

00378



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“ESTUDIO DEL EFECTO DE La_2O_3 EN CATALIZADORES BASE Pd SOPORTADOS EN $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2-Al_2O_3$ EN LA REDUCCIÓN DE CO”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

Ing. SHARON ROCIO SANDOVAL RAMÍREZ.

Tutor: Dra. Amelia Olivas Sarabia.



Ensenada, B.C. México.

Mayo de 2005.

m349117



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.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Dedicatoria

A mi querido esposo, amigo y compañero, por su paciencia y apoyo incondicional en todo momento.

A mi mamá, gracias por tu apoyo siempre.

Agradecimientos

Antes que nada quiero agradecer a Dios por concederme el espacio y la vida para completar una meta más en mi camino.

Quiero hacer también una merecida mención a mis compañeros de posgrado, quienes de alguna u otra manera hicieron la estancia en este centro muy agradable, especialmente a Edgar por su entrega al prójimo y Marcelo, que a pesar de las dificultades siempre me recordó que al mal tiempo, buena cara.

A mis tutores, gracias por recibirme en su grupo, dar guía a mi proyecto de tesis y apoyar mis actividades escolares, muy especialmente al Dr. Andrey Simakov, quien compartió conmigo sus conocimientos, me brindó todo el tiempo para el análisis de mis resultados y me tendió una mano como persona.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico apoyándome con una beca durante mis estudios de maestría y al Sistema Nacional de Investigadores (SIN) por apoyarme económicamente en la última parte de mi tesis.

Quiero también agradecer al personal del Centro de Ciencias de la Materia Condensada, UNAM, por su apoyo técnico en cualquier momento, gracias a Margot Sainz, Juan Peralta, Jorge Palomares y Pedro Casillas. También a Anita Patrón, Paty Pimentel por su excelente disposición; Delia Rochín y muy especialmente a Eric Flores, por su ayuda incondicional en el laboratorio y a Jaime Mendoza, quien siempre ha estado al pendiente de nosotros y nos ha ofrecido su amistad.

A mi mamá quiero agradecer muy especialmente por su siempre apoyo y ánimos para seguir adelante.

No quisiera dejar de mencionar a una excelente amiga, Claudia Olúa, quien aunque a remota distancia nunca ha estado lejos de nosotros, dando ánimos y motivos para reír en cualquier momento.

En particular quiero agradecer a mi esposo, Alfredo, por su amor diario, su paciencia, por su ayuda intelectual y espiritual en momentos difíciles y en cualquier momento, por su lucha hombro con hombro para lograr un mejor futuro para los dos.

A todos, gracias por hacerme una mejor persona y mejor profesionalista.

Sharon Rocío S.R.

ÍNDICE

I	INTRODUCCIÓN	7
	1.1 Evolución de la calidad del aire	9
	1.2 Contaminantes Atmosféricos.....	10
	1.3 Monóxido de carbono	10
II	OBJETIVO	18
III	CONCEPTOS BÁSICOS	19
	3.1 Definición de un catalizador	19
	Clases de catálisis y variables que afectan la velocidad de las reacciones catalizadas	20
	3.2 Soportes	25
	Alúmina (Al_2O_3)	26
	3.3 Métodos de preparación de catalizadores	28
	Método SOL-GEL	30
	Principios básicos	31
	Formación de la solución del precursor	32
	El tiempo de Envejecimiento	32
	El efecto del pH	33
	El tipo de precursor	33
	El tiempo de gelación	34
	3.4 Importancia del soporte	34
	Sistemas multicomponentes	36
	Preparación de óxidos multicomponentes	39
	3.5 Efectos de la adición de los óxidos mezclados $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ al soporte de Al_2O_3	42
IV	PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS COMPUESTOS USADOS	44
	4.1 Paladio	44
	4.2 ZrO_2	44
	4.3 CeO_2	45
	4.4 La_2O_3	48
V	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA	49
	5.1 Técnicas a Temperatura Programada	49
	Reducción a temperatura programada (TPR)	50
	Mecanismo de reducción	51
	5.2 Difracción de Rayos-X (XRD)	53
	5.3 Espectroscopía de reflectancia difusa	54
	5.4 Medición de Área Superficial	56
	5.5 Microscopía Electrónica	58

5.6	Reactor de flujo continuo para medición de actividad catalítica	60
VI	TRABAJO EXPERIMENTAL	63
6.1	Caracterización física	65
VII	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	66
7.1	Área superficial	66
7.2	Difracción de rayos-X	67
7.3	Espectroscopía UV-Visible	68
7.4	Reducción a Temperatura Programada	71
7.5	Microscopía Electrónica	75
7.6	Actividad Catalítica	77
VIII	DISCUSION	109
IX	CONCLUSIONES	113

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Sharon Rocío Sandoval
Ramírez
FECHA: 06/10/05
FIRMA: P.A. 

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Imeca máximo anual de CO en las principales ciudades, 1994-2001[3]	9
Figura 2. El convertidor catalítico trimodal	15
Figura 3. Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo	25
Figura 4. Modelos de reducción	52
Figura 5. Señales mas comunes producidas en un SEM por un haz de electrones incidente	59
Figura 6. Esquema de reactor catalítico y cromatógrafo de gases	62
Figura 7. Patrones de difracción de Rayos- X a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(CeO}_2\text{)}_{0.5}\text{-(ZrO}_2\text{)}_{0.5}\text{-(La}_2\text{O}_3\text{)}_{(0.05)}$ /Pd 0.3%	68
Figura 8. Espectros de absorción UV-Visible de soportes	69
Figura 9. Espectros de absorción UV-Visible de Catalizadores	70
Figura 10. TPR de los soportes A) Frescos y B) Redox	72
Figura 11. TPR de catalizadores A) Frescos y B) Redox	74
Figura 12. Micrografía del catalizador Pd(0.3%) / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{)}_{0.5}\text{(ZrO}_2\text{)}_{0.5}\text{(La}_2\text{O}_3\text{)}_{(0.1)}$	75
Figura 13. Micrografía del catalizador Pd(0.3%) / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{)}_{0.5}\text{(ZrO}_2\text{)}_{0.5}\text{(La}_2\text{O}_3\text{)}_{(0.05)}$	75
Figura 14a. Actividad Catalítica posterior al tratamiento de oxidación del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	78
Figura 14b. Actividad Catalítica posterior al tratamiento de oxidación del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_0.5\text{Zr}_0.5\text{O}_2$	79
Figura 14c. Actividad Catalítica posterior al tratamiento de oxidación del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_0.5\text{Zr}_0.5\text{O}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{(0.05)}$	80
Figura 14d. Actividad Catalítica posterior al tratamiento de oxidación del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_0.5\text{Zr}_0.5\text{O}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{(0.1)}$	81
Figura 15a. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción para el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	83
Figura 15b. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción para el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_0.5\text{Zr}_0.5\text{O}_2$	84
Figura 15c. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción para el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_0.5\text{Zr}_0.5\text{O}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{(0.05)}$	85
Figura 15d. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción para el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_0.5\text{Zr}_0.5\text{O}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{(0.1)}$	86

Figura 16a. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción-Oxidación del soporte Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	88
Figura 16b. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción-Oxidación del soporte Al ₂ O ₃ -Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	89
Figura 16c. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción-Oxidación del soporte Al ₂ O ₃ -Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ - La ₂ O ₃ (0.05)	90
Figura 16d. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción-Oxidación del soporte Al ₂ O ₃ -Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ - La ₂ O ₃ (0.1)	91
Figura 17a. Actividad Catalítica del tratamiento de oxidación para el catalizador Pd/Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	92
Figura 17b. Actividad Catalítica del tratamiento de oxidación para el catalizador Pd/Al ₂ O ₃ -Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	93
Figura 17c. Actividad Catalítica del tratamiento de oxidación para el catalizador Pd/Al ₂ O ₃ -Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ - La ₂ O ₃ (0.05).....	94
Figura 17d. Actividad Catalítica del tratamiento de oxidación para el catalizador Pd/Al ₂ O ₃ -Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ -La ₂ O ₃ (0.1)	95
Figura 18a. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción para el catalizador Pd/Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	97
Figura 18b. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción para el catalizador Pd/Al ₂ O ₃ -Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	98
Figura 18c. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción para el catalizador Pd/Al ₂ O ₃ -Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ - La ₂ O ₃ (0.05)	99
Figura 18d. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción para el catalizador Pd/Al ₂ O ₃ -Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ -La ₂ O ₃ (0.1)	100
Figura 19a. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción-Oxidación para el catalizador Pd/Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	100
Figura 19b. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción-Oxidación para el catalizador Pd/Al ₂ O ₃ -Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	102
Figura 19c. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción-Oxidación para el catalizador Pd/Al ₂ O ₃ -Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ - La ₂ O ₃ (0.05)	103
Figura 19d. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción-Oxidación para el catalizador Pd/Al ₂ O ₃ -Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ -La ₂ O ₃ (0.1)	104
Figura 20. Comparativo de temperaturas de conversión al 50% de CO para soportes	106
Figura 21. Comparativo de temperaturas de conversión al 50% de CO para catalizadores	108

LISTA DE TABLAS

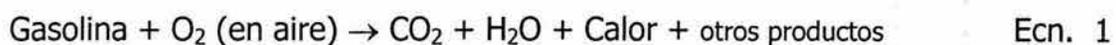
Tabla 1. Composición típica de los gases de emisión en un motor a gasolina	8
Tabla 2. Inventario de los principales contaminantes en la atmósfera	10
Tabla 3. Efectos fisiológicos por exposición a concentraciones de monóxido de Carbono	12
Tabla 4. Valores de Área Superficial	67
Tabla 5. Composición elemental	76
Tabla 6. Tabla de Temperaturas de conversión al 50% de CO para soportes	106
Tabla 7. Temperatura de conversión al 50% de CO para catalizadores	108

APÉNDICES

Apendice I. Análisis elemental de catalizadores	115
---	-----

INTRODUCCIÓN

Como es mundialmente conocido, la contaminación del aire y la lluvia ácida afectan seriamente los ecosistemas terrestres y acuáticos, y por lo tanto son problemas sociales que deben ser resueltos tan pronto como sea posible. Actualmente, uno de los problemas de mayor importancia es la eliminación del monóxido de carbono (CO) el cual es emitido por fuentes fijas como centrales eléctricas, industria acerera, calefactores, y principalmente proveniente de fuentes móviles como los vehículos que usan ignición por bujías en motores a gasolina para suministrar energía, ya que son el medio de transporte más importante en estos días. La gasolina contiene una mezcla de parafinas y compuestos aromáticos que hacen combustión en los motores, con una buena eficiencia. La reacción simplificada y ampliamente conocida es [1]:



Debido a que la combustión es incompleta en el motor, no obstante su alta eficiencia, existen un número de productos que resultan de esta combustión incompleta. La composición típica de los gases de emisión en un motor en operación normal es como en la Tabla 1 [1]:

Compuesto	Concentración
Monóxido de Carbono (CO)	0.5 vol%
Hidrocarburos no quemados (HC's)	350 ppmv
Óxidos de nitrógeno (NOx)	900 ppmv
Hidrógeno (H ₂)	0.17 vol%
Agua (H ₂ O)	10 vol %
Dióxido de carbono (CO ₂)	10 vol %
Oxígeno (O ₂)	0.5 vol %

Tabla 1. Composición típica de los gases de emisión en un motor a gasolina.

Los vehículos de motor son la mayor fuente de contaminación ambiental producida por el hombre. Son los generadores principales de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno, compuestos orgánicos volátiles (COV), y gases responsables del efecto invernadero (dióxido de carbono y metano). En los vehículos nuevos 95% de la contaminación viene del escape. Por cada kilómetro recorrido, un automóvil emite 22 g/Km de CO, que se van a la atmósfera [2].

1.1 Evolución de la calidad del aire

En la Figura 1 se observa la tendencia a través del tiempo del valor IMECA en varias ciudades de México que han estado por encima de los 200 puntos, los cuales se consideran como condiciones malas para la calidad del aire e incluso algunas ciudades como Mexicali y la Zona Metropolitana del VM han estado hasta por arriba de los 300 puntos, que representan condiciones muy malas y deben evitarse ciertas actividades físicas al aire libre.

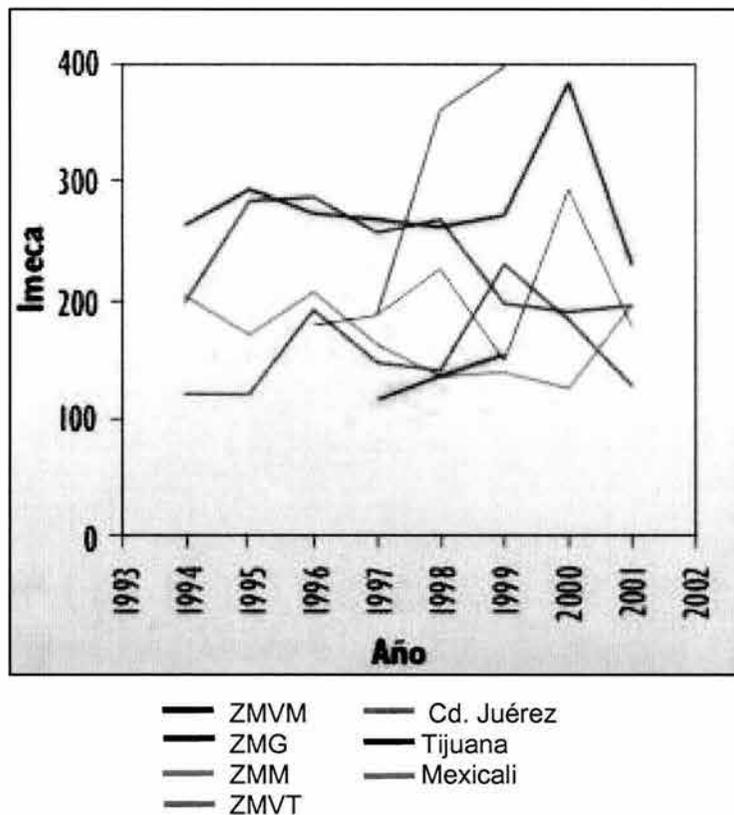


Figura 1. Imeca máximo anual de CO en las principales ciudades, 1994-2001[3].

ZMVM Zona Metropolitana del valle de México
ZMG Zona Metropolitana de Guadalajara
ZMM Zona Metropolitana de Monterrey
ZMVT Zona Metropolitana del valle de Toluca

1.2 Contaminantes Atmosféricos:

Los gases emitidos por los autos y camiones ligeros se califican como contaminantes debido principalmente a que al quedar los seres vivos expuestos a ellos se incrementan las posibilidades de experimentar problemas de salud. Los tres criterios oficiales para clasificarlos como contaminantes son: a) causan serios problemas de salud, como cáncer, defectos en los recién nacidos, muerte inmediata, b) Se emiten a la atmósfera en cantidades lo suficientemente grandes como para ser tóxicas y c) afectan a gran cantidad de personas. En la Tabla 2 se nombran y cuantifican los principales compuestos provenientes de emisiones automotrices, de los cuales los de carbono ocupan los primeros sitios [4].

Compuesto	% del total en la atmósfera	Millones de tons métricas
Bióxido de Carbono	91.24	260
Monóxido de Carbono*	5.6	16
Metano	0.07	0.20
Otros orgánicos*	1.12	3.20
Óxido Nitroso*	0.05	0.15
Óxidos de Nitrógeno*	1.89	5.40

Tabla 2 Inventario de los principales contaminantes* en la atmósfera.

1.3 Monóxido de carbono

El monóxido de carbono (CO) es considerado como un peligroso gas asfixiante, también es capaz de combinarse fuertemente con la hemoglobina de la sangre reduciendo la oxigenación de los tejidos celulares. Este gas se produce en la combustión incompleta del carbón y de sus compuestos, y una de sus principales

fuentes de emisión son los automóviles, aunque también se produce en la naturaleza, fundamentalmente por la actividad de algas. Los contaminantes atmosféricos son gases que interaccionan fácilmente con otras moléculas por lo que, al entrar en contacto con el tejido respiratorio, inmediatamente reaccionan y activan mecanismos de defensa que no permiten que se transporten ni se absorban.

Sin embargo, aunque el aparato respiratorio funcione como un eficiente filtro del aire inhalado, es un hecho que los contaminantes ingresan en los fluidos internos hasta llegar a invadir todo el cuerpo. Para llegar al cerebro, el contaminante debe traspasar la barrera pulmonar, transportarse por la sangre y luego cruzar la barrera hematoencefálica, una de las más selectivas del organismo.

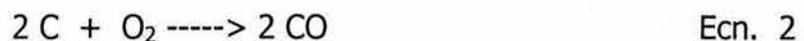
Debido a que reacciona con la hemoglobina de la sangre, el CO es peligroso. La hemoglobina funciona normalmente como sistema de transporte en la sangre para llevar oxígeno en forma de oxihemoglobina desde los pulmones a las células de todo el cuerpo. El CO se combina de manera reversible con la hemoglobina y tiene una afinidad por ésta 220 veces más fuerte que el oxígeno. El producto formado, la carboxihemoglobina (COHb), no puede transportar oxígeno. Los efectos del CO en la salud se pueden medir por el porcentaje de COHb que se encuentra en la sangre, provocando, conforme aumenta, las siguientes consecuencias: afecta la percepción del tiempo y del espacio, la agudeza visual, la

percepción del brillo; disminuye la actividad psicomotriz; hay dolor de cabeza, fatiga, confusión, somnolencia, hasta llegar, en casos de cantidades elevadas de COHb, a la taquicardia, coma, fallas respiratorias y muerte por falta de oxígeno, en la Tabla 3 se pueden observar los niveles en partes por millón (ppm), el tiempo de exposición y síntomas que se pueden presentar. La exposición a altas concentraciones de CO en humanos produce lesiones irreversibles en la corteza cerebral [5].

Nivel (ppm)	Efecto fisiológico
200 por 3 horas ó 600 por 1 hora	Dolor de cabeza
500 por 1 hora ó 1 000 por 30 minutos	Mareos, zumbido de oídos, náuseas, palpitaciones, embotamiento
1 500 por una hora	Sumamente peligroso para la vida
4 000	Colapso, inconsciencia, muerte

Tabla 3 Efectos fisiológicos por exposición a concentraciones de monóxido de carbono.

El monóxido de carbono es un gas no irritante, incoloro, inodoro, insípido y tóxico que se produce por la combustión de materia orgánica como la madera, el carbón o el petróleo, en una atmósfera con insuficiencia de oxígeno, donde ocurre la siguiente reacción:



Si la combustión del carbono se hace en una atmósfera con oxígeno se produce el dióxido de carbono:



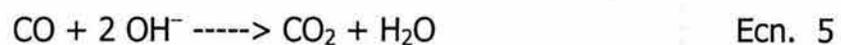
también por oxidación del monóxido de carbono:



El CO tiene como fuente natural, en una baja proporción: gases volcánicos, gases emanados de los pantanos y de las minas de carbón, las tormentas eléctricas, la fotodisociación del CO₂ en la atmósfera superior, los incendios, así como el metabolismo de plantas y animales acuáticos y terrestres.

El CO químicamente es un agente reductor, la mayor fuente de producción de CO es el motor de combustión interna (su concentración puede alcanzar hasta 115 ppm en embotellamientos de automóvil). Para abatir estas emisiones se ha optado por instalar los convertidores catalíticos en los automóviles, con lo que se reduce hasta en un 90 % las emisiones de CO.

Una forma natural de consumo de CO es su reacción química con el radical hidroxilo ambiental:



La reducción de la capacidad de transporte de oxígeno de la sangre es proporcional a la cantidad presente de COHb, pero la cantidad de oxígeno disponible para los tejidos se reduce más todavía por la influencia inhibitoria de la COHb sobre la disociación de cualquier oxihemoglobina (O₂Hb) todavía disponible. La COHb es disociable totalmente y una vez terminada la exposición

aguda al CO se excreta por los pulmones. Sólo una pequeña cantidad se oxida a CO₂. Los gases de escape de los motores de los automóviles y los generadores de vapor industriales contienen principalmente óxidos de carbono (CO y CO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), e hidrocarburos (HC) .

Con el propósito de eliminar simultáneamente los tres principales contaminantes CO, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos en el escape de los automóviles, se usan los catalizadores de tres vías también llamados "Three Way Catalysts" (*TWC, por sus siglas en inglés*).

El catalizador estándar de tres vías consiste generalmente de metales nobles, rodio (Rh), platino (Pt) o paladio (Pd). El uso de metales nobles es debido a su alta actividad intrínseca y durabilidad en las condiciones de los escapes de los automóviles [6]. El Pd es relativamente más abundante y mucho más barato que el Pt o Rh, su desempeño catalítico puede ser similar al del catalizador de Rh, sin embargo, en comparación con el platino, el Pd es más resistente a la sinterización, y menos resistente al envenenamiento [7].

El convertidor catalítico capaz de reducir simultáneamente emisiones de hidrocarburos, CO y NO_x, se empleó en México por primera vez en 1991 [8]. El Pt, Pd y/o Rh, por medio de reacciones de reducción abastecidas por el calor que portan los gases de combustión eliminan los átomos de oxígeno de las moléculas

de NO_x para formar nitrógeno y oxígeno; el platino y el paladio, con reacciones de oxidación, (al convertidor catalítico se le inyecta aire con este fin), contribuyen a que los hidrocarburos y CO de los gases de escape se transformen en CO₂ y H₂O. El funcionamiento de un convertidor catalítico de tres vías se puede observar en el esquema de la Figura 2.

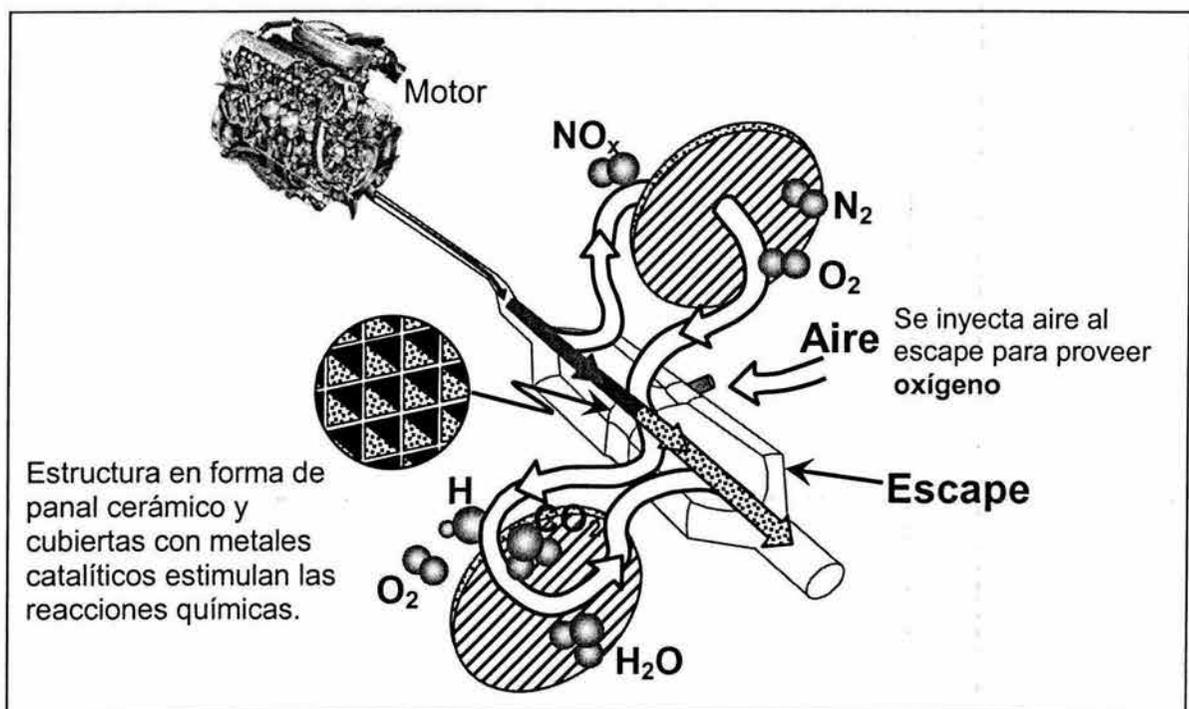


Figura 2 . El convertidor catalítico trimodal.

El tiempo de vida media de un convertidor catalítico es de unos 150 000 km, pero varía con el mantenimiento y la gasolina utilizada. Se ha tratado de mejorar el desempeño catalítico del Pd haciéndolo contactar con varios óxidos de metales base y tierras raras [9]. Fue Muraki et al. [10],[11] quienes primeramente encontraron que un catalizador de Pd-La₂O₃ tenía actividad similar que los

catalizadores de Pd para la reducción de NO con CO. Por otro lado, en la presencia de hidrocarburos, la actividad del catalizador de Pd-La₂O₃ fue mucho mejor que aquella del catalizador de Pd.

Se ha demostrado que el desempeño de los catalizadores de Pd depende del método de preparación [12] y es fuertemente afectado por la composición del soporte [13]. Adicionalmente, se ha señalado que es importante conocer el efecto del tamaño de las partículas de Pd sobre las propiedades de adsorción [14]. En algunos trabajos se ha demostrado que las propiedades de adsorción cambian con el tamaño de partícula del Pd [9]. Se han reportado dos formas diferentes del PdO, una sobre las partículas de Pd y una segunda en la periferia de las islas de los metales [10,15]. En particular, la adición de óxidos de lantano, cerio o zirconio modifica en gran medida las propiedades catalíticas del Pd participando estos aditivos como dispersantes y estabilizadores de las partículas de Pd [5].

En estudios recientes efectuados por M. Peraaza et al [16] se observó que las propiedades de quimisorción de hidrógeno sobre catalizadores de Pd-La₂O₃/Al₂O₃ preparados por el método sol-gel se incrementan notablemente, presentando tres estados de quimisorción. La caracterización física de los catalizadores de Pd-La₂O₃/Al₂O₃ puso en evidencia la formación de islas de lantano u óxido de lantano después de la reducción de los catalizadores en hidrógeno, sugiriendo que se puede producir una reducción parcial o total de las especies de lantano presentes

en el catalizador por efecto de la participación del Pd. El potencial de los catalizadores de Pd/Al₂O₃(Ce_xZr_{1-x}O₂) para mejorar la actividad en la reducción de CO ha dado resultados favorables en investigaciones anteriores hechas en los laboratorios del centro de la materia condensada, UNAM [17,18].

Sin embargo es necesario efectuar una investigación sistemática, para el sistema Pd/Al₂O₃(Ce_xZr_{1-x}O₂)La₂O₃ que conduzca al entendimiento de la interacción de la fase activa, el promotor La₂O₃ y el soporte a fin de explicar la actividad catalítica y la selectividad en la reducción de CO. Por lo tanto también es necesario explicar cuales son los sitios activos para la descomposición del CO y cual es el posible mecanismo de reducción. Los nuevos resultados sobre el comportamiento catalítico de los catalizadores de Pd/Al₂O₃(Ce_xZr_{1-x}O₂) es un gran incentivo para continuar en el desarrollo de la investigación [16].

OBJETIVO

Con el objeto de entender el comportamiento catalítico de los compuestos de Pd/Al₂O₃(Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂)La₂O₃ se propone un estudio sistemático de la interacción metal-soporte y de las propiedades de adsorción en los catalizadores preparados por el método sol-gel.

Se ha seleccionado la ruta sol-gel ya que es un método adecuado de síntesis de materiales multi-componentes permitiendo la incorporación de uno o varios componentes en una sola etapa. Además de ser un método efectivo para obtener soportes termo-estables [19], la ruta sol-gel permite la homogenización de componentes y el control de la composición y estructura porosa del catalizador. Por lo tanto la ruta de síntesis sol-gel es un método apropiado para obtener una mayor dispersión de la fase activa y una herramienta útil para obtener resultados más efectivos en el estudio de catalizadores de Pd soportados en Al₂O₃ (Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂)La₂O₃.

CONCEPTOS BÁSICOS:

3.1 Definición de un catalizador:

Un catalizador es un sistema que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a formar parte de los productos deseados. La presencia de un catalizador en un sistema reaccionante, puede dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción, que en su ausencia sería difícil o prácticamente imposible. En efecto, de acuerdo con la teoría del compuesto intermediario puede interpretarse que el catalizador forma con alguno de los reactantes, un complejo que altera la energía libre de activación de la transformación y facilita caminos de reacción que en su ausencia serían de escasa significación. La ruptura del complejo debe liberar el catalizador en un estado tal, que puede seguir funcionando. Este estado generalmente no corresponde al que tenía el catalizador inicialmente.

En términos de la teoría del estado de transición, la acción principal del catalizador está en la reducción de la barrera de energía potencial que los reactantes deben sobrepasar para formar los productos. En la práctica industrial, un catalizador se utiliza para aumentar la velocidad de una reacción química o para modificar la selectividad del proceso a un producto determinado.

Generalmente, la velocidad de una reacción química puede considerarse como el producto de una constante k , por una función de las concentraciones de reactantes y productos.

La constante k varía exponencialmente con la temperatura de reacción, siguiendo la ecuación de Arrhenius ($k = A e^{-E_a/RT}$), donde A es una constante y E_a es la energía de activación del proceso. La introducción de un catalizador adecuado en el sistema debe afectar favorablemente el par de valores correspondientes a E_a y A , y por tanto, aumentar la velocidad de la reacción.

Clases de catálisis y variables que afectan la velocidad de las reacciones

Existen dos grandes clases de catalizadores: Homogéneos y Heterogéneos.

Los catalizadores homogéneos son sustancias que se añaden a una fase reactante para acelerar una reacción dada, como ejemplo tenemos la polimerización de olefinas para dar polietileno, oxidación de alcanos y arenos para dar ácido tereftálico, etc; En la catálisis homogénea todas las especies cinéticamente activas, incluyendo el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso de que uno de los reactivos es un gas y que los otros, junto con el catalizador pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. La

naturaleza de los productos tampoco influye. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil para poder aislar las especies intermedias.

En cambio, los catalizadores heterogéneos actúan en la frontera de una fase para favorecer algunas reacciones como por ejemplo la oxidación de CO en fase gas con PdO sólido; algunas de las variables que afectan la velocidad de las reacciones catalizadas son:

Concentración:

Como ejemplo tenemos que en el caso de las reacciones elementales no catalizadas como:



Puede considerarse que la transformación se producirá cuando una molécula de A interacciona con una de B. La velocidad de reacción será proporcional al número de colisiones entre moléculas de A y de B y por tanto, dependerá de la concentración de ambos compuestos. Por consiguiente, la velocidad de transformación de A puede expresarse así:

$$-v_A = kC_A C_B$$

Ecn. 7

siendo k , la constante de velocidad correspondiente.

Sin embargo, en las reacciones catalizadas, la función del catalizador sigue esquemas de mayor complejidad, de modo que la velocidad de la reacción catalizada no responde a la ecuación deducida de la estequiometría del sistema (ecn. 7) y no puede ser descrita en base a las concentraciones como en el ejemplo descrito anteriormente; las reacciones catalizadas son reacciones más complejas que transcurren a través de diversos pasos intermedios siguiendo mecanismos más complicados debido a la acción del catalizador.

Temperatura:

La ecuación de Arrhenius, desarrollada en 1889, relaciona la constante de velocidad k , con la temperatura absoluta de reacción (K) y ha sido confirmada experimentalmente en multitud de ocasiones.

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

En donde A se denomina factor preexponencial y comprende el número de choques efectivos entre las moléculas del reactivo, E_a energía de activación de la reacción. La constante R de los gases, por lo general, suele expresarse en cal/mol-

grado. La energía de activación E_a se interpreta como la energía que deben adquirir los reactantes para que la transformación se lleve a efecto [20].

La presencia de un catalizador en el medio de reacción, normalmente reduce la energía de activación del sistema, facilitando así la transformación química. Sin embargo, el factor preexponencial A , que desde el punto de vista de la teoría de colisión representa el producto del número de colisiones por un factor estérico, debe ser bastante más pequeño en reacciones catalíticas que en los sistemas que reaccionan en ausencia del catalizador. En efecto, el número de colisiones entre las moléculas de los reactantes es mucho mayor que el de éstas con los centros activos del catalizador. Por tanto puede entenderse que el valor de A será menor en las reacciones catalizadas, donde de hecho debe estar compensado por una notable disminución de la energía de activación E_a , con objeto de que el valor de la constante de velocidad sea superior al correspondiente a la reacción sin catalizar.

Una reacción catalizada puede llevarse a cabo en una, dos o tres etapas denominadas elementales, durante las cuales participan las moléculas de los reactivos. En general, existirá una etapa más lenta que las otras y será ésta la que determine la velocidad global de la transformación. Catalizar una reacción implica reemplazar este paso por varias etapas más rápidas que se llevan a cabo sólo en presencia del catalizador. Esto significa que la intervención del catalizador abre un

camino nuevo a la reacción, compuesto de reacciones elementales con energía de activación menor, esto se representa esquemáticamente en la Figura 3.

Una reacción sin catalizador entre una molécula gaseosa de A y una de B se lleva a cabo por el camino marcado con una línea continua como se muestra en la figura 3. Al introducir un catalizador (K), las moléculas A y B interaccionan con él, si el catalizador es heterogéneo, se dice que A y B se adsorben en la superficie, formando un complejo superficial ABK inestable (línea punteada). Este complejo superficial reaccionará al suministrarle energía de manera que formará los productos que aún quedan fijos (línea de guiones) sobre la superficie. Para sacar los productos adsorbidos, es necesario otra pequeña energía que nos conduce al estado final productos +K (línea naranja mas gruesa). El aumento en la velocidad de la reacción es proporcional a la diferencia entre $E - E_{cat}$.

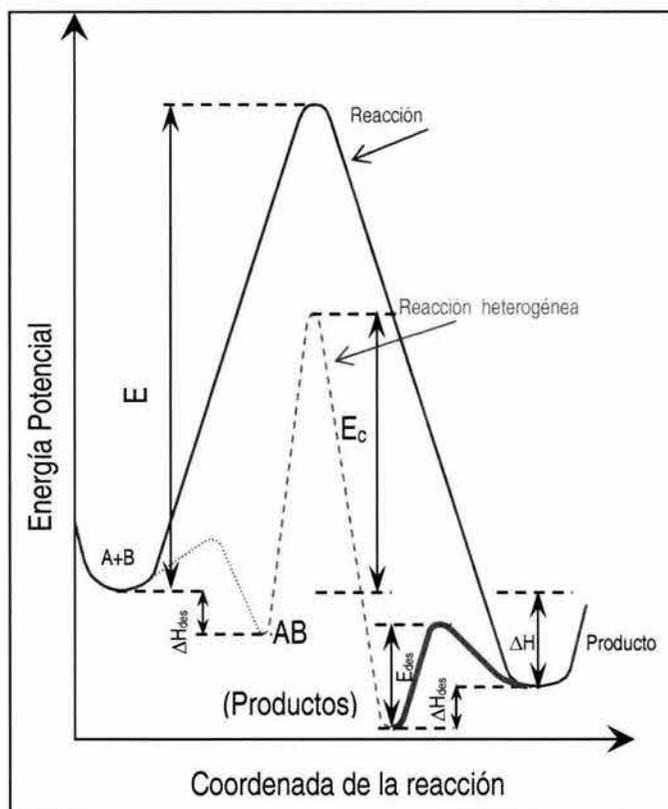


Figura 3. Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo.

3.2 Soportes

La dispersión de la fase activa se ve notablemente modificada cuando ésta se deposita sobre algún tipo de soporte. A este fenómeno contribuye especialmente el área específica propia del soporte, que puede variar desde valores inferiores a $1 \text{ m}^2/\text{g}$, en el caso del carburo de silicio hasta más de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, cuando se trata de algunas formas alotrópicas de carbón activado. También se ha comprobado que en determinadas circunstancias el soporte puede actuar en una reacción, ejerciendo una acción paralela y/o cooperativa con la fase activa como es el caso de los catalizadores bifuncionales.

Se sabe de la posible influencia tanto química (reacción entre la fase activa y la superficie del soporte), como física (cambios en la estructura de la fase activa) que ciertos soportes ejercen influencia sobre los compuestos activos depositados en su superficie.

Los materiales más empleados como soportes de la fase activa en la producción industrial de catalizadores son: Al_2O_3 , carbón activado y, recientemente, zeolitas. A continuación se describen las características de la alúmina únicamente debido a que por sus características es el soporte que se ha elegido en la realización del presente trabajo:

Alúmina (Al_2O_3)

Las alúminas desempeñan un papel importante en la catálisis ya que pueden manifestar actividad catalítica para la realización de ciertas reacciones, en cuyo caso deben considerarse como catalizadores másicos, o bien pueden ser empleadas como soportes de diversas entidades activas.

Las alúminas hidratadas pierden agua en un dominio de temperatura que cubre mas de 1000°C , siguiendo vías de deshidratación que no han sido totalmente esclarecidas, pero que dan como producto final alúmina anhidra, denominada también alfa-alúmina (α -alúmina).

Las formas α y γ son las más utilizadas como soportes de catalizadores industriales. Sus superficies específicas suelen ser de alrededor de 1 y 300 m²/g, respectivamente. Su preparación puede ser a partir de sulfatos de aluminio (SO₄)₃ Al₂ y carbonatos de sodio (CO₃Na₂) en agua, obteniéndose un gel que es lavado, secado y tratado a 600°C durante 12 horas obteniéndose γ -alúmina. Un posterior tratamiento a 1200°C en corriente de aire da lugar a la formación de la fase α -alúmina [21].

3.3 Métodos de preparación de catalizadores:

Los métodos de preparación de catalizadores se basan fundamentalmente en los siguientes sistemas:

Precipitación o formación de geles.

Impregnación de soportes.

1.- Precipitación o formación de geles:

La precipitación suele utilizarse para la preparación de sales con actividad catalítica. La sal de partida suele ser el nitrato del metal que se hace reaccionar con una solución básica. El gel resultante se seca y después se trata a la temperatura necesaria para obtener el óxido correspondiente. Los factores que influyen más directamente en las características del gel son el grado de homogenización y el pH de precipitación.

2.- Impregnación de soportes:

El método de impregnación es el procedimiento general para preparar los catalizadores soportados. Se pueden distinguir dos etapas:

a) Evacuación del soporte poroso. Generalmente el soporte se somete a un tratamiento térmico para limpiar su superficie, sin llegar a condiciones que puedan alterar sus propiedades fisico-químicas.

b) El soporte tratado se pone en contacto con una solución de una sal que contiene el compuesto a impregnar. Si el volumen de la solución es suficiente para rellenar el volumen de los poros del soporte, el método es llamado impregnación por humectación incipiente. También se puede usar un exceso de solución y entonces el solvente será removido eventualmente mediante un secado y el óxido será formado después de la calcinación.

c) Secado: Se utilizan sistemas comunes tales como la evaporación.

d) Descomposición: En la mayoría de los casos, la sal impregnada debe descomponerse para formar el óxido correspondiente. Este paso se realiza sometiendo el material a un tratamiento térmico. Si el catalizador deseado es un metal soportado, el óxido obtenido en la etapa anterior se trata con un agente reductor a una temperatura apropiada [21].

Método SOL-GEL.

Antecedentes del método sol-gel

Adkins y Watkins [22] fueron probablemente los primeros en emplear una alúmina preparada a partir de un alcóxido como un catalizador. Sin embargo fue Yoldas [23], el primero en desarrollar el método de hidrólisis directa de un alcóxido para la obtención de sustratos porosos de alúmina. La técnica sol-gel es un procedimiento adecuado de síntesis de materiales catalíticos debido a que permite la incorporación de varios componentes en un único paso y ofrece grandes beneficios en el control de la estructura porosa y composición química del catalizador. El proceso de síntesis sol-gel procede generalmente desde una solución precursora de nivel molecular, vía un sistema de partículas coloidales dispersas (sol), hasta la obtención de una red polimérica (gel) [24]. Las reacciones químicas involucradas son: hidrólisis y condensación de las moléculas del precursor.

Hay esencialmente tres clases diferentes de procesos sol-gel:

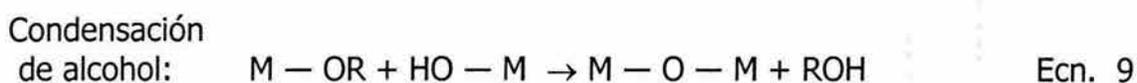
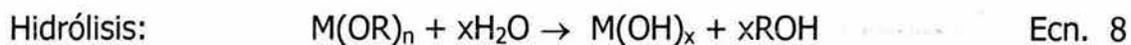
(a) sol-gel coloidal, (b) geles poliméricos inorgánicos derivados de agentes formadores de redes poliméricas y (c) rutas que involucran la formación de vidrios poliméricos orgánicos. El método sol-gel con agentes formadores de redes poliméricas es el más utilizado debido a su potencial para un proceso controlado.

Este se basa en la aplicación de alcóxidos metálicos o compuestos organometálicos en solución orgánica o acuosa.

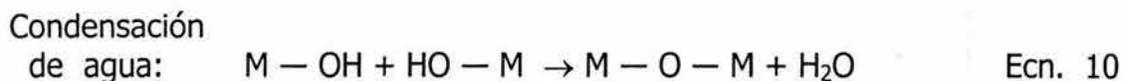
Principios básicos:

Hay dos hechos principales en torno al método sol-gel [24]: 1) Un gel se forma debido a la condensación de especies parcialmente hidrolizadas en una red polimérica. 2) Cualquier factor que afecte estas reacciones tendrá un impacto sobre las propiedades del gel.

Los alcóxidos metálicos tienen una fórmula general $M(OR)_n$ donde M es un ion metálico y R es un grupo alquilo, la química sol-gel se puede describir en términos de dos clases de reacciones:



y



Formación de la solución del precursor: La formación de la solución del precursor es el primer paso en la síntesis sol-gel, el cual consiste en la dilución homogénea o dispersión heterogénea del alcóxido metálico en solventes alcohólicos y orgánicos. Los alcóxidos metálicos son fácilmente hidrolizados por la adición de agua. El siguiente paso es la condensación de las moléculas del precursor para formar enlaces $---M-O-M---$, ya sea por deshidratación o dealcoholación. Consecuentemente, la naturaleza de la solución precursora ejerce un impacto importante sobre las velocidades de hidrólisis y condensación, por la adición del hidrolizante, agua básicamente, se induce la hidrólisis de la solución precursor. El parámetro característico es la relación molar de agua a alcóxido.

A diferencia de otros métodos de preparación la síntesis por el método de sol-gel requiere de estricto control de los parámetros como por ejemplo, el tipo de solvente, contenido de agua y velocidad de adición, contenido de ácido o base (pH), concentración y naturaleza del precursor, y temperatura. Estos parámetros afectan la estructura del gel y por lo tanto las propiedades del material en las etapas subsecuentes del proceso.

El tiempo de Envejecimiento: Para eliminar el solvente, el gel necesita secarse. El tiempo entre la formación del gel y su secado es conocido como envejecimiento. Dicho tiempo de envejecimiento es también un parámetro importante para la consolidación de la estructura química. El gel no es estático durante el

envejecimiento y continúa el proceso de hidrólisis y condensación. El envejecimiento es función del tiempo, temperatura, pH, y la naturaleza del fluido empleado. Estos fenómenos pueden afectar las propiedades estructurales y químicas del gel después de su formación inicial.

El efecto del pH. El pH es un parámetro importante para el control de la estructura porosa (área superficial, volumen de poros y distribución de tamaño de poros). Bajo condiciones de acidez la hidrólisis ocurre a una velocidad más rápida que la condensación y el gel resultante es débilmente ramificado. La condensación es acelerada con relación a la hidrólisis con el incremento del pH. Por lo tanto un gel catalizado por un álcali es altamente ramificado y contiene agregados coloidales. Handy et al. [25] encontraron que debido al grado de ramificación, los geles catalizados por ácidos contienen frecuentemente microporos, sin embargo los catalizados por bases contienen mesoporos. La implicación de estos resultados sobre la preparación de catalizadores es que, después del tratamiento térmico, se pueden obtener muestras con diferentes características físicas.

El tipo de precursor. El tipo de precursor es otro parámetro importante ya que el tamaño de los ligandos alcóxi cambia las velocidades de la hidrólisis y la condensación debido a efectos estéricos. Por ejemplo, en la preparación de zirconio por el método sol-gel, Yoldas et al [26] reportaron que el cambio de precursor desde etóxido a n-butóxido cambia el tamaño de la partícula y la

morfología del óxido resultante. Cuando más grande es el grupo alquilo del alcóxido, más tosca es la textura del material.

El tiempo de gelación: El tiempo de gelación es otro parámetro importante para el control de la estructura porosa, se define como el tiempo requerido para que la solución sufra un incremento significativo en la viscosidad durante la transición de sol a gel. Este punto corresponde a la formación incipiente de una red polimérica.

3.4 Importancia del soporte.

El soporte juega un papel importante ya que existen muchas razones para usar los óxidos soportados; una de éstas razones es que incrementan el área superficial. Frecuentemente los óxidos son preparados por calcinación a temperaturas relativamente altas que resultan en un sinterizado importante o una pérdida del área superficial. Un soporte adecuado puede reducir el sinterizado. Algunas veces un soporte se puede usar como un medio conductor de calor. Este puede ser importante en algunas reacciones de oxidación que tengan grandes calores de reacción. Un soporte de alta conductividad térmica ayuda a remover el calor de su sitio de reacción, y reduce puntos calientes lo cuales usualmente degradan la selectividad. En un importante número de sistemas, el soporte proporciona una estructura para que el óxido se forme con cierta morfología deseada.

Es común que el soporte interactúe fuertemente con el óxido. La formación de una estructura en el soporte es el resultado de una interacción fuerte, que puede incluso causar cambios morfológicos en él. Los óxidos soportados son frecuentemente preparados por impregnación o por intercambio iónico de un compuesto precursor con el soporte. El intercambio iónico puede ser usado para óxidos que tienen compuestos precursores que sean solubles en agua y formen complejos iónicos que contengan el metal deseado. Este requerimiento usualmente excluye la preparación de óxidos de titanio o zirconio soportados por intercambio iónico. Esquemáticamente, el proceso involucra la ionización superficial de los grupos hidroxil del soporte en la solución acuosa. El ión deseado es entonces atraído al grupo hidroxil ionizado por fuerzas electrostáticas.

Subsecuentemente la calcinación del material obtenido del intercambio iónico produce el óxido. Este método produce óxidos altamente dispersos ya que las fuerzas electrostáticas de repulsión mantienen los complejos aparte. La impregnación de la fase activa se efectúa mediante una solución de la sal que contenga el catión deseado, se añade al soporte como ya se mencionó antes en el capítulo 3.3 referente a la impregnación de soportes [27].

El método de impregnación es el más ampliamente usado porque prácticamente es aplicable a todos los óxidos. El posible uso del solvente acuoso o no acuoso es el mayor factor de versatilidad del método. La carga puede ser variada sobre un rango amplio cambiando la concentración y la cantidad de la solución usada. La carga así como los detalles del secado y condiciones de calcinación afectan la dispersión del óxido final.

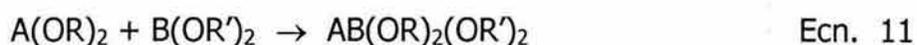
El pH de la solución por intercambio iónico o impregnación es uno de los factores que determinan la naturaleza del óxido final. Además de intervenir en el alcance de la protonación o disociación de la superficie de los grupos hidroxil, los diferentes pH pueden también cambiar las especies en la solución [27].

Sistemas multicomponentes

En los sistemas multicomponentes, el método sol-gel ofrece varias ventajas para la preparación de estos sistemas, en particular el control de la estructura y composición a nivel molecular, la incorporación de varios componentes en un sistema y también permite estabilizar las fases metaestables. En un sistema de dos componentes, el grado de homogeneidad química resultante depende fuertemente del nivel de mezclado de los diferentes alcóxidos en la solución precursor, y también de la reactividad de cada una de las especies alcóxido hacia el agua.

En un primer caso, dónde no ocurre reacción entre los alcóxidos metálicos, la homogeneidad química del gel resultante dependerá fuertemente de la reactividad de los alcóxidos metálicos hacia el agua. El hecho de que las velocidades de hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos son generalmente diferentes, da la formación de aglomerados de diferente tamaño en el sol, lo cual origina inhomogeneidades en el gel resultante, entonces hay dificultades cuando se usan alcóxidos metálicos que tienen muy diferentes velocidades de hidrólisis, tal como para los alcóxidos de aluminio y los de tierras raras, donde los primeros son mucho más fácilmente hidrolisables que los segundos, incluso a pequeñas cantidades de agua. Consecuentemente, la segregación de los elementos de las tierras raras puede ocurrir durante el proceso de polimerización, hidrólisis – condensación, lo cual hace difícil la preparación de óxidos mezclados de aluminio y tierras raras con la estequiometría requerida. Este tipo de problema puede ser vencido por el uso de alcóxidos químicamente modificados a fin de controlar las velocidades de hidrólisis de los alcóxidos altamente reactivos. El complejamiento es un método popular para modificar los alcóxidos originales.

En un segundo caso, los dos alcóxidos metálicos reaccionan estequiométricamente para formar un alcóxido heterometálico con exactamente la misma relación A/B de acuerdo a la siguiente reacción [27]:



El alcóxido metálico formado, por lo tanto, se puede hidrolizar con una cantidad de agua controlada como si fuese una sola molécula en lugar de una mezcla de alcóxidos, por lo tanto favoreciendo la formación de enlaces $-A-O-B-$ mezclados entre los dos metales. Subsecuentemente la polimerización puede producir un gel multicomponente que tiene la misma estequiometría como la molécula del alcóxido heterometálico inicial. Esta ruta molecular produce polvos que tienen muy alta pureza y homogeneidad composicional como los preparados por otros métodos químicos.

En el tercer caso posible, se forma una mezcla de especies moleculares con diferentes estequiometrías de metal; la inhomogeneidad local todavía existe en la solución del precursor, por lo tanto, un gel creado por la adición de agua puede presentar heterogeneidad dependiendo del grado de mezclado de los diferentes átomos metálicos y las velocidades relativas de hidrólisis de las especies moleculares formadas en la solución precursora [27].

Preparación de óxidos multicomponentes

Los sistemas de óxidos multicomponentes pueden ser muy complejos debido a que el número de compuestos posibles que se pueden formar se incrementa rápidamente con el número de componentes. Las reacciones con catalizadores son frecuentemente llevadas a cabo a bajas temperaturas tanto como sea posible para preservar su área superficial. La formación de compuestos es cinéticamente controlada en lugar de ser controlada por la termodinámica, (esto es, que los compuestos observados pueden no ser los más estables termodinámicamente). Por lo tanto la composición química del óxido puede ser usada solo como una guía para los posibles compuestos presentes. No es difícil encontrar una mezcla de compuestos diferentes estequiométricamente a los de la composición que predomine, de cualquier forma, esto puede ser deseable en algunos casos cuando una multi-fase es necesaria para la actividad y selectividad que se desea en un catalizador. No obstante, este comportamiento hace más difícil de reproducir las propiedades de un catalizador, el cual tiene un comportamiento vulnerable a pequeños cambios en el procedimiento de preparación.

El mejor método es aquel con el cual se obtenga un área superficial razonable del sólido, una estequiometría, número de fases y una distribución espacial de estas fases adecuada para los propósitos deseados. La distribución de las fases es

muy importante en las reacciones catalíticas dónde la difusión de las moléculas es crítica para la selectividad.

Aunque el método de intercambio iónico puede ser usado para preparar óxidos, la necesidad de saber los coeficientes de adsorción de los iones así como el control de la estequiometría de los productos finales hace el método menos conveniente; el método de impregnación no tiene esta limitante. Se puede obtener una solución que contiene la proporción deseada de los compuestos, por medio de éste método ya que todo el soluto se deposita en el soporte.

En éstos métodos, el compuesto final deseado se forma sin la necesidad de calentamientos severos ya que los iones de metal son íntimamente mezclados con el precursor. En la preparación de óxidos como los de cobre, cobalto, aluminio o zinc se añade primeramente un ácido orgánico a la solución con el metal. La solución se evapora a vacío para alcanzar un material vítreo amorfo y entonces se calcina.

Una ventaja de éstos métodos, exceptuando el de intercambio iónico es que todo el material de inicio se recupera en el sólido. Así la estequiometría del compuesto final es conocida con certidumbre durante la preparación, caso que no es igual para el método de coprecipitación. En la coprecipitación, un agente precipitante el cual es frecuentemente hidróxido, carbonato de amonio o sodio se

añade a la solución que contiene el compuesto precursor. Hidróxidos o carbonatos de los iones metálicos se precipitan fuera de la solución, se filtran, lavan y luego se calcinan para formar el óxido. La homogeneidad y el grado de mezcla atómica de los iones de metal en los precipitados dependen de la solubilidad de los productos de los compuestos involucrados.

Cuando se lleva a cabo adecuadamente, la coprecipitación puede resultar en una mezcla de precursor pobremente mezclada. Esto es particularmente verdadero si el compuesto que precipita contiene una mezcla de iones metálicos [27].

3.5 Efecto de la adición de los óxidos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mezclados al soporte de Al_2O_3 .

La investigación de los efectos como la estabilidad térmica y estructural en la adición de los óxidos de cerio y zirconio en un soporte de alúmina, es un área estudiada muy recientemente. Una posible razón es que han demostrado ser muy útiles en la producción de los catalizadores de tres vías, ya que ésta aplicación es la mayor para los materiales a base de CeO_2 o de mezclas de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ soportadas en Al_2O_3 [28].

Estructuralmente, un aspecto importante a considerar en éstos sistemas es asegurarse que durante la síntesis se formó la solución sólida. De hecho, para composiciones intermedias de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, existe la probabilidad mas alta de fluctuaciones composicionales, las cuales pueden favorecer inhomogeneidades composicionales cuando se usa el método de síntesis por impregnación húmeda [29].

Cuando se consideran las propiedades estructurales de estos sistemas, sobresale que el efecto mas significativo de la adición de Al_2O_3 es que favorece la alta dispersión de las partículas de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ en la superficie de la Al_2O_3 [30,31,32]. Fernández-García et al [32] han sugerido que existe algún tipo de interacción entre la solución sólida y la alúmina, permitiendo una estabilización de partículas altamente dispersas de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

La habilidad de la alúmina para estabilizar térmicamente las mezclas de CeO_2 - ZrO_2 es sorprendente, por lo que es difícil detectar alguna separación de fases en composiciones como $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2(10\%wt)/\text{Al}_2\text{O}_3$ después de calcinación por 100 hrs a 1273 K [33]. El efecto estabilizante entre los óxidos mezclados de CeO_2 - ZrO_2 y Al_2O_3 es mutuo, ya que se previene la transformación térmica de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tanto el CeO_2 [34] como el ZrO_2 [35] son conocidos como estabilizadores térmicos de la alúmina; esta estabilización ha sido particularmente efectiva bajo condiciones reductoras [7,36] debido a una coherencia en las estructuras de las alúminas transicionales con el sistema LnAlO_3 (Ln=lantánido) [37].

PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS COMPONENTES USADOS:

4.1 Paladio (Pd)

El paladio es el único elemento que posee un estado base electrónico d^{10} y por lo tanto es un metal catalizador único. Los complejos del Pd son usualmente estables, fáciles de manejar y no tóxicos. El Paladio es más económico que el platino, rodio o iridio. Las reacciones con Pd se pueden clasificar como reacciones oxidativas de Pd (II) y Pd (0) mediante reacciones acopladas. En el caso de Pd (II) es reducido a Pd (0) en el curso de la reacción y tiene que ser reoxidado *in situ*, en el último caso el ciclo del catalizador inicia y termina con Pd(0).

4.2 Circonia (ZrO_2)

El ZrO_2 cristaliza en formas monoclinicas y tetragonales. La razón por la que mejoran las propiedades de resistencia en la Al_2O_3 es por la resistencia a la energía mecánica de las partículas de ZrO_2 finamente dispersas en Al_2O_3 cuando se transforman de la forma tetragonal a la monoclinica. La precipitación a pH de 3-4 o 13-14 resulta en una fase tetragonal casi al 100%. Por el otro lado, en un rango de pH entre 7 y 10, casi el 90% del ZrO_2 resulta en una fase monoclinica.

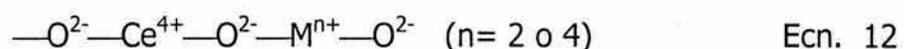
El método de preparación determina la morfología del producto final también como sus fases cristalográficas. En general, a mayores temperaturas de calcinación, el polvo final será de grano más grueso y de carácter más cristalino. El ZrO_2 se prepara a altas temperaturas quemando el Zr en una atmósfera oxidante, con esto se obtiene una muestra cristalina tridimensional de baja área superficial.

El método de hidrólisis a baja temperatura ha sido un método para producir óxidos en forma de geles de alta área superficial. El gel precipita después de la ebullición de la solución pasado un tiempo. Secando a bajas temperaturas se obtiene gel con una alta área superficial. El uso de solventes orgánicos en lugar de solventes acuosos produce geles de poros mayores debido a la baja tensión superficial de los solventes orgánicos.

4.3 Ceria (CeO_2)

El rol del CeO_2 en la capacidad de almacenamiento de oxígeno, (CAO).

El óxido de cerio o ceria, puede tener un gran impacto en la oxidación de CO, HC y en la reducción de NOx. El paladio o platino se pueden dispersar ionicamente en cerio mientras que no es posible hacerlo en alúmina [27]. Esta alta dispersión de paladio o platino en la ceria puede permitir una fuerte interacción con el metal en la forma de una solución sólida $Ce_{1-x}M_xO_{2-(4-n)x/2}$, que tiene enlaces del tipo:



De ésta manera, el CeO_2 retiene formas iónicas altamente dispersas de Pt y Pd. Se ha reportado actividad extremadamente alta para la oxidación de CO en catalizadores de Pd/ CeO_2 y Pd/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por Fernandez-García et al [38]. Comparado con alúmina, la ceria disminuye la temperatura de reacción cerca de 130°C en condiciones estequiométricas: $1\%\text{CO} + 0.5\%\text{O}_2$. El CeO_2 puede actuar con un doble rol en la reacción de oxidación del CO; facilita la reducción del Pd por CO (por lo tanto la adsorción de CO) mientras que provee sitios para la adsorción de O_2 .

Curiosamente, el cerio puro ha demostrado dar menos actividad catalítica que el $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ cerca de 100°C . A estas temperaturas, el Paladio parece ser reoxidado en la interfase Ce-Pd en especies menos activas que Pd^{2+} [38]. El hecho de que los óxidos mezclados de cerio y zirconio posean una CAO mucho mas alta que el CeO_2 puro ha animado a varios autores a verificar si estos soportes pueden dar mejores resultados en la oxidación del CO. Fernandez-García et al [39] encontraron una actividad extremadamente alta para catalizadores de $1\% \text{Pd/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, los mismos resultados fueron observados en los estudios efectuados por G. Pérez et al dónde se demostro que para un sistema $0.3\% \text{Pd/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ se obtienen los mejores resultados con combinaciones 1 a 1 de los óxidos de cerio y zirconio [17].

Los catalizadores de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ han demostrado tener mejores propiedades catalíticas cuando son dispersados en alúmina en comparación con los catalizadores de sólo ceria. Parece ser que se obtienen los más altos resultados cuando las partículas de Pd^0 están rodeadas por un alto número de vacancias, las cuales pueden ocurrir en Pd depositado en el bulto de ceria-zirconia. Se puede concluir que a mayor CAO del catalizador, más alta es la actividad para la oxidación de CO. Sin embargo, es como si un número limitado de especies de oxígeno almacenadas en el catalizador, pudieran intervenir en los procesos catalíticos. Más que la CAO total, la concentración local de sitios para la adsorción de O_2 puede ser un factor determinante en la oxidación del CO.

Puede encontrarse una correlación cercana entre la CAO y la actividad catalítica, ya que es un prerrequisito para un valor alto de CAO que en la muestra exista una alta concentración de vacancias aniónicas.

Bajo condiciones cercanas a las estequiométricas, la mayoría de los autores reportan un efecto benéfico del CeO_2 en la reducción del NO_x . Éste efecto puede ser debido a que remueve el exceso de átomos de O_2 desde el metal hacia el Cerio reducido. Esta explicación es consistente con los resultados cinéticos de Lööf et al. [40], que muestran que cuando el cerio es físicamente mezclado con catalizadores de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, disminuye el efecto de inhibición de las especies absorbidas de O_2 en la reacción. Cualquiera que sea el mecanismo de la movilidad y almacenamiento,

el O_2 juega un rol decisivo en la superficie metálica de las especies que adsorben O_2 . En conclusión, los metales nobles depositados en soportes de cerio-zirconio demuestran incrementar la CAO y la actividad de conversión de NO_x . También son más resistentes que el CeO_2 puro al sinterizado térmico, ya que tienen la habilidad de mantener una buena actividad aún a $1000^\circ C$.

4.4 Lantana (La_2O_3)

Algunos estudios han reportado importantes efectos del estado químico del Pd en catalizadores contenidos en soportes de $Al_2O_3-La_2O_3$ para la adsorción de CO y NO [9]. También se observó que la presencia de La_2O_3 en el soporte ayuda a disminuir fuertemente la energía de enlace del CO en presencia de PdO. Actualmente, la mayoría de los estudios del efecto del óxido de lantano se han encaminado a la adsorción de NO, como Muraki et al. [41] quienes observaron que el desempeño de los catalizadores de Pd se podía mejorar con la adición de lantana.

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.

Las propiedades catalíticas de una superficie se determinan por su composición y estructura a una escala atómica. Por lo tanto, los estudios fundamentales de los catalizadores de Pd/Al₂O₃-CeO₂ZrO₂-La₂O₃ se llevaron a cabo a nivel microscópico. La caracterización de una superficie catalítica a nivel microscópico trata los aspectos relacionados con la ciencia de superficies, la adsorción sobre las superficies y los mecanismos de reacción.

5.1 Técnicas de Temperatura Programada

Una reacción catalítica heterogénea empieza con la adsorción de los gases reaccionantes sobre la superficie del catalizador. Las especies adsorbidas reaccionan sobre la superficie generalmente en varios pasos consecutivos. Finalmente los productos se desorben de la superficie hacia la fase gaseosa, siendo regenerados los sitios activos sobre la superficie para el siguiente ciclo catalítico. Por lo tanto, el mecanismo catalítico que ocurre en las reacciones catalíticas heterogéneas es básicamente un fenómeno de superficie.

La función del catalizador es proporcionar una trayectoria energéticamente favorable para la reacción deseada, en la que las barreras de activación de todos los pasos intermedios sean más bajas. Los centros activos en la superficie de los

catalizadores y su probable naturaleza química han sido estudiados ampliamente [42].

Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción es un paso inevitable en la preparación de los catalizadores metálicos y generalmente es un paso crítico ya que en esta etapa el catalizador puede lograr su estado óptimo de reducción. La reducción de un óxido metálico MO_n por H_2 se describe por la ecuación:



La termodinámica predice bajo que condiciones un catalizador puede reducirse: la reducción procederá cuando el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) tiene un valor negativo. ΔG depende de las presiones parciales de los componentes gaseosos y de la temperatura:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + nRT \ln [p_{H_2O}/p_{H_2}] \quad \text{Ecn. 14}$$

En dónde:

ΔG = cambio en la energía libre de Gibbs para la reducción

ΔG° = cambio en la energía libre de Gibbs bajo condiciones estándar de presión y temperatura.

n = coeficiente estequiométrico de la reacción

R = constante de los gases ideales

T = temperatura

p = presión parcial

Mecanismo de reducción

Las reacciones de reducción de los óxidos metálicos por el hidrógeno empiezan con la adsorción disociativa de H_2 . El hidrógeno atómico es el responsable de la reducción real, dependiendo de que tan rápida o que tan lenta sea la adsorción disociativa con respecto a las reacciones de reducción subsecuentes, las cuales comprenden la difusión del hidrógeno atómico dentro de la red, la reacción con el oxígeno y la eliminación de las especies hidroxilo formadas. Se pueden distinguir dos casos límite [43]:

El paso de iniciación.- La activación de H_2 es rápida, como puede ser el caso de los óxidos metálicos nobles, se aplica el modelo de contracción de esferas como se muestra en la Figura 4. Los átomos reducidos se forman sobre la superficie total de la partícula y crecen formando una capa de metal reducido. La reducción posterior es limitada por el transporte de oxígeno de la red hacia afuera de la partícula. El grado de reducción se incrementa rápidamente al inicio, pero disminuye mientras la capa metálica crece. En el modelo de nucleación (Figura 4), la disociación de hidrógeno es el paso lento. Una vez que se forma un núcleo del metal reducido, éste actúa como un catalizador para una reducción posterior, ya que proporciona un sitio donde el H_2 es disociado. El hidrógeno atómico se difunde a los sitios adyacentes sobre la superficie o dentro de la red y reduce al óxido. Como resultado el núcleo crece en tres dimensiones hasta que la superficie

total es reducida, posteriormente tiene lugar una reducción como en el modelo de contracción de esferas.

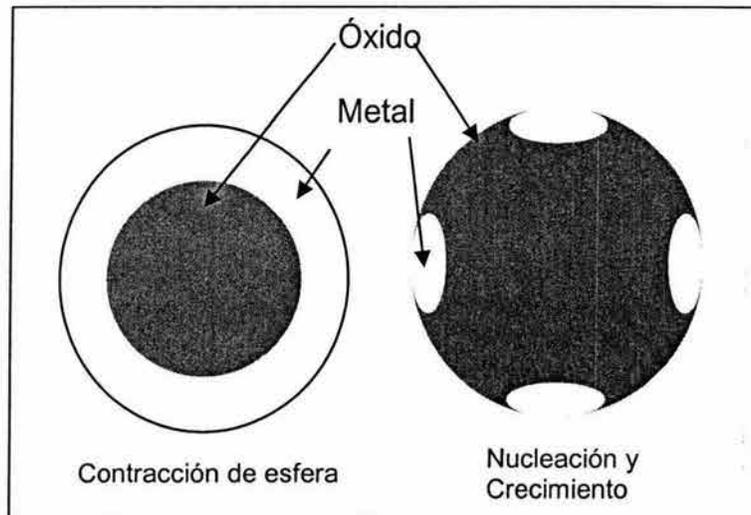


Figura 4. Modelos de reducción

En TPR se estudia el grado de reducción del catalizador como una función del tiempo mientras la temperatura se incrementa a una velocidad lineal. La técnica de TPR ayuda a detectar las temperaturas en donde ocurre la reducción de los catalizadores. Un pico en éstos patrones se asocia con la reducción de los enlaces metal-oxígeno. El área bajo la curva representa el consumo de hidrógeno y se expresa en moles de hidrógeno consumido por mol de átomos metálicos, H_2/M .

5.2 Difracción de Rayos-X (XRD)

Esta técnica es utilizada para obtener las fases cristalinas, además de poder estimar el tamaño de partícula. Por medio de ésta técnica es posible identificar los compuestos cristalinos que constituyen a un catalizador. Las líneas características de los compuestos se ensanchan cuando el tamaño del cristal de las partículas del catalizador están por debajo de 100nm. El acercamiento mas simple para analizar el ensanchamiento de las líneas es suponer que el tamaño de partícula contribuye principalmente al ancho de línea en exceso del ancho generado por el instrumento. El diámetro medio d_p , de los cristales se puede calcular por medio de la ecuación de Scherrer:

$$d_p = \frac{L \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad \text{Ecn. 15}$$

dónde λ es la longitud de onda de rayos X, L es la constante de Scherrer, la cual toma valores de 0.84-0.89, dependiendo del tamaño de partícula, y B es el ancho angular de línea en radianes debido al tamaño de partícula. Esta técnica es aplicable a partículas de 3.5 a 60 nm; debajo de 3.5 nm la línea es muy ancha y difusa o está ausente, mientras que por encima de los 60 nm se obtiene una línea bien definida. Para partículas con tamaños por debajo de 3.5 nm, la técnica de dispersión de rayos X a ángulo pequeño o rasante llega a ser de mucha utilidad para el estudio cristalográfico.

5.3 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).

La espectroscopia de reflectancia difusa involucra la absorción de luz en el intervalo UV y Visible (longitudes de onda entre 190 a 400 nm para el primero y de 400 a 700 nm para el segundo) por una molécula, lo cual causa la promoción de un electrón de un estado base hacia un estado excitado. La absorción de la radiación de UV o visible corresponde a la excitación de los electrones más externos.

Cuando un átomo o molécula absorbe energía, los electrones son promovidos desde su estado base a un estado excitado. En una molécula, los átomos pueden vibrar y rotar con respecto a cada uno. Estas vibraciones y rotaciones, también tienen niveles de energía discretos, que pueden ser considerados como empaquetamientos arriba de cada nivel electrónico.

Las absorbancias UV generalmente se ensanchan por los niveles vibracional y rotacional que están "superimpuestos" sobre los niveles electrónicos. Por esta razón, se reporta usualmente la absorción máxima de la longitud de onda (λ_{max}). El espectro de absorción de los iones de las series de lantánidos y actínidos son estrechos, bien definidos y tienen sus picos característicos, los cuales son poco afectados por el tipo de ligadura asociada con un ion metálico. Los metales de las series de transición se caracterizan por tener cinco orbitales d parcialmente llenos,

cada uno capaz de acomodar un par de electrones. Las características del espectro envuelven transiciones electrónicas entre varios niveles de estos mismos orbitales d.

El espectro UV de compuestos usualmente se obtiene pasando luz de una longitud de onda (monocromática) a través de una muestra sólida transparente, semitransparente o en solución diluida en un solvente no absorbente. La intensidad de la banda de absorción se mide por el porcentaje de la luz incidente que pasa a través de la muestra, sin embargo en el caso de los catalizadores heterogéneos se reemplaza el análisis de la luz transmitida por la espectroscopia de reflectancia difusa, debido a que los catalizadores son polvos opacos que reflejan la luz en lugar de transmitirla. La radiación reflejada a partir de un polvo cristalino consiste en dos componentes: la componente especular que es reflejada de la superficie sin ser transmitido y la componente difusa que es absorbida en el material y reaparece en la superficie después de dispersión múltiple.

Los espectrofotómetros comerciales están diseñados para minimizar la componente especular y el término "reflectancia" se utiliza para la radiación reflejada difusamente. Como la muestra absorbe una parte de la radiación, la intensidad I de la radiación reflejada es más débil que la intensidad incidente I_0 , es difícil medir I por lo que utiliza una esfera de integración. Esta esfera tiene el interior recubierto de un material altamente reflejante, el cual refleja la luz de la muestra e incrementa el porcentaje de I que llega al detector (30 a 50%).

Para efectuar las mediciones, la muestra fué empacada en una celda de cuarzo (SiO_2). Se prepara primeramente un blanco. Se hicieron incidir dos haces de luz, uno para la celda con la muestra y otro para el blanco. Las intensidades de luz transmitidas son comparadas con cada longitud de onda en el espectro completo por el instrumento. El espectro se graficó automáticamente como $\log_{10} (I/I_0)$ en la ordenada y λ en la abscisa. Ya que la absorción de luz es función de la concentración de las moléculas absorbentes, una manera mas precisa de reportar la intensidad de la absorción es por el uso de la ley de Lambert-Beer:

$$\text{Absorbancia} = -\log (I/I_0) \qquad \text{Ecn. 16}$$

Dónde:

I= Radiación que pasa a través de la muestra

I_0 = Radiación que pasa a través del blanco.

5.4 Medición de Área Superficial

La manera más sencilla de medir el área de la superficie es conocer el número de moléculas que pueden ser depositadas en su superficie, este fenómeno físico se conoce como: *Fisisorción*, que es el nombre que se le da al tipo de adsorción física. En estos sistemas las fuerzas que atraen a las moléculas hacia la superficie del sólido son del tipo Van der Waals, y se refiere a la adición de las moléculas a algún lugar de la superficie, pero sin reaccionar químicamente.

Estas moléculas se apilan unas sobre otras, de esta manera, el número de capas sucesivas que se forman se eleva a medida que aumenta la presión parcial del adsorbato hasta su valor máximo (P_0), que es la presión de vapor saturante a la temperatura del experimento; en ese momento existe condensación de líquido a través de todo el espacio; dicho de otra forma, existe un número infinito de capas de moléculas adsorbidas. Así cuando un sólido altamente disperso se expone dentro de un espacio cerrado a un gas o a un vapor a una presión y temperatura definidas, el sólido comienza a adsorber el gas; esto se manifiesta por una reducción global de la presión del gas. La cantidad de gas adsorbido puede ser calculada a partir de la caída de presión, por medio de las leyes de los gases si los volúmenes del recipiente y del sólido son conocidos. La cantidad adsorbida por gramo de sólido depende de la presión del gas en el equilibrio, de la temperatura y también de la naturaleza del gas y del sólido, bajo éstos fenómenos físicos; Brunauer, Emmet y Teller desarrollaron un método para medir el área superficial:

Modelo Brunauer, Emmet, Teller (*BET*)

Las bases en la hipótesis de la teoría BET [44] son:

- a) Existe un equilibrio de condensación- evaporación de multicapas moleculares en la superficie en todo el rango de presión relativa.
- b) La adsorción sobre las moléculas mismas, es decir, de la segunda capa en adelante, hace intervenir los mismos parámetros que la licuefacción del gas.

En el equilibrio de adsorción-desorción la extensión de las capas de diversos espesores permanece constante y se materializa su estado dinámico escribiendo que la velocidad de su formación es igual a su velocidad de desaparición [45].

5.5 Análisis de Microestructuras

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se utiliza para estudiar la microestructura de la materia. Se puede obtener información acerca del tamaño y la forma de partículas, aunque también se puede obtener información sobre su composición, estructura interna y localización de las partículas.

Los electrones utilizados en ésta técnica tienen longitudes de onda menores que los rayos X, por lo que pueden interactuar más fuertemente con los átomos. Las señales más comunes producidas cuando un haz de electrones interactúa con una muestra delgada se puede observar en la Figura 5. Los tres tipos de señales electrónicas emitidas de la superficie de una muestra expuesta a un haz incidente son: a) electrones retrodispersados con energía cercana a la de los electrones incidentes, b) electrones secundarios de baja energía (50 eV) los cuales han sufrido diversos procesos de pérdida de energía y c) electrones Auger producidos por la desexcitación de los átomos.

Las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se obtienen de un microscopio electrónico de barrido, el cual posee un cañón donde los electrones

son acelerados por una diferencia de potencial de 1 a 30 kV. Este haz de electrones es enfocado por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es obtener un haz lo más fino posible. Las bobinas deflectoras barren este haz sobre la muestra, obteniendo así imágenes de la superficie de la muestra por los electrones secundarios y retrodispersados emitidos. Los electrones secundarios provienen de la región superficial de la muestra, a diferencia de los retrodispersados que provienen de regiones más profundas, por lo que estos últimos son utilizados para obtener información de la composición química de la muestra. Los rayos X producidos por la interacción del haz de electrones con la muestra pueden ser analizados por un espectrómetro por dispersión de energía (EDS), el cual permite hacer un análisis químico cualitativo y cuantitativo de los componentes de la muestra.

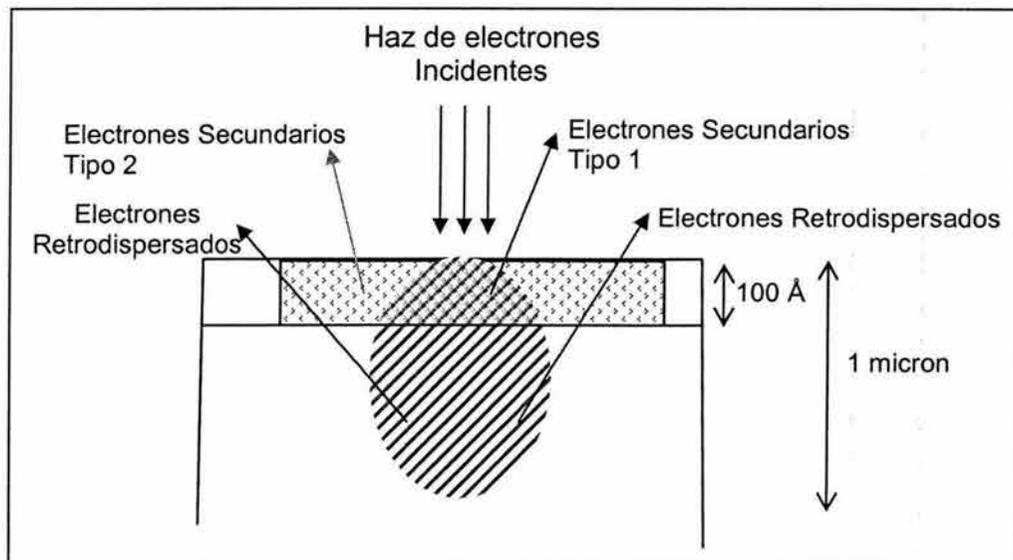


Figura 5. Señales mas comunes producidas en un SEM por un haz de electrones incidente.

5.6 Reactor de flujo continuo para medición de actividad catalítica.

La actividad catalítica fue evaluada en un sistema como el mostrado en la Figura 6. La muestra se pone en contacto durante los diferentes tratamientos con diversos gases como CO, O₂, H₂ y He de ultra alta pureza. Los gases son regulados y controlados para ser suministrados con un flujo de 40 mililitros por minuto. El sistema que regula los gases antes de entrar al reactor está compuesto por un sistema de válvulas, tuberías de acero inoxidable y controladores de flujo másico, los gases son provistos por "Infra y Matheson air gas".

El microreactor utilizado es de vidrio pyrex en forma de U, de lecho fijo con un diámetro interno de ~4 mm. Se utilizó 0.15 gr de muestra en cada experimento, empacada dentro del reactor entre dos capas de fibra de vidrio. La rampa de temperatura fue programada a partir de temperatura ambiente hasta 450°C y luego a temperatura ambiente con un cambio gradual de 2° por minuto, la temperatura fue registrada por un termopar colocado dentro de la muestra, mantenida por medio de una chaqueta y regulada con un controlador de temperatura marca Omega.

La cantidad de CO convertido fué analizada y monitoreada por medio de un cromatógrafo de gases (CG) SRI 8610C equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), la toma de la muestra es por medio de una tubería de volumen definido (1 ml), el cromatógrafo cuenta con válvulas Valco de 10 puertos, los cuales pueden cambiar a dos diferentes posiciones según se desee el flujo de la muestra, hacia la columna 1 ó 2.

Para tomar las muestras de los gases se hacen pasar por dos diferentes columnas cromatográficas, una de ellas empacada con tamices moleculares para la separación de gases ligeros como hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, nitrógeno y metano, y la otra con sílica gel para la separación de gases pesados como dióxido de carbono, agua e hidrocarburos. La temperatura de la columna 2 es de 80 °C y la columna del cromatógrafo, columna 1 es de 100 °C, para la consistencia de los análisis. Los valores de conversión de CO son calculados por medio de la fórmula:

$$X_{co} = \frac{[CO_{entrada}] - [CO_{salida}]}{[CO_{entrada}]} \quad \text{Ecn. 17}$$

Dónde:

X_{co} = Partes de CO convertidas

[CO] = Concentración de CO

El sistema de válvulas tiene dos posiciones, de forma que el gas puede ser conducido primero hacia la columna 1 para analizar el O₂ y CO y posteriormente cambiar las posiciones dirigiendolo hacia la columna 2 para tomar la conversión de CO₂. El analizador de gases compara la conductividad térmica del gas reaccionante con un blanco del mismo gas como se puede observar en el diagrama de la Figura 6. La mezcla de gases que se utilizó para los tratamientos de oxidación fué de 1.0% de CO y 1% de O₂ en balance de He. Los datos fueron analizados a través de la interfase que existe entre el cromatógrafo de gases y una computadora, la cual permite realizar el seguimiento de la reacción mediante la captura de los cromatogramas tomados a las diferentes temperaturas en que va transcurriendo la reacción.

Condiciones de los pretratamientos aplicados antes de efectuar la actividad catalítica: (Todos los tratamientos fueron aplicados *in situ*).

Oxidación.- La oxidación se realizó en flujo de O_2 a $550^\circ C$ por 1 hora. El rango de temperatura utilizado fue de $25^\circ C$ a $430^\circ C$ para todos los experimentos, éstos valores son fijados al inicio de las corridas.

Reducción.- Se hizo pasar H_2 a un flujo de 50 ml/ min con una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta $450^\circ C$ con un ascenso gradual de 2° por minuto. Una vez que se purgó con He, el descenso fue a temperatura ambiente con ayuda de aire comprimido.

RedOx.- Se reoxidó haciendo pasar un flujo de O_2 con una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta $450^\circ C$ con un ascenso gradual de 2° por minuto.

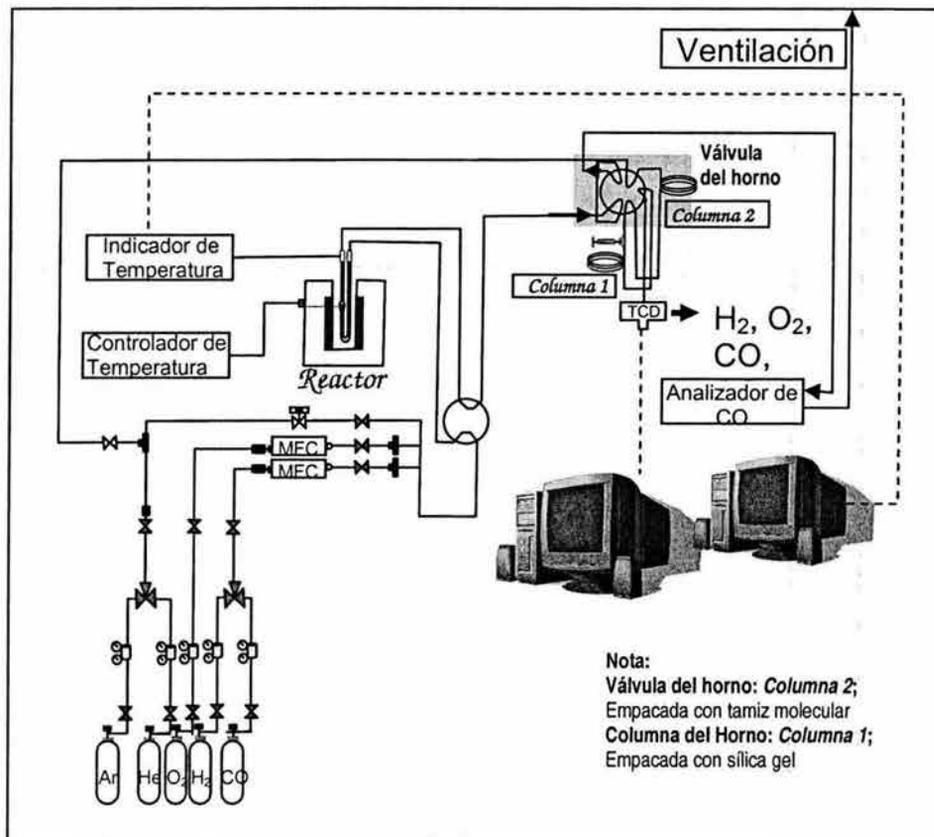


Figura 6. Esquema de reactor catalítico y cromatógrafo de gases.

TRABAJO EXPERIMENTAL

6.1 Preparación de soportes y catalizadores

Se prepararon dos soportes mezclando óxidos de lantano al 0.1% y al 0.05% en peso utilizando el método sol-gel. Se utilizaron como precursores acetilacetonato de lantano, cerio y zirconio, $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y sec-butóxido de aluminio $\text{Al}(\text{o-sbu})_3$.

Por otra parte se prepararon dos soportes más, uno con $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y sec-butóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{o-sbu})_3$) y otro más con $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sec-butóxido de aluminio $\text{Al}(\text{o-sbu})_3$, los cuales fueron sintetizados con el objetivo de esclarecer los efectos de dichos modificadores en los experimentos de actividad catalítica. La preparación de los soportes requirió disolver los precursores en dos tipos de alcoholes, etanol y 2-metil 2,4-pentadienol respectivamente de acuerdo al método especificado por Masuda et al. [46].

Se obtuvo la etapa de sol calentando a 95 °C por espacio de 3 horas. Posteriormente se formó el gel mediante la adición de agua deionizada y se mantuvo a 95°C por 10 horas. Este gel fue secado usando una bomba de vacío. Se le dio un tratamiento térmico a 450°C por 12 horas. Al término se le trató con

una calcinación a 650°C por un lapso de 4 horas para observar la resistencia al sinterizado. Los catalizadores soportados al 0.3% en peso de paladio en alúmina-lantana con modificadores de óxidos de cerio y zirconio se prepararon por impregnación con cloruro de paladio con $\text{pH} < 1$ a 40°C por 3 horas, el soporte impregnado se filtró en vacío y se secó en una placa a temperatura de 40° C.

Finalmente, los catalizadores se calcinaron a 650°C por 4 horas antes de la caracterización física. La muestra preparada con 98.9% de Al_2O_3 , 0.5% CeO_2 , 0.5% ZrO_2 , 0.1% La_2O_3 se denominará en este trabajo como $\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2)-\text{La}_2\text{O}_3(0.1)$ y la muestra preparada con 98.95% de Al_2O_3 , 0.5% CeO_2 , 0.5% ZrO_2 , 0.05% La_2O_3 , como $\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2)-\text{La}_2\text{O}_3(0.05)$, se prepararon dos muestras más conteniendo 90% Al_2O_3 y 10% La_2O_3 ; otra más con 90% Al_2O_3 , 5% ZrO_2 y 5% de CeO_2 .

6.2 Caracterización física

El área superficial se midió con un equipo Gemini 2060 marca Micromeritics por la técnica de adsorción a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando el isoterma BET. Las muestras se degasificaron en flujo de argón a 150°C por una hora y media antes de la adsorción de nitrógeno. Las medidas por difracción de rayos X (XRD) de las muestras se realizaron en un difractómetro Philips modelo X'pert; para la interpretación de los datos de XRD se utilizó la base de datos IDD-PDF [47].

Se pudo observar la imagen de los catalizadores por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo JEOL 5300. Se analizó la muestra químicamente mediante un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) usando un detector "Kevex Superdry". La cuantificación elemental fue calculada por el programa Magic V proveído por Kevex. Los perfiles de reducción a temperatura programada en flujo de hidrógeno ($8.4\% \text{ H}_2/\text{Ar}$) fueron obtenidos usando un aparato de termodesorción modelo AMI Altamira equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), se utilizaron muestras de 500 mg y un flujo de gas de 30 ml/min durante los experimentos. Los perfiles de TPR fueron registrados por calentamiento de las muestras desde 27° a 550°C con una rampa de 6° por minuto. La cantidad de hidrógeno consumido durante los experimentos de TPR se obtuvo por la integración de las curvas con un procedimiento estándar.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Área superficial

La determinación del área superficial de las muestras fue calculada aplicando la ecuación BET en su forma lineal a los isothermas de adsorción de N_2 a -196 °C. Este método es el procedimiento estándar más ampliamente usado para la determinación del área superficial de materiales finamente divididos y porosos [48]. Todos los soportes arrojaron valores de 274.5 ± 1.5 m²/g y los catalizadores de 254.2 ± 0.8 m²/g, como se aprecia en la Tabla 4; estos valores están dentro de los intervalos esperados. Otros métodos de síntesis para materiales similares como el de co-impregnación $ZrO_2/CeO_2/Al_2O_3$, $CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$ resultan en menores áreas superficiales, tales como 142 m²/g y 124 m²/g [49]. Un valor alto de área superficial es un requerimiento en materiales que contienen cerio, debido a que la Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno (CAO) depende fuertemente de las propiedades de textura del material [50].

Algunos autores indican que la CAO depende de la fase formada más que de su área superficial [41]. Otro beneficio de los soportes con gran área superficial es que promueven la formación de partículas metálicas estables altamente dispersadas, lo que influye de manera positiva en la actividad catalítica [51]. La

reducción del área superficial de los catalizadores con respecto a la de los soportes, se atribuye al segundo tratamiento térmico aplicado después del proceso de impregnación con paladio, éste efecto fue explicado por Overbury et al. [52].

Muestra	S _{BET} (m ² /g)
Al ₂ O ₃ .La ₂ O ₃	238
Al ₂ O ₃ .(CeO ₂) _{0.5} -(ZrO ₂) _{0.5}	276
Al ₂ O ₃ .(CeO ₂) _{0.5} -(ZrO ₂) _{0.5} (La ₂ O ₃) _(0.1)	276
Al ₂ O ₃ .(CeO ₂) _{0.5} -(ZrO ₂) _{0.5} (La ₂ O ₃) _(0.05)	273
Al ₂ O ₃ .(CeO ₂) _{0.5} -(ZrO ₂) _{0.5} (La ₂ O ₃) _(0.1) /Pd 0.3%	254
Al ₂ O ₃ .(CeO ₂) _{0.5} -(ZrO ₂) _{0.5} (La ₂ O ₃) _(0.05) /Pd 0.3%	255

Tabla 4 Valores de Área Superficial.

7.2 Difracción de rayos-X

En los patrones de difracción de rayos X fué posible identificar picos de difracción anchos, característicos de materiales poco cristalinos. Las fases identificadas en el ángulo de 2θ fueron: en 37.4°, 46.3° Y 66.9° debidos a la presencia de γ -alúmina tomadas de la referencia 29-0063 (JCPDS-ICDD, 2000); el resto de las fases no pudo ser detectada con precisión debido a la pequeña cantidad de los componentes, a la poca cristalinidad de las muestras y presumiblemente a la buena dispersión de las partículas.

En la Figura 7 se indican las fases debidas a γ -alúmina. Se calculó el tamaño de partícula mediante la ecuación de Scherrer, obteniendo partículas entre los 2.8 y 5.5 nm.

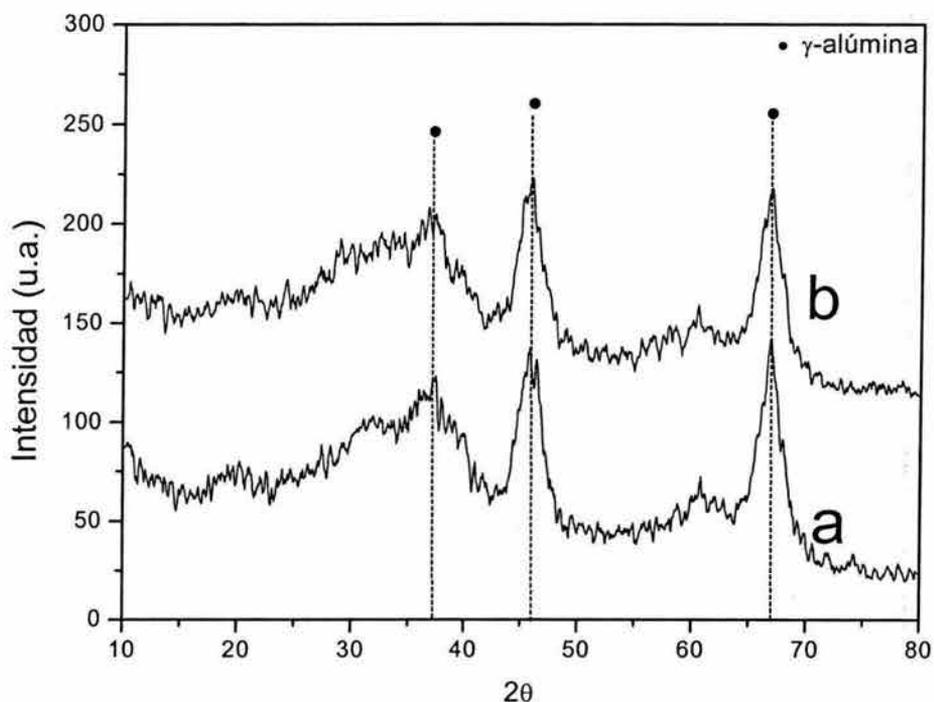


Figura 7. Patrones de difracción de Rayos- X a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(CeO}_2\text{)}_{0.5}\text{-(ZrO}_2\text{)}_{0.5}\text{-(La}_2\text{O}_3\text{)}_{(0.05)}/\text{Pd } 0.3\%$,
 b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(CeO}_2\text{)}_{0.5}\text{-(ZrO}_2\text{)}_{0.5}\text{-(La}_2\text{O}_3\text{)}_{(0.1)}/\text{Pd } 0.3\%$

7.3 Espectroscopía de reflectancia difusa, UV-Visible.

Los polvos opacos que reflejan la luz y no la transmiten tal como es el caso de los catalizadores heterogéneos aquí estudiados pueden ser caracterizados por la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa. La Figura 8 muestra los espectros de absorción de los soportes, no se observó absorción en el intervalo visible del espectro electromagnético, solo en la región UV, donde la posición de las bandas de absorción depende de las propiedades electrónicas de los componentes de los soportes. Estudios realizados por Zaki et al [53] en muestras que contienen CeO_2 ,

presentan espectros similares con una fuerte absorción en el UV, ésta banda de absorción empieza alrededor de 400 nm y se asocia a transiciones interbanda en el CeO_2 . El máximo de esta banda a 300 nm corresponde a transferencia de carga $\text{Ce}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ en especies superficiales de baja coordinación. Los soportes también mostraron una banda débil en 207 nm correspondiente a las transiciones interbanda en ZrO_2 .

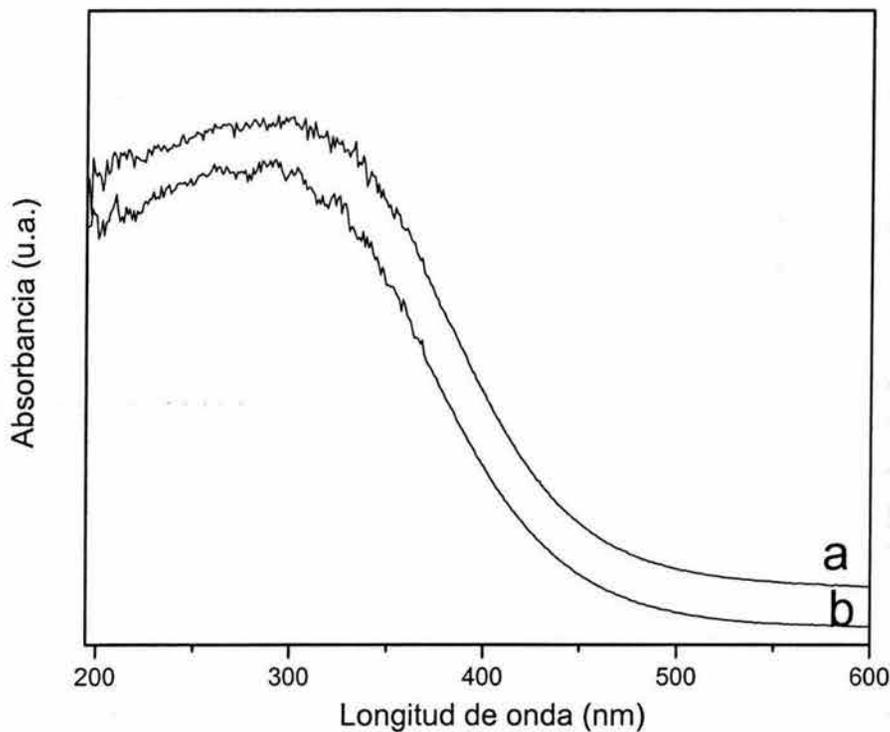


Figura 8. Espectros de absorción UV-Visible de soportes.
a) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{CeO}_2)_{0.5} \cdot (\text{ZrO}_2)_{0.5} (\text{La}_2\text{O}_3)_{(0.05)}$, b) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{CeO}_2)_{0.5} \cdot (\text{ZrO}_2)_{0.5} (\text{La}_2\text{O}_3)_{(0.1)}$

Los espectros de los catalizadores que se observan en la Figura 9 muestran una modificación debida a la presencia del paladio. Las bandas de transferencia de

carga encontradas en las posiciones de 300 a 320 nm son asignadas a Pd^+ [54,55]. Las bandas en las posiciones de 250 a 260 nm son atribuidas a una alta dispersión de partículas de PdO [56], estas absorciones están presentes en el catalizador preparado con 0.1% de La, en el catalizador con una menor porción de lantana estas bandas son menos apreciadas.

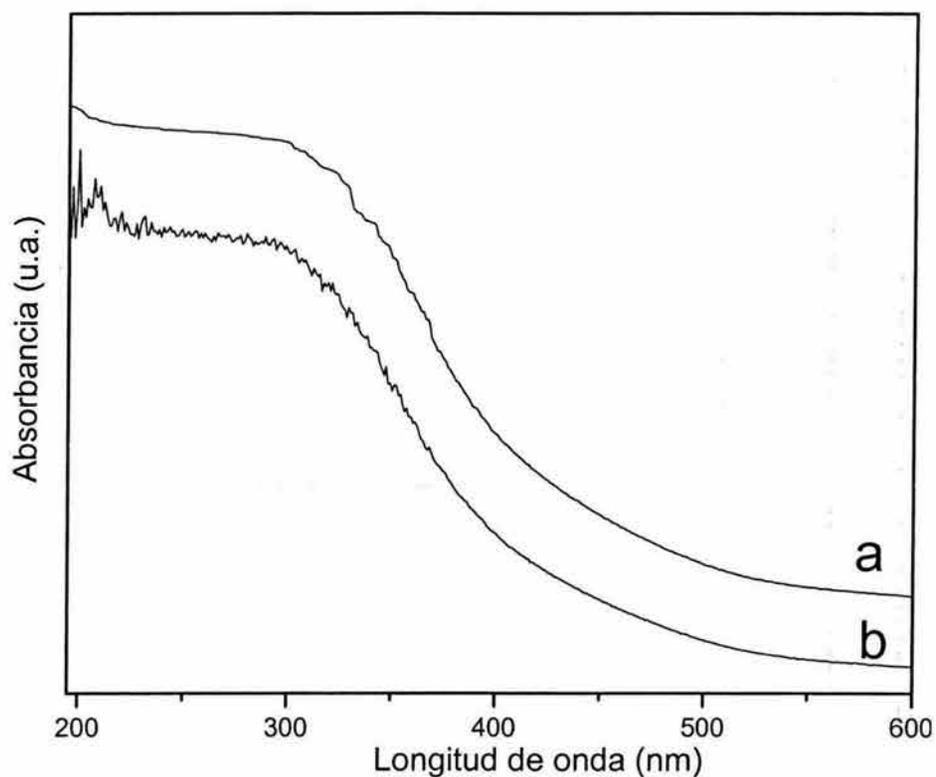
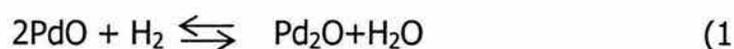


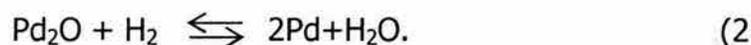
Figura 9. Espectros de absorción UV-Visible de Catalizadores.
a) $\text{Pd (0.3\%)/Al}_2\text{O}_3\text{-(CeO}_2\text{)}_{0.5}\text{-(ZrO}_2\text{)}_{0.5}\text{(La}_2\text{O}_3\text{)}_{(0.05)}$, b) $\text{Pd (0.3\%)/Al}_2\text{O}_3\text{-(CeO}_2\text{)}_{0.5}\text{(ZrO}_2\text{)}_{0.5}\text{(La}_2\text{O}_3\text{)}_{(0.1)}$

7.4 Reducción a Temperatura Programada.

En un análisis típico de TPR, usualmente la presencia de picos se asocia a diferentes estados químicos correspondientes a los óxidos del metal. Las áreas bajo las curvas son consideradas proporcionales a la cantidad presente en cada estado, la temperatura a la cual se presentan los máximos de los picos se relaciona con la reducibilidad del óxido precursor. En el caso de catalizadores impregnados, la reducibilidad puede estar influenciada por la fuerza de las interacciones precursor-soporte así como por la naturaleza química del precursor impregnado. Los experimentos de TPR en hidrógeno se llevaron a cabo para demostrar que el incremento del área superficial por el modificador La_2O_3 tiene un impacto directo en el incremento de la reducción de Pd, en la ecuación 1:



dónde el Pd_2O se reducirá a Pd metálico mediante la ecuación 2:



Los resultados de reducción a temperatura programada con hidrógeno demuestran que para los soportes preparados con mayor cantidad de lantana (0.1 g) hay un consumo de 41.5 $\mu\text{moles/g}$ y 74 $\mu\text{moles/g}$ en las muestras frescas y

redox respectivamente, en el soporte con 0.05 g de lantana se observa una reducción a menor temperatura y consumos de hidrógeno de 28 $\mu\text{moles/g}$ y 53.5 $\mu\text{moles/g}$ para las muestras frescas y oxidadas respectivamente, como se muestra en la Figura 10.

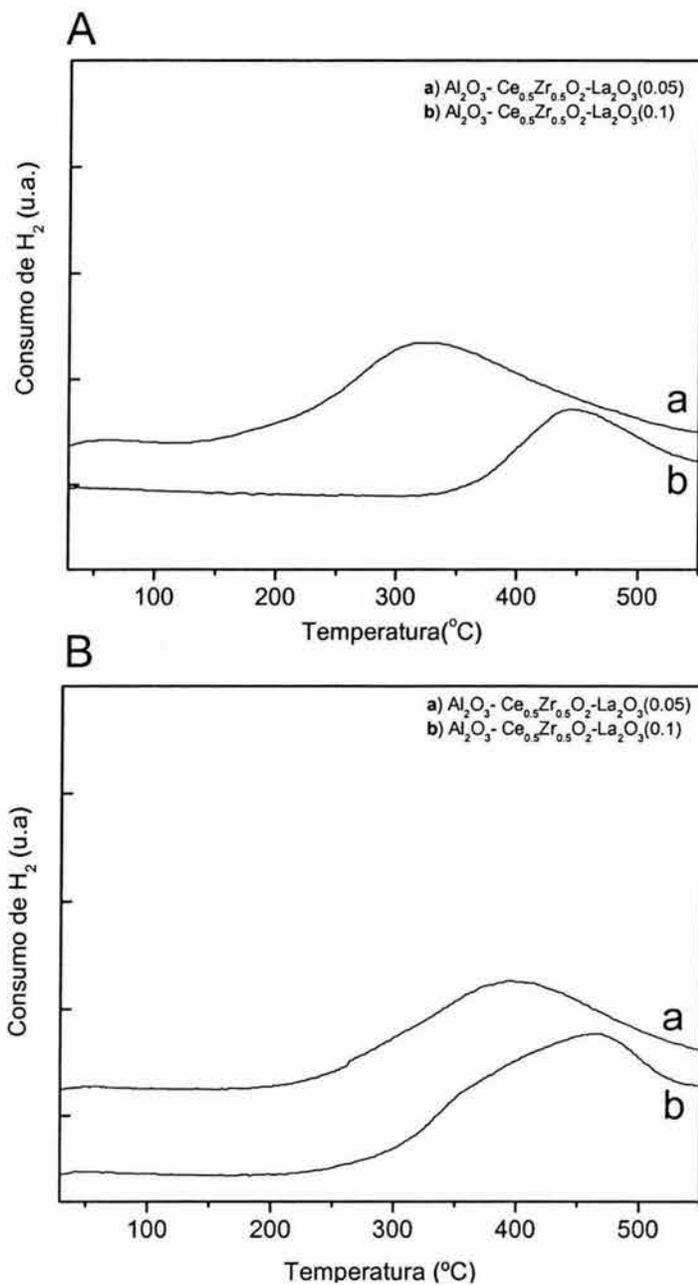


Figura 10. TPR de los soportes A) Frescos y B) Redox.

En la Figura 11 B que se refiere a la reducción de los catalizadores, se observa una disminución en la temperatura de reducción cuando se tiene paladio. En el catalizador preparado con 0.1 de lantana se definen mejor los picos de reducción y los consumos de hidrógeno son de 43 $\mu\text{moles/g}$ y 82 $\mu\text{moles/g}$ para las muestras frescas y oxidadas respectivamente. En el catalizador preparado con 0.05 g de lantana, el consumo fue de 31 $\mu\text{moles/g}$ en la muestra fresca y 57 $\mu\text{moles/g}$, en la muestra oxidada.

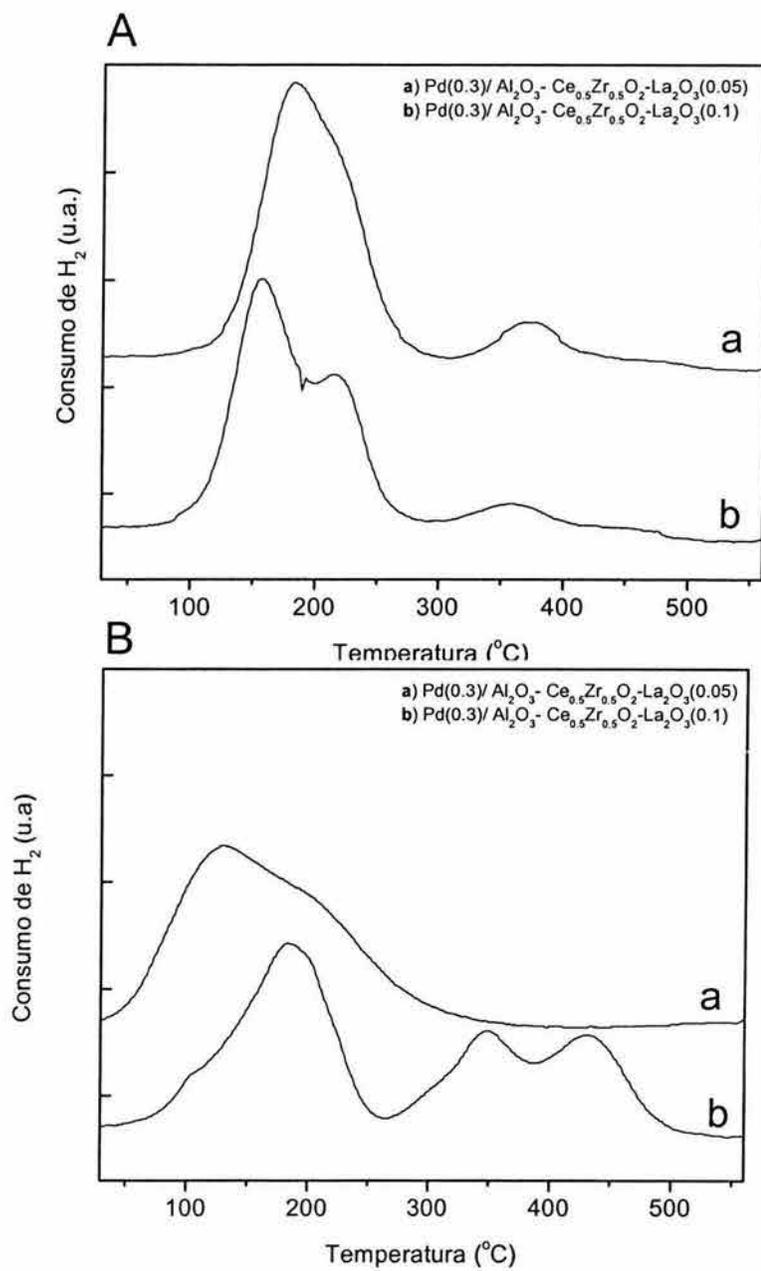


Figura 11. TPR de catalizadores A) Frescos y B) Redox.

7.5 Microscopía Electrónica

Las Figura 12 y Figura 13 muestran las micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM) que muestran la morfología superficial de los catalizadores. Se aprecian agregados que van desde los 6 μm hasta los 23 μm , en ambas muestras se observó que el método de síntesis permite obtener partículas homogéneas en composición y de tamaño semejante entre las dos muestras.

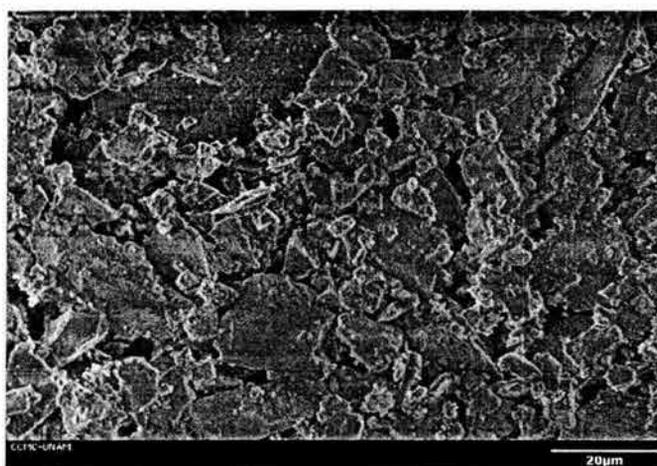


Figura 12. Micrografía del catalizador Pd(0.3%) /Al₂O₃-(CeO₂)_{0.5}(ZrO₂)_{0.5}(La₂O₃)_(0.1)

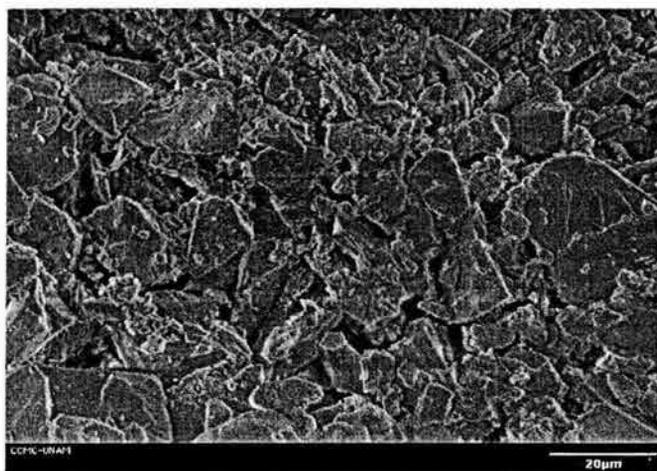


Figura 13. Micrografía del catalizador Pd(0.3%) /Al₂O₃-(CeO₂)_{0.5}(ZrO₂)_{0.5}(La₂O₃)_(0.05)

El análisis semi-cuantitativo reporta el % en peso y atómico de cada elemento en la superficie de los catalizadores. Las composiciones de los elementos presentes fueron levemente menores que la composición nominal, calculada a partir de la síntesis de los materiales. En la Tabla 5 se pueden apreciar las concentraciones reportadas para ambos catalizadores determinadas por EDX y en el apéndice I se muestra un ejemplo del análisis elemental.

Catalizador: Pd(0.3%) /Al₂O₃·(CeO₂)_{0.5}(ZrO₂)_{0.5}(La₂O₃)_(0.1)			
Elemento	Valor Experimental		Valor Nominal
	% en Peso	% Atómico	% Atómico
O	45.06	60.95	59.1
Al	43.87	36.78	40.32
Cl	3.85	0.64	0
Zr	4.01	1.14	0.17
Ce	3.21	0.49	0.28
La	No detectado	No detectado	0.13
Catalizador: Pd(0.3%) /Al₂O₃·(CeO₂)_{0.5}(ZrO₂)_{0.5}(La₂O₃)_(0.05)			
O	44.94	61.0	59.13
Al	45.49	36.62	40.34
Cl	1.10	0.67	0
Zr	4.81	1.15	0.178
Ce	3.66	0.57	0.286
La	No detectado	No detectado	0.06

Tabla 5. Composición elemental de los catalizadores.

7.6 Actividad Catalítica

Las Figuras 15 a 20 muestran la conversión de CO contra la temperatura, las flechas sobre las curvas señalan el incremento y la disminución de la temperatura. Se muestran los diferentes tratamientos a los que fueron sometidas las muestras. Dentro de cada figura se muestra la temperatura de conversión media durante el ascenso de temperatura (\uparrow) y su descenso (\downarrow).

Tratamiento de oxidación de los soportes

La actividad catalítica del soporte preparado únicamente con $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, después del tratamiento de oxidación, se puede apreciar en la gráfica 14a; al disminuir la temperatura, se observa una caída de la conversión que es semejante a aquella que se observa cuando se incrementa la temperatura, esto es una caída de conversión "suave", con valores apenas por debajo de los valores de la curva de subida, lo que significa que el soporte mantiene continuidad durante el ciclo. La temperatura a la cual se obtiene una conversión de 50%, es de $\sim 260^\circ\text{C}$.

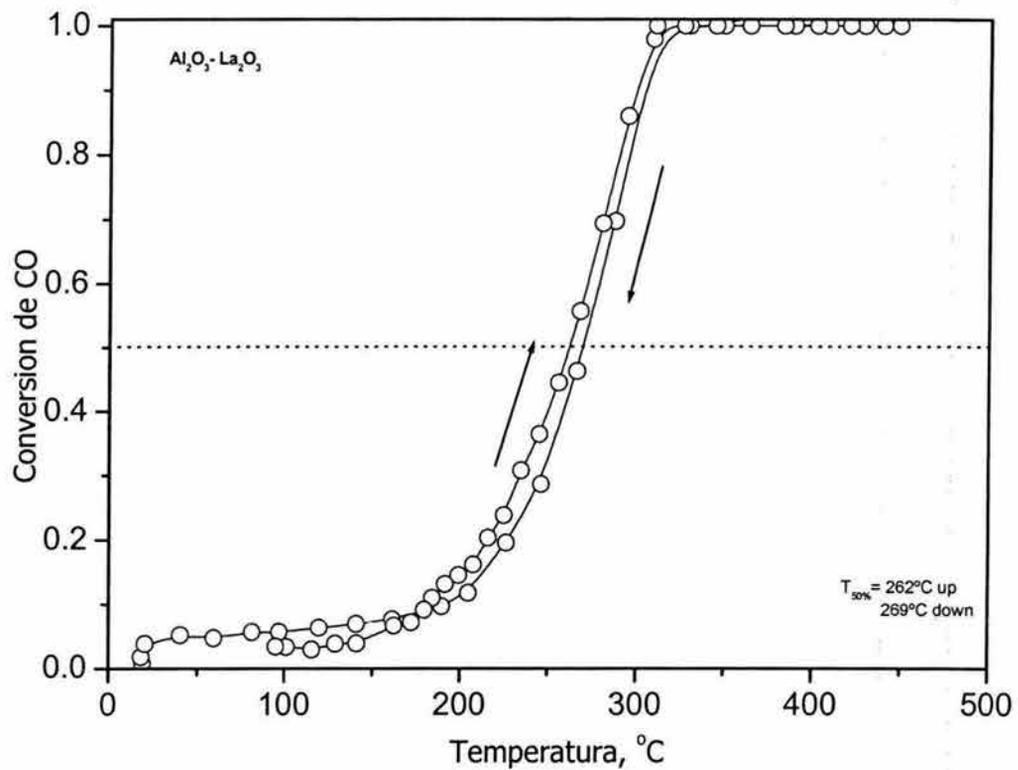


Figura 14 a. Actividad Catalítica posterior al tratamiento de oxidación del soporte Al₂O₃-La₂O₃.

Como se observa en la gráfica 14b correspondiente a la muestra sin lantana, la característica más importante es que durante el experimento de oxidación no se alcanzó una conversión completa sino solo del 82%, aún cuando la temperatura fué de 400°C. La curva de descenso no retorna por el mismo camino indicando modificación del catalizador.

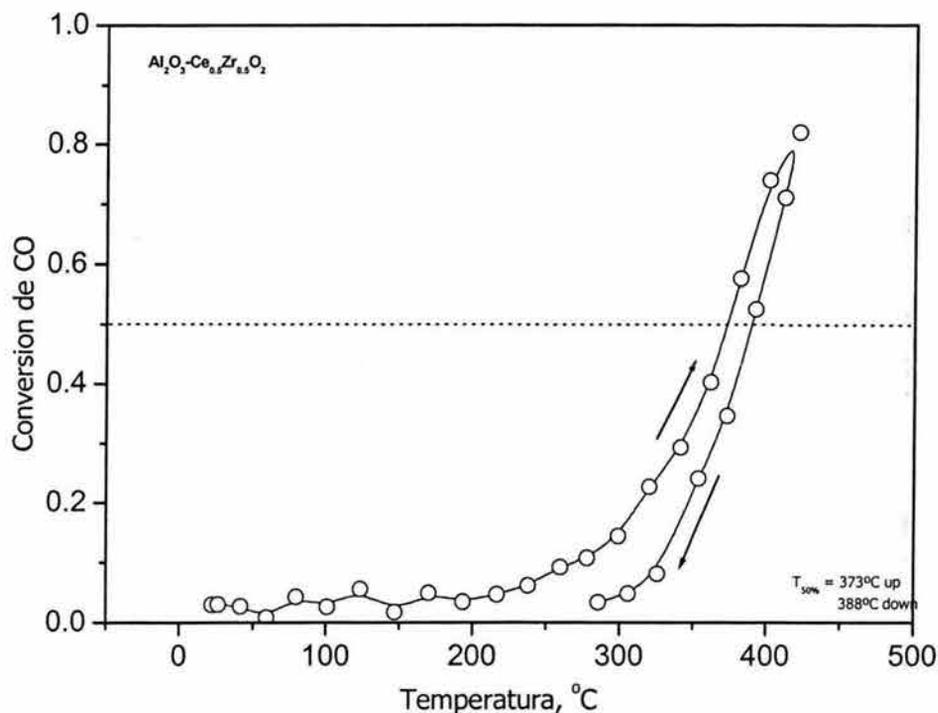


Figura 14 b. Actividad Catalítica del tratamiento Oxidación para el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

En la gráfica 14c, correspondiente a la actividad catalítica después de una oxidación del soporte preparado con 0.05% de lantana, puede notarse una similitud con la gráfica que corresponde al sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, sólo que el despegue de la reacción, aproximadamente en el 50% de conversión de CO, ocurre a una temperatura más alta, a 315°C , a raíz de tener un periodo mayor de inducción de la reacción por lo que la curva se desfasa por alrededor de 60°C , hacia la región de más altas temperaturas.

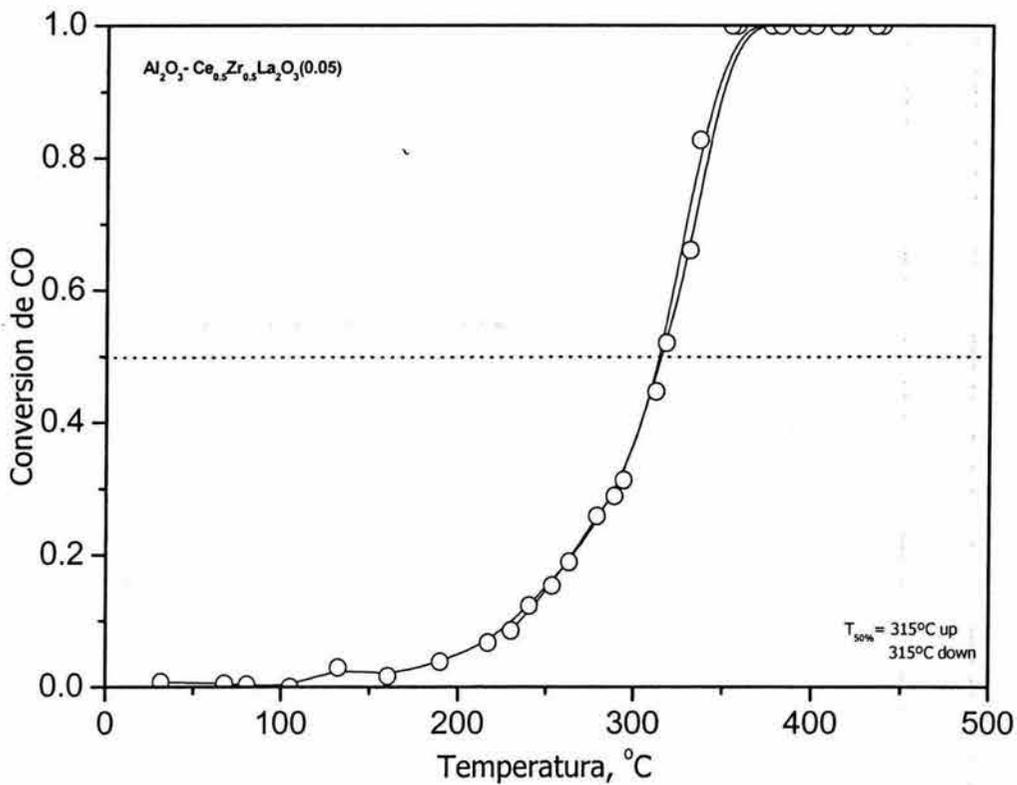


Figura 14 c. Actividad Catalítica del tratamiento de oxidación para el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-La}_2\text{O}_3(0.05)$

En la muestra sintetizada con mayor cantidad de lantana, el comportamiento catalítico de éste material presenta al igual que la muestra anterior una curva suave, pero con menor porcentaje de conversión a la misma temperatura en la curva de caída, después del 50% de conversión, ésta diferencia aumenta al disminuir la temperatura hasta llegar a un valor de conversión de CO de aproximadamente 2% para un amplio rango de temperatura (200-250 °C)

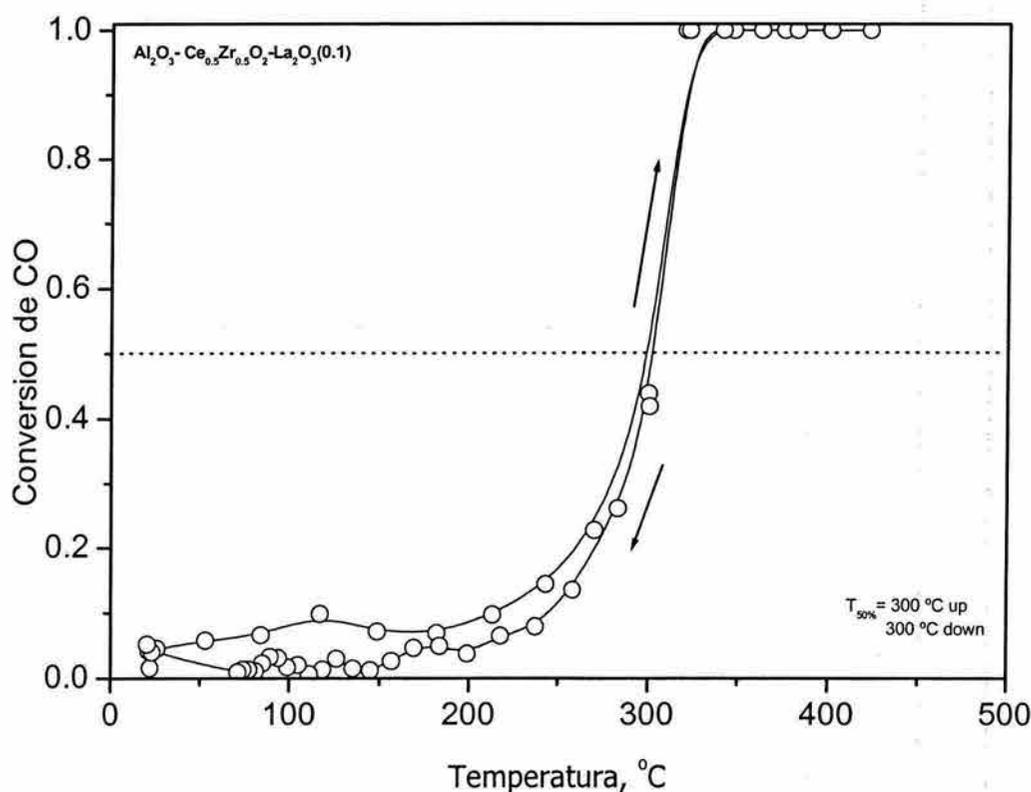


Figura 14 d. Actividad Catalítica del tratamiento de oxidación para el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-La}_2\text{O}_3(0.1)$

En conclusión al comportamiento de oxidación de los soportes, las curvas de las muestras frescas muestran un comportamiento que puede ser descrito por

una curva exponencial uniforme en la cinética de la reacción, lo cual significa que se tiene una distribución uniforme de los sitios activos y estos sitios no cambian en el curso de la reacción ya que observamos una curva muy similar en la rampa de disminución de temperatura, sin embargo, este comportamiento no fue seguido por la muestra preparada con $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$.

Tratamiento Reducción de los soportes

La actividad catalítica de la muestra del soporte de alúmina con lantana se muestra en la figura 15a. En la gráfica es posible notar que al disminuir la temperatura se observa una caída de la conversión de CO ligeramente más drástica que cuando se aumenta la temperatura, lo que significa que la actividad catalítica de éste soporte no se recupera de igual forma.

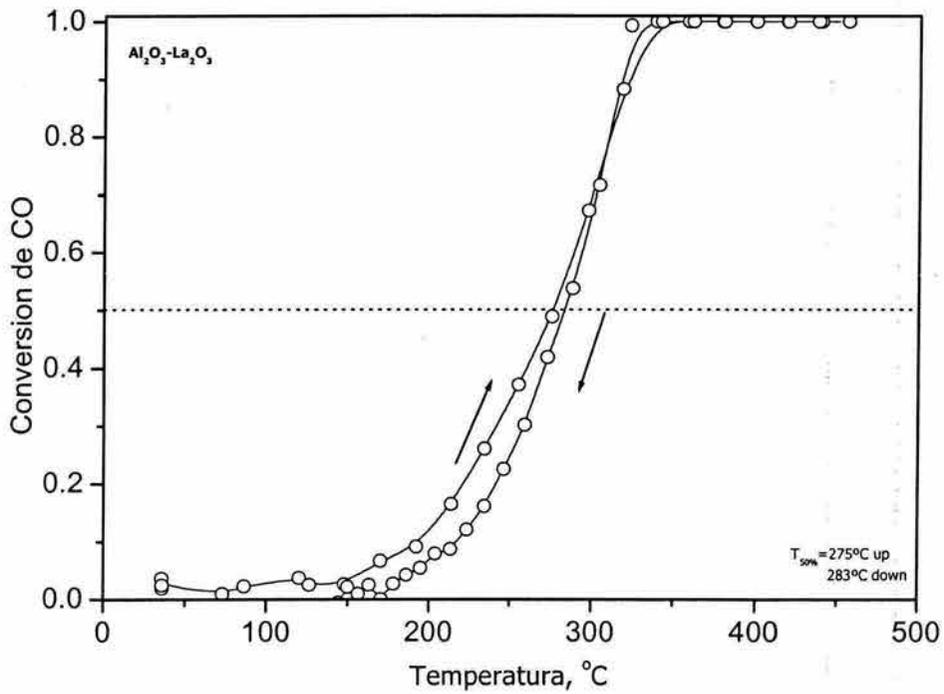


Figura 15 a. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción para el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

Al adicionarse cerio y zirconio en forma de óxidos al soporte de alúmina, el sistema exhibe una actividad catalítica después del tratamiento de reducción muy semejante a la de la actividad catalítica después del tratamiento de oxidación, en temperatura y conversión de CO.

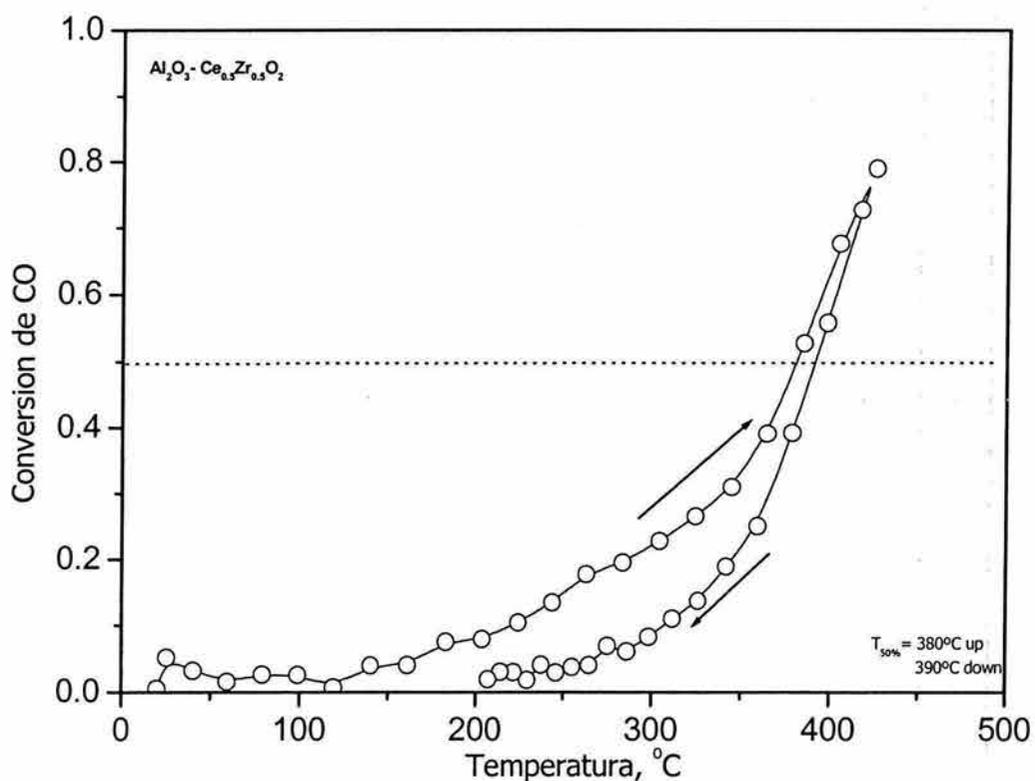


Figura 15 b. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción para el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

Al adicionarse lantana en proporción de 0.05% al soporte se observa que la muestra presenta una actividad catalítica después del tratamiento de reducción semejante a la actividad catalítica de la misma muestra después del tratamiento de oxidación cuando se aumenta la temperatura, incluso el valor de ésta es casi igual en ambos casos al despegar la reacción, esto es entre los 315°C y 318 °C. Cuando la temperatura baja la conversión sufre una caída drástica, no pudiendose recuperar los mismos sitios activos iniciales.

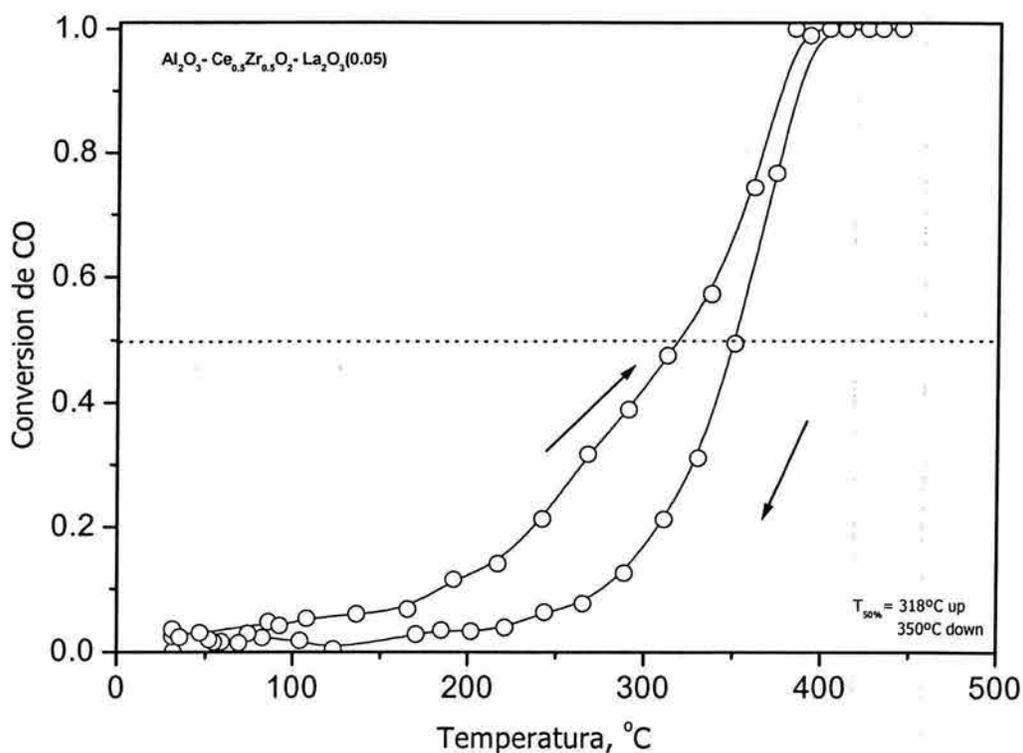


Figura 15 c. Actividad Catalítica del tratamiento Reducción para el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-La}_2\text{O}_3(0.05)$

Al aumentar la cantidad de lantana en el soporte a un 10%, se obtiene una disminución en la temperatura necesaria para lograr la conversión completa de este sistema, aunque al igual que en la gráfica anterior (15c) en el soporte con menor cantidad de lantana, los sitios activos no se logran recuperar al requerir una mayor temperatura en la curva de descenso para la conversión de CO.

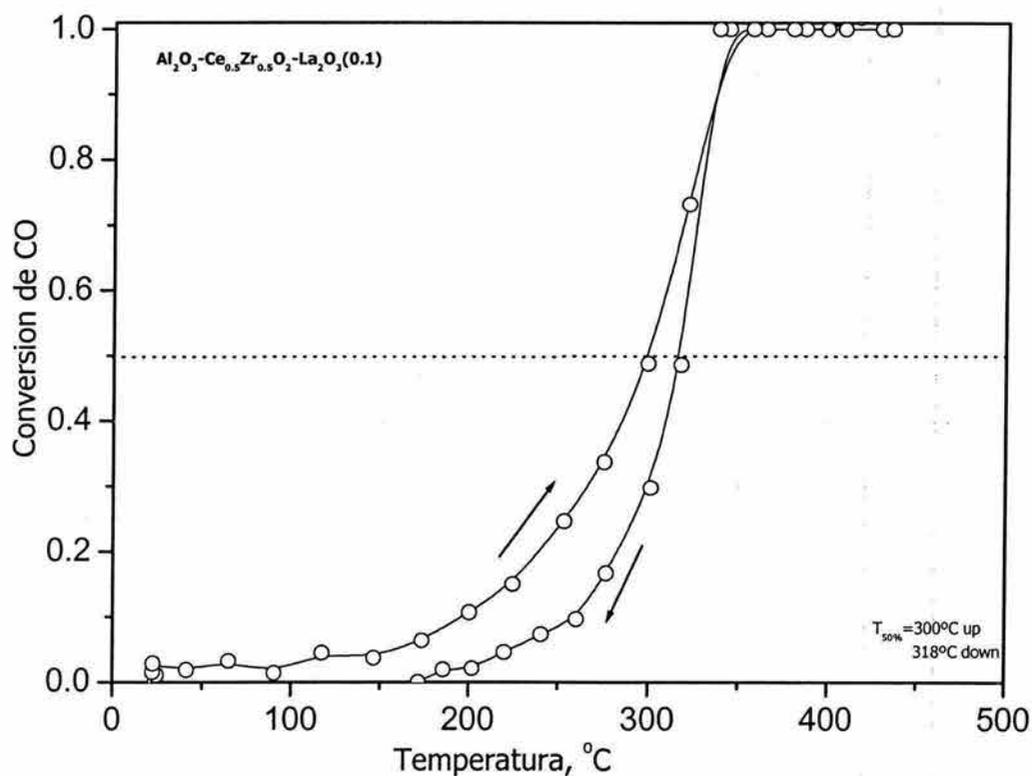


Figura 15 d. Actividad Catalítica del tratamiento Reducción para el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-La}_2\text{O}_3(0.1)$

Al llevar a cabo las pruebas de actividad catalítica se le dió seguimiento al comportamiento de los sitios activos. Durante los experimentos hechos después de una reducción se observó en las muestras que tienen los aditivos CeO_2 , ZrO_2 y La_2O_3 una reducción parcial de sitios activos debido a que la curva de incremento de temperatura muestra un comportamiento no uniforme. Sin embargo la curva de descenso se observa similar a las curvas de oxidación completa en las muestras frescas, lo que significa que tenemos sitios completamente oxidados. Una observación muy importante con respecto a la muestra con Al_2O_3 - La_2O_3 es que no muestra éste comportamiento, la adición de lantana mejora la actividad de la muestra, haciendo que los sistemas alcancen una conversión completa.

Tratamiento Reducción-Oxidación de los soportes

La actividad catalítica después del tratamiento de oxido-reducción para el soporte de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, en la figura 16a muestra que aunque las curvas de ascenso y descenso de temperatura no son necesariamente iguales, si se observa que después de una conversión aproximada del 20% se recuperan los sitios activos a una temperatura de aproximadamente 240°C . El comportamiento de las curvas puede describirse como suave una vez que la mitad de la conversión se alcanzó solo a unos 65°C de diferencia del despegue de la reacción.

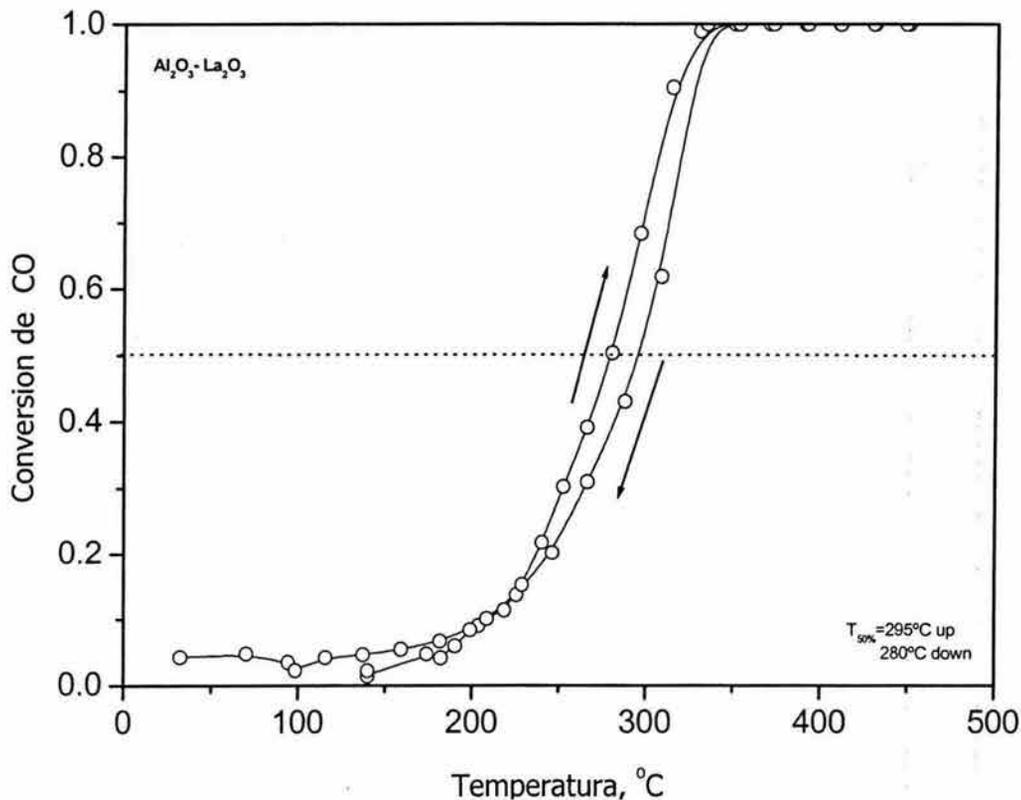


Figura 16 a. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción-Oxidación del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

En la gráfica 16b se muestra la actividad catalítica para el soporte sin lantana; se observa también un corrimiento de la curva de descenso de temperatura, logrando una conversión casi completa alrededor de los 420°C, sin embargo se puede ver que a temperatura ambiente ya existe conversión arriba del 5%. Aunque existe este corrimiento de unos 30° C entre la curva de ascenso y descenso se observa gran estabilidad en este sistema.

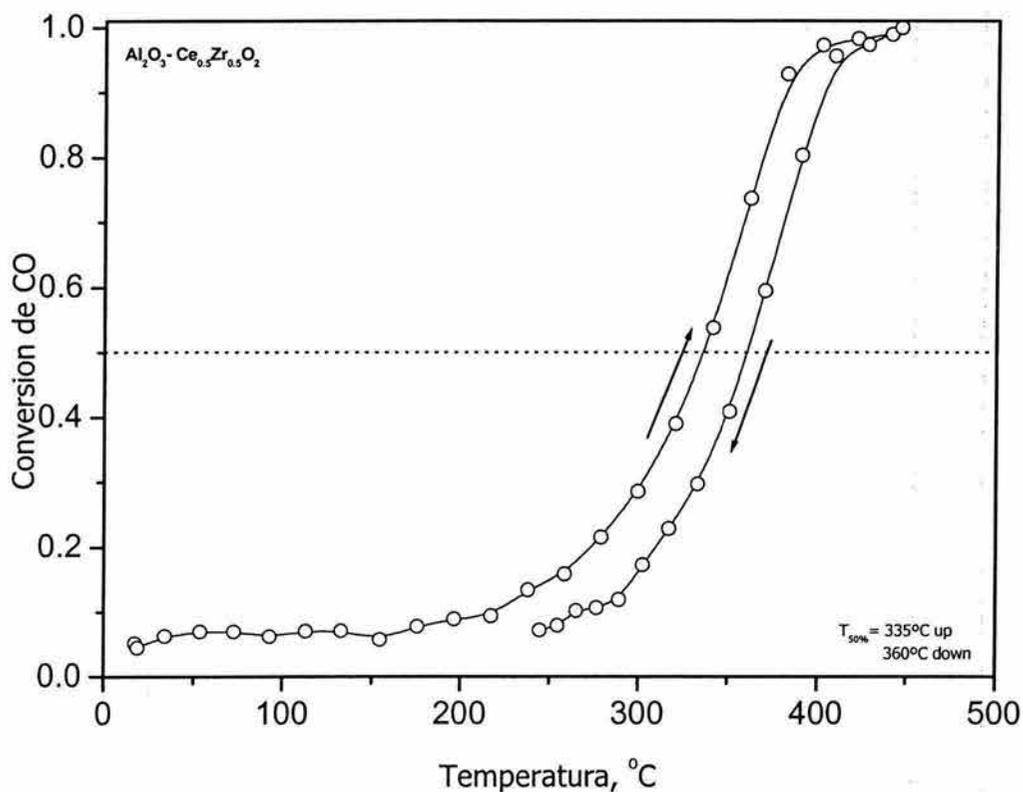


Figura 16 b Actividad Catalítica del tratamiento de reducción-Oxidación el soporte Al₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂

El comportamiento del sistema una vez que se añade lantana, después del tratamiento de oxidación-reducción se ve mejorado notablemente, observando en la figura 16c, que la conversión completa tan solo alrededor de los 375°C y la diferencia entre sus curvas de ascenso y descenso de temperatura es de 12°C uniformemente. El despegue de la reacción también se observó a una menor temperatura (225°C).

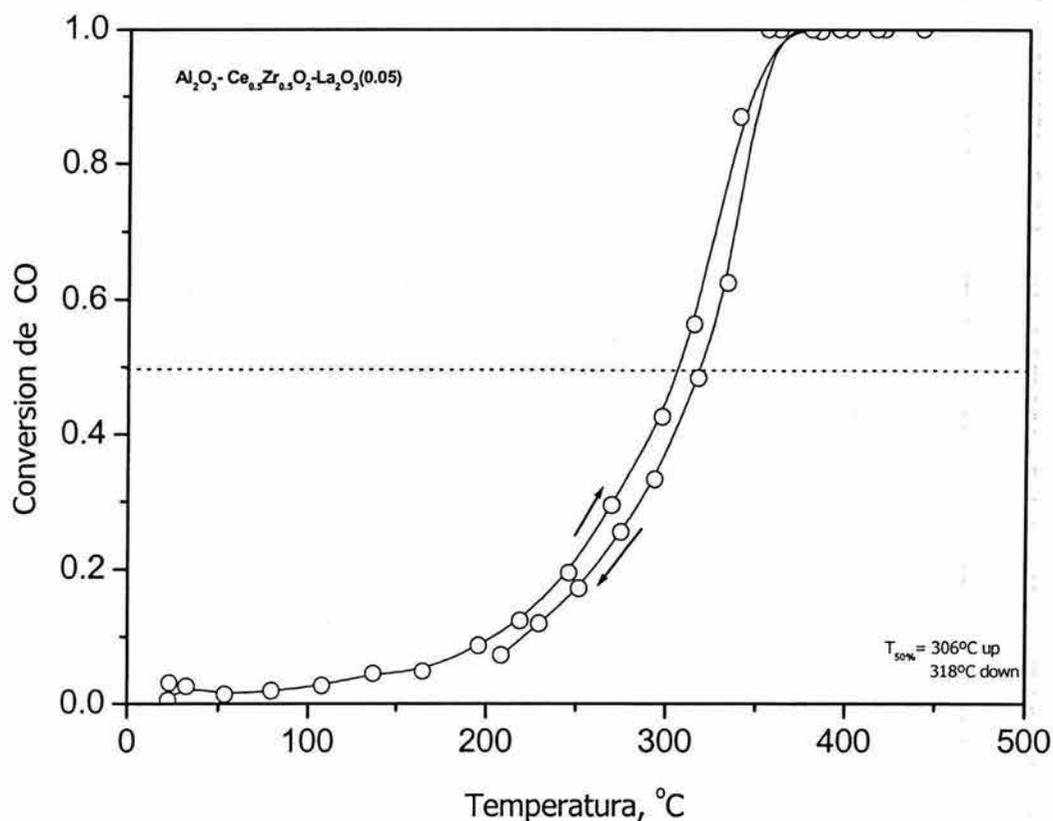


Figura 16 c. Actividad Catalítica del tratamiento Reducción-Oxidación para el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2 - \text{La}_2\text{O}_3(0.05)$

El incremento de lantana en la muestra, como se observa en la gráfica 16d, se ve reflejado en la leve disminución de la temperatura necesaria para completar la conversión de CO, el cual se observa alrededor de los 355°C, así mismo, al igual que en la gráfica anterior, se muestran curvas de ascenso y descenso de temperatura muy semejantes, que apenas se distancian por aproximadamente 7°C uniformemente.

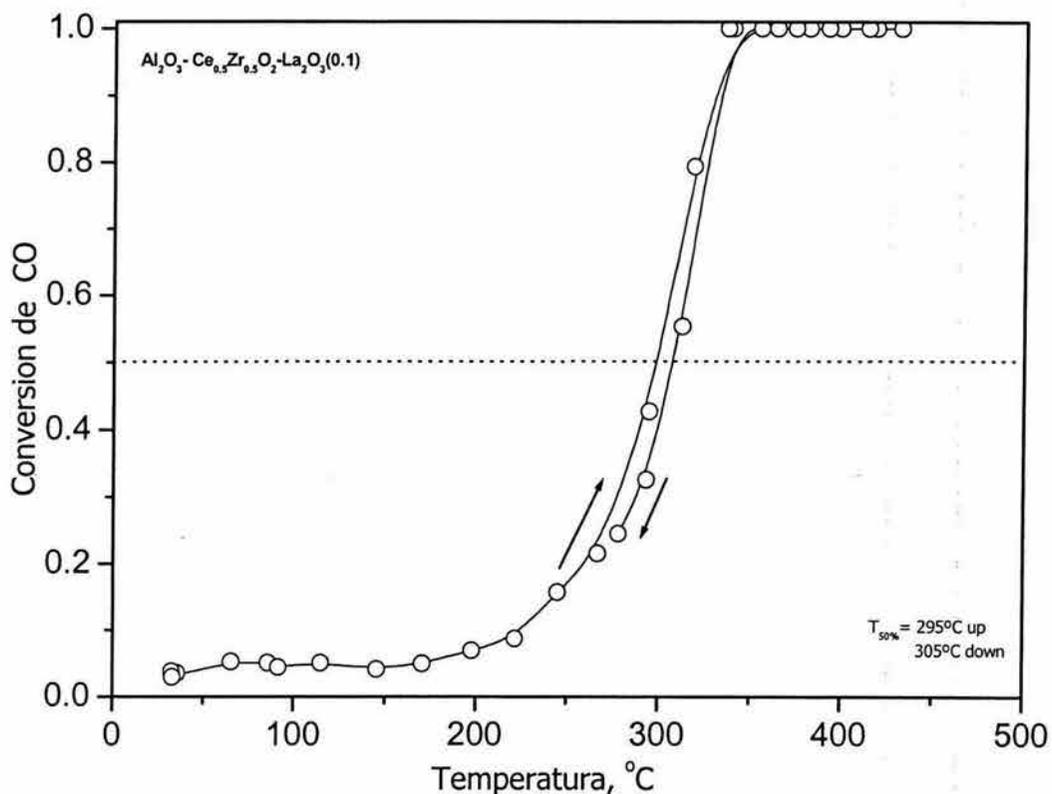


Figura 16 d. Actividad Catalítica del tratamiento Reducción-Oxidación para el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-La}_2\text{O}_3(0.1)$

En general, después del tratamiento de reducción-oxidación se observa un comportamiento similar al de las muestras frescas, podemos suponer que se conservaron los mismos sitios activos y que las muestras tienen gran estabilidad.

Tratamiento de Oxidación de los catalizadores

Las curvas de los catalizadores frescos muestran comportamientos muy diferentes en comparación con los soportes, como es de esperarse. La temperatura de conversión de CO se redujo en más de 100° C. La curva de actividad catalítica posterior al tratamiento de oxidación en el catalizador Pd/Al₂O₃-La₂O₃ se observa en la figura 17a; se observa que la reacción despegas a una temperatura mucho menor que el soporte respectivo, es decir alrededor de los 60°C. La mayoría de la reacción se lleva a cabo en el intervalo de unos 55°C, para terminar su actividad cerca de los 150°C. La curva de descenso de temperatura se encuentra por debajo de la curva de ascenso, demostrando que el catalizador fue modificado.

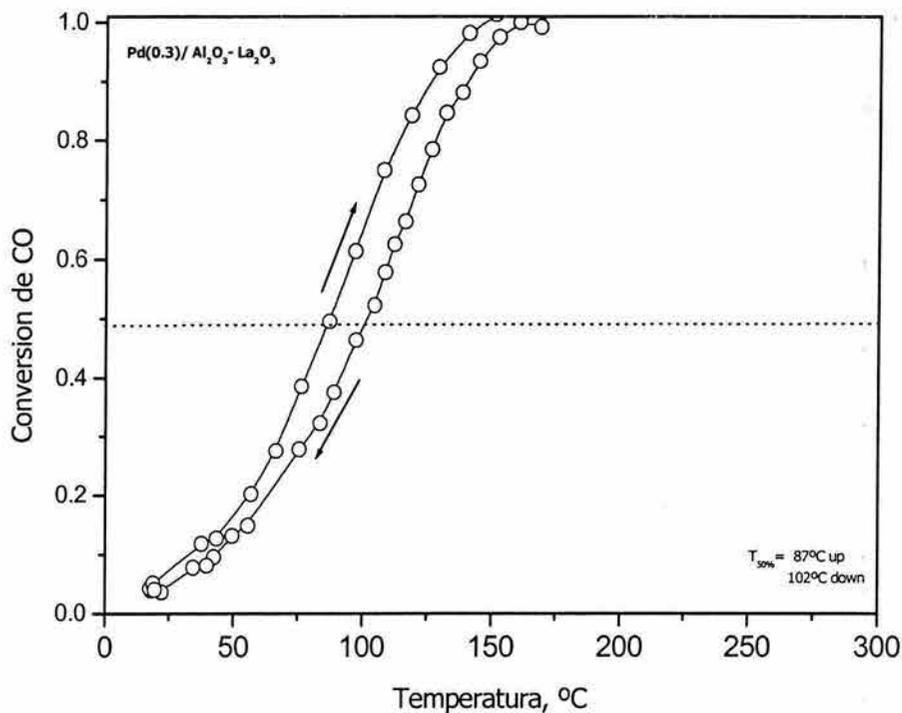


Figura 17 a. Actividad catalítica del tratamiento de oxidación para el catalizador Pd/Al₂O₃-La₂O₃

La principal característica del sistema una vez que se añaden los modificadores de cerio y zirconio únicamente, es que la reacción comienza a temperatura ambiente, donde se nota una conversión de aproximadamente 15%, su actividad catalítica puede describirse por un comportamiento suave, alcanzando sus máximos de conversión alrededor de 130°C, al descender la temperatura se observa un desfaseamiento con la curva de ascenso de temperatura, como se aprecia en la figura 17b.

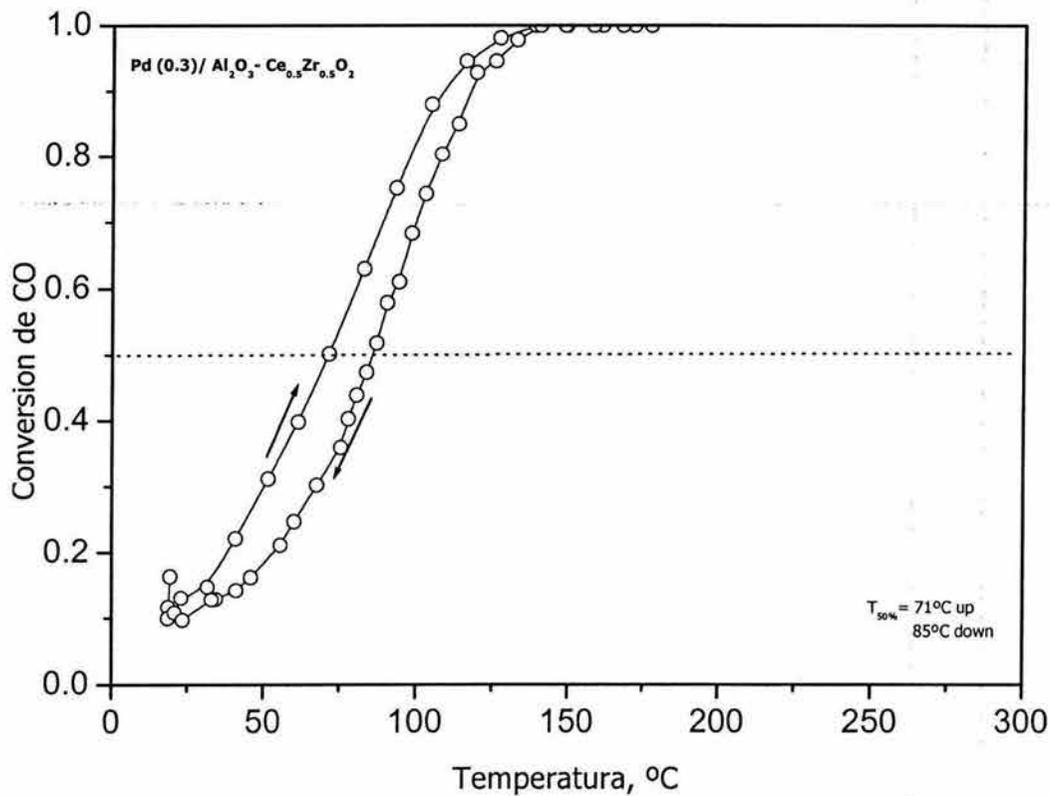


Figura 17 b. Actividad Catalítica del tratamiento de oxidación para el catalizador Pd/Al₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂

El catalizador preparado con los óxidos modificadores de cerio, zirconio y la cantidad menor de lantana, en la gráfica de actividad catalítica 17c, muestran una conversión máxima de CO a una temperatura aproximada de 175°C, también se puede observar una diferencia muy importante en las rutas de ascenso y descenso de temperatura en la conversión del CO, no solo a una temperatura mayor para la curva de descenso sino que también muestra una diferencia marcada en el camino, esta diferencia al alcanzar la mitad de la conversión es de 23°C.

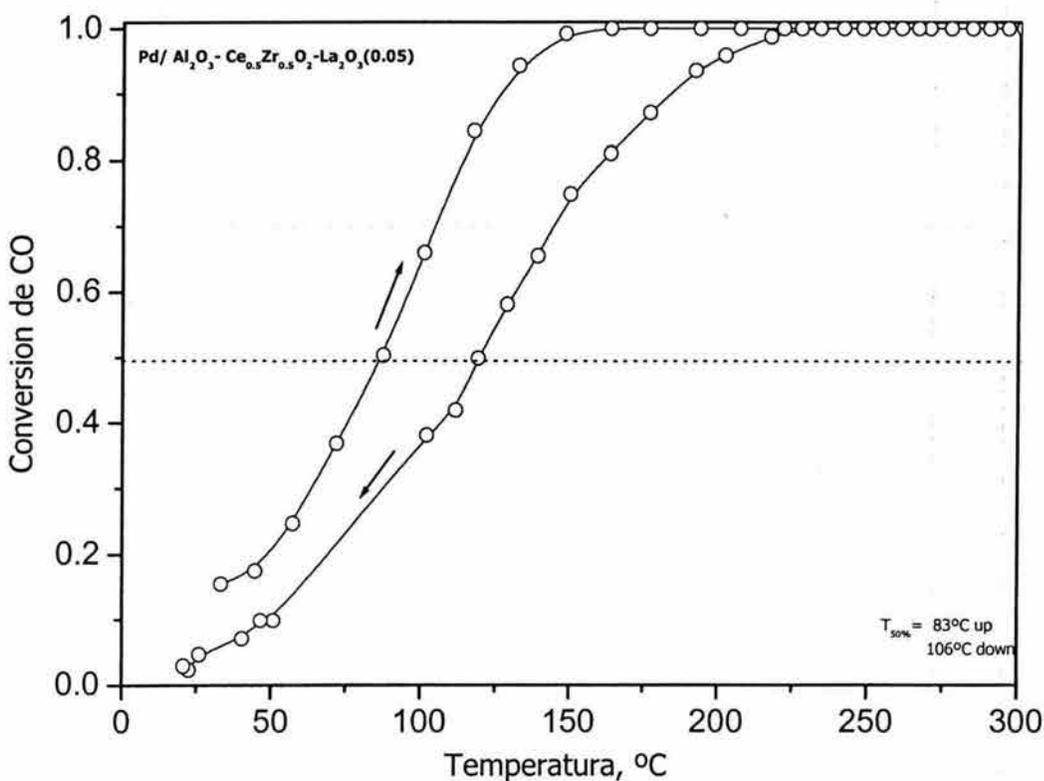


Figura 17 c. Actividad Catalítica del tratamiento de oxidación para el catalizador Pd/Al₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂-La₂O₃(0.05)

Al aumentar la cantidad de lantana en la muestra se observa que en las curvas de ascenso y descenso de temperatura, siguen rutas muy similares, aunque aun el desfasamiento en temperaturas es importante (31° C), éste catalizador también presenta actividad a temperatura ambiente, lo que significa que es altamente activo, como se aprecia en la figura 17d.

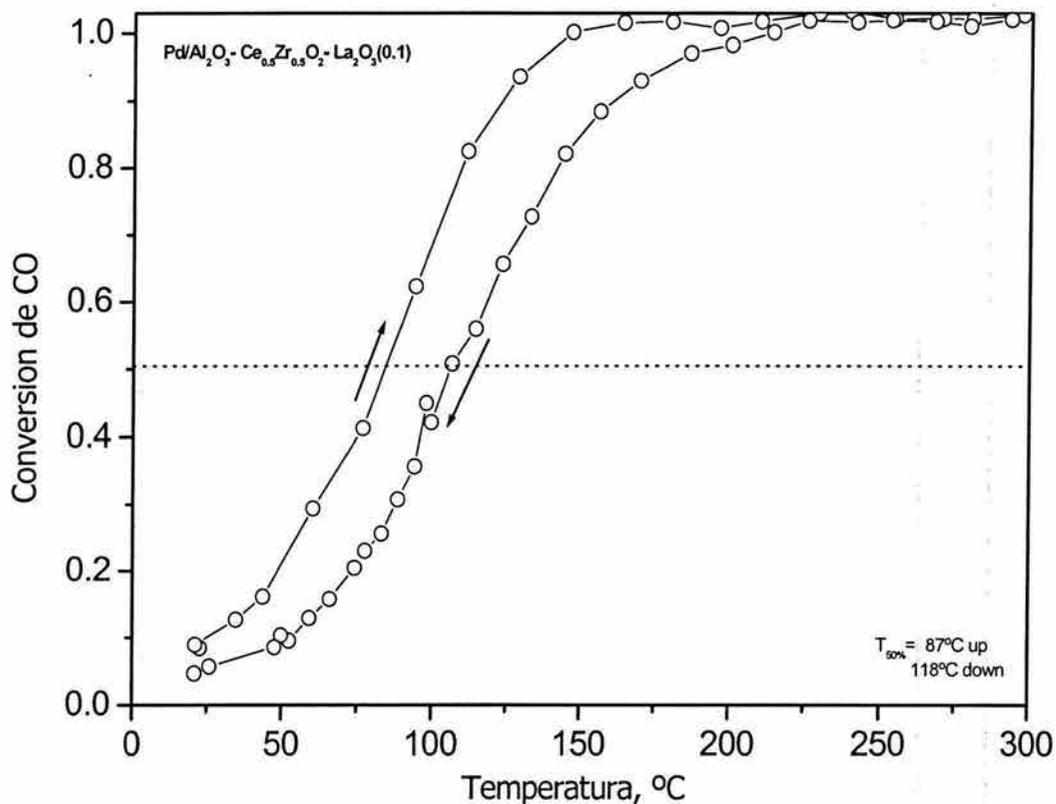


Figura 17 d. Actividad Catalítica del tratamiento de oxidación para el catalizador Pd/Al₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂-La₂O₃(0.1)

En los catalizadores con los aditivos de CeO₂, ZrO₂ y La₂O₃ se observa una curva de conversión de CO con el incremento de temperatura que refleja al Pd completamente oxidado, sin embargo la curva de conversión de CO de descenso de temperatura deja ver que los sitios catalíticos están solo parcialmente reducidos

debido a la diferencia en la forma. Una segunda oxidación de CO sobre la muestra sin tratamiento previo revela que no se pueden reproducir los mismos sitios activos que en la muestra completamente oxidada, haciendo de éste un proceso irreversible. La presencia de lantana demuestra que los sistemas son mas estables, ya que la muestra sin lantana tiene un comportamiento irregular entre las curvas de ascenso y descenso de temperatura.

Tratamiento de Reducción de los catalizadores

La actividad catalítica del catalizador con sólo óxido de lantano se caracteriza por una curva suave de conversión, la cual alcanza su máxima actividad aproximadamente a los 140°C, como se observa en la figura 18a, la reacción tiene su despegue a partir de los 100°C, la diferencia en las rutas se va haciendo notablemente diferente a partir de la conversión del 50% de CO durante la curva de descenso de temperatura y se va acercando a la similitud hacia el punto de conversión total.

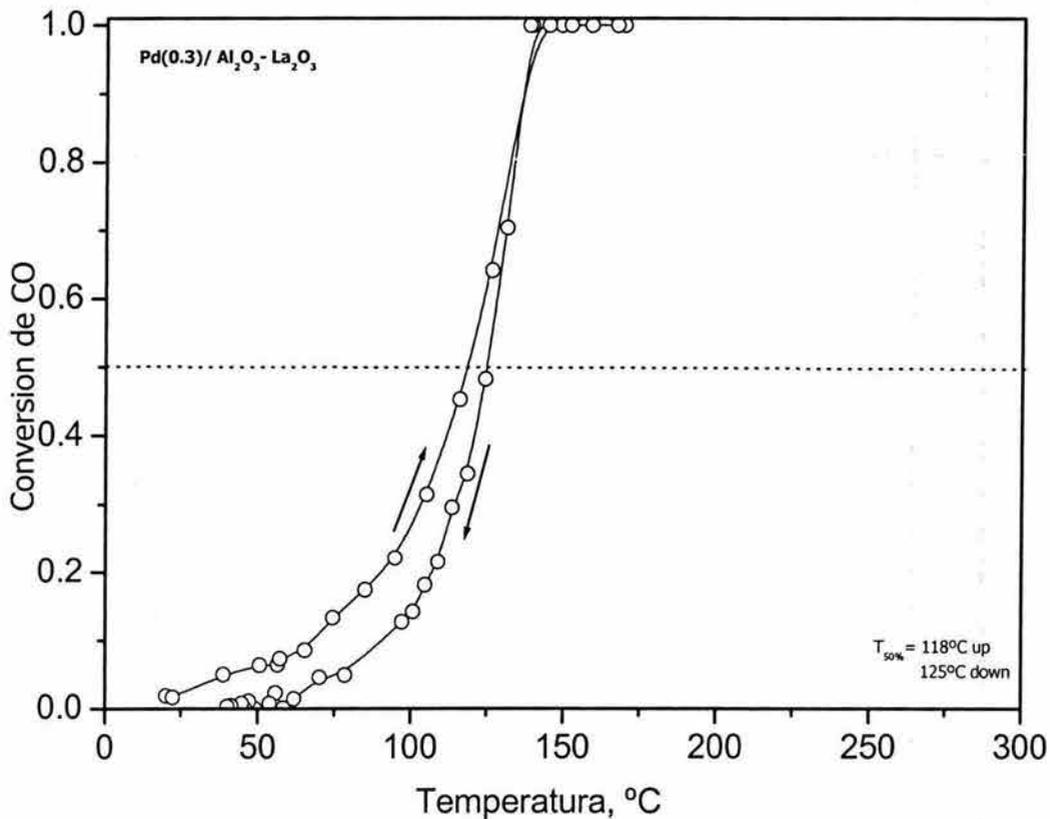


Figura 18 a. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción para el catalizador Pd/Al₂O₃-La₂O₃

La curva de la figura 18b correspondiente al catalizador Pd/ Al₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ se caracteriza por una diferencia importante en las temperaturas para conversión del CO, la curva de descenso de temperatura requiere de alrededor de 26°C más para llevar a cabo la conversión. La conversión total se observó alrededor de los 137°C durante la curva de ascenso de temperatura, y alrededor de 156°C para empezar el descenso.

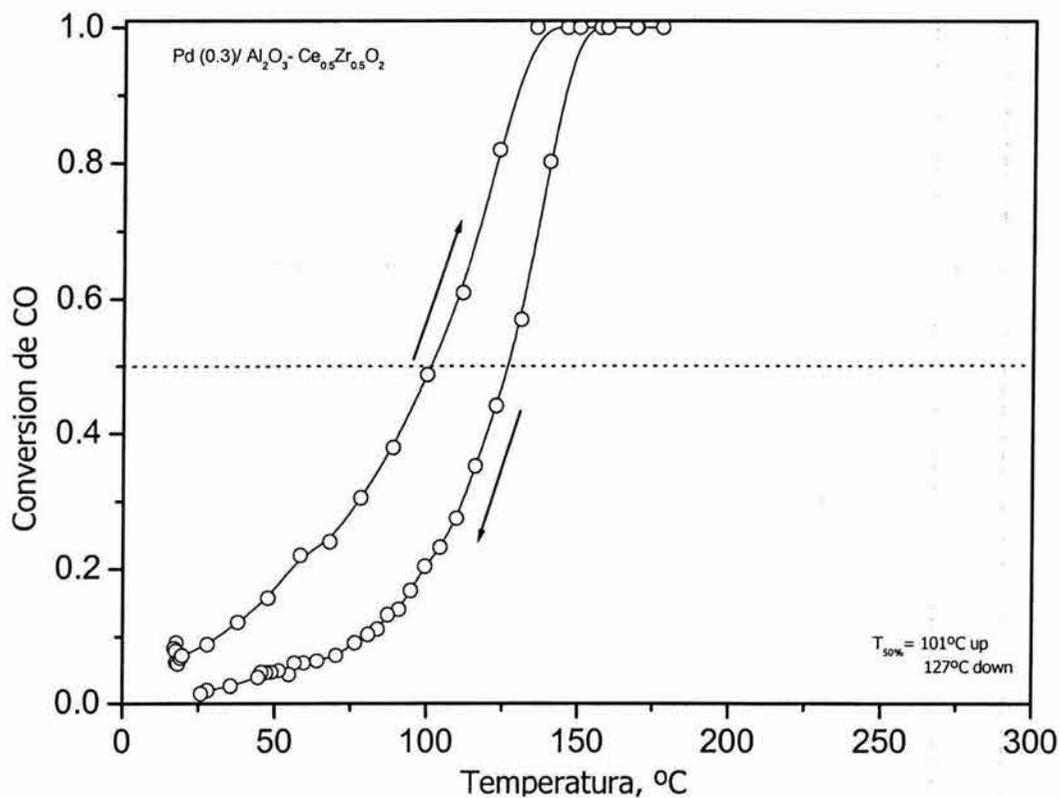


Figura 18 b. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción para el catalizador Pd/ Al₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂

El sistema preparado con la menor cantidad de lantana, después del tratamiento de reducción mostró una actividad catalítica desfasando la curva de ascenso y descenso de temperatura por aproximadamente 40°C a lo largo de su recorrido, mostrando en la figura 18c, que el sistema es altamente activo ya que presenta conversión catalítica aun a temperatura ambiente, aproximadamente del 15%. La conversión máxima de CO está alrededor de los 175°C.

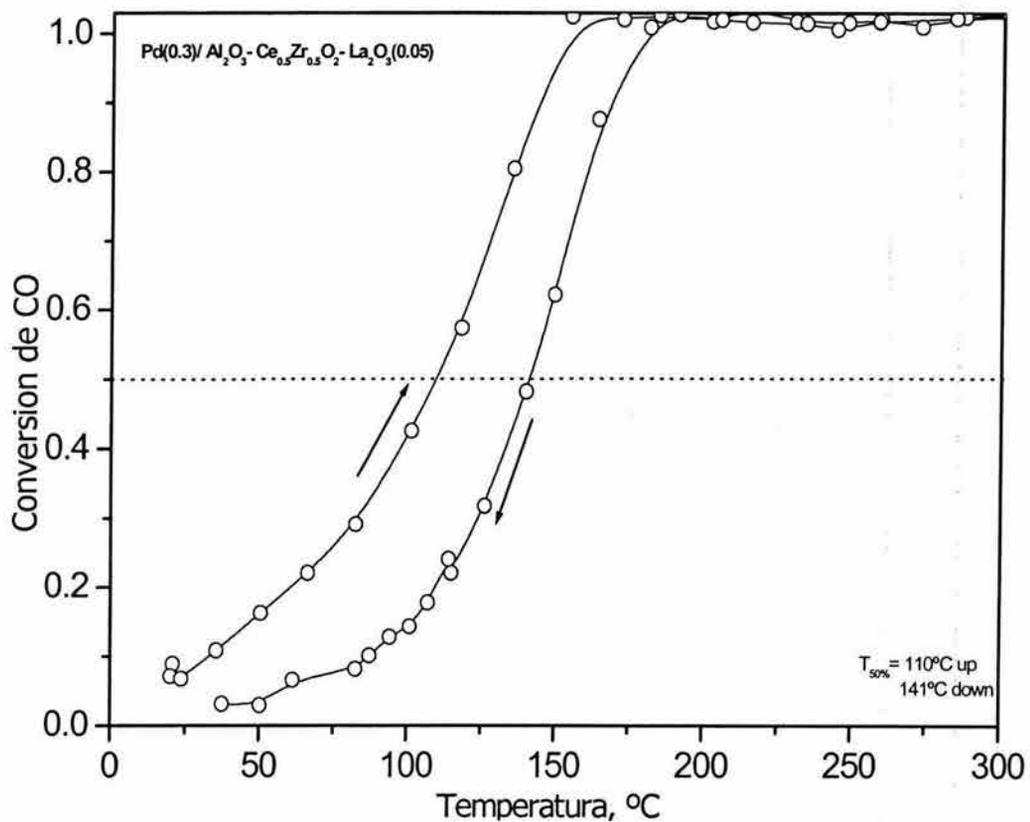


Figura 18 c. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción para el catalizador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-La}_2\text{O}_3(0.05)$

Al adicionar una cantidad mayor de lantana, se observa en la figura 18d, que la diferencia de temperaturas en las curvas de ascenso y descenso de temperaturas disminuyó en comparación a la cantidad anterior de lantana, en esta muestra aproximadamente solo existen unos 17°C de diferencia entre una y otra, y los caminos de ambas curvas son muy similares.

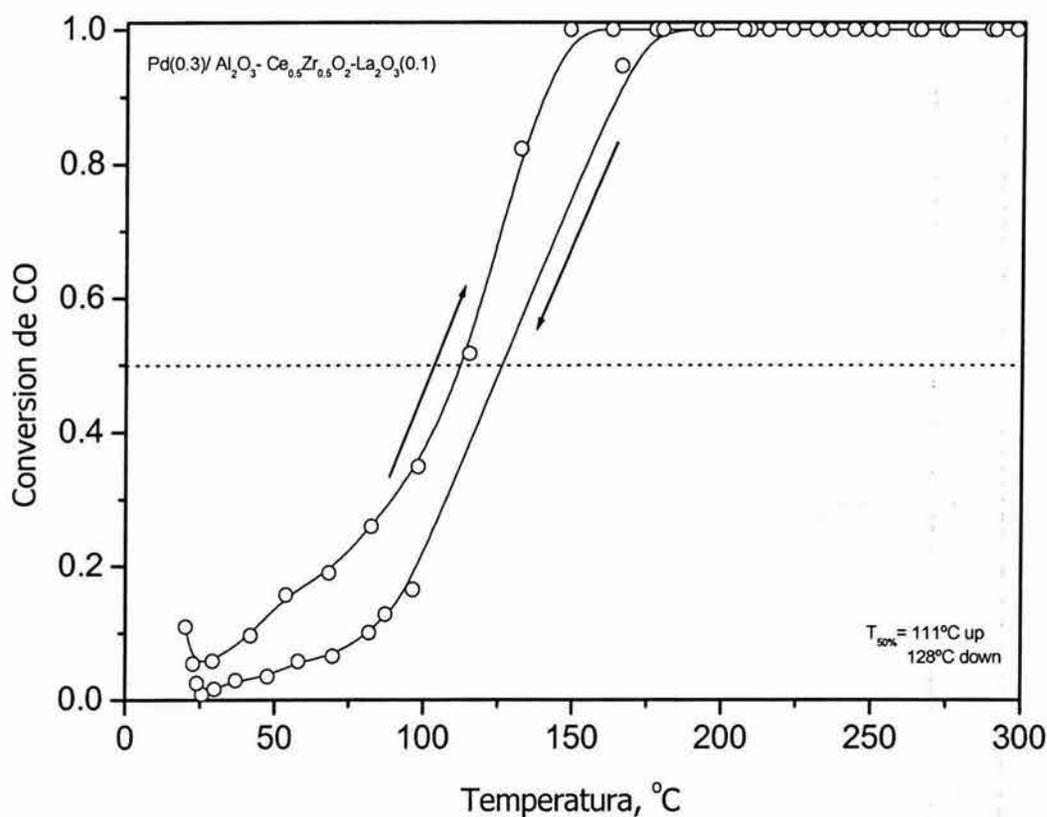


Figura 18 d. Actividad Catalítica del tratamiento de reducción para el catalizador Al₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂-La₂O₃(0.1)

La razón de la diferencia de caminos seguidos por las curvas de conversión de CO se debe a que el Pd metálico que se encuentra en el catalizador al momento de comenzar el ascenso tiene una interacción con el CO muy diferente que el Pd²⁺.

Tratamiento RedOx de los catalizadores

Después del tratamiento de oxidación-reducción, la actividad catalítica para el sistema adicionado con óxido lantana observado, es una actividad muy intensa desde temperatura ambiente, en la figura 19a se observa que la conversión completa se llevó a cabo aproximadamente en los 130°C. La forma de las curvas de ascenso y descenso de temperatura guardan la misma forma y su diferencia en temperaturas es solo alrededor de los 15°C aunque a medida que se acercan a la conversión completa la diferencia entre ambas curvas tiende a reducirse teniendo una diferencia de 25°C hasta coincidir.

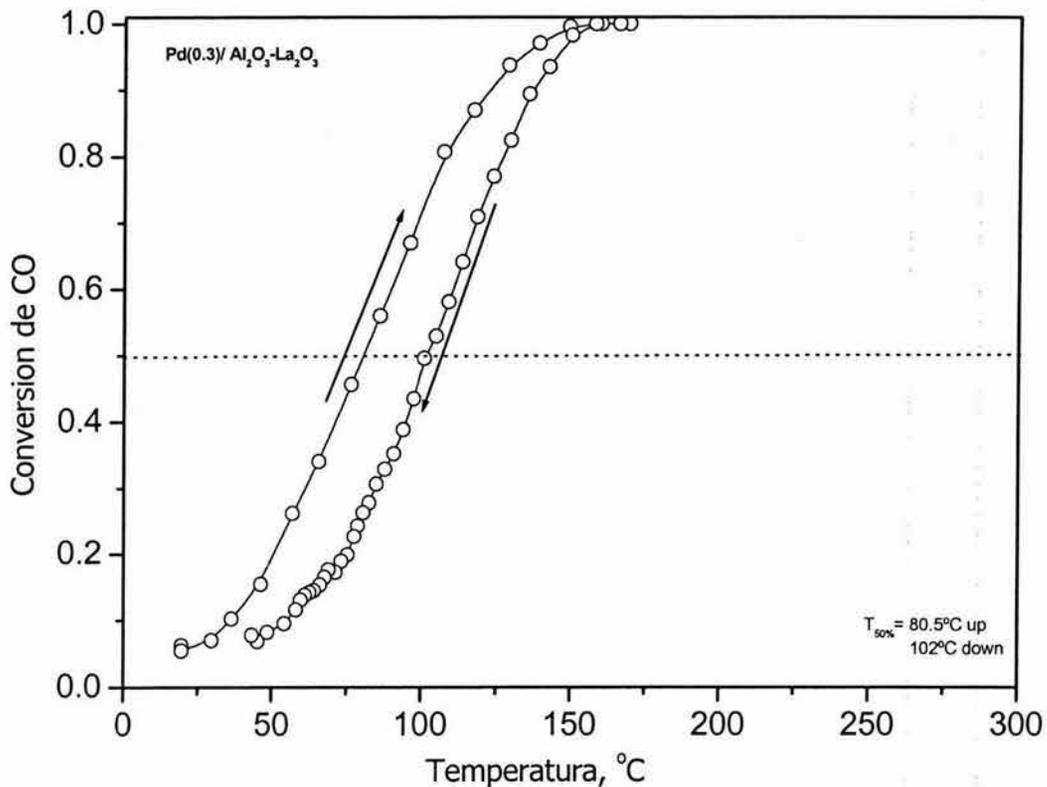


Figura 19 a. Actividad Catalítica del tratamiento Reducción-Oxidación para el catalizador Al₂O₃-La₂O₃.

Al observar la figura 19b correspondiente al catalizador con óxidos de cerio y zirconio, se aprecia que el despegue de la reacción es prácticamente desde el inicio del análisis y la conversión máxima se llevó a cabo alrededor de los 117°C, la cual es la más baja temperatura registrada en este estudio para la conversión total de CO.

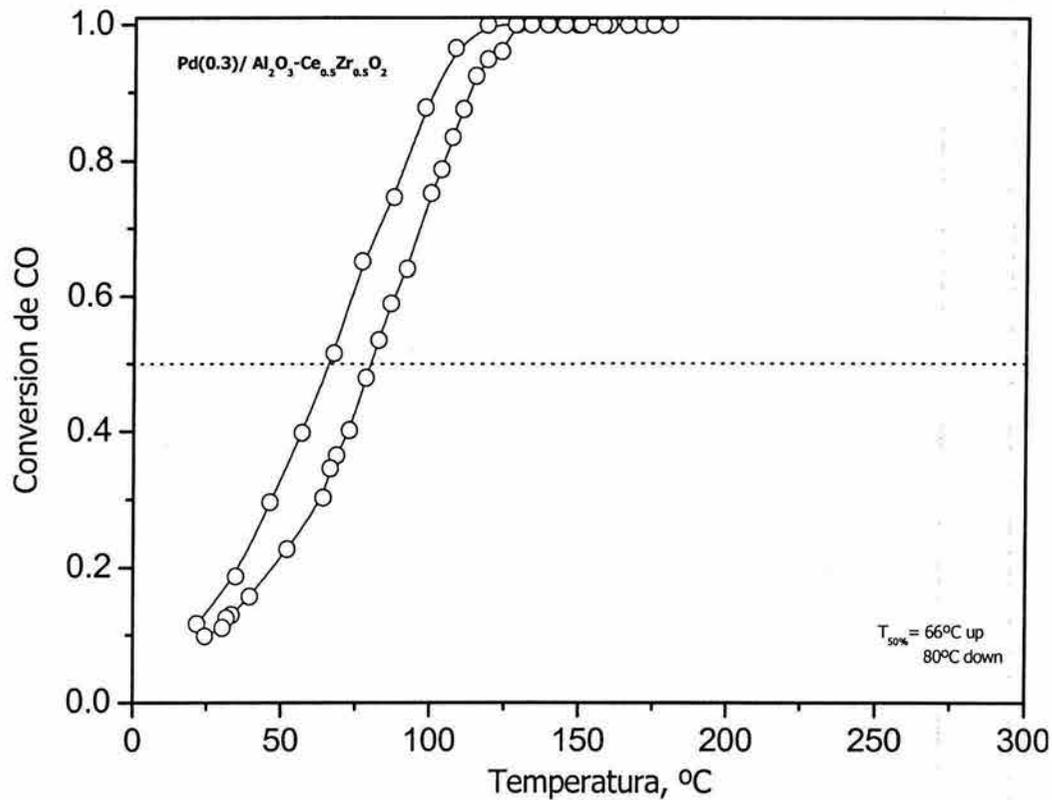


Figura 19 b. Actividad Catalítica del tratamiento Reducción-Oxidación para el catalizador Pd/Al₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂

Una vez que se probó la actividad catalítica del sistema de análisis, mezclando todos los modificadores (óxidos de cerio, zirconio y lantano), se observó una combinación entre los mejores factores vistos en las gráficas anteriores, 19a y 19b, dónde se puede apreciar una baja temperatura para completar la conversión total de CO en 130°C y una actividad hasta del 10% de conversión desde temperatura ambiente, también se observa la similitud en las curvas de ascenso y descenso de temperatura manteniendo una distancia de alrededor de 20°C uniformes en la mayor parte del trayecto.

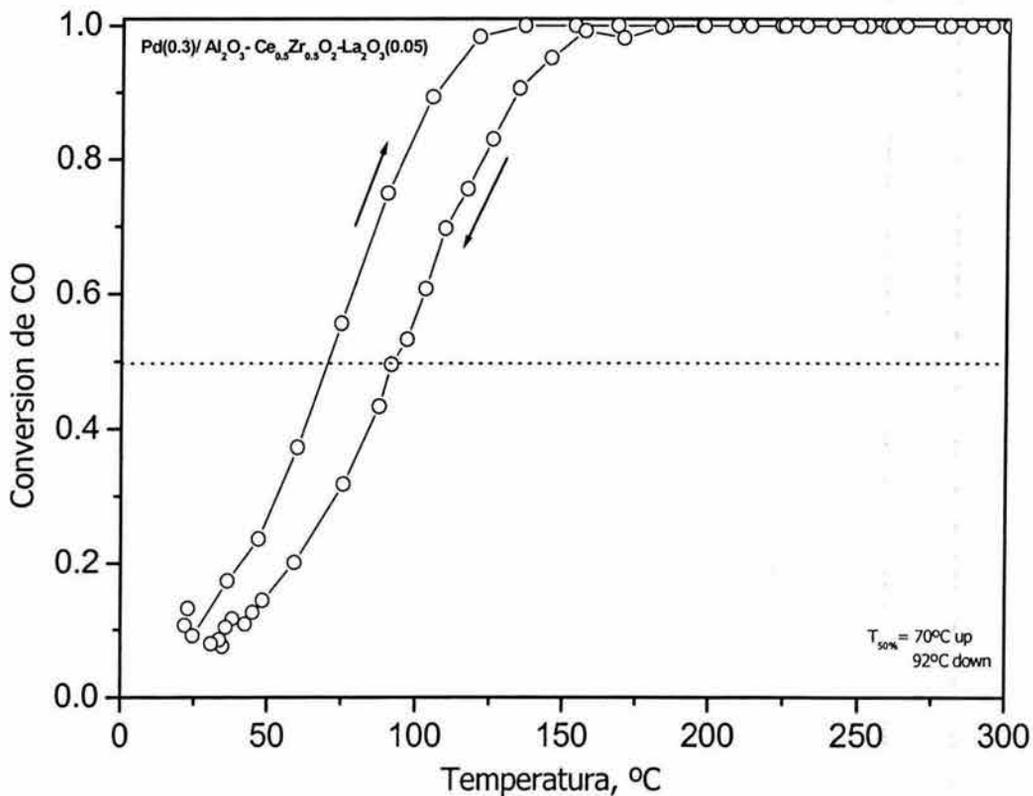


Figura 19 c. Actividad Catalítica del tratamiento Reducción-Oxidación para el catalizador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-La}_2\text{O}_3(0.05)$

El catalizador preparado con mayor cantidad de lantana, mantiene similares características que el anterior mostrado en la gráfica 19c sin embargo, en éste catalizador se observa que el intervalo de temperatura en el que alcanza la conversión total es de alrededor de los 50°C a diferencia de los 100°C del catalizador con 5% de lantana, indicando un rápido alcance de conversión total además de una mejoría en la estabilidad al ver mayor uniformidad en las curvas de ascenso y descenso de temperatura.

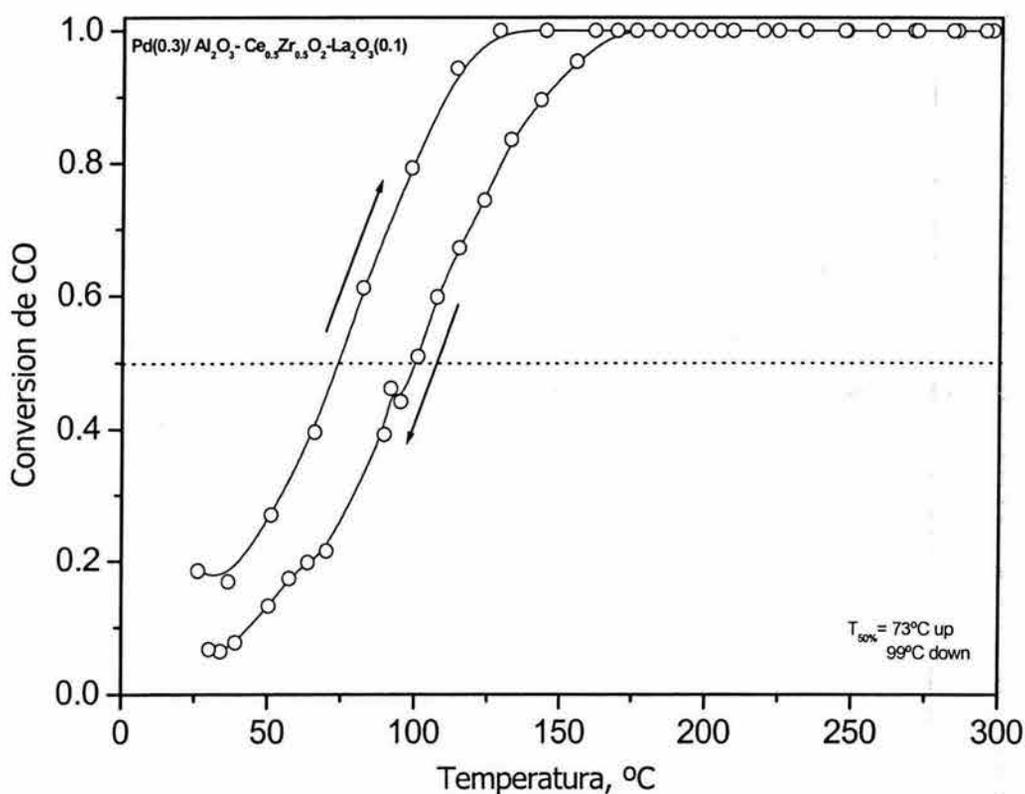


Figura 19 d. Actividad Catalítica del tratamiento Reducción-Oxidación para el catalizador Pd/Al₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂-La₂O₃(0.1).

La habilidad de redispersión del PdO se pierde con el tratamiento redOx; después de éstos tratamientos, se provocan distorsiones de la estructura del

soporte por lo cual observamos que las curvas de conversión de CO son similares tanto como la de calentamiento como la de descenso.

Actividad Catalítica a T_{50}

El parámetro de actividad catalítica que fué tomado como base de comparación entre todas las muestras, fué la temperatura de conversión del 50% de CO, ya que su exactitud es mayor que el punto de la conversión final.

Al analizar los datos de las diferentes temperaturas a las cuales empieza la actividad de los soportes y catalizadores se observó que el sistema que contiene solo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, tiene la menor temperatura de los cuatro sistemas. Las bien sabidas propiedades de almacenamiento de oxígeno de los óxidos de Ce y Zr se observan en el sistema preparado sin lantana ya que se puede observar que tiene la mejor estabilidad después de los tres diferentes tratamientos a los que se sometieron, e incluso disminuye en el tratamiento de reducción-oxidación. Por lo tanto se asume que a mayor cantidad de lantana en la muestra obtendremos menores temperaturas de activación de estos soportes. Como se observa en la figura 19, para el sistema preparado con mayor cantidad de lantana ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}0.5\text{Zr}0.5\text{O}_2\text{-La}_2\text{O}_3(0.1)$) se observan temperaturas más estables, así como la menor temperatura de activación, en comparación con la muestra con menor cantidad de lantana.

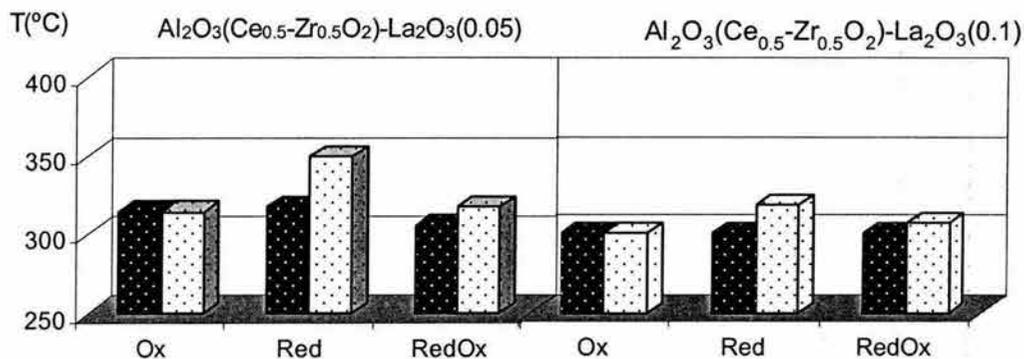
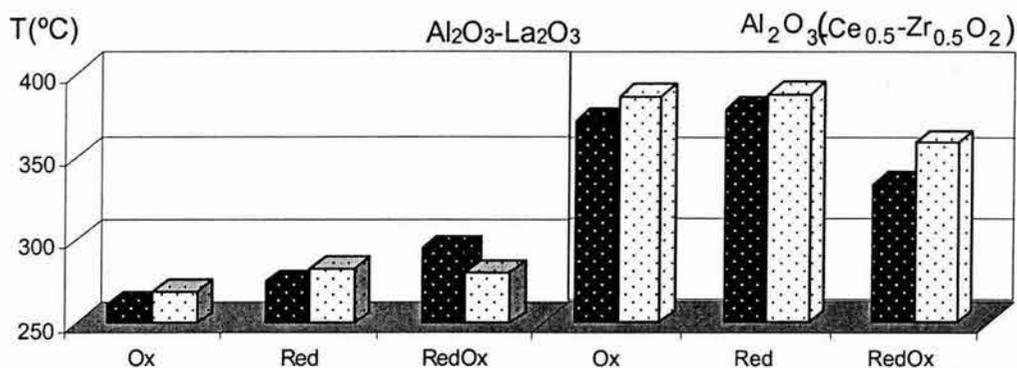


Figura 20. Comparativo de temperaturas de conversión al 50% de CO para soportes

Pre-tratamiento	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$		$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$		$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-La}_2\text{O}_3(0.05)$		$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-La}_2\text{O}_3(0.1)$	
	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
Oxidación	262	269	373	388	315	315	300	300
Reducción	275	283	380	390	318	350	300	318
RedOx	295	280	335	360	306	318	300	307

Tabla 6. Tabla de Temperaturas de conversión al 50% de CO para soportes. ↑ curva de ascenso ; ↓ curva de descenso de temperatura.

Al observar la Figura 21 se puede determinar que la adición del elemento activo, es decir del paladio, disminuye la temperatura de activación notablemente en todas las muestras, durante el tratamiento de reducción-oxidación la temperatura disminuye en las muestras que contienen óxidos de cerio y zirconio en contraste al sistema preparado solo con $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$.

El sistema de cerio y zirconio presentó una disminución de la temperatura de activación durante el tratamiento de reducción-oxidación, pero la adición de lantana al sistema se observó que no produce cambio significativo en la muestra. Sin embargo, una mejoría importante en la estabilidad del sistema se presentó al aumentar la cantidad de lantana.

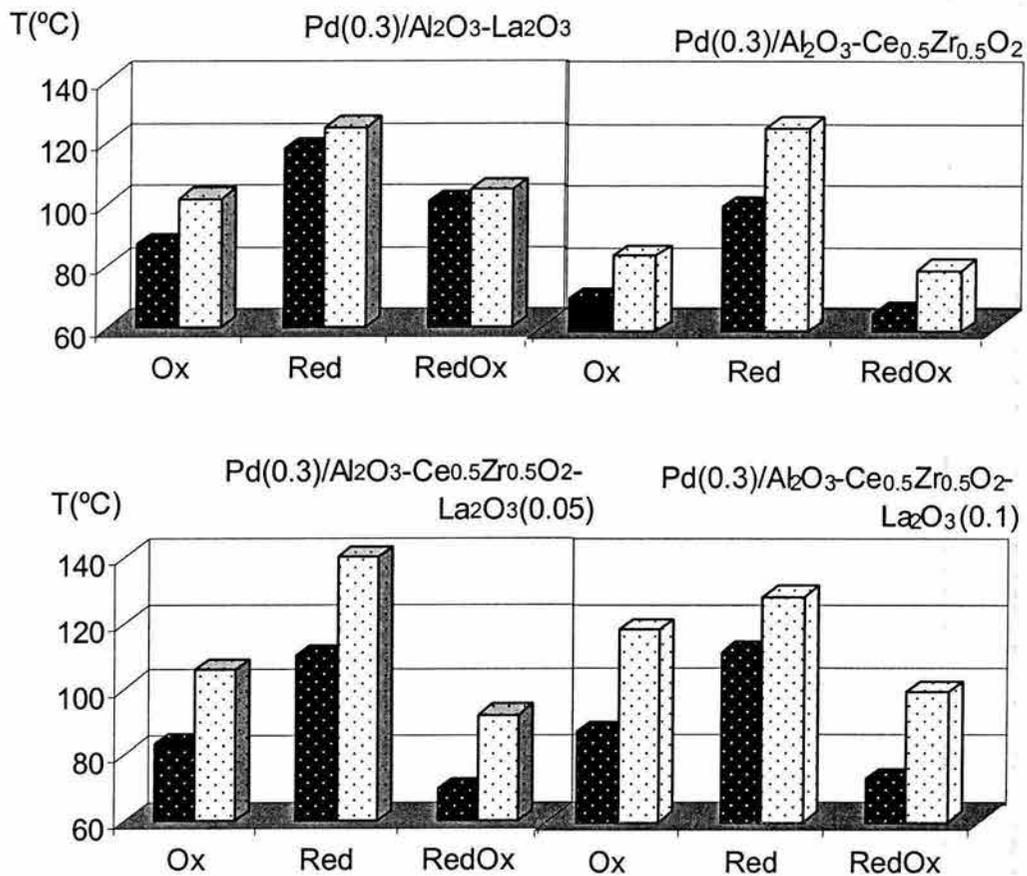


Figura 21. Comparativo de temperaturas de conversión al 50% de CO para catalizadores

Pretratamiento	Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃		Al ₂ O ₃ -Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂		Al ₂ O ₃ -Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ La ₂ O ₃ (0.05)		Al ₂ O ₃ -Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ La ₂ O ₃ (0.1)	
	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
Oxidación	87	102	71	85	83	106	87	102
Reducción	118	125	101	127	110	141	111	125
RedOx	101	105	66	80	70	92	80.5	102

Tabla 7. Temperatura de conversión al 50% de CO para catalizadores ↑ curva de ascenso ; ↓ curva de descenso de temperatura.

DISCUSIÓN

El método de síntesis utilizado, (sol-gel) permitió obtener muestras con composiciones muy cercanas a la estequiometría esperada, la buena dispersión de los óxidos de cerio y zirconio en el soporte de alúmina también es atribuible al método de preparación, tal dispersión se pudo comprobar por medio del partón de difracción de rayos X dónde las únicas fases cristalográficas evidentes fueron los picos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Otra de las principales características en estos catalizadores es su área superficial, la cual se logró obtener valores entre los $338\text{ m}^2/\text{g}$ y los $276\text{ m}^2/\text{g}$. Se determinó que uno de los factores que aumenta el área superficial, fué la adición de óxidos de cerio y zirconio ya que se observó un incremento de $35\text{ m}^2/\text{g}$. Sin embargo, el procedimiento seguido para la adición del paladio disminuyó el área superficial en $20\text{ m}^2/\text{g}$. debido al tratamiento extra de calcinación a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas. En general los valores de área superficial de todas las muestras están dentro del rango esperado, para materiales sol gel porosos.

La técnica de espectroscopía de reflectancia difusa, en el rango de UV y visible nos permitió identificar la presencia de transiciones interbanda del Ce^{4+} y la influencia de la introducción del Pd al sistema.

En cuanto a la actividad catalítica se observó que en presencia del óxido de lantano disminuye el máximo del pico de consumo de hidrógeno alrededor de 100 °C, en comparación a resultados obtenidos con anterioridad en soportes sin lantana, lo que indica que en presencia de ella se pueden formar especies que se reducen a mas baja temperatura. En los soportes como en los catalizadores, se observó que al reoxidar el soporte preparado con 0.05% de lantana, se obtiene un consumo de hidrógeno comparable al del catalizador, de lo que se puede deducir que algunos sitios activos del soporte han sido sustituidos por sitios activos de las especies de paladio.

En general todos los soportes presentaron un periodo de inducción de la reacción de oxidación de CO de ~200 C. Así mismo al aumentar la cantidad de lantana de 0.05 a 0.1% en los soportes, se observó una disminución en 15°C en la temperatura a la cual se alcanza el 100% de conversión.

La actividad catalítica de los soportes que contienen lantana, presentó un comportamiento similar al de las muestras frescas, después del tratamiento de oxidación-reducción, esto es, los soportes conservaron los mismos sitios activos lo cual los hace tener gran estabilidad.

Con respecto a la actividad catalítica de los catalizadores de paladio en alumina-lantana únicamente, la temperatura de conversión se redujo en más de

100°C con respecto a los soportes. Se observó una mejor estabilidad térmica durante las pruebas de actividad catalítica cuando la cantidad de La_2O_3 fue aumentada.

Dado que se utilizaron diferentes rutas de ascenso y descenso de temperatura en las muestras de catalizadores no se pudo establecer la estabilidad relativa entre las diferentes muestras; sin embargo sí se determinó que no se pueden reproducir los mismos sitios activos por lo que la reacción de conversión de CO induce un cambio irreversible de la superficie de los catalizadores en las condiciones estudiadas. El catalizador de paladio preparado con 0.05% de óxido de lantano demostró un mejor desempeño en la conservación de sitios activos y menores temperaturas de conversión a CO_2 , que el catalizador con 0.1%. En todas las muestras de catalizadores de paladio se observó que la reacción comenzó a temperatura ambiente.

En general, el soporte que presentó mejor actividad catalítica después del tratamiento de re-oxidación (O_{550}), fue el preparado con $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, seguido de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3(0.1)$; el soporte con el desempeño mas pobre fue $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Ce-Zr)O}_2$ después del tratamiento de reducción.

El catalizador de paladio que presentó mejor actividad catalítica durante el tratamiento de re-oxidación (O_{550}), fue el preparado con $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{-(Ce-Zr)O}_2\text{-}$

$\text{La}_2\text{O}_3(0.05)$, seguido del preparado con $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Ce-Zr)O}_2$. En general, el soporte con mayor estabilidad después del tratamiento de re-oxidación (O_{550}), fue el $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Ce-Zr)O}_2\text{-La}_2\text{O}_3(0.05)$, seguido del $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Ce-Zr)O}_2\text{-La}_2\text{O}_3(0.1)$.

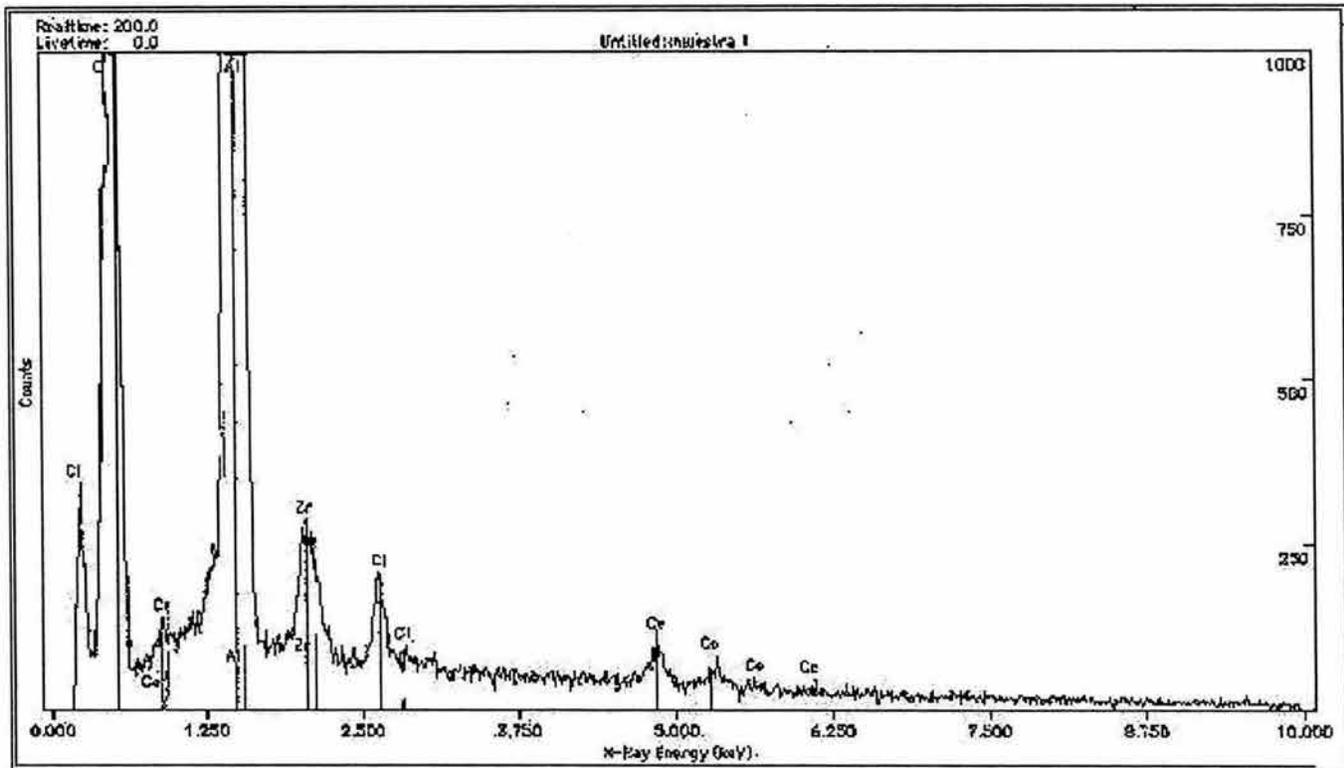
El catalizador de paladio que presentó mayor estabilidad después del tratamiento de re-oxidación (O_{550}), fue el preparado con $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, seguido del preparado con $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Ce-Zr)O}_2\text{-La}_2\text{O}_3(0.1)$ después del tratamiento de reducción.

CONCLUSIONES

- El método sol-gel permite obtener sólidos porosos de gran área superficial.
- Los tratamientos térmicos posteriores a la preparación reducen el área superficial lograda durante la síntesis.
- En presencia de la lantana se forman especies capaces de reducirse a baja temperatura.
- La lantana incrementa la actividad catalítica de los óxidos de cerio y zirconio.
- El soporte que demostró mejor desempeño en la conservación de sitios activos y menores temperaturas de conversión a CO₂ fue el preparado con 0.1% de óxido de lantano.
- Durante los tratamientos de re-oxidación de los soportes, se observó la conservación de los sitios activos para la conversión de CO a CO₂, a excepción de las muestras de Al₂O₃-(Ce-Zr)O₂.
- Con respecto a la actividad catalítica de los soportes, se determinó que la lantana promueve la continuidad durante el ciclo de oxidación y el 100% de conversión de CO.

- A mayor concentración de La_2O_3 en los catalizadores analizados, se observó una mejor estabilidad térmica durante las pruebas de actividad catalítica.
- Dado que se utilizaron diferentes rutas de ascenso y descenso de temperatura en las muestras de catalizadores no se pudo establecer la estabilidad relativa entre las diferentes muestras; sin embargo sí se determinó que no se pueden reproducir los mismos sitios activos por lo que la reacción de conversión de CO induce un cambio irreversible de la superficie de los catalizadores en las condiciones estudiadas.
- En general, el sistema que por sus características de actividad catalítica y mayor estabilidad térmica fue el catalizador preparado con $\text{Pd}(0.3\%)/\text{A}_2\text{O}_3\text{-(CeO}_2\text{ZrO}_2)\text{-La}_2\text{O}_3(0.05)$

Figura 22. Análisis elemental



- 1 István T. Horváth Editor-in-chief. Encyclopedia of Catálisis.
- 2 Mauricio Caselli. La Contaminación Atmosférica. Causas y Fuentes. Sigloveintiuno Editores.
- 3 SEMARNAT, INE. Dirección general de Investigación sobre Contaminación urbana, Regional y Global, México, 2002.
- 4 K. Owen y T. Coley, Automotive Fuels Reference Books, SAE, EUA, 1995
- 5 Información Científica y Tecnológica, N° 199 (México).
- 6 H. Muraki, H. Shinjoh, and Y. Fujitani., Applied Catalysis, 22 (1986) 325.
- 7 Yao, Y. F. Y Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19 (1980) 293.
- 8 Isaac Schifter y Esteban López Salinas. Serie: La Ciencia para Todos. "USOS Y ABUSOS DE LAS GASOLINAS"
http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/159/htm/sec_8.htm
- 9 H.Cordatos.,T Bunluesin., and R.J. Gorte: Surf Sci. 323 (1995) 219.
- 10 M. Valden, R.L. Keiski, N.Xiang, J.Pere, M. Pessa, T. Maunula, A. Savimaki, A. Lahti, Jurnal of Catalysis 161(1996) 614.
- 11 K.Otto, Langmuir 5(1989)1364
- 12 P. Briot and M. Primet, Applied Catálisis., 70 (1997) 87
- 13 H. Muraki, SAE Technical Paper Series 910842 (1991)

-
- 14 X. Xu and W. D. Goodman: *Catalysis letters.*, 24(1994) 31.
 - 15 R. F. Hicks, H. Qi, M.K. Young and R.G. Lee, *J. of Catalysis*, 122 (1990) 295
 - 16 M. Peraaza, G. Sandoval, N. E. Bogdanchikova, V. Petranovskii and S. Fuentes. *Proc. California Catalysis Society Meeting, Santa Barbara, Ca. November (1995) 10*
 - 17 Gabriela Pérez. *Estudio de Catalizadores Pd/Al₂O₃-(Ce_{1-x}Zr_x)O₂ preparados por sol-gel para la oxidación de CO. (2004). Tesis de Doctorado, CICESE. México.*
 - 18 A. Barrera, M. Viniegra, S. Fuentes and G. Díaz. *Applied Catalysis B.* 56(2004) 265
 - 19 M. Guglielmi and G. Carturan, *J. Non-Cryst. Solids* 1(1988) 100.
 - 20 Sergio Fuentes y Gabriela Díaz. *Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XIX? Serie: La Ciencia desde México No. 59. (1995)*
 - 21 Jesús Blanco y Ricardo Linarte. *Catálisis, Fundamentos y aplicaciones industriales. Ed. Trillas (1976)*
 - 22 K. Ishiguro, T. Ishikawa, N. Kakuta, A. Ueno, Y. Mitari, and T. Kamo, *Journal of Catálisis* 123 (1990) 523
 - 23 B.E. Yoldas: *AMER. Ceram. Soc. Bull.* 54(1975) 286
 - 24 C.J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science –The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing; Academic Press, San Diego, (1990).*
 - 25 B.E. Handy, M. Maciejewski, A. Baiker, and A. Wokaun: *J. Mater. Chem.*, 2(1992) 833
 - 26 Yoldas, B. E. *J. Mater. Sci.*, 21(1986)1080
 - 27 H.H. Kung. *Transition metal oxides Surface chemistry and catálisis. Amsterdam : Elsevier, (1989).*

-
- 28 Trovarelli, Alessandro. *Catálisis by Ceria and Related Materials*. Ed. A.Trovarelli, Imperial College Press London (2002).
- 29 Yao, M. H., Baird, R. J., Kunz, F. W. And Hoost, T.E., *J. Catal.* 166 (1997) 67.
- 30 Nunan, J.G., *SAE 970467* (1997) 77.
- 31 DiMonte, R., Fornasiero, P., Kaspar, J., et al., *Chem. Común.* (2000) 2167
- 32 Fernandez Garcia, M. MartinezArias, A., IglesiasJuez, A., et al., *J.Catal* 194 (2000) 385.
- 33 Di Monte, R. Fornasiero, P., Kaspar, J., Rumori, P., Guvitosa, G. and Graziani, M., *Appl. Catal. B Environ.* 24 (2000) 57.
- 34 Shyu, J.Z., Weber, W.H. and Gandhi, H.S. *J.Phys. Chem.* 92 (1988) 4964.
- 35 Horiuchi, T. Teshima, Y. Osaki, T. Sugiyama, T. Suzuki, K. and Mori, T., *Catal. Lett.* 62 (1999) 107.
- 36 Piras, A., Trovarelli, A. and Dolcetti, G., *Appl. Catal B Environ.* 28 (2000) L77.
- 37 Oudet, F., Courtine, P. And Vejun, A., *J. Catal.* 114 (1988) 112.
- 38 Fernández-García M., Martínez-Arias A., Salamanca L.N., Coronado J., Anderson J.A., Conesa J. C., Soria J., *J. Catal* 187 (1999),474.
- 39 Fernández-García M., Martínez-Arias., Iglesias-Juez A., Hungría A.B. Anderson J. A., Conesa J. C., Soria J., *Appl. Catal. B* 31 (2001) 39.
- 40 Lööf P., Kasemo B., Andersson S., Frestad A., *J. Catal* 130 (1991) 181.

-
- 41 H. Muraki, H. shinjoy, H. Sobukawa, K. Yokota, Y. Fujitani, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev* 25 (1986) 202.
- 42 G.A. Somorjai, "Chemistry in Two Dimensions Surfaces", Cornell Univeristy Press, Ithaca (1981)
- 43 H.H. Kung, *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catálisis*, Elsevier, Amsterdam, (1989).
- 44 *Journal of Applied Cience Sience*. 60 (1938) 309.
- 45 Gabriel Aguilar Ríos. *Series Científicas. Fundamentos de Catálisis Heterogénea*. (1988). Ed. IMP
- 46 K. Masuda, M. Hawai, K. Kuno, N. Kachi, F. Mizukami, in: G. Poncelet, P. A. Jacobs, P. Grange, B. Delmin (Eds.) *Preparation of Catalyst. Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, (1991) 229.
- 47 J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy," Perkin-Elmer, Eden Prairie Minnesota, (1992).
- 48 Sing, K. S. W. *Adv. Colloid Interface Sci.* 76(1998) 3.
- 49 Kozlov, A.I., D. H. Kim, A. Yezerets, P. Andersen, H.H. Kung y M. C. Kung. *J. Catal.* 209 (2002) 417.
- 50 Fornasiero, P., G. Balducci, R. Di Monte, J. Kaspar, V. Sergio, G. Gubitosa, A. Ferrero y M. Graziani. *J. Catal.* 164 (1996) 173.
- 51 Kapoor, M. P., A. Raj y Y. Matsumura. *Microporous and mesoporous materials*. (2001) 565.
- 52 Overbury, S. H., D. R. Huntley, D. R. Mullins y G. N. Glave. *Catal. Lett.* 51 (1998) 133.
- 53 Zaki, M.I. G.A.M. Hussein, S.A.A. Mansour, H. M. Ismail y G.A.H. Mekhemer. *Colloids Surf. A.* 127(1997) 47.
- 54 A.S. Sass, V.A.Shvets, G.A.Savelyeva, *Rus. J. Phys. Chem.* 60 (1986) 219.
- 55 A.S. Sass, V.A.Shvets, G.A.Savelyeva, V.B. Kazanskii, *Kinet.Catal.* 26 (1985) 1149.
- 56 L.S. Kravchuk, E.I.Selmak, N.I. Ivashenko, *Kinet.Catal* 33, (1992) 618.