



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DE
SISTEMAS BIMETÁLICOS A BASE DE Cu SOPORTADOS
EN CeO₂ CON DISTINTA MORFOLOGÍA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JUAN FELIPE ESPINO RUIZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Dra. Aida Gutiérrez Alejandre**
VOCAL: **Profesor: Dr. Rodolfo Zanella Specia**
SECRETARIO: **Profesor: Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero**
1er. SUPLENTE: **Profesor: Dr. Juan Arturo Mendoza Nieto**
2° SUPLENTE: **Profesor: Dra. Anna Kozina**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Reactividad Catalítica de Nanomateriales 1 y 2. Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México.

Circuito de la investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, Ciudad de México.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Luciano Antonio Gómez Cortés

SUSTENTANTE:

Espino Ruiz Juan Felipe

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
1. ANTECEDENTES	4
1.1 Problemática ambiental asociada al uso de combustibles fósiles	4
1.2 Perspectiva energética global	6
1.3 El hidrógeno como vector energético	8
1.3.1 Importancia del hidrógeno	8
1.3.2 Métodos de producción	10
1.3.3 Aplicaciones.....	11
1.4 Óxido de cerio (IV), CeO ₂	12
1.4.1 Generalidades	12
1.4.2 Estructura y propiedades	13
1.4.3 Reactividad de ceria nanoestructurada	16
1.5 Catalizadores bimetálicos	17
1.6 Descomposición de metanol	20
1.6.1 Rutas de reacción propuestas	22
1.6.2 Catalizadores empleados	24
1.7 Oxidación de monóxido de carbono.....	25
1.7.1 Catalizadores empleados	26
OBJETIVOS E HIPÓTESIS	27
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	28
2.1 Síntesis de los materiales	28
2.1.1 Síntesis de CeO ₂ con morfología de nanobarras por el método hidrotermal.....	28
2.1.2 Síntesis de catalizadores soportados por impregnación húmeda.....	30
2.2 Caracterización física de los materiales.....	32
2.2.1 Adsorción física de nitrógeno	32
2.2.2 Difracción de rayos X (XRD).....	34

2.2.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM) / Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS).....	35
2.2.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	37
2.3	Caracterización Química de los materiales.....	39
2.3.1	Reducción a temperatura programada (TPR).....	39
2.3.2	Oxidación a temperatura programada (TPO)	41
2.4	Evaluación de la actividad y la selectividad catalíticas.....	42
2.4.1	Descomposición de metanol.....	43
2.4.2	Oxidación de monóxido de carbono	45
2.5	Evaluación de la actividad catalítica en función del tiempo.....	46
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
3.1	Caracterización física y química de los materiales.....	48
3.1.1	Composición química	48
3.1.2	Propiedades texturales	50
3.1.3	Morfología.....	53
3.1.4	Fases y estructura cristalina	54
3.1.5	Dimensiones y superficies expuestas.....	58
3.1.6	Propiedades de reducción	65
3.2	Propiedades catalíticas en la descomposición de metanol	69
3.2.1	Conversión de CH ₃ OH en función de la temperatura	69
3.2.2	Selectividad en función de la temperatura.....	72
3.3	Propiedades catalíticas en la oxidación de monóxido de carbono	78
3.3.1	Conversión de CO en función de la temperatura.....	78
3.4	Ensayos de desactivación.....	79
3.4.1	Descomposición de metanol.....	79
4.	CONCLUSIONES	84
	BIBLIOGRAFÍA	85
	ANEXO A (Preparación de catalizadores adicionales oxidación CO)	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Anomalías en la temperatura global (enero-noviembre) en mar y tierra desde 1880 hasta 2018 con respecto al promedio del siglo XX [8].	5
Figura 1.2. Tendencias en la distribución de las fuentes de energía primaria hacia 2040 [3].	7
Figura 1.3. Métodos de producción de hidrógeno existentes [18].	11
Figura 1.4. Celda unitaria de CeO_2 .	14
Figura 1.5. Posibles tipos de defectos en la red de CeO_2 .	16
Figura 1.6. Facetas expuestas por CeO_2 en distintas morfologías. Las esferas rojas y verdes representan iones de Ce y O, respectivamente.	17
Figura 1.7. Tipos de nano-aleaciones bimetálicas: a), b) mixta; c), d) sub cúmulos segregados y e)-g) núcleo coraza.	18
Figura 1.8. Algunas rutas propuestas para la descomposición de metanol.	23
Figura 2.1. Tipos de isothermas de adsorción-desorción según la clasificación de la IUPAC.	33
Figura 2.2. Representación de la ley de Bragg.	34
Figura 2.3. Sistema experimental empleado para las pruebas de actividad en la reacción de descomposición de metanol.	44
Figura 2.4. Sistema experimental empleado para las pruebas de actividad en la reacción de oxidación de CO.	46
Figura 3.1. Espectros EDS representativos de catalizadores bimetálicos $0.5\text{Cu}0.5\text{Ag}/\text{CeO}_2$ (a) y $0.5\text{Cu}0.5\text{Ni}/\text{CeO}_2$ (b).	48
Figura 3.2. Imagen representativa de las zonas analizadas por EDS de los catalizadores soportados.	49

Figura 3.3. Isotermas de adsorción de N ₂ presentadas por catalizadores reducidos Cu/CeO ₂ -A y Cu/CeO ₂ -B.....	51
Figura 3.4. Imágenes SEM de CeO ₂ comercial (a), (b) y de CeO ₂ sintetizado con morfología de nanobarras (c), (d).....	53
Figura 3.5. Difractogramas de catalizadores mono y bimetálicos Cu-Ni soportados en ceria comercial (a) y nanobarras de ceria (b). En la ampliación se observa la zona de aparición de picos de difracción de los metales Cu, Ni.....	54
Figura 3.6. Difractogramas de catalizadores mono y bimetálicos Cu-Ag soportados en ceria comercial (A) y nanobarras (B) con ampliaciones de las zonas de difracción de los metales: i) 36-46°, ii) 62-68° y iii) 75-85° en 2θ.	57
Figura 3.7. Imágenes TEM Y HRTEM de CeO ₂ comercial.....	59
Figura 3.8. Imágenes TEM y HRTEM de nanobarras de CeO ₂	60
Figura 3.9. Distribución de longitud y anchura de nanobarras de CeO ₂	61
Figura 3.10. Imágenes TEM y HRTEM de catalizadores monometálicos reducidos Cu/CeO ₂ -B: (a), (b) y Ni/CeO ₂ -B: (c), (d).....	62
Figura 3.11. Imágenes TEM y HRTEM de catalizadores bimetálicos 0.9Cu0.1Ni/CeO ₂ -B: (a), (b) y 0.5Cu0.5Ni/CeO ₂ -B: (c), (d).....	63
Figura 3.12. Imágenes TEM (HAADF) de catalizadores bimetálicos 0.9Cu0.1Ni/CeO ₂ -B (a) y 0.5Cu0.5Ni/CeO ₂ -B (b).....	63
Figura 3.13. Imágenes en TEM campo claro (a), HAADF-STEM (b) y HRTEM (c), del catalizador monometálico Ag/CeO ₂ -B.	64
Figura 3.14. Distribución de tamaño de partícula (diámetro) de Ag soportado en nanobarras de CeO ₂	65
Figura 3.15. Perfiles de reducción H ₂ -TPR de catalizadores, a) Cu-Ni/CeO ₂ -A y b) Cu-Ni/CeO ₂ -B.....	68

Figura 3.16. Perfiles de reducción de catalizadores Cu-Ag/CeO ₂ -A (a) y Cu-Ag/CeO ₂ -B (b).	69
Figura 3.17. Curvas de actividad en función de la temperatura presentadas por catalizadores Cu-Ni soportados en CeO ₂ : a) comercial, b) Nanobarras de ceria..	71
Figura 3.18. Curvas de selectividad a H ₂ en función de la conversión de MeOH en catalizadores Cu-Ni soportados en CeO ₂ comercial (a) y nanobarras sintetizadas (b). Se distinguen zonas de i) baja (< 10%, 150°C), ii) media (35-45%, 250-350°C) y iii) alta conversión (100%, 400-450°C).....	73
Figura 3.19. Curvas de actividad de catalizadores Cu-Ag en la reacción de descomposición de metanol.....	76
Figura 3.20. Curvas de selectividad en función de la conversión de MeOH de catalizadores Cu-Ag soportados en ambos tipos de CeO ₂	77
Figura 3.21. Curvas de actividad de catalizadores Cu-Ag soportados evaluados en la reacción de oxidación de CO. Condiciones experimentales: 0.070 g de catalizador + 0.080 g de arena de cuarzo, a flujo constante de 5%CO/Ar (40mL/min) y 10% O ₂ /Ar (20mL/min).	78
Figura 3.22. Estabilidad catalítica presentada por catalizadores bimetálicos Cu-Ni y monometálico Cu soportados en nanobarras de CeO ₂ , durante 24 horas a temperatura constante de 250°C.....	80
Figura 3.23. Caracterización después de prueba de estabilidad durante 24 h a 250°C. Perfiles TPO de catalizadores Cu/CeO ₂ -B y Cu-Ni/CeO ₂ -B.	83

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Concentraciones del agente precursor y precipitante empleadas en la síntesis hidrotermal de nanobarras de CeO ₂	29
Tabla 3.1. Comparación entre la composición nominal y la determinada experimentalmente por EDS.	49
Tabla 3.2. Propiedades texturales de los catalizadores reducidos.....	52
Tabla 3.3. Propiedades cristalográficas mediante el refinamiento por el método de Rietveld.	56
Tabla 3.4. Datos comparativos del consumo de hidrógeno teórico estequiométrico y el proporcionado por el análisis de TPR.....	67
Tabla 3.5. Selectividad hacia CO, CH ₄ , CO ₂ Y H ₂ O en zonas de i) baja (150°C), ii) media (250-350°C) y iii) alta conversión (400-450°C) (ver figura 3.20), de catalizadores Cu-Ni soportados en CeO ₂	75

GLOSARIO DE SIGLAS Y TÉRMINOS

GEI	Gases de efecto invernadero
CFC	Clorofluorocarbonos
ppm	Partes por millón
Ceria	Óxido de cerio (IV), CeO ₂
CeO _{2-x}	Óxidos no estequiométricos de cerio
Zirconia	Óxido de Zirconio, ZrO ₂
Titania	Óxido de titanio, TiO ₂
Redox	Óxido-reducción
OSC	Capacidad de almacenamiento de oxígeno
MeOH, CH ₃ OH	Metanol
(CH ₃) ₂ O	Dimetil éter (DME)
H ₂ CO	Formaldehído
HCOOCH ₃	Formiato de metilo
ΔH°	Entalpía estándar de reacción
WGS	Desplazamiento de gas de agua
BET	Brunauer–Emmett–Teller
rpm	Revoluciones por minuto
eV	Electrón volts
kJ	Kilo joule
V _{ads}	Volumen de N ₂ adsorbido sobre la superficie de catalizador
STEM	Microscopía electrónica de transmisión por barrido
HAADF	Campo oscuro anular de amplio ángulo
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TPR	Reducción a temperatura programada
TPO	Oxidación a temperatura programada
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

FFT	Transformada rápida de Fourier
TCD	Detector de conductividad térmica
EDS	Espectroscopia de rayos x por energía dispersiva
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
GC	Cromatografía de gases
X (%)	Conversión porcentual de metanol
PDF	Archivo de difracción de polvos
FCC	Cúbica centrada en las caras

RESUMEN

En el presente proyecto de tesis se estudiaron catalizadores bimetálicos Cu-Ni y Cu-Ag de composición diversa, soportados en CeO₂ comercial Alfa Aesar y en CeO₂ sintetizado por el método hidrotermal, con una morfología de nanobarras. El objetivo fue, por una parte, estudiar el efecto de la composición metálica y, por otra, el efecto de la morfología del soporte.

Se prepararon los catalizadores monometálicos de Cu, Ag y Ni, y los respectivos bimetálicos con dos composiciones metálicas, una rica en cobre y otra equimolar. Se utilizó el método de impregnación y co-impregnación húmeda.

Las propiedades catalíticas de monometálicos y bimetálicos fueron estudiadas usando dos reacciones prueba; la descomposición de metanol (poniendo énfasis en la producción de hidrógeno) y la oxidación de CO. Ambos sistemas bimetálicos, Cu-Ni y Cu-Ag fueron evaluados en la primera reacción, mientras que solo Cu-Ag lo fue en la segunda. Para la descomposición de metanol se realizaron experimentos para conocer la actividad, selectividad y estabilidad catalíticas. Para la oxidación de CO, únicamente se analizó el efecto de la temperatura de reacción en la actividad del catalizador. Los reactivos y productos fueron analizados mediante cromatógrafos de gases acoplados a sistemas de reacción.

Se llevaron a cabo estudios de caracterización física y química: espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica (ME), fisisorción de nitrógeno (BET) y reducción a temperatura programada (TPR) para conocer su composición química, sus propiedades texturales, estructurales y de reducción.

Las propiedades catalíticas de los catalizadores fueron afectadas de manera positiva por la sinergia entre metales, así como por la particular interacción con los planos expuestos de las nanobarras de ceria. El sistema Cu-Ni fue adecuado en la descomposición de metanol. Aunque Ag no resultó ser un metal considerablemente activo para esta última reacción, sí fue el caso en la oxidación de CO, donde además, al combinarse con Cu mejora su actividad catalítica.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la mayor parte de la producción energética global proviene de fuentes no renovables, lo cual conlleva marcadas desventajas tales como el desabasto de las mismas en el futuro cercano, así como problemas de contaminación asociados a su producción y uso.

En cuanto a combustibles aplicados al transporte, se han desarrollado diversas alternativas limpias, entre las que destaca el uso del hidrógeno para generar energía eléctrica mediante celdas de combustible o por combustión directa. En este aspecto, los alcoholes se perfilan como acarreadores indirectos de hidrógeno, ya que es posible una transformación catalítica *in-situ* de estos combustibles líquidos, para la obtención de un gas rico en hidrógeno. Entre los alcoholes, el metanol posee características de interés, como tener la mayor relación hidrógeno/carbón (4:1), además de ser más barato de producir en un factor de dos, comparado con el etanol.

El hidrógeno se puede obtener por varias vías catalíticas a partir del metanol (oxidación parcial, reformado, etc.), sin embargo es de interés el estudio de la reacción de descomposición debido a que representa una reacción relativamente sencilla y eficiente, con baja cantidad de subproductos indeseados, además de que al ser una reacción endotérmica, el calor requerido puede provenir de procesos combinados de optimización de energía, aprovechando el calor liberado en etapas exotérmicas, como en los motores de combustión interna de hidrógeno, por citar algún ejemplo.

Por otra parte, el monóxido de carbono (CO) es uno de los contaminantes más importantes generado principalmente por la combustión incompleta de la gasolina en los automóviles, pero también con un aporte importante de la industria en general, además de algunas fuentes naturales como las algas de los océanos o la oxidación del CH₄ producido por la descomposición anaerobia de la materia orgánica. En este marco, la reacción de oxidación de CO permite eliminar a este compuesto tóxico además de que desde un punto de vista científico es una de las

reacciones más estudiadas, y permite entender de manera fundamental las propiedades catalíticas de diversos catalizadores heterogéneos complejos.

En cuanto al soporte catalítico, el óxido de cerio (IV) (CeO_2) se distingue como un material con una destacada capacidad de almacenamiento de oxígeno y presenta un efecto dependiente de la morfología en las reacciones químicas en las que participa como catalizador o soporte debido a la diferente reactividad de planos expuestos.

Los metales nobles son catalizadores activos para las reacciones antes mencionadas, sin embargo, es deseable desarrollar catalizadores que sean activos, selectivos y estables basados en fases activas distintas y de menor costo. En este sentido el cobre, el níquel y la plata pueden considerarse como opciones a investigar. México es productor mundial de cobre y plata.

1. ANTECEDENTES

1.1 Problemática ambiental asociada al uso de combustibles fósiles

Durante miles de años la absorción de radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre (debido a la incidencia de la radiación solar), por parte de algunas moléculas en la atmósfera de la Tierra (principalmente CO₂, O₃ y H₂O) han evitado que esta radiación escape, y debido a que una parte es re-irradiada hacia la superficie, se produce una elevación de la temperatura de la misma [1]. Esto es a lo que se le llama efecto invernadero, y hace que la luz solar sea más eficiente para calentar la atmósfera y elevar su temperatura media. Sin el efecto invernadero que le da a nuestro planeta su atmósfera con el 0.03% de CO₂ y el resto de GEI, estaríamos perpetuamente congelados, con una temperatura media global de cerca de -15°C en lugar de los muy confortables 17°C, que corresponde a la temperatura media del planeta [1,2]. Este fenómeno a menudo se denomina efecto invernadero "primario". El argumento de que los gases de efecto invernadero primarios han mantenido nuestro planeta en una temperatura constante presupone que sus concentraciones también se han mantenido aproximadamente constantes durante largos períodos de tiempo [1].

Sin embargo, las concentraciones de CO₂, CH₄ y, en menor medida O₃, se han incrementado significativamente durante los últimos 264 años. Es el aumento de estos y otros gases de efecto invernadero los que han causado un efecto invernadero "secundario" durante este período de tiempo, y con ello, un incremento en las anomalías de la temperatura media global de hasta cerca de 1°C los últimos cincuenta años (figura 1.1), que la mayoría de los científicos cree que estamos experimentando hoy en día [1]. Y es que, aunque los GEI combinados constituyen solo alrededor del 0.03% del volumen atmosférico, tienen un profundo impacto en el clima de la Tierra [3].

Los GEI en la atmósfera son en gran parte aportados por actividades humanas, y en el caso del CO₂, las actividades antropogénicas como la combustión de

combustibles fósiles, la deforestación y desertificación, contribuyen en 50% a su incremento [4,5]. Además del CO₂, los GEI están compuestos por el (a) metano (CH₄), que se descarga a través del cultivo de arroz, ganadería, quema de biomasa, minería de carbón, ventilación de gases naturales, vertedero y uso de combustible de madera, (b) óxido nitroso (N₂O), que se libera a través de la agricultura, combustión de combustibles fósiles y uso de convertidores catalíticos en automóviles, y (c) clorofluorocarbono (CFC), que es producido por acondicionadores de aire, congeladores, solventes y aislantes [5]. Es por ello que potencialmente, el problema ambiental más importante relacionado con la utilización de la energía generada a partir de fuentes fósiles es el efecto invernadero [5], y causante del cambio climático, que se ha hecho cada vez más presente, sobre todo en las últimas cuarenta décadas, y es probable que amenace todas las formas de vida en la Tierra. El impacto se sentirá más en la salud de las personas, agricultura, silvicultura, recursos hídricos, modificación de la línea costera, cambios en el nivel del mar, migración humana, comportamiento psicológico, industria, energía y economía nacional [6-7]. Además, el calentamiento global y los cambios relacionados en el clima tienen incluso el potencial de provocar una agitación social violenta (implosión) en el futuro, si no se abordan de manera rápida y adecuada [5].

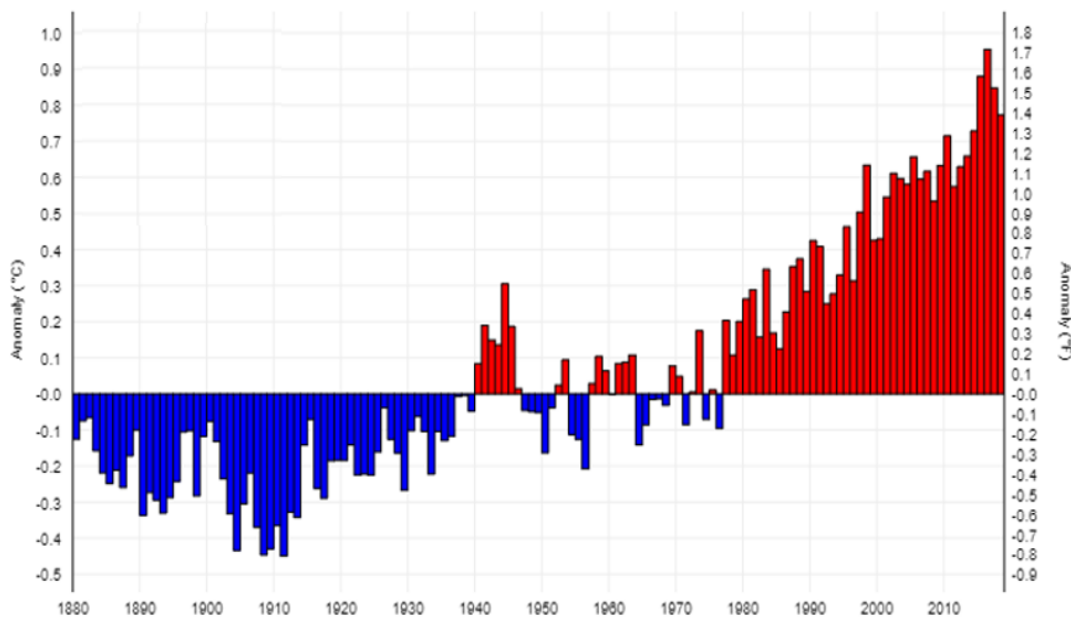


Figura 1.1. Anomalías en la temperatura global (enero-noviembre) en mar y tierra desde 1880 hasta 2018 con respecto al promedio del siglo XX [8].

No obstante, los problemas ambientales abarcan una gama cada vez mayor de contaminantes, peligros y degradación del ecosistema en áreas cada vez más amplias, destacando la contaminación del aire, la lluvia ácida y el agotamiento del ozono.

Además de la materia sólida, SO_2 , NO_x y CO_2 que son generados durante la combustión de los combustibles fósiles, metales pesados (As, Cd, Cr Ni, Mn y Pb) son liberados a la atmósfera, así como compuestos orgánicos volátiles como producto de la evaporación o incompleta combustión y que amenazan seriamente a los humanos, generando graves alteraciones en la salud, tal como múltiples tipos de cáncer [8]. Así mismo los gases contaminantes al reaccionar con el agua y oxígeno en la atmósfera, forman ácidos, como el sulfúrico o nítrico que se depositan vía precipitación en los ecosistemas terrestres, y que por tanto son extremadamente susceptibles de dañarlos [9], pero por otro lado, pueden ser absorbidos por los océanos, volviéndolos más ácidos, y es que, estos han sido el mejor "sumidero" para el CO_2 atmosférico, ya que absorben alrededor del 30-40% del mismo [3].

Así mismo, se ha observado la distorsión y agotamiento de la capa de ozono estratosférico causado por las emisiones de NO_x , lo cual puede llevar a un incremento en los niveles de daño por radiación ultravioleta, traducándose así en cáncer de piel, daño ocular y otros daños a especies biológicas [4].

1.2 Perspectiva energética global

Una mejora en el estilo de vida de la humanidad está relacionado con una alza en la demanda energética y, ha sido durante los últimos cien años que esto ha venido incrementando de manera muy pronunciada, particularmente en las economías industrializadas y prosperas, que abarcan el 25% de la población mundial y consumen el 75% del suministro de energía global [10].

Hacia 2040 se estima que la demanda crecerá 30% (lo cual representa las necesidades de China e India hoy en día), requiriendo más de tres trillones de dólares de inversión por año para su suministro, como producto de una población

global que se expande a 7.7 billones, y a más de 9 billones en 2040, mismo año en el que bajo el escenario de las nuevas políticas globales las principales fuentes de energía primaria seguirán siendo las no renovables, donde el petróleo alcanzará cerca de un tercio de la demanda, mientras el gas natural tendrá el mayor aumento con respecto al resto de las fuentes de energía, además de que el carbón se mantendrá aproximadamente constante (figura 1.2).

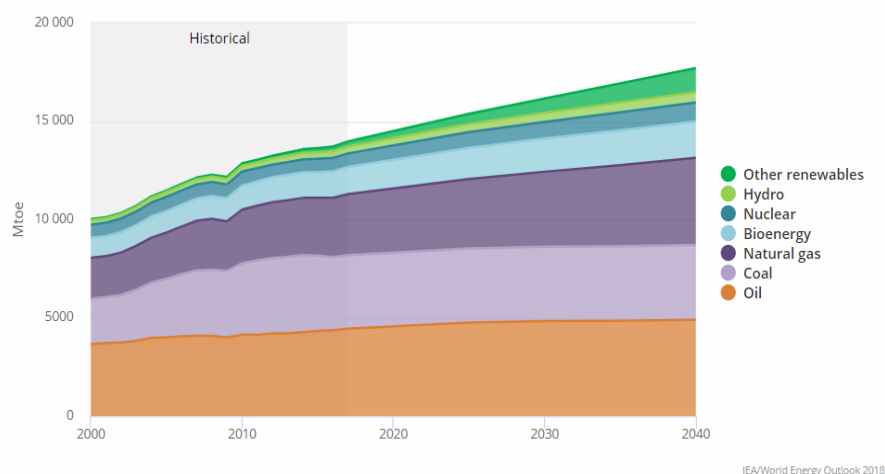


Figura 1.2. Tendencias en la distribución de las fuentes de energía primaria hacia 2040 [3].

En cuanto a los sectores que exigen mayor energía, sobresalen el industrial y el de transporte, englobando sus consumos más del 50 % de la demanda mundial, particularmente el segundo al ser el principal motor de la economía actual. Sin embargo, al proveerse en mayor medida de fuentes fósiles, es el sector que más contribuye a los problemas ambientales que se han venido presentando durante los últimos años [11]. Es por ello que encontrar nuevas fuentes de energía que sean más amigables con el ambiente es indispensable, pues la contaminación provocada por dicho sector es abrumadora, al igual que su creciente demanda [4,11].

La creciente conciencia sobre el estado ambiental del planeta y todo lo relacionado con el cambio climático, han llevado a las naciones a sumar esfuerzos, a través del acuerdo de París a limitar el crecimiento en las anomalías de la temperatura global media a 2 °C durante este siglo, persiguiendo la meta de limitarlo a 1.5 °C sobre los

niveles pre-industriales [12], por lo que hacia el 2040 las fuentes renovables de energía representarán el cuarenta por ciento del incremento en demanda energética primaria, mientras que la electricidad se perfila como una alternativa para el suministro de calor y transporte que, junto con el aumento en sus dominios tradicionales, le permitirá incrementarse en cerca de un cuarto con respecto a la actualidad, justo con la misma tasa de crecimiento que el petróleo hace veinticinco años. De esta forma, representará el cuarenta por ciento del total de consumo final de energía [13].

Por otra parte, el incremento de la eficiencia energética significa también un gran reto para las próximas décadas, en todas las etapas, ya que el uso eficiente de un recurso implica no solo examinar la eficiencia de las tecnologías de uso final, sino que también incluye mejoras potenciales en la cadena de suministro. El objetivo de las naciones unidas es duplicar la tasa de mejora de la eficiencia energética al 2,6% por año para el 2030 [12].

1.3 El hidrógeno como vector energético

1.3.1 Importancia del hidrógeno

La complicada situación energética global que se vive en la actualidad ya sea por problemas de contaminación, cambio climático o todo tipo de conflictos internacionales por acceso a los recursos, precisa el desarrollo de nuevas tecnologías para satisfacer las necesidades energéticas de una población en continuo crecimiento. En este sentido, el hidrógeno se perfila como una de las alternativas más prometedoras, llegándose a hablar incluso de una economía del hidrógeno.

El hidrógeno (H_2) es un gas inodoro, incoloro, insípido y no tóxico, además de ser la sustancia más ligera, entre todas las conocidas. Aunque es el elemento más abundante en el universo, en la tierra no se encuentra de forma libre, sino en combinación con otros elementos como el oxígeno o el carbono, principalmente [14]. Lo anterior, no obstante, provee una amplia gama de posibilidades, pues puede ser

obtenido a partir de una gran variedad de fuentes que abarcan biomasa, combustibles fósiles, energía nuclear y energías renovables [15,16].

Al ser obtenido a partir de otras fuentes de energía, el hidrógeno no representa una fuente primaria de energía como los combustibles fósiles, sino más bien es un vector o portador energético para almacenar o transportar energía a partir de alguna de las muy variadas fuentes. En este aspecto, es análogo a la electricidad que de igual manera corresponde a una forma secundaria de energía, pero a diferencia de esta, puede fungir como almacén de energía y como combustible [17].

En general, se pueden destacar los siguientes atributos clave que lo impulsan como una de las más atractivas alternativas energéticas:

- Posee un alto contenido de energía por masa (142 MJ/Kg), cuyo valor es alrededor de tres veces mayor al de los combustibles fósiles comunes, ya sea gas natural (53.6 MJ/Kg), diésel (45.4 MJ/Kg) o gasolina (46.4 MJ/Kg), En contraparte, sin embargo, al ser tan ligero, es el que menos energía almacena por unidad de volumen.
- Debido a su capacidad de permitir la descarbonización (se quema limpiamente, sin emitir ningún contaminante) de algunos procesos químicos y del sector transporte hace al hidrógeno como un portador energético clave para enfrentar los diversos retos ambientales [14].
- Puede ser empleado como medio de almacenamiento para contrarrestar las fluctuaciones llevadas a cabo en algunos tipos de energías renovables debido a la dependencia de diversos factores como el clima.
- Funge como materia prima para la producción de gas natural sintético a través de la reacción de metanación, ofreciendo una ruta completamente libre de emisiones.
- Puede ser empleado en sistemas con tecnología de multigeneración de energía [14].
- Su elevada eficiencia energética permite que la energía química del Hidrógeno pueda ser convertida de forma directa en electricidad, sin necesidad de emplear un ciclo termodinámico intermedio, lo que elimina la

restricción del factor de Carnot. Esta transformación directa se lleva a cabo, por ejemplo en las pilas de combustible, que si bien no son la única forma de aprovechar el hidrógeno, si es una de las que más ventajas presenta [18].

Sin embargo, la perspectiva acerca de la viabilidad en la producción de hidrógeno es un punto base de muchas investigaciones, ya que a pesar de que se obtiene a partir de diversas fuentes primarias de energía y varias tecnologías de producción, actualmente la mayor parte proviene de fuentes no renovables como carbón, petróleo y gas natural [19].

Una vez producido, sus peculiares propiedades físicas y químicas dificultan en gran medida las tareas de manipulación, especialmente las relacionadas con su almacenamiento, transporte y distribución [20].

Actualmente su producción es de 55 millones de toneladas y se destina en mayor medida a fines industriales para aplicaciones químicas y petroquímicas, entre las que destacan la producción de amoníaco (40.3%), las refinerías de petróleo (37.3%) y las plantas de producción de metanol (9.7%), así como las industrias farmacéuticas, de alimentación, electrónica, etc.) [21].

1.3.2 Métodos de producción

Las fuentes y tecnologías para producir hidrógeno son muy variadas. Tradicionalmente se ha obtenido de fuentes fósiles como el carbón o gas natural. Esto representa actualmente el 95% de la producción total, donde cerca del 50% es acaparado por procesos termo-catalíticos (reformado) con gas natural y gasificación. No obstante, algunas otras fuentes como agua (a través de electrólisis) o biomasa se han empleado, representando así el 4% y 1% restante, respectivamente [22,23].

Dentro del reformado se distingue el reformado por vapor de agua que es el más frecuente y se verifica a temperatura elevada dado el carácter endotérmico de la reacción, donde además del gas natural, es aplicable a otros hidrocarburos y a alcoholes como metanol o etanol, donde el proceso se lleva a cabo a menor temperatura.

La gasificación, por otro lado, es un proceso de combustión con defecto de aire (10 a 15% del estequiométrico) que se lleva a cabo entre 700 y 1500°C. Es aplicable a biomasa y carbón, obteniendo como productos CO, CO₂, H₂ y CH₄ [18].

En cuanto a la electrólisis, es un método en el que se puede obtener hidrógeno a partir de agua, empleando electricidad. Resulta ser un método poco eficiente si se realiza a baja temperatura.

Es preciso mencionar que algunos otros métodos de producción como fermentación, termólisis, biofotólisis y foto-electrólisis son apropiados a pequeña escala [19].

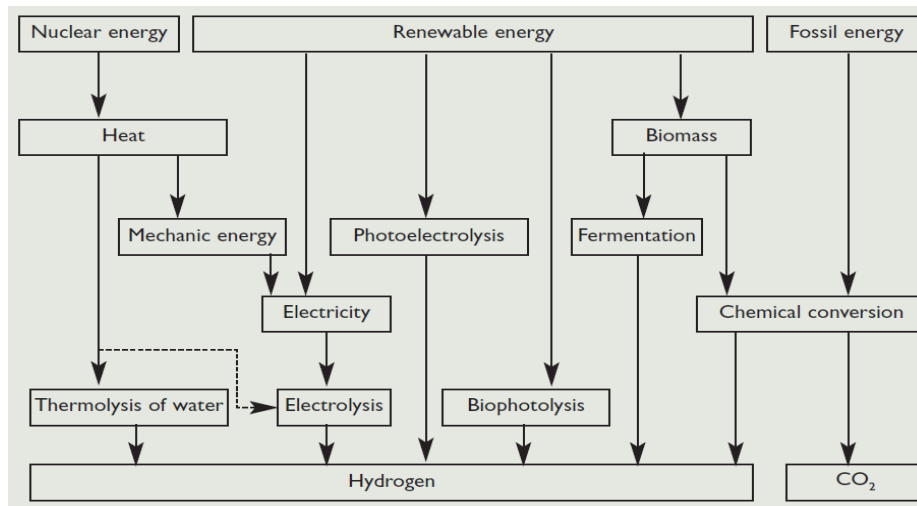


Figura 1.3. Métodos de producción de hidrógeno existentes [18].

1.3.3 Aplicaciones

Actualmente en el mundo se producen aproximadamente 5000 TJ de hidrógeno; destinándose el 72% a la industria química, englobando principalmente la producción de amoníaco/fertilizantes y metanol al igual que el refinamiento de petróleo [18,19]. 9% corresponde a usos en la industria electrónica, 8% a la aeroespacial, 3% a la metalúrgica donde es empleado para refinar metales como nickel, tungsteno, molibdeno, cobre, zinc o uranio [18,24]. El porcentaje restante es repartido en otros sectores; como el aeroespacial o de alimentos. Cabe resaltar que

el 95% de la producción para usos finales es cautiva, es decir, dentro de la misma instalación, sin necesidad de una red de distribución para tales fines [18].

Debido a la transición energética que se está viviendo, donde el hidrógeno toma un papel protagónico, nuevas aplicaciones han surgido. Especialmente en el sector automotriz, donde se plantea su uso en nuevos motores de combustión interna o como aditivo a los ya existentes. Son, sin embargo, las celdas de combustible las que se perfilan como las más prometedoras para el uso del hidrógeno, ya que de este modo es posible generar electricidad sin generar emisiones contaminantes y, en el caso de que la producción de hidrógeno provenga de fuentes renovables como la biomasa, todo el proceso puede ser sustentable. Estas pueden ser usadas en automóviles eléctricos, o para aplicaciones estacionarias. La industria de telecomunicaciones, por ejemplo, ya las ha implementado exitosamente como sistema eléctrico de respaldo.

1.4 Óxido de cerio (IV), CeO₂

1.4.1 Generalidades

Los óxidos de tierras raras, debido a sus propiedades únicas, han tenido un campo de aplicación muy amplio. Dentro de la catálisis heterogénea han sido extensamente usados como promotores estructurales y electrónicos para mejorar la actividad, selectividad y estabilidad térmica de los materiales [25].

Durante los últimos años, el óxido de cerio (IV) (CeO₂), o ceria como comúnmente se le denomina, ha adquirido una posición particular debido a sus propiedades físico-químicas y mecánicas, pero además por ser el óxido de tierra rara más abundante en la corteza terrestre, cuya composición de aproximadamente 66.5 ppm es incluso mayor a la de algunos metales como cobre, cobalto y litio [26].

La ceria es un excelente material representativo de una química compleja. Muestra propiedades sensibles a la estructura, que actualmente pueden ser controladas desde la etapa de síntesis; posee tanto propiedades ácido-base como redox; es

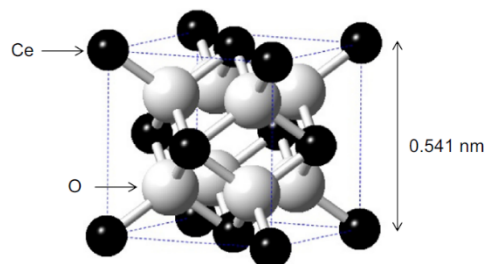
estable bajo condiciones agresivas; es relativamente sencillo modificarla por dopaje y así, modificar también su naturaleza química; presenta propiedades de transporte de oxígeno; tiene características hidrofóbicas interesantes y exhibe una compleja estructura electrónica que la vuelve un gran desafío para el modelado computacional, entre otras [27].

Ha sido objeto de diversas investigaciones debido a que es un excelente material catalítico (como soporte de metales nobles o catalizador másico) para una amplia variedad de procesos químicos; entre los que destacan la producción y purificación de hidrógeno, así como el abatimiento de algunos contaminantes atmosféricos como CO y NO_x. Por si no fuera suficiente, los catalizadores basados en ceria también han sido empleados para la producción de diversas sustancias comerciales, por ejemplo, están involucradas en reacciones de oxidación parcial, esterificación, condensación aldólica o hidrogenación selectiva [28,29].

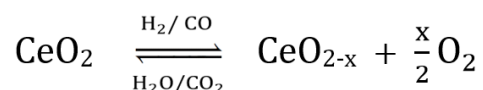
1.4.2 Estructura y propiedades

El Cerio, al ser termodinámicamente inestable en presencia de oxígeno, comúnmente se encuentra en forma de CeO₂ y Ce₂O₃, puesto que son los óxidos más estables. No obstante, el primero ha destacado debido a sus potenciales aplicaciones en catálisis heterogénea.

A temperatura ambiente el CeO₂ presenta una estructura cúbica y compacta tipo fluorita (cúbica centrada en las caras), con grupo espacial *Fm3m* y un parámetro de red de 5.41 Å. Los iones de cerio (*esferas negras*) se localizan en los vértices y caras de la celda unitaria, además de estar enlazados tetraédricamente con los iones de oxígeno (*esferas blancas*). Consecuentemente, cada ion de cerio se encuentra coordinado con 8 de oxígeno, en tanto que los anteriores son rodeados por cuatro iones cerio, tal como se puede apreciar en la figura 1.4 [29,30].

Figura 1.4. Celda unitaria de CeO₂.

Cuando el CeO₂ es tratado bajo atmósfera reductora a elevadas temperaturas, tiende a experimentar una deficiencia continua de oxígeno que da lugar a óxidos no estequiométricos CeO_{2-x} ($0 < x \leq 0.5$), mismos que pueden ser reoxidados fácilmente al estado inicial según la siguiente ecuación reversible [31].

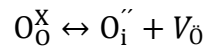


Por lo tanto, la ceria puede almacenar oxígeno y liberarlo debido al par redox Ce³⁺/Ce⁴⁺. La medida de esta propiedad se llama capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, por sus siglas en inglés) [32], y es precisamente esta propiedad la que suele tomarse como un descriptor básico de su reactividad dentro de la catálisis heterogénea, además de dar lugar a algunas otras propiedades de enorme importancia en este campo [30]. Por otra parte, sin embargo, propiedades indeseadas (como la pérdida de área con la temperatura) han sido también asociadas [33,34].

La OSC se relaciona con la creación de vacancias de oxígeno, así como con otros tipos de defectos puntuales intrínsecos originados por el transporte de oxígeno en el retículo cristalino de la ceria [35]. Existen esencialmente 4 tipos de defectos que pueden ser apreciados al reducir el CeO₂: Defecto aniónico de tipo Frenkel, defecto de vacancia de oxígeno, defecto intersticial y defecto Schottky (ver figura 1.5), pero son los dos primeros los que se han observado como predominantes [29].

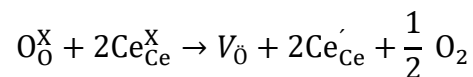
En el *defecto aniónico de tipo Frenkel* un ion de oxígeno es desplazado de su posición en la red hacia el espacio intersticial para así crear una vacancia en su

ubicación original y un defecto en el sitio intersticial. Lo anterior puede ser ilustrado empleando la notación de Kröger–Vink mediante [29]:



Donde O_O^X y O_i'' representan a los iones de oxígeno en la posición de red y en la intersticial, respectivamente, mientras que V_O indica la vacancia de oxígeno creada en el retículo.

Por su parte, en el *defecto de vacancia de oxígeno*, un ion de oxígeno es removido de una de las posiciones de red, creando así un sitio vacante. Para mantener el balance de carga en la red, dos cationes Ce^{+4} se reducen a Ce^{+3} :



Ce_{Ce}^X se refiere a un catión de cerio en el retículo cristalino, mientras que Ce_{Ce}' denota al catión de cerio reducido, Ce^{3+} .

A pesar de que la formación de vacancias de oxígeno (dependiendo el grado de reducción) consigue cambiar el grupo espacial de la celda unitaria de CeO_2 , siempre se mantiene una estructura fcc compacta y simétrica en óxidos no estequiométricos CeO_{2-x} con al menos $0 < x < 0.286$, y en un valor de hasta $x=0.5$. Sin embargo, al reducir completamente es posible a la forma estable del Ce_2O_3 , con estructura hexagonal de grupo espacial $P3m1$, pasando durante este proceso por una estructura limitante cúbica centrada en el cuerpo tipo C de grupo espacial $Ia3$ [35].

En otras palabras, la ceria puede sufrir cambios estequiométricos de oxígeno sustanciales como respuesta a cambios en la temperatura, presión de oxígeno, campo eléctrico y presencia de dopantes, sin experimentar un cambio de estructura cristalina [29].

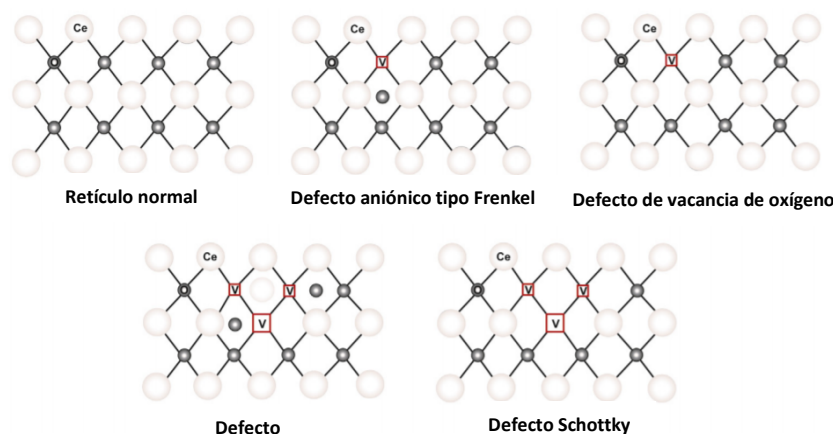


Figura 1.5. Posibles tipos de defectos en la red de CeO_2 .

1.4.3 Reactividad de ceria nanoestructurada

En años recientes, diversos estudios han reportado mejoras en la actividad y selectividad de catalizadores de ceria con morfologías controladas desde el proceso de síntesis [36,37].

El incremento en la reactividad ha sido asociada a la interacción de los adsorbatos con diversas planos cristalográficos bien definidos, debido a que la exposición de distintas facetas de la ceria puede promover o inhibir la movilidad de oxígeno reticular e incrementar los defectos/área por unidad de volumen, que deriva en fuertes repercusiones para las propiedades metal-soporte en la superficie, así como una influencia importante en las propiedades de reducción y almacenamiento de oxígeno [38,39].

Los planos predominantemente expuestos por la ceria, debido a que son los más estables, corresponden a los (111). No obstante se han reportado contribuciones de terminaciones (110) y (100), de menor estabilidad, al reducir el tamaño de partícula a nano-dimensiones [40–42].

Nanobarras, nano-cubos y nano-octaedros se han sintetizado con frecuencia. Las primeras principalmente exponen facetas (110) con (100) y (111) en menor medida, mientras que los segundos presentan planos (100). Los nano-octaedros, por otro lado, mantienen superficies (111) [27].

La superficie (111) tiene una estructura abierta con oxígeno en la capa superior, seguida por una capa accesible de Ce, mientras que en la superficie (110), tanto

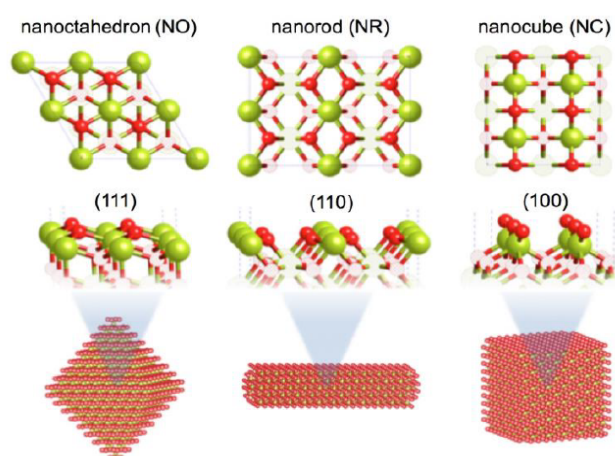


Figura 1.6. Facetas expuestas por CeO_2 en distintas morfologías. Las esferas rojas y verdes representan iones de Ce y O, respectivamente.

átomos de O como de Ce se encuentran en la capa superior [43], como se puede apreciar en la figura 1.6. En el caso del plano 100, la capa superficial termina con O, seguida de una capa no accesible de Ce, haciendo polar e inestable a la superficie. Dependiendo el tipo de plano expuesto, el número de coordinación cambia, lo cual se traduce en una menor o mayor estabilidad, según la siguiente

tendencia: $(111) > (110) > (100)$, mientras que la energía de formación de vacancias de oxígeno sigue el orden inverso $(110) < (100) < (111)$ [44].

1.5 Catalizadores bimetálicos

Los materiales bimetálicos han atraído mayor interés que sus similares monometálicos para propósitos tanto de investigación como tecnológicos, gracias a sus únicas y potenciales propiedades electrónicas, ópticas, catalíticas y fotocatalíticas, que no pueden ser alcanzadas por los segundos [45].

Extensos estudios se han realizado en el campo de las partículas bimetálicas desde hace algunas décadas, y se espera que puedan mostrar no solo la combinación de propiedades relacionadas a la presencia de los dos metales individuales, sino nuevas propiedades asociadas a efectos sinérgicos entre los mismos [46].

Desde el punto de vista de la catálisis, estos sistemas están conformados por partículas de dos metales ($<100 \text{ \AA}$) usualmente soportadas en algún otro material que provee suficiente área para su dispersión, además de resistencia térmica y

mecánica. Dependiendo tanto de los métodos como de las condiciones de preparación de los catalizadores se presentarán distintos tipos de distribución de cada metal, organización e interacción entre los mismos en una partícula bimetálica, condicionando de esta manera su estructura [46,47]. Como consecuencia se pueden presentar efectos electrónicos, de soporte y/o geométricos, teniendo repercusiones en su reactividad, no solo en términos de actividad catalítica, sino también en cuanto a selectividad y estabilidad.

Generalmente las partículas bimetálicas pueden categorizarse de acuerdo con el patrón de mezclado que presentan (ordenamiento atómico), siendo tres tipos los principales (figura 1.7) [48]:

- Nano-aleaciones mixtas: Los átomos están distribuidos de manera aleatoria (a) u ordenada (b).
- Sub-cúmulos segregados: Consiste en partículas de A y B unidas por una o más interfaces, (c) y (d).
- Nano-aleaciones núcleo-coraza: Consisten en una carcasa de átomos B rodeando a un núcleo de átomos A (e). Adicionalmente se pueden presentar multicorazas alternadas –A-B-A- (f) o pequeños núcleos múltiples recubiertos por una coraza simple (g).

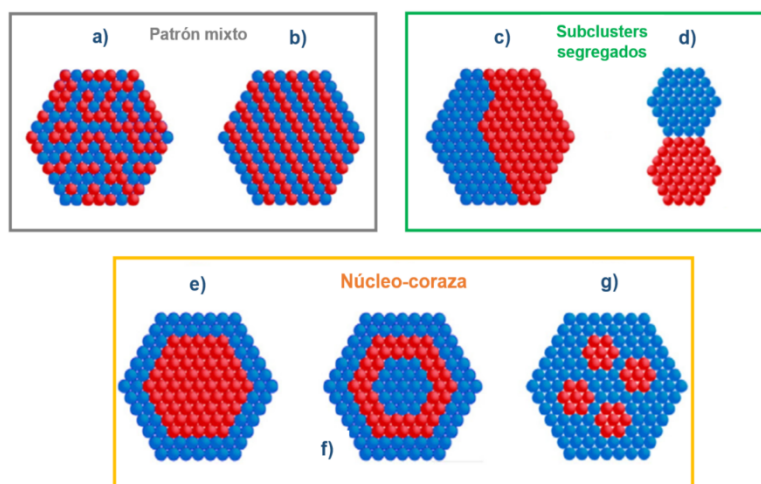


Figura 1.7. Tipos de nano-aleaciones bimetálicas: a), b) mixta; c), d) sub cúmulos segregados y e)-g) núcleo coraza.

Ferrando et al. [48] han distinguido seis factores que influyen en el grado de segregación/mezclado y ordenamiento atómico en nano-aleaciones A_mB_n [47]:

1. Fuerzas relativas entre enlaces A-A, B-B y A-B. Generalmente la aleación/mezclado de metales se favorece si los enlaces A-B son más fuertes que los mono-nucleares. En caso contrario es favorecida la segregación.
2. Energías superficiales de bulto de los elementos A y B. El metal con la menor energía superficial es susceptible de migrar a la superficie.
3. Tamaños atómicos relativos. Los átomos con menor tamaño tienden a ocupar el núcleo estéricamente más empaquetado.
4. Transferencia de carga. La mezcla de los metales es favorecida por la transferencia electrónica de elementos menos a más electronegativos.
5. Resistencia a la unión a ligandos de superficie (tensoactivos). En el caso de agrupaciones soportadas o pasivadas, el metal que se acopla más fuertemente al soporte o a los ligandos podría ser acarreado hacia la superficie.
6. Efectos electrónicos/magnéticos específicos. Los tamaños establecidos, las constituciones y / o los arreglos de segregación se podrían fijar mediante una estructura de carcasa electrónica o interacciones de espín electrónico.

➤ Sistema Cu-Ni

El diagrama de fases de la aleación de bulto Cu-Ni consta de soluciones sólidas con estructura FCC con una banda de miscibilidad por debajo de 630 K. Se ha atribuido lo anterior a la similitud entre las dimensiones de sus parámetros de red ($a_{0Cu} = 3.62 \text{ \AA}$, $a_{0Ni} = 3.54$) [49] y sus reducidas entalpías de solución de Cu en Ni y viceversa [50].

Tratamientos térmicos de películas de estos metales llevan a una aleación a 100°C. Las partículas Cu-Ni son un tanto grandes, con un tamaño promedio estimado de 35 nm [48].

Se sabe que el Cu se segrega hacia la superficie de partículas Cu-Ni a bajas temperaturas, impulsado por la baja energía de superficie de este en comparación

con la de Ni [48]. En catalizadores soportados se ha observado que a concentraciones bajas de Cu, estos átomos segregados, preferentemente ocupan sitios de terraza plana [51] y de esta manera, no bloquean los sitios de borde y pliegue de Ni, responsables de la formación de carbón. Así, pequeñas cantidades (1%) de Cu en una partícula de Ni lleva a un incremento en la formación de carbón para las reacciones de reformado, mientras que mayores cantidades, dirigen a una reducción (10%) del mismo, en relación a Ni puro, según se ha estudiado [52].

➤ Sistema Cu-Ag

A la fecha, cúmulos Cu-Ag no han sido extensamente estudiados de forma experimental. No obstante, algunas investigaciones realizadas a este sistema han demostrado la tendencia a la formación de estructuras núcleo-coraza. Por ejemplo, estructuras $\text{Ag}_{\text{núcleo}}\text{Cu}_{\text{coraza}}$ han sido sintetizadas mediante radiólisis de soluciones que contienen sulfatos de ambos metales. Esta configuración es consistente con la naturaleza más noble de Ag en comparación de Cu [53].

Por otro lado, cúmulos de estos metales depositados sobre sustratos inertes como carbón amorfo, han adoptado un arreglo $\text{Cu}_{\text{núcleo}}\text{Ag}_{\text{coraza}}$, como se esperaría, debido a las propiedades de segregación de Ag con respecto a Cu [54]. Esto ha sido comprobado teóricamente, mostrando poli-icosahedros núcleo-coraza como las estructuras más estables.

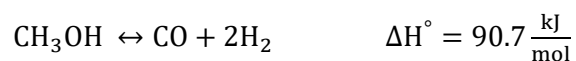
1.6 Descomposición de metanol

Para solucionar los problemas que representa el almacenamiento y manejo del hidrógeno, se ha planteado como alternativa generarlo a partir de otra especie química, cuyo manejo, en contraparte, sea relativamente seguro, sencillo y económico, pero también fácilmente convertible en hidrógeno [55]. En este sentido los alcoholes se han posicionado como los mejores candidatos, destacando el metanol a través de su descomposición debido a la simplicidad y eficiencia que representa la ausencia de reactivos adicionales como vapor de agua, además de

tener la posibilidad de emplear parte del calor requerido para el proceso mediante la combustión de CO producido [56].

A temperaturas superiores a 750°C la descomposición térmica del metanol se lleva a cabo, dando lugar predominantemente a monóxido de carbono e hidrógeno como productos [57]. Sin embargo, para reducir significativamente la temperatura de operación y las posibles reacciones secundarias indeseadas, el proceso puede llevarse a cabo empleando catalizadores heterogéneos.

La descomposición de metanol es una reacción endotérmica reversible que da lugar al gas de síntesis alcanzando el 100% de conversión en el equilibrio y bajo presión atmosférica a 473 K [58]. En sentido opuesto, la reacción simboliza la síntesis de metanol:



Además del monóxido de carbono e hidrógeno, la formación de subproductos puede ser considerable en algunos casos, dependiendo de ciertos factores como la temperatura de reacción, al igual que el método de preparación y composición del catalizador. Así mismo, diversas investigaciones se han ocupado de estudiar el papel que juega el soporte catalítico empleado. En este aspecto, alúmina y silica que han sido comúnmente usados, pero algunos otros soportes como titania y zirconia han sido también investigados [59–62].

Desde el punto de vista de las aplicaciones, en algunas de ellas, la descomposición de metanol representa considerables ventajas con respecto a otros procesos; como en el sector transporte, donde automóviles pueden obtener la energía necesaria a través de celdas de combustible alimentadas con el hidrógeno generado, o bien, mediante una combustión directa del mismo. En el último caso la eficiencia puede llegar a ser mayor con respecto a la gasolina en hasta un 60% [63].

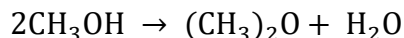
Por otro lado, la naturaleza endotérmica de la reacción permite la optimización térmica en procesos integrados de generación de energía, puesto que el calor residual de algunas etapas puede ser recuperado y, posteriormente, empleado.

En otros casos la descomposición de metanol proporciona el gas de síntesis necesario para procesos químicos como la carbonización, hidrogenación e hidroformilación, así como el procesamiento de diversos materiales [63].

1.6.1 Rutas de reacción propuestas

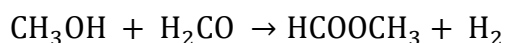
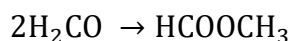
A pesar de que la descomposición de metanol ha sido objeto de relativamente amplio número de investigaciones, el interés principal se ha centrado en el esclarecimiento del mecanismo de reacción, la identificación/caracterización de sitios/fases activos y la mejora de la actividad así como su tiempo de vida [64].

En la descomposición de metanol numerosos productos secundarios pueden ser obtenidos, dependiendo del mecanismo por el que proceda la reacción. Se ha observado que los sitios ácidos en un catalizador dan lugar a procesos de deshidratación, mientras que los básicos favorecen la deshidrogenación. En el caso de acidez moderada, tal como la que exhibe γ -Al₂O₃, el dimetil éter (DME) es formado [65]:

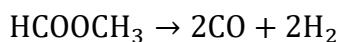


No obstante, el uso de metales alcalinos como dopantes puede suprimir la acidez y, por tanto, reducir la formación de DME [59].

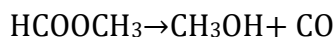
La deshidrogenación de metanol, por otra parte, puede conducir a formaldehído, el cual es susceptible de reaccionar consigo mismo o con metanol no convertido para producir formiato de metilo [63,66]:



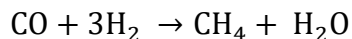
En cambio, al incrementar la temperatura o reducir la velocidad espacial, el formiato de metilo puede ser descompuesto para promover la producción de H₂ y CO [66]:



O parcialmente descompuesto para formar nuevamente metanol y monóxido de carbono:

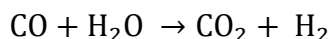


El metano, por otra parte, se ha observado con frecuencia como subproducto. Este, puede ser producido por la hidrogenación de CO [67]:

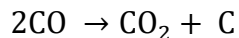


En algunos estudios basados en aluminuros de metales de transición 3d, la ruta de formación de metano se ha reportado que procede vía descomposición de especies metóxido [68,69]. Efectos del soporte han sido también reportados como determinantes en relación a la producción de metano [70].

En cuanto a la formación de CO_2 , se ha propuesto su origen en la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS, por sus siglas en inglés) entre monóxido de carbono y agua [71]:



O bien, mediante la reacción de Boudouard [72]:



La figura 1.8 resume el conjunto de rutas posibles, pero es importante tener en cuenta que pueden ocurrir procesos adicionales como el reformado de DME, en el que el esquema de reacción resulta ser más complejo.

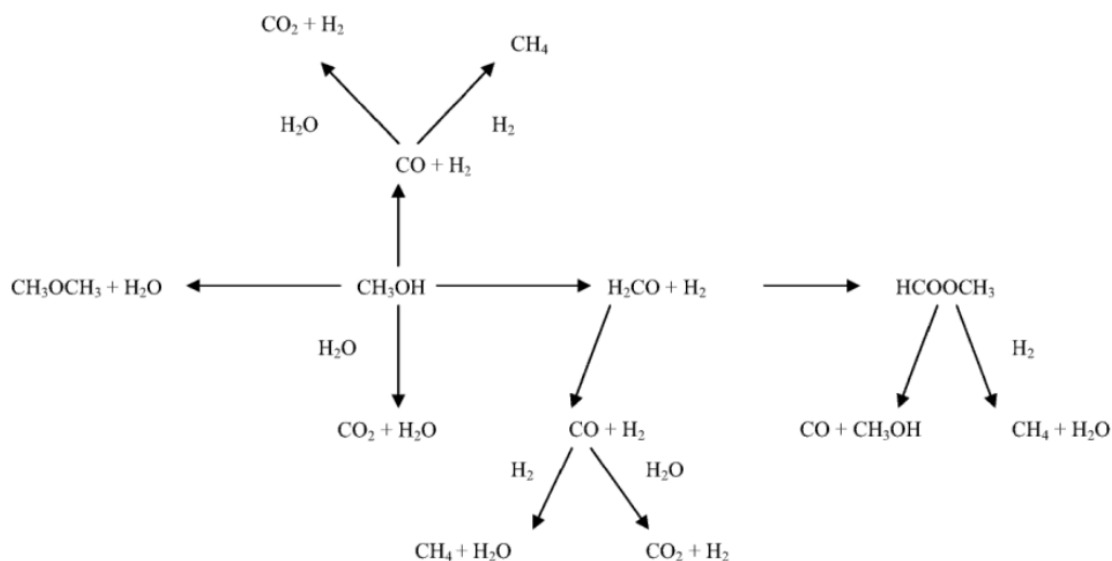


Figura 1.8. Algunas rutas propuestas para la descomposición de metanol.

1.6.2 Catalizadores empleados

Los diversos catalizadores que han sido estudiados en la descomposición de metanol, esencialmente se podrían clasificar en dos conjuntos: Por un lado se encuentran aquellos materiales basados en cobre y óxido de cobre, mientras que por otro, metales pertenecientes a los grupos 9 y 10 [64].

En el primer conjunto, pueden destacar catalizadores como Cu/ZnO, CuO/ZnO, y Cu/Cr₂O₃ [55], siendo el primer sistema ampliamente usado en la reacción inversa; la síntesis de metanol, en la cual muestra buen desempeño catalítico.

Los catalizadores basados en cobre han sido ampliamente aplicados a la descomposición de metanol debido a su bajo costo y relativamente altas conversiones a temperaturas medias (200-300° C) [63,73]. En contraparte, muestran una fuerte tendencia a la desactivación, debido a la sinterización de las partículas metálicas, que ha sido propuesta como una de las principales causas, ya que el cobre presenta un punto de fusión relativamente bajo con respecto a otros metales [63,74]. Para mejorar la estabilidad de este tipo de catalizadores se han hecho grandes esfuerzos para retrasar la sinterización, incluyendo la exploración de diversos soportes, la adición de otros componentes como promotores, pero también en mejorar la dispersión del cobre [74,75]. Por ejemplo, óxidos de Ba, Si y Mn se ha observado que promueven su actividad, mientras que óxidos de Cr mejoran su estabilidad [63].

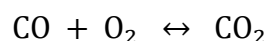
El segundo conjunto de catalizadores que se han empleado es representado por metales como Ni, Pt, Pd, Rh y algunos bimetálicos como Ni-Pt, que han sido soportados en SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, Pr₂O₃, CeO₂ y TiO₂ [64]. De estos, los metales nobles como Pd y Pt se han destacado por tener altas conversiones a bajas temperaturas (200-250°C) y buenas selectividades hacia el gas de síntesis [60].

1.7 Oxidación de monóxido de carbono

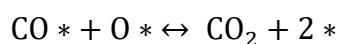
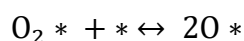
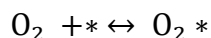
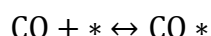
El monóxido de carbono (CO) es un gas inodoro, incoloro, tóxico y contaminante del aire. No solo afecta a los seres humanos, sino también a la vegetación, además de contribuir indirectamente al incremento del calentamiento global. Cerca del 65% de la contaminación por CO proviene de la combustión incompleta de hidrocarburos en los automóviles, particularmente durante el arranque de estos, mientras que otras fuentes antropogénicas corresponden a chimeneas, calentadores de agua, calefactores o estufas. Algunas fuentes naturales las constituyen las algas de los océanos o la oxidación de metano (como producto de descomposición anaerobia de materia orgánica) [64].

Existen diversas formas de remover CO, incluyendo adsorción, metanación y oxidación catalítica. Esta última ha probado ser una de las técnicas más efectivas, y diversas investigaciones al respecto han sido reportadas.

La oxidación de CO es un proceso exotérmico, y es una reacción de interés no solo desde el punto de vista medioambiental, sino también como reacción prueba para el estudio de diversos materiales catalíticos:



No es posible describir un mecanismo general para la oxidación de CO, ya que este dependerá del tipo de catalizador empleado. No obstante, se sabe que el CO suele adsorberse sobre un solo sitio activo en forma lineal. Así, en diversos metales la reacción suele regirse por un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood, a través de las siguientes etapas elementales [35]:



Donde * representa un sitio libre de adsorción.

1.7.1 Catalizadores empleados

La reacción sobre superficies con metales de transición ha sido ampliamente estudiada. En general la actividad catalítica en este tipo de superficies es determinada por la tendencia de la superficie metálica a disociar las moléculas de oxígeno y es estabilizada por la fuerza de enlace de las especies oxígeno activas en la superficie metálica.

Los metales de transición con bandas “d” parcialmente completas muestran la mayor actividad, donde la probabilidad de disociación no es tan baja y la energía de adsorción no tan alta. En consecuencia, catalizadores con metales como platino, paladio y rodio son muy eficientes. Catalizadores con metales nobles, en particular, son tolerantes al agua, pero usualmente requieren temperaturas por encima de los 100 °C para operaciones eficientes. En este sentido, se han empleado catalizadores de Pt y Pd soportados en óxido de ceria, zirconia, alúmina o titania [35,64].

El elevado precio de estos metales nobles y su disponibilidad restringida no hace viable desde un punto de vista económico usarlos extensivamente. Es por ello que se han buscado modificar los catalizadores para reducir el consumo de metales nobles al combinarlos con otros más baratos como Cu, Mn, Ni, Fe, etc., bien solo empleando estos últimos, ya sea con un solo metal/óxido de metal, o bien, usando combinaciones de los mismos.

Adicionalmente se han reportado diversos estudios de catalizadores basados en oro que permiten la oxidación de CO a bajas temperaturas.

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

➤ **Objetivo general**

Estudiar el efecto de la composición metálica y la naturaleza del soporte en las propiedades catalíticas de materiales bimetálicos Cu-Ni/CeO₂ y Cu-Ag/CeO₂, tomando como reacciones prueba la descomposición de metanol y la oxidación de monóxido de carbono.

➤ **Objetivos particulares**

- Sintetizar nano CeO₂ con morfología de barras por el método hidrotermal.
- Preparar catalizadores Cu-Ni y Cu-Ag soportados en CeO₂ comercial (Alfa Aesar) y sintetizada (nanobarras), mediante co-impregnación húmeda.
- Caracterizar los materiales empleando técnicas físicas y químicas para conocer sus propiedades texturales, estructurales, morfológicas y de reducción.
- Evaluar las propiedades catalíticas de los materiales en función del tiempo y la temperatura de reacción. Para los bimetálicos Cu-Ni y Cu-Ag en ambas reacciones, y Cu-Ag, únicamente en la oxidación de CO.
- Examinar la relación entre las propiedades identificadas en la caracterización de los materiales, con su desempeño catalítico.

➤ **Hipótesis**

La actividad, selectividad y estabilidad catalíticas mejorarán en los catalizadores bimetálicos con respecto a sus homólogos monometálicos debido, por una parte, a la generación de efectos sinérgicos provocados por la interacción entre los dos metales, y por otra, por la interacción con superficies más reactivas de la ceria provistas por una morfología específica (nanobarras).

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de los materiales

2.1.1 Síntesis de CeO₂ con morfología de nanobarras por el método hidrotérmal

Síntesis hidrotérmal se refiere a un método en el cual se llevan a cabo reacciones químicas en disolución acuosa con el objetivo de obtener un material cristalino. Diversos autores coinciden en que el proceso se lleva a cabo en sistemas cerrados a temperaturas por encima del punto de ebullición del agua (373-1273 K) y bajo condiciones de presión de hasta 100 MPa [76]. De manera común la síntesis se lleva a cabo en una autoclave de alta presión con temperaturas entre 360 y 450 K, así como en condiciones de presión atmosférica, o presión autógena del agua (0.5-1 MPa) [77].

La síntesis es un proceso complejo que consiste en tres etapas básicas: obtención de súper saturación, nucleación y crecimiento del cristal. Posteriormente el producto cristalino es separado por filtración o centrifugación, lavado, secado y finalmente calcinado [77].

La diferencia principal entre reacciones hidrotérmicas y en estado sólido consiste en el mecanismo de reacción de las especies participantes. Las reacciones en estado sólido dependen de la difusión de los reactivos en la interfaz, mientras que, en el método hidrotérmal, tienen lugar en un medio acuoso. Estas diferencias referentes al mecanismo de reacción conducen también a diferencias en los productos y sus propiedades.

Debido a los estados no ideales y de no equilibrio que se pueden lograr en los métodos hidrotérmicos o solvotérmicos (cuando el disolvente no es agua), es posible conseguir materiales cristalinos únicos con fases y estructuras metaestables, así como estados de oxidación especiales [76]. Además, mediante la variación de la composición de reactivos, alcalinidad, temperatura y tiempo, es posible controlar la morfología y el tamaño de partícula [78].

Protocolo experimental

Los soportes catalíticos con morfología definida (nanobarras) se obtuvieron empleando el método hidrotermal (HT) a través de las siguientes etapas:

I. Precipitación

Se preparan dos disoluciones acuosas (las concentraciones se indican en la tabla 2.1), una del precursor conteniendo cerio, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich No. Cat. 238538, 99%), y otra de NaOH (Macron No. Cat 7708-10, $\geq 98\%$) como agente precipitante, empleando 20 y 40 mL, respectivamente.

Bajo agitación constante, ambas se mezclan, adicionando gota a gota la disolución de la sal de cerio a la de hidróxido de sodio. El precipitado resultante se mantiene bajo agitación constante durante 1 h.

Tabla 2.1. Concentraciones del agente precursor y precipitante empleadas en la síntesis hidrotermal de nanobarras de CeO_2 .

Reactivos	Concentraciones
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ce}^{3+}] = 0.2 \text{ M}$
NaOH	$[\text{OH}^-] = 9 \text{ M}$

II. Tratamiento hidrotermal

El precipitado obtenido se vierte en un recipiente de teflón, que posteriormente se introduce en un reactor Parr. Finalmente, el sistema se deja en una mufla durante 24 horas a 120°C .

III. Separación y lavado

Una vez que se retira el reactor Parr de la mufla, es enfriado bajo corriente de agua de la llave. Posteriormente se separa el precipitado sedimentado del interior del recipiente de teflón, para proceder al lavado (con agua desionizada) y centrifugación

en repetidas ocasiones hasta obtener un pH neutro. Finalmente se lleva a cabo una filtración al vacío, para recuperar la mayor cantidad de material.

IV. Secado y calcinación

El CeO₂ obtenido se somete a un secado en flujo de aire a 70°C durante 12 horas en un horno de tubo, para después calcinarlo dentro de una mufla con atmósfera estática de aire a 600°C a través de las siguientes etapas de calentamiento:

1ª rampa de calentamiento (T_{amb} a $T=120^{\circ}C$): 5 °C/min

Tiempo de valle a 120°C: 10 minutos.

2ª rampa de calentamiento ($T=120^{\circ}C$ a $T=600^{\circ}C$): 10 °C/min

Tiempo de valle a 600°C: 4 horas.

2.1.2 Síntesis de catalizadores soportados por impregnación húmeda

El proceso de impregnación húmeda consiste en incorporar la fase activa al soporte a través de una disolución de algún compuesto precursor. Muy comúnmente los precursores corresponden a sales del metal que se desea soportar.

Se prepara primero una disolución del compuesto de una concentración apropiada para lograr la carga metálica deseada en el catalizador. En caso de que se desee añadir un promotor catalítico, simultáneamente se disuelve en proporción adecuada su respectivo precursor. Tanto el compuesto que genera la especie activa como el del promotor deben ser fáciles de descomponer a temperaturas no muy elevadas.

En seguida, la disolución se agrega al soporte formando una suspensión que se agita y evapora suavemente (60-80°C) hasta lograr el depósito de los solutos sobre el soporte. El resto del líquido se separa por filtración y el sólido se seca y calcina [79]. A diferencia de la impregnación incipiente, el volumen de la disolución agregada al soporte supera el volumen de sus poros.

Protocolo experimental

Se prepararon catalizadores monometálicos de Ag, Cu y Ni, así como bimetálicos Cu-Ni y Cu-Ag con un contenido de metal total del 5% en masa, empleando dos tipos de soporte. Para los catalizadores Cu-Ni y Cu-Ag se estudiaron dos

composiciones molares, una rica en cobre y otra equimolar. Una serie de materiales se preparó usando CeO₂ comercial (Alfa Aesar, Stock #43136) y una segunda serie utilizando CeO₂ con morfología de nanobarras, sintetizada por el método hidrotermal.

La incorporación de la fase activa se realizó mediante el método de impregnación húmeda, donde una disolución del precursor del metal se agrega gota a gota a una suspensión de óxido de cerio en agua (en el caso de los catalizadores bimetálicos, las disoluciones de sus precursores correspondientes se adicionan simultáneamente), bajo agitación constante de 400 rpm. La suspensión resultante se mantiene bajo agitación constante durante 30 minutos, para posteriormente transferir el sistema a un baño de aceite bajo agitación y temperatura constante de 400 rpm y 70°C respectivamente, hasta conseguir la evaporación completa del agua. Como precursores de los metales se emplearon Cu(NO₃)₂ •H₂O (Sigma-Aldrich No. Cat. 467855, ≥ 99.99%), AgNO₃ (Sigma-Aldrich No. Cat. 209139, ≥ 99%) y Ni(NO₃)₂ (Aldrich No. Cat. 203874, 99.999%).

Subsecuentemente el catalizador seco se calcina en un horno de tubo manteniendo un flujo constante de aire de 30 mL/min a través de las siguientes etapas de calentamiento:

1ª rampa: 5°/min hasta 100°C
Tiempo de valle a 100°C: 30 minutos
2ª rampa: 5°/min hasta 400°C
Tiempo de valle a 400°C: 4 horas

Una vez terminado el proceso de calcinación, el catalizador se muele finamente en un mortero de Ágata, para finalmente pesarlo y almacenarlo para estudios posteriores.

Los catalizadores sintetizados se identificarán de la siguiente manera:

- Serie preparada en CeO₂ comercial Alfa-Aesar:
 - Cu/CeO₂-A
 - Ni/CeO₂-A
 - Ag/CeO₂-A

- 0.9Cu0.1Ni/CeO₂-A
 - 0.5Cu0.5Ni/CeO₂-A
 - 0.5Cu0.5Ag/CeO₂-A
- Serie preparada en CeO₂ con morfología de nanobarras:
- Cu/CeO₂-B
 - Ni/CeO₂-B
 - Ag/CeO₂-B
 - 0.9Cu0.1Ni/CeO₂-B
 - 0.5Cu0.5Ni/CeO₂-B

Para los catalizadores bimetálicos, el porcentaje mol de cada metal en la muestra está asociado a cada símbolo del elemento correspondiente. Solo se preparó un bimetálico Cu-Ag (soportado en ceria comercial), debido a razones que más adelante se explicarán.

2.2 Caracterización física de los materiales

2.2.1 Adsorción física de nitrógeno

El fenómeno de adsorción física se da debido a interacciones meramente electrostáticas entre la molécula en fase gas y los átomos superficiales del sólido. Se origina debido a la atracción entre dipolos permanentes o inducidos, sin la alteración de los orbitales atómicos o moleculares de las especies comprometidas. Así, en general, se reconoce como fisorción a aquella cuyo calor de adsorción es inferior a 40 kJ/mol [79].

Mediante la fisorción de nitrógeno en un catalizador, es posible generar una isoterma de adsorción-desorción que brinda información sobre sus propiedades texturales, pudiendo determinar el área específica, volumen de poro y distribución de diámetro de poro de un catalizador. Una isoterma es una relación entre el volumen de gas adsorbido y la presión de equilibrio de adsorción, obtenida a temperatura constante ($V_{ads} = f(P)_T$). Si las curvas de adsorción y desorción no coinciden se produce histéresis.

Con base en la naturaleza del material, se presentan distintas formas de isothermas de adsorción (figura 2.1).

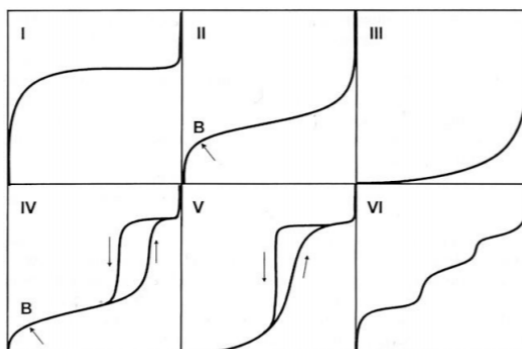


Figura 2.1. Tipos de isothermas de adsorción-desorción según la clasificación de la IUPAC.

La IUPAC, además, clasifica los poros de un material dependiendo de su tamaño:

Macroporos ≥ 50 nm,
 Mesoporos 2-50 nm,
 Microporos ≤ 2 nm.

El método BET (Brunauer-Emmett-Teller) es uno de los más empleados para determinar las propiedades texturales del material. Consiste en la medida, a temperatura constante, de sucesivos volúmenes de un gas no polar (en este caso, N_2), adsorbidos sobre la superficie interna de los poros del sólido a la vez que se mide la presión de las moléculas gaseosas que se adsorben, hasta lograr la saturación de la superficie [80].

Protocolo experimental

Los análisis de adsorción física de N_2 se llevaron a cabo en un equipo Quantachrome Instruments, modelo Autosorb-1MP, equipado con baño de nitrógeno líquido, celdas de vidrio de baja porosidad y desgasificadores de muestras. Mediante el software AS1WIN Autosorb-1 versión 1.5 es posible operar el equipo, así como realizar los cálculos correspondientes para obtener el área específica BET, volumen y diámetro de poro.

El procedimiento general consiste en colocar una muestra de 0.05 g en una celda de vidrio y someterla a desgasificación en alto vacío a 200°C hasta alcanzar el valor de tolerancia establecido. Posteriormente la muestra es enfriada a temperatura ambiente, se mide nuevamente la masa y la celda se coloca en la estación de análisis en un baño líquido de N₂ para comenzar el proceso de adsorción.

2.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una de las técnicas más ampliamente utilizadas para la caracterización de materiales sólidos, pues provee información importante sobre la cristalografía del mismo [81,82]. Aplicada a la caracterización de catalizadores es útil especialmente para monitorear cambios en las estructuras cristalinas, midiendo tamaños de cristalito, identificar cambios en las fases cristalinas que ocurren durante la preparación del catalizador y, en algunos casos, bajo condiciones de reacción [83].

Se entiende por difracción a la interacción de rayos x y sistemas cristalinos que se da debido a la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas. Es esencialmente un fenómeno donde rayos X incidentes sobre átomos de una red cristalina son dispersados en todas direcciones. En algunas de esas direcciones los rayos X monocromáticos dispersados estarán completamente en fase; reforzados unos con otros, y generando una interferencia constructiva si la diferencia de fase es igual a un número entero n de longitud de onda. Esta relación que establece la condición esencial para que ocurra la difracción se conoce como ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), donde n es un entero llamado orden de difracción, λ la longitud de onda del haz incidente y d la distancia atómica entre dos planos en el cristal; ver figura 2.2 [80,81,83].

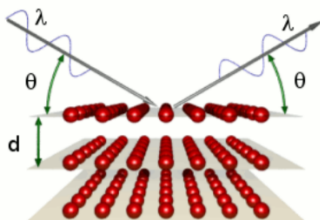


Figura 2.2. Representación de la ley de Bragg.

Para poder interpretar la información cristalográfica de un material, es necesario comparar el patrón de difracción de rayos X obtenido con patrones de referencia conocidos.

De los patrones de rayos X se obtiene básicamente tres tipos de información [80]:

- Posiciones angulares de las líneas de difracción (dependiendo de la geometría y contenido de las celdas unitarias)
- Intensidades de líneas de difracción (dependiendo del tipo de átomo, arreglo y orientación de la partícula)
- Formas de las líneas de difracción (dependiendo del equipo)

Protocolo experimental

Se empleó la técnica de difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) de polvos para identificar y analizar las fases cristalinas presentes en la muestra.

Los experimentos se realizaron en un equipo Brucker D8 Advance con configuración Bragg-Brentano y goniómetro vertical θ - θ , equipado con un ánodo de cobre que permite obtener radiación $\text{CuK}\alpha$ y un detector múltiple de celdas de silicio LinxEye, además de un filtro de níquel en el haz difractado, para eliminar la componente $\kappa\beta$ de la radiación.

Los patrones de difracción se midieron entre 15° y 110° en 2θ , con un tamaño de paso de 0.019° , operando a un potencial de 40 kV y 30 mA.

2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) / Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS)

➤ **SEM**

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) consiste en escanear la superficie de una muestra sólida con un haz estrecho de electrones mediante un conjunto de bobinas deflectoras. Debido a la colisión de los electrones con la superficie del material son emitidas señales tales como electrones

secundarios y retro-dispersados que son detectadas en función de la posición del haz primario para generar imágenes amplificadas del espécimen.

Los electrones secundarios tienen mayoritariamente bajas energías (5-50 eV) y se originan en la superficie de la muestra, mientras que los electrones retro-dispersados provienen del bulto, y proporcionan información sobre la composición de la muestra. El contraste, por otro lado, entre otros factores, es causado por la orientación; siendo así más brillantes las partes de la superficie de frente al detector que aquellas que apuntan lejos del mismo [81].

Debido a los procesos de superficie que tienen lugar, es posible estudiar estructuras en 3D. Así, este tipo de microscopía se ha empleado principalmente para examinar la topología de la superficie del catalizador y su morfología, así como grado de cristalinidad y defectos [80,84].

➤ EDS

El modo imagen puede ser acoplado con análisis de rayos X por energía dispersiva, para obtener información sobre la naturaleza química de la muestra. Al escanear la misma, se generan rayos X y debido a que cada elemento tiene una emisión característica, es posible identificar las especies y cuantificarlas.

La técnica brinda el perfil de concentración de los elementos presentes en la sección analizada del espécimen, así como información sobre su distribución espacial, pudiendo generar, incluso, mapas que muestran su ubicación en la muestra [82,85].

Protocolo experimental

Dos microscopios electrónicos de barrido JEOL fueron empleados para los distintos análisis.

El microscopio modelo JSM5600LV, con resolución de hasta 3 nm, fue empleado para obtener la composición metálica a través de un análisis EDS, así como para capturar imágenes de la muestra. Los análisis se llevaron a cabo trabajando a bajo vacío, con un voltaje de aceleración de 20 kV y una amplificación de 500x. Las muestras estudiadas en este microscopio fueron preparadas dispersando una

pequeña cantidad del sólido sobre una tira de carbón adherida a un porta-muestras cilíndrico de aluminio. El excedente se retira cuidadosamente empleando aire comprimido.

Por otro lado, se empleó un segundo microscopio de alta resolución modelo JSM-7800F equipado con cañón por emisión de campo Schottky y un detector EDS de instrumentos Oxford (X-Max® SDD X-ray) y software AZtec 2.1, para obtener imágenes de la morfología del soporte.

Las muestras en este caso fueron preparadas dispersando una pequeña cantidad en isopropanol, para someter la suspensión resultante a ultrasonido. Posteriormente se toma una gota y se coloca en una rejilla de cobre recubierta con carbón amorfo (PK/100 Spi malla 300).

2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de rutina para el estudio de catalizadores.

Un microscopio electrónico de transmisión es análogo a un microscopio óptico, si se reemplazan las lentes ópticas, por lentes magnéticas. Ya que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la luz visible, es posible alcanzar grandes resoluciones y, con ello, observar estructuras mucho más pequeñas.

En un microscopio electrónico de transmisión, el haz de electrones primario de alta energía y alta intensidad pasa a través de un condensador para producir rayos paralelos que inciden sobre la muestra. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por la muestra, mientras que otros la atraviesan, formando una proyección en dos dimensiones de la masa del material, la cual es subsecuentemente amplificada por la óptica electrónica para producir la llamada imagen de campo claro [81,86].

Este tipo de microscopio es posible, en particular, configurarlo en modo microscopía electrónica de barrido por transmisión (STEM, por sus siglas en inglés), empleando detectores de campo oscuro anular de amplio ángulo (HAADF) para producir

imágenes de contraste Z. En este método, el contraste está relacionado con el número atómico de los elementos. Usualmente mientras más grande es el número atómico, más brillante aparece el material y son especialmente útiles para el estudio de partículas metálicas en catalizadores soportados.

Simultáneamente, el haz central transmitido se puede analizar más a fondo usando un espectrómetro de electrones para proporcionar simultáneamente análisis elemental. Lo anterior puede ayudar a realizar interpretaciones más concluyentes [77].

En general, con TEM y STEM en el modo de baja resolución es posible obtener una descripción general de la forma de los cristallitos metálicos y sus dimensiones, lo cual es específicamente valioso para evaluar el sinterizado de la fase activa, por efecto del uso del catalizador. En el modo de alta resolución (HRTEM), imágenes estructurales pueden ser obtenidas con resolución atómica, particularmente en instrumentos de alto voltaje. Sin embargo, no siempre la interpretación de las imágenes es sencilla, debido a que la imagen es una representación en dos dimensiones de una estructura tridimensional.

Protocolo experimental

Se utilizó un equipo JEOL JEM 2010 FEG cuya resolución punto a punto es 0.19nm y el voltaje de operación de 200kV. Está equipado con un detector de fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva (EDS) y uno para contraste Z.

Las muestras fueron preparadas dispersando una pequeña cantidad en isopropanol, para someter la suspensión resultante a ultrasonido. Posteriormente se toma una gota y se coloca en una rejilla de cobre recubierta con carbón amorfo (PK/100 Spi malla 300).

Se tomaron imágenes de alta resolución (HRTEM) para determinar el tipo de superficies expuestas, cuyo análisis llevó a cabo mediante el Software *Digital Micrograph* con el cuál se obtienen las transformadas rápidas de Fourier (FFT).

Asimismo, se captaron imágenes en modo de campo oscuro (HAADF) también conocido como Contraste Z, para visualizar con mayor facilidad (siempre que fuera

posible) la fase activa metálica soportada. En algunos casos, simultáneamente se analizó la composición local haciendo mapeos EDS.

2.3 Caracterización Química de los materiales

2.3.1 Reducción a temperatura programada (TPR)

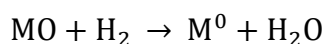
La reducción a temperatura programada (TPR por sus siglas en inglés) es una técnica termo-analítica que permite estudiar las propiedades redox de un material sólido.

La técnica se basa en someter un catalizador con un precursor metálico en fase óxido a un flujo de un gas reductor (normalmente H₂ diluido en Ar o N₂) mientras se aplica un incremento programado de temperatura. Dicho incremento se lleva a cabo de forma lineal con respecto al tiempo ($T = T_0 + \beta t$, donde β corresponde a la tasa de incremento de temperatura y t al tiempo, expresado en minutos) [84,87].

Simultáneamente se mide la tasa de reducción del material a través del monitoreo de la composición del gas reductor a la salida del reactor, que de manera típica se realiza mediante un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés).

El experimento proporciona un termograma con el perfil de reducción de las fases susceptibles de hacerlo, presentes en la muestra.

El proceso de reducción se puede representar por la ecuación siguiente para un óxido



Donde:

MO: Óxido metálico.

M⁰: Metal en estado elemental

El tipo de información que puede proporcionar la técnica acerca del material es la siguiente [88]:

- Intervalo de temperatura de reducción de las fases precursoras metálicas en el sólido.
- Cantidad total consumida del agente reductor, así como el estado de oxidación de los iones metálicos presentes.
- Acerca de interacciones metal-soporte.
- Acerca de la interacción entre metales; formación de aleaciones.
- Mecanismo y cinética del proceso de reducción.

Protocolo experimental

Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo multitareas de la marca In-Situ Research Instruments, modelo RIG-100. Este cuenta con un detector TCD que permite monitorear los cambios en la composición de la corriente del gas reductor y por tanto, el consumo del gas reductor durante el proceso. Además, el sistema está equipado con un controlador de temperatura, un horno acoplado con una resistencia eléctrica capaz de alcanzar 1000°C y válvulas de control de flujo másico de gases.

En un procedimiento estándar, se colocan 0.05 g de la muestra a analizar en un reactor de cuarzo con lecho fijo y, previo al TPR, se realiza un proceso de calcinación *in-situ* en un flujo de aire de 30 mL/min empleando una rampa de calentamiento de 10°/ min desde temperatura ambiente hasta 300°C con un valle de 1 hora, para posteriormente enfriar y purgar el reactor, así como la línea de circulación de gases con un flujo de 30 mL/min de nitrógeno hasta temperatura ambiente.

Finalmente, la reducción a temperatura programada se lleva a cabo en flujo de 30 mL/ min de una mezcla 5%H₂/N₂, incrementando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 800°C, con una rampa de calentamiento de 10°/min.

A través de un factor de calibración previamente obtenido mediante una muestra con propiedades de reducción conocidas (5% CuO/SiO₂), es posible relacionar

linealmente el área bajo la curva de los picos de interés con el consumo de hidrógeno (mol), a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Consumo H}_2 = F_C A_P$$

Donde F_C es un factor de calibración y A_P el área bajo la curva del o de los picos de reducción en cuestión.

2.3.2 Oxidación a temperatura programada (TPO)

TPO, al igual que TPR corresponde a una técnica termo-programada, en la que se registra el consumo gradual de un gas (en este caso oxígeno) de concentración conocida al tiempo que se da un incremento lineal de temperatura.

Esta técnica típicamente es requerida para investigar la oxidación de compuestos orgánicos depositados sobre la superficie de catalizadores, particularmente usados en diversas reacciones de reformado y oxidación de hidrocarburos. Los datos colectados (termogramas de oxidación) son comúnmente interpretados sobre una base cualitativa/cuantitativa, permitiendo escudriñar la naturaleza de las especies carbonosas presentes en el material catalítico.

Protocolo experimental

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando los materiales evaluados en la prueba de estabilidad catalítica e inmediatamente después de finalizada la misma. Para no perder masa tanto de catalizador, como de posibles sustancias carbonosas depositadas, se empleó el mismo reactor (sin extraer la muestra). El material primeramente fue tratado con N_2 a $200^\circ C$ durante 1 h, para subsecuentemente cambiar este gas a una corriente de $10\%O_2/He$ e iniciar la oxidación a temperatura programada desde $200^\circ C$ hasta $800^\circ C$. El equipo empleado (RIG-100) fue el mismo descrito en la sección 2.3.1 correspondiente al TPR.

2.4 Evaluación de la actividad y la selectividad catalíticas

La caracterización de un catalizador en términos de su actividad catalítica es una medida de la habilidad de un catalizador para incrementar la rapidez de una reacción química bajo condiciones específicas [80].

Las pruebas de actividad catalítica son realizadas siguiendo la conversión de algún reactivo de interés (en el presente estudio, metanol para la reacción de descomposición de metanol, y CO para la reacción de oxidación de CO) en función de la temperatura de reacción.

Se utiliza la cromatografía de gases (GC por sus siglas en inglés) para conocer la composición de la mezcla de reacción y de los productos obtenidos. Dicha técnica proporciona cromatogramas que incluyen diversos picos asociados a las especies presentes, y cuyas áreas se pueden relacionar con sus flujos molares a partir de calibraciones con muestras estándares a concentraciones conocidas de la siguiente manera:

$$F_i = A_i R_i$$

Donde, F_i es el flujo molar a la salida del reactor de la especie i , A_i el área bajo la curva del pico asociado a ella en el cromatograma y R_i es un factor de respuesta calculado a partir del estándar de dicha especie.

La conversión para las reacciones estudiadas, expresada en términos de porcentaje X (%), se determina de la siguiente manera:

- Reacción de Oxidación de CO

$$x (\%) = \frac{F_{CO\ in} - F_{CO\ out}}{n_{CO\ in}} * 100$$

- Reacción de Descomposición de Metanol

$$x (\%) = \frac{F_{CH_3OH\ in} - F_{CH_3OH\ out}}{F_{CH_3OH\ in}} * 100$$

Donde $F_{i \text{ in}}$ representa el flujo molar de CH_3OH o CO alimentado al reactor, mientras que $F_{i \text{ out}}$ es el flujo a la salida del reactor a la temperatura de estudio.

Las selectividades hacia los productos, H_2 , CO , CO_2 y CH_4 , en el caso de la reacción de descomposición de metanol, fueron obtenidas con las siguientes ecuaciones:

$$S_{\text{H}_2} = \frac{F_{\text{H}_2 \text{ out}}}{2(F_{\text{CH}_3\text{OH in}} - F_{\text{CH}_3\text{OH out}})} * 100$$

$$S_{\text{CO/CO}_2/\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CO/CO}_2/\text{CH}_4 \text{ out}}}{2(F_{\text{CH}_3\text{OH in}} - F_{\text{CH}_3\text{OH out}})} * 100$$

El rendimiento hacia hidrógeno se determinó de la siguiente manera:

$$Y_{\text{H}_2} = \frac{F_{\text{H}_2 \text{ out}}}{2F_{\text{CH}_3\text{OH in}}} * 100$$

En ambos casos (selectividad y rendimiento), $F_{i \text{ out}}$ representa el flujo molar de la especie i a la salida del reactor a la temperatura de estudio, en tanto que $F_{\text{CH}_3\text{OH in}}$ es el flujo molar de metanol alimentado.

2.4.1 Descomposición de metanol

Protocolo experimental

Todos los catalizadores sintetizados fueron probados en la reacción de descomposición de metanol, que se llevó a cabo empleando un sistema de reacción (figura 2.3) compuesto por: a) Tanques de alimentación de gases, b) enfriador con etilenglicol programado a -10°C , c) bomba de inyección HPLC de la marca Jasco, modelo PU-2080Plus, d) horno y micro-reactor de cuarzo de lecho fijo ajustado con un termopozo y termopar tipo K, e) controlador de temperatura marca Love Controls modelo 2600, f) Sistema de vaporización compuesto por dos autotransformadores acoplados con mantas de calentamiento instaladas en las líneas de flujo de metanol y g) cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica (TCD) Agilent

7890 B (split 1:6) equipado con una columna capilar HP-PLOT Q y operado mediante un ordenador.

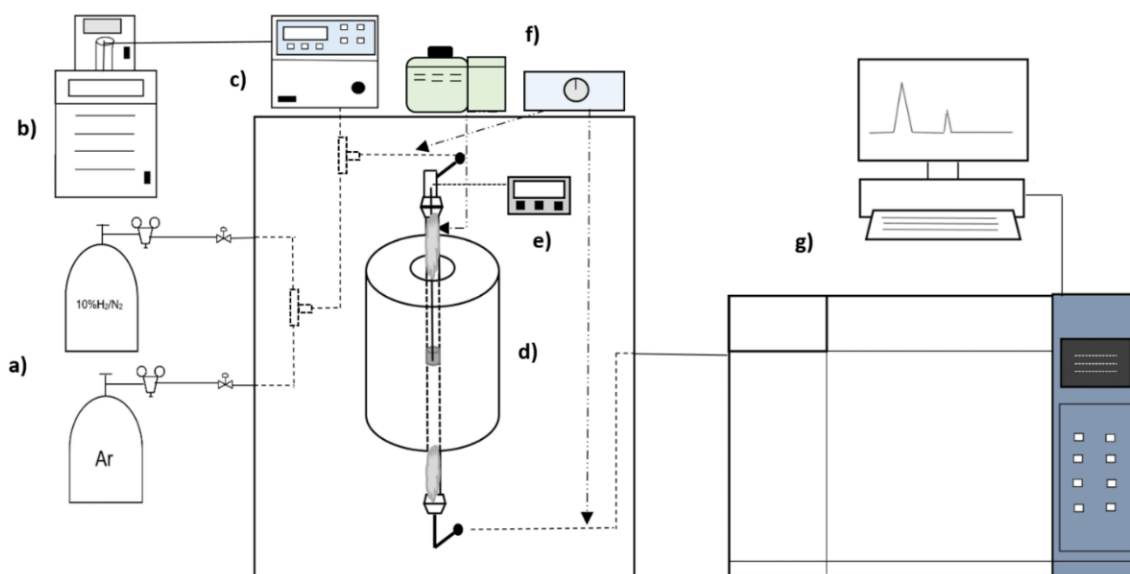


Figura 2.3. Sistema experimental empleado para las pruebas de actividad en la reacción de descomposición de metanol.

Previo al experimento, una bureta con metanol (Sigma-Aldrich HPLC $\geq 99.9\%$, No. Cat. 34860) es introducida al enfriador con etilenglicol para minimizar el contenido de agua que pudiera alimentarse al sistema.

En una prueba típica, 0.2 g de catalizador se colocan en el reactor. Primero, el catalizador se somete a un tratamiento de reducción *in-situ* a 300°C durante 1 hora usando un flujo de 60 mL/min de una mezcla 10% H₂/N₂. Esta temperatura de reducción se utiliza para todas las muestras, tanto soportadas en CeO₂ comercial como sintetizada. Posteriormente, el sistema se purga con argón a esta temperatura durante 30 minutos, para finalmente enfriar en la misma atmósfera gaseosa hasta 100°C. Al llegar a dicha temperatura, por medio de la bomba de inyección se alimentan 0.020 mL/min de metanol, para después ingresar en el sistema acompañado de argón como gas acarreador. Para mantener el metanol en la fase vapor y evitar su condensación, todas las tuberías han sido recubiertas con mantas de calentamiento (tanto a la entrada como a la salida del reactor).

Una vez estabilizado el sistema, se realizan 4 inyecciones al cromatógrafo de gases por cada temperatura, con incrementos de temperatura de 50°C hasta alcanzar 450°C.

2.4.2 Oxidación de monóxido de carbono

Protocolo experimental

En esta reacción resultó de interés estudiar cómo se modifican las propiedades catalíticas de Cu con la adición de Ag por lo que se evaluaron los catalizadores monometálicos, Cu (Cu/CeO₂-A) y Ag (Ag/CeO₂-A) y un catalizador bimetálico Cu-Ag (0.5Cu0.5Ag/CeO₂-A). Para conocer el efecto de la morfología del soporte se estudió un catalizador Ag/CeO₂-B. Como referencia de un soporte inerte se utilizó un catalizador monometálico de Ag soportado en SiO₂ (Ag/SiO₂) preparado para otro trabajo de tesis (Ver Anexo A).

Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo multitareas de la marca In-Situ Research Instruments, modelo RIG-100 acoplado a controladores manuales (analógicos) de flujo externos al equipo. El sistema experimental empleado (figura 2.4) está compuesto por a) tanques de alimentación de gases, b) controladores volumétricos de flujo, c) horno y controlador de temperatura pertenecientes al equipo RIG-100 (que ha sido descrito en secciones anteriores), d) micro reactor de cuarzo de lecho fijo configurado con un termopar tipo K y e) cromatógrafo de gases Agilent 6850 controlado por un ordenador. El cromatógrafo está equipado con una columna empacada Carboxen 1000 y un detector de conductividad térmica (TCD).

En una prueba típica se coloca en un reactor de lecho fijo de cuarzo, una masa de 0.070 g de catalizador mezclado mecánicamente con 0.080 g de arena de cuarzo (Sigma-Aldrich, No. cat. 274739), para evitar efectos importantes de transferencia de masa y de calor. Posteriormente el reactor es instalado en el sistema de reacción.

Previo a la prueba de actividad, se realizó un tratamiento de activación en un flujo de 60 mL/min con una mezcla 10%H₂/N₂ durante 1 h a 300°C, para después purgar el sistema durante 30 min con He (60 mL/min) y descender la temperatura del horno hasta 50°C. Subsecuentemente se introduce una corriente de 5%CO/Ar (40

mL/min) para purgar el sistema y eliminar el remanente de helio; finalmente se introduce un flujo de 10%O₂/Ar (20 mL/min) para un flujo total de 60 mL/min.

Una vez estabilizado el sistema, se procede a hacer 3 inyecciones por temperatura con incrementos de 25°C hasta una temperatura de conversión máxima de CO. En el caso de catalizadores muy activos, los incrementos de temperatura en algunas zonas se realizaron cada 15°C, para obtener una curva de actividad más precisa.

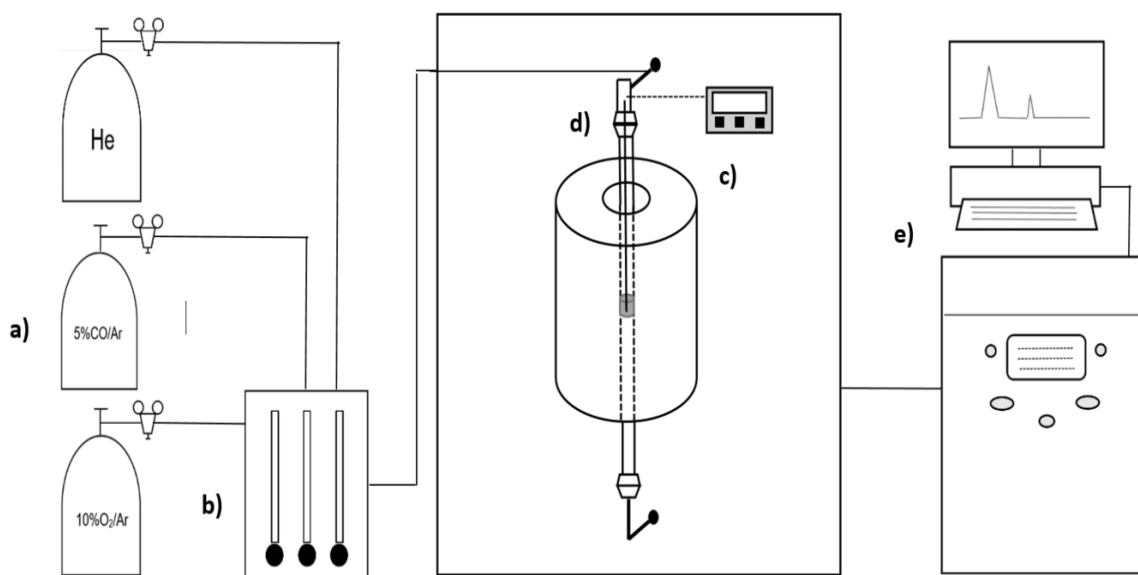


Figura 2.4. Sistema experimental empleado para las pruebas de actividad en la reacción de oxidación de CO.

2.5 Evaluación de la actividad catalítica en función del tiempo

Los ensayos de estabilidad catalítica o desactivación, como también se les suele llamar, permiten conocer la evolución de la conversión de un reactivo determinado frente al tiempo de reacción en condiciones isotérmicas. Por consiguiente, estos son fundamentales para evaluar el tiempo de vida de los catalizadores involucrados en procesos de conversión química, ya que la pérdida en su actividad es inevitable por causas como sinterización, envenenamiento o depósito de sustancias no deseadas sobre la superficie de los mismos y cuyo origen depende de la naturaleza de los

materiales que constituyen al catalizador, las condiciones de operación o el tipo de reacciones llevadas a cabo, entre otros.

Protocolo experimental

El sistema de reacción (figura 2.3) y la metodología de activación de los catalizadores correspondieron a los llevados a cabo en los ensayos de actividad en función de la temperatura. Los catalizadores evaluados fueron los bimetálicos Cu-Ni y el monometálico de Cu; todos soportados en ceria sintetizada.

En un procedimiento común 0.2 g de catalizador se introducen a un microreactor de cuarzo de lecho fijo para posteriormente activarlo con 10% H_2/N_2 a 300°C, bajo la misma metodología realizada en las pruebas de actividad.

Una vez terminado el tratamiento de reducción se procede a descender la temperatura a 250°C bajo flujo de Ar (60 mL/min) e inyectar metanol al sistema (0.020 mL/min, Liq).

Finalmente, en cuanto se ha estabilizado el flujo de MeOH, se realizan análisis cromatográficos cada 20 minutos durante un tiempo total de 24 horas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización física y química de los materiales

3.1.1 Composición química

Una vez sintetizados los catalizadores, se determinó, en cada caso, la composición química promedio de los metales soportados en CeO_2 a través del análisis de 5 zonas por muestra del material, empleando espectroscopia de rayos x por energía dispersiva (EDS).

La figura 3.1 muestra dos espectros típicos obtenidos, donde se pueden apreciar picos correspondientes a oxígeno y cerio provenientes de la ceria, así como los respectivos metales presentes en cada material.

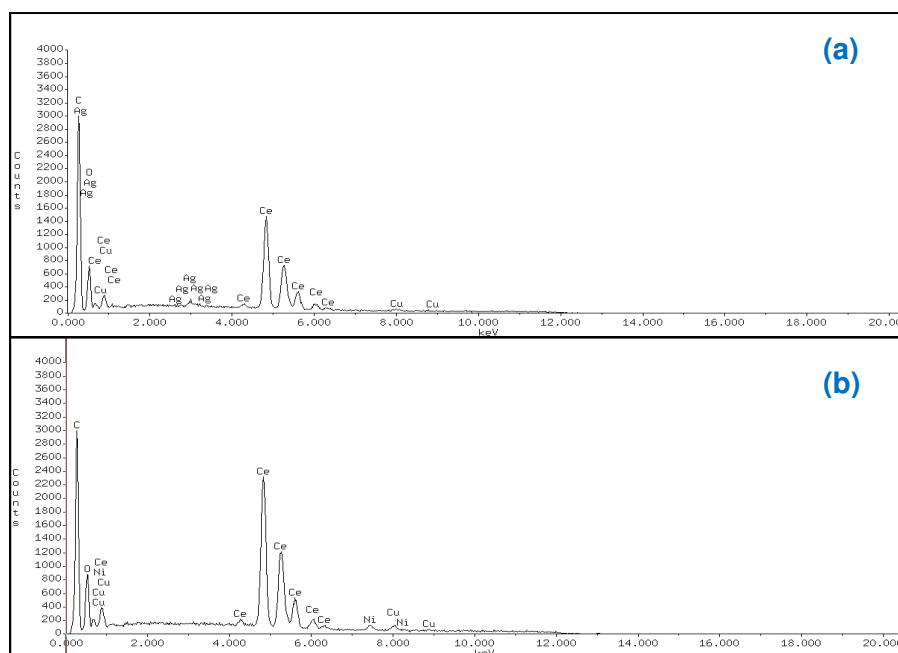


Figura 3.1. Espectros EDS representativos de catalizadores bimetálicos $0.5\text{Cu}0.5\text{Ag}/\text{CeO}_2$ (a) y $0.5\text{Cu}0.5\text{Ni}/\text{CeO}_2$ (b).

Conviene mencionar que, a pesar de identificar la presencia de carbono, cuya fuente proviene de la cinta empleada para depositar la muestra a analizar, no fue tomado en cuenta para el cálculo de concentraciones realizado por el software. Por otra parte, no se observan otros picos lo cual indica que no existe presencia (o al menos

importante) de impurezas que pudieran provenir ya sea del proceso de síntesis, o bien, de la preparación de la muestra.

Al realizar los análisis se procuró analizar regiones con suficiente concentración de muestra y similar en todos los casos (figura 3.2), con el objetivo de disminuir el porcentaje de error en la medición. Debido a ello, en todos los casos, se logró un error inferior al +/- 5%.

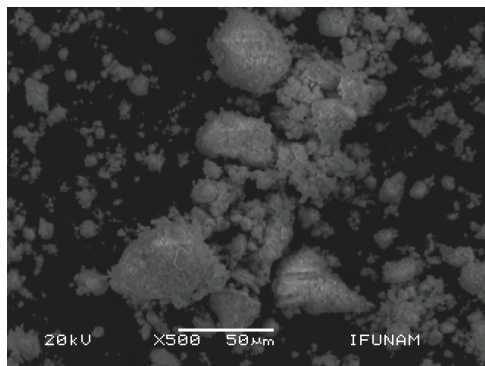


Figura 3.2. Imagen representativa de las zonas analizadas por EDS de los catalizadores soportados.

La cuantificación de la concentración (porcentaje en peso) de los elementos presentes en cada uno de los materiales, en general, fue muy cercana a las nominales establecidas (tabla 3.1).

Tabla 3.1. Comparación entre la composición nominal y la determinada experimentalmente por EDS.

Catalizador	Metal	Composición nominal (% peso)	Composición EDS (% peso)
Cu/CeO₂-A	Cu	5.0	4.9
Ni/CeO₂-A	Ni	5.0	5.0
Ag/CeO₂-A	Ag	5.0	4.8
0.9Cu0.1Ni/CeO₂-A	Cu	4.5	4.4
	Ni	0.5	0.6
0.5Cu0.5Ni/CeO₂-A	Cu	2.6	2.6
	Ni	2.4	2.3
0.5Cu0.5Ag/CeO₂-A	Cu	1.9	2.0
	Ag	3.2	3.1
Ag/CeO₂-B	Ag	5.0	5.0
Cu/CeO₂-B	Cu	5.0	5.1
Ni/CeO₂-B	Ni	5.0	5.0
0.9Cu0.1Ni/CeO₂-B	Cu	4.5	4.3
	Ni	0.5	0.5
0.5Cu0.5Ni/CeO₂-B	Cu	2.6	2.8
	Ni	2.4	2.5

3.1.2 Propiedades texturales

A partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 en los catalizadores se determinó, mediante el algoritmo BET, el área específica y la naturaleza porosa de los mismos en términos de volumen y diámetro promedio de poro, como se muestra en la tabla 3.2.

Las isotermas de los catalizadores de un mismo soporte son muy similares entre sí. Dos curvas típicas usando CeO_2 nanobarras y comercial se muestran en la figura 3.3. En general se aprecia la tendencia de un mayor volumen de N_2 adsorbido en los catalizadores soportados en nanobarras de ceria (CeO_2 -B) comparados con sus homólogos en ceria comercial (CeO_2 -A), particularmente a presiones relativas altas (superiores a 0.9).

En cuanto a la forma de la isoterma, para aquellos materiales basados en CeO_2 -B se destaca el tipo II con reducidos ciclos de histéresis H3 (según la clasificación IUPAC); mientras que en el caso de aquellos soportados en CeO_2 -A, las isotermas de adsorción corresponden más al tipo IV presentando ciclos de histéresis intermedios H2-H3. Además, estos últimos catalizadores tienden a mostrar ciclos de histéresis más pronunciados con respecto a aquellos presentados por las nanobarras, lo cual, entre otras cosas, puede estar asociado a condensación capilar parcial de N_2 .

Según la naturaleza de la isoterma de adsorción-desorción observada, los materiales presentan una estructura porosa desordenada; con poros tipo hendiduras, como resultado del apilamiento y aglomeración de las partículas de CeO_2 (barras y gránulos) [89–91].

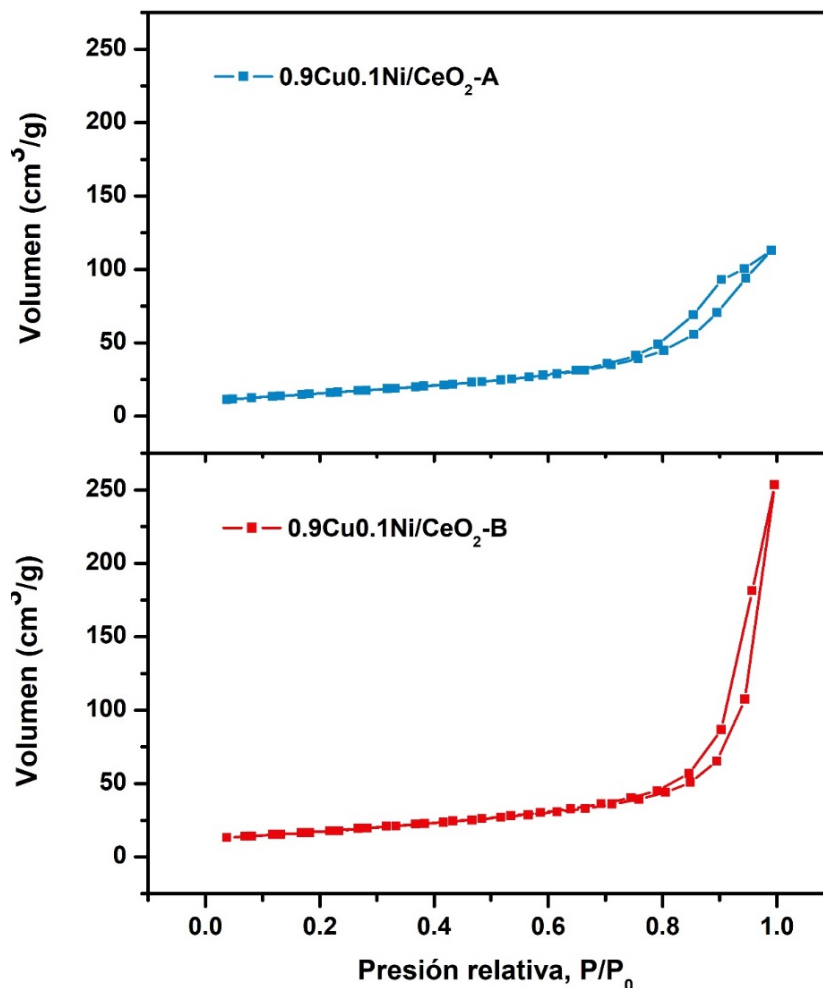


Figura 3.3. Isothermas de adsorción de N₂ presentadas por catalizadores reducidos Cu/CeO₂-A y Cu/CeO₂-B.

Desde el punto de vista del área específica, al igual que el volumen y diámetro de poro promedios determinados a partir de las isothermas (tabla 3.2), los catalizadores soportados en nanobarras de CeO₂ después de incorporación del metal presentan valores más altos que aquellos soportados en ceria comercial Alfa Aesar.

El soporte comercial presenta una considerable disminución de hasta 30% en su área específica con respecto a sus catalizadores, Por su parte, en el soporte sintetizado este fenómeno sucede en menor medida (alrededor de 10%). De hecho, posterior al proceso de impregnación y activación con H₂ en este último, tomando

el caso de los materiales ricos en níquel, prácticamente no hay reducción en los valores del área.

Por otro lado, el diámetro de poro promedio en todos los casos evidencia la presencia de mesoporos (2-50 nm) [89], siendo en general mayores los valores en aquellos a base de nanobarras en un factor de dos con respecto al soporte de Alfa Aesar. Todos los catalizadores presentan un importante abatimiento (en torno al 35% en CeO₂-B y 65% en CeO₂-A) en las dimensiones de sus poros con respecto a sus soportes.

Tabla 3.2. Propiedades texturales de los catalizadores reducidos.

Catalizador	A [m ² /g]	V poro [cm ³ /g]	Θ Poro [nm]
CeO₂-A	60.0	0.29	9.6
Cu/CeO₂-A	46.1	0.13	5.6
Ni/CeO₂-A	50.6	0.17	6.6
Ag/CeO₂-A	42.8	0.17	8.0
0.9Cu0.1Ni/CeO₂-A*	57.5	0.17	6.1
0.5Cu0.5Ni/CeO₂-A	50.0	0.14	5.6
0.5Cu0.5Ag/CeO₂-A	49.2	0.13	5.3
CeO₂-B	73.2	0.66	17.9
Cu/CeO₂-B	61.1	0.37	12.0
Ni/CeO₂-B	72.6	0.46	12.6
Ag/CeO₂-B	63.9	0.40	12.5
0.9Cu0.1Ni/CeO₂-B	63.4	0.39	12.3
0.5Cu0.5Ni/CeO₂-B	69.5	0.36	10.2

*Valor de catalizador oxidado según D.G Araiza et al. [92].

La disminución en los valores de las propiedades texturales que presenta el soporte después de la incorporación del metal (catalizador), probablemente se debe al colapso de los poros, por efecto del fraccionamiento de las nanobarras y gránulos de los soportes respectivos durante los procesos de impregnación y reducción con H₂, al igual que al bloqueo de estos con las partículas metálicas formadas. Análogamente el volumen de poro de los soportes disminuye entre dos y tres veces después de preparar los respectivos catalizadores.

3.1.3 Morfología

Con el objetivo de observar la morfología de los soportes catalíticos, así como su topología, se llevaron a cabo análisis mediante microscopía SEM.

Según la figura 3.4 el CeO_2 comercial se muestra como un material conformado por gránulos sin una morfología definida, mientras que el soporte sintetizado presenta evidentemente una morfología 1D tipo nanobarras.

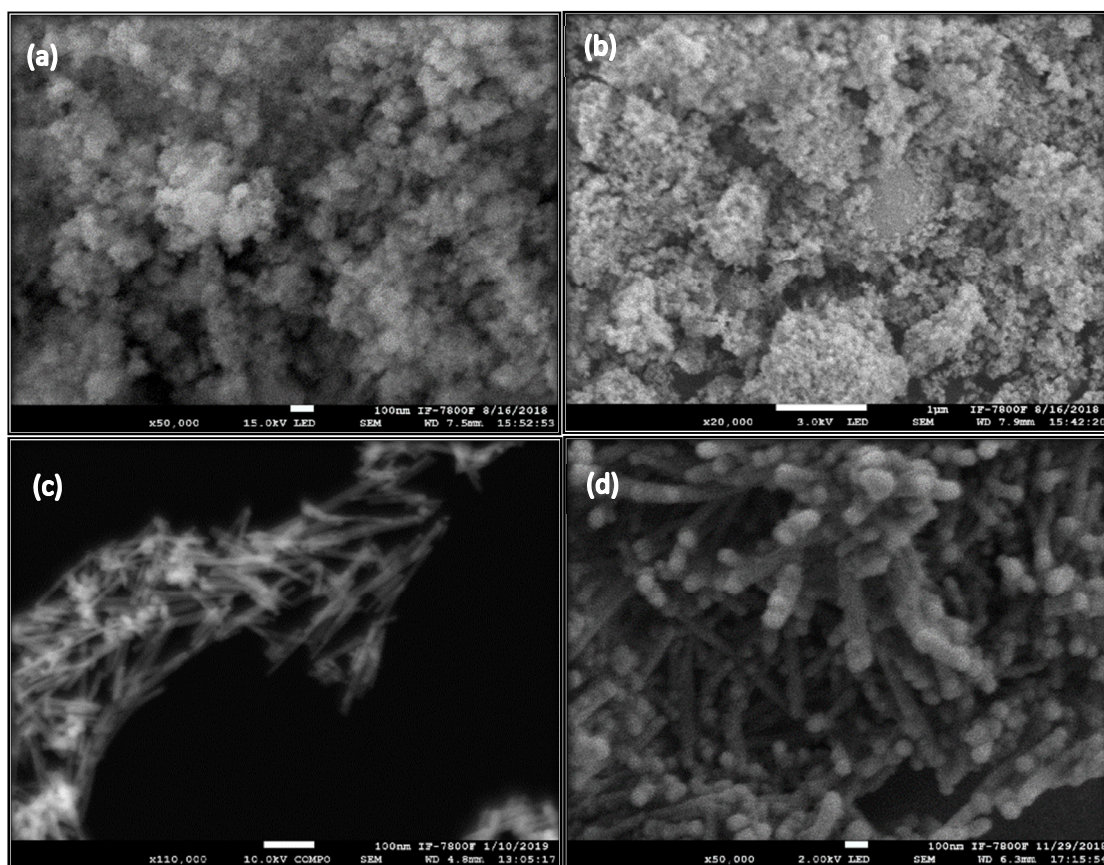


Figura 3.4. Imágenes SEM de CeO_2 comercial (a), (b) y de CeO_2 sintetizado con morfología de nanobarras (c), (d).

Después de la incorporación de los metales al soporte, la morfología no cambió sustancialmente. Las imágenes SEM capturadas son muy similares a las de los soportes por lo que no se incluyen. Las partículas de metal no se aprecian.

3.1.4 Fases y estructura cristalina

En las figuras 3.5-3.6 se muestran los patrones de difracción de rayos-X correspondientes a los catalizadores mono y bimetalicos soportados en ceria comercial y sintetizada.

En todos los casos, tanto en los soportes como en los catalizadores, es posible identificar en los difractogramas picos característicos de los planos de la cerianita (CeO_2), de estructura cúbica tipo fluorita (PDF No. 00-0340394), lo que indica que no hay un cambio en la estructura de este material después de la impregnación de los metales y sus tratamientos térmicos asociados.

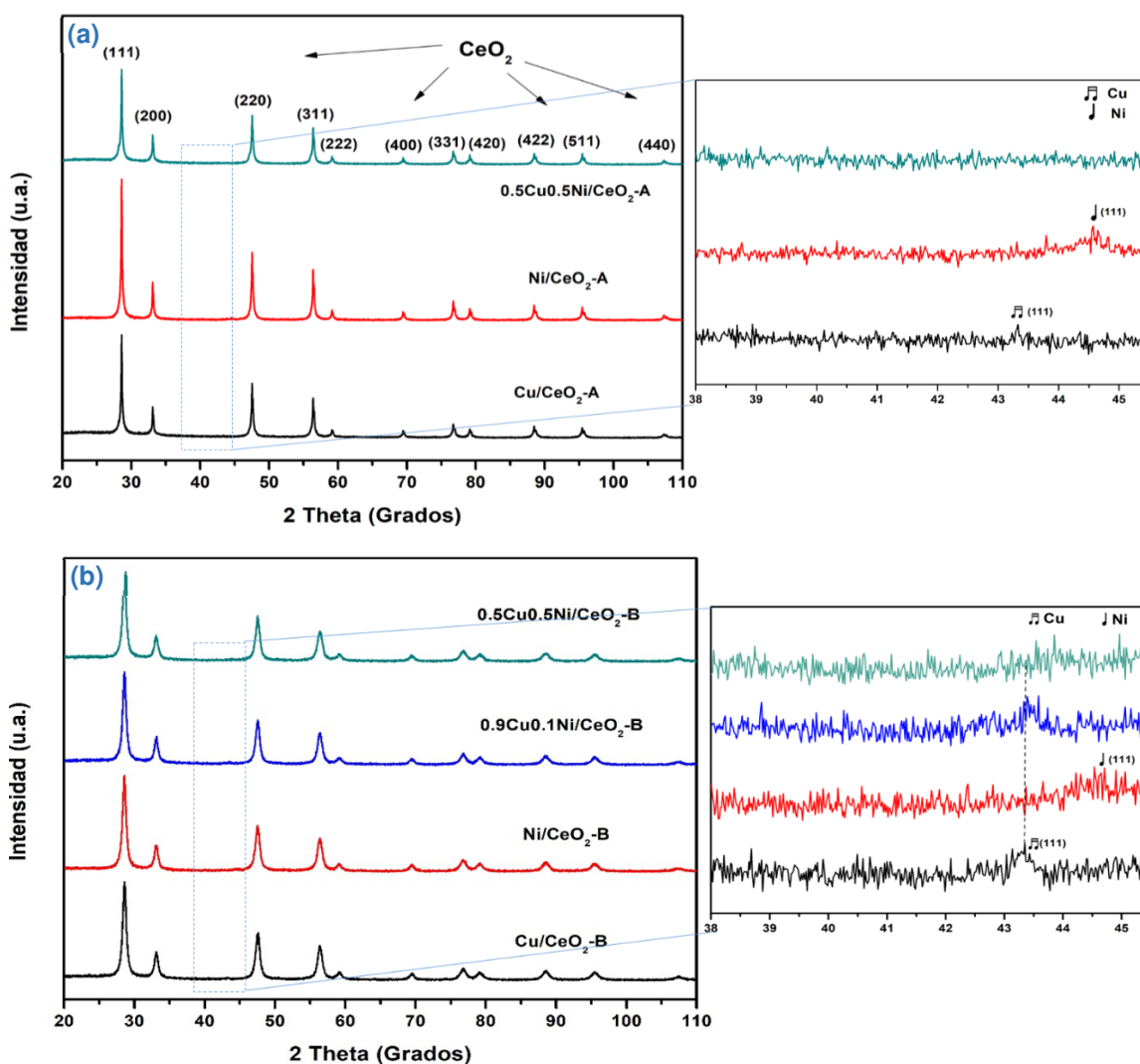


Figura 3.5. Difractogramas de catalizadores mono y bimetalicos Cu-Ni soportados en ceria comercial (a) y nanobarras de ceria (b). En la amplificación se observa la zona de aparición de picos de difracción de los metales Cu, Ni.

En lo que respecta a los catalizadores de la serie Cu-Ni, ambos metales tienen una estructura cúbica centrada en las caras revelada por la reflexión de planos (111) en $2\theta_{\text{Cu}} = 43.1$ y $2\theta_{\text{Ni}} = 44.5$ (PDF No. 01-085-1326 y 01-088-2326, respectivamente). No obstante, estos picos de difracción solo se pueden apreciar con una muy baja intensidad en los catalizadores monometálicos (amplificaciones en figura 3.5); lo que sugiere la presencia de partículas metálicas altamente dispersas en los soportes, o en su defecto, una falta de señal debido a las limitaciones de detección del equipo como consecuencia de las bajas concentraciones de los metales en los materiales.

Por otro lado, observando los difractogramas de los bimetálicos en ambos soportes (0.9Cu0.1Ni/CeO₂-A,B y 0.5Cu0.5Ni/CeO₂-A,B), en la muestra rica en cobre se puede notar la presencia de un pico Cu (111) que se encuentra ligeramente desfasado en 2θ hacia el del Ni (111), lo podría indicar la formación de una aleación Cu-Ni (111) [95,96], que además es congruente con el cambio en el parámetro de red del metal (tabla 3.3), puesto que adopta un valor intermedio entre Cu y Ni. Por el contrario, este pico no aparece en aquellos catalizadores con mayor contenido de níquel, sugiriendo que el incremento en la concentración de este metal solo promueve la dispersión metálica o en su defecto que la concentración de metal es baja para ser detectada por la técnica.

Adicionalmente, para obtener información más detallada sobre las propiedades cristalográficas de los materiales, se realizó un refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld (tabla 3.3). Cabe destacar que, para el caso del soporte comercial, debido a la heterogeneidad en cuanto a las dimensiones de las partículas (posible de apreciar en las imágenes SEM y TEM obtenidas: figuras 3.4 y 3.7), el mejor ajuste en el refinamiento se logró utilizando una distribución bimodal de tamaño de cristal de CeO₂; teniendo así cristales de alrededor de 60 y 9 nm, con una presencia del 28 y 72% de cada uno, respectivamente.

Es posible apreciar un aumento en el parámetro de red de la ceria comercial con cristales de menor tamaño, después de impregnar Cu, Ag, Cu-Ni y Cu-Ag. En Ni no hay gran cambio.

En la literatura se ha reportado [93,94] que durante los tratamientos térmicos llevados a cabo en la síntesis de catalizadores con ceria como soporte puede ocurrir una incorporación de cationes metálicos (en este caso Cu^{+2} y/o Ni^{+2}) en la estructura del CeO_2 . Simultáneamente, para garantizar la neutralidad eléctrica, se forman vacancias de oxígeno y cationes de Ce^{4+} se reducen a Ce^{3+} y, al poseer este último catión de cerio mayor radio iónico que el primero, ocurre una expansión en el retículo cristalino, y por consecuencia, un incremento en su parámetro de red.

Por su parte, tanto en la ceria sintetizada como en las partículas grandes de la comercial, no se presenta aparentemente este comportamiento, pues en todos los catalizadores los parámetros de red permanecen prácticamente constantes.

Tabla 3.3. Propiedades cristalográficas mediante el refinamiento por el método de Rietveld.

Catalizador	Tamaño de cristal CeO_2 (Å)	Parámetro de red CeO_2 (Å)	Parámetro de red M^1 (Å)
CeO₂-A	0.0868	5.4106	-
	0.4714	5.4105	-
Cu/CeO₂-A	0.0815	5.4124	-
	0.5304	5.4098	-
Ni/CeO₂-A	0.0937	5.4110	3.5239
	0.6051	5.4098	-
Ag/CeO₂-A	0.0975	5.4137	4.0854
	0.6119	5.4095	-
0.5Cu0.5Ni/CeO₂-A	0.0892	5.4147	-
	0.6287	5.4096	-
0.5Cu0.5Ag/CeO₂-A	0.0897	5.4161	4.0864
	0.5916	5.4089	-
Cu/CeO₂-B	0.0922	5.4112	3.6180
Ni/CeO₂-B	0.0891	5.4109	3.5358
Ag/CeO₂-B	0.0929	5.4124	4.0847
0.9Cu0.1Ni/CeO₂-B	0.0933	5.4111	3.6100
0.5Cu0.5Ni/CeO₂-B	0.0880	5.4107	3.5703

¹ En los catalizadores bimetalicos, el parámetro de red corresponde al único pico identificado para alguno de los dos metales, conforme al patrón de difracción.

En lo que respecta a los catalizadores Cu-Ag, todos exponen picos asociados a las reflexiones de diversos planos de la plata con estructura FCC (PDF No. 01-087-0720), destacando la intensidad de los picos correspondientes a los planos (111) (figura 3.6), aunque también en menor medida a los (110), (200) (311) y (222). En este sentido, los resultados experimentales indican, en general, una baja dispersión

de la plata comparada con la del cobre, es decir, la presencia de partículas de mayor tamaño.

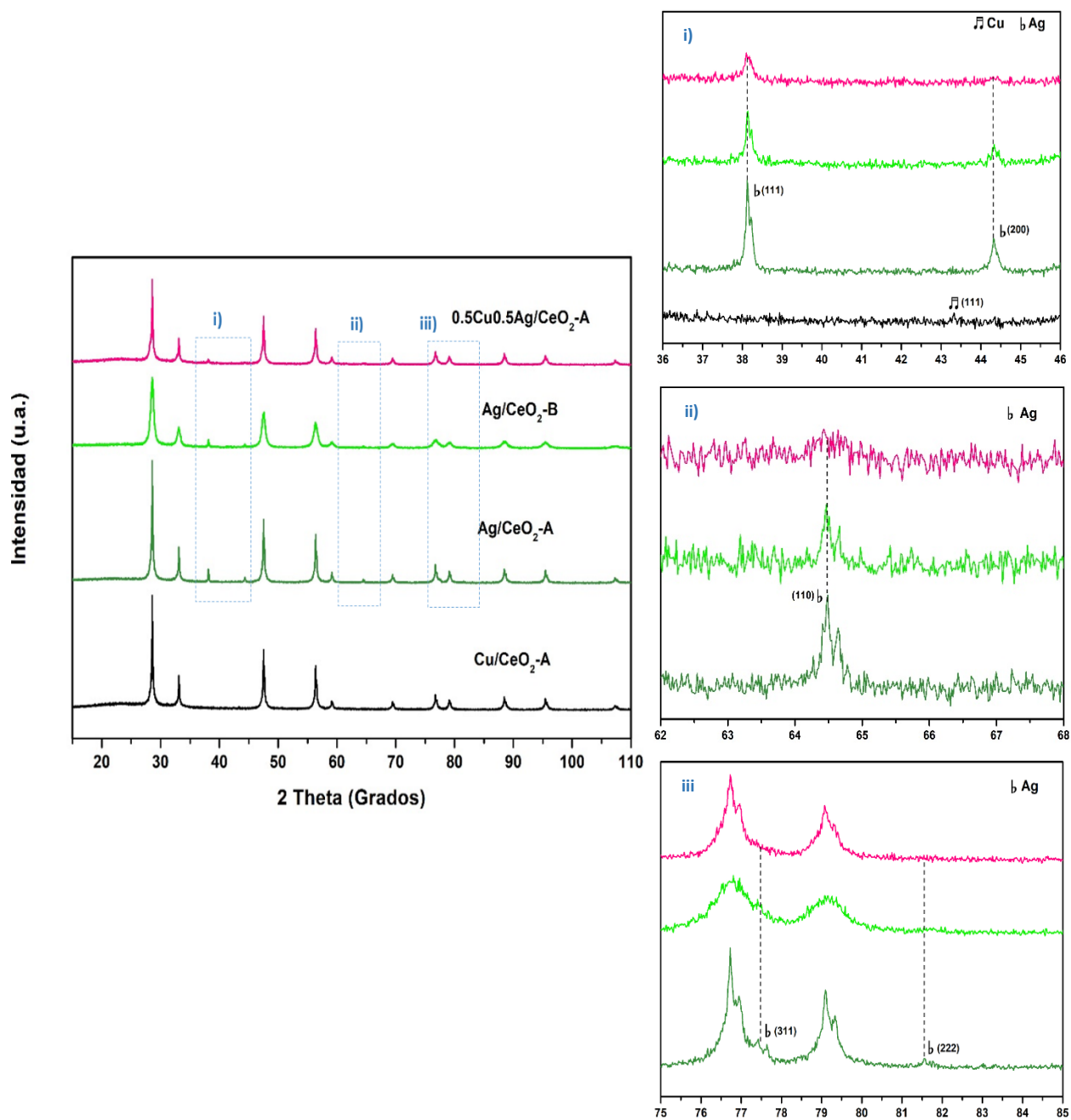


Figura 3.6. Difractogramas de catalizadores mono y bimetalicos Cu-Ag soportados en ceria comercial (A) y nanobarras (B) con ampliificaciones de las zonas de difracción de los metales: i) 36-46°, ii) 62-68° y iii) 75-85° en 2θ .

Con base en lo anterior, se nota en general que, en el sistema conteniendo plata la dispersión metálica no es buena. Sin embargo, si se comparan los catalizadores monometálicos de plata en el soporte comercial y en el nano-estructurado, en el segundo de ellos, los picos de difracción son más pequeños lo que indicaría una mejor dispersión. Una posible explicación se relaciona con una mejor interacción del óxido precursor con los planos superficiales expuestos por las nanobarras.

3.1.5 Dimensiones y superficies expuestas

Los materiales se examinaron mediante TEM y HRTEM con el objetivo de determinar las dimensiones de sus partículas constituyentes, así como el tipo de superficies que exponen. Lo último se llevó a cabo empleando la transformada rápida de Fourier (FFT) a partir de las micrografías capturadas en modo de alta resolución. Con ello fue posible comparar con la literatura las distancias interplanares reveladas en las zonas analizadas, y así identificar las familias de planos correspondientes. Las fichas (PDF) utilizadas para cada catalizador fueron: 00-0340394 (CeO_2), 01-085-1326 (Cu), 01-088-2326 (Ni), 03-065-7246 ($0.5\text{Cu}0.5\text{Ni}$), 01-087-0720 (Ag) y, en el catalizador bimetálico $0.9\text{Cu}0.1\text{Ni}$, al no disponer de una ficha en la literatura con composición igual, se empleó una muy cercana: 00-047-1406 ($0.81\text{Cu}0.19\text{Ni}$).

- **Soportes**

El soporte comercial está constituido por partículas muy heterogéneas en cuanto a su morfología y la medición de la distancia interplanar en las imágenes de alta resolución permitió identificar los planos expuestos.

En la figura 3.7 se observa la presencia de planos cristalinos (111) y (100) y a pesar de no presentar una morfología definida, sí es posible apreciar una mezcla de algunas nanoestructuras. Con base en las familias de planos mencionados anteriormente, existe la posibilidad de que correspondan a cubos, poliedros octahedros, o bien, fragmentos de barras.

Por otra parte, en el CeO_2 sintetizado (figura 3.8) se identificaron planos (110) y (111) que son típicos de las nanobarras. Planos (100) fueron también identificados en otras imágenes de catalizadores ((b) de figura 3.11).

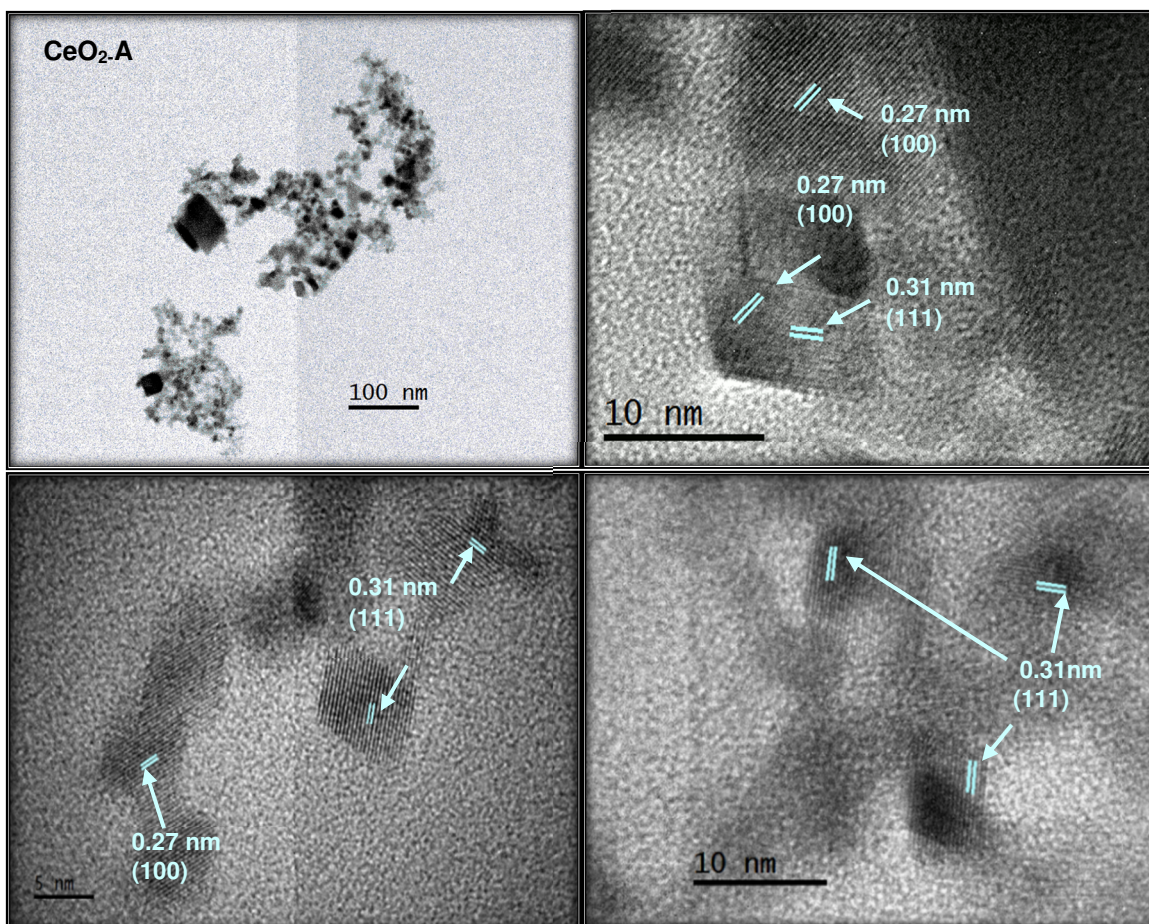


Figura 3.7. Imágenes TEM Y HRTEM de CeO_2 comercial.

Por otra parte, la existencia de planos (111) podría estar relacionada con la transformación de los planos (100) como producto de los tratamientos térmicos recibidos por el soporte durante la síntesis de los catalizadores, debido a que las primeras son más estables desde el punto de vista termodinámico.

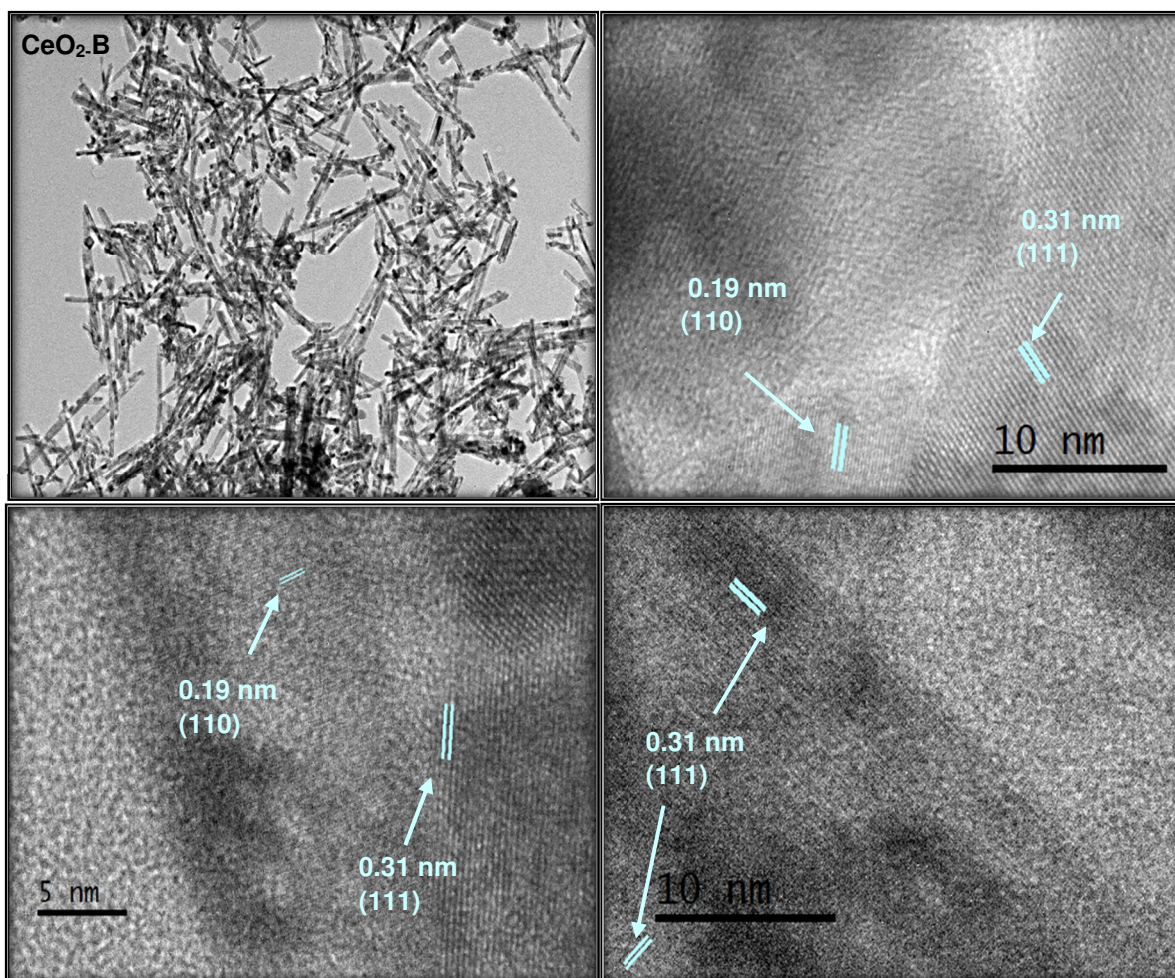


Figura 3.8. Imágenes TEM y HRTEM de nanobarras de CeO₂.

A partir de las micrografías capturadas a baja amplificación fue posible obtener una distribución de las dimensiones de las nanobarras en términos de su longitud y anchura, como se muestra en la figura 3.9; la longitud en el intervalo 100-200 nm es la de mayor frecuencia con una anchura de 9-15 nm.

En promedio, esto se traduce en una longitud y anchura de 200 y 13 nm, respectivamente.

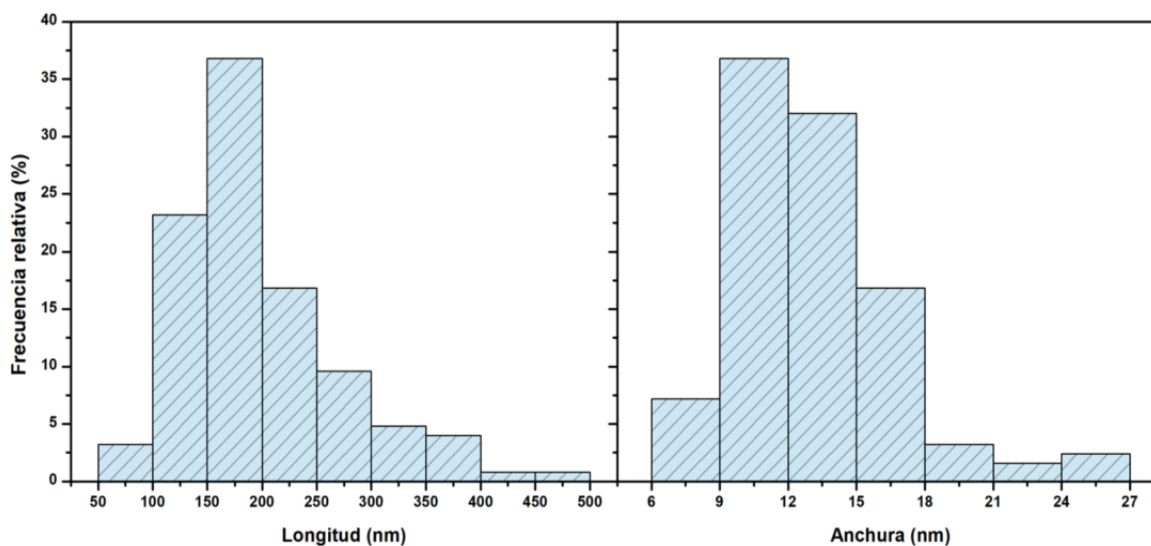


Figura 3.9. Distribución de longitud y anchura de nanobarras de CeO₂.

- **Catalizadores soportados**

Micrografías obtenidas previamente de los catalizadores soportados en ceria comercial revelaron grandes obstáculos para observar partículas metálicas en la muestra Cu-Ni, debido a la gran aglomeración de las partículas del soporte. En contraparte, ya que al preparar la muestra (por sonicación) antes del análisis en el microscopio, la dispersión de las nanobarras es buena, en estos catalizadores sí fue posible identificar, aunque con dificultad, algunas partículas metálicas depositadas en los bordes. Es por esa razón que se procedió a examinar por TEM/HRTEM únicamente a los materiales basados en este soporte. La dificultad para encontrar partículas metálicas estaría en buen acuerdo con la elevada dispersión del Cu y Ni evidenciada por XRD.

Los catalizadores fueron analizados también en modo de contraste Z (HAADF-STEM), pero la similitud en el contraste de CeO₂ y Ni o Cu no permitió discernir entre metal y soporte. Cuando la resolución de la micrografía en HRTEM lo permitió, se determinaron las distancias interplanares para con ello tratar de identificar a la fase involucrada.

Las micrografías obtenidas de los catalizadores Cu-Ni/CeO₂-B se muestran en las figuras 3.10-3.12. Tanto en los catalizadores monometálicos como en los bimetalicos se identificaron planos correspondientes a la estructura FCC de Cu o Ni. En el caso de los bimetalicos, además se aprecian partículas bimetalicas igualmente de estructura FCC, donde el catalizador 0.9Cu0.1Ni/CeO₂-B muestra planos (111), mientras que 0.5Cu0.5Ni/CeO₂-B, (100). Es conveniente aclarar que en cualquiera de los dos catalizadores bimetalicos, en caso de formar aleaciones, como se ha sugerido, la composición de las mismas es poco probable que sea homogénea, sino que más bien, se tienen partículas aleadas con distinta composición, por lo que no se descarta la presencia de la exposición de planos adicionales. También se pueden observar pequeñas partículas de ceria con superficies (111) y (110) sobre las nanobarras, al igual que partículas de metal no aleado.

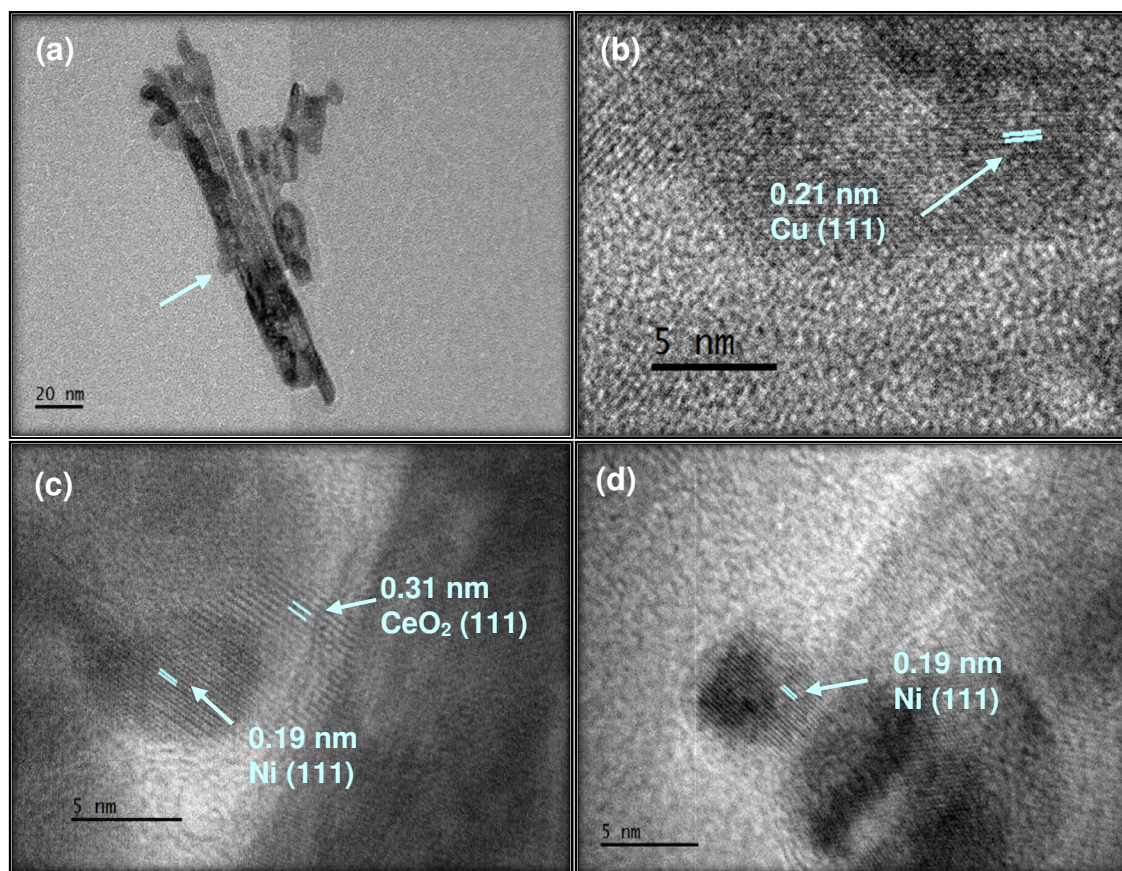


Figura 3.10. Imágenes TEM y HRTEM de catalizadores monometálicos reducidos Cu/CeO₂-B: (a), (b) y Ni/CeO₂-B: (c), (d).

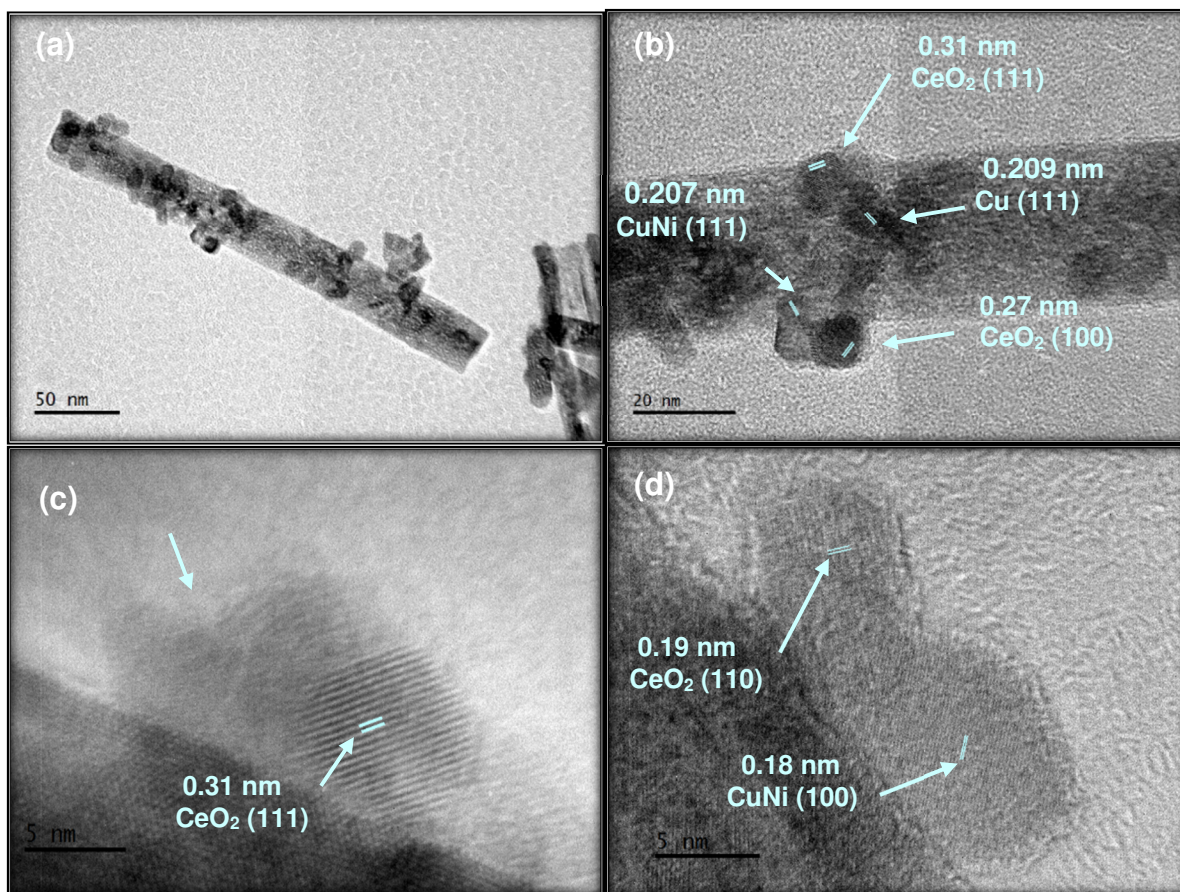


Figura 3.11. Imágenes TEM y HRTEM de catalizadores bimetalicos 0.9Cu0.1Ni/CeO₂-B: (a), (b) y 0.5Cu0.5Ni/CeO₂-B: (c), (d).

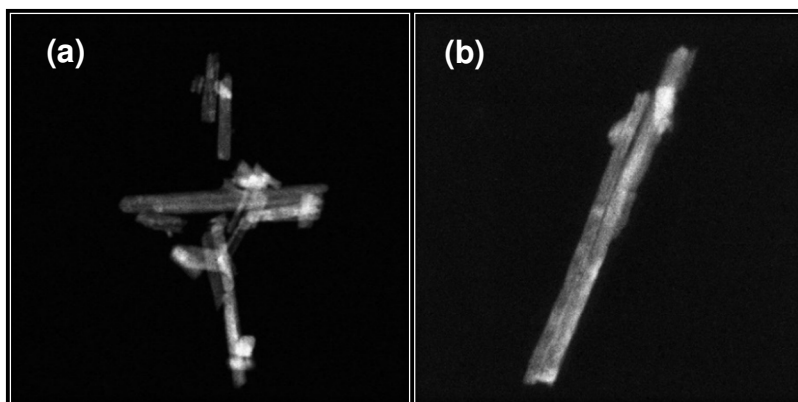


Figura 3.12. Imágenes TEM (HAADF) de catalizadores bimetalicos 0.9Cu0.1Ni/CeO₂-B (a) y 0.5Cu0.5Ni/CeO₂-B (b).

Con respecto al catalizador monometálico de plata fue sencillo identificar las partículas metálicas tanto en campo claro, como en campo oscuro. Además, se capturaron imágenes en HRTEM para obtener información acerca de los planos expuestos por las partículas, así como el tipo de estructura al que pertenecen (figura 3.13).

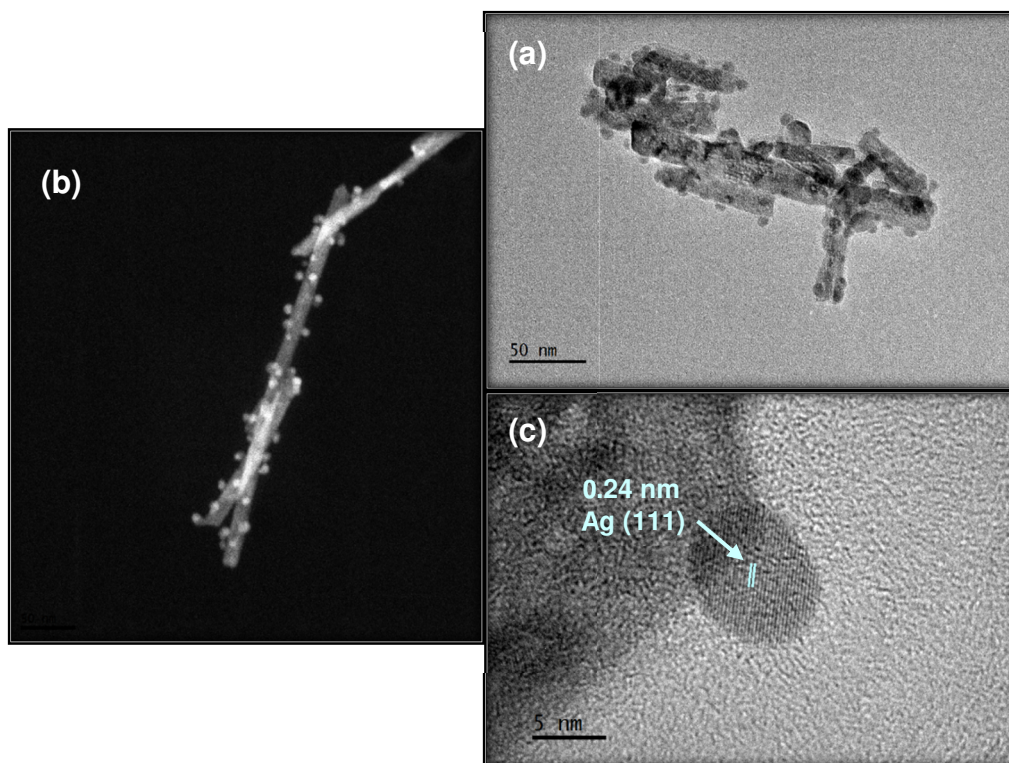


Figura 3.13. Imágenes en TEM campo claro (a), HAADF-STEM (b) y HRTEM (c), del catalizador monometálico Ag/CeO₂-B.

La distancia interplanar medida en la partícula metálica de Ag ((c) de figura 3.13) evidencia la presencia de planos (111) de estructura FCC, y que mediante difracción de rayos x se muestran altamente predominantes.

Por otro lado, gracias al buen contraste mostrado en las imágenes, fue posible realizar una distribución de tamaño de partícula. Los resultados mostraron una mayor frecuencia de partículas con diámetro de entre 5 y 7 nanómetros (figura 3.14); con un promedio de 6.2 nm.

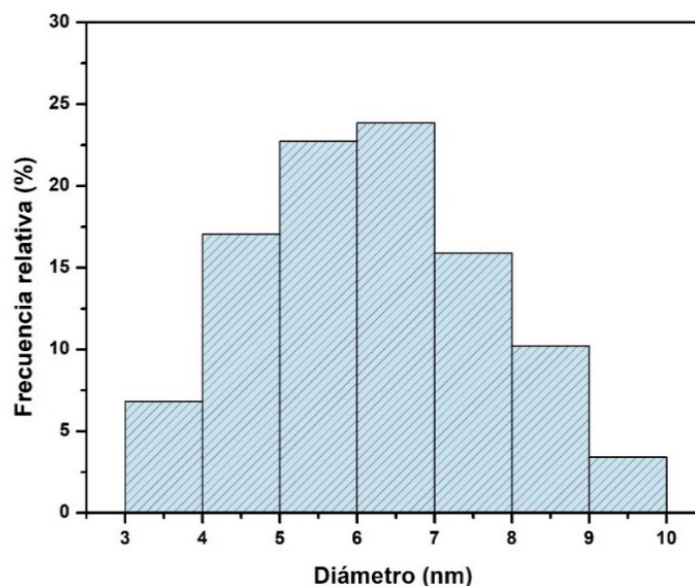


Figura 3.14. Distribución de tamaño de partícula (diámetro) de Ag soportado en nanobarras de CeO_2 .

3.1.6 Propiedades de reducción

La reducibilidad de los materiales calcinados fue analizada mediante reducción a temperatura programada (TPR) en presencia de H_2 .

Al analizar los perfiles de reducción presentados en la figura 3.15, se observa que ambos soportes presentan un pico cercano a los 500°C , asociado con la reducción de los oxígenos superficiales de la ceria [97,98]. El material sintetizado se reduce a mayor temperatura; teniendo un máximo a 550°C con respecto al observado en la ceria Alfa Aesar (493°C), además de mostrar un pico ligeramente menos intenso. El pico que caracteriza a la reducción superficial de la ceria prácticamente no se observa en los catalizadores soportados en nanobarras de CeO_2 . Esto puede indicar que la reducción de la ceria ocurre a menor temperatura en presencia de los metales por efecto de la interacción metal-soporte que debilita el enlace Ce-O [94,99].

Catalizadores a base de Ni-Cu

En los catalizadores Cu-Ni (figura 3.15), la reducción de los óxidos de los metales soportados en ambos tipos de CeO_2 se caracterizan por la presencia de varios picos de reducción. Los picos asociados a la reducción del CuO exhiben dos picos bien

definidos; el de menor temperatura ha sido asociado a la reducción de partículas de CuO bien dispersas e interactuando con la superficie de la ceria, mientras que el segundo corresponde a CuO de mayor tamaño [90,100].

Cabe resaltar que el primer pico se presenta con máximos a temperaturas distintas para cada catalizador (150°C en Cu/CeO₂-A y 107°C en Cu/CeO₂-B). El hecho de que este pico en Cu/CeO₂-B se presente a menor temperatura, sugeriría una mayor dispersión con respecto al soporte comercial, que puede resultar de la interacción particular de CuO con los planos propios de las nanobarras de CeO₂ que promueven su reducibilidad.

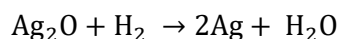
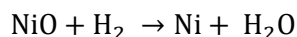
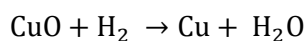
Los catalizadores monometálicos de Ni, por otro lado, presentan un pico principal a 330°C (Ni/CeO₂-A) y 315°C (Ni/CeO₂-B), acompañados de tres pequeños hombros (ϵ) situados a menores temperaturas. Este pico principal, se ha asociado, como en el caso del Cu, a partículas NiO grandes, mientras que el resto se atribuye a la reducción de NiO bien disperso y especies de oxígeno adsorbidas en Ni-O-Ce [101,102]. El pico de reducción característico de la reducción superficial de CeO₂ prácticamente no se observa, lo que indicaría que la temperatura a la que ocurre este proceso puede haberse desplazado a valores menores por efecto de spillover de hidrógeno producido por la presencia de metal. Cabe resaltar la baja intensidad del pico principal en el catalizador soportado en nanobarras, que se traduce en un menor consumo de H₂ presentado con respecto al soporte comercial, tal y como se puede ver en la tabla 3.4 (consumo inferior respecto al teórico estequiométrico (H₂/MO=1). Interacciones más fuertes de NiO con la ceria (soluciones sólidas) explicarían esta mayor dificultad para su reducción, ya que estas especies se reducen a temperaturas superiores (>900°C) [96].

Para los catalizadores bimetálicos en ambos soportes, los perfiles son muy similares a los presentados por los catalizadores monometálicos de Cu (Cu/CeO₂-A,B), solo que desplazados hacia menor y mayor temperatura en los soportados en ceria comercial y nanobarras, respectivamente.

Tabla 3.4. Datos comparativos del consumo de hidrógeno teórico estequiométrico y el proporcionado por el análisis de TPR.

Catalizador	Metal	Consumo H ₂ (mmol)	Contenido MO (mmol)	H ₂ /MO
Cu/CeO₂-A	Cu	0.042	0.039	1.09
Ni/CeO₂-A	Ni	0.045	0.042	1.07
Ag/CeO₂-A	Ag	0.019	0.011	1.68
0.9Cu0.1Ni/CeO₂-A	Cu	0.039	0.035	0.98
	Ni		0.005	
0.5Cu0.5Ni/CeO₂-A	Cu	0.049	0.021	1.19
	Ni		0.020	
0.5Cu0.5Ag/CeO₂-A	Cu	0.025	0.015	1.11
	Ag		0.007	
Cu/CeO₂-B	Cu	0.059	0.040	1.47
Ni/CeO₂-B	Ni	0.033	0.042	0.79
Ag/CeO₂-B	Ag	0.025	0.012	2.20
0.9Cu0.1Ni/CeO₂-B	Cu	0.062	0.034	1.61
	Ni		0.004	
0.5Cu0.5Ni/CeO₂-B	Cu	0.053	0.022	1.23
	Ni		0.022	

Reacciones de reducción para cada óxido metálico:



En los catalizadores 0.9Cu0.1Ni/CeO₂-A,B no se nota la presencia del pico característico de NiO, por lo que partículas de NiO bien dispersas estarían reduciéndose con un pico que se traslapa con el más intenso de CuO. En el caso de este mismo catalizador soportado en nanobarras de ceria, además de las partículas de NiO, se estarían formando, aunque mínimamente, especies Cu_xNi_{1-x}O [93], por lo que ocurre un ligero desplazamiento del pico principal de CuO hacia mayor temperatura. El bajo contenido de este metal en el catalizador pudiera ser otra razón por la que el pico de reducción característico de Ni⁺² no es evidente.

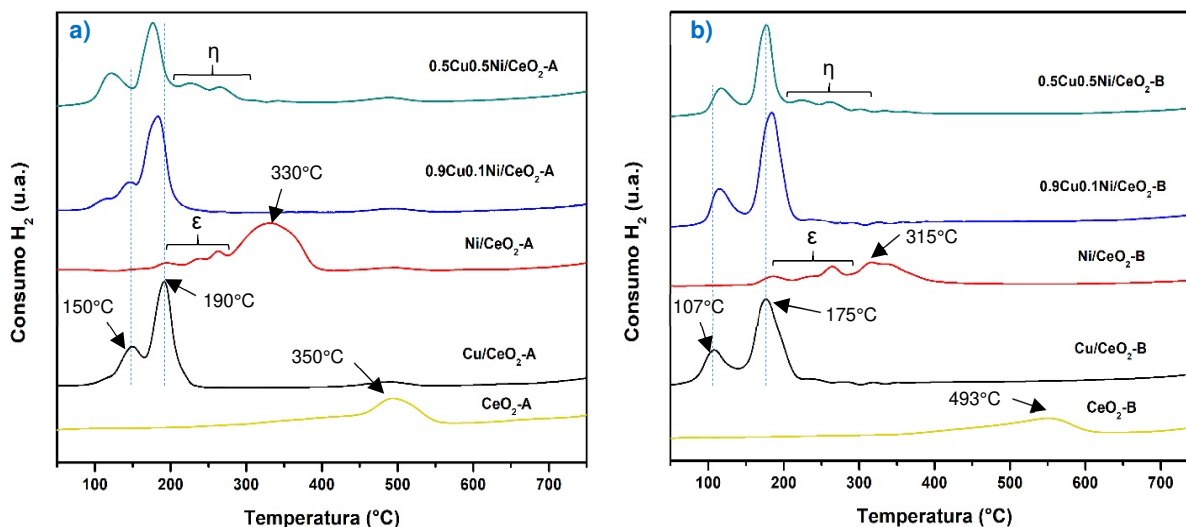


Figura 3.15. Perfiles de reducción H₂-TPR de catalizadores, a) Cu-Ni/CeO₂-A y b) Cu-Ni/CeO₂-B.

En el catalizador bimetálico 0.5Cu0.5Ni/CeO₂-A,B, además de los dos picos ya mencionados, se observan dos ligeros hombros entre 230 y 300°C (η) que corresponderían a especies NiO y/o Cu_xNi_{1-x}O interactuando en distintos grados con el soporte. En cualquier caso, el CuO promovería la reducibilidad de Ni⁺² a menor temperatura.

Por último, en los catalizadores bimetálicos el consumo de H₂ (tabla 3.4) es mayor al teórico estequiométrico, pero además en las nanobarras de ceria es considerablemente mayor que en la ceria comercial, lo que indica una mayor capacidad para la creación de vacancias de oxígeno. Como explicación alterna al consumo no estequiométrico del gas reductor, se ha propuesto la disociación de H₂, seguida del fenómeno “spillover” [96].

Catalizadores a base de Ag-Cu

Los perfiles de reducción de catalizadores a base de Ag se muestran en la figura 3.16. Los monometálicos presentan varios picos asociados a las partículas de óxidos de plata (λ), principalmente Ag₂O, según se ha reportado en la literatura, y que se encuentran dispersos en distintos grados, aunque también una contribución de reducción de ceria superficial promovida por Ag [103,104].

El bimetalico soportado en ceria comercial, presenta por su parte, el pico típico de partículas de CuO grandes con picos no resueltos a menor temperatura (κ) que pudieran estar asociados a una interacción sinérgica de CuO y Ag₂O con ceria, pues el pico resultante no mantiene la forma de los monometálicos, sino mas bien una forma intermedia con un pico principal predominante. Adicionalmente al igual que en los monometálicos, se observa la reducción de CeO₂ superficial.

Finalmente, se destacan estos catalizadores como los que tienen mayor consumo de H₂, que indicaría una fuerte participación de la interfaz Ag₂O-CeO₂, acompañado de una importante presencia de spillover de H₂ en la superficie del óxido metálico [103,105].

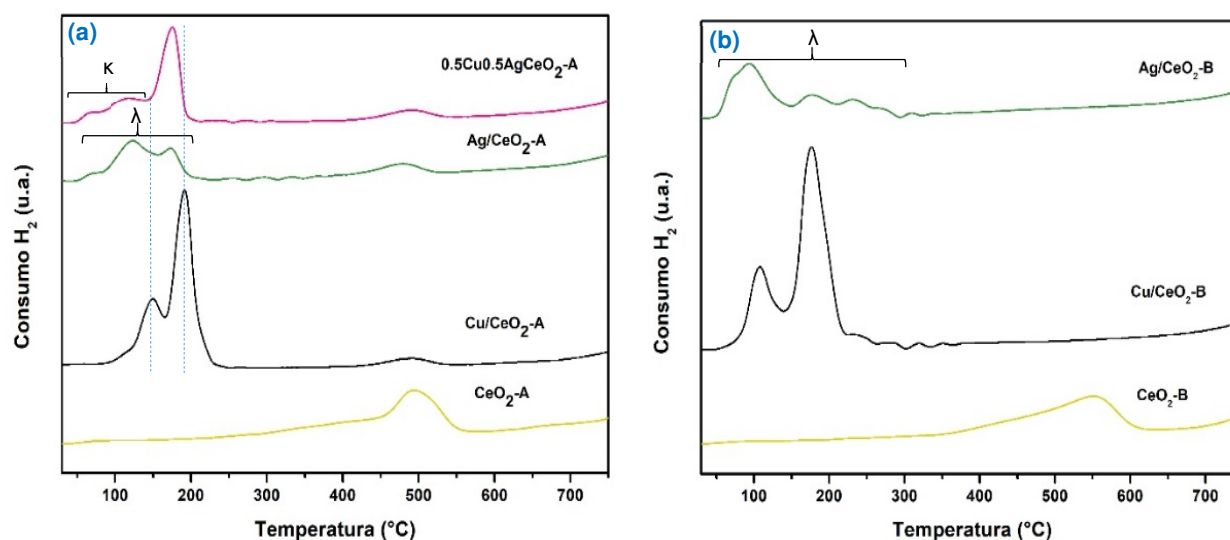


Figura 3.16. Perfiles de reducción de catalizadores Cu-Ag/CeO₂-A (a) y Cu-Ag/CeO₂-B (b).

3.2 Propiedades catalíticas en la descomposición de metanol

3.2.1 Conversión de CH₃OH en función de la temperatura

La actividad catalítica en la reacción de descomposición de metanol fue evaluada en catalizadores bimetalicos Cu-Ni y Cu-Ag soportados en CeO₂ comercial y en CeO₂ sintetizado con morfología de nanobarras. Los resultados se muestran en

términos de la conversión de metanol en función de la temperatura de reacción en las figuras 3.17 y 3.18.

En la figura 3.17 (a) se puede apreciar para el sistema Cu-Ni soportado en ceria comercial, que por debajo de los 250°C el catalizador más activo es el monometálico de Cu. Sin embargo, se observa una caída drástica en su actividad a 350°C para incrementarse nuevamente al subir la temperatura. Este comportamiento no se observa en el monometálico de níquel. Cuando se analiza el sistema soportado en nanobarras, figura 3.17 (b), se observa un comportamiento similar, aunque la disminución de actividad del cobre a los 250°C es menor en este catalizador. El níquel por su parte es menos activo cuando está depositado en este soporte. Adicionalmente se observa, en comparación con el catalizador soportado en ceria comercial, una menor conversión al inicio del experimento. Los catalizadores alcanzan conversión completa del metanol a los 450°C cuando el soporte es la ceria-B y en la ceria comercial está entre 90-100%.

Es preciso destacar el efecto que tiene la adición de níquel al catalizador monometálico de cobre. Los dos catalizadores bimetalicos en ambos soportes presentan características similares; para ambas composiciones, 0.9Cu0.1Ni/CeO₂-A,B y 0.5Cu0.5Ni/CeO₂-A,B la actividad por arriba de los 250°C es mayor comparada con la de los monometálicos. Si bien en los catalizadores bimetalicos hay una disminución de actividad como la observada en el monometálico de cobre, ésta se observa a mayor temperatura (400°C) y es menos pronunciada. El bimetalico, con la menor carga de níquel, es menos activo que el de composición equimolar cuando está soportado en ceria comercial.

Es de remarcar el efecto positivo que tiene la adición de una pequeña cantidad de níquel (catalizador 0.9Cu0.1Ni/CeO₂-A,B) en la actividad de Cu/CeO₂.

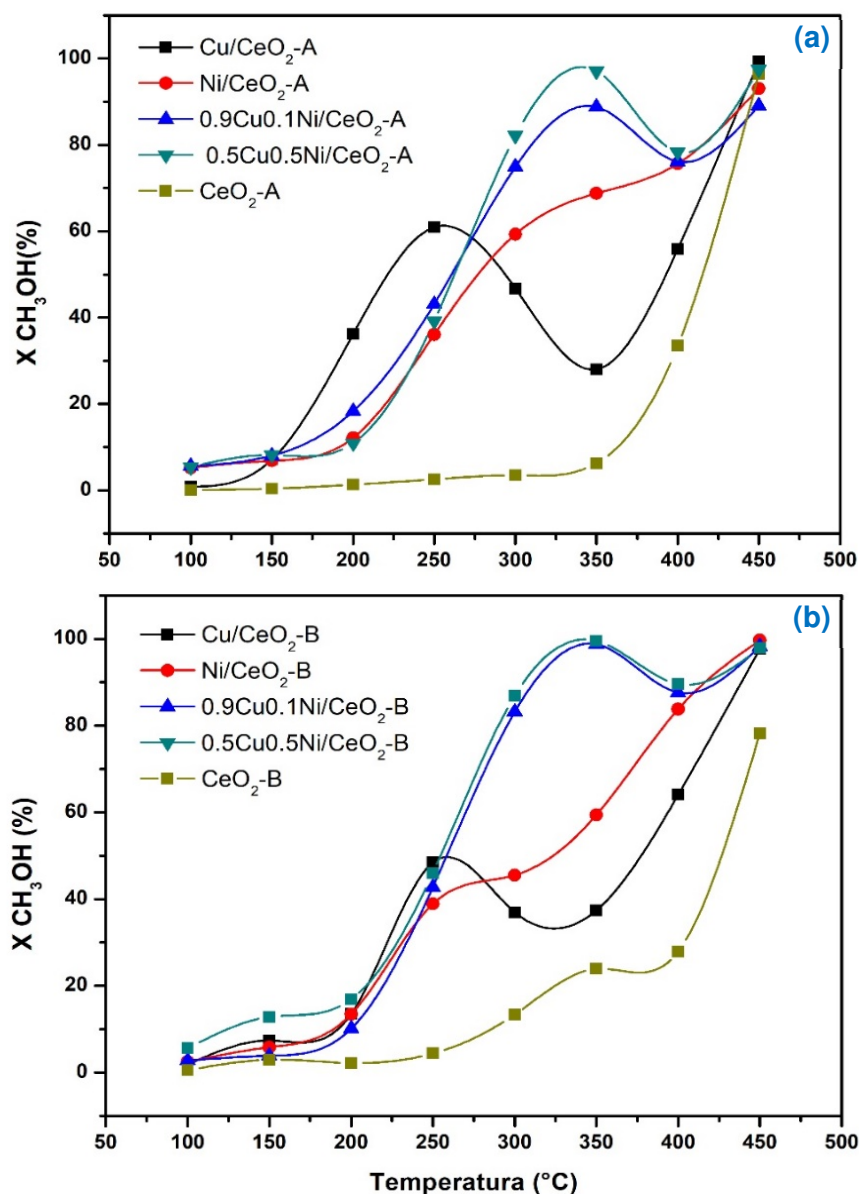


Figura 3.17. Curvas de actividad en función de la temperatura presentadas por catalizadores Cu-Ni soportados en CeO₂: a) comercial, b) Nanobarras de ceria.

El hecho de que los bimetalicos en ambos soportes presenten una actividad superior, sugiere un importante efecto sinérgico entre Cu y Ni, que presumiblemente está asociado a la aleación entre dichos metales, como es revelado por XRD, así como las interacciones metal-soporte mostradas por TPR.

Por otra parte, el mejor desempeño del par bimetálico soportado en CeO₂-B con respecto su homólogo soportado en CeO₂-A probablemente radique, por citar algunas causas, en la mayor área BET que posee, o el tipo de arreglos Cu-Ni, influenciados por la interacción particular con las superficies de las nanobarras.

Finalmente, también se muestran en las figuras las curvas de conversión de MeOH en función de la temperatura de los soportes individuales. Por una parte, se evidencia el efecto que tiene la presencia de los metales en la actividad de la ceria, y por otra, que las nanobarra de ceria son más activas; a partir de los 250°C se observa actividad catalítica, mientras en la ceria comercial ocurre a partir de los 350°C. A pesar de esto, la ceria comercial a la mayor temperatura de trabajo alcanza más del 90% de conversión de metanol.

3.2.2 Selectividad en función de la temperatura

Las figuras 3.18 y 3.19 muestran la evolución de la selectividad hacia H₂ con respecto a la conversión de metanol de todos los sistemas catalíticos empleados.

Iniciando con el sistema Cu-Ni (figura 3.18) es posible apreciar que el efecto sinérgico entre Cu y Ni observado anteriormente en la actividad catalítica, se observa también en la selectividad, ya que en general, en ambos soportes estos catalizadores bimetálicos exhiben mayor producción de hidrógeno en comparación con los monometálicos respectivos, particularmente a conversiones bajas (zona i), pero en todo el intervalo muestran valores constantes de selectividad o con pequeños incrementos.

Por otro lado, se identifica también un efecto importante del soporte, puesto que en todos los casos hay diferencias apreciables en la selectividad hacia H₂, pero es más pronunciado dicho efecto en los catalizadores bimetálicos. Por un lado, la muestra 0.9Cu0.1Ni/CeO₂ soportada en barras (b), incrementa muy notoriamente la selectividad a H₂ en todo el intervalo de conversión con respecto a su homólogo en CeO₂-A, pero por otro, al aumentar el contenido de Ni (0.5Cu0.5Ni), la selectividad cuando el soporte es nanobarras resulta ser inferior.

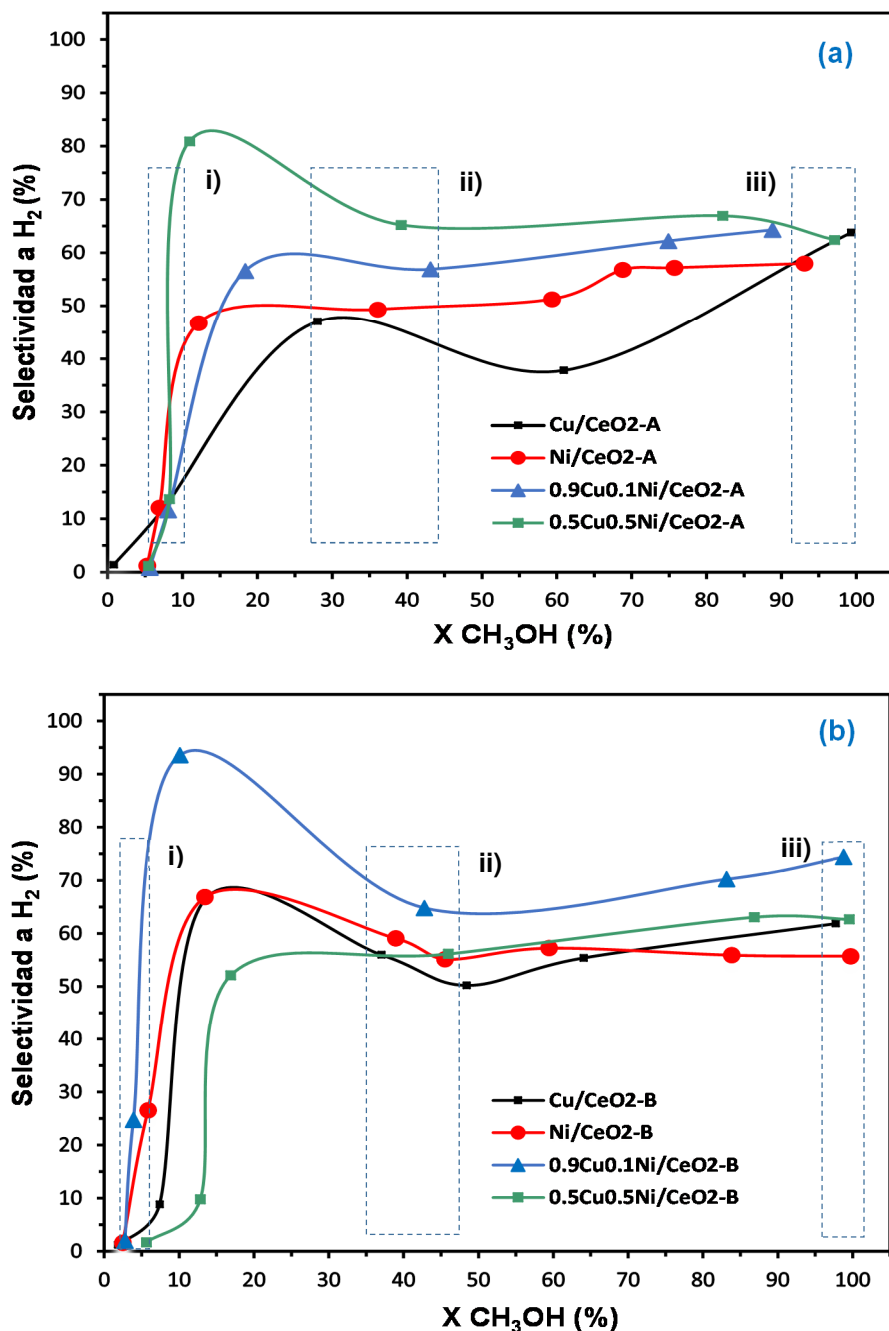


Figura 3.18. Curvas de selectividad a H₂ en función de la conversión de MeOH en catalizadores Cu-Ni soportados en CeO₂ comercial (a) y nanobarras sintetizadas (b). Se distinguen zonas de i) baja (< 10%, 150°C), ii) media (35-45%, 250-350°C) y iii) alta conversión (100%, 400-450°C).

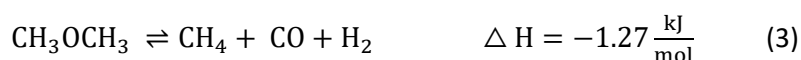
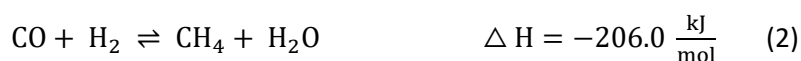
Subproductos como CO₂, CH₄ y H₂O fueron identificados como consecuencia de reacciones secundarias que han sido propuestas en otras investigaciones

[55,58,106]. En cualquier caso, la presencia de estos compuestos fue inferior al 10% en mol.

El origen del CO₂ se relaciona con la reacción de desplazamiento de gas de agua (water gas-shift, WGS):



Por su parte, el CH₄ principalmente ha sido asociado a la metanación de CO, y en menor medida por la descomposición de dimetil-eter:



Finalmente, H₂O se produce también por la metanación de CO (2) y, además, por la producción de dimetil-eter a partir de metanol:



Para poder analizar mejor la selectividad a CO y los subproductos generados, se seleccionaron tres zonas de conversión de MeOH semejante en todos los catalizadores. Estas zonas fueron de alta, media y baja conversión y, los valores se despliegan en la tabla 3.5.

En zonas de baja conversión (zona i), el contenido de agua en la corriente es considerablemente alto (particularmente en nanobarras) y su presencia puede deberse a las reacciones secundarias (2) y (4) anteriormente mencionadas, pero también a la humedad que inherentemente contiene el MeOH alimentado. Sin embargo, a temperaturas mayores, y consecuentemente también a conversiones mayores, la selectividad hacia agua en general es muy pequeña en todos los catalizadores, lo cual está en buen acuerdo con el incremento en la selectividad a CO₂, sobre todo a conversiones medias (temperaturas entre 205-350°C) donde el desplazamiento de gas de agua (1) se ve favorecido, con base en su entalpía de reacción, y con ello el CO₂ es el mayor subproducto. En este sentido, los

catalizadores con mayor contenido de Cu son los que presentan mayor producción de CO₂ y esto se favorece en las nanobarras de CeO₂.

Tabla 3.5. Selectividad hacia CO, CH₄, CO₂ Y H₂O en zonas de i) baja (150°C), ii) media (250-350°C) y iii) alta conversión (400-450°C) (ver figura 3.20), de catalizadores Cu-Ni soportados en CeO₂.

	S CO	S CH ₄	S CO ₂	S H ₂ O		S CO	S CH ₄	S CO ₂	S H ₂ O
	Cu/CeO₂-A					Cu/CeO₂-B			
i)	4.1	0.2	7.4	21.0		3.9	0.0	6.3	47.5
ii)	55.0	1.1	7.3	0.3		39.7	0.4	14.1	0.0
iii)	49.2	3.9	4.7	2.7		47.2	1.9	5.4	2.9
	Ni/CeO₂-A					Ni/CeO₂-B			
i)	15.0	0.3	0.0	3.1		36.5	0.1	0.0	38.4
ii)	64.6	1.0	1.9	0.7		71.1	1.1	3.1	4.4
iii)	50.2	3.0	3.1	1.5		45.1	9.4	6.3	4.0
	0.9Cu0.1Ni/CeO₂-A					0.9Cu0.1Ni/CeO₂-B			
i)	6.7	0.2	7.8	0.0		16.4	0.0	11.0	76.7
ii)	69.4	0.2	2.5	0.0		73.1	0.0	10.3	0.0
iii)	53.4	0.8	2.4	0.0		50.6	0.4	6.7	4.4
	0.5Cu0.5Ni/CeO₂-A					0.5Cu0.5Ni/CeO₂-B			
i)	11.2	0.3	6.4	26.9		3.8	0.4	0.0	42.5
ii)	77.2	0.0	9.2	0.8		68.3	0.1	6.9	3.0
iii)	49.1	0.6	5.8	0.5		48.5	2.4	6.6	1.0

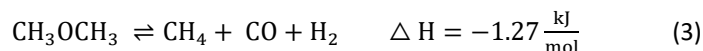
El metano, por otro lado, es el segundo subproducto de mayor importancia, mostrando un aumento proporcional con el contenido de Ni, pero esto ocurre en menor proporción cuando el soporte es la ceria comercial. Probablemente el hecho de que en este soporte de Alfa Aesar se ha sugerido según lo mostrado por XRD, una incorporación de iones metálicos al retículo de la ceria, esto obstaculizaría en cierta manera la reacción de metanación del CO, puesto que el Ni metálico se ha propuesto como un sitio activo favorable para dicha reacción [102,107].

La descomposición de metanol se ha reportado que procede, sea a través de su deshidrogenación:





O, bien, por deshidratación:



Según lo observado en el presente estudio, pareciera que a bajas temperaturas (100-150°C) la reacción que se favorece es la deshidratación, mientras que a temperaturas superiores, es la deshidrogenación, cuyo mecanismo, además, ha sido sugerido para Cu y Ni [63,67,108]. Lo anterior concuerda con la termodinámica de cada mecanismo; uno exotérmico y por otro lado, uno de naturaleza endotérmica. Sin embargo, se necesitarían otro tipo de datos para corroborarlo.

Por su parte, los catalizadores a base de Ag resultaron muy poco activos para esta reacción a temperaturas inferiores a los 350°C (figura 3.19). El soporte no cambió sustancialmente las propiedades catalíticas de este material, ni tampoco la combinación con Cu. Cabe resaltar que para este sistema se varió la composición metálica Cu-Ag, la temperatura de activación con H₂ e, incluso, el método de preparación. Sin embargo, no se observaron diferencias importantes en su actividad catalítica.

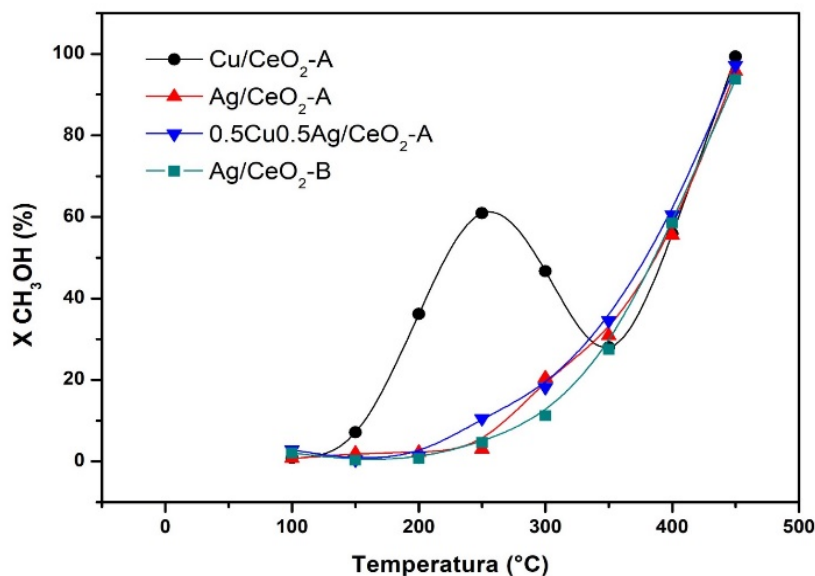


Figura 3.19. Curvas de actividad de catalizadores Cu-Ag en la reacción de descomposición de metanol.

Ahora bien, en los catalizadores de Ag, debido a su bajo desempeño a temperaturas bajas, no se tomó en cuenta el análisis de la selectividad hacia subproductos. No obstante, resulta interesante analizar la producción de hidrógeno. En este sentido, sí es posible apreciar cambios entre cada catalizador, principalmente a valores bajos de conversión de MeOH (< 30%). A estas conversiones, aunque también en general en todo el intervalo, el monometálico de Ag en CeO₂-B resulta ser el más selectivo a H₂, teniendo así las nanobarras un efecto favorable en esta propiedad de los catalizadores.

Adicionalmente, aunque poco, parece impactar la combinación con Cu, pues el bimetalico Cu-Ag, presenta mayor selectividad a H₂ que sus respectivos monometálicos en CeO₂-A.

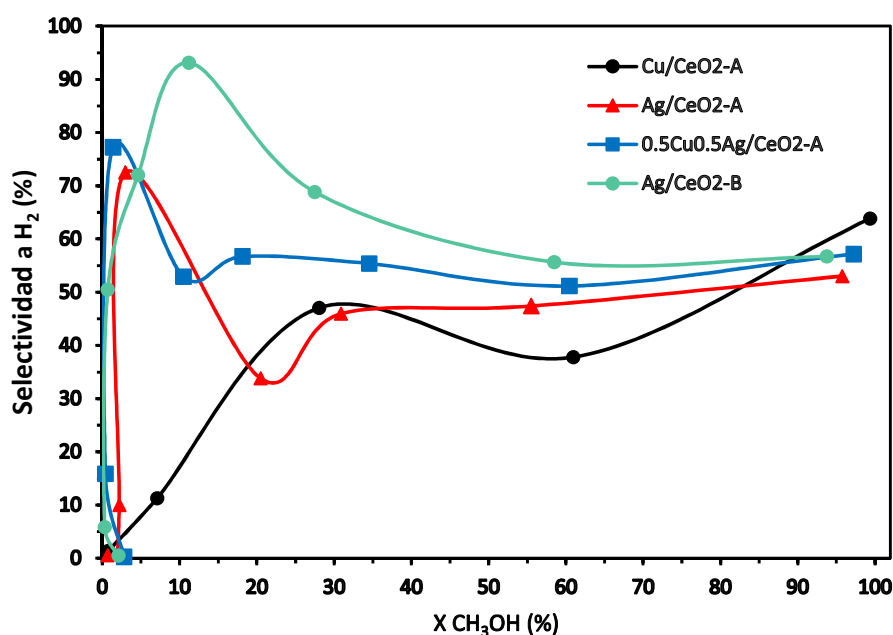


Figura 3.20. Curvas de selectividad en función de la conversión de MeOH de catalizadores Cu-Ag soportados en ambos tipos de CeO₂.

Con base en estos resultados se decidió utilizar para el sistema Cu-Ag una reacción prueba adicional, la reacción de oxidación del monóxido de carbono.

3.3 Propiedades catalíticas en la oxidación de monóxido de carbono

3.3.1 Conversión de CO en función de la temperatura

Los catalizadores a base de plata (Cu-Ag) fueron evaluados en la reacción de oxidación de CO (figura 3.21), en donde este metal ha mostrado buena actividad catalítica, al igual que en algunas otras reacciones de naturaleza oxidativa, según se ha reportado en la literatura.

Con el objetivo de observar el efecto del soporte en la actividad catalítica de estos materiales, se evaluó un catalizador monometálico de Ag en un soporte inerte, el SiO₂. En el gráfico también se incluye un catalizador bimetalico Cu-Ag preparado por el método de reemplazo galvánico, GR. Los detalles de la preparación de estos catalizadores se presentan en el Anexo A. Hay que puntualizar que las propiedades de estos catalizadores en esta reacción se utilizaron únicamente con fines comparativos.

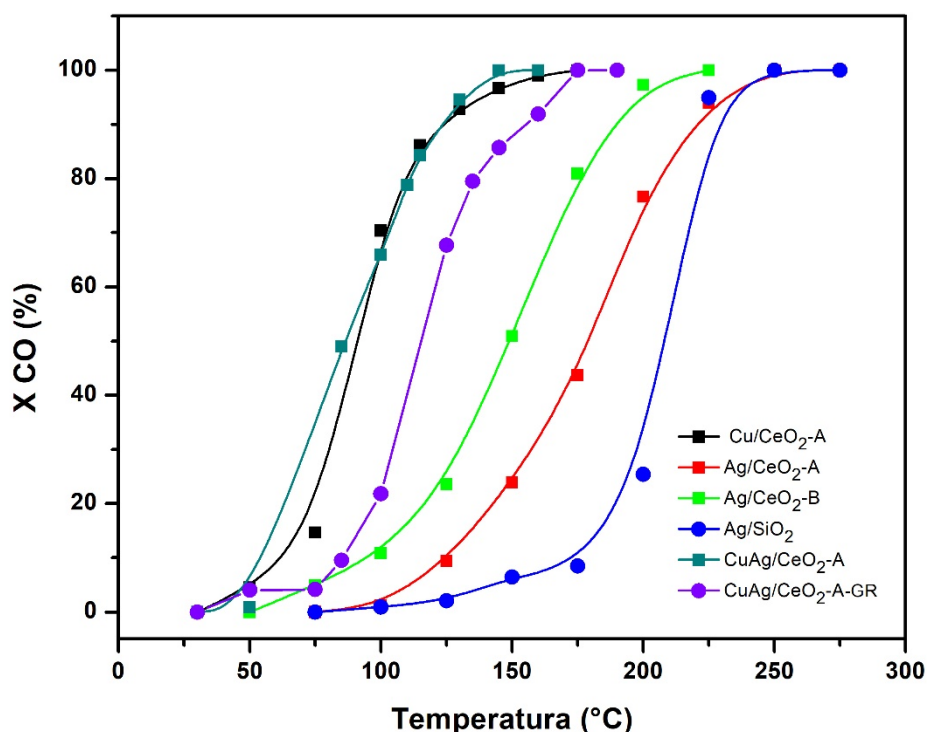


Figura 3.21. Curvas de actividad de catalizadores Cu-Ag soportados evaluados en la reacción de oxidación de CO. Condiciones experimentales: 0.070 g de catalizador + 0.080 g de arena de cuarzo, a flujo constante de 5%CO/Ar (40mL/min) y 10% O₂/Ar (20mL/min).

Examinando primero el efecto del soporte en catalizadores de Ag, es claro el efecto positivo que tiene un soporte activo como la ceria en las propiedades catalíticas de Ag, además de, por supuesto, su morfología. La diferencia en la actividad es clara para los tres catalizadores monometálicos de Ag, y sigue el orden $\text{Ag/CeO}_2\text{-B} > \text{Ag/CeO}_2\text{-A} > \text{Ag/SiO}_2$. El 50% de conversión de CO se alcanza a los 150°C en el primero de ellos mientras en el último esto ocurre a los 200°C. Por otra parte, la actividad del catalizador soportado en CeO_2 nanobarras es mayor comparado con el soporte comercial, alcanzando el máximo de conversión a 225°C.

Con respecto al comportamiento del catalizador preparado por el método de reemplazo galvánico ($\text{Ag/CeO}_2\text{-GR}$) hay que señalar que dadas sus características en la prueba catalítica la masa del catalizador GR fue la mitad de la masa empleada en su homólogo preparado por impregnación clásica, para así igualar la cantidad (en mol) de Cu y Ag en la muestra. Considerando lo anterior, el bimetálico preparado por impregnación húmeda resulta ser más activo, sin embargo, hay que considerar que la cantidad de soporte tiene implicaciones directas en la actividad catalítica por lo que hay que tomar con cautela este resultado.

Por otra parte, el catalizador Cu-Ag soportado en ceria comercial exhibe una curva de actividad similar al catalizador monometálico de cobre. Hay que precisar que los experimentos son realizados a masa de catalizador constante, por lo que la cantidad de fase activa de cobre (en mol) en el monometálico es mayor que en el bimetálico. Lo anterior podría sugerir un efecto sinérgico entre Cu y Ag, aunque claramente no se tienen elementos suficientes para sustentarlo.

3.4 Ensayos de desactivación

3.4.1 Descomposición de metanol

Dado que los catalizadores bimetálicos Cu-Ni soportados en nanobarras de CeO_2 son más activos con respecto a los soportados en la ceria Alfa Aesar (principalmente el rico en Cu), al igual que con sus respectivos monometálicos, resultó interesante evaluar su estabilidad catalítica, así como las especies carbonosas depositadas que

podieran revelar causas de desactivación. Para ello se utilizó la oxidación a temperatura programada (TPO, por sus siglas en inglés) con oxígeno inmediatamente después de la prueba de estabilidad.

La figura 3.22 presenta la conversión de MeOH de los catalizadores bimetálicos Cu-Ni/CeO₂-B y el monometálico Cu/CeO₂-B durante 24 h de reacción.

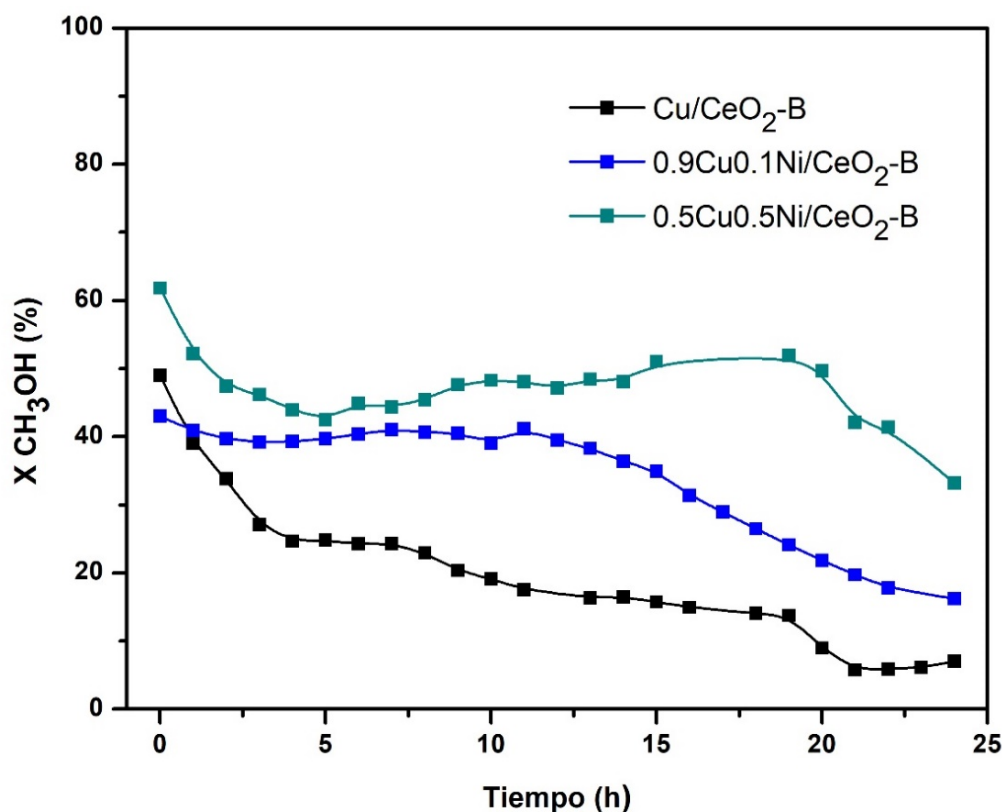


Figura 3.22. Estabilidad catalítica presentada por catalizadores bimetálicos Cu-Ni y monometálico Cu soportados en nanobarras de CeO₂, durante 24 horas a temperatura constante de 250°C.

Es posible apreciar en primera instancia, que el catalizador monometálico de cobre tiene un decremento rápido en su actividad al inicio del experimento, y después de 5 h de reacción este se hace más lento. Por su parte, el bimetálico rico en Cu (0.9Cu0.1Ni) resulta más estable ya que la actividad empieza a disminuir a partir de las 12 h en reacción llegando a una pérdida de actividad del 50% después de 24 h. Cuando la cantidad de níquel en el catalizador se incrementa (catalizador 0.5Cu0.5Ni) la actividad inicialmente disminuye un poco, pero es claro que en esta

muestra la actividad es más estable. Se observa entonces un efecto de la composición metálica en la estabilidad del catalizador.

Caracterización post-reacción (TPO)

Las causas más frecuentes de desactivación de catalizadores son el sinterizado y los depósitos carbonosos en la superficie. Para conocer las características de estos últimos en los catalizadores después de las reacciones de desactivación, se realizaron experimentos de oxidación termo-programada (TPO).

Los perfiles TPO (figura 3.23) exhiben en todos los casos picos no simétricos y que, según su anchura e intensidad siguen el orden: $0.5\text{Cu}0.5\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-B} > \text{Cu}/\text{CeO}_2\text{-B} > 0.9\text{Cu}0.1\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-B}$. Los catalizadores presentan consumos de oxígeno significativos a partir de los 250°C . El catalizador monometálico de Cu presenta un máximo bien definido a 390°C . El bimetálico $0.5\text{Cu}0.5\text{Ni}$ muestra un perfil de consumo caracterizado por una señal compuesta donde coexisten dos máximos, uno alrededor de los 340°C y otro a 450°C . Por su parte el bimetálico $0.9\text{Cu}0.1\text{Ni}$ presenta un perfil donde se observa solo un máximo a 440°C .

Estos picos no necesariamente indican únicamente depósitos de carbón, sino también de otro tipo de especies carbonosas [109]. Se ha sugerido la formación de hidrocarburos o filamentos de carbón [92,110]. Con base en lo anterior, los consumos observados se podrían asociar a la oxidación tanto de carbón, como de hidrocarburos derivados de la reacción del MeOH. En el primer caso, la formación de coque procede mediante la reacción de Boudouard $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$.

El hecho de que $\text{Cu}/\text{CeO}_2\text{-B}$ muestre un importante consumo de oxígeno, sugiere que los depósitos en la superficie serían la principal causa de su desactivación. Sin embargo, el bimetálico de composición equimolar presenta un consumo de oxígeno incluso mayor, y resulta ser más estable.

Por su parte, el bimetálico rico en cobre ($0.9\text{Cu}0.1\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-B}$), tiene un consumo de O_2 comparativamente más bajo, pero muestra pérdida de actividad a partir de la hora 11 en reacción, llegando a alrededor del 50% de la conversión inicial transcurrido el tiempo de reacción.

Con base en estas observaciones se puede utilizar la siguiente argumentación para explicar el comportamiento de los catalizadores en función del tiempo de reacción: se puede sugerir que la principal causa de desactivación no se debe al depósito de especies carbonosas en la superficie, sino probablemente a la sinterización del Cu. La temperatura de Hüttig, a la cual los átomos superficiales adquieren suficiente movilidad, es alrededor de los 360°C para el Cu bulto. Considerando el tamaño nanométrico que se infiere de los patrones DRX, esta puede ser mucho menor en el caso de los catalizadores. El declive de la actividad podría ser entonces consecuencia de un sinterizado de las partículas.

El TPO de la muestra 0.9Cu0.1Ni/CeO₂-B parece indicar que la interacción de Cu con Ni proporciona superficies que son menos propensas a la formación de especies carbonosas. A medida que la concentración de Ni aumenta, el consumo de oxígeno se incrementa indicando una mayor proporción de especies carbonosas en la superficie, lo que es consistente con la tendencia de este metal a la generación de residuos carbonosos.

La adición de Ni, además de promover la formación de una posible aleación y la interacción que presentan los metales con el soporte (como se ha sugerido por los análisis XRD, TPR y microscopía), ayuda a incrementar la estabilidad del catalizador.

Adicionalmente, cambios en la estructura del catalizador, las fases metálicas, o bien, su estado de oxidación, han sido propuestos como otras posibles causas de desactivación [111].

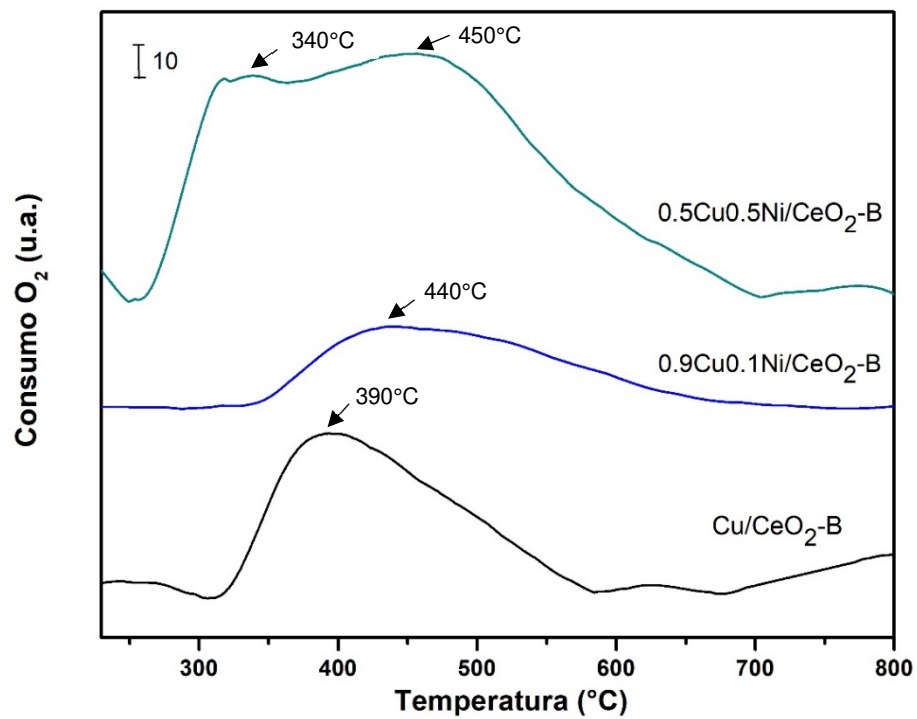


Figura 3.23. Caracterización después de prueba de estabilidad durante 24 h a 250°C. Perfiles TPO de catalizadores Cu/CeO₂-B y Cu-Ni/CeO₂-B.

4. CONCLUSIONES

Se estudiaron catalizadores bimetálicos a base de cobre (Cu-Ni y Cu-Ag) soportados en ceria comercial y nanobarras de ceria y se evaluaron en dos reacciones; la descomposición de metanol (ambos sistemas) y la oxidación de monóxido de carbono (solo el sistema Cu-Ag). De los resultados de caracterización fisicoquímica y comportamiento catalítico se puede concluir que las propiedades catalíticas, aunque dependientes del tipo de reacción, se modifican de acuerdo con la morfología de la ceria, misma que tiene implicaciones directas en los arreglos que adoptan los metales, debido a la interacción particular metal-soporte promovida por el tipo de superficies expuestas por el CeO_2 . Para el caso de la descomposición de metanol, los bimetálicos Cu-Ni depositados en el soporte sintetizado con morfología de nanobarras presentaron el mejor comportamiento catalítico destacando por su baja concentración de níquel el catalizador $0.9\text{Cu}0.1\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-B}$. Su actividad y selectividad a hidrógeno son buenas y sería de interés mejorar su estabilidad. En contraparte, las propiedades de los catalizadores monometálicos de plata o en combinación con el cobre, no presentan efectos sinérgicos o de soporte, prevaleciendo el comportamiento de la plata. Para la oxidación de monóxido de carbono, se observa el efecto del soporte en la actividad catalítica de los catalizadores de plata, y un posible efecto de la combinación Ag-Cu. Se requiere realizar un estudio más profundo en este sistema y reacción.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. P. Tuckett, "The Role of Atmospheric Gases", en *Climate Change: Observed Impacts on Planet Earth*, 2015, pp. 375–397.
- [2] M. Caballero, S. Lozano, y B. Ortega, "Efecto invernadero , calentamiento global y cambio climatico : una perspectiva desde las ciencias de la tierra Efecto invernadero calentamiento global y cambio climatico", *Rev. Digit. Univ.*, p. 12, 2007 .
- [3] J. T. Hardy, *Climate change : causes, effects, and solutions*. J. Wiley, 2003.
- [4] I. Dincer, "Renewable energy and sustainable development: a crucial review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 4, núm. 2, pp. 157–175, 2000 .
- [5] R. Mukhopadhyay, S. M. Karisiddaiah, J. Mukhopadhyay, R. Mukhopadhyay, S. M. Karisiddaiah, y J. Mukhopadhyay, "Introduction", en *Climate Change*, Elsevier, 2018, pp. 1–13.
- [6] R. A. Bryson, "The Paradigm of Climatology: An Essay", *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, vol. 78, núm. 3, pp. 449–455, 1997 .
- [7] NOAA, "National Centers for Environmental Information, U.S. Climate Divisional Database, Climate at a Glance", 2018. [En línea]. Disponible en: https://www.ncdc.noaa.gov/cag/global/time-series/globe/land_ocean/ytd/11/1880-2018.
- [8] Z. Wang, "1.23 Energy and Air Pollution", *Compr. Energy Syst.*, pp. 909–949, 2018 .
- [9] I. Dincer y M. A. Rosen, "A worldwide perspective on energy, environment and sustainable development", *Int. J. Energy Res.*, vol. 22, núm. 15, pp. 1305–1321, 1998 .
- [10] J. Dunderdale, Ed., *Energy and the environment: the proceedings of a symposium organized jointly by the Inorganic Chemicals Group and the Environment Group of the Industrial Division of the Royal Society of Chemistry: University of Leeds, 3rd-5th April 1990*. Royal Society of

- Chemistry, 1990.
- [11] C. Fernández, “Energética del hidrógeno. Contexto, estado actual y perspectivas del futuro.”, Universidad de Sevilla, España, 2005.
- [12] M. Child, O. Koskinen, L. Linnanen, y C. Breyer, “Sustainability guardrails for energy scenarios of the global energy transition”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 91, pp. 321–334, 2018 .
- [13] International Energy Agency, “World Energy Outlook 2017/ Chapter 1: Introduction and scope”, *World Energy Outlook 2017*, 2017. [En línea]. Disponible en: www.iea.org/t&c/. [Consultado: 09-ago-2018].
- [14] J. D. Fonseca, M. Camargo, J.-M. Commenge, L. Falk, y I. D. Gil, “Trends in design of distributed energy systems using hydrogen as energy vector: A systematic literature review”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, núm. 19, pp. 9486–9504, 2019 .
- [15] “Air Liquide. Hydrogen energy.”, 2018. [En línea]. Disponible en: <https://www.airliquide.com/science-new-energies/hydrogen-energy>. [Consultado: 11-ene-2019].
- [16] “The Linde Group. H2 Production”, 2018. [En línea]. Disponible en: https://www.the-linde-group.com/en/clean_technology/clean_technology_portfolio/hydrogen_energy_h2/h2_one_stop_shop/h2_production/index.html. [Consultado: 11-ene-2019].
- [17] D. A. J. Rand y R. M. Dell, *Hydrogen Energy*, vol. 0. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2007.
- [18] J. I. Linares Hurtado y B. Y. Moratilla Soria, “El hidrógeno como vector energético (I/II)”, 2007. [En línea]. Disponible en: <https://estrucplan.com.ar/articulos/el-hidrogeno-como-vector-energetico-i-ii/>. [Consultado: 13-ene-2019].
- [19] S. E. Hosseini y M. A. Wahid, “Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean

- development”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 850–866, 2016 .
- [20] A. Francisco, “Desarrollo de sistemas catalíticos a base de óxidos tipo perovskitas e hidrotalcitas para la producción”, Universidad Central de Venezuela, 2016.
- [21] A. Claudio Piedras, “Producción de hidrógeno a partir de metanol mediante reformado catalítico empleando catalizadores de platino soportado en óxido de cerio”, UNAM, 2018.
- [22] S. Venkata Mohan, Y. Vijaya Bhaskar, y P. N. Sarma, “Biohydrogen production from chemical wastewater treatment in biofilm configured reactor operated in periodic discontinuous batch mode by selectively enriched anaerobic mixed consortia”, *Water Res.*, vol. 41, núm. 12, pp. 2652–2664, 2007 .
- [23] D. Das, N. Khanna, y N. Veziroğlu, “Recent developments in biological hydrogen production processes”, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, vol. 14, núm. 2, pp. 57–67, 2008 .
- [24] S. Singh *et al.*, “Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp. 623–633, 2015 .
- [25] S. M. George, “Introduction: Heterogeneous Catalysis”, *Chem. Rev.*, vol. 95, núm. 3, pp. 475–476, 1995 .
- [26] R. J. Voorhoeve, J. P. Remeika, P. E. Freeland, y B. T. Matthias, “Rare-earth oxides of manganese and cobalt rival platinum for the treatment of carbon monoxide in auto exhaust.”, *Science*, vol. 177, núm. 4046, pp. 353–4, 1972 .
- [27] M. Capdevila-Cortada, G. Vilé, D. Teschner, J. Pérez-Ramírez, y N. López, “Reactivity descriptors for ceria in catalysis”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 197, pp. 299–312, 2016 .
- [28] G. A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt, y X. E. Verykios, “Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming”, *Science (80-.)*, vol. 303, núm. 5660, pp. 993–997, 2004 .
- [29] Z. Wu y S. H. Overbury, *Catalysis by materials with well-defined structures*. Elsevier, 2015.

- [30] S. Gangopadhyay, D. D. Frolov, A. E. Masunov, y S. Seal, "Structure and properties of cerium oxides in bulk and nanoparticulate forms", *J. Alloys Compd.*, vol. 584, pp. 199–208, 2014 .
- [31] M. Ricken, J. Nölting, y I. Riess, "Specific heat and phase diagram of nonstoichiometric ceria (CeO_{2-x})", *J. Solid State Chem.*, vol. 54, núm. 1, pp. 89–99, 1984 .
- [32] D. Duprez, C. Descorme, T. Birchem, y E. Rohart, "Oxygen Storage and Mobility on Model Three-Way Catalysts", *Top. Catal.*, vol. 16/17, núm. 1/4, pp. 49–56, 2001 .
- [33] D. Marrocchelli, S. R. Bishop, H. L. Tuller, y B. Yildiz, "Understanding Chemical Expansion in Non-Stoichiometric Oxides: Ceria and Zirconia Case Studies", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, núm. 9, pp. 1958–1965, 2012 .
- [34] S. Bishop, H. Tuller, Y. Kuru, y B. Yildiz, "Chemical expansion of nonstoichiometric $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$: Correlation with defect equilibrium model", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, núm. 13, 2011 .
- [35] A. Trovarelli y P. Fornasiero, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, vol. 12. IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2013.
- [36] A. Tschöpe, W. Liu, M. Flytzanistephanopoulos, y J. Y. Ying, "Redox Activity of Nonstoichiometric Cerium Oxide-Based Nanocrystalline Catalysts", *J. Catal.*, vol. 157, núm. 1, pp. 42–50, 1995 .
- [37] K. Zhou y Y. Li, "Catalysis Based on Nanocrystals with Well-Defined Facets", *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 51, núm. 3, pp. 602–613, 2012 .
- [38] † Hao-Xin Mai *et al.*, "Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes", 2005 .
- [39] F. Wang, C. Li, X. Zhang, M. Wei, D. G. Evans, y X. Duan, "Catalytic behavior of supported Ru nanoparticles on the $\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 1\ 0\}$, and $\{1\ 1\ 1\}$ facet of CeO_2 ", *J. Catal.*, vol. 329, pp. 177–186, 2015 .
- [40] C. Sun, H. Li, y L. Chen, "Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications", *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, núm. 9, p. 8475,

2012 .

- [41] D. Zhang, X. Du, L. Shi, y R. Gao, “Shape-controlled synthesis and catalytic application of ceria nanomaterials”, *Dalt. Trans.*, vol. 41, núm. 48, p. 14455, 2012 .
- [42] Q. Yuan, H.-H. Duan, L.-L. Li, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, y C.-H. Yan, “Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 335, núm. 2, pp. 151–167, 2009 .
- [43] P. M. Albrecht y D. R. Mullins, “Adsorption and Reaction of Methanol over CeO_x (100) Thin Films”, *Langmuir*, vol. 29, núm. 14, pp. 4559–4567, 2013 .
- [44] Z. Wu, M. Li, J. Howe, H. M. Meyer, y S. H. Overbury, “Probing Defect Sites on CeO₂ Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes by Raman Spectroscopy and O₂ Adsorption †”, *Langmuir*, vol. 26, núm. 21, pp. 16595–16606, 2010 .
- [45] N. Toshima y T. Yonezawa, “Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications”, *New J. Chem.*, vol. 22, núm. 11, pp. 1179–1201, 1998 .
- [46] G. Sharma *et al.*, “Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review”, *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 31, núm. 2, pp. 257–269, 2019 .
- [47] A. Zaleska-Medynska, M. Marchelek, M. Diak, y E. Grabowska, “Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 229, pp. 80–107, 2016 .
- [48] *, † Riccardo Ferrando, ‡ and Julius Jellinek, y R. L. Johnston§, “Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles”, 2008 .
- [49] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 2d ed. New York, 1986.
- [50] R. Hultgren, D. T. Hawkins, y P. D. Desai, “Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys”. American Society for Testing and Materials, 1973.

- [51] L. Q. Yang y A. E. Depristo, "Surface Segregation in Bimetallic Clusters: Statistical-Mechanical Modeling Using Cluster Site Energies", *J. Catal.*, vol. 148, núm. 2, pp. 575–586, 1994 .
- [52] I. Alstrup y M. T. Tavares, "Kinetics of Carbon Formation from CH₄ + H₂ on Silica-Supported Nickel and Ni-Cu Catalysts", *J. Catal.*, vol. 139, núm. 2, pp. 513–524, 1993 .
- [53] A. Henglein y R. Tausch-Treml, "Optical absorption and catalytic activity of subcolloidal and colloidal silver in aqueous solution: A pulse radiolysis study", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 80, núm. 1, pp. 84–93, 1981 .
- [54] E. Janssens, S. Neukermans, X. Wang, N. Veldeman, R. E. Silverans, y P. Lievens, "Stability patterns of transition metal doped silver clusters: Dopant- and size-dependent electron delocalization", *Eur. Phys. J. D*, vol. 34, núm. 1–3, pp. 23–27, 2005 .
- [55] T. A. Brabbs, "NASA Catalytic Decomposition of Methanol for Onboard Hydrogen Generation", 1978 .
- [56] T. Tsoncheva *et al.*, "Activated carbon from Bulgarian peach stones as a support of catalysts for methanol decomposition", *Biomass and Bioenergy*, vol. 109, pp. 135–146, 2018 .
- [57] J. J. Spivey y S. K. Agarwal, Eds., *Catalysis*, vol. 11. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2007.
- [58] Y. Liu *et al.*, "Methanol decomposition to synthesis gas at low temperature over palladium supported on ceria–zirconia solid solutions", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 210, núm. 1–2, pp. 301–314, 2001 .
- [59] W.-H. Cheng, C.-Y. Shiau, T. H. Liu, H. L. Tung, J.-F. Lu, y C. C. Hsu, "Promotion of Cu/Cr/Mn catalyst by alkali additives in methanol decomposition", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 170, núm. 2, pp. 215–224, 1998 .
- [60] Y. Usami, K. Kagawa, M. Kawazoe, Yasuyuki Matsumura, H. Sakurai, y M. Haruta, "Catalytic methanol decomposition at low temperatures over palladium supported on metal oxides", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 171, núm. 1, pp. 123–

- 130, 1998 .
- [61] Y. Matsumura *et al.*, “Low-temperature decomposition of methanol to carbon monoxide and hydrogen with low activation energy over Pd/ZrO₂ catalyst”, *Catal. Letters*, vol. 44, núm. 3/4, pp. 189–191, 1997 .
- [62] S. Imamura *et al.*, “Decomposition of methanol on Pt-loaded ceria”, *Catal. Today*, vol. 50, núm. 2, pp. 369–380, 1999 .
- [63] W.-H. Cheng, “Development of Methanol Decomposition Catalysts for Production of H₂ and CO”, 1999 .
- [64] J. J. Spivey y K. M. Dooley, Eds., *Catalysis*, vol. 19. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2007.
- [65] J. M. Tatibouët, “Methanol oxidation as a catalytic surface probe”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 148, núm. 2, pp. 213–252, 1997 .
- [66] E. H. Shreiber, M. D. Rhodes, y G. W. Roberts, “Methanol dehydrogenation with Raney copper in a slurry reactor”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 23, núm. 1, pp. 9–24, 1999 .
- [67] Y. Matsumura, N. Tode, T. Yazawa, y M. Haruta, “Catalytic methanol decomposition to carbon monoxide and hydrogen over NiSiO₂ of high nickel content”, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 99, núm. 3, pp. 183–185, 1995 .
- [68] B. R. Sheu y D. R. Strongin, “Adsorption and thermal decomposition of methanol on 3d transition metal (iron, nickel, titanium) aluminides: FeAl(110), NiAl, and TiAl”, *J. Phys. Chem.*, vol. 97, núm. 39, pp. 10144–10151, 1993 .
- [69] B.-R. Sheu, S. Chaturvedi, y D. R. Strongin, “Adsorption and Decomposition of Methanol on NiAl(110)”, *J. Phys. Chem.*, vol. 98, núm. 40, pp. 10258–10268, 1994 .
- [70] T. Tsoncheva *et al.*, “Iron modified mesoporous carbon and silica catalysts for methanol decomposition”, *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 83, núm. 2, pp. 299–305, 2004 .
- [71] C. Rhodes, G. J. Hutchings, y A. M. Ward, “Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary”, *Catal. Today*, vol. 23, núm. 1, pp. 43–58, 1995 .

- [72] G. D. Weatherbee y C. H. Bartholomew, "Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel", *J. Catal.*, vol. 77, núm. 2, pp. 460–472, 1982 .
- [73] H. Xi, X. Hou, Y. Liu, S. Qing, y Z. Gao, "Cu-Al Spinel Oxide as an Efficient Catalyst for Methanol Steam Reforming", *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 53, núm. 44, pp. 11886–11889, 2014 .
- [74] L. V. Mattos, G. Jacobs, B. H. Davis, y F. B. Noronha, "Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation", *Chem. Rev.*, vol. 112, núm. 7, pp. 4094–4123, 2012 .
- [75] S. Sá, H. Silva, L. Brandão, J. M. Sousa, y A. Mendes, "Catalysts for methanol steam reforming—A review", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 99, núm. 1–2, pp. 43–57, 2010 .
- [76] S.-H. Feng y G.-H. Li, "Hydrothermal and Solvothermal Syntheses", *Mod. Inorg. Synth. Chem.*, pp. 73–104, 2017 .
- [77] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, y T. Turek, "Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts", en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [78] G. Ertl, H. Knözinger, y J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed. VCH, 1997.
- [79] S. E. Droguett, *Elementos de Catálisis Heterogénea*. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, 1983.
- [80] L. M. Carballo Suárez, *Introducción a la Catálisis Heterogénea*. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería., 2002.
- [81] I. Chorkendorff y J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics*, 3rd ed. Wiley-VCH, 2003.
- [82] I. Wachs, *Characterization of catalytic materials*. Momentum Press, 1993.
- [83] G. Busca, *Heterogeneous catalytic materials : solid state chemistry, surface chemistry and catalytic behaviour*. Elsevier, 2014.

- [84] B. Viswanathan, S. Kannan, y R. C. DeKa, *Catalysts and surfaces: characterization techniques*. Alpha Science International, 2010.
- [85] A. Basrur y D. Sabde, "Catalyst Synthesis and Characterization", *Ind. Catal. Process. Fine Spec. Chem.*, pp. 113–186, 2016 .
- [86] L. P. Chávez Salgado, "Desarrollo de Catalizadores Másicos Para Hidrodesulfuración de Combustibles de Transporte", UNAM, 2013.
- [87] F. Delannay, *Characterization of Heterogeneous Catalysts*. Marcel Deckers Inc, 1984.
- [88] M. Che y J. C. Védrine, *Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts: from structure to surface reactivity*. Wiley-VCH, 2012.
- [89] K. S. W. Sing *et al.*, "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems", en *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 1217–1230.
- [90] A. Jha, D.-W. Jeong, W.-J. Jang, Y.-L. Lee, y H.-S. Roh, "Hydrogen production from water–gas shift reaction over Ni–Cu–CeO₂ oxide catalyst: The effect of preparation methods", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, núm. 30, pp. 9209–9216, 2015 .
- [91] X. Guo y R. Zhou, "Identification of the nano/micro structure of CeO₂(rod) and the essential role of interfacial copper-ceria interaction in CuCe(rod) for selective oxidation of CO in H₂-rich streams", *J. Power Sources*, vol. 361, pp. 39–53, 2017 .
- [92] D. G. Araiza, A. Gómez-Cortés, y G. Díaz, "Methanol decomposition over bimetallic Cu-M catalysts supported on nanoceria: Effect of the second metal on the catalytic properties", *Catal. Today*, 2019 .
- [93] G. Ranga Rao, S. K. Meher, B. G. Mishra, y P. H. K. Charan, "Nature and catalytic activity of bimetallic CuNi particles on CeO₂ support", *Catal. Today*, vol. 198, núm. 1, pp. 140–147, 2012 .
- [94] L. Pastor-Pérez, S. Gu, A. Sepúlveda-Escribano, y T. R. Reina, "Bimetallic Cu–Ni catalysts for the WGS reaction – Cooperative or uncooperative effect?",

- Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, núm. 8, pp. 4011–4019, 2019 .
- [95] A. Hornés, P. Bera, M. Fernández-García, A. Guerrero-Ruiz, y A. Martínez-Arias, “Catalytic and redox properties of bimetallic Cu–Ni systems combined with CeO₂ or Gd-doped CeO₂ for methane oxidation and decomposition”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 111–112, pp. 96–105, 2012 .
- [96] W. Kang, H. Guo, y A. Varma, “Noble-metal-free NiCu/CeO₂ catalysts for H₂ generation from hydrous hydrazine”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 249, pp. 54–62, 2019 .
- [97] X. Weng *et al.*, “Synthesis and characterization of doped nano-sized ceria–zirconia solid solutions”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 90, núm. 3–4, pp. 405–415, 2009 .
- [98] F. Fally *et al.*, “Modification of the oxygen storage capacity of CeO₂–ZrO₂ mixed oxides after redox cycling aging”, *Catal. Today*, vol. 59, núm. 3–4, pp. 373–386, 2000 .
- [99] E. T. Saw *et al.*, “Bimetallic Ni–Cu catalyst supported on CeO₂ for high-temperature water-gas shift reaction: Methane suppression via enhanced CO adsorption”, *J. Catal.*, vol. 314, pp. 32–46, 2014 .
- [100] M. Lykaki *et al.*, “Ceria nanoparticles shape effects on the structural defects and surface chemistry: Implications in CO oxidation by Cu/CeO₂ catalysts”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 230, pp. 18–28, 2018 .
- [101] B. Wang *et al.*, “Preparation of stable and highly active Ni/CeO₂ catalysts by glow discharge plasma technique for glycerol steam reforming”, *Appl. Catal. B Environ.*, pp. 257–265, 2019 .
- [102] Z. Bian, Y. M. Chan, Y. Yu, y S. Kawi, “Morphology dependence of catalytic properties of Ni/CeO₂ for CO₂ methanation: A kinetic and mechanism study”, *Catal. Today*, 2018 .
- [103] H. Wang, S. Luo, M. Zhang, W. Liu, X. Wu, y S. Liu, “Roles of oxygen vacancy and O_x– in oxidation reactions over CeO₂ and Ag/CeO₂ nanorod model catalysts”, *J. Catal.*, vol. 368, pp. 365–378, 2018 .

- [104] Z. Qu, F. Yu, X. Zhang, Y. Wang, y J. Gao, "Support effects on the structure and catalytic activity of mesoporous Ag/CeO₂ catalysts for CO oxidation", *Chem. Eng. J.*, vol. 229, pp. 522–532, 2013 .
- [105] M. V. Grabchenko, G. V. Mamontov, V. I. Zaikovskii, V. La Parola, L. F. Liotta, y O. V. Vodyankina, "The role of metal–support interaction in Ag/CeO₂ catalysts for CO and soot oxidation", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 260, p. 118148, 2020 .
- [106] R. O. Idem y N. N. Bakhshi, "Production of Hydrogen From Methanol. 2. Experimental Studies", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, núm. 9, pp. 2056–2065, 1994 .
- [107] F. Ocampo, B. Louis, y A.-C. Roger, "Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂ mixed oxide catalysts prepared by sol–gel method", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 369, núm. 1–2, pp. 90–96, 2009 .
- [108] H. Kobayashi, N. Takezawa, y C. Minochi, "METHANOL REFORMING REACTION OVER COPPER-CONTAINING MIXED OXIDES", *Chem. Lett.*, vol. 5, núm. 12, pp. 1347–1350, 1976 .
- [109] T. Tsoncheva, V. Mavrodinova, L. Ivanova, M. Dimitrov, S. Stavrev, y C. Minchev, "Nickel modified ultrananosized diamonds and their application as catalysts in methanol decomposition", *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 259, núm. 1–2, pp. 223–230, 2006 .
- [110] M. V. Twigg y M. S. Spencer, "Deactivation of Copper Metal Catalysts for Methanol Decomposition, Methanol Steam Reforming and Methanol Synthesis", *Top. Catal.*, vol. 22, núm. 3/4, pp. 191–203, 2003 .
- [111] R. Thattarathody, M. Artoul, R. M. Digilov, y M. Sheintuch, "Pressure, Diffusion, and S/M Ratio Effects in Methanol Steam Reforming Kinetics", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, núm. 9, pp. 3175–3186, 2018 .
- [112] M. Jaskuła, "Cementation of Silver Ions on Metallic Copper", 2009 .
- [113] C. Langlois *et al.*, "Transition from core-shell to Janus chemical configuration for bimetallic nanoparticles", *Nanoscale*, vol. 4, núm. 11, pp. 3381–3388, 2012

ANEXO A

Preparación de catalizadores Ag/SiO₂ y Ag-Cu/CeO₂-A-GR

➤ **Ag/SiO₂**

El catalizador de plata soportado en sílica (Ag/SiO₂) fue preparado por impregnación húmeda usando como precursor metálico AgNO₃ (Sigma-Aldrich No. Cat. 209139, ≥ 99%) y sílica no porosa (Aerosil, 50 m²/g) como soporte. La impregnación del precursor metálico se llevó a cabo en medio básico (0.15 M NH₄OH, pH ~11.3).

Se adicionaron 20 mL de la disolución 0.15 M de NH₄OH con una adecuada cantidad de AgNO₃, a un matraz en baño térmico conteniendo 1 g de SiO₂, para obtener un catalizador con carga de 5% en peso de Ag. La evaporación del disolvente y el secado fueron llevados a cabo en las condiciones previamente señaladas. Posteriormente, el polvo seco fue calcinado en un flujo de aire de 30 mL/min por 2 h a 500 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Al término del proceso se suspende el calentamiento y el aire es eliminado del sistema con un flujo de N₂ (30 mL/min) por aproximadamente una hora hasta que la temperatura llegó a 200 °C. A esta temperatura, la muestra es reducida en flujo de H₂ (30 mL/min) por 1 h. Los catalizadores fueron sometidos a un segundo tratamiento de reducción a 200 °C por 1h en flujo de H₂ de 30 mL/min antes de estudiarlos, en la Figura 2.2 se muestra el protocolo de los tratamientos térmicos.

➤ **0.5Cu0.5Ag/CeO₂-A-GR**

La preparación de este catalizador bimetálico se realizó mediante el método de reemplazo galvánico [112], [113] Por este método tienen lugar reacciones redox entre Cu⁰ en la superficie y Ag⁺, atendiendo al siguiente protocolo:

Primero se preparó 1g de catalizador monometálico 5%Cu/CeO₂ por el método clásico de impregnación húmeda descrito en el capítulo 2 de esta tesis. Esta muestra sirvió como material precursor del bimetálico. La incorporación de Ag por reemplazo galvánico se realizó en una atmosfera inerte dentro de una caja de

guantes fabricada en el laboratorio. La caja de guantes permitía la entrada y salida de gas de purga (N_2) a través de válvulas de corte.

El catalizador 5%Cu/CeO₂ reducido *ex-situ*, se transportó en atmósfera de H₂ en un tubo sellado por ambos extremos y se introdujo en la caja de guantes. Al interior de esta, se colocó previamente, una parrilla con agitación magnética, un cristizador con una mezcla refrigerante a base de hielo, etanol y cloruro de sodio (-10°C), una bureta conteniendo 30 mL de una disolución etanol (Sigma-Aldrich No cat. 459836)/10% agua desionizada, conteniendo 0.0780 g de AgNO₃ (cantidad necesaria para preparar un catalizador al %5 en plata) y un matraz de bola. A partir de este punto se procedió cerrar y purgar con el gas inerte el interior de la caja durante 15 min.

Posteriormente, el catalizador fue suspendido bajo agitación magnética constante de 400 rpm, en 20 mL de etanol contenidos en el matraz de bola inmerso en la mezcla refrigerante, seguido de adición gota a gota, a través de la bureta, de la disolución conteniendo al precursor de plata. Se dejó reaccionar el sistema durante 1 h y posteriormente se abre la caja para extraer el matraz de bola que contiene la muestra. Se procede a centrifugar y lavar con agua desionizada. Finalmente, el sólido se decanta y se seca a 80°C en una estufa durante 12 horas.

Una vez sintetizado el catalizador, se procedió a cuantificar la concentración metálica mediante análisis EDS, usando el mismo procedimiento descrito en el capítulo 2. La concentración metálica en fracción mol resultó 0.52Cu0.48Ag (10% en peso total, 6.30% en peso Ag, 4.03% en peso Cu).