Esto sería consecuencia del bloqueo parcial de los poros de la alúmina por el CeO₂ o bien, de la aglomeración de partículas de CeO₂ de mayor tamaño sobre la alúmina (1).

En la *figura VI.1* se presenta la isoterma de adsorción de N₂ a -196°C obtenida para la muestra Cecom, cuya superficie fue de 244 m²/g presentada en la *tabla VI.I*.

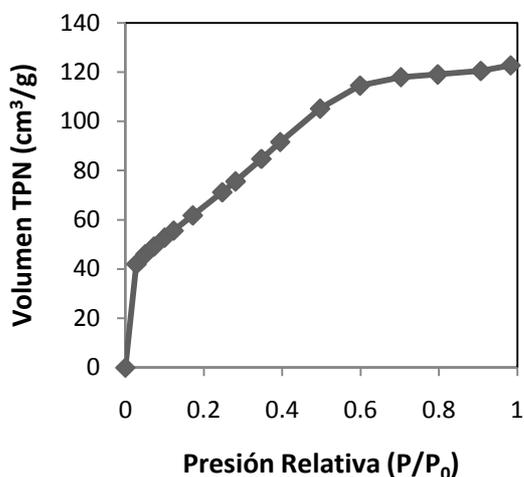


Figura VI.1. Isoterma de adsorción de N₂ a -196°C de Cecom.

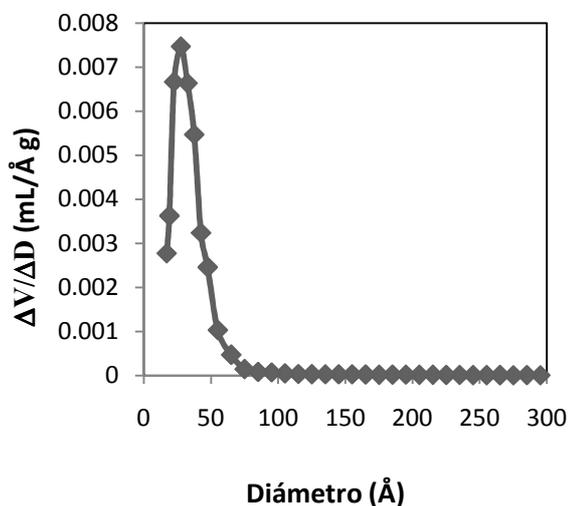


Figura VI.2. Distribución de tamaño de poros de Cecom.

El volumen de poro calculado fue de 0,17 mL/g. Los resultados del análisis de distribución de tamaño de poros se presentan en la *figura VI.2* y fueron obtenidos a partir de la isoterma de adsorción mediante el método BJH. La figura muestra que la distribución de tamaño de poros es uniforme dado que la distribución de poros está constituida esencialmente por poros de alrededor de 27,5Å.

En la *figura VI.3* se muestra la isoterma de adsorción de N₂ a -196°C para la muestra Ceprep, la superficie fue de 50 m²/g presentada en la *tabla VI.I*.

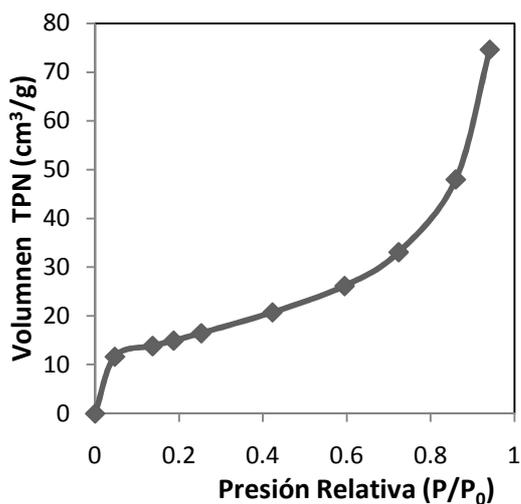


Figura VI.3. Isoterma de adsorción de N₂ a -196°C de Ceprep

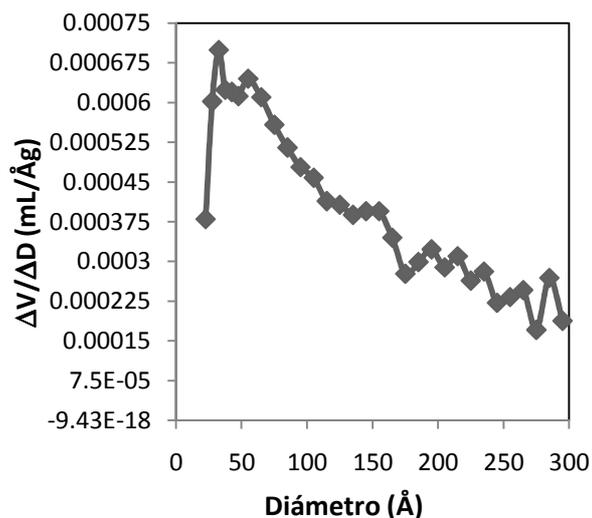


Figura VI.4. Distribución de tamaño de poros de Ceprep

El volumen de poro calculado fue de 0,11 mL/g. Los resultados del análisis de tamaño de poros obtenidos a partir de la isoterma de adsorción mediante el método BJH muestran que el óxido está constituido principalmente por poros de 32,5 y 55Å. Sin embargo, la composición no es uniforme dado se observan poros de diferente tamaño.

En la *figura VI.5* se presenta la isoterma de adsorción de N₂ a -196°C obtenida para la muestra Cepat; la superficie fue de 60 m²/g presentada en la *tabla VI.I*.

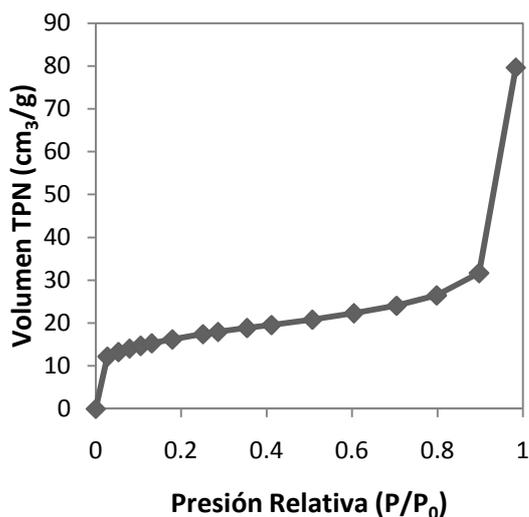


Figura VI.5. Isotherma de adsorción de N₂ a -196°C de Cepat

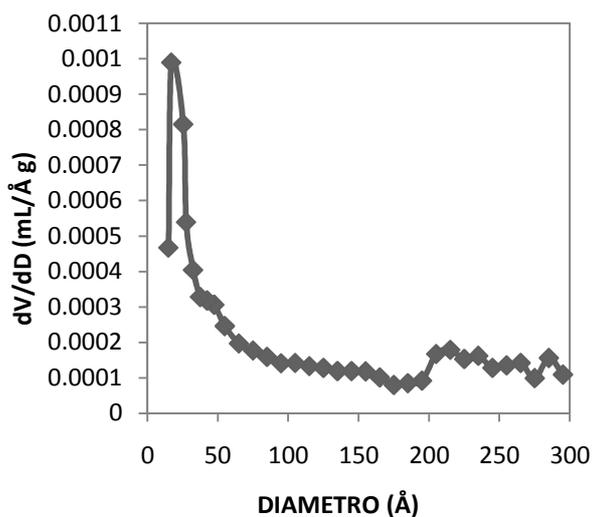


Figura VI.6. Distribución de tamaño de poros de Cepat

El volumen de poro calculado fue de 0,05 ml/g. Los resultados del análisis de distribución de tamaño de poros se presentan en la *figura VI.6* obtenidos a partir de la isoterma de adsorción mediante el método BJH. En ella se observa que esta muestra presenta una distribución de poros de 17 Å de diámetro. La forma de la isoterma para esta muestra es similar a la obtenida para la muestra Ceprep, donde el llenado de los poros es en forma gradual.

Para la muestra Cepat se observa que la distribución de tamaño de poros presentó un máximo a 17 Å y resultó ser similar en forma a la observada para Cecom, a pesar de la diferencia en Sg. Esto demuestra que durante la preparación de la muestra Cepat se logró el control de la morfología.

Para el caso particular de la muestra Ceprep se tomaron cuatro fracciones que fueron sometidas a diferentes temperaturas de calcinación, con el fin de evaluar el efecto de la misma en sobre la Sg. En la *tabla VI.2* se muestran los resultados obtenidos.

Tabla VI.2. Sg para Ceprep calcinada a diferentes temperaturas

SopORTE	Temperatura de calcinación (°C)	Sg (m ² /gcat)	Grado de cristalinidad	Diámetro de cristal (Å) ^a	Parámetro de celda (Å)
Ceprep	300	51	90,2	33,5	5,42131
	400	54	90,2	263,3	5,4386
	500	45	92	280,8	5,4386
	600	36	94,8	324,1	5,42131

a) Determinado a partir de la Ecuación de Debye-Scherrer

La Sg disminuye ligeramente a medida que aumenta la temperatura de calcinación entre 300 y 500°C. La muestra sometida a 600°C presentó una disminución en la Sg más pronunciada que para el resto de las temperaturas, siendo la superficie un 30% menor que para la muestra calcinada a 300°C. Esto estaría indicando que al someter la muestra a un tratamiento más severo la pérdida de Sg es significativa (2,3). De esta manera se concluye que la temperatura de calcinación es un parámetro importante a tener en cuenta, debido a que las reacciones catalíticas se producen fundamentalmente en la superficie y una disminución en esta propiedad podría modificar de manera importante el entorno donde se produce la misma.

VI.4.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La estructura cristalina de los catalizadores fue analizada por DRX y determinada sólo para los soportes dado que la baja carga metálica de los catalizadores y las limitaciones del equipo no permiten observar los picos de difracción del metal. En la **Figura VI.7** se observan los difractogramas obtenidos para la serie CeA.

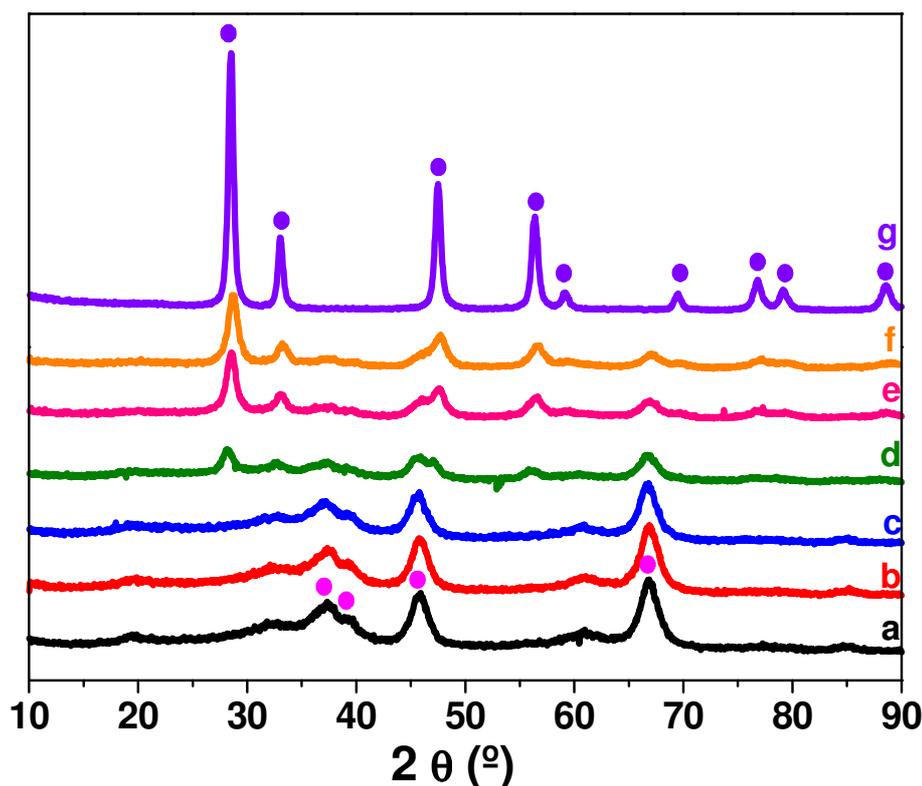


Figura VI.7. Espectro de difracción de Rayos X para la serie CeA - a. Muestra A; b. Muestra 1CeA; c. Muestra 5CeA; d. Muestra 10CeA; e. Muestra 15CeA; f. Muestra 20CeA; g. Muestra Cecom. ● CeO₂ cúbica; ● γ-Al₂O₃. Velocidad de barrido: 2°/min

En la *figura VI.7.a* se observan las líneas de difracción para la γ -alúmina. Dado que la temperatura de calcinación fue 600°C, los picos de difracción observados corresponden a la fase γ (4 - 6).

Para la Cecom, *figura VI.7.g*, se observa la presencia de picos de difracción ubicados en 2θ : 28,5°; 33,3°; 47,5° y 56,4° que corresponden a la estructura tipo fluorita cúbica centrada en las caras, característica del óxido de cerio (7).

En el caso de los soportes de la serie CeA, *figuras VII.7.b - f*, se observaron las líneas de difracción de la fase γ -alúmina, que fueron disminuyendo en intensidad a medida que el contenido de óxido de cerio fue incrementando. A partir de la muestra 10CeA comenzaron a observarse picos de difracción pertenecientes al óxido de cerio

(1,8). Esto último indica que la CeO₂ se encontraría altamente dispersa en la Al₂O₃ a cargas inferiores al 10%. Pueden observarse también, que los picos de la fase CeO₂ en los soportes de CeA son más anchos que en la CeO₂ pura, lo que significaría que los cristales de la fase CeO₂ son relativamente pequeños (8).

En la *figura VI.8* se observan los difractogramas para óxidos de cerio preparado por diferentes métodos.

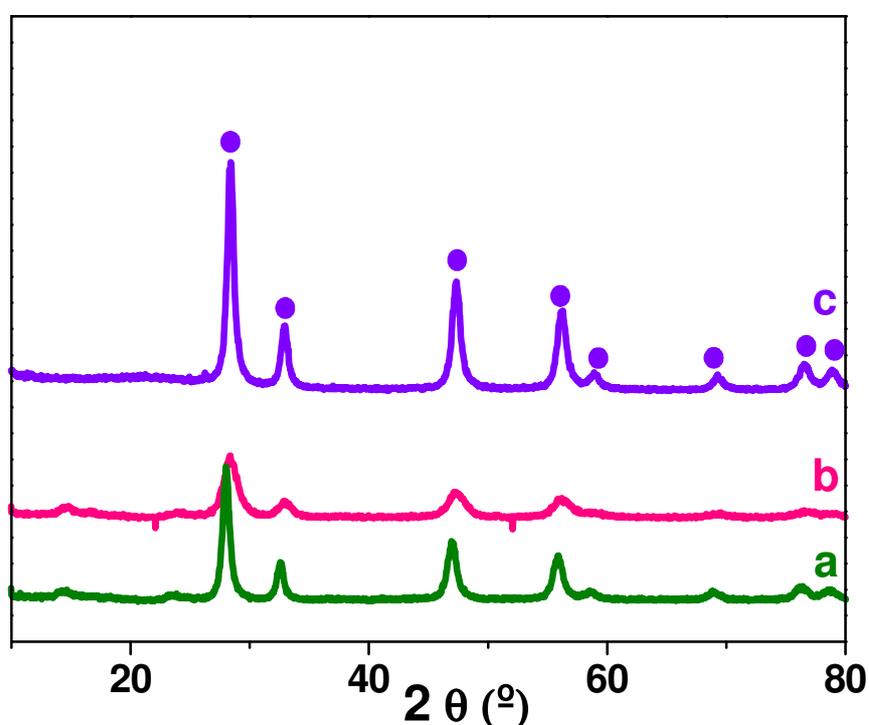


Figura VI.8. Espectro de difracción de Rayos X para CeO₂ - a. Muestra Cepat; b. Muestra Cecom; c. Muestra Ceprep ● CeO₂ cúbica. Velocidad de barrido: 2°/min

En todas las muestras se observaron picos de difracción característicos del óxido de cerio con estructura tipo fluorita cúbica centrada en las caras. De esta manera, se comprueba que las tres muestras de CeO₂ obtenidas por diferentes métodos presentan la estructura característica del óxido de cerio.

En la *figura VI.9* se observan los difractogramas obtenidos para las muestras de Ceprep calcinadas a diferentes temperaturas.

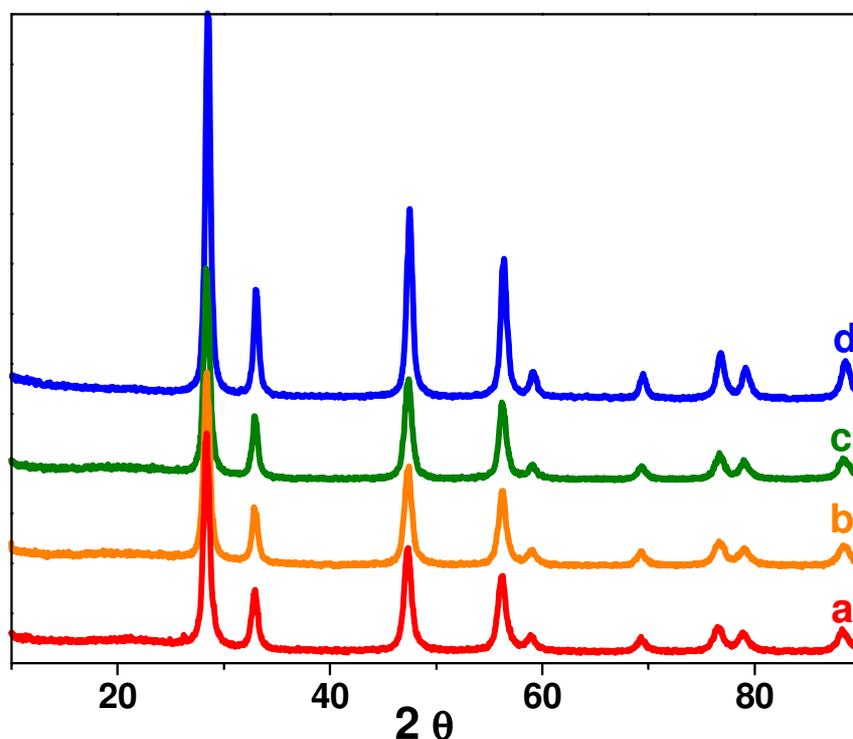


Figura VI.9. Espectro de difracción de Rayos X para Ceprep calcinada a diferentes temperaturas a. 300°C; b. 400°C; c. 500°C; d. 600°C. Velocidad de barrido: 2°/min

Se observa en los difractogramas que los picos de difracción característicos del óxido de cerio aumentan en intensidad al incrementarse la temperatura de calcinación. También se determinó el grado de cristalinidad y los resultados se muestran en la *tabla VI.2*. La cristalinidad aumenta al aumentar la temperatura de calcinación y en consecuencia, se estaría favoreciendo la definición de la estructura cristalina característica del óxido de cerio (9). En la *tabla VI.2* se muestran los valores de tamaño medio de cristalito, calculado a partir de la ecuación de Debye-Scherrerred y el parámetro de red. Como se puede apreciar, a medida que aumenta el grado de cristalinidad aumenta el tamaño medio de cristalito.

VI.4.3. Microscopía electrónica de barrido

A partir de la observación en microscopio electrónico de barrido se obtuvieron imágenes de la morfología para dos muestras de óxidos de cerio utilizados: Cecom, Ceprep y Cepat. En las *figuras VI.10* y *VI.11* se muestran dos microfografías correspondientes al óxido de cerio comercial en diferentes zonas.

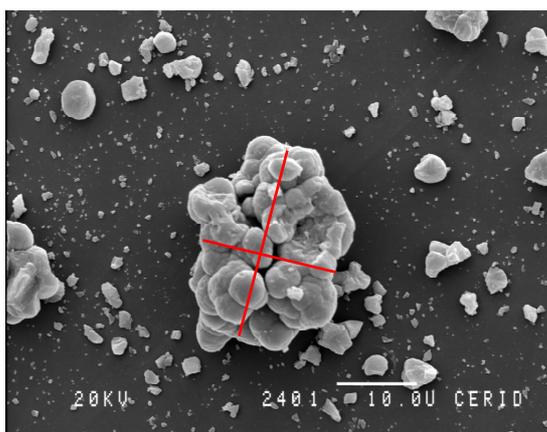


Figura VI.10.SEM Cecom 10,0V 2000x

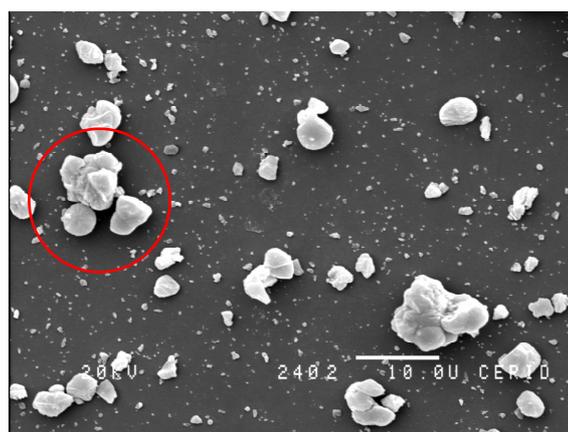


Figura VI.11.SEM Cecom 10,0V 2000x

Como se puede apreciar, la morfología de las partículas es heterogénea y se encuentran “clusters” o aglomerados de material. Se observan partículas de bordes redondeados, de tamaño variable y no se logran distinguir poros en la superficie con esta resolución. El aglomerado de la *figura VI.10* (marcado) tiene un tamaño aproximado de 24,4 x 18,5 micrones. En la *figura VI.11* se aprecia otra zona, donde también se observan partículas de morfología redondeada y de tamaño promedio entre 3 y 4 micrones.

En la *figura VI.12* se presenta una ampliación de la zona señalada en la figura anterior obtenida con una resolución de 7200 x.

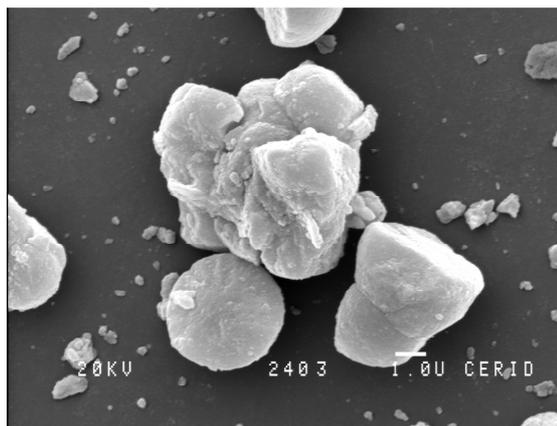


Figura VI.12. SEM Cecom 1,0V.7200x

En esta micrografía se puede observar con más detalle la heterogeneidad de los aglomerados que presenta la muestra Cecom. Las partículas de menor tamaño que se observan sobre el “cluster” tienen un tamaño aproximado de 6,7 micrones. Las partículas más pequeñas son de 0,1 – 0,15 micrones aproximadamente.

Las micrografías pertenecientes a la muestra Ceprep se presentan en las *figuras VI.13 y VI.14*.

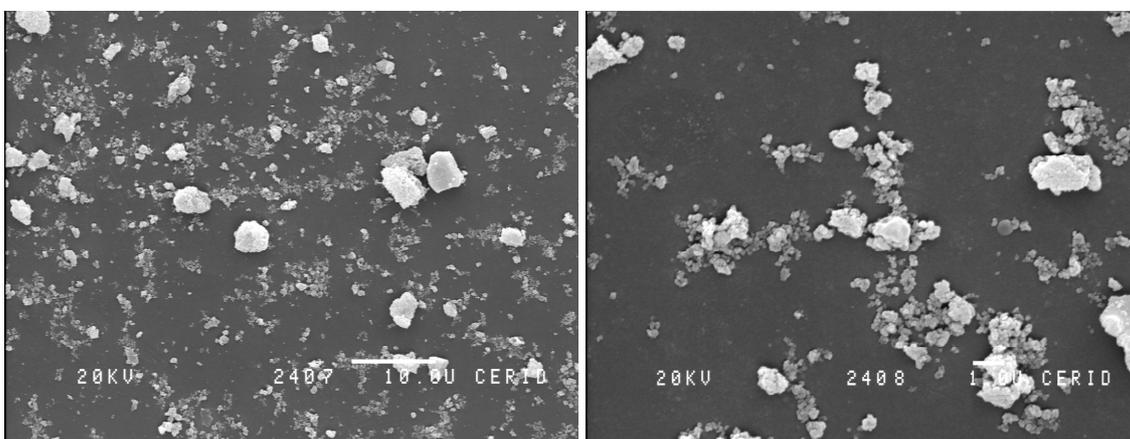


Figura VI.13. SEM Ceprep 10,0V.2000x Figura VI.14. SEM Ceprep 1,0V.7200x

En estas micrografías se observan partículas con diferente morfología obtenidas con dos resoluciones: 2000x y 7200x. Las partículas observadas son de aproximadamente de 2 - 4 micrones y aún menores.

En las *figuras VI.15 y VI.16* se presentan las micrografías pertenecientes a la muestra Cepat. Se aclara que en este caso, debido a problemas con la muestra, la preparación de la misma no fue a partir de una dispersión sino que fue directamente con el sólido adherido al portamuestra. El tratamiento posterior, fue igual que en las otras muestras con un recubrimiento de oro.

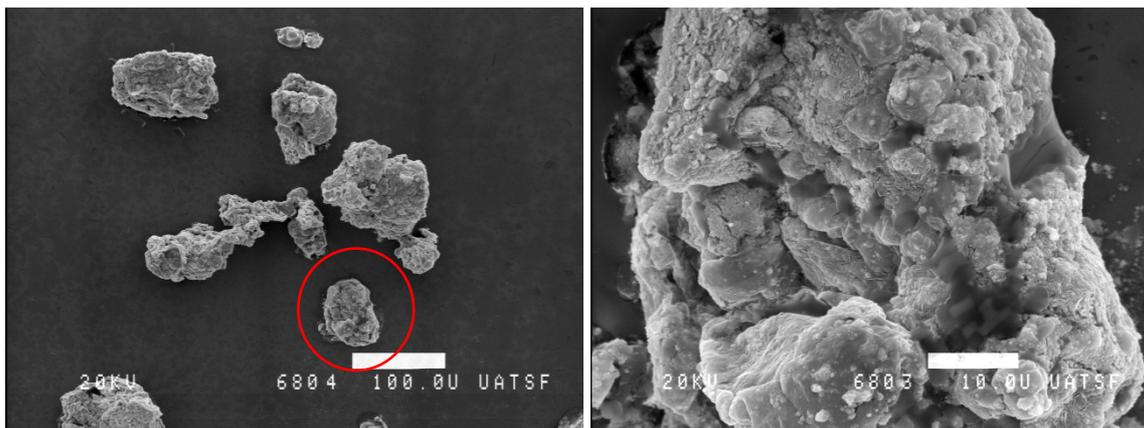


Figura VI.15. SEM Cepat 10,0V.200x

Figura VI.16. SEM Cep 1,0V.2000x

Las micrografías que se observan fueron obtenidas con menor resolución, ya que las partículas se observaron con mayor tamaño, consecuencia de la preparación de la muestra. En la *figura VI.15* se observa una vista general de la forma del material; en la *figura VI.16* se observa una ampliación de la partícula destacada en la micrografía anterior. Se observa que las partículas presentan bordes redondeados, tamaño variable y no se logran distinguir poros en la superficie.

Al comparar lo obtenido para las muestras Cecom y Ceprep se observa en general, que la muestra de Ceprep sugiere estar más disgregada y con partículas de menor tamaño que la Cecom. En el caso de Cepat, la morfología de los bordes y de los “clusters” en general es bastante similar a la muestra Cecom.

VI.4.4. Reducción a temperatura programada (RTP)

La reducibilidad de los soportes y catalizadores se evaluó por reducción a temperatura programada. Para realizar las experiencias se siguió el procedimiento detallado en el *capítulo III*, para lo cual se pretrató la muestra en inerte durante una hora para eliminar restos de humedad. Luego se comenzó con el pasaje de la mezcla 5% H₂/Ar utilizada como gas reductor. El análisis de los gases de salida del reactor fue realizado por espectrometría de masas siguiendo las señales correspondientes a la relación masa/carga, m/q: 2, 18, 16, 15. El rango de temperatura utilizado fue desde temperatura ambiente hasta 700 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

El cálculo de la cantidad teórica de H₂ consumido, se realizó a través de las siguientes reacciones (10):



VI.4.4.1. Soportes

En la *figura VI.17* se presentan los perfiles de RTP que se obtuvieron para los soportes.

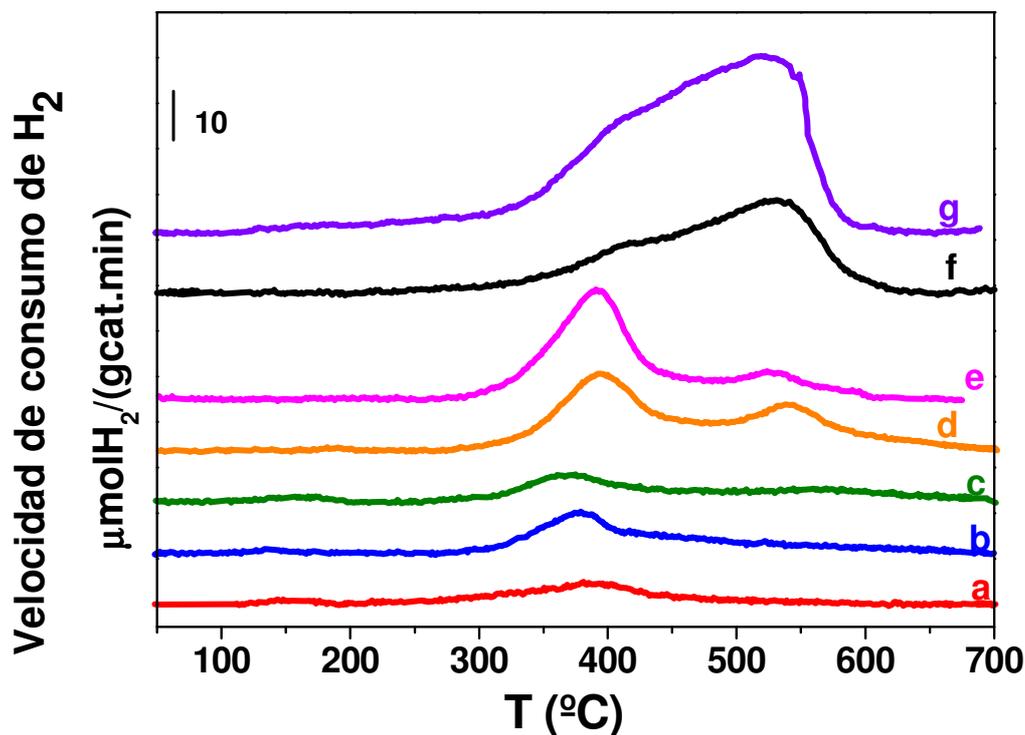


Figura VI.17. Perfiles de RTP. a. Muestra 1CeA; b. Muestra 5CeA; c. Muestra 10CeA; d. Muestra 15CeA; e. Muestra 20CeA; f. Muestra CeO₂ prep; g. Muestra Cecom. Masa soporte: 0,5 g; Caudal de la mezcla 5% H₂/Ar: 60 cc/min; velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

En todos los perfiles se observa un aumento gradual en el tamaño de los picos a medida que aumenta la cantidad de ceria incorporada a la alúmina.

Las muestras con carga inferior al 15%, *figuras VI.17.a-c*, tienen perfiles similares y presentan un pico alrededor de 384°C.

En los soportes con un porcentaje de 15 y 20% de CeO₂, *figuras VI.17.d y e*, se observa un pico a 390°C, similar al observado a menores cargas pero desplazado a mayor temperatura. Además, estos perfiles presentan un segundo pico a mayor temperatura ubicado a 535°C.

En los perfiles correspondientes a las muestras Cecom y CeO₂ prep, *figuras VI.17.f y g*; se observa la presencia de un pico ancho situado entre 350 y 580°C con un

máximo cercano a los 510°C. Adicionalmente se observa la aparición de un hombro situado a 420°C.

Para los soportes CeA, el pico observado alrededor de 384°C sería consecuencia de la reducción de pequeños cristalitas de CeO₂ superficial desde un estado de oxidación Ce⁴⁺ a Ce³⁺ y de la reducción parcial de CeO₂ superficial generando óxidos no estequiométricos, CeO_{2-x} a partir de la reducción parcial del Ce⁴⁺ (1,8,11). Se denominan óxidos no estequiométricos dado que el cerio se encontraría en un estado de oxidación intermedio entre Ce⁴⁺ y Ce³⁺. La contribución de estos picos estaría relacionada con la superficie específica de CeO₂ presente en la muestra (1).

El desplazamiento del primer pico hacia temperaturas más elevadas en muestras con mayor carga de cerio, puede atribuirse a la presencia de partículas de diferente tamaño y a un aumento progresivo de las mismas. Esto coincide con los datos obtenidos por DRX donde, para cargas superiores al 10% de cerio, comienzan a observarse los picos de difracción del CeO₂, los cuales aumentan al incrementarse la carga. El segundo pico observado en las muestras 15CeA y 20CeA sería consecuencia de la aglomeración de partículas de CeO₂ en la superficie de la Al₂O₃, que conduce a heterogeneidad y diferente dispersión de los cristales de CeO₂ (5). Como consecuencia de esto, se generarían interacciones entre los cristalitas de CeO₂ superficial, los óxidos no estequiométricos y el soporte. La ausencia de este segundo pico en los perfiles correspondiente a soportes con menor porcentaje de CeO₂ podría deberse a que el óxido de cerio se encontraría más disperso en la superficie de la Al₂O₃. Esto es coincidente con lo observado en las experiencias de DRX.

El perfil de reducción del óxido de cerio presenta dos regiones de temperatura de reducción, una cercana a 500°C, que corresponde a la ceria superficial y otra, alrededor de los 800°C para el cerio *bulk* (1,2,8,10). En este trabajo los perfiles de RTP se

realizaron hasta 700°C por lo tanto los picos de reducción observados corresponden sólo a la reducción de CeO₂ superficial. De esta manera, los picos observados entre 350 y 580°C en ambas muestras de óxido de cerio (*figuras VI.17.f y g*) son atribuidos a la reducción de CeO₂ superficial (12,13) y a contribuciones de especies óxido no estequiométricas del tipo CeO_{2-x} (10). Esta reducción superficial involucra varios fenómenos, tales como la liberación de carbonatos superficiales, reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ y la formación de OH puente (14,15). El hombro observado a 420°C podría ser consecuencia de la diferencia de tamaños de partículas distribuidas en la superficie de las muestras (5,10,16). La diferencia en el tamaño de los picos para ambos tipos de CeO₂ se atribuye a la diferencia de áreas superficiales, 244 m²/g para Cecom y 36 m²/g para Cerep respectivamente (13,12,17).

El consumo de H₂ experimental se puede calcular a partir de la deconvolución de los picos en los perfiles de RTP y calculando el área debajo de la curva (10,16). El grado de reducción se calculó haciendo la relación entre el consumo de H₂ experimental y teórico. Los resultados se presentan en la *tabla VI.3*.

Tabla VI.3. Soportes: Consumo de H₂. Estimación del grado de reducción.

Soporte	Consumo teórico de H₂ ($\mu\text{mol H}_2/\text{gcat}$)^a	Consumo experimental de H₂ ($\mu\text{mol H}_2/\text{gcat}$)^b	% de CeO₂ reducción^c
A	---	---	---
1CeA	36	38	100
5CeA	179	122	68
10CeA	358	183	51
15CeA	536	278	52
20CeA	714	253	35
Ceprep	2906	341	12
Cecom	2906	878	30

a) Calculada considerando $2\text{CeO}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

b) Calculada por la integración de la curva de velocidad de consumo de H₂ en función del tiempo

c) Calculado por la relación (consumo experimental de H₂/consumo teórico de H₂)

A partir de los cálculos teóricos se observa que al aumentar la cantidad CeO₂ en la muestra, incrementa la cantidad de H₂ consumido. Se observa la misma tendencia con los datos experimentales, pero los consumos son inferiores a los valores teóricos, excepto para la muestra 1CeA. El grado de reducción disminuye al aumentar la carga de CeO₂. Estos resultados muestran que el CeO₂ no se reduce totalmente, por lo tanto se asume que parte del CeO₂ se encuentra como CeO₂ *bulk*, coincidiendo con los resultados publicados por Rogemond y col. (18).

VI.4.4.2. Catalizadores

En la *figura VI.18* se presentan los perfiles de consumo de H₂ que se obtuvieron para los catalizadores.

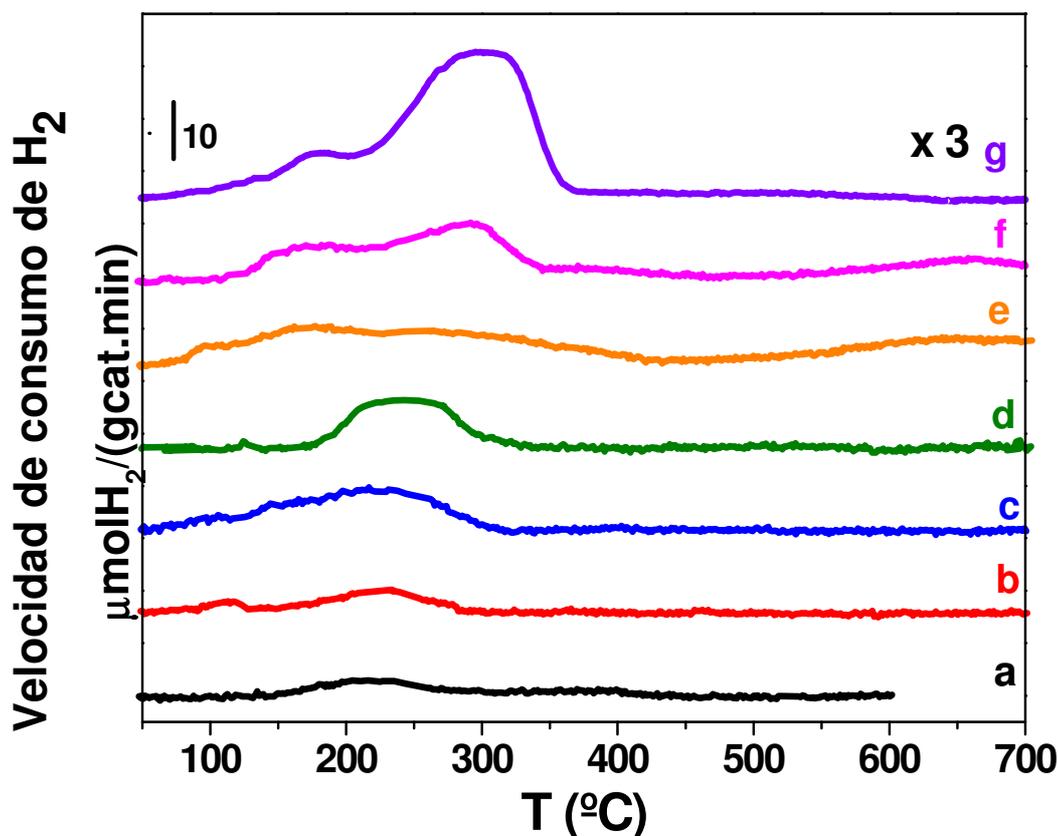


Figura VI.18. Perfiles de RTP. a. Muestra Pt/A; b. Muestra Pt/1CeA; c. Muestra Pt/5CeA; d. Muestra Pt/10CeA; e. Muestra Pt/15CeA; f. Muestra Pt/Ceprep; g. Muestra Pt/Cecom. Masa catal: 0,5 g; Caudal de la mezcla 5% H₂/Ar: 60 cc/min; velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

El perfil de reducción para la muestra Pt/A se muestra en la *figura VI.18.a* y se puede apreciar un pico de reducción cercano a 200°C. La presencia de este pico se atribuye a la reducción de las especies PtO_x que procede según la reacción (II); lo que es consistente con lo informado en bibliografía (12,14,19,20).

En todos los perfiles se observa un desplazamiento de los picos de reducción a menores temperaturas respecto a los perfiles obtenidos para los soportes, *figura VI.17*, como consecuencia de la presencia de Pt que promueve la reducción de la CeO₂ superficial (11). Además la temperatura se ve afectada por factores como el grado de interacción entre Pt y ceria, el tamaño de cristal de la ceria y el grado de interacción entre ceria y soporte (21).

En las muestras con menor carga de óxido de cerio, *figura VI.18.b y c*, se observa un pico entre 190 y 220°C correspondiente a la reducción conjunta de óxido de Pt y ceria superficial. En las muestras con mayor carga, *figura VI.18.c, VI.18.d y VI.18.e* se pueden observar dos regiones en los perfiles. Una región a 170°C atribuida a la reducción del óxido de Pt y partículas de CeO₂ cercanas al metal. La otra región de consumo de H₂ a 300°C podría atribuirse a la reducción de especies de CeO₂ superficial aisladas, con diferente grado de dispersión y heterogeneidad de los cristales de CeO₂ superficial (21 - 23).

El perfil correspondiente a la muestra Pt/Cecom, *figura VI.18.g*, también presenta dos picos: uno a 190°C y otro a 300°C. El pico a baja temperatura se atribuye a la reducción del PtO₂ conjuntamente con CeO₂ superficial en las cercanías de los cristallitos de metal (Ce⁴⁺ a Ce³⁺) (24,25). Mientras que el pico observado a mayor temperatura sería consecuencia de la presencia de partículas con aglomerados de CeO₂ superficial y a especies no estequiométricas CeO_{2-x} a partir de la reducción parcial del Ce⁴⁺ (26).

En este caso también se calculó el consumo de H₂ experimental por deconvolución de los picos en los perfiles de RTP y calculando el área debajo de la curva (10,16). El grado de reducción se calculó por la relación de consumos teóricos y experimentales de H₂. Los resultados se presentan en la *tabla VI.4*.

Tabla VI .4. Catalizadores: Consumo de H₂. Estimación del grado de reducción

<i>Muestra</i>	<i>Consumo teórico de H₂ ($\mu\text{mol H}_2/\text{gcat}$)^a</i>	<i>Consumo experimental de H₂ ($\mu\text{mol H}_2/\text{gcat}$)^b</i>	<i>%Reducción de CeO₂^c</i>
Pt/A	41	35	-
Pt/1CeA	77	72	93
Pt/5CeA	220	150	68
Pt/10CeA	399	205	51
Pt/15CeA	577	285	49
Pt/20CeA	755	249	33
Pt/Ceprep	2947	366	12
Pt/Cecom	2947	948	32

a) Calculada considerando $2\text{CeO}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ y teniendo en cuenta la reducción del Pt a través de $\text{PtO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$

b) Calculada por la integración de la curva de velocidad de consumo de H₂ en función del tiempo

c) Calculado por la relación entre (consumo experimental de H₂/consumo teórico de H₂) solo teniendo en cuenta la reducción de CeO₂

Los datos experimentales para los catalizadores muestran la misma tendencia que para los soportes, aumenta el consumo de H₂ al incrementarse la cantidad de óxido de cerio, siendo el consumo experimental bastante inferior al calculado teóricamente.

Tal como fue expresado para los soportes, las especies de óxido de cerio que se estarían reduciendo serían sólo superficiales. Si comparamos los valores de $\mu\text{molH}_2/\text{gcat}$ determinados experimentalmente para reducir la CeO₂ en los soportes y catalizadores (columna 3 de las *tablas VI.3 y VI.4*) se observa que son similares. Por lo tanto, en soportes y catalizadores, sólo se estaría reduciendo la ceria superficial. El Pt presente en los catalizadores estaría promoviendo la reducción del CeO₂ superficial disminuyendo la temperatura de reducción de estas especies (20,27,28). Dado que el Pt activa la molécula de H₂ facilita la ruptura del enlace H-H, favoreciendo la reducción de la ceria a través del *spillover* del hidrógeno.

La reducción de la ceria en hidrógeno, genera vacancias de oxígeno que podrían tener un rol importante en la evaluación catalítica. Estas vacancias proveerían de sitios de activación del oxígeno (29). En el caso de las experiencias de RTP se podría asumir que en catalizadores preparados a partir de CeO₂ y con CeO₂/Al₂O₃ con 20 y 15% se estarían generando mayor cantidad de vacancias. Esto sería como consecuencia de la mayor cantidad de hidrógeno consumido.

VI.4.5. Quimisorción de O₂

Las experiencias de quimisorción de O₂ a alta temperatura se realizaron para determinar el consumo de oxígeno de los soportes y catalizadores que contienen cerio. Estas mediciones fueron realizadas según lo expuesto en el *capítulo III*.

VI.4.5.1. Soportes

En principio, se realizaron experiencias para determinar el consumo de oxígeno a diferentes temperaturas empleando la muestra 10CeA previamente reducida a diferentes temperaturas; los resultados para esta muestra se presentan en la *tabla VI.5*.

Tabla VI.5. Consumo de O₂ en función de la temperatura de reducción para la muestra 10CeA.

Treducción (°C)	T ambiente	T 300°C	T 400°C	T 500°C
300	0,50609	0,60816	0,68701	0,67657
400	0,47248	0,63735	0,75402	0,82778
500	0,53497	1,02297	1,16962	1,24719

Los consumos son expresados en ($\mu\text{molO}_2/\text{gcat}$)

Como se puede observar, la cantidad de O₂ consumido a temperatura ambiente fue prácticamente constante, independiente de la temperatura de reducción de la muestra. En cambio, los consumos de oxígeno a 300, 400 y 500°C aumentaron gradualmente con la temperatura de reducción.

Teniendo en cuenta estos resultados, para el resto de las muestras se determinaron los consumos de oxígeno a 400 y 500°C, luego de reducir la muestra a 400 y 500°C respectivamente. En la *figura VI.19*, se presenta el O₂ consumido a ambas temperaturas en función del contenido de cerio de la muestra.

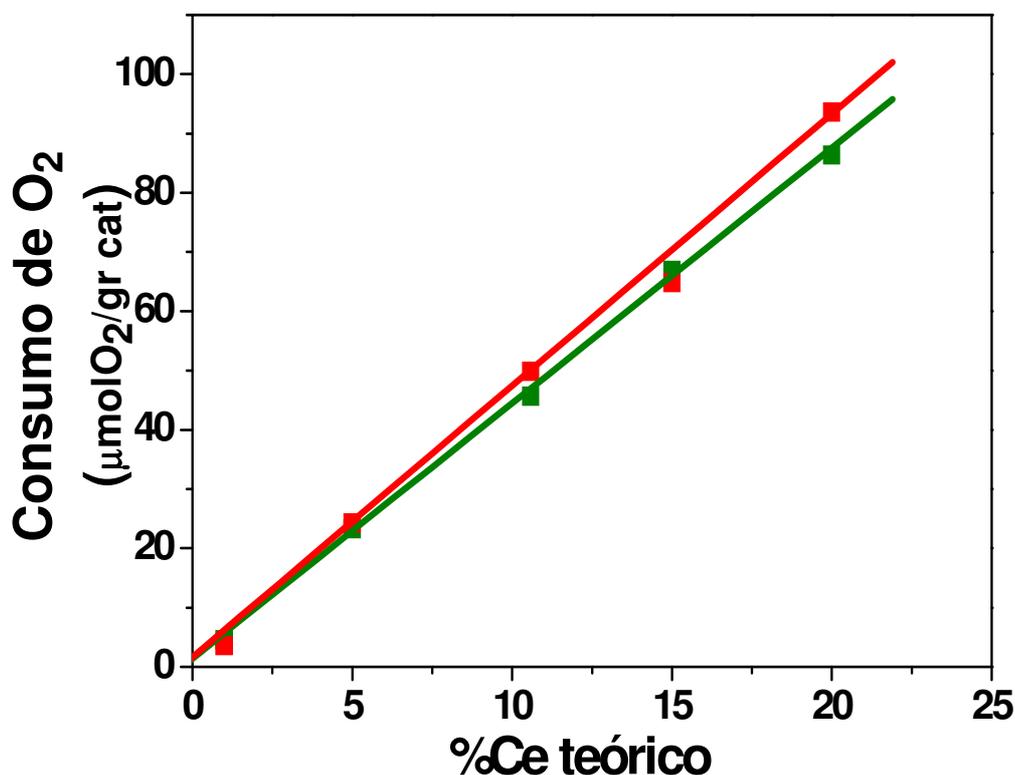


Figura VI.19. Consumo de O₂ en función del contenido de cerio de la muestra
Temp de consumo de O₂: ■ 400°C; ■ 500°C.

Se observa que el consumo de O₂ aumentó prácticamente en forma lineal con el porcentaje de cerio en la muestra. En contraste, Yao y Yu Yao (12) encontraron que esta linealidad deja de verificarse a altos contenidos de cerio.

Los datos cuantitativos obtenidos para estas experiencias se presentan en la *tabla VI.6.*

Tabla VI.6. Soportes: O₂ consumido a 400 y 500°C

<i>Muestra</i>	$\mu\text{molO}_2/\text{g}_{400}^a$	$\mu\text{molO}_2/\text{g}_{500}^a$	$\mu\text{molO}_2/\text{m}^2_{400}^a$	$\mu\text{molO}_2/\text{m}^2_{500}^a$
A	---	---	---	---
1CeA	4,61	3,57	0,02	0,02
5CeA	23,28	24,28	0,12	0,12
10CeA	45,67	55,68	0,24	0,29
15CeA	66,88	64,77	0,37	0,36
20CeA	86,32	93,58	0,52	0,56

a) Temperatura a la que se determinó el consumo de O₂

El consumo de O₂ sobre la Al₂O₃ fue despreciable. Tal como mostró en la *figura VI.19*, la cantidad de oxígeno consumido aumentó con el incremento del porcentaje de cerio. Para cada muestra de la serie CeA, los consumos de O₂ a 400 y 500°C fueron similares. Si tenemos en cuenta los perfiles de RTP para los soportes, entre temperaturas de 400 y 500°C, la cantidad de ceria reducida es prácticamente la misma. Por lo tanto, la cantidad de oxígeno consumido podría ser prácticamente igual al realizarlas a estas temperaturas. Otros autores han encontrado diferencias importantes en la quimisorción de O₂, de todas maneras las mediciones fueron comparando resultados a temperaturas de 0 y 500°C (12).

VI.4.5.2. Catalizadores

Las experiencias de consumo de O₂ se realizaron también sobre los catalizadores y los resultados cuantitativos se presentan en la *tabla VI.7*.

Tabla VI.7. Catalizadores O₂ consumido a 400 y 500°C

<i>Muestra</i>	$\mu\text{molO}_2/\text{g}_{400}^a$	$\mu\text{molO}_2/\text{g}_{500}^a$	$\mu\text{molO}_2/\text{m}^2_{400}^a$	$\mu\text{molO}_2/\text{m}^2_{500}^a$
Pt/A	---	12,750	---	0,06
Pt/1CeA	19,55	25,63	0,10	0,13
Pt/5CeA	42,46	54,86	0,22	0,29
Pt/10CeA	61,06	65,46	0,32	0,34
Pt/15CeA	91,37	93,27	0,50	0,52
Pt/20CeA	96,08	111,59	0,58	0,67

a) Temperatura a la que se determinó el consumo de O₂

En el caso de los catalizadores, se observa la misma tendencia que para los soportes: la cantidad de oxígeno consumido aumenta al aumentar el porcentaje de cerio. También se observa esta tendencia cuando se expresan los resultados en función de la Sg. Tal como lo expresado para los soportes, si se observan los perfiles de RTP para los catalizadores, para el rango de temperaturas entre 400 y 500°C, la cantidad de cerio reducido es prácticamente el mismo. Por lo tanto, las cantidades de oxígeno consumidas a las temperaturas seleccionadas serían similares.

Comparando los datos de soportes y catalizadores, éstos muestran que la cantidad de O₂ consumido es mayor cuando está presente el metal.

VI.4.6. Capacidad de almacenamiento de O₂ (OSC y OSCC)

Las experiencias para determinar la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) fueron realizadas a través de la inyección de pulsos de CO y O₂, según el método propuesto por Yao y Yu Yao (12) y expuesto en el *capítulo III*.

Se llevaron a cabo en un equipo de flujo al cual se acopló un analizador de gases por espectrometría de masas marca Baltzers Omnistar. Previo a la entrada al reactor y de acuerdo al tipo de experiencias a realizar, los gases ingresaron a una válvula de 6 vías con un loop de volumen conocido. Los gases de salida fueron monitoreados por el espectrometría de masas siguiendo las señales de interés correspondiente a las fracciones m/e: **32, 44, 28, 12, 18**. La temperatura a la que se realizaron las mediciones varió entre 200 y 500 °C.

Tal como se definió en el *capítulo III*, la cantidad de O₂ más reactivo, es decir, el que reacciona con el primer pulso de CO se define como OSC. La cantidad de O₂ reactivo total se define como OSCC, que es la capacidad de almacenamiento de oxígeno completa (30,31).

VI.4.6.1. Soportes

Los resultados obtenidos para los soportes 5CeA, 20CeA, Cecom y A se expresaron en $\mu\text{mol O}_2/\text{gcat}$ y se presentan en la *figura VI.20*.

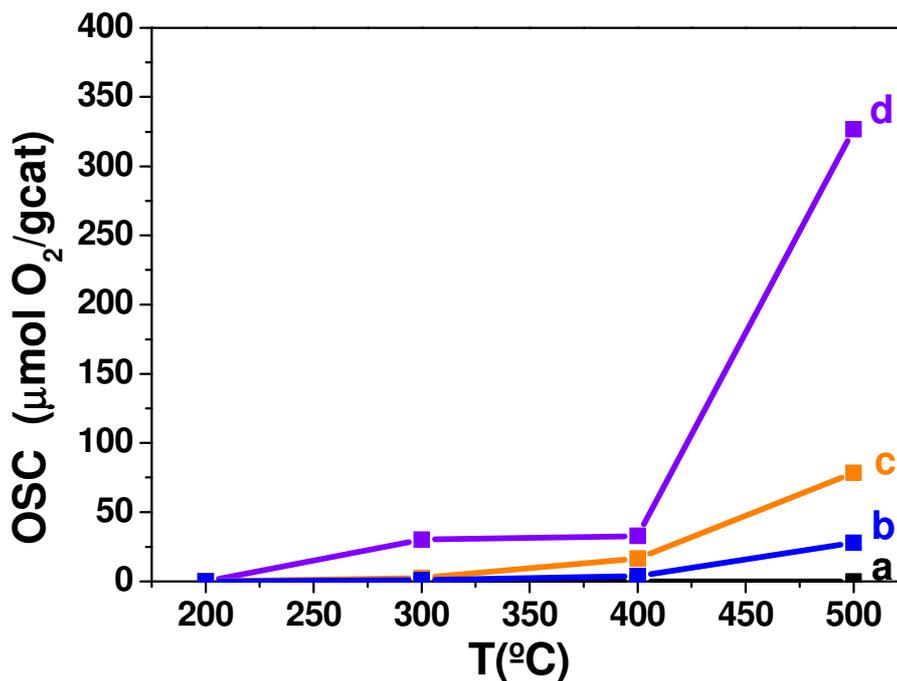


Figura VI.20. OSC. Resultados obtenidos a diferente temperatura. a. Muestra A; b. Muestra 5CeA; c. Muestra 20CeA; Muestra Cecom

Se puede observar en la figura que a temperaturas inferiores a 500°C la OSC no presenta diferencias importantes entre los soportes. Sin embargo, la muestra Cecom, siempre fue la de mayor consumo de oxígeno. En la *tabla VI.8* se presentan los resultados obtenidos de la cuantificación de los pulsos.

Tabla VI.8. Soportes: Capacidad de almacenamiento de oxígeno.

soportes	OSC ($\mu\text{mol O}_2/\text{g cat}$)			
	200°C	300°C	400°C	500°C
A	0	0	0	0
5CeA	0	1	4	28
20CeA	0	3	17	78
Cecom	0	30	33	327

Se observa que al aumentar la temperatura, la cantidad de oxígeno consumida es mayor coincidiendo con lo informado en bibliografía (30-33). Por otro lado, al aumentar la cantidad de ceria incorporada a la alúmina incrementa el valor de la OSC, siendo la Cecom la que presenta mayor consumo (1,34). En el caso de la alúmina no se registró consumo de oxígeno indicando que la adsorción de éste solo ocurre cuando está presente el CeO₂. A 500°C, la diferencia es notable, siendo la muestra Cecom prácticamente 4 veces mayor que la muestra 20CeA. Se observa que la cantidad de oxígeno calculado es mayor al aumentar el contenido de Ce.

Los datos obtenidos para las experiencias de capacidad de almacenamiento total (OSCC) se muestran en la *tabla VI.9*.

Tabla VI.9. Soportes: Capacidad de almacenamiento de oxígeno completa

<i>OSCC</i> ($\mu\text{mol O}_2/\text{g cat}$)				
<i>soportes</i>	<i>200°C</i>	<i>300°C</i>	<i>400°C</i>	<i>500°C</i>
A	0	0	0	0
5CeA	3,36	8,04	18,76	30
20CeA	13,4	14,90	65,79	104,5
Cecom	32,2	190,41	396,62	632,5

Para todas las muestras se obtuvo adsorción de oxígeno a todas las temperaturas, excepto para la muestra A. El comportamiento fue el mismo que el observado para las muestras anteriores, es decir, la cantidad de oxígeno fue mayor para la muestra Cecom, siguiendo la 20CeA y luego 5CeA.

Como es esperable la OSCC, resultó ser mayor que la OSC. Se puede observar que los valores obtenidos a partir de la técnica de quimisorción de O₂ y para OSCC se encuentran dentro de los mismos órdenes demostrando que por técnicas diferentes el

consumo total de oxígeno es similar. Los valores de OSC son diferentes debido a que determinan el oxígeno más reactivo, tal como se mencionó en párrafos anteriores.

VI.4.7. Desorción a temperatura programada de NH₃ (DTP-NH₃)

Se realizaron experiencias de desorción a temperatura programada de amoníaco para cuantificar la acidez de los soportes. Las determinaciones se realizaron según lo expuesto en el *capítulo III*. La acidez de los soportes se cuantificó por desorción de NH₃ a temperatura programada. Los perfiles para los diferentes soportes se observan en la *figura VI.21*.

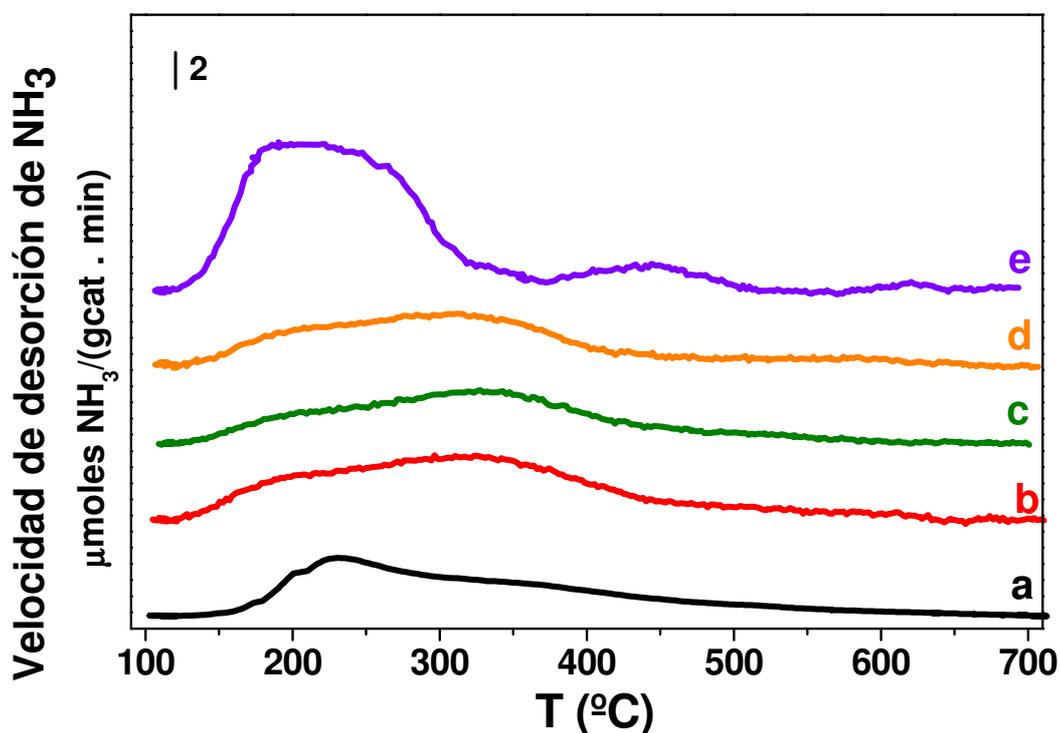


Figura VI.21. Perfiles de DTP de NH₃ preadsorbido a 100 °C. a. Muestra A; b. Muestra 1CeA; c. Muestra 10CeA; d. Muestra 20CeA; e. Muestra Cecom. Masa de catal: 0,5 g; velocidad de calentamiento: 10°C/min; caudal He: 60 cc/min.

Para la muestra A, se observa en el perfil de desorción un pico cuyo máximo se encuentra en 220°C. Para las muestras de la serie CeA, se observan perfiles similares con amplias regiones de desorción entre 150 y 400°C.

En el caso de la muestra Cecom se observa un pico más pronunciado y ancho que para los soportes anteriores con un máximo entre 190 y 250°C. También, se observa un pico más pequeño a 420°C. La presencia de estos picos estaría indicando la presencia de dos tipos de sitios ácidos, uno más débil observado a menor temperatura; el otro consecuencia de la presencia de sitios ácidos más fuertes a mayor temperatura.

En la *tabla VI.10* se presentan los resultados cuantitativos de DTP de NH₃ expresados en $\mu\text{molNH}_3/\text{gcat}$ y $\mu\text{molNH}_3/\text{m}^2$.

Tabla VI.10. Soportes: DTP de NH₃

<i>Soporte</i>	Densidad de sitios ácidos	
	$\mu\text{molNH}_3/\text{gcat}^a$	$\mu\text{molNH}_3/\text{m}^2^b$
A	24	0,12
1CeA	82	0,43
10CeA	78	0,41
20CeA	66	0,41
Cecom	120	0,46

a) Calculada por la integración de la curva de velocidad de desorción de NH₃ en función del tiempo

b) Calculada a partir de $\mu\text{mol NH}_3/\text{gcat}$ y el área específica del soporte

Los datos obtenidos muestran que la densidad de sitios por gramo ($\mu\text{molNH}_3/\text{gcat}$) aumenta con el agregado de cerio, siendo la muestra Cecom la que presenta mayor acidez.

Los valores de densidad de sitios por m² ($\mu\text{molNH}_3/\text{m}^2$) prácticamente no varían en los catalizadores de la serie CeA, independientemente de la cantidad de cerio. En

estos soportes de CeA, la densidad de sitios ácidos es 4 veces mayor que para la alúmina y la muestra con mayor acidez fue el soporte de CeO₂ *bulk*, Cecom. El aumento de la acidez al incorporar CeO₂ a la alúmina fue también observado por otros autores (35).

VI.4.8. Dispersión metálica

La quimisorción volumétrica estática fue utilizada para determinar la dispersión metálica de los catalizadores de Pt y Pd soportados en alúmina. Este método es el convencionalmente utilizado en el grupo de trabajo (36-38). Los gases utilizados fueron H₂ en el caso los catalizadores de Pt y CO para el catalizador de Pd. El rango de presiones en el que se trabajó fue 0 - 12 kPa y la estequiometría utilizada fue H/Pt = 1 y Pd/CO = 1,15 (39). Previo a las mediciones de quimisorción las muestras fueron reducidas en flujo de H₂ durante una 1 y 1/2 h a 500°C y evacuadas a esta temperatura durante el mismo lapso de tiempo. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

En el caso de los catalizadores que contienen ceria la determinación de la dispersión es más compleja, como consecuencia del *spillover* del H₂ en las partículas de Pt que se transfiere a la ceria, lo que daría como resultado un error por exceso en la dispersión (40 - 44). Este fenómeno debe evitarse para que la dispersión metálica medida se aproxime a la real.

La determinación de la dispersión de estos catalizadores se realizó por quimisorción de H₂ a baja temperatura (-50°C) según lo expuesto en el *capítulo III*. Las experiencias se realizaron en todas las muestras que contienen CeO₂ y se determinó a partir de la inyección de pulsos de H₂. Los valores de dispersión fueron calculados

teniendo en cuenta el consumo de H₂ a partir de la inyección de un volumen conocido de gas, teniendo en cuenta como referencia el pulso saturado.

En la *tabla VI.11* se observan los valores de dispersión para todos los catalizadores. En el caso de las muestras Pt/A y Pd/A se presentan los datos obtenidos a través de los dos métodos.

Tabla VI.11. Catalizadores: Dispersión metálica

Catalizador	Dispersión (%)
Pt/A	59 (63) ^a
Pd/A	26 (28) ^a
Pt/1CeA	72
Pt/5CeA	71
Pt/10CeA	68
Pt/15CeA	57
Pt/20CeA	39
Pt/Cecom	49
Pt/Ceprep	30
Pt/Cepat	30

a) Determinado por Quimisorción de H₂ en condiciones estáticas a temperatura ambiente

Para los catalizadores Pt/A y Pd/A, la dispersión determinada por los dos métodos resultó similar. En el caso de los catalizadores con Pt/CeA, la dispersión aumentó cuando el porcentaje de CeO₂ varió entre 1 y 10%. Para mayores porcentajes 15 y 20% y para los catalizadores de Pt soportado en CeO₂, los valores de dispersión disminuyeron.

Los resultados presentados muestran que al aumentar la cantidad de óxido de cerio sobre la alúmina la dispersión metálica decrece, lo cual podría ser consecuencia de la disminución de la Sg observada en estos catalizadores. Para las muestras de Pt soportado sobre diferentes tipos de CeO₂, también resultó ser menor la dispersión en el catalizador con menor Sg. Tiernan y col. (45) también observaron este efecto con el agregado de óxido de cerio.

VI.4.9. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Estas experiencias de XPS se realizaron con el fin de obtener información sobre el estado de oxidación de los elementos que componen la superficie de los catalizadores.

Para realizar las experiencias se seleccionaron las muestras: Cecom; Pt/Cecom y Pt/20CeA. Las mismas fueron sometidas a diferentes tipos de tratamiento de acuerdo a las experiencias programadas, utilizando el procedimiento y condiciones experimentales introducidas en el *capítulo III*. Todos los tratamientos (calcinación, reducción y reoxidación) fueron realizados fuera del equipo en el que se realizaron las mediciones de XPS, debido a limitaciones que presenta la zona de pretratamiento. Sólo para las muestras reducidas se realizó un pretratamiento *in situ* durante 10 minutos en flujo de H₂ a 400 °C.

Las energías de enlace (EE) fueron obtenidas en las regiones correspondientes a O1s, Ce3d, Pt4f, Pt4d y Al2p. La corrección de carga fue realizada respecto a la señal del C1s correspondiente al carbono contaminante (C--C ó C--H) ubicada a 284,6 eV (46-48). El análisis de los espectros se realizó con el software Casa XPS. Para la deconvolución y ajuste de los picos se tuvieron en cuenta las relaciones de área, los anchos a la altura media y la diferencia de EE (Δ_{EE}) en los dobletes del Pt.

El análisis de los orbitales del Pt en catalizadores soportados en alúmina por XPS es complicado debido al solapamiento de los espectros correspondientes a los orbitales Al 2p y Pt 4f en la región entre 70 - 80 eV. Por tal motivo, en el caso de los catalizadores de Pt/20CeA se utilizaron los orbitales Pt 4d_{5/2} (región entre 300 - 325 eV). Debido a la baja carga metálica que poseen los catalizadores utilizados (0,5%) la señal obtenida para Pt 4d_{5/2} es poco intensa y presenta bastante ruido, por lo que resulta difícil la deconvolución de los picos. Teniendo en cuenta esto, los orbitales Pt 4d sólo fueron utilizados para obtener relaciones atómicas (Pt/Ce) pero no para predecir la existencia de una o más especies de Pt. Respecto a la EE en que aparecen los estados de oxidación del Pt, la literatura informa cierta diferencia en la energía y dependería del método de preparación de los catalizadores, de la sal precursora, del soporte utilizado. Tal es el caso de los trabajos de Shyu y colaboradores (49) encontraron para Pt/Al₂O₃ un estado de oxidación 4+ (PtO₂: 317,0 eV) para el Pt4d_{5/2}, mientras que para un catalizador de Pt/CeO₂ calcinado a la misma temperatura el Pt se observó un estado de oxidación 2+ (PtO: 315,3 eV).

En la *tabla VI.12* se resumen la nomenclatura utilizada para cada muestra y los tratamientos realizados sobre las mismas antes de las mediciones.

Tabla VI.12. Condiciones de tratamiento de las muestras Pt/Cecom

Muestra	Pretratamiento
Cecom	Calcinación en flujo aire a 500°C 4h - Reducción <i>in situ</i> en H ₂ a 400°C 10 min
Pt/Cecom C	Calcinación en flujo aire a 500°C 4h – Sin tratamiento <i>in situ</i>
Pt/Cecom R	Calcinación en flujo aire a 500°C 4h - Reducción en flujo de H ₂ a 500 °C 4h - Reducción <i>in situ</i> en H ₂ a 400°C 10 min
Pt/Cecom Ox500	Reducción en flujo de H ₂ a 500°C 4h - Reoxidación en flujo de aire a 500°C durante 4h – Sin tratamiento <i>in situ</i>

VI.4.9.1. Muestras de Pt/Cecom

VI.4.9.1.a. XPS Ce 3d

Los espectros correspondientes a los orbitales 3d para la CeO₂ y Ce₂O₃ (Ce⁴⁺ y Ce³⁺) se muestran en la *figura VI.22* y fueron extraídos de bibliografía con la finalidad de presentar los picos de las dos especies individualmente (50).

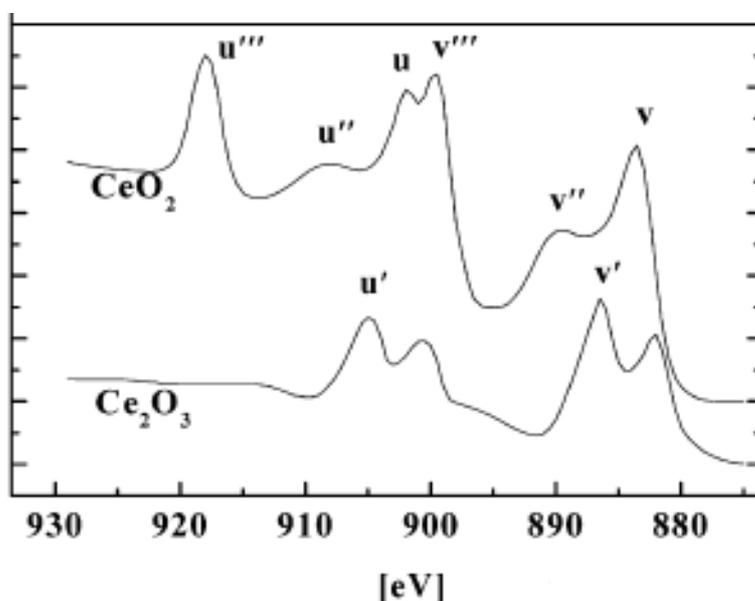


Figura VI.22. XPS para Ce3d en CeO₂ y Ce₂O₃ - (D.K. Kim, K. Stöwe, F. Müller, W.F. Maier - *J. Catal.* 247 (2007) 101)

El espectro correspondiente al orbital 3d del Ce resulta en una serie de picos con multiples splitting consecuencia de la presencia de satélites (51). En general, en las muestras hay una proporción variable de Ce⁴⁺ y Ce³⁺ por lo que la asignación de los orbitales para cada especie resulta dificultosa.

En la *figura VI.22* para el espectro CeO₂ los picos como v, v'', v''' y u, u'', u''' se asignan a las intensidades fotoelectrónicas de Ce 3d_{5/2} y Ce 3d_{3/2}. Para el espectro Ce₂O₃ las señales indicadas con v' y u' corresponden a la energía de enlace de los electrones

3d_{5/2} y 3d_{3/2} (50). Frecuentemente, se establecen como u y v, y sus respectivas ' utilizando la nomenclatura de Burroughs (52). El pico aislado identificado como u''' (916 eV), se asigna la especie Ce⁴⁺. La contribución del área de este pico respecto del área total frecuentemente se adopta como una medida cuantitativa de la cantidad de Ce⁴⁺ presente. De acuerdo con bibliografía, si todo el cerio presente en la muestra se encontrara como Ce⁴⁺ la relación de áreas entre u''' y el área total sería aproximadamente del 13,4 % (51,53).

En la *figura VI.23* se presentan los espectros para los orbitales Ce3d para las muestras utilizadas en este trabajo de tesis.

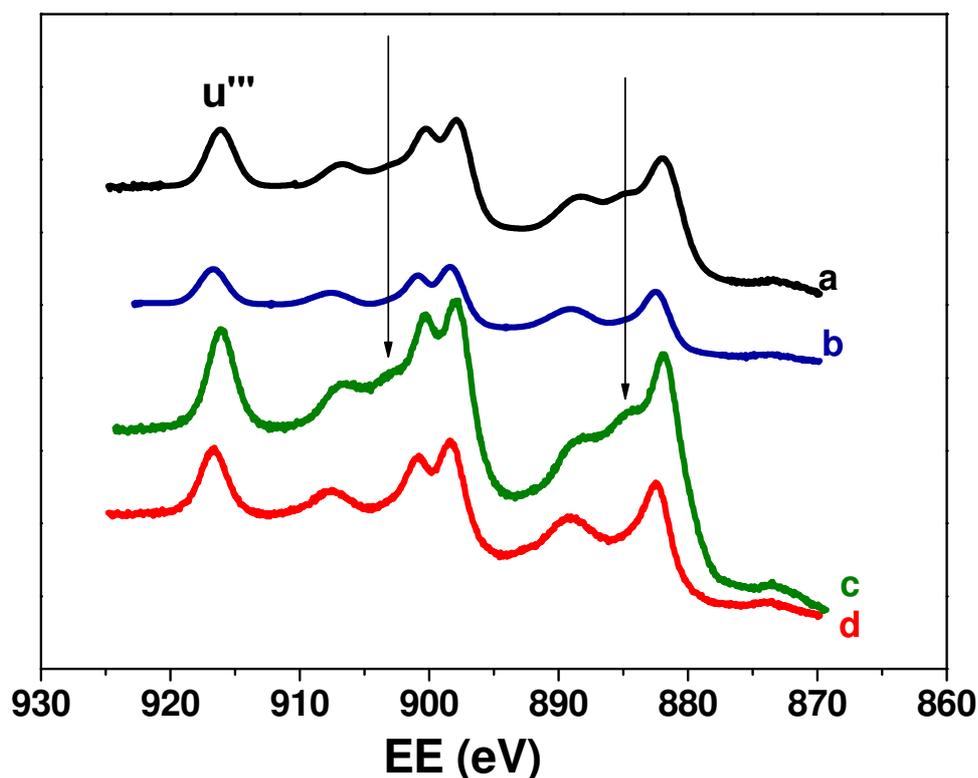


Figura VI.23. Espectro de Ce3d para Cecom y Pt/Cecom sometidos a diferentes pretratamientos. a. Muestra Cecom; b. Muestra Pt/Cecom C; c. Muestra Pt/Cecom R; d. Muestra Pt/Cecom Ox500

Cualitativamente los perfiles son similares entre sí, pero en los espectros correspondientes a las muestras Cecom C y Pt/Cecom R, *figuras VI.23.a* y *c*, se

distinguen dos hombros que no se observan en los espectros de las muestras Pt/Cecom C y Pt/Cecom Ox500, figuras VI.23.b y d. Estos hombros se atribuyen a contribuciones de especies Ce³⁺ (50,54,55).

En la tabla VI.13 se muestran los porcentajes de Ce⁴⁺ obtenidos de realizar las relaciones de áreas entre el pico u''' y el área total para la región del Ce3d y las EE en las que se encuentran la especie u'''.

Tabla VI.13. Análisis XPS para Cecom y Pt/Cecom sometidas a diferentes tratamientos

Muestras	u'''(eV) ^a	[%Ce ⁴⁺ /%Ce ³⁺] ^b	Pt4f _{7/2} (eV) ^c	O1s (eV)
Cecom	916,1 (9,7)	72/28	---	528,9 531 532,2
Pt/Cecom C	916,7 (12,3)	92/8	72,8 (84) 74,8 (16)	529,3 531,4 532,9
Pt/Cecom R	916,1 (9,1)	68/32	71,1 (94) 73,3 (6)	528,9 531,4
Pt/Cecom Ox500	916,7 (11)	82/18	72,5 (69) 74,2 (31)	529,4 531,5 533,1

a) Porcentaje obtenido de la relación de áreas = (pico u'''/área total de la región Ce3d).

b) Estimación del porcentaje de Ce⁴⁺ y Ce³⁺

c) Porcentaje correspondiente a cada una de las especies Pt4f_{7/2}

Se observan las EE de enlace en las que se ubicó el pico asignado a u''', que son las asignadas en bibliografía para esta especie (56). El porcentaje de Ce⁴⁺ obtenido para el soporte Cecom fue 9,7%, valor inferior al que se informa para la muestra completamente oxidada (14,3%). Esto sería consecuencia del pretratamiento de reducción *in situ* que sufrió la muestra antes de la adquisición de espectro. Para la muestra Pt/Cecom C se determinó un 12,3% de Ce⁴⁺, que muestra que prácticamente todo el cerio se encontraría en estado de oxidación 4+. Para Pt/Cecom R se encontró

que este porcentaje fue 9,1%, lo que significaría que luego de un tratamiento de reducción parte de la CeO₂ permanece como Ce⁴⁺. Para la muestra Pt/Cecom Ox500 el porcentaje de Ce⁴⁺ alcanzó un 11%, lo que indica que luego de un tratamiento de reoxidación parte del cerio se reoxida a Ce⁴⁺. En todas las muestras se observó la presencia de Ce³⁺ indicando que a pesar de los tratamientos en aire a alta temperatura el cerio no se oxidaría completamente a Ce⁴⁺.

VI.4.9.1.b. XPS O 1s

En la *figura VI.24* se presenta la región correspondiente al orbital 1s del oxígeno.

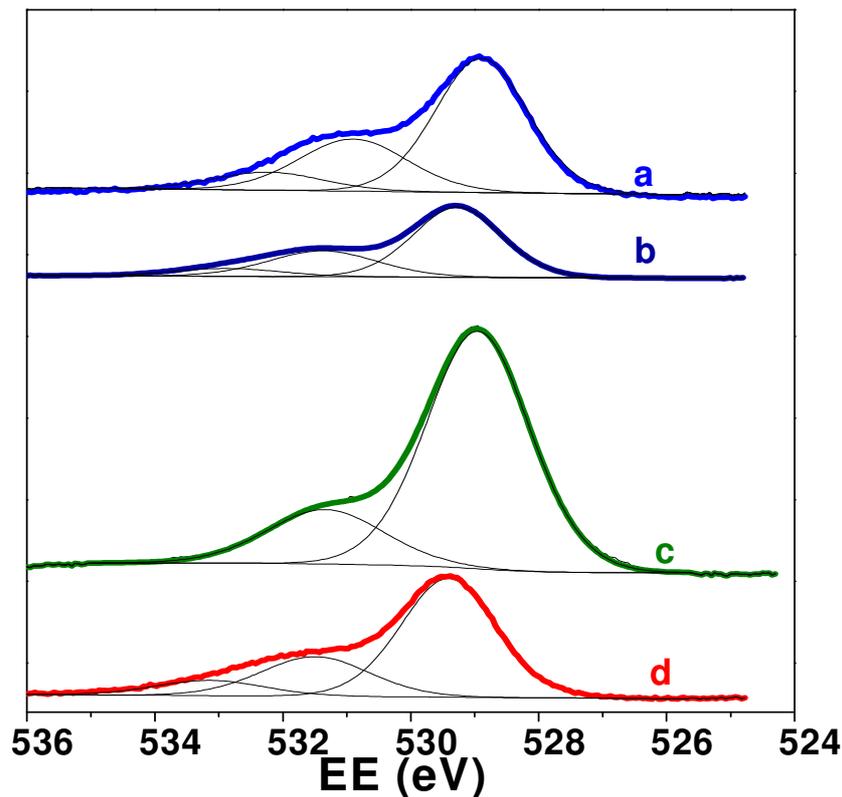


Figura VI.24. Espectro de O1s. a. Muestra Cecom; b. Muestra Pt/Cecom C; c. Muestra Pt/Cecom R; d. Muestra Pt/CecomOx 500

En el espectro para la muestra Cecom, *figura VI.24.a* se observa la presencia de un pico centrado en 528,9 eV y un hombro a 531 eV. Para las muestras Pt/Cecom C y Pt/Cecom Ox500, *figuras VI.24.b* y *d*, se observa un pico a 529,2 eV con un hombro ubicado a 531,4eV. El espectro para la muestra Pt/Cecom R, *figura VI.24.c*, presenta un pico centrado en 528,9 eV y se observa un hombro a mayor energía de enlace en 531,3 eV. Se puede observar que para la muestra calcinada y reoxidada esta señal sufre un desplazamiento hacia mayores EE respecto de la muestra reducida, Pt/Cecom R, no así en el soporte dado que fue reducido antes de la medición como.

En la *tabla VI.13* se presentan los valores de EE para cada señal observada para las muestras con diferentes tratamientos. De acuerdo a lo citado en bibliografía, el pico ubicado en 528 - 529 eV es asignado al oxígeno de la red de la CeO₂ (11,57). El hombro

observado ubicado a 531 eV podría ser atribuido a la adsorción de oxígeno, a las especies hidroxilo superficiales (58,59) y/o a la presencia de agua adsorbida en la muestra, que se encontraría contaminante (57).

El corrimiento de la señal del O1s observado en las muestras Pt/Cecom C y Pt/Cecom Ox500 podría ser consecuencia del cambio en el estado de oxidación del cerio sufrido durante los pretratamientos. Respecto a esto último, Praline y col. (60) informaron energías de enlace diferentes para el O1s asignado para CeO₂ (529,3 eV) y Ce₂O₃ (530,3 eV). Por su parte, Hardacre y col. (61) asignaron la aparición de una señal a mayor energía de enlace a la presencia de carbonatos cuando el catalizador contiene óxido de cerio.

VI.4.9.1.c. XPS Pt 4f

En la *figura VI.25* se presentan los espectros obtenidos para los orbitales 4f del Pt para las muestras analizadas: Pt/Cecom C; Pt/Cecom R y Pt/Cecom Ox500.

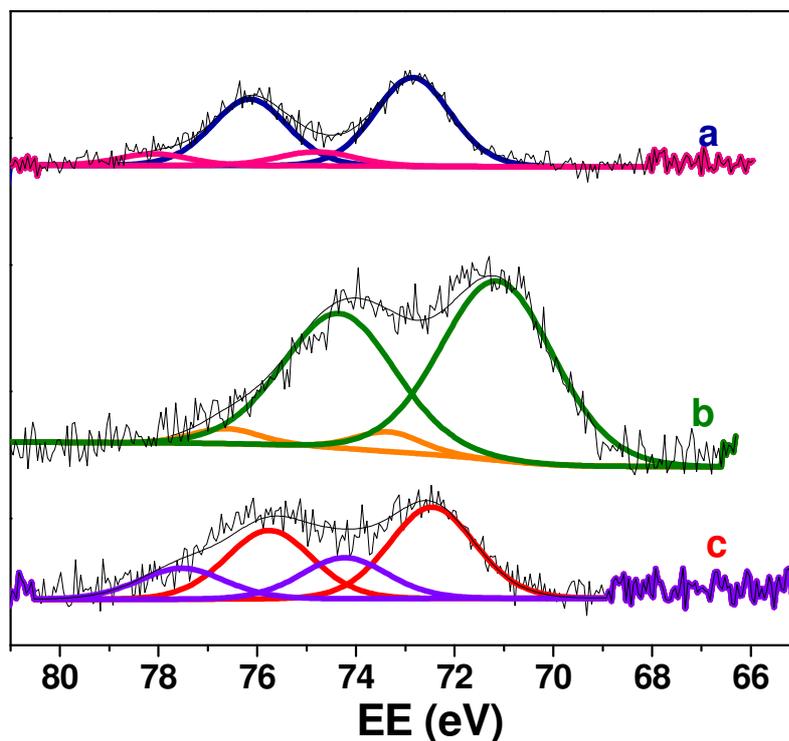


Figura VI.25. Espectro Pt 4f. a. Muestra Pt/Cecom C; b. Muestra Pt/Cecom R; c. Muestra Pt/Cecom Ox500.

En la *figura VI.25.a* se observa el espectro del Pt 4f para la muestra Pt/Cecom C. Se deconvolucionó el espectro y se encontraron dos picos para Pt 4f_{7/2} con EE a 72,8eV y en menor proporción a 74,8 eV. Para la muestra Pt/Cecom R, *figura VI.25.b*, se encontraron también dos picos para Pt 4f_{7/2} en diferente proporción a 71,1eV y 73,3eV, esta última considerablemente más pequeña. Para la muestra Pt/Cecom Ox500, *figura VI.25.c*, también se deconvolucionó la región en una serie de picos, para Pt 4f_{7/2} a 72,5eV y la otra 74,2eV.

En la *tabla VI.13* se muestran los valores de EE correspondientes a los orbitales 4f_{7/2}, el Δ_{EE} entre 4f_{7/2} y 4f_{5/2} fue 3,3eV.

De acuerdo con bibliografía, en la muestra Pt/Cecom C, la especie en mayor proporción se encontraría en estado Pt²⁺, aunque la EE obtenida fue levemente mayor

(72,8eV). Esto último podría deberse a la presencia de Ce como consecuencia de interacciones entre Pt—Ce. La señal observada a 74,8eV que corresponde a un porcentaje del 16%, podría ser atribuida a Pt⁴⁺; la presencia de esta especie sería consecuencia de la presencia de cerio que genera interacciones Pt—Ce. Sin embargo, en la presente tesis fue denominada Pt^{x+}, sin ser atribuida a la especie nombrada anteriormente.

Para la muestra reducida, Pt/Cecom R, los dos picos fueron atribuidos a dos especies de Pt, una ubicada a 71,1 eV atribuida a Pt⁰ que está en mayor proporción. Mientras que el otro pico a 73,3 eV no se correspondería con ninguna de las especies informadas en bibliografía para diferentes estados de oxidación del Pt. En este caso, se decidió llamarla Pt^{δ+} dado que la EE es mayor que la correspondiente a Pt⁰ pero inferior que para Pt²⁺. La presencia de esta especie estaría dando indicios de la presencia de Pt en un estado oxidado luego del tratamiento de reducción.

Respecto a la muestra reoxidada, Pt/Cecom Ox500, las señales observadas a 72,5 eV serían atribuidas a especies oxidadas de Pt²⁺ (53). La señal observada a 74,2 eV podríamos atribuirle a la oxidación de la especie Pt^{δ+}.

En la *tabla VI.13* se puede observar que los porcentajes de Ce⁴⁺ disminuyeron al reducir la muestra, en Cecom y Pt/Cecom R. El porcentaje alcanzado para la especie Ce³⁺ para el catalizador Pt/Cecom R fue de 30%. Esto lo podría relacionar con el 30% de Ce reducida para las experiencias de RTP.

Se han informado desplazamientos químicos positivos de aproximadamente 0,5-1eV, incluso hasta 1,9eV, cuando el Pt está soportado sobre CeO₂. Esto se supone consecuencia del fenómeno de transferencia neta electrónica desde el Pt hacia el soporte debido a las interacciones Pt—Ce (50,62). M. Hatanaka y col. (63) encontraron diferentes especies de Pt en catalizadores de Pt/CeA aún cuando el catalizador fue

sometido a una reducción. A estas especies las denominaron Pt_{+1,9eV} y Pt_{+1,0eV} como consecuencia del desplazamiento observado respecto de la especie Pt⁰. La presencia de la especie Pt_{+1,9eV} fue atribuida a una fuerte interacción entre el Pt y el Ce del soporte que impediría la reducción completa del platino a Pt⁰. Estas especies no se observaron cuando el Pt fue soportado sobre Al₂O₃. Cuando las muestras fueron sometidas a condiciones oxidantes las partículas de Pt se reoxidaron en mayor proporción a Pt_{+1,9eV}. Estas partículas podrían estar formando enlaces Pt—O—Ce que inhibirían la sinterización de las partículas de Pt en condiciones oxidativas a alta temperatura.

Damyanova y col. (64,65) también observaron dos especies de Pt en catalizadores de platino soportado en materiales modificados con cerio en las muestras previamente reducidas.

La presencia de especies en diferentes estados de oxidación en soportes como la CeO₂ sería consecuencia del efecto SMSI que se genera en la interface entre Pt y CeO₂ superficial; efecto se ve aumentado si se reduce a altas temperaturas. Esto último también se ha observado en catalizadores que contienen Rh; observándose que el metal se encuentra parcialmente oxidado (66).

En la *figura VI.26* se presenta un esquema en el que se interpreta lo observado por XPS en las diferentes etapas:

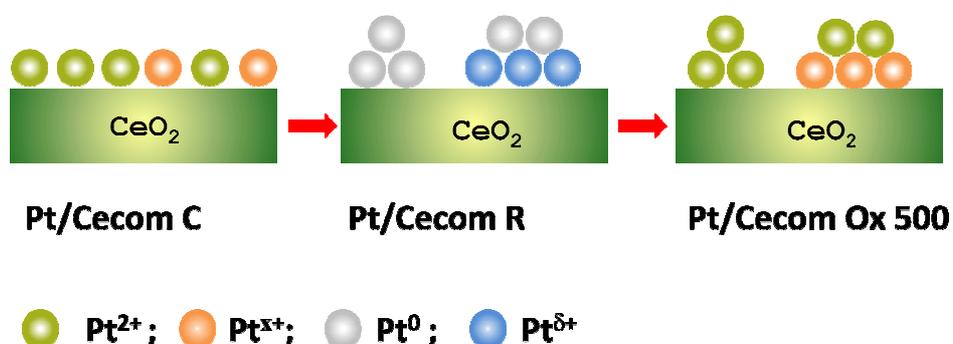


Figura VI.26. Esquema de la superficie del catalizador en diferentes etapas

En el esquema se observan en diferentes colores las diferentes especies encontradas luego de los pretratamientos realizados.

VI.4.9.2. Muestras de Pt/20CeA

A continuación se presentan los resultados para la muestra Pt/20CeA. Para esta muestra se realizaron reoxidaciones a dos temperaturas 300°C y 500°C. En la *tabla VI.14* se presentan las condiciones en las que se pretrató a las muestras antes de la medición XPS.

Tabla VI.14. Condiciones de tratamiento de las muestras Pt/20CeA

Muestras	Tratamientos
Pt/20CeAR	Calcinación en flujo aire a 500°C 4h - Reducción en flujo de H ₂ a 500 °C 4h
Pt/20CeA Ox300	Reducción en flujo de H ₂ a 500 °C 4h – Reoxidación en flujo de aire a 300 °C
Pt/20CeA Ox500	Reducción en flujo de H ₂ a 500 °C 4h – Reoxidación en flujo de aire a 500 °C durante 4h

VI.4.9.2.a. XPS Ce 3d

En la *figura VI.27* se muestra el espectro correspondiente a Ce 3d para el catalizador reducido y oxidado a 300 y 500 °C.

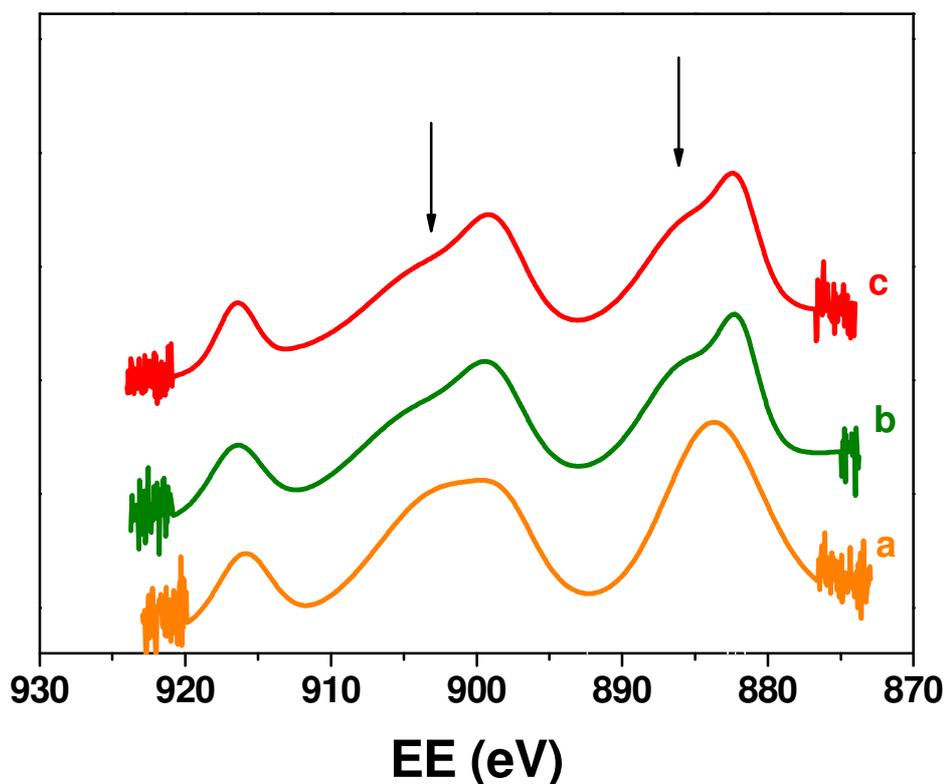


Figura VI.27. Espectro de Ce 3d. a. Muestra Pt/20CeA R; b. Muestra Pt/20CeA Ox300; c. Muestra Pt/20CeA Ox500.

Como puede observarse las muestras que contienen CeO₂ impregnada tienen un espectro diferente al observado para las muestras constituidas por CeO₂ *bulk*. Al comparar el espectro en la región correspondiente a Ce3d obtenido para la Cecom (*figura VI.23*) con el obtenido para 20CeA (*figura VI.27*) observamos claramente las diferencias en la forma del espectro. Esto es consecuencia de la impregnación del óxido de cerio sobre la alúmina en la muestra Pt/20CeA.

En la *figura VI.27*, pueden observarse, a pesar de la dificultad en la discriminación del espectro, diferencias en las zonas donde se encontrarían ubicados los picos de mayor intensidad de Ce³⁺ (señalados con flechas). Se realizó la estimación del

porcentaje de Ce⁴⁺ teniendo en cuenta el pico u''' a 916 eV. Los resultados se resumen en la *tabla VI.14*.

Tabla VI.14. Análisis XPS para 20CeA y Pt/20CeA sometidas a diferentes tratamientos

Muestras	Area de u''' - %Ce ⁴⁺ /%Ce ³⁺	Pt4d _{5/2}	O1s
Pt/20CeAR	9,8 ^a 73,1/26,9 ^b	312,6	530,3
Pt/20CeA Ox300	10,7 79,9/20,1	314,6	530,8
Pt/20CeA Ox500	11,5 59,7/40,9	315,1	530,6

a) Porcentaje obtenido de la relación de áreas (u'''/área total del orbital Ce3d

b) Estimación del porcentaje de Ce⁴⁺ y Ce³⁺

c) Porcentaje correspondiente a cada una de las especies Pt 4f_{7/2}

Puede verse que el porcentaje para la muestra reoxidada a 300°C contiene mayor porcentaje de Ce⁴⁺ que en la muestra reducida.

De los resultados, en general, se puede indicar que el porcentaje de Ce⁴⁺ no alcanza un valor cercano al 13,4 %, por lo que en todas las muestras estarían presentes especies Ce⁴⁺ y Ce³⁺. El menor porcentaje obtenido en las muestras reducidas indicaría que al someterlas a un tratamiento de oxidación parte de la Ce³⁺ pasa a Ce⁴⁺. Esto es similar a lo observado para el catalizador Pt/Cecom.

VI.4.9.2.b. XPS O 1s

Se presentan los espectros pertenecientes al O1s que puede observarse en la *figura VI.28*.

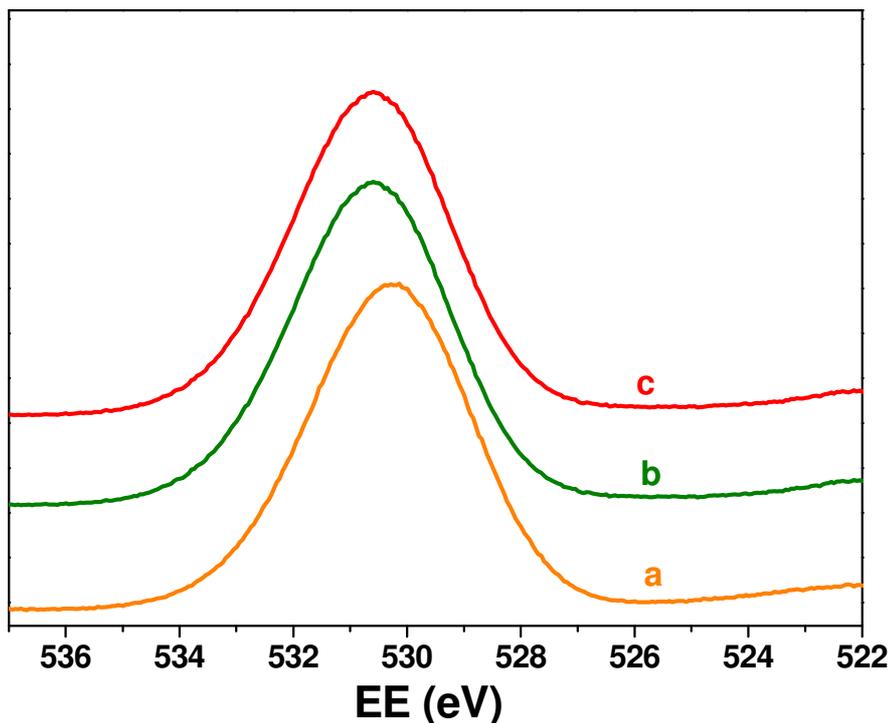


Figura VI.28. Espectro O1s. a. Muestra Pt/20CeA; b. Muestra Pt/20CeA Ox300; c. Muestra Pt/20CeA Ox500

Como puede observarse en la figura anterior no se distinguen grandes diferencias en los espectros de las diferentes muestras. Se puede ver claramente un pico único y principal ubicado a aproximadamente a 530eV, en el que se observa un pequeño desplazamiento positivo del O1s en la muestra reoxidada respecto a la reducida. Al comparar esta última figura con la figura obtenida para los orbitales del O1s para Pt/Cecom, *figura VI.24*, se observa que en la muestra Pt/20CeA no se encuentra el pico a 528eV. Esto sería consecuencia de que el óxido de cerio se encuentra impregnado sobre la alúmina y en el caso de la muestra Pt/Cecom es CeO₂ “*bulk*”, tal como lo establecido para la región de Ce3d.

VI.4.9.2.c. XPS Pt 4d_{5/2}

Como se ha expresado al comienzo de la sección, la observación de las señales correspondientes a los orbitales 4f se complica cuando la muestra tiene aluminio. En consecuencia para esta muestra, Pt/20CeA, se trabajó con los orbitales 4d.

En la *figura VI.29* se pueden observar lo obtenido para las muestras analizadas.

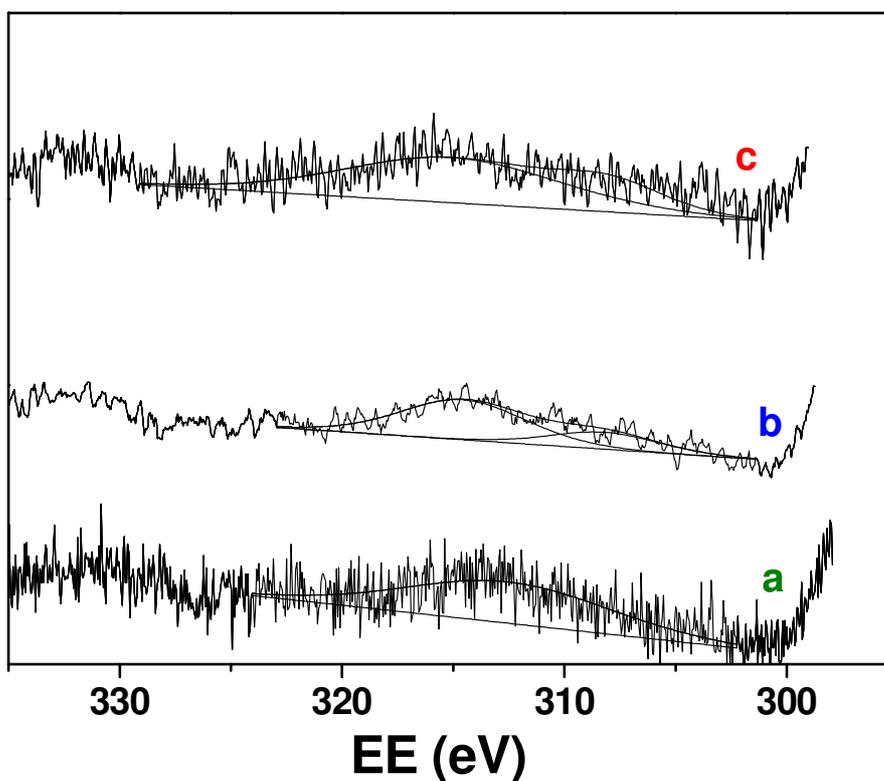


Figura VI.29. Espectro Pt4d_{5/2}. a. Muestra Pt/20CeA; b. Muestra Pt/20CeA Ox300; c. Muestra Pt/20CeA Ox500

Se puede apreciar el análisis en esta región se complica dado que la señal es de baja intensidad y con mucho ruido, debido a la baja carga metálica de los catalizadores. Dado estos inconvenientes, cuando se intentó realizar el ajuste de la línea de base para luego deconvolucionar los orbitales Pt4d no fue posible un buen ajuste de la misma. Los

valores de EE para los orbitales Pt4d_{5/2} pueden observarse en la *tabla VI.14* y no ajustarían con los informados en bibliografía. Por lo tanto, el análisis de esta región fue solamente cualitativo.

VI.5. RESUMEN

Se determinaron las propiedades texturales, tales como Sg y DTP. Los valores de Sg siguieron el orden: Cecom > A > 1CeA > 5CeA > 10CeA > 15CeA > 20CeA > Cepat > Ceprep. Se obtuvieron imágenes SEM de los diferentes soportes de CeO₂ donde se observaron diferencias texturales entre los óxidos de cerio utilizados. Estas muestras analizadas por DRX presentaron picos característicos de la CeO₂ tipo fluorita centrada en las caras. Para los soportes CeA, los picos de difracción de la CeO₂ se observaron para la muestra 10CeA indicando que ya con un 10% de CeO₂ impregnado, éste se encuentra en estado cristalino.

El Pt presente en los catalizadores promueve la reducibilidad del CeO₂ superficial disminuyendo la temperatura de reducción de estas especies, sin modificar la cantidad de óxido de cerio reducido. A medida que aumentó la cantidad de óxido de cerio en la alúmina, aumentó la cantidad de H₂ consumido, siendo el de mayor consumo el catalizador Pt/Cecom. La capacidad de almacenamiento de oxígeno fue evaluada por quimisorción de O₂ y por pulsos de CO y O₂ obteniéndose valores comparables entre ambas técnicas. El de mayor OSC y OSCC fue la muestra Cecom. Como consecuencia de estos resultados, sobre el catalizador Pt/Cecom se generarían mayor cantidad de vacancias de oxígeno.

La acidez, expresada en $\mu\text{molNH}_3/\text{gcat}$, fue mayor para los catalizadores que contienen óxido de cerio respecto de Pt/A. La densidad de sitios ácidos superficiales de

los catalizadores, tanto para la serie CeA y Cecom se observó un aumento respecto a la obtenida para el catalizador Pt/A.

La dispersión metálica disminuyó a medida que se le agregó CeO₂ a la Al₂O₃ y los catalizadores de Pt soportado en CeO₂ resultaron con menor dispersión. Lo que podría estar directamente relacionado con la Sg.

Dos catalizadores fueron seleccionados para su caracterización por XPS: Pt/Cecom y Pt/20CeA y fueron sometidos a diferentes pretratamientos. En todos los casos se encontró Ce³⁺ en diferentes porcentajes, dependiendo del pretratamiento realizado. Para la muestra Pt/Cecom se encontró para la región del Pt4f una especie denominada Pt^{δ+}, cuya EE fue diferente a las energías correspondientes a especies de Pt⁰, Pt²⁺ y Pt⁴⁺. En el catalizador Pt/20CeA, la región para Pt4f no pudo ser evaluada por solapamiento con los orbitales 2p del Al. En ese caso se presentó la región Pt4d, que también mostró dificultades para ser evaluada por la baja intensidad de la señal y el alto nivel de ruido.

VI.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) A.C.S.F. Santos, S. Damyanova, G. Teixeira, L.V. Mattos, F.B. Noronha, F.B. Passos, J.M.C. Bueno – *Appl. Catal.s A: Gen.* 290 (2005) 123
- (2) L. Feio, C.E. Hori, S. Damyanova, F. B. Noronha, W.H. Cassinelli, C.M.P. Marques, J.M.C. Bueno – *Appl. Catal A: Gen.* 316 (2007) 107
- (3) F. Gaillard – *Catal. Letter:* 95 (2004) 23
- (4) J.M. Thomas, W.J. Thomas - “*Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*” VCH Weinheim - New York – Bases - Cambridge - Tokyo - pp334
- (5) A. Piras, A. Trovarelli, G. Dolcetti – *Appl. Catal. B: Environ.* 28 (2000) L77
- (6) B. Yue, R. Zhou, Y. Wang, X. Han, X. Zhen – *Appl.Surf. Science* 246 (2005) 36
- (7) S. Bernal, G. Blanco, G. Cifredo, J.A.Pérez-Omil, J.M.Pintado, J.M.Rodríguez-Izquierdo – *J. All. Comp.*(1997) 449
- (8) S. Damyanova, C.A. Perez, M. Schmal, J.M.C. Bueno - *Appl. Catal.A : Gen.* 234 (2002) 271
- (9) J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani - *Catal. Today* 50 (1999) 285
- (10) A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J. LLorca- *J. Catal.* 151 (1995) 111
- (11) S. Damyanova, J.M.Bueno - *Appl.Catal. A: Gen.* 253 (2003) 135
- (12) H.C. Yao, Y.F. Yu Yao - *J. Catal.* 86 (1984) 254
- (13) P.K. Cheekatamarla, W.S. Epling, A.M. Lane - *J. Power Surces* 147 (2005) 178
- (14) G.Jacobs, S. Ricote, B.H. Davis – *Appl.Catal. A: Gen.* 302 (2006) 14
- (15) Barrabás, Föttinger, Dafinov, Medina, Rupprecht, Llorca, Suieras - *Appl.Catal. B: Environ.* 87 (2009) 84
- (16) C. de Leitenburg, A. Trovarelli, Kâspar – *J. Catal.* 166 (1997) 98
- (17) E. Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli – *J. All. and Comp.* 408 (2006) 109.
- (18) E. Rogemond, R. Fréty, V. Perrichon, M. Primet, S. Salasc, M. Chevrier, C. Gauthier, F. Mathis - *J. Catal.* 169 (1997) 120.

- (19) A. Borgna, T. F. Garetto, C. R. Apesteguía, F. Le Normand, B. Moraweckz – *J. Catal.* 186 (1999) 43.
- (20) C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Káspár – *J. Catal.* 166 (1997) 98.
- (21) Y.T. Kim, E.D. Park, H.C. Lee, D. Lee, K.H. Lee – *Appl. Catal. B: Environ.* 90 (2009) 45
- (22) S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P.M. Patterson, B.H. Davis – *Appl. Catal. A: Gen.* 303 (2006) 35
- (23) E. Rogemond, R. Fréty, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, F. Mathis – *Appl. Catal. A: Gen.* 156 (1997) 253
- (24) N. Barrabés, K. Föttinger, A. Dafinov, F. Medina, G. Rupprechter, J. Llorca, J.E. Suerias – *Appl. Catal. B: Environ.* 87 (2009) 84
- (25) P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, D.I. Kondarides – *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 16
- (26) L.S.F. Feio, C.E. Hori, S. Damyanova, F.B. Noronha, W.H. Cassinelli, C.M.P. Marques, J.M.C. Bueno – *Appl. Catal. A: Gen.* 316 (2007) 107
- (27) M. Boaro, M. Vicario, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli - *Catal. Today* 77 (2003) 407
- (28) G. Jacobs, P.M. Patterson, L. Williams, E. Chenu, D. Sparks, G. Thomas, B.H. Davis - *Applied Catalysis A: General* 262 (2004) 177
- (29) C. Bozo, N. Guilhaume, J.M. Herrmann – *J. Catal.* 203 (2001) 393.
- (30) M. López Granados, F. Cabello Galisteo, P.S. Lambrou, R. Mariscal, J. Sanz, I. Sobrados, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou - *J. Catal.* 239 (2006) 410
- (31) P.S. Lambrou, C.N. Costa, S.Y. Christou, A.M. Efstathiou – *Appl. Catal. B: Environ.* 54 (2004) 237
- (32) S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez – *Catal. Today* 75 (2002) 401
- (33) J. Wang, J. Wen, M. Shen - *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5113
- (34) M. Ozawa, M. Hattori, T. Yamaguchi – *J. All. Comp.* 451 (2008) 621
- (35) C. Gao, Y. Lin, Yang Li, D.G. Evans, D. Li - *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 6544

- (36) C.R. Apersteguía, C. Brema, T.F. Garetto, A. Borgna, J.M. Parera - *J. Catal.* 89 (1984) 52
- (37) T.F. Garetto, C.R. Apesteguía - *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 83
- (38) T.F. Garetto, E.R. Rincón, C.R. Apesteguía - *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 65
- (39) L. M. Gomez-Sainero, X. L. Seoane, J. L. G. Fierro, A. Arcoya - *J. Catal.* 209 (2002) 279
- (40) S. Salasc, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, F. Mathis, N. Moral - *Catal. Today* 50 (1999) 227
- (41) S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, A. Laachir, V. Perrichon, J.M. Herrman - *Langmuir* 10 (1994) 717
- (42) S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. Larese, J.A. Pérez Omil, J.M. Pintado - *Catal. Today* 50 (1999) 175
- (43) V. Perrichon, L. Retailleau, P. Bazin, M. Daturi, J.C. Lavalley - *Appl. Catal. A: Gen.* 260 (2004) 1
- (44) A. Holmgren, B. Andersson, D. Duprez - *Appl. Catal. B: Environ.* 22 (1999) 215
- (45) M.J. Tiernan, O.E. Finlayson - *Appl. Catal. B: Environ.* 19 (1998) 23
- (46) M. Alifanti, M. Florea, V.J. Pârvulescu - *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 400
- (47) J.A. Taylor, G.M. Lancaster, J.W. Rabalais - *Appl. Surf. Sci.* 1 (1978) 503
- (48) T. Huizinga, R. Prins - *Metal-support and Metal-additive Eff. Catal.* (1982) 11
- (49) J.Z. Shyu, K. Otto - *Appl. Surf. Sci.* 32 (1988) 246
- (50) D. K. Kim, K. Stöwe, F. Müller, W. F. Maier - *J. Catal.* 247 (2007) 101
- (51) R.M. Navarro M.C. Álvarez-Galván, M. C. Sanchez-Sanchez, F. Rosa, J.L.G. Fierro - *Appl. Catal. B: Environ.* 55 (2005) 229
- (52) P. Burroughs, A. Hammet, A.F. Orchard, G. Thornton - *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 17 (1976) 1686
- (53) J.Z. Shyu, K. Otto, W.L.H. Watkins, G.W. Graham, R.K. Belitz, M.S. Gandhi - *J. Catal.* 114 (1988) 23
- (54) P. Bera, K. C. Patil, V. Jayaram, G. N. Subbanna, M. S. Hegde - *J. Catal.* 196 (2000) 293

- (55) S. Damyanova, C.A. Perez, M. Schmal, J.M.C. Bueno - *Appl.Catal. A: Gen.*234 (2002) 271
- (56) J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano – *J. Catal.* 210 (2002) 127
- (57) M. Romeo, K. Bak, J.El Fallah, F. Le Normand, L. Hilaire - *Surf. Interf. Anal.* 20 (1993) 508
- (58) E. Abi-aad, R. Bechara, J. Grimblot, A. Aboukais - *Chem. Mater.* 5 (1993) 793
- (59) K.B. Sundaram, P.F. Wahid, O. Melendez, J. Vac - *Sci. Technol. A* 15 (1) (1997) 52
- (60) G. Praline, B. E. Koel, R. L. Hance¹, H. -I. Lee and J. M. White – *J. Elect Spect. Rel.Phen.* 21 (1980) 17
- (61) C. Hardacre, R.M. Ormerod, R.M. Lambert - *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 10901
- (62) C. Serre, F. Garin, G. Belot, G. Maire - *J.Catal.* 141 (1993) 1
- (63) M. Hatanaka, N. Takahashi, N. Takahashi, T. Tanabe, Y. Nagai, A. Suda, H. Shinjoh - *J. Catal.* 266 (2009) 182
- (64) S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M.V. Martinez- Huerta, J.L.G. Fierro – *Appl. Catal. B: Environ.* 89 (2009) 149
- (65) B.A. Riguetto, S. Damyanova, G. Gouliev, C.M.P. Marques, L. Petrov, J. M.C. Bueno – *J. Phys. Chem B* 108 (2004) 5349
- (66) S. Eriksson, S. Rojas, M. Boutonnet, J.L.G. Fierro - *Appl. Catal. A: Gen.* 326 (2007) 8

CAPÍTULO VII

Sistema catalítico III:

Pt/CeO₂ -Al₂O₃:

Actividad catalítica

VII.1. INTRODUCCIÓN	VII-3
VII.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	VII-3
VII.2.1. Reacción: Oxidación de Propano.....	VII-3
VII.2.1.1. Actividad catalítica de catalizadores Pt/CeA y Pt/Ce en la oxidación de propano	VII-4
VII.2.1.1.a. Experiencias <i>conversión vs Temperatura (X - T)</i>	VII-4
VII.2.1.1.b. Experiencias <i>conversión vs tiempo - a temperatura constante (X - t)</i>	VII-8
VII.2.2. Reacción: Oxidación de Propileno.....	VII-10
VII.2.2.1. Actividad catalítica de catalizadores Pt/CeA y Pt/Ce en la oxidación de propileno.	VII-11
VII.2.2.1.a. Experiencias <i>conversión vs Temperatura. (X - T)</i>	VII-11
VII.2.2.1.b. Experiencias <i>conversión vs tiempo – a temperatura constante (X - t)</i>	VII-14
VII.2.2.1.c. Experiencias de actividad catalítica con regeneración intermedia	VII-16
VII.2.3. Reacción: Oxidación de Metano	VII-19
VII.2.3.1. Actividad catalítica de soportes CeA y Ce en la oxidación de metano.	VII-21
VII.2.3.1.a. Experiencias <i>conversión vs temperatura (X - T)</i>	VII-21
VII.2.3.2. Actividad catalítica de catalizadores Pt/Ce y Pt/CeA en la oxidación de metano.....	VII-22

VII.2.3.2.a.	Experiencias <i>conversión vs temperatura</i> ($X - T$)	VII-22
VII.2.3.2.a.1.	Catalizadores soportados en CeO ₂ y Al ₂ O ₃	VII-22
VII.2.3.2.a.2.	Catalizadores de Pt soportados en Al ₂ O ₃ modificada con CeO ₂	VII-26
VII.2.3.2.b.	Experiencias <i>conversión vs tiempo</i> ($X - t$)	VII-27
VII.2.3.2.c.	Experiencias consecutivas con tratamientos intermedios	VII-30
VII.2.4.	Caracterización post-actividad catalítica	VII-32
VII.2.4.1.	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	VII-33
VII.2.4.1.a.	Espectros de muestras en diferentes etapas de reacción	VII-33
VII.2.4.1.a.1.	XPS Ce 3d	VII-33
VII.2.4.1.a.2.	XPS O 1s	VII-35
VII.2.4.1.a.3.	XPS Pt 4f _{7/2}	VII-36
VII.2.5.	Discusión	VII-39
VII.3.	CONCLUSIONES	VII-41
VII.4.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	VII-43

VII.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de actividad catalítica de catalizadores Pt/Ce y Pt/CeA en la oxidación de propano, propileno y metano. Los resultados correspondientes a la caracterización de dichos catalizadores fueron presentados en el *capítulo VI*.

Para la reacción de oxidación de metano, además de los catalizadores ya mencionados, también se analizó el comportamiento del catalizador de Pd/A, metal tradicionalmente utilizado en esta reacción. Finalmente, se presentan los resultados de la caracterización por XPS de los catalizadores luego de las experiencias de actividad catalítica.

VII.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Se realizaron experiencias de *conversión (X) en función de la temperatura (T)* (*Curvas X-T*) y de *conversión en función del tiempo (t)* (*Curvas X-t*). A partir de estas últimas experiencias se determinó el *valor de velocidad inicial de reacción* (r_0 , mol/h g) y *velocidad intrínseca de reacción*, (N_{CxHy} , h⁻¹). Las mismas fueron realizadas en el equipo y en las condiciones de operación presentadas en el *capítulo III*.

VII.2.1. Reacción: Oxidación de Propano

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la oxidación de propano para esta serie de catalizadores. En el *capítulo III* se presentaron las condiciones generales a utilizar en las experiencias catalíticas. Las condiciones de

operación fueron las mismas utilizadas en la evaluación del sistema Pt/V-T ya presentadas en el *capítulo IV* (sección IV.5.1).

VII.2.1.1. Actividad catalítica de catalizadores Pt/CeA y Pt/Ce en la oxidación de propano

VII.2.1.1.a. Experiencias *conversión vs Temperatura* ($X - T$)

Los catalizadores se evaluaron en experiencias dinámicas en las que la temperatura de operación se aumentó a razón de 3°C/min, registrándose el valor de conversión de propano a cada temperatura. Se realizaron dos experiencias consecutivas según lo expuesto en el *capítulo III*.

Los resultados obtenidos en las primeras experiencias para toda la serie se presentan en la *figura VII.1*.

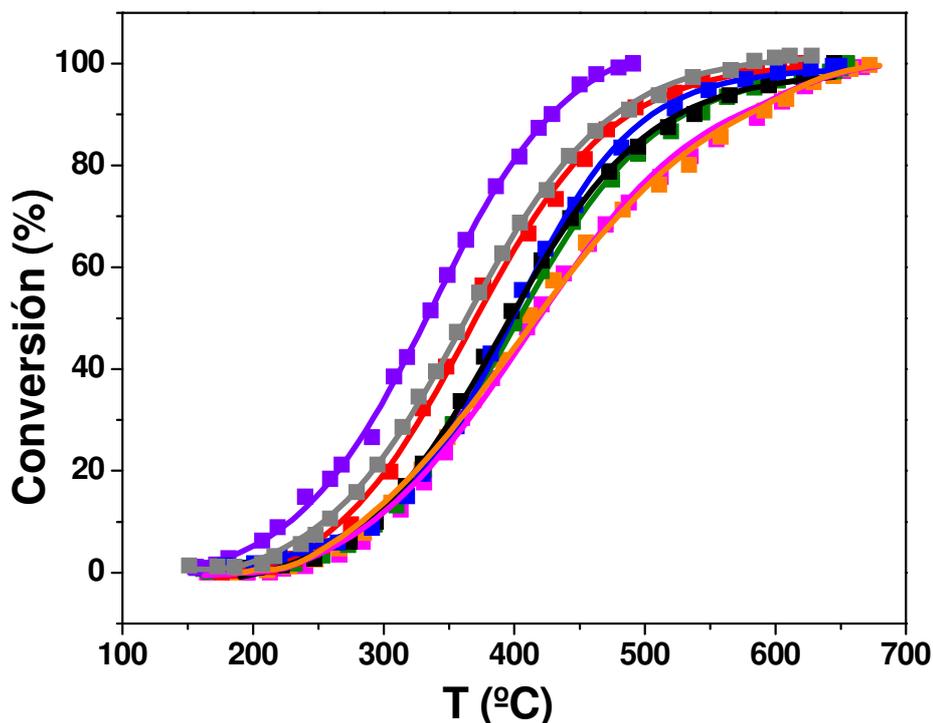


Figura VII.1. Oxidación de propano. *Curvas X - T*. ■ Muestra Pt/A; ■ Muestra Pt/Cecom; ■ Muestra Pt/Ceprep; ■ Muestra Pt/1CeA; ■ Muestra Pt/5CeA; ■ Muestra Pt/10CeA; ■ Muestra Pt/15CeA; ■ Muestra Pt/20CeA. Condiciones de reacción: masa catal: 0,1 g; $w/F_{C_3H_8}^0 = 12 \text{ g.h.mol}^{-1}$; $P = 1 \text{ atm}$; $C_3H_8:O_2:N_2 = 0,8:9,9:89,3$. Veloc. calentamiento: 3°C/min .

El catalizador Pt/Cecom fue el más activo, convirtiendo el 100% de propano a una temperatura inferior a 500°C mientras que Pt/A alcanzó la conversión total cerca de 600°C .

De la serie de Pt/CeA, el catalizador Pt/1CeA fue el más activo alcanzando el 100% de conversión aproximadamente a 600°C . Para los catalizadores con 5 y 10% de óxido de cerio, la actividad fue similar a la observada para el catalizador de Pt/A. Las muestras Pt/15CeA y Pt/20CeA resultaron ser menos activas, alcanzando la conversión total a CO_2 a una temperatura de 680°C aproximadamente.

En la *tabla VII.1* se muestran los valores de T^{50} para estas experiencias.

Tabla VII.1. Actividad catalítica de catalizadores modificados con CeO₂ en oxidación de propano

<i>Muestras</i>	<i>D</i> (%)	<i>T</i> ⁵⁰ (°C)	<i>r</i> ₀ ^a (mol/(h.g _{Pt}))	<i>N</i> _{C₃H₈} ^a (h ⁻¹)
Pt/A	63	395	0,428	114
Pt/1CeA	72	368	0,448	121
Pt/5CeA	71	396	0,395	107
Pt/10CeA	68	400	0,254	105
Pt/15CeA	57	420	0,321	110
Pt/20CeA	39	414	0,240	120
Pt/Ceprep	30	377	0,694	451
Pt/Cecom	49	332	2,1767	867

a) Valores determinados a 250 °C

El menor valor de T⁵⁰ fue obtenido para la muestra Pt/Cecom y fue 60°C menor que para Pt/A. De la serie Pt/CeA, la muestra Pt/1CeA fue la que mostró el menor valor de T⁵⁰, siendo 27°C inferior que el obtenido para Pt/A. El resto de los catalizadores de la serie presentaron valores de T⁵⁰ superiores a los determinados para las muestras Pt/1CeA y Pt/A.

De acuerdo con estos resultados, el agregado de cantidades de CeO₂ superiores al 1% no mejoraría la actividad catalítica. Para las muestras con 15 y 20% de cerio las curvas X - T se encuentran levemente desplazadas hacia mayores temperaturas. Como se expresó en párrafos anteriores, esto podría significar un efecto adverso a altas cargas de óxido de cerio que podría estar relacionado con la impregnación de la ceria sobre la alúmina.

Para todos los catalizadores se realizaron dos experiencias consecutivas *conversión – temperatura*. En la *figura VII.2* se observan los resultados para dos catalizadores: Pt/20CeA y Pt/Cecom.

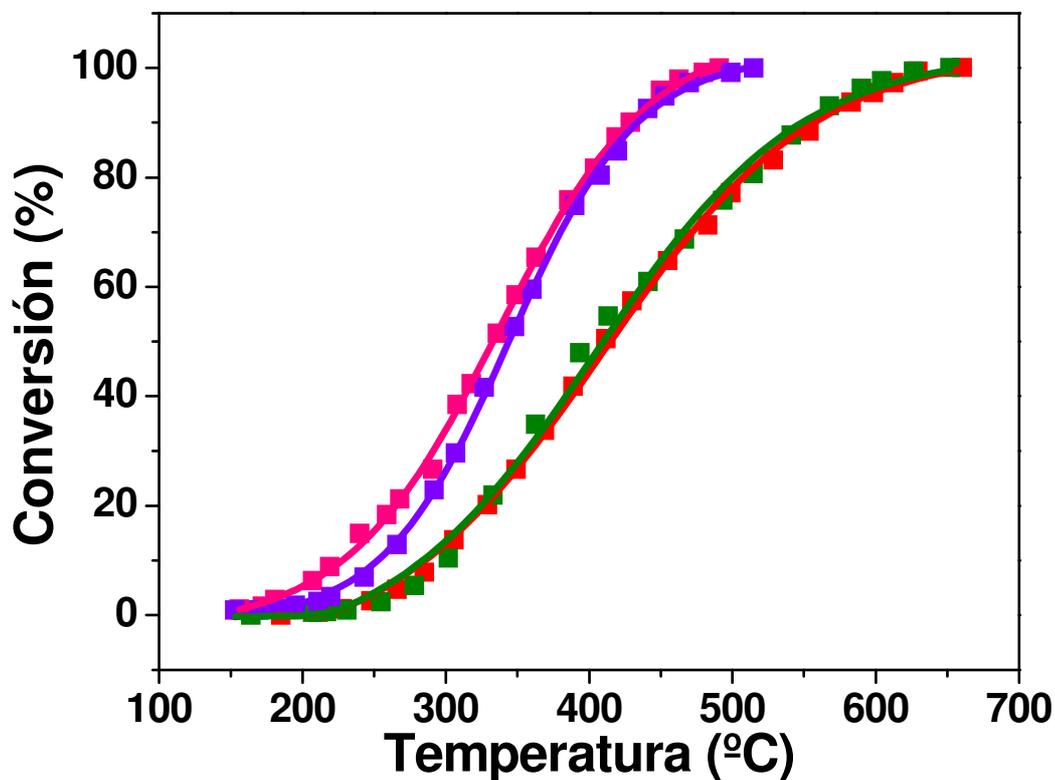


Figura VII.2. Oxidación de propano. Curvas X-T - Muestra Pt/20CeA: ■ 1ra experiencia; ■ 2da experiencia - Muestra Pt/Cecom: ■ 1ra experiencia; ■ 2da experiencia. Condiciones de reacción: masa catal: 0,1 g; $w/F_{C_3H_6} = 12g \cdot h \cdot mol^{-1}$; P = 1 atm; C₃H₆:O₂:N₂ = 0,8:9,9:89,3. Velocidad de calentamiento: 3°C/min.

Para el catalizador Pt/20CeA no se observa activación entre dos experiencias consecutivas. Este comportamiento fue observado en las demás muestras de la serie Pt/CeA y Pt/A (*no mostrados en la figura*). En las curvas correspondientes a las experiencias para la muestra Pt/Cecom se observó un ΔT de -10°C, lo que estaría indicando que este catalizador sufriría una leve desactivación durante la primera experiencia.

VII.2.1.1.b. Experiencias conversión vs tiempo - a temperatura constante ($X - t$)

Las experiencias a temperatura constante fueron realizadas a 250°C y se presentan en figura VII.3 algunos de los catalizadores evaluados.

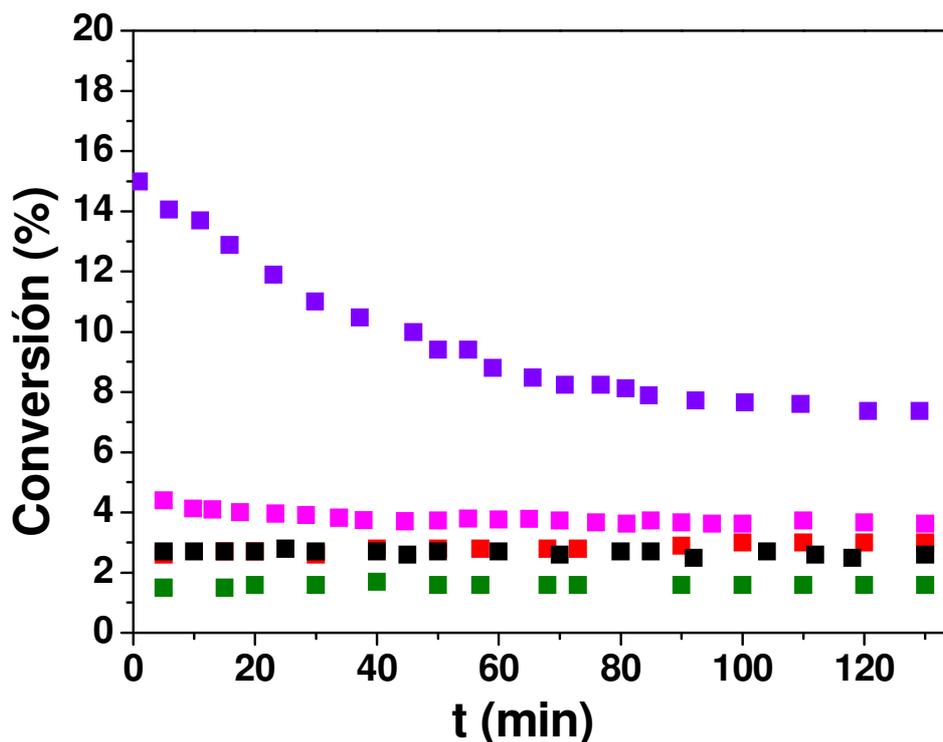


Figura VII.3. Oxidación de propano. Curvas $X - t$. ■ Muestra Pt/A; ■ Muestra Pt/Cecom; ■ Muestra Pt/Ceprep; ■ Muestra Pt/1CeA; ■ Muestra Pt/10CeA. Condiciones de reacción: masa catal: 0,1 g; $w/F_{C_3H_8}^0 = 12 \text{ g.h.mol}^{-1}$; $P = 1 \text{ atm}$; $C_3H_8:O_2:N_2 = 0,8:9,9:89,3$; T reacción: 250 °C.

El catalizador más activo fue Pt/Cecom con el que se obtuvo una conversión inicial (X_0) del 15%, prácticamente tres veces más que para el segundo catalizador más activo que fue Pt/Ceprep con 4,5% de X_0 . Para el catalizador Pt/1CeA la conversión alcanzada fue similar a la obtenida para Pt/A; mientras que el catalizador que menor X_0 presentó fue Pt/10CeA.

Si bien el catalizador Pt/Cecom fue el más activo la conversión cayó del 15% al 8% durante la primera hora de experiencia; luego se mantuvo constante. El catalizador Pt/Ceprep presentó un 4,5% de X₀, siendo 4% al final de la experiencia. Los catalizadores Pt/CeA y Pt/A no se desactivaron en las condiciones estudiadas.

Los valores de $N_{C_3H_8}$ se muestran en la *tabla VIII.I*. En ella se observa que los catalizadores con mayor $N_{C_3H_8}$ fueron los soportados sobre los soportes CeO₂ comercial y preparado. Sin embargo, el catalizador Pt/Cecom tuvo un valor de $N_{C_3H_8}$ dos veces superior que para Pt/Ceprep.

Los resultados de caracterización presentados en el *capítulo VI* mostraron que el soporte Cecom posee mayor OSC y OSCC que el resto de las muestras evaluadas. Sumado a esto, durante las experiencias de RTP, para las muestras Cecom y Pt/Cecom el consumo de H₂ por masa de catalizador también fue mayor comparando con el resto de las muestras. Como consecuencia de estos resultados, sobre el catalizador Pt/Cecom se generarían mayor cantidad de vacancias de oxígeno que podrían contribuir en un aumento de la actividad catalítica. Esto podría deberse a que las vacancias proveerían sitios de activación de oxígeno por formación de especies óxidos y superóxidos (1)

Por otra parte, a partir de los resultados de caracterización por XPS para Pt/Cecom (*capítulo VI sección VI.4.9.1.c*) se determinó la posible existencia de enlaces Pt—O—Ce que podrían favorecer esta reacción e inhibirían la sinterización de las partículas de Pt en condiciones oxidativas a alta temperatura.

Además, se debe tener en cuenta que la mayor superficie específica (Sg) que presenta Pt/Cecom podría contribuir a un aumento de la actividad catalítica. Y si bien los valores de Sg de Pt/Cecom y Pt/A están dentro del mismo orden, el hecho de que la muestra de CeO₂ tenga mayor superficie específica podría favorecer un mayor contacto Pt/Ce.

Algunos trabajos encontrados en bibliografía (2-5) muestran que el agregado de CeO₂ a la Al₂O₃ en catalizadores de Pt y otros metales nobles no mejoran la actividad del Pt/A o sólo presentan una leve mejoría. En éstos se cita, que los resultados de actividad catalítica dependen fuertemente del tipo de pretratamiento realizado en las muestras antes de la evaluación catalítica, ya sea calcinación y/o reducción. Estos datos bibliográficos no serían comparables con los presentados en esta tesis, ya que las condiciones de pretratamiento son muy diferentes a las empleadas en este trabajo (6-10).

VII.2.2. Reacción: Oxidación de Propileno

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la oxidación de propileno para catalizadores Pt/Ce y Pt/CeA. En la *tabla VII.3* se resumen las condiciones de análisis, mientras que en la *tabla VII.4* se presentan las condiciones de operación para la reacción de oxidación total de propileno.

Tabla VII.3. Condiciones de análisis para la oxidación de propileno

<i>Parámetro</i>	<i>Característica o Valor</i>
Columna	SP - 1700
Caudal de carrier	60 cc/min
Temperatura de columna	T ambiente
Detector	FID
Temperatura del detector	150 °C
Caudal de H₂	30 cc/min
Caudal de Aire	320 cc/min

Tabla VII.4. Condiciones de reacción para la oxidación de propileno

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Masa de catalizador (W)	0,1 g
Tamaño de partícula	35 – 80 mesh
Temperatura de pretratamiento	400 °C
Gas de pretratamiento	H ₂
Composición de la alimentación	C ₃ H ₆ :O ₂ :N ₂ = 0,8:9,9:89,3
W/F⁰_{C₃H₆}	12 g.h.mol ⁻¹
Rango de temperatura <i>x - T</i>	T amb – 700°C
Experiencias a T cte <i>x - t</i>	155 °C

VII.2.2.1. Actividad catalítica de catalizadores Pt/CeA y Pt/Ce en la oxidación de propileno.

VII.2.2.1.a. Experiencias *conversión vs Temperatura. (X - T)*

Los resultados obtenidos en esta reacción para los catalizadores de Pt/CeA y Pt/Ce se presentan en la *figura VII.6*.

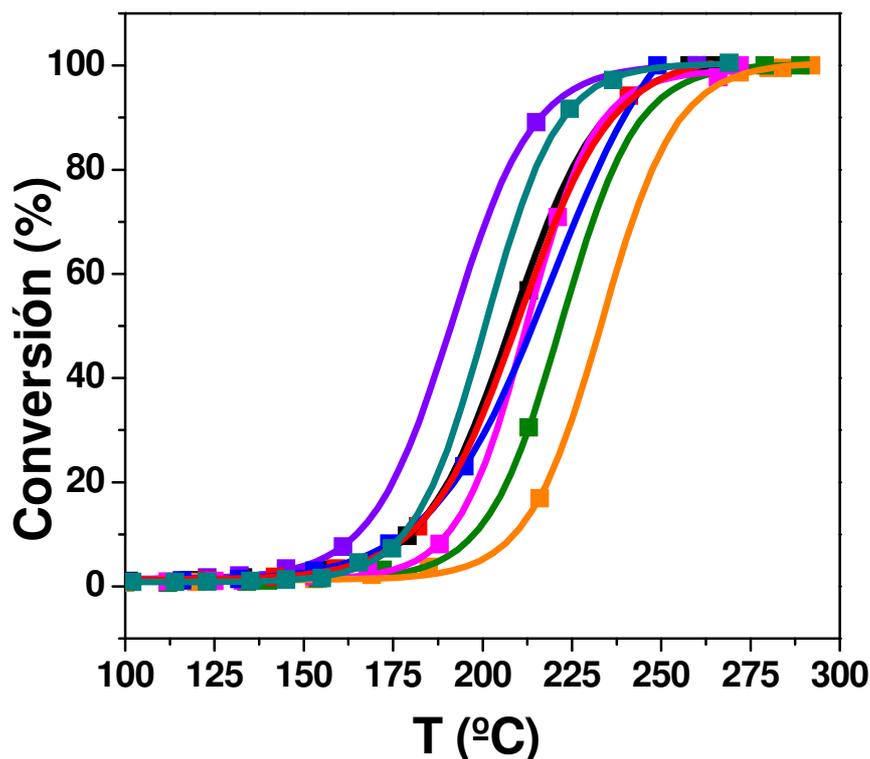


Figura VII.6. Oxidación de propileno. Curvas X-T. ■ Muestra Pt/A; ■ Muestra Pt/Cecom; ■ Muestra Pt/Ceprep; ■ Muestra Pt/1CeA; ■ Muestra Pt/5CeA; ■ Muestra Pt/10CeA; ■ Muestra Pt/15CeA; ■ Muestra Pt/20CeA. Condiciones de reacción: masa catal: 0,1 g; $w/F_{C_3H_6} = 12 \text{ g.h.mol}^{-1}$; $P = 1 \text{ atm}$; $C_3H_6:O_2:N_2 = 0,8:9,9:89,3$. Velocidad de calentamiento: 3°C/min .

El catalizador Pt/Cecom fue el más activo, ya que la curva X - T se desplazó a menores temperaturas respecto al resto de los catalizadores. Los catalizadores Pt/CeA presentaron curvas X - T similares a Pt/A e incluso se desplazaron hacia mayores temperaturas a altas cargas de CeO₂. Esto indicaría que el agregado de cantidades crecientes de óxido de cerio a la alúmina, no mejora la actividad de Pt/A. En todas las muestras se logró el 100% de conversión a temperaturas inferiores a 300°C.

Para todos los catalizadores se realizaron dos experiencias consecutivas con la finalidad de determinar si existió desactivación. En la figura VII.7 se presentan los resultados para las muestras: Pt/20CeA y Pt/Cecom.

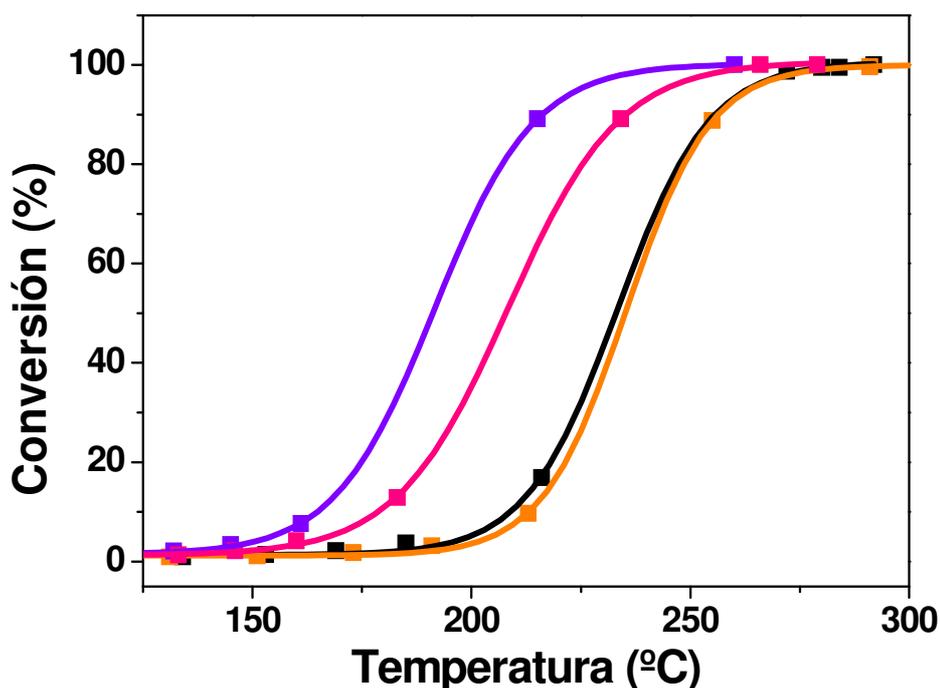


Figura VII.7. Oxidación de propileno. *Curvas X-T*. Muestra Pt/20CeA: ■ 1ra experiencia; ■ 2da experiencia. Muestra Pt/Cecom: ■ 1ra experiencia; ■ 2da experiencia. Condiciones de reacción: masa catal: 0,1 g; $w/F_{C_3H_6}^0 = 12 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$; $P = 1 \text{ atm}$; $C_3H_6:O_2:N_2 = 0,8:9,9:89,3$. Velocidad de calentamiento: $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

Para la muestra Pt/20CeA no se observaron diferencias entre la primera y segunda experiencias. El mismo comportamiento fue observado para el resto de los catalizadores Pt/CeA (no mostrado en la figura). Para el catalizador Pt/Cecom se observó un desplazamiento hacia mayores temperaturas, indicando que la muestra se desactiva en experiencias consecutivas.

En la *tabla VII.5* se muestran los valores de T^{50} obtenidos en esta reacción.

Tabla VII.5. Actividad catalítica de catalizadores modificados con CeO₂ en oxidación de propileno

Muestras	D_{Pt} (%)	T^{50} (°C)	r_0^a ($\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g}_{Pt})$)	$N_{C_3H_6}^a$ (h^{-1})
Pt/A	63	209	0,3809	102
Pt/1CeA	72	208	0,3683	99

Pt/5CeA	71	213	0,3836	105
Pt/10CeA	68	222	0,3369	94
Pt/15CeA	57	213	0,2565	88
Pt/20CeA	39	233	0,2409	121
Pt/Ceprep	30	200	0,2390	155
Pt/Cecom	49	190	0,8825	351

a) Valores determinados a 155 °C

Como se expresó anteriormente, los catalizadores Pt/CeA no mejoraron la actividad del catalizador Pt/A, ya que no se observaron diferencias entre los valores de T⁵⁰ para estas muestras. El catalizador Pt/Cecom presentó el menor valor de T⁵⁰.

VII.2.2.1.b. Experiencias *conversión vs tiempo – a temperatura constante (X - t)*

La actividad catalítica de estos catalizadores fue evaluada a través de experiencias a temperatura constante, obteniéndose las curvas de *conversión-tiempo (X - t)*

En la *figura VII.8* se presentan los resultados obtenidos para algunos de los catalizadores evaluados.

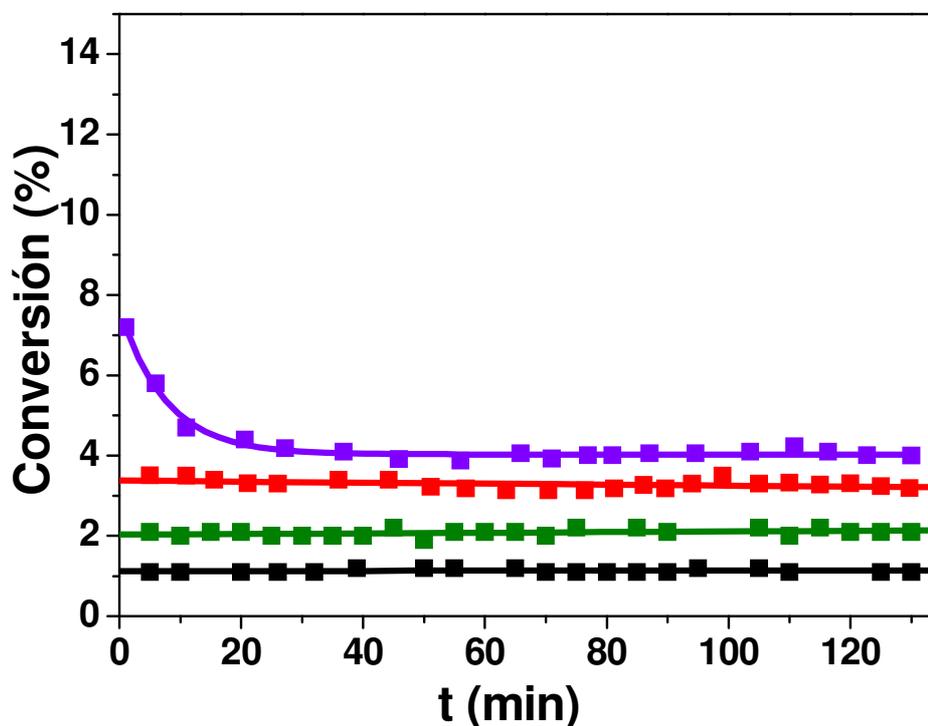


Figura VII.8. Oxidación de propileno. Curvas $X - t$. ■ Muestra Pt/A; ■ Muestra Pt/Cecom; ■ Muestra Pt/1CeA; ■ Muestra Pt/10CeA. Condiciones de reacción: masa catal: 0,1 g; $w/F_{C_3H_6}^0 = 12 \text{ g.h.mol}^{-1}$; $P = 1 \text{ atm}$; $C_3H_6:O_2:N_2 = 0,8:9,9:89,3$. T reacción: 155°C

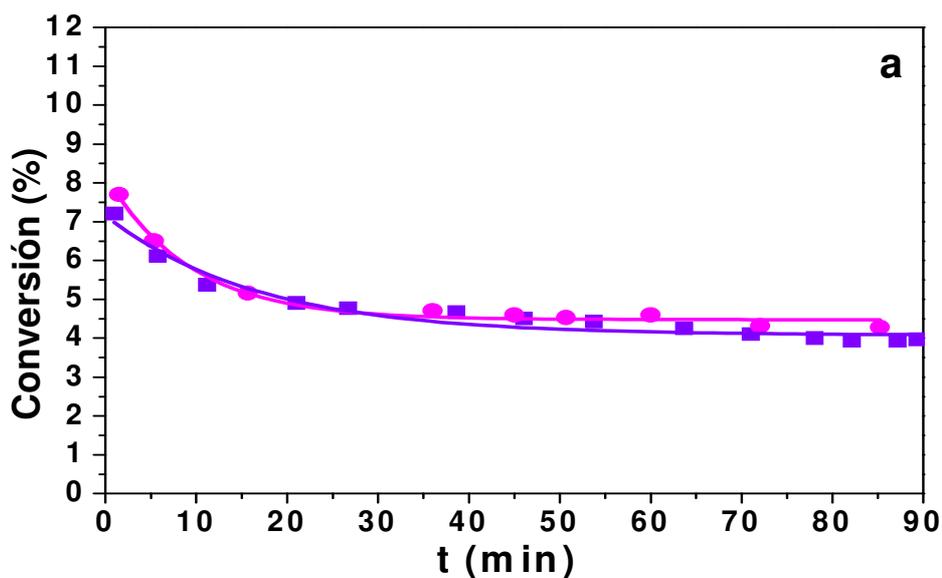
La muestra más activa fue Pt/Cecom con 7% de conversión inicial (X_0), mientras que para la muestra Pt/1CeA la X_0 fue de 4% y para la muestra Pt/A X_0 fue del 1%. La muestra Pt/Cecom presentó desactivación durante los primeros 20 minutos de la experiencia.

Los resultados obtenidos de $N_{C_3H_6}$ se encuentran en la tabla VII.5. En ella se observa que la velocidad intrínseca de reacción para el catalizador Pt/Cecom fue más de un factor 3 respecto al resto de la serie. El catalizador Pt/Ceprep fue levemente más activo que Pt/A. Por otro lado, los catalizadores de la serie Pt/CeA no mostraron tendencia en los valores de $N_{C_3H_6}$ al variar la carga de CeO₂ y no se observaron diferencias importantes entre ellos.

VII.2.2.1.c. Experiencias de actividad catalítica con regeneración intermedia

Con el objetivo de obtener mayor información sobre la desactivación del catalizador Pt/Cecom en esta reacción, se realizaron experiencias de actividad catalítica con tratamientos intermedios. Al finalizar la primera experiencia $X - t$, el catalizador fue tratado en diferentes atmósferas (H₂, N₂ y O₂) a 300°C. A las muestras tratadas en N₂ y O₂, luego se las trató en H₂ a 200°C. Posteriormente fue sometido a una nueva experiencia $X - t$.

En las *Figura VII.9* se presentan los resultados obtenidos.



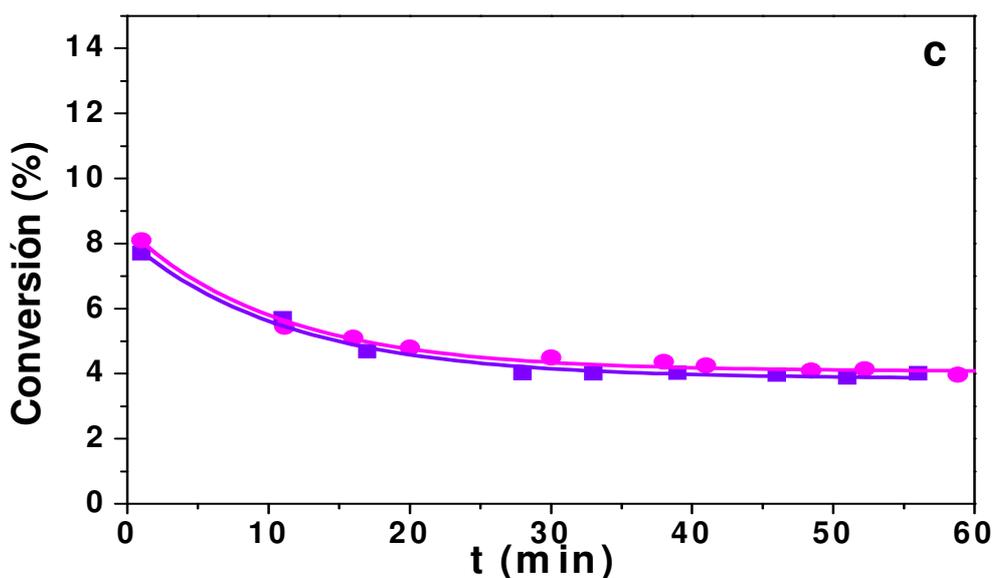
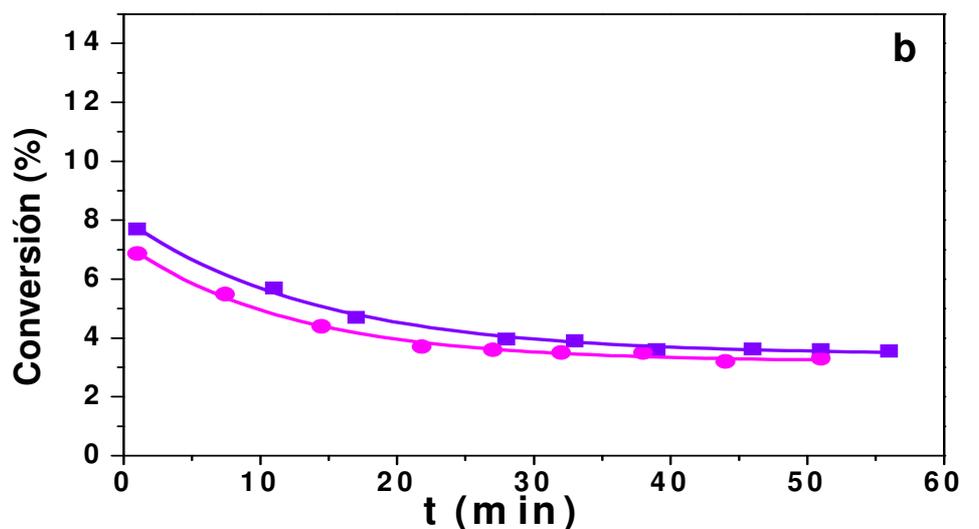


Figura VII.9. Oxidación de propileno. *Curvas X - t* ■ Muestra Pt/Cecom 1ra experiencia; ● Muestra Pt/Cecom 2da experiencia.
 a) tratamiento intermedio con H₂ a 300°C; b) tratamiento intermedio con N₂ a 300°C y reducción en H₂ a 200°C; c) tratamiento intermedio con O₂ (al 20%) a 300°C y reducción en H₂ a 200°C. Condiciones de reacción: masa catal: 0,1 g; w/F_{C₃H₆}⁰ = 12 g.h.mol⁻¹; P = 1 atm; C₃H₆:O₂:N₂ = 0,8:9,9:89,3. T reacción: 155°C

Como se puede observar en la figura VII.9.a, luego de una reducción intermedia el catalizador recupera la actividad original. Lo mismo se aprecia en las figuras VII.9.b

y VII.9.c luego de realizar los tratamientos en N₂ ó O₂ con posterior reducción en H₂. Independientemente de la atmósfera en que se realice el tratamiento de regeneración, el catalizador recupera la actividad inicial. Por lo tanto, la desactivación sería de tipo reversible y en consecuencia, se descarta la sinterización de las partículas de Pt durante la reacción, debido a la baja temperatura a la que se lleva a cabo la reacción.

De acuerdo a los resultados de caracterización, en los catalizadores soportados sobre CeO₂ y CeA se generan vacancias de oxígeno que podrían contribuir al aumento de la actividad catalítica. No obstante se debe remarcar que las muestras Pt/Cecom y Pt/Ceprep resultaron ser las más activas. Esta mayor actividad podría estar relacionada con la mayor cantidad de vacancias de oxígeno que presenta el óxido de cerio. Por otra parte, durante la reacción la disminución de la conversión podría estar relacionada con el consumo de dichas vacancias, dado que probablemente intervendrían en el mecanismo de reacción. Al regenerar el catalizador en H₂ se regenerarían estas vacancias y el catalizador recupera la actividad inicial.

Por otro lado, otros autores (11) proponen que la desactivación que sufre el catalizador Pt/Cecom también podría ser atribuida a la formación de especies deshidrogenadas, tipo metilvinilo o a la presencia de especies de carbonatos superficiales. Las especies carbonato, se formarían en la superficie del catalizador debido a la presencia de óxido de cerio y serían eliminadas por tratamientos en diferentes atmósferas y a mayor temperatura. La causa de la inhibición debido a carbonatos se debe a la baja temperatura de reacción (100% de conversión a menos de 300°C) ya que no se alcanzan las temperaturas de descomposición de dichas especies (superiores a 400°C).

Y. Azizi y col. (12) han observado que los catalizadores de Pt soportado en CeO₂ son más activos que si se soportan en otros materiales cuando son evaluados en

reacciones de oxidación de acetileno. La mayor actividad observada para el catalizador Pt/CeO₂ fue relacionada con la capacidad de almacenamiento de oxígeno del CeO₂, como lo mencionado anteriormente. Para Harmsen y col. (13) la presencia de la ceria es determinante en el mecanismo de reacción. Ellos sugieren que el mecanismo ocurriría vía una reacción bifuncional entre el reactivo adsorbido en el metal y el oxígeno de la CeO₂.

El propileno se caracteriza por estar fuertemente adsorbido a la superficie del metal noble como consecuencia del carácter donador de electrones. De esta manera, el hidrocarburo competiría con el oxígeno por los mismos sitios de Pt metálico, siendo limitante la etapa consecutiva de reacción superficial. Teniendo en cuenta la capacidad de almacenamiento de oxígeno de la ceria, la reacción entre el oxígeno y el propileno adsorbido sobre el Pt podría verse favorecida. En estudios previos (14) los autores han encontrado que el orden de reacción en propileno es negativo (- 0,5) y en O₂ de orden cero. Esto indicaría que el propileno se adsorbe fuertemente a través de un enlace π del grupo C=C a las partículas de Pt metálico. Posteriormente, la especie [π propileno—Pt] intermediaria, se transformaría en especies que llevan a la ruptura del enlace C—C las cuales reaccionan con el O₂ adsorbido o con el oxígeno que proviene del soporte generando CO₂.

VII.2.3. Reacción: Oxidación de Metano

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la oxidación de metano para soportes y catalizadores. En el *capítulo III* se presentaron las condiciones en que se realizaron las experiencias catalíticas. En la *tabla VII.6* se resumen las

condiciones en que se llevaron a cabo las experiencias, mientras que en la *tabla VII.7* se presentan las condiciones de operación para la reacción de oxidación total.

Tabla VII.6 Condiciones de análisis para la oxidación de metano

<i>Parámetro</i>	<i>Característica o Valor</i>
Columna	SP - 1700
Caudal de carrier	60 cc/min
Temperatura de columna	T ambiente
Detector	FID
Temperatura del detector	150 °C
Caudal de H₂	30 cc/min
Caudal de Aire	320 cc/min

Tabla VII.7. Condiciones de reacción para la oxidación de metano

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Masa de catalizador (W)	0,1 g
Tamaño de partícula	35 – 80 mesh
Temperatura de pretratamiento	400 °C
Gas de pretratamiento	H ₂
Composición de la alimentación	C ₃ H ₆ :O ₂ :N ₂ = 0,8:9,9:89,3
W/F⁰_{CH4}	13g.h.mol ⁻¹
Rango de temperatura <i>x - T</i>	T amb – 700°C
Experiencias a T cte <i>x - t</i>	340 °C

VII.2.3.1. Actividad catalítica de soportes CeA y Ce en la oxidación de metano.

VII.2.3.1.a. Experiencias *conversión vs temperatura (X - T)*

Los soportes utilizados en la preparación de catalizadores fueron evaluados en la oxidación de metano. También se realizó una experiencia con inerte, con el reactor cargado con carborundum y sin catalizador. Esta experiencia tuvo como finalidad determinar si en las condiciones de trabajo se observa reacción homogénea. Los resultados obtenidos se presentan en la *figura VII.10*.

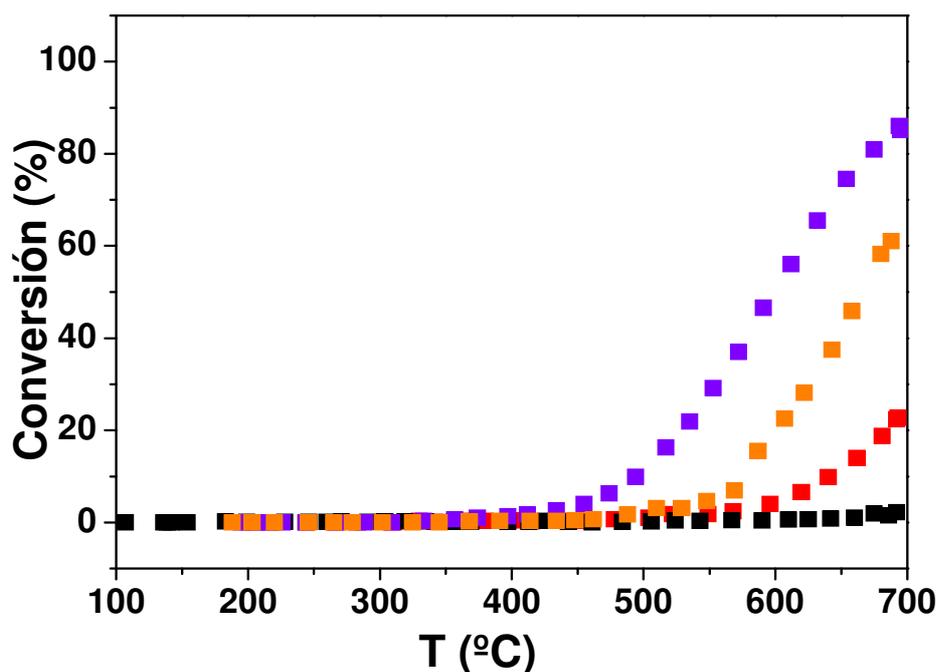


Figura VII.10. Oxidación de metano en soportes. Curvas X-T. ■ Inerte; ■ Muestra Cecom; ■ Muestra 20CeA; ■ Muestra A. Cond. de reacción: masa catal: 0,1 g; w/F_{CH₄}⁰ = 13 g.h.mol⁻¹; P = 1 atm; CH₄:O₂:N₂ = 0,8:9,9:89,3

Las curvas de X - T muestran que los soportes presentan actividad aún cuando no tienen el metal incorporado. Hasta la temperatura evaluada (700°C), la muestra Cecom convirtió prácticamente el 90% del metano, 20CeA el 60% mientras que la alúmina no

alcanzó el 20% de conversión. Los valores de T⁵⁰ fueron 597 y 663°C para Cecom y 20CeA respectivamente. La muestra inerte no mostró conversión hasta los 700°C, lo cual indica que no hay reacción en fase homogénea hasta esa temperatura y para las condiciones utilizadas.

VII.2.3.2. Actividad catalítica de catalizadores Pt/Ce y Pt/CeA en la oxidación de metano.

VII.2.3.2.a. Experiencias *conversión vs temperatura (X - T)*

VII.2.3.2.a.1. Catalizadores soportados en CeO₂ y Al₂O₃

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a los catalizadores Pt/CeO₂, Pt/Al₂O₃ y Pd/Al₂O₃. En la *figura VII.11* se muestran las curvas *X vs T*.

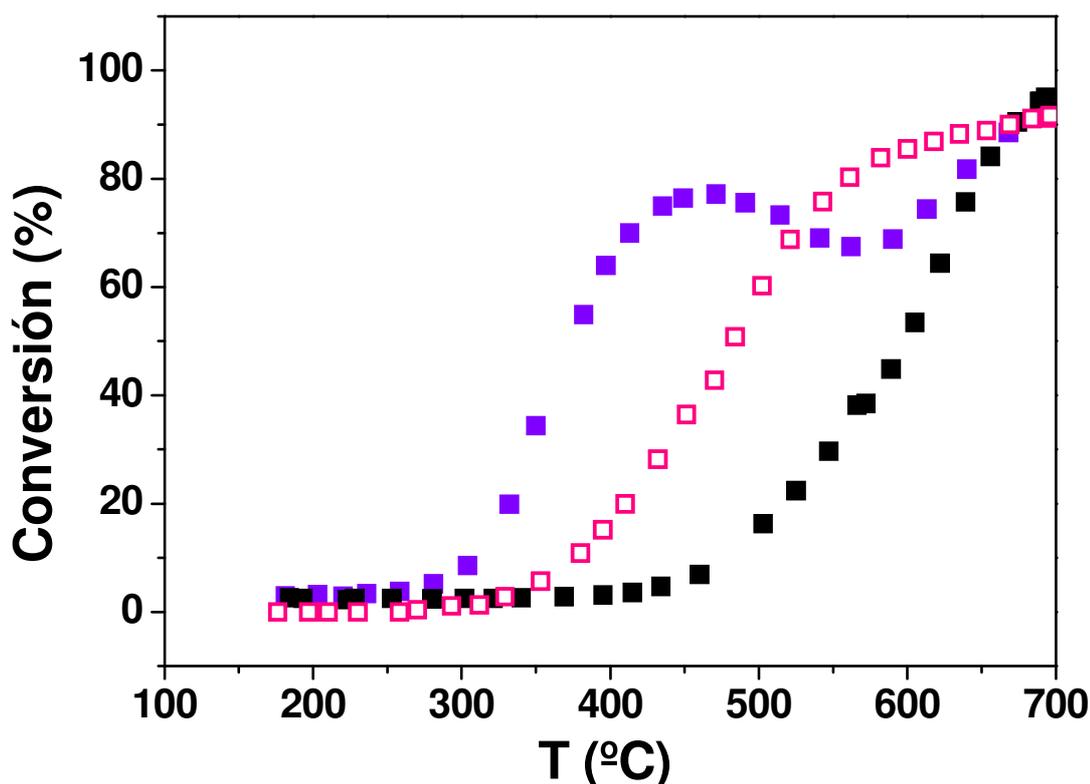


Figura VII.11. Oxidación de metano. *Curvas X-T*. ■Muestra Pt/A; □Muestra Pd/A; ■Muestra Pt/Cecom. Condiciones de reacción: masa catal: 0,1g; $w/F_{CH_4}^0 = 13g \cdot h \cdot mol^{-1}$; $P=1 atm$; $CH_4:O_2:N_2 = 0,8:9,9:89,3$

Las curvas de $X - T$ obtenidas para los catalizadores Pt/A y Pd/A mostraron grandes diferencias. La curva obtenida para el catalizador Pd/A se desplazó aproximadamente 100°C respecto a Pt/A. Estos resultados son esperables ya que el catalizador de Pd/A es más activo que Pt/A para la reacción de oxidación de metano y en consecuencia el más utilizado (15 - 20).

El catalizador Pt/Cecom presentó un comportamiento diferente a lo observado en los catalizadores Pt/A y Pd/A. Hasta una temperatura de 450°C fue la muestra más activa, incluso más activa que Pd/A. Al ir aumentando la temperatura, la conversión aumenta hasta aproximadamente un 80% a 450°C. A partir de esta temperatura y para posteriores incrementos de la misma, la conversión disminuye hasta un valor del 65% (a

570-580°C). Para temperaturas superiores a este valor la conversión vuelve a subir y a 650°C la actividad del catalizador es similar a la del soporte (*figuras VII.10 y VII.11*).

En la *tabla VII.8* se presentan los valores de T³⁰. Se define T³⁰ como la temperatura a la cual los catalizadores alcanzan una conversión del 30%. Se utiliza este valor dado que algunas muestras se desactivan antes de llegar a 50% de conversión y los valores de T⁵⁰ no serían comparables.

Tabla VII.8. Actividad catalítica: valores de T³⁰

<i>Catalizadores</i>	<i>T³⁰ (°C)</i>	<i>Catalizadores</i>	<i>T³⁰ (°C)</i>
Pd/A	433	Pt/1CeA	532
Pt/A	545	Pt/5CeA	494
Pt/Cecom	341	Pt/10CeA	494
Pt/Ceprep	391	Pt/15CeA	377
Pt/Cepat	414	Pt/20CeA	355

El valor de la T³⁰ para el catalizador Pt/Cecom fue 341°C: 92°C menor que para el catalizador Pd/A.

En la *figura VII.12* se presentan curvas *X - T* para catalizadores de Pt soportados en diferentes óxidos de cerio. Dos de estos soportes fueron preparados por diferentes métodos (ver *Capítulo III sección III.2*) y el otro es comercial.

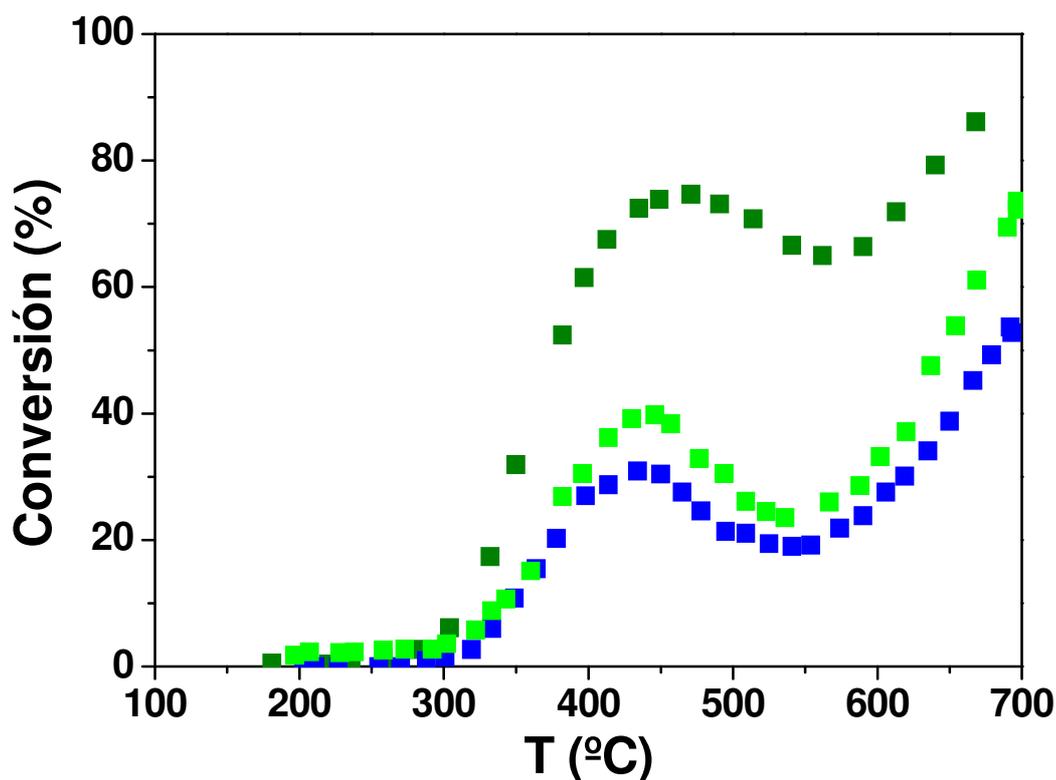


Figura VII.12. Oxidación de metano. *Curvas X-T*. ■ Muestra Pt/Cecom; ■ Muestra Cepat; ■ Muestra Pt/Ceprep. Condiciones de reacción: masa catal: 0,1 g; $w/F_{CH_4} = 13 \text{ g.h.mol}^{-1}$; $P = 1 \text{ atm}$; $CH_4:O_2:N_2 = 0,8:9,9:89,3$

Como puede observarse en la figura, las muestras Pt/Cepat y Pt/Ceprep presentan el mismo comportamiento que Pt/Cecom. La conversión aumenta al hasta alcanzar una temperatura de 420 - 450°C y luego los catalizadores se desactivan. El patrón de actividad determinado en base a la T^{30} fue $Pt/Cecom > Pt/Cepat > Pt/Ceprep$.

La diferencia de actividad entre estas muestras podría estar relacionada con la superficie específica (Sg). Recordando, los valores de Sg fueron $244 \text{ m}^2/\text{g} \gg 60 \text{ m}^2/\text{g} > 50 \text{ m}^2/\text{g}$ para Pt/Cecom; Pt/Cepat y Pt/Ceprep respectivamente. La diferencia de área superficial entre Pt/Cecom y los demás catalizadores es considerable; diferencia que también se vio reflejada en los resultados de actividad catalítica. La menor eficiencia en los catalizadores con alto porcentaje de cerio podría ser consecuencia a la menor

superficie específica. El íntimo contacto entre las partículas de cerio y platino se dificulta al aumentar el tamaño de los cristalitas de CeO₂ (21).

VII.2.3.2.a.2. Catalizadores de Pt soportados en Al₂O₃ modificada con CeO₂

Las curvas $X-T$ para los catalizadores Pt/CeA se muestran en la *figura VII.13*.

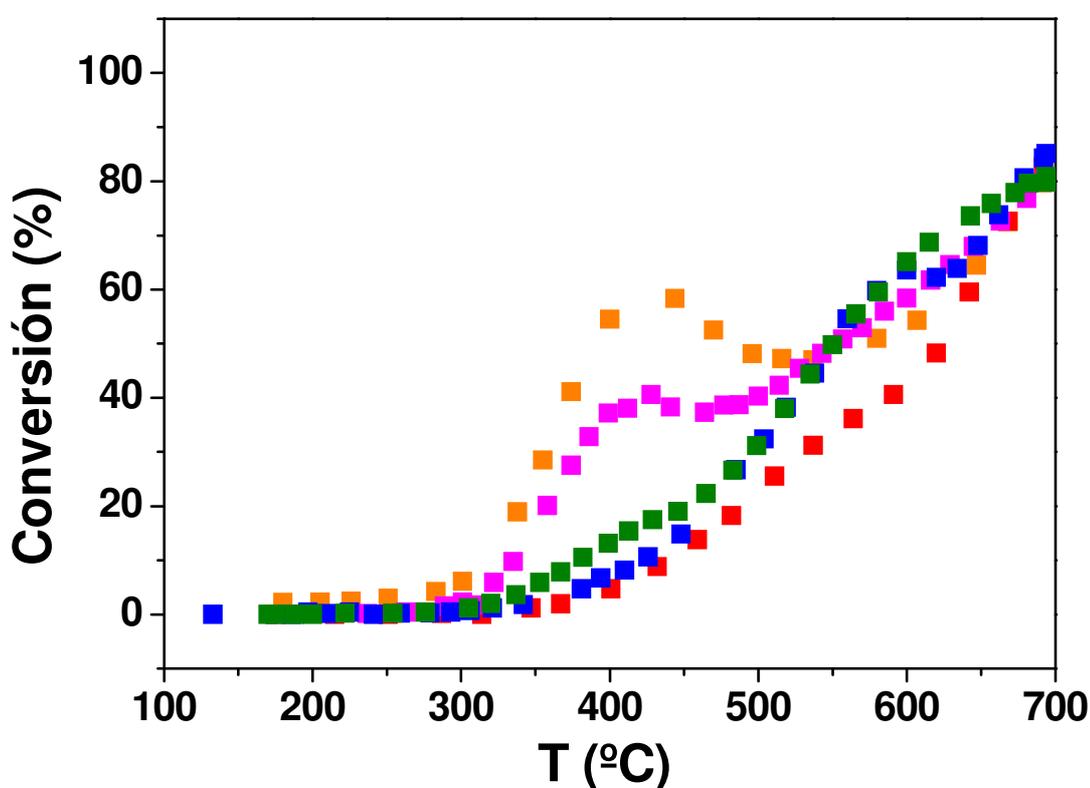


Figura VII.13. Oxidación de metano. *Curvas X-T*. ■ Muestra Pt/1CeA; ■ Muestra Pt/5CeA; ■ Muestra Pt/10CeA; ■ Muestra Pt/15CeA; ■ Muestra Pt/20CeA. Condiciones de reacción: masa catal: 0,1g; $w/F_{CH_4}^0 = 13g \cdot h \cdot mol^{-1}$; P=1 atm; CH₄:O₂:N₂= 0,8:9,9:89,3

La serie Pt/CeA presentó un comportamiento intermedio entre Pt/Cecom y Pt/A dependiendo del contenido de cerio agregado. Cuando el contenido de cerio fue entre 15 y 20%, la evolución de las curvas $X-T$ fue cualitativamente similar al observado en Pt/Cecom. No obstante, el máximo de conversión alcanzado depende de la cantidad de

cerio presente en las muestras. Se observa que la T^{30} disminuye a medida que aumenta el contenido de cerio en el soporte. Para el catalizador Pt/20CeA la T^{30} es similar al catalizador Pt/Cecom.

Las muestras Pt/1CeA y Pt/5CeA presentaron una curva $X - T$ similar a la obtenida para Pt/A (*figura VII.11*) probablemente debido al bajo porcentaje de CeO₂ agregado. A partir de la muestra Pt/10CeA comienza a observarse una leve desactivación alrededor de los 400°C.

En las curvas $X-T$ para muestras Pt/20CeA y Pt/15CeA se observa desactivación a una temperatura cercana a los 450°C. Para estas dos muestras la actividad fue dependiente del porcentaje de óxido de cerio, dado que la muestra con 20% de CeO₂ convirtió más que la muestra con 15%. Además, se observa para estas muestras que a 550°C aproximadamente, la actividad del catalizador corresponde a la actividad del soporte.

En la *tabla VII.8* se presentan los valores de T^{30} para la serie de catalizadores Pt/CeA. Se observa que la T^{30} disminuye a medida que es mayor el porcentaje de cerio. De esta manera, la muestra Pt/20CeA presentó la menor T^{30} de toda la serie Pt/CeA.

VII.2.3.2.b. Experiencias *conversión vs tiempo* ($X - t$)

Las experiencias a temperatura constante se realizaron a 340°C para todos los catalizadores. Los resultados se presentan en la *figura VII.14*.

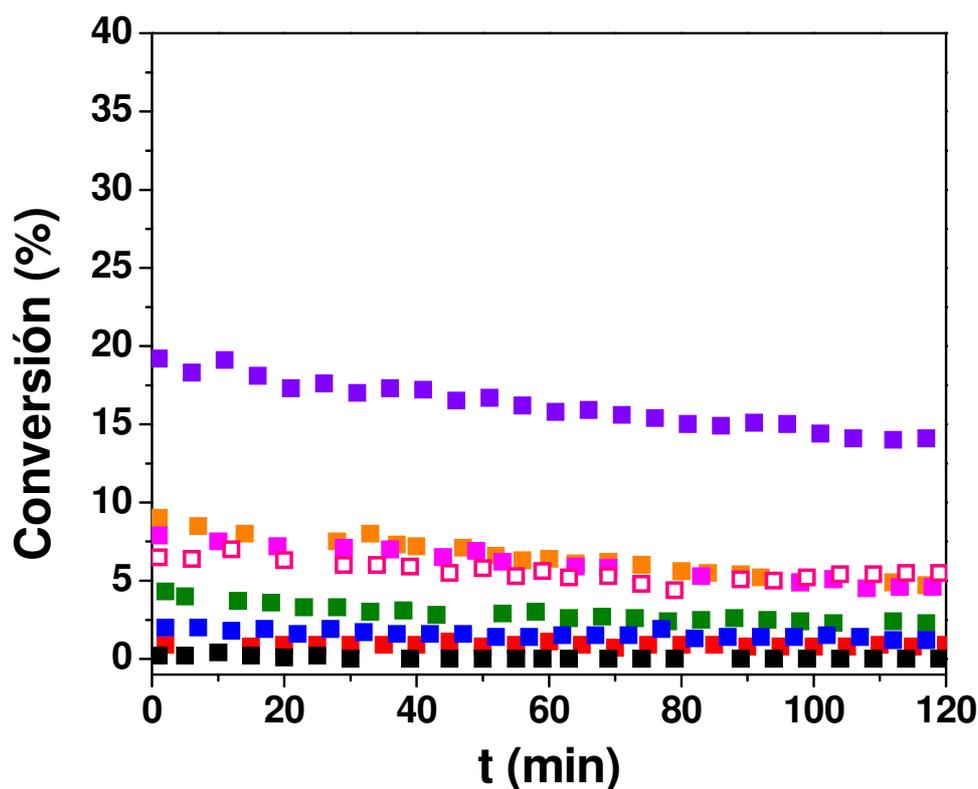


Figura VII.14. Oxidación de metano. *Curvas X - t*. □ Muestra Pd/A; ■ Muestra Pt/A; ▒ Muestra Pt/Cecom; ■ Muestra Pt/1CeA; ■ Muestra Pt/5CeA; ■ Muestra Pt/10CeA; ■ Muestra Pt/15CeA; ■ Muestra Pt/20CeA. Condiciones de reacción: masa catal: 0,1 g; $w/F_{CH_4} = 13 \text{ g.h.mol}^{-1}$; P = 1 atm; CH₄:O₂:N₂ = 0,8:9,9:89,3; T reacción: 340°C.

El catalizador de Pt/A fue inactivo a 340°C mientras que la conversión inicial de metano para el catalizador de Pd/A fue 6,5%. En catalizadores con porcentaje de CeO₂ entre 1 y 10% la conversión inicial no superó el 5%. Los catalizadores Pt/15CeA y Pt/20CeA presentaron una X₀ de 7,9% y 13,9% respectivamente, pero se desactivaron a lo largo del tiempo de reacción. El catalizador Pt/Cecom tuvo inicialmente una conversión cercana al 20%, pero también se desactivó en el transcurso de la experiencia.

Los resultados obtenidos de las experiencias a temperatura constante se presentan en la *tabla VII.9*.

Tabla VII.9. Actividad catalítica de Pt/Ce y Pt/CeA en oxidación de metano

<i>Muestras</i>	<i>D (%)</i>	<i>X₀</i>	<i>r₀ (mol/(h.g_{Pt}))</i>	<i>N_{CH4} (h⁻¹)</i>
Pd/A	28	6,5	1,478	562
Pt/A	63	0 ^a 8,2 ^b	0 ^a 1,376 ^b	0 ^a 419 ^b
Pt/1CeA	72	0,9	0,147	40
Pt/5CeA	71	2	0,319	88
Pt/10CeA	68	4,3	0,692	193
Pt/15CeA	57	7,9	1,266	433
Pt/20CeA	39	13,9	2,197	1099
Pt/Cecom	49	19,2	2,979	1186
Pt/Ceprep	30	8,2	1,313	854
Pt/Cepat	30	6,4	0,993	646

a) Determinado a 340°C

b) Determinado a 480°C

La velocidad intrínseca de reacción (N_{CH_4}) para Pt/Cecom fue 1186 h⁻¹, siendo el doble que para Pd/A.

A medida que se incorpora cerio a la alúmina, el valor de N_{CH_4} aumenta. El catalizador Pt/20CeA resultó ser más activo que el catalizador Pd/A. El resto de los catalizadores de la serie Pt/CeA resultaron ser menos activos que el catalizador de Pd; para los catalizadores Pt/CeA, el menos activo fue Pt/1CeA siendo N_{CH_4} dos órdenes menos que Pt/Cecom.

Dado que el catalizador Pt/A fue inactivo a 340°C se realizó una experiencia a mayor temperatura, tratando de que la conversión alcance valores entre 8 y 10%. La experiencia se realizó a 480°C y la X_0 obtenida fue de 8,7%. Por lo tanto, para el

catalizador de Pt/A fue necesario trabajar a una temperatura 130°C superior para obtener un nivel de conversión comparable con muestras con 15 y 20% de CeO₂.

VII.2.3.2.c. Experiencias consecutivas con tratamientos intermedios

Se realizaron una serie de experiencias con tratamientos intermedios con la muestra Pt/Cecom, ya que fue la muestra más activa. Esto fue realizado para evaluar si el catalizador se regenera al tratarlo nuevamente en H₂ a alta temperatura. En primera instancia se realizaron dos ensayos consecutivos, sin tratamientos intermedios y dos experiencias más con un tratamiento de reducción. El protocolo para estas experiencias fue el siguiente:

- Reducción en flujo de H₂ a 60cc/min 400°C 1h
- **Primera experiencia - Curva X - T**
- **Segunda experiencia - Curva X - T**
- Reducción en flujo de H₂ a 60cc/min 400°C 1h
- **Tercera experiencia - Curva X - T**
- Reducción en flujo de H₂ a 60cc/min 400°C 1h
- **Cuarta experiencia - Curva X - T**

Los resultados obtenidos se muestran en la *figura VII.15*, donde también fue incorporada la curva X - T del soporte Cecom.

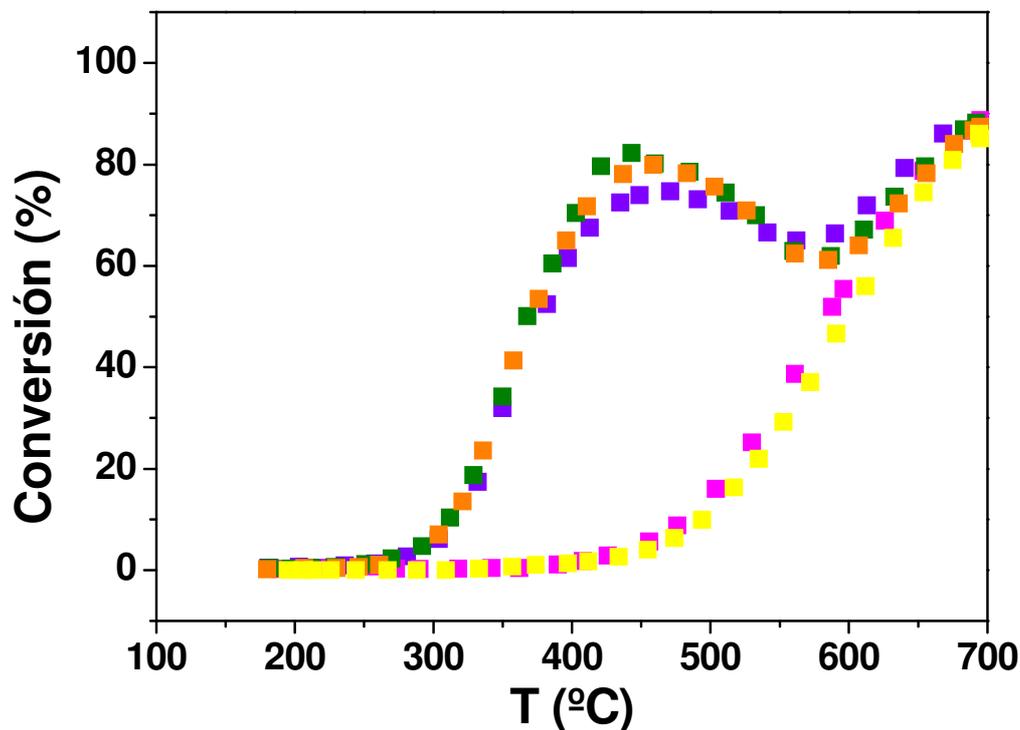


Figura VII.15. Oxidación de metano. *Curvas X-T*. ■ Muestra Pt/Cecom 1ra exp; ■ Muestra Pt/Cecom 2da exp; Reducción in situ a 400°C en flujo de H₂ 1h; ■ Muestra Pt/Cecom 3ra exp; Reducción in situ a 400°C en flujo de H₂ 1h; ■ Muestra Pt/Cecom 4ta exp; ■ Soporte Cecom. Condiciones de reacción: masa catal: 0,1 g; w/F_{CH₄}⁰ = 13 g.h.mol⁻¹; P = 1 atm; CH₄:O₂:N₂ = 0,8:9,9:89,3

Durante la primera experiencia, el catalizador se desactiva cuando se alcanza 450°C; luego retoma la actividad del soporte superados los 600°C. La segunda experiencia, mostró una actividad similar a la obtenida para el soporte Cecom. Esto indicaría que el Pt se desactiva completamente durante la primera experiencia y durante la segunda experiencia, la actividad que se presenta correspondería solo a la actividad del soporte.

Al finalizar la segunda experiencia y luego de realizar el tratamiento en H₂, se realizó la tercera experiencia que resultó ser como la primera. El mismo comportamiento se observó al realizar una cuarta. Estos resultados muestran que la

desactivación del catalizador es reversible dado que al reducirlo en H₂ a 400°C retoma la actividad original. Por lo tanto, la desactivación no sería consecuencia de la sinterización de las partículas de Pt.

Se observó durante estas experiencias un cambio de color en la muestra luego de la primera experiencia. El color inicial es gris, que se atribuye al color del Pt reducido en estado metálico. Finalizada la primera experiencia el catalizador resultó de color naranja, similar al catalizador original Pt/Cecom calcinado sin reducir.

Los resultados de estas experiencias parecen indicar que el Pt, sufre una fuerte desactivación por reoxidación del mismo. Teniendo en cuenta la naturaleza redox del óxido de cerio es esperable que parte del cerio también se reoxide desde Ce³⁺ a Ce⁴⁺, disminuyendo la cantidad de vacancias de oxígeno presente en estos catalizadores. Para esta reacción la desactivación no sería consecuencia de la formación de carbonatos debido a que éstos se descomponen a temperaturas cercanas a los 400°C en condiciones oxidantes (1,22,23). La desactivación estaría relacionada con la reoxidación de las especies presentes en el catalizador y/o consecuencia de las altas temperaturas alcanzadas durante la reacción.

VII.2.4. Caracterización post-actividad catalítica

Como consecuencia de los resultados obtenidos en las experiencias de actividad catalítica y con el objetivo de analizar más en profundidad el estado de oxidación del metal y del soporte en distintas etapas del proceso catalítico se decidió realizar una serie de experiencias adicionales de XPS.

VII.2.4.1. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

VII.2.4.1.a. Espectros de muestras en diferentes etapas de reacción

En esta sección se presentan las experiencias de XPS que se realizaron sobre los catalizadores en diferentes etapas de reacción.

En la *tabla VII.10* se resume la nomenclatura utilizada para cada muestra y las etapas en las que fueron evaluados los catalizadores.

Tabla VII.10. Condiciones de tratamiento de las muestras

Muestra	Pretratamiento
Pt/Cecom R	Calcinación en flujo aire a 500°C 4h - Reducción en flujo de H ₂ a 500 °C 4h - Reducción <i>in situ</i> en H ₂ a 400°C 10 m
Pt/Cecom R_i	Reacción en oxidación de metano - Corto alimentación en 450 °C - enfrió hasta temperatura ambiente
Pt/Cecom R_f	Reacción en oxidación de metano - Finalizadas 2 corridas

Para obtener la muestra Pt/Cecom R_i se cortó la alimentación de reactivos a temperatura cercana a los 450 °C y se enfrió la muestra. El interés de la evaluación en esta etapa, surge a partir del comportamiento observado por los catalizadores a esta temperatura para la reacción de oxidación de metano. La muestra Pt/Cecom R_f es la que se obtuvo luego de realizar dos experiencias de actividad catalítica *X - T* (2 corridas).

VII.2.4.1.a.1. XPS Ce 3d

En la *figura VII.16* se presentan los espectros para los orbitales Ce3d para estas muestras.

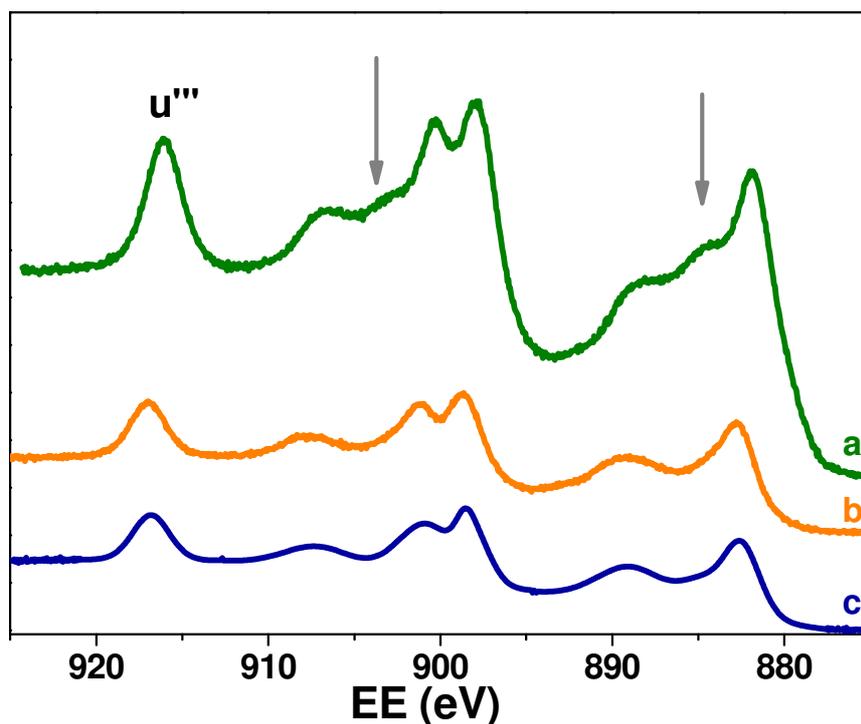


Figura VII.16. Espectro Ce 3d. a. Muestra Pt/Cecom R; b. Muestra Pt/Cecom R; c. Muestra Pt/Cecom R_f

Podemos observar que existen diferencias entre los espectros, al igual que lo observado en los perfiles de Ce3d de los catalizadores con diferentes tratamientos (ver *Capítulo VI sección VI.4.9.1.a*). En la figura se destacan las zonas donde se observa la aparición de picos correspondientes a especies Ce³⁺ en la muestra Pt/Cecom R. Estos hombros no se observan en las otras dos muestras. Esto indicaría que durante el transcurso de la reacción el Ce³⁺ se reoxida Ce⁴⁺.

En la *tabla VII.11* se presentan los datos obtenidos de los espectros de la *figura VII.16*.

Tabla VII.11. Análisis XPS para Pt/Cecom en diferentes etapas de reacción

Muestras	u''' (eV)	[%Ce ⁴⁺ /%Ce ³⁺]	Pt4f _{7/2} (eV)	O1s (eV)
Pt/Cecom R	916,1 (9,1) ^a	68/32 ^b	71,1(94) ^c 73,3 (6) ^c	528,9 531,4
Pt/CecomR _i	917 (10,3) ^a	77/23 ^b	72,5 (77) ^c 74,3 (23) ^c	529,5 531,6 533,1
Pt/CecomR _f	916,8 (10,9) ^a	81/19 ^b	72,8 (85) ^c 74,8 (15) ^c	529,4 531,5 533,4

a) Porcentaje obtenido de la relación de áreas = (pico u'''/área total de la región Ce3d)

b) Estimación del porcentaje de Ce⁴⁺ y Ce³⁺

c) Porcentaje correspondiente a cada una de las especies Pt presentes

En la tabla, se observan las EE de enlace asignadas al pico u''', las cuales son similares a las encontradas en bibliografía (24). Recordando, el pico u''' se asigna la especie Ce⁴⁺. Los porcentajes para Ce⁴⁺ (68 y 81%) y Ce³⁺ (32 y 19%) indican que el Ce se oxidó cuando fue sometido a las condiciones de reacción dado que aumentó la cantidad de Ce⁴⁺ presente en el catalizador.

VII.2.4.1.a.2. XPS O 1s

En la *figura VII.17* se presenta el espectro correspondiente al orbital O1s para las muestras analizadas en esta sección. En la *tabla VII.11* se muestran los valores de EE obtenidos para este orbital.

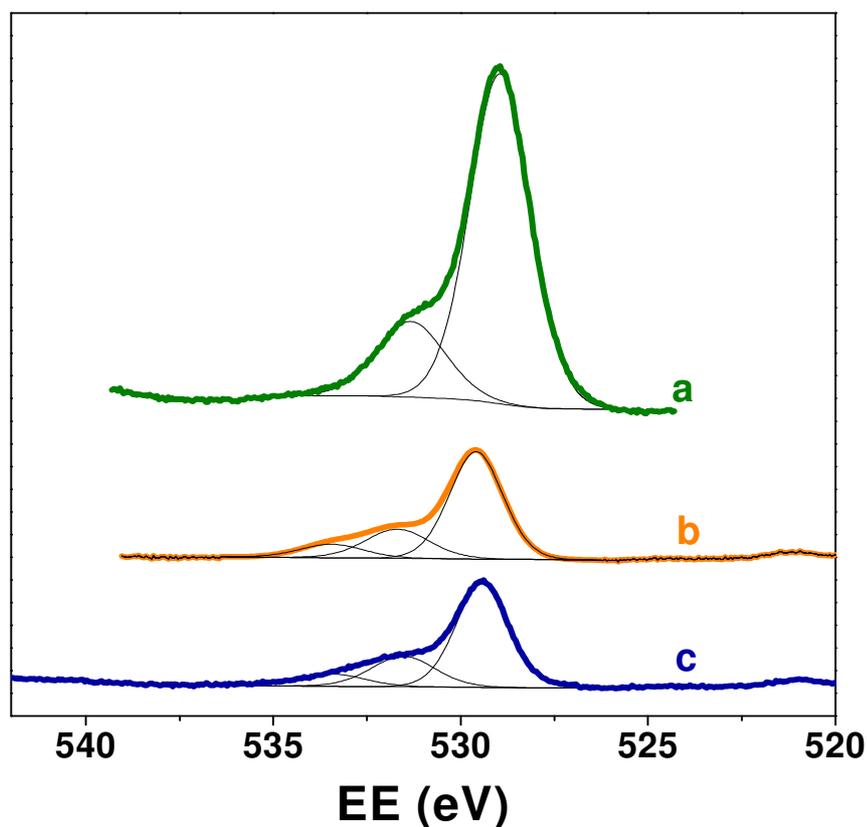


Figura VII.17. Espectro O1s. a. Muestra Pt/CecomR ; b. Muestra Pt/Cecom Ri; c. Muestra Pt/Cecom Rf

Al igual que lo analizado para las muestras de Pt/Cecom R con diferentes tratamientos (*Capítulo VI sección VI.4.9.1.b*) se observaron señales en el espectro del oxígeno en 528 y 532 eV aproximadamente. La señal principal ubicada a 528 - 529 eV correspondería a especies oxígeno de la red en la CeO₂ (25). Los picos observados a mayor energía de enlace, entre 531 y 533eV se atribuyen a especies oxígeno adsorbidas y especies hidroxilo superficiales (26 - 28).

VII.2.4.1.a.3. XPS Pt 4f_{7/2}

En la *figura VII.18* se presentan los espectros de los orbitales 4f del Pt, correspondientes a las muestras Pt/Cecom R; Pt/Cecom Ri y Pt/Cecom Rf. En la *tabla*

VII.11 se muestran sólo los valores de EE correspondiente a los orbitales 4f_{7/2}; el Δ_{EE} entre 4f_{7/2} y 4f_{5/2} fue 3,3 - 3,2 eV.

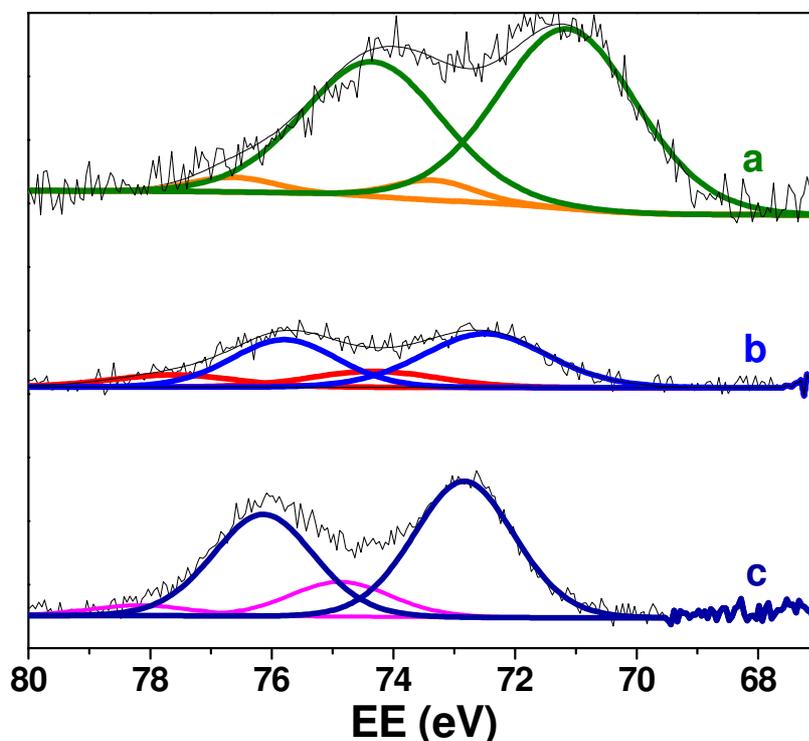


Figura VII.18. Espectro Pt 4f. a. Muestra Pt/Cecom R; b. Muestra Pt/Cecom R_f; c. Muestra Pt/Cecom R_f

Se resolvieron y se ajustaron las curvas en la zona de Pt 4f, al igual que lo expresado en el capítulo VI, teniendo en cuenta las Δ_{EE} , el ancho medio de los picos y las relaciones de áreas entre las especies principales. Para la muestra Pt/Cecom R (figura VII.18.a) se deconvolucionaron dos picos a 71,1 y 73,3 eV para la región Pt 4f. Como se indicó en el capítulo VI, la señal ubicada a 71,1 eV es atribuida a Pt⁰ mientras que la señal a 73,3 eV no se puede asignar a ninguna de las especies que corresponden al Pt en diferentes estados de oxidación. Esta especie fue llamada Pt^{δ+} (ver capítulo VI sección VI.4.9.1.c) sería partícipe de la formación de enlaces Pt—O—Ce.

Para la muestra Pt/Cecom R_i (figura VII.18.b), también se encontraron dos picos, a 72,6 y 74,6 eV en la región Pt4f, que se corresponderían en principio a especies oxidadas de Pt. Para la muestra Pt/Cecom R_f (figura VII.18.c), se deconvolucionaron dos picos a 72,8 y 74,8 eV. Esto muestra que finalizada la reacción, el Pt se encontraría en dos estados de oxidación (Pt²⁺ y Pt^{x+}), similares a los observados en la muestra Pt/Cecom C (ver Capítulo VI sección VI.4.9.1.c). El valor de EE de 72,8 eV sería algo más elevado que otros informados, posiblemente porque el Pt está soportado en CeO₂. La especie observada a 74,6 - 74,8eV podría ser atribuida a la oxidación de la especie Pt^{δ+}.

En la figura VII.19 se representa en un esquema en el que se interpreta el proceso en etapas:

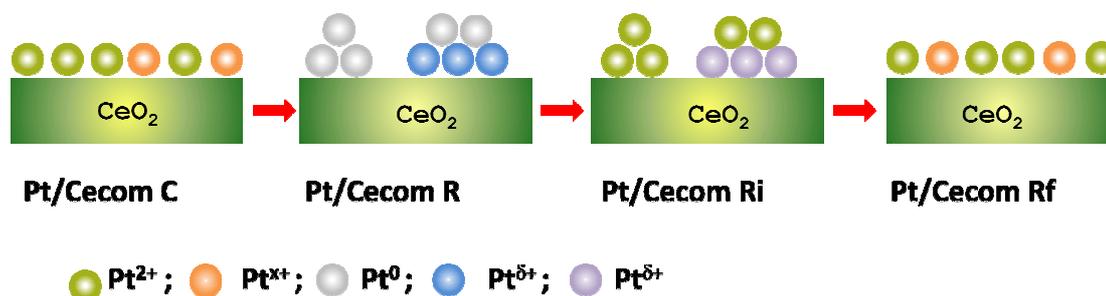


Figura VII.19. Representación de la superficie en diferentes etapas

En la figura se observa la representación de los diferentes estados en los que se encontrarían las partículas de platino. Al calcinar, el Pt se encontraría en estado Pt²⁺ y Pt^{x+}, esta última denominación fue dada ya que no se tiene la certeza de que el estado de oxidación sea Pt⁴⁺ (ver capítulo VI sección VI.4.9.1.c). Al reducir el catalizador en H₂, la mayor proporción de metal está como Pt⁰ pero una fracción de Pt permanecería en estado parcialmente oxidado denominado Pt^{δ+}. En una etapa de reacción intermedia

(400°C en atmósfera de reacción) el metal se oxidaría nuevamente a Pt²⁺ y a Pt^{δ+}, este último sería un estado de oxidación intermedio entre Pt⁰ y Pt^{x+}. Al finalizar la reacción, el Pt se encontraría oxidado como en el estado inicial.

Eriksson y col. (29) encontraron que para catalizadores de Rh/CeZr se generan dos especies de Rh atribuidas a Rh⁰ y Rh *parcialmente oxidado* que no se corresponde con Rh³⁺. La presencia de ceria fue determinante para que estén presentes estas especies luego de un tratamiento de reducción con H₂. Estas especies de Rh *parcialmente oxidado* no se observaron luego de la reducción de catalizadores de Rh/Zr. Por lo tanto, el hecho de que permanezca en un estado parcialmente oxidado fue atribuido a la presencia de cerio.

VII.2.5. Discusión

A partir de la caracterización de los soportes, CeO₂ comercial presentó mayor OSC y OSCC. En las experiencias RTP el catalizador Pt/Cecom consume más cantidad de H₂ por masa de catalizador que el resto de las muestras a pesar que el grado de reducción resultó ser del 30% (ver *capítulo VI*). Por lo tanto es de prever que sobre este catalizador (Pt/Cecom) se generen más vacancias de oxígeno y, en consecuencia, haya mayor movilidad de las especies sobre la superficie. La formación de vacancias de O₂ en la superficie se podría representar de la siguiente forma:

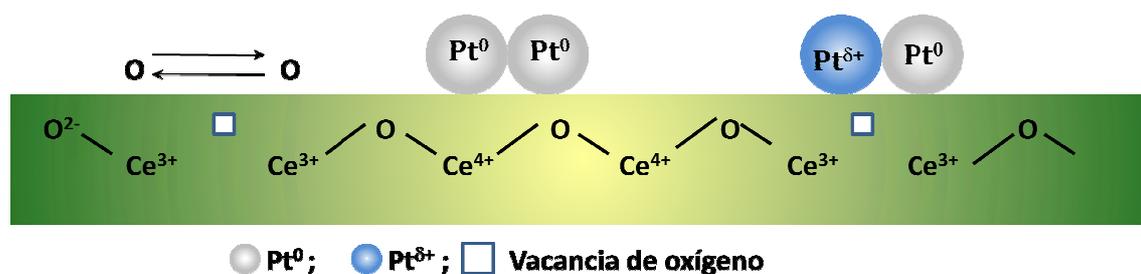


Figura VII.20. Representación de la superficie reducida de Pt/Cecom

Por otro lado, la mayor actividad al comienzo de la reacción de oxidación de metano en catalizadores soportados en Pt/Cecom podría estar asociada a la presencia de la especie Pt^{δ+} y, fundamentalmente a la presencia de vacancias de oxígeno en la ceria. En la *figura VII.21* se muestra un esquema que representa esta situación.

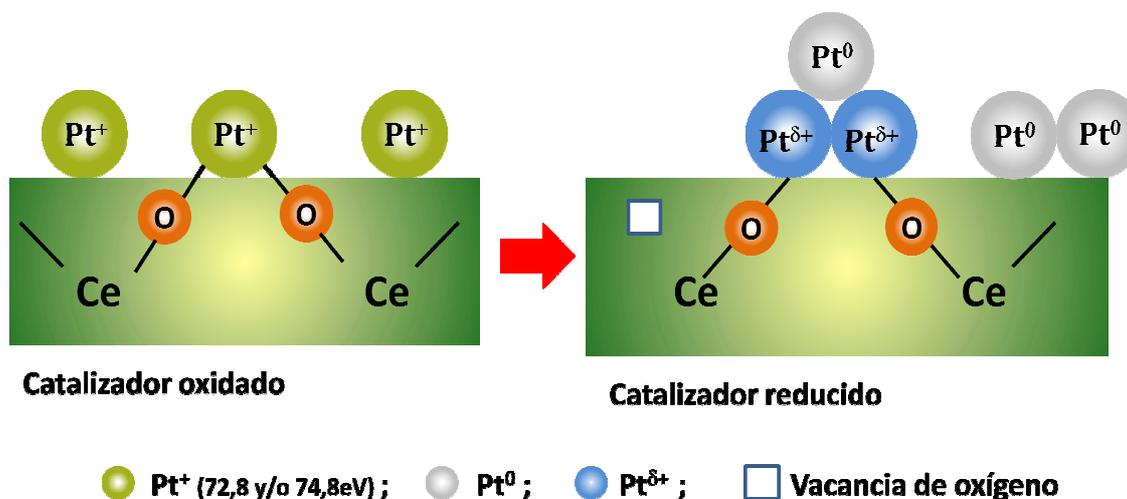


Figura VII.21. Representación de la formación del enlace Ce—O—Pt de Pt/Cecom

En el esquema se representó como Pt⁺ a las dos especies observadas por XPS (72,8 y 74,6 eV). La reducción traería como consecuencia la generación de especies Pt^{δ+} que favorecerían la formación del enlace Pt—O—Ce.

Las experiencias de XPS realizadas antes y después de la actividad catalítica, mostraron diferencias en el estado de oxidación del Pt (Pt⁰ y especies de Pt oxidado). Además, se observó un aumento en el porcentaje de Ce⁴⁺, lo que indica que la especie Ce³⁺ se estaría reoxidando durante las experiencias de actividad catalítica. Esta reoxidación, podría estar relacionada con la pérdida de vacancias de oxígeno y, en consecuencia, podría ser una de las causas de la desactivación del catalizador. Esto involucra admitir que las especies de Ce participan del sitio activo del catalizador junto con el Pt metálico. Finalizada la experiencia de actividad catalítica el Pt superficial se encontraría en estado oxidado.

Para esta reacción evaluada en catalizadores soportados en óxido de cerio, Bozo y col. (1) plantearon que el mecanismo de oxidación total de metano tiene lugar en la interfase del catalizador a un mecanismo rédox. Este mecanismo involucraría la reacción del metano disociado con el oxígeno de la red del soporte.

En las muestras preparadas con alúmina impregnada con alto porcentaje de óxido de cerio (Pt/20CeA y Pt/15CeA) podría ser válido lo propuesto para el catalizador Pt/Cecom.

VII.3. CONCLUSIONES

La adición de óxido de cerio a la alúmina no mejora sustancialmente la actividad del catalizador para la oxidación total de propano y propileno. Para ambas reacciones el catalizador más activo fue Pt/Cecom pero se desactiva a lo largo del tiempo. La desactivación es reversible ya que la actividad se recupera luego de tratamientos en diferentes atmósferas a alta temperatura.

Durante la reacción de oxidación total de metano, la actividad de los catalizadores de Pt aumentó al incrementar el contenido de cerio agregado a la alúmina. El catalizador más activo para esta reacción fue Pt/Cecom. La mayor actividad observada en este catalizador se podría atribuir presencia de la especie Pt^{δ+} que favorecería la formación enlaces Pt—O—Ce y también a la presencia de vacancias de oxígeno.

Para las tres reacciones evaluadas, la mayor actividad para el catalizador Pt/Cecom estaría relacionada con las propiedades rédox del soporte, ya que la reducibilidad de esta muestra y la OSC fueron superiores que para el resto de los catalizadores. Las vacancias de oxígeno serían regeneradas luego de tratamientos en diferentes atmósferas a alta temperatura y posterior reducción en H₂. La desactivación observada en los catalizadores Pt/CeO₂ depende de la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción y del hidrocarburo.

VII.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) C. Bozo, N. Guilhaume, J.M. Herrmann - *J. Catal.* 203 (2001) 393
- (2) S.H. Oh, P.J. Mitchell, R.M. Siewerti - *J.Catal.* 132 (1991) 287
- (3) C. Serre, F. Garin, G. Belot, G. Maire – *J. Catal.* 141 (1993) 9
- (4) Y. F. Yu Yao – *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* (19) 1980 293
- (5) M.J. Tiernan, O.E. Finlayson – *Appl. Catal. B: Environ.* 19 (1998) 23
- (6) Y. Yu Yao - *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980) 293
- (7) T.F. Garetto, E. Rincón, C.R. Apesteguía – *Appl. Catal. B: Environ.* 48 (2004) 167
- (8) M.S. Avila, Ch.I. Vignatti, C.R. Apesteguía, V. Venkat Rao, K. Chary, T.F. Garetto - *Catal Lett* 134 (2010) 118
- (9) Ch. Vignatti, M.S. Avila, C.R. Apesteguía, T.F. Garetto - *Int. J. Hydrogen Energy* doi:10.1016/j.ijhydene.2010.04.180
- (10) T.F. Garetto, C.R. Apesteguía – *Catal. Today* 62 (2000) 189
- (11) C. Bozo, E. Garbowski, N. Guilhaume, M. Primet – *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 581
- (12) Y. Azizi, C. Petit, V. Pitchon – *J. Catal.* 269 (2010) 26
- (13) J.M.A. Harmsen, J.H.B.J. Hoebink, J.C. Schouten - *Topics in Catalysis Vols. 16/17* (2001) 397
- (14) T.F. Garetto, E. Rincón, C.R. Apesteguía - *Actas 11 ° Cong. Bras. de Catalisis, BentoGonçalves , Brasil, (2001) 554*
- (15) M. Lyubovsky, L. Pfefferle – *Catal. Today* 47 (1999) 29
- (16) D. Roth, P. Gélin, M. Primet, E. Tena – *Appl. Catal. A: Gen.* 203 (2000) 37
- (17) F.H. Ribeiro, M. Chow, R.A. Dalla Beta - *J. Catal.* 146 (1994) 537
- (18) D.J. Fullerton, A.V.K. Westwood, R. Brydson, M.V. Twigg, J.M. Jones – *Catal. Today* 81 (2003) 659
- (19) T. Maillot, C. Solleau, J. Barbier, D. Duprez – *Appl. Catal. B: Environ.* 14 (1997) 85
- (20) R. Burch, F.J. Urbano - *Applied Catalysis A: General* 124 (1995) 121

- (21) S. Damyanova, J.M.Bueno - *Appl.Catal. A: Gen.* 253 (2003) 135
- (22) X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto - *Appl. Catal. B: Environ.* 56 (2005) 69
- (23) F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, R. Burch - *Appl. Catal. A: Gen*289 (2005) 104
- (24) J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano – *J. Catal.* 210 (2002) 127
- (25) E. Abi-aad, R. Bechara, J. Grimblot, A Aboukais - *Chem. Mater.* 5 (1993) 79
- (26) A.C.S.F.Santos, S. Damyanova, G.N.R.Teixeira, L.V. Mattos, F.B. Noronha, F.B. Passos J.M.C. Bueno. *Appl.Catal. A: Gen.* 290 (2005) 123
- (27) J. Fan, X. Wu, L. Yang, D. Weng – *Catal. Today* 126 (2007) 303
- (28) C. Hardacre, R.M. Ormerod, R.M. Lambert – *J. Phys. Chem.* (98)1994 10901
- (29) S. Eriksson, S. Rojas, M Boutonnet, J.L.G. Fierro - *Applied Catalysis A: General* 326 (2007) 8

CAPÍTULO VIII

Conclusiones finales

VIII.1.	INTRODUCCIÓN.....	VIII-2
VIII.2.	SISTEMA CATALÍTICO Pt/V₂O₅-TiO₂.....	VIII-2
VIII.3.	SISTEMA CATALÍTICO Pt/V₂O₅-Al₂O₃	VIII-3
VIII.4.	SISTEMA CATALÍTICO Pt/CeO₂ y Pt/CeO₂ -Al₂O₃.....	VIII-4
VIII.5.	TRABAJO A FUTURO	VIII-5

VIII.1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de esta tesis fue desarrollar catalizadores de Pt soportados modificados con óxidos reducibles que promovieran eficiente y selectivamente reacciones de oxidación total de hidrocarburos. La actividad de los catalizadores fue dependiente del tipo de hidrocarburo y de los soportes utilizados. Los catalizadores fueron preparados, caracterizados y evaluados catalíticamente. A continuación se resumen las conclusiones obtenidas.

VIII.2. SISTEMA CATALÍTICO Pt/V₂O₅-TiO₂

Se evaluaron catalizadores de Pt soportado en óxido de titanio modificado con óxido de vanadio, Pt/V₂O₅-TiO₂, en las reacciones de oxidación total de propano y benceno.

Para ambas reacciones, el comportamiento catalítico de estas muestras fue similar. Los soportes V₂O₅/TiO₂ fueron más activos que el TiO₂ sin promover. Al aumentar la cantidad de vanadio se observó un aumento en la actividad catalítica para ambas reacciones, que se manifestó como una disminución en la T⁵⁰ y un aumento en la velocidad intrínseca de reacción. Para cargas de V₂O₅ que superaron los valores de la monocapa, la actividad catalítica en ambas reacciones prácticamente no se modificó. La velocidad de reacción aumentó drásticamente con el agregado de Pt a V₂O₅/TiO₂, por lo tanto, ambas reacciones se producirían esencialmente sobre los sitios metálicos. El incremento de la carga de vanadio en los catalizadores Pt/V₂O₅-TiO₂ produjo un efecto negativo en la actividad catalítica, siendo las muestras con mayor porcentaje de V₂O₅ las menos activas. De los resultados de caracterización, la dispersión metálica aumentó al

incrementar la carga de vanadio, mientras que la actividad intrínseca disminuyó al aumentar la dispersión del Pt. Esto sugiere que las reacciones de oxidación de propano y benceno son sensibles a la estructura sobre catalizadores Pt/V₂O₅-TiO₂ siendo preferencialmente promovidas por cristales más grandes de Pt.

VIII.3. SISTEMA CATALÍTICO Pt/V₂O₅-Al₂O₃

Se evaluaron soportes y catalizadores de Pt soportado en alúmina modificada con óxido de vanadio (Pt/V₂O₅-Al₂O₃) para las reacciones de oxidación de propano y benceno. La caracterización de las muestras mostró que la adición de óxido de vanadio a la alúmina aumentó significativamente la densidad de sitios ácidos del soporte, generando sitios ácidos de Brønsted.

La actividad catalítica de los soportes, V₂O₅-Al₂O₃, para la oxidación total de propano, no varió significativamente con la carga de vanadio en la muestra. En la mayoría de las muestras no se alcanzó 100% de selectividad hacia CO₂, generando productos de oxidación parcial. Esto podría deberse a que los catalizadores de V₂O₅-Al₂O₃ son activos para la reacción de dehidrogenación oxidativa de alcanos.

El agregado de Pt mostró resultados favorables comparando lo obtenido en las experiencias para los soportes. Para las muestras Pt/V₂O₅-Al₂O₃ se observó un incremento en la velocidad intrínseca de reacción con la carga de vanadio. Además, no se observaron productos de oxidación parcial. Este incremento de la actividad intrínseca del Pt en la oxidación de propano se podría atribuir a la interacción entre las pequeñas partículas de Pt con los sitios ácidos superficiales. Esto podría incrementar la resistencia a la oxidación del platino en atmósfera oxidante.

Para la oxidación de benceno, los soportes $V_2O_5-Al_2O_3$ fueron activos aumentando la actividad con el contenido de vanadio. El agregado de Pt aumenta drásticamente la actividad en la oxidación de benceno. En estos catalizadores, Pt/ $V_2O_5-Al_2O_3$, la dispersión del Pt aumenta con el contenido de vanadio. En contraste, la actividad intrínseca de oxidación de benceno sobre catalizadores disminuye al aumentar la carga de V_2O_5 . Esto sería consecuencia de que la reacción es sensible a la estructura, siendo preferentemente promovida por cristales grandes de Pt.

VIII.4. SISTEMA CATALÍTICO Pt/CeO₂ y Pt/CeO₂-Al₂O₃

Se evaluaron soportes y catalizadores de Pt soportado en óxido de cerio y alúmina modificada con óxido de cerio (Pt/CeO₂ y Pt/CeO₂-Al₂O₃) en las reacciones de oxidación de propano, propileno y metano.

Las experiencias realizadas para la oxidación total de propano y propileno mostraron que la adición de CeO₂ a la Al₂O₃ no mejoró la actividad catalítica. Entre los catalizadores de la serie Pt/CeO₂-Al₂O₃, prácticamente no se observaron diferencias en los resultados de actividad catalítica. Los catalizadores más activos fueron los soportados sobre CeO₂ pero se desactivaron a lo largo de tiempo para ambas reacciones. Esta desactivación es reversible ya que la actividad se recupera luego de tratamientos en diferentes atmósferas (N₂; H₂; O₂) a alta temperatura.

Con respecto a la oxidación total de metano se encontró que el agregado de CeO₂ a la Al₂O₃ mejoró la actividad catalítica del Pt con respecto a los catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃. El catalizador que presentó mayor actividad fue Pt/CeO₂. Este último catalizador y los catalizadores con 15 y 20% de cerio se desactivaron durante las experiencias de actividad catalítica. Para esta reacción, la desactivación también fue

reversible ya que los sitios activos se regenerarían luego de tratamientos en H₂ a alta temperatura. La desactivación fue atribuida en principio, a la oxidación de las especies activas y al consumo de las vacancias de oxígeno.

Para todas las reacciones de oxidación estudiadas, la mayor actividad observada para el catalizador Pt/CeO₂ estaría relacionada con las propiedades rédox del soporte. Las vacancias de oxígeno y la presencia Pt—O—Ce serían las responsables de la mayor actividad en los catalizadores de Pt/CeO₂. Este enlace, Pt—O—Ce, estaría favorecido por la presencia de una especie parcialmente reducida de platino denominada Pt^{δ+}. Las vacancias de oxígeno serían regeneradas luego de tratamientos en diferentes atmósferas a alta temperatura y posterior reducción en H₂. La desactivación observada en los catalizadores Pt/CeO₂ depende de la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción y del hidrocarburo.

VIII.5. TRABAJO A FUTURO

En base a los resultados obtenidos en el desarrollo de esta tesis doctoral, donde la actividad del Pt depende del tipo de hidrocarburo y del soporte, se pretende complementar este trabajo mediante una serie de actividades.

A continuación se enumeran las tareas puntuales a realizar para complementar el trabajo de tesis:

1. Para un dado hidrocarburo, evaluar la reacción de oxidación modificando el soporte con el agregado de agentes que modifiquen la reducibilidad del mismo (TiO₂/CeO₂, TiO₂/Al₂O₃ entre otros).

2. Analizar la desactivación de los catalizadores Pt/CeO₂ para las reacciones de oxidación total de propano y propileno. Esto incluirá la regeneración de los catalizadores luego de las reacciones de actividad, en diferentes atmósferas y a diferentes temperaturas.
3. Realizar experiencias complementarias de caracterización para determinar la presencia de especies óxidos y superóxidos que podrían intervenir en los posibles mecanismos.
4. Realizar experiencias complementarias de caracterización para determinar la presencia de especies carbonatos que podrían ser las responsables de la desactivación de los catalizadores Pt/CeO₂ en las reacciones de oxidación total de propano y propileno.
5. Realizar experiencias complementarias de regeneración del catalizador Pt/CeO₂, con el objetivo de reducir el Pt pero no el CeO₂. De esta manera se pretende profundizar el rol de las especies Pt y Ce⁺⁴; Ce⁺³ y vacancias de oxígeno en el mecanismo de oxidación total de metano.
6. Evaluar la posibilidad de utilizar técnicas más avanzadas para estudiar estas reacciones y la presencia de las diferentes especies activas en el soporte y el metal. Estas experiencias deberían ser realizadas fuera del país dado que no se cuenta con técnicas tan avanzadas como se pretende.