

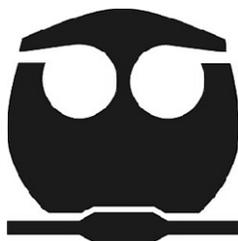


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“CATALIZADORES DE Pt/CeO₂ PARA LA
OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS
MEDIANTE REFORMADO SECO DE
METANO”**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Q U Í M I C O
P R E S E N T A :
FRANCISCO GONZÁLEZ VIGI**



MÉXICO, D. F.

2008

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Lucio Antonio Reyes Chumacero
Vocal	Prof. María Cristina Torres Lomelí
Secretario	Prof. Luciano Antonio Gómez Cortés
1er. Suplente	Prof. Araceli Patricia Peña Álvarez.
2º. Suplente	Prof. Juvenal Flores de la Rosa

Sitio en donde se desarrolló el tema:
Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México
Circuito de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria,
Delegación Coyoacán, México, D. F.
C. P. 04510.

Asesor

Dr. Luciano Antonio Gómez Cortés

Sustentante

Francisco González Vigi

A Ernestina y Aurelio.

¿Tiene la lluvia padre?

¿O quién engendró las gotas del rocío?

¿De qué vientre salió el hielo?

Y la escarcha del cielo, ¿quién la engendró?

Job, 38 : 28-29.

Deseo expresar mi más profunda gratitud a:

La Universidad Nacional Autónoma de México.

De manera particular a la Facultad de Química y al Instituto de Física, a profesores y compañeros.

Al Dr. Antonio Gómez Cortés, amigo y asesor de esta tesis que no habría sido posible sin su dirección y apoyo constante.

A la Dra. Gabriela Díaz Guerrero, que me abrió incondicionalmente las puertas del Laboratorio de Catálisis.

Al financiamiento de los proyectos CONACYT 42666F y PAPIIT IN – 117706

Al jurado que tuvo a bien la revisión de este trabajo.

Profr. Lucio Antonio Reyes Chumacero

Profa. María Cristina Torres Lomelí

Profr. Antonio Gómez Cortés

Profa. Araceli Patricia Peña Álvarez

Profr. Juvenal Flores de la Rosa

A Manuel Aguilar Franco, Marina Vega González y al Dr. Xim Bokhimi por su ayuda en la caracterización por difracción de rayos X.

Al Dr. Jesús Arenas Alatorre, a Luis Rendón Vázquez, Roberto Hernández Reyes y Samuel Tehuacanero Núñez por su ayuda en la caracterización por microscopía electrónica.

Al Sr. Pedro Huidobro Galán por su apoyo y amistad incondicionales.

A mis compañeros del Laboratorio de Catálisis: Dora, Gerardo, Grisell, Guadalupe, Hugo, Israel, Leny, Orlando y Yasser.

Mi familia ha sido un apoyo moral y material, constante e imprescindible, pero especialmente:

A mis hermanos Efraín, Israel, Monserrat y Sahara, también a Mónica y a mis sobrinos Alexis, Gustavo, Irvin y Óscar, todo un aliciente.

A mi abuela Felipa, también mis tías y tíos Carlos, Clementina, Ernesto, Esteban, Jesús, Manuel, Margarito, Ofelia, Sergio, Silvia, Sofía y Wenceslao; a Anaid, Armando, Eduardo y José Luis, también hermanos.

A todas mis amistades y a ésta tierra.

Índice general	v
Índice de figuras	viii
Índice de tablas	x
Capítulo I: Introducción general	
1.1 Cambio climático global	1
1.2 Gases de invernadero	2
1.3 Gas de síntesis	3
1.4 Reformado de metano	
1.4.1 Reformado húmedo	4
1.4.2 Reformado autotérmico	5
1.4.3 Reformado seco	5
1.5 Síntesis de Fischer – Tropsch	7
1.6 Catalizadores para el reformado seco de metano	
1.6.1 Pt/Al ₂ O ₃	11
1.6.2 Pt/CeO ₂	12
Objetivos	13
Resumen general	14
Capítulo II: Antecedentes	
2.1 Catálisis	16
2.2 Reacciones catalizadas en interfases sólido-fluido: catálisis heterogénea	17
2.3 Catalizadores heterogéneos másicos y soportados	20
2.4 Adsorción	
2.4.1 Mecanismo de la adsorción y la quimisorción	22
2.4.2 Estudio de la adsorción. Determinación de la porosidad y tamaño de partícula	22
2.4.3 Adsorción de gases con flujo	24
2.4.4 Relación entre la adsorción y la catálisis	24

2.5	Caracterización de catalizadores de reformado	
2.5.1	Adsorción física de N ₂	25
2.5.2	Quimisorción de CO	28
2.5.3	Difracción de rayos X de polvos y refinamiento de estructura	31
2.5.4	Microscopía electrónica de transmisión y barrido	32
2.5.5	Análisis termoprogramado (reducción y oxidación a temperatura programada)	36

Capítulo III: Metodología experimental

3.1	Preparación de catalizadores	
3.1.1	Preparación de los soportes	40
3.1.2	Incorporación de la fase activa	41
3.2	Caracterización de los catalizadores	
3.2.1	Difracción de rayos X de polvos	43
3.2.2	Adsorción física de nitrógeno	44
3.2.3	Reducción a temperatura programada	45
3.2.4	Microscopía electrónica de transmisión	46
3.2.5	Quimisorción de CO	48
3.2.6	Oxidación a temperatura programada	49
3.2.7	Descomposición de metano	51
3.3	Evaluación de la actividad catalítica	
3.3.1	Activación de catalizadores	53
3.3.2	Alimentación de reactivos	54
3.4	Perfil de actividad catalítica vs temperatura	55
3.5	Actividad catalítica a temperatura constante como función del tiempo (Desactivación)	55

Capítulo IV: Resultados

4.1	Adsorción física de nitrógeno	58
-----	-------------------------------	----

4.2	Difracción de rayos X de polvos	60
4.3	Reducción a temperatura programada	63
4.4	Microscopía electrónica de contraste Z	65
4.5	Microscopía electrónica de transmisión en campo claro	68
4.6	Microscopía electrónica de alta resolución	69
4.7	Dispersión de Pt por quimisorción de CO	72
4.8	Actividad catalítica en el reformado seco de metano	74
4.9	Desactivación de catalizadores durante el reformado seco de metano	76
4.10	Oxidación a temperatura programada	79
4.11	Descomposición de metano	80
Capítulo V: Discusión		
5.1	Perfil de actividad catalítica vs temperatura	85
5.2	Desactivación de catalizadores	87
5.3	Efecto del tratamiento de activación	93
5.4	Interacción fuerte metal-soporte	96
Conclusiones y recomendaciones		99
Referencias		103

Índice de figuras

Figura 1. Arreglo de Rogers-Anemomiya-Robertson para la instrumentación de experimentos de reducción a temperatura programada	38
Figura 2. Esquema general de un sistema de reacción en lecho fijo y flujo continuo	53
Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores después del reformado y sus soportes en el intervalo $0.4 < p/p_0 < 1$	59
Figura 4. Identificación de la fase cristalina cerianita en el soporte y los catalizadores de Pt soportado en CeO ₂	61
Figura 5. Perfiles de difracción de rayos X de polvos para la γ -alúmina utilizada como soporte y los catalizadores AcPtAl y ClPtAl	63
Figura 6. Perfiles de reducción a temperatura programada de catalizadores secos y de sus respectivos soportes [A] óxido de aluminio y [B] óxido de cerio	64
Figura 7. Reducción del catalizador ClPtAl calcinado; a temperatura sub-ambiente y hasta 800 °C	65
Figura 8. Imágenes de contraste Z de los catalizadores A) ClPtAl, B) ClPtCe. En ambas figuras es clara la diferencia de contraste de las partículas de Pt (puntos brillantes) con los soportes	66
Figura 9. Histogramas de distribución de tamaños de partícula de Pt en catalizadores antes y después de reacción determinados por microscopía electrónica en la modalidad contraste Z	67
Figura 10. Imágenes de los catalizadores ClPtAl y AcPtAl donde se observa la formación de filamentos de carbón durante el reformado seco de metano a 800 °C	69
Figura 11. Imagen de microscopía electrónica del catalizador AcPtCe, donde se puede observar partículas de Pt y las transformadas de Fourier	70

- Figura 12.** Imagen de microscopía electrónica del catalizador ClPtAl, donde se puede observar partículas de Pt en contraste con el soporte y marcadas con flechas 71
- Figura 13.** Partículas de Pt en catalizadores soportados en CeO₂, antes (AR) y después (DR) de la reacción de reformado donde se aprecia la diferencia en la estructura de la interfase partícula-soporte 72
- Figura 14.** Efecto del tratamiento de activación de catalizadores de Pt soportados en ceria en la actividad hacia la reacción de reformado seco de metano 74
- Figura 15.** Conversión de metano en el reformado seco para los distintos catalizadores evaluados 75
- Figura 16.** Conversión de metano en el reformado seco a 800 °C, $WHSV_{CH_4} = 85 \text{ h}^{-1}$ y $CO_2/CH_4 = 1$ 77
- Figura 17.** Estabilidad del catalizador AcPtCe con distintos tratamientos de activación en la reacción de reformado seco de metano 78
- Figura 18.** Perfiles de TPO de catalizadores expuestos a condiciones de reformado seco durante 24 h 79
- Figura 19.** Formación de CO durante experimentos de descomposición de CH₄ inyectado en pulsos sobre catalizadores de Pt a 700 °C 81
- Figura 20.** Composición del gas de síntesis calculada para los experimentos de desactivación catalítica en el reformado seco de metano 84
- Figura 21.** Partículas de platino en el catalizador ClPtCe donde se aprecia el recubrimiento de partículas de Pt en alta resolución y contraste Z 86
- Figura 22.** Distribución de tamaño de poro para los catalizadores soportados en alúmina y en ceria en comparación con sus respectivos soportes 89
- Figura 23.** Micrografías en campo claro de filamentos de carbón depositados en el catalizador ClPtAl durante el reformado seco de metano 92

Índice de tablas

Tabla 1. Espacio velocidad en el reformado seco de metano	54
Tabla 2. Catalizadores de reformado soportados en alúmina y cerio con los precursores acetilacetato de platino y ácido hexacloroplatínico	57
Tabla 3. Catalizadores de Pt soportados en ceria y acetilacetato de Pt con distintos tratamientos de activación y sus claves de identificación	58
Tabla 4. Propiedades texturales de catalizadores y soportes determinadas por el método BET multipunto. (AR, antes de reacción y DR, después de reacción)	60
Tabla 5. Parámetros cristalinos refinados por el método de Rietveld, se muestra entre paréntesis la desviación estándar para los respectivos parámetros	62
Tabla 6. Distribución de tamaños de partículas de Pt en los catalizadores caracterizados por microscopía electrónica de contraste Z	67
Tabla 7. Dispersión de Pt en catalizadores determinada por quimisorción de CO a temperatura ambiente	73

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Cambio climático global.

En el año 2007 el Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) de Naciones Unidas presentó en París, Bruselas y Bangkok reportes de sus distintos grupos. En ellos, el trabajo de los últimos años de científicos de todo el mundo ha llevado a concluir que la elevación en la concentración de gases invernadero es de carácter antropogénico y directamente responsable del calentamiento global, cuya principal consecuencia (la más grave por su impacto) es el cambio climático [1].

En el marco de estudio del IPCC, la evidencia acumulada desde hace 4 décadas ha permitido identificar efectos en los ecosistemas como un resultado del cambio climático, los impactos en sistemas físicos y biológicos han sido reconocidos pero aún no documentados en su totalidad. Las estimaciones sobre la vulnerabilidad de recursos naturales, asentamientos humanos y economías regionales y sobre la capacidad de adaptación de cada región para preservar su desarrollo [2], han llevado a concluir que la atención al problema por parte de los estados tendrá una importancia estratégica para el bienestar de sus habitantes.

1.2 Gases de invernadero.

El metano y el dióxido de carbono son los gases de invernadero directos más abundantes en la atmósfera a causa de la gran cantidad de fuentes naturales y antropogénicas. Otros gases de invernadero directos son los óxidos de nitrógeno (NO_x) y de azufre (SO_x), aunque en concentraciones menores. El aumento de la concentración de gases de invernadero directos como el CO_2 , ha sido monitoreado continuamente y se tienen registros desde hace 150 años, por lo que su aumento se ha asociado de manera directa al calentamiento global de $0.6\text{ }^\circ\text{C}$ en el último siglo. El metano, por su parte, muestra una anómala tendencia a disminuir su concentración en la atmósfera, a pesar de que los métodos de medición han sido optimizados.

Los gases de invernadero indirectos como los compuestos orgánicos volátiles, el ozono, el monóxido de carbono y los carbohalogenuros tienen un comportamiento más complejo debido a que son reactivos. Tanto los gases de invernadero directos como los indirectos son responsables de un desajuste en el equilibrio radiativo de la atmósfera, al que se debe añadir el cambio del albedo de la superficie terrestre por efecto de la deforestación de áreas de vegetación significativamente grandes.

El reporte de Bangkok del IPCC advierte sobre la necesidad urgente de disminuir la emisión de gases de invernadero directos, medida que aunque no remedia la situación es urgente, pues presumiblemente la concentración de CO_2 seguirá aumentando durante décadas y a los océanos, que son los

sistemas físicos con la capacidad de disminuir significativamente la concentración de CO₂ atmosférico, les tomará al menos un siglo mitigar apreciablemente los gases invernadero en la atmósfera [3].

La mitigación actualmente se aborda con cierta reserva, aunque el reto económico intrínseco está sujeto a la infraestructura de cada región y a la naturaleza de las fuentes de emisión, necesariamente debe ser atacado y el primer paso en la mitigación es la reducción de emisiones por uso de combustibles fósiles [4]. Puesto que no es factible ni tecnológica ni económicamente posible suspender de facto el uso de combustibles fósiles en cualquier región del mundo, se hace necesaria una transición gradual hacia el aprovechamiento de gases de invernadero. Lo anterior implica el conocimiento de las fuentes de emisión y la viabilidad de su aprovechamiento [2, 5], el desarrollo y mejoramiento de tecnologías para la captación y el almacenamiento de CO₂ [6], así como su uso potencial como reactivo químico [7] que permitan evitar su emisión a la atmósfera.

1.3 Gas de síntesis.

Un aliciente de tipo económico que motiva la reducción de emisiones de CO₂ a la atmósfera consiste en el uso de éste gas como materia prima en procesos de síntesis de productos químicos con valor agregado. El gas de síntesis o *syngas* (una mezcla de H₂ y CO) es virtualmente el único producto del reformado de metano; su composición depende de la proporción del

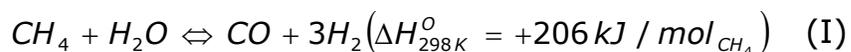
agente oxidante del metano. El valor de la proporción H_2/CO en el gas de síntesis es determinante en la aplicación a que será destinado, pues de ello depende qué productos serán obtenidos para aplicaciones potenciales como la producción de nafta sintéticas, productos químicos como olefinas y alcoholes [8, 9] o bien, la posibilidad de purificar el hidrógeno para su uso como combustible, o simplemente, producir gas de síntesis con la composición que permita abatir costos de producción de procesos conocidos [10]. Actualmente la producción del syngas utiliza hidrocarburos gaseosos como materia prima y los reformadores más estudiados son dióxido de carbono y el agua.

1.4 Reformado de metano.

La evaluación catalítica es más complicada de estudiar cuando existen distintos agentes químicos responsables del reformado. A continuación se comentan los procesos que permiten diferentes alternativas al reformado catalítico de metano.

1.4.1 Reformado húmedo.

Consiste en la reacción entre metano y agua en proporción 1:1 para producir un gas de síntesis con una relación $H_2/CO \approx 3$,



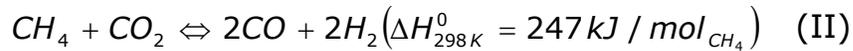
Ésta reacción (por la elevada relación molar H_2/CO) está encaminada a la obtención de H_2 . En el proceso conocido como SPARG (acrónimo del inglés *sulfur-passivated reforming*), introducido hace 20 años por Sterling Chemical Inc. en Texas, se obtenía syngas con relación H_2/CO máxima de 2.7 y la pretensión era bajarla sin modificar el sistema reformador hasta 1.8 en presencia de azufre contaminante; ello no fue posible sin agregar al flujo de reformado cantidades apropiadas de CO_2 . El reformado mixto, en que se emplea H_2O y CO_2 es una opción frecuente en el reformado de metano y el gas de síntesis obtenido se aplica en la producción de combustibles como diesel y naftas, así como para la obtención de hidrógeno y es particularmente útil para balancear la composición del gas de síntesis.

1.4.2 Reformado autotérmico.

En ésta modalidad se mezclan el reformado húmedo y la oxidación de metano, incluyendo aire en la corriente de reformado y disminuyendo la exigencia energética de la reacción, sin embargo la composición del syngas es rica en H_2 y aunque es económicamente viable y energéticamente eficiente, sus aplicaciones son casi exclusivas para obtener naftas y diesel.

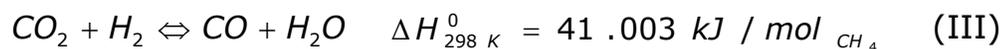
1.4.3 Reformado seco de metano.

Aquí se emplea un flujo de metano y dióxido de carbono, para producir un gas de síntesis con composición aproximadamente equimolar.

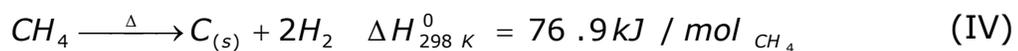


Esta reacción está encaminada a la producción de gas de síntesis para procesos GTL (gas a líquido), algunos conocidos bajo el nombre genérico de síntesis de Fischer-Tropsch, aunque también puede aplicarse en la producción de CO puro hasta en un 99.4% mediante el proceso CALCOR para su aplicación posterior en la síntesis de policarbonatos y de metanol o formaldehído, así como de procesos de hidroformilación de alquenos y para la producción de compuestos carbonílicos con valor agregado. De ésta manera, el carbono de ambos reactivos, es fijado al ser transformarlo en productos químicos de valor agregado para otros procesos químicos industriales y se evita su emisión a la atmósfera.

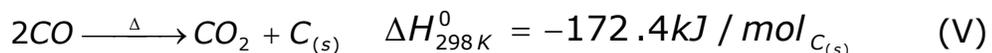
La reacción de reformado seco de metano presenta adicionalmente equilibrios químicos colaterales como la reacción inversa de intercambio de agua (RWGS, por sus siglas en inglés):



y la descomposición térmica de metano:

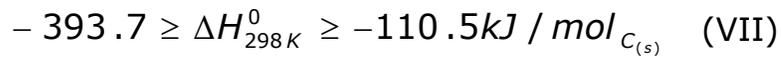
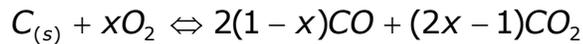


o bien, la reacción de desproporción de monóxido de carbono:



Se busca evitar las reacciones anteriores, que alteran la composición final del gas de síntesis y al mismo tiempo favorecer altos rendimientos de reacción en condiciones moderadas de temperatura ($T_r < 1000 \text{ }^\circ\text{C}$). Las reacciones IV y

V son también responsables de la desactivación por depositación de carbón en la superficie catalítica, la presencia de especies oxigenadas como O_2 y H_2O inhiben la depositación de carbón gasificándolo de acuerdo con las reacciones:



Algunos soportes de catalizadores favorecen las reacciones VI y VII, que juegan un papel fundamental en la reactividad del carbono causante de la desactivación.

1.5 Síntesis de Fischer-Tropsch.

La síntesis de Fischer-Tropsch agrupa bajo ésta denominación una serie de procesos que se utilizan hoy en día en escala industrial para la síntesis de hidrocarburos y compuestos orgánicos. La materia prima de los procesos Fischer-Tropsch es el gas de síntesis proveniente de los procesos de reformado de hidrocarburos, los productos que es posible obtener son principalmente 1-alquenos, que en un proceso secundario pueden ser oligomerizados sobre catalizadores de ácido polifosfórico para producir hidrocarburos ramificados que se usan como combustibles por su alto número de octanos. No obstante, una fracción importante de productos de la síntesis de Fischer-Tropsch está compuesta por compuestos más pesados

que el diesel, que por lo general, son "craqueados" para obtener fracciones gaseosas C₁-C₄.

La conversión de gases de invernadero a productos Fischer-Tropsch, invierte el 60 % de la energía requerida en la etapa del reformado del respectivo hidrocarburo [11], por lo cual, las soluciones tecnológicas en éste aspecto son trascendentes y hacen viable el reformado seco de metano como una ruta para evitar la emisión de gases de invernadero. Actualmente la tecnología para la producción de gas de síntesis para procesos Fischer-Tropsch está probada y sólo se introducen cambios que mejoran la eficiencia del sistema reformador o que abaten costos de producción.

Sin embargo, los factores económicos, políticos y ambientales están marcando una clara tendencia hacia el desarrollo de tecnologías alternativas para la producción de combustibles limpios en escala de usuario final [12]. Tal desarrollo permitiría amortizar los gastos de transporte del gas natural desde los yacimientos, que estando geográficamente alejados de las zonas de consumo implican enormes esfuerzos en materia de infraestructura y que hoy, constituyen el principal obstáculo en la expansión del uso de combustibles limpios, aún en países tan industrializados como los Estados Unidos de Norteamérica [13], o con grandes reservas de gas natural, como Rusia.

El desarrollo tecnológico de microrreformadores combinados o acoplados a otros sistemas como motores de combustión interna [14], colectores de

energía solar [15, 16] y sistemas químicos de captura de CO₂ [17]. De este modo, aunque el reformado seco de metano no es la modalidad de reformado más utilizada por su endotermicidad, sí es un proceso que permite un control muy exacto de la composición del gas de síntesis en términos de la relación molar H₂/CO, tan importante en los requisitos de composición de materia prima para aplicaciones industriales.

Lo anterior lleva a establecer que el reformado seco de metano es un proceso que tiene un potencial importante de uso y desarrollo en la transición de combustible fósiles a combustibles limpios; si bien, los impactos más significativos en materia de mitigación de CO₂ atmosférico se esperan en futuros desarrollos como el confinamiento submarino o subterráneo [18] y la captura y confinamiento en grandes procesos de producción de energía como plantas termoeléctricas, es seguro que la disponibilidad de CO₂ para uso industrial cada vez será mayor.

1.6 Catalizadores para el reformado seco de metano.

Convencionalmente, se utilizan catalizadores soportados en las reacciones de reformado de metano, los cuales deben desempeñarse en condiciones de alta temperatura de reacción para obtener rendimientos redituables. Sin embargo, tales condiciones favorecen la desactivación de los catalizadores debido principalmente a la sinterización.

Idealmente, un catalizador soportado es un sistema nanoestructurado donde un metal (fase activa) se encuentra altamente disperso en un soporte; el sistema debe ser estable en las condiciones de reformado para que el fenómeno catalítico ocurra siempre bajo el mismo mecanismo.

Los metales de transición, por su capacidad de activar el enlace C-H, son los más utilizados en la catálisis de reformado de hidrocarburos. Entre los catalizadores de reformado, los metales base como Ni y soportes como sílica y alúmina, son ampliamente utilizados por su bajo costo; pero la proporción de metal utilizada es muy alta, dando lugar a fases activas con poca dispersión. Por otro lado, el uso de metales nobles (principalmente Rh, Pd y Pt) está restringido por su elevado costo, son más activos y se utilizan en cantidades más pequeñas que los metales base para obtener rendimientos comparables; además, son catalizadores con alta dispersión de fase activa.

Un problema recurrente en el desarrollo de catalizadores de reformado, consiste en obtener catalizadores con propiedades fisicoquímicas adecuadas para optimizar su desempeño. Lo anterior se debe a que durante el reformado se favorecen los fenómenos de sinterización de la fase activa y la formación de depósitos de carbón en la superficie de las partículas, provocando su desactivación. De ésta manera, los catalizadores con metales nobles soportados deben tener alta dispersión e inhibir la formación de carbón.

Entre otras propiedades, son deseables la selectividad o la inercia ante impurezas presentes en los gases de reacción (agua, SO_x , NO_x y trazas de otros metales), pero éste trabajo no contempla su estudio.

1.6.1 Pt/ Al_2O_3

El óxido de aluminio (Al_2O_3) o alúmina tiene una amplia variedad de fases de transición. Las alúminas son materiales con estequiometría poco convencional y estructura cristalina polimórfica [19]. La γ -alúmina es una fase cristalina de transición del óxido de aluminio, tiene un área específica alta y estabilidad estructural en el intervalo de temperatura de 200 a 800 °C. En los catalizadores de Pt soportados en γ -alúmina, el Pt suele dispersarse en pequeñas partículas debido a que la γ -alúmina tiene un área específica alta, pero las partículas son susceptibles a la sinterización. Generalmente, la literatura indica que los catalizadores de obtenidos a partir de hexacloroplatinato tienen alta dispersión a causa de la movilidad superficial de las especies PtOCl , pero por la misma razón tienden a sinterizarse [20]. Sin embargo, los precursores no clorados como el acetilacetato de platino permiten alta dispersión [21] sin promover las propiedades ácidas de la alúmina. Es de mencionarse que el uso de compuestos clorados como precursores de Pt, promueve el carácter ácido de la superficie de la alúmina, lo que favorece la depositación de carbón en la superficie del soporte, que se espera no ocurra cuando se utilizan precursores no clorados.

1.6.2 Pt/CeO₂.

El óxido de cerio (CeO₂) es un material con características físicas y químicas adecuadas para usarse como soporte en catalizadores de metales nobles para el reformado de hidrocarburos [22]. Su capacidad de almacenamiento de oxígeno [23] le permite mantener una actividad catalítica constante y uniforme en reacciones de oxidación, debido a que el par redox $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$ se intercambia reversiblemente conservando su estructura cristalina; el Pt y en general los metales nobles se dispersan favorablemente en su superficie, favoreciendo la interacción fuerte metal-soporte en procesos a temperatura moderada [24].

Objetivos

El presente trabajo tiene como objetivo un estudio de las propiedades catalíticas del sistema Pt/CeO₂, en el reformado seco de metano a y su comparación directa con catalizadores Pt/Al₂O₃ como referencia, utilizando como precursores de platino al hexacloroplatinato de Pt (IV) y al *bis*-(2,4-pentanodionato) de Pt (II), así como distintos tratamientos de activación

Objetivos particulares.

- i. Teniendo en cuenta la posible influencia de precursores de Pt y el soporte en las propiedades fisicoquímicas de los sistemas Pt/CeO₂ y Pt/Al₂O₃, esperamos correlacionar tales propiedades con su resistencia a la desactivación en el reformado seco de metano en las condiciones descritas.
- ii. Dado que el tratamiento de activación de los catalizadores impregnados influye en la estructura de los catalizadores, analizaremos la actividad de catalizadores Pt/CeO₂ en relación con distintos protocolos en el tratamiento de activación

La estrategia para lograr tales objetivos, consiste en la evaluación del desempeño de los catalizadores en el reformado con flujo estequiométrico de reactivos (CH₄/CO₂ = 1) y espacio-velocidad (WHSV = 85 1/h). La evaluación catalítica se propone en el intervalo de temperatura de 400 – 800 °C para

medir el grado de conversión de reactivos y en condiciones isotérmicas a 800 °C, donde la desactivación de catalizadores se induce tanto por sinterización de las partículas de Pt como por deposición de carbón. La caracterización de los catalizadores tanto antes como después de la evaluación de la actividad catalítica es necesaria para relacionar los cambios estructurales de los catalizadores con los distintos comportamientos catalíticos.

Resumen general

En el presente capítulo hemos resaltado la importancia del proceso de reformado seco de metano y de la necesidad del estudio de catalizadores y su desempeño en la reacción de reformado seco de metano.

En el capítulo II se presentan los antecedentes necesarios para la comprensión de los procedimientos experimentales de caracterización y evaluación de actividad catalítica.

El capítulo III es una descripción de la preparación de catalizadores, los reactivos químicos empleados y los tratamientos térmicos de activación aplicados, también se detallan los procedimientos de caracterización con técnicas como la adsorción física de N₂, difracción de rayos X, análisis a temperatura programada en sus modalidades de reducción y oxidación, quimisorción de CO y microscopía electrónica. Éste capítulo también contiene

una descripción del sistema de reacción en que fue evaluada la actividad catalítica.

El capítulo IV contiene los resultados de la caracterización con las técnicas mencionadas y la evaluación de las propiedades catalíticas de los materiales estudiados.

En el capítulo V se discuten los resultados obtenidos, resaltando las diferencias en el desempeño catalítico de los materiales en cuestión según las propiedades conferidas a causa de los soportes, los precursores de platino y los tratamientos de activación empleados durante la preparación.

Finalmente, concluimos sobre todo lo observado en el último de los capítulos, en lo que constituye la aportación de este trabajo al conocimiento de los catalizadores de Pt y su papel en el reformado seco de metano, haciendo hincapié en los aspectos más relevantes de los resultados obtenidos, así como una recomendación que formular como siguiente paso en la realización de este trabajo.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.1 Catálisis

Catálisis es el término utilizado para designar al conjunto de procedimientos por los cuales, la rapidez de transformación de reactivos en una reacción química se ve incrementada en presencia de catalizadores. Desde el punto de vista cinético, en un proceso catalítico la energía de activación de una reacción es menor que en una reacción no catalizada.

Los procesos catalíticos pueden ser de distinta naturaleza, se les clasifica a menudo por las condiciones en las que se llevan a cabo y comprenden un amplio intervalo de temperatura [25].

La catálisis enzimática se lleva a cabo en sistemas fisiológicos homeostáticos, teniendo un intervalo de rapidez de transformación de reactivos o sustratos de varios órdenes de magnitud en las condiciones mencionadas. Los sistemas catalíticos enzima-sustrato son altamente eficientes y selectivos, su actividad y estabilidad son muy sensibles a cambios de temperatura y pH.

La catálisis homogénea que se realiza por lo general en sistemas fluidos, en los cuales el catalizador y reactivos se encuentran en la misma fase, típicamente una mezcla de reactivos y catalizadores disueltos en un disolvente o mezcla de disolventes. Operan en intervalos de temperatura

amplios impuestos por la estabilidad de los catalizadores; la selectividad de los reactivos depende de una gran cantidad de variables como las propiedades físicas y químicas de disolventes, reactivos, productos y temperatura de reacción.

La catálisis heterogénea ocurre en interfaces sólido-fluido. Los fenómenos de adsorción física y química rigen las transformaciones de reactivos en productos de reacción, por lo que al menos uno de los reactivos debe interaccionar de manera directa con la superficie del catalizador. La interacción es consecuencia directa de las propiedades de las moléculas en la fase fluida y de los centros de coordinación insaturados en la superficie de los catalizadores.

Aunque en un principio la catálisis de las reacciones químicas en fase heterogénea fue considerada como una disciplina empírica, la amplitud de su espectro de aplicación en cuanto a actividades económicas y el desarrollo de técnicas y procedimientos de análisis espectrométricos de las interfaces y de la caracterización de los catalizadores, la ha colocado en un punto central de la actividad científica multidisciplinaria [26 - 28].

2.2 Reacciones catalizadas en interfases sólido-fluido: catálisis heterogénea.

La catálisis heterogénea es un fenómeno que ocurre en interfases sólido-fluido. Su estudio involucra la explicación de los pasos involucrados en un

mecanismo de reacción para conocer la rapidez con que los reactivos interaccionan con la superficie del catalizador y se convierten en productos de reacción; esto permite proponer mecanismos de reacción, formulaciones de catalizadores y optimización de los procesos químicos.

Los sistemas catalíticos en fase heterogénea se estudian mediante catalizadores y reactores en condiciones idealizadas, es decir, se establece una naturaleza uniforme de los sitios catalíticos y los reactivos químicos se alimentan puros o con ayuda de un acarreador a un reactor donde se han reducido al máximo los efectos de transferencia de masa y energía; así mismo, los datos de concentración de reactivos y productos durante las reacciones catalíticas se registran en condiciones bien definidas en el estado estacionario.

Los reactores más utilizados en la industria química son los de lote (*batch*) que pueden ser operados tanto en fase homogénea como heterogénea. El reactor más utilizado es el reactor cerrado con agitación continua (*continuously-stirred tank reactor* o CSTR por sus siglas en inglés) Los estudios cinéticos de reacciones catalizadas son más sencillos de abordar en reactores de lote desde el punto de vista teórico, sin embargo, las condiciones de reacción definidas allí, no obedecen necesariamente a las condiciones en que se desarrollan los procesos industriales como el reformado seco de metano. Por ésta razón, otros tipos de reactores como los

tubulares de lecho fijo, han tenido que ser utilizados para el estudio de reacciones catalizadas en interfases sólido-gas.

Una gran parte de los reactores en la industria química, son reactores de lecho fijo que operan en condiciones de estado estacionario, donde el cambio en la concentración de reactivos y productos ocurre a temperatura constante (condiciones isotérmicas). En condiciones isotérmicas, el reactor de lecho fijo es más sencillo de analizar, dado que se desprecian los efectos radiales de la difusión de los reactivos, los gradientes de temperatura y con una adecuada relación entre tamaño de partícula y longitud del reactor, también se pueden ignorar los efectos longitudinales de difusión de reactivos. Se considera que la velocidad del flujo es independiente de la posición respecto al eje longitudinal del reactor (condiciones de flujo continuo) [29].

En un reactor de lecho fijo que opera en condiciones isotérmicas, la actividad catalítica se mide como la cantidad de reactivos convertida en productos, analizando la composición de la mezcla de gases a la salida del reactor, la proporción entre el flujo volumétrico a una presión determinada y la cantidad de catalizador. Un parámetro ampliamente utilizado para medir el cociente entre el flujo volumétrico de reactivos y la cantidad de catalizador es el espacio velocidad. Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, el espacio velocidad es la cantidad de reactivo alimentada a un reactor por unidad de tiempo y cantidad de catalizador [30].

Una forma de expresar el espacio velocidad de un sistema de reacción dinámico es conocida como WHSV, del inglés *Weight-Hourly Space Velocity*, que tiene unidades de inverso de tiempo (1/h) específicamente para cada reactivo (*i*) con unidades SI.

$$WHSV_i = \frac{Masa_{reactivo}}{Tiempo} \cdot \frac{1}{Masa_{catalizador}} = \left[\frac{kg}{h} \cdot \frac{1}{kg_{catalizador}} \right] = \left[\frac{1}{h} \right] \quad (VIII)$$

El inverso de la velocidad espacial es el espacio tiempo (τ). Puede expresarse como el cociente masa de catalizador/flujo de reactivos con las dimensiones convenientes.

$$\tau = \frac{W_{catalizador}}{F_{reactivo}} = \left[\frac{\frac{g_{catalizador}}{mol_{reactivo}}}{h} = \frac{g \cdot h}{mol} \right] \quad (IX)$$

Estudios de reformado seco de metano concluyen que la conversión de reactivos tiene una relación inversa con el espacio velocidad. Un valor alto de espacio velocidad en el reformado de metano desfavorece la depositación de carbón, pues se disminuye el tiempo de residencia de los reactivos en el sistema catalítico pero también se promueven bajos rendimientos de reformado seco de metano [31].

2.3 Catalizadores heterogéneos másicos y soportados.

Aunque la actividad catalítica de las superficies metálicas ha sido conocida desde hace ya dos siglos, su uso ha evolucionado hacia el desarrollo de sistemas nanoestructurados donde un soporte (típicamente un óxido

metálico con gran área específica y estabilidad estructural) es utilizado para dispersar una superficie catalítica o fase activa, compuesta por infinidad de partículas metálicas de tamaño nanométrico. Los sistemas metal-óxido nanoestructurados con aplicaciones catalíticas se denominan genéricamente catalizadores soportados. El fenómeno catalítico ocurre en la superficie de las partículas metálicas de la fase activa, a diferencia de los catalizadores másicos, donde el fenómeno catalítico ocurre en la totalidad de la extensión volumétrica del catalizador; la aplicación de catalizadores másicos es específica y minoritaria en comparación con los soportados.

2.4 Adsorción

La adsorción es un fenómeno donde moléculas de un fluido que inciden en una superficie sólida son retenidas aumentando su concentración en tal superficie, mientras que el proceso contrario, en el cual las moléculas de gas retenidas en la superficie del adsorbente son liberadas a la fase fluida, se denomina desorción. Generalmente nos referimos a la superficie sólida como adsorbente y a la molécula adsorbida como el adsorbato; el estudio de la interfaz adsorbato-adsorbente permite conocer la magnitud de las energías involucradas y la cinética de los procesos de adsorción y desorción. La cuantitatividad de la adsorción y la desorción está basada en el estudio de sus aspectos energético y cinético, por lo que determinación de la isoterma de adsorción-desorción de los sistemas adsorbato-adsorbente es el medio

convencional para calcular parámetros texturales como el área específica, el volumen total de poros y la distribución de tamaño de poros [32].

2.4.1 Mecanismo de la adsorción.

El aspecto energético de las interacciones adsorbato-adsorbente es el más relevante en el estudio de interfaces sólido-fluido, ya que permite distinguir entre adsorción física y química. La adsorción física tienen como principal característica que la barrera energética para la adsorción es del orden de las fuerzas de van der Waals, mientras que en el caso de la adsorción química o quimisorción, las fuerzas son del orden de enlace covalente coordinado. Con base en ésta característica, resulta claro distinguir entre la quimisorción, que tiene carácter químicamente selectivo hacia sitios específicos en la superficie sólida, y la adsorción física, que ocurre de manera indistinta en toda la superficie e incluso en multicapas [33].

2.4.2 Estudio de la adsorción. Determinación de la porosidad y tamaño de partícula

La diferencia en el aspecto energético de la adsorción física y la quimisorción nos lleva a abordar una implicación en el estudio de la adsorción: mientras que la energía de adsorción química puede llevar a la modificación estructural de las moléculas, la adsorción física necesita discriminar entre las

fuerzas dipolo-dipolo propias de la interfase adsorbato-adsorbente y las vibraciones de enlaces entre los átomos en la superficie sólida.

Los modelos de adsorción como las isothermas de Langmuir, de Brunnauer-Emmet-Teller (BET) y Barret-Joyner-Halenda (BJH) han permitido el desarrollo de la adsorción física como herramienta de caracterización de superficies. La estructura porosa de soportes y sus parámetros de interés como la distribución de tamaño de poro, el volumen total de poro y el área específica de los soportes son medidos mediante adsorción física de gases. En el siguiente capítulo se comenta el uso de la teoría BET y la aproximación BJH en la determinación de isothermas de adsorción-desorción de soportes porosos.

La adsorción química instrumentada con fines cuantitativos está basada en su carácter selectivo. Los catalizadores heterogéneos soportados son materiales funcionales donde la selectividad de la quimisorción hace posible el estudio de interacciones adsorbato-adsorbente en sistemas nanoestructurados, Tales sistemas suelen mostrar propiedades fundamentalmente distintas en función de la estructura de sus superficies y así, partículas metálicas pueden ser caracterizadas sin tomar en cuenta la superficie donde están soportada. La quimisorción y su uso en la determinación de tamaño de partículas metálicas soportadas se describen en la siguiente sección.

2.4.3 Adsorción de gases en flujo.

La descripción fenomenológica de la adsorción y la desorción se puede abordar de manera simple considerando sistemas en los cuales la difusión de moléculas de adsorbato en la fase fluida y las interacciones adsorbato-adsorbente gobiernan la adsorción y la desorción. Sin embargo, esta no es una condición necesaria y otros modelos consideran además la perturbación creada por un flujo de un agente fluido acarreador en el equilibrio de adsorción-desorción, este hecho permite clasificar los métodos de análisis de superficies en métodos volumétricos, donde el equilibrio de adsorción-desorción se establece por difusión; en cambio, en los métodos dinámicos el equilibrio adsorción-desorción lo establece el transporte de masa en condiciones de flujo constante [34].

2.4.4. Relación entre la adsorción y la catálisis.

La adsorción química implica que el sistema adsorbato-adsorbente logre un nivel intermedio de energía mas bajo que la molécula en estado libre. Si la molécula se adsorbe químicamente y la energía de la interacción es suficiente para romper enlaces químicos se habla de una adsorción química disociativa, mientras que durante la adsorción química no disociativa los enlaces sufren modificaciones que se pueden detectar en estudios espectroscópicos [35]. En el estudio de mecanismos de reacción en catálisis heterogénea se asume que las moléculas se adsorben en sitios idénticos.

Según los fenómenos de adsorción, los mecanismos de reacciones catalizadas se clasifican en dos tipos: en el mecanismo Langmuir-Hinshelwood la rapidez de conversión de reactivos depende de la rapidez de reacción de las moléculas adsorbidas y del equilibrio adsorción-desorción; el mecanismo Eley-Rideal en cambio, se consideran reacciones entre moléculas adsorbidas tanto física como químicamente [32].

2.5 Caracterización de catalizadores.

Los catalizadores deben ser adecuadamente caracterizados con el fin de conocer su estructura, lo cual permite asociar propiedades fisicoquímicas y estructurales con propiedades catalíticas. Las técnicas de caracterización utilizadas se describen a continuación.

2.5.1 Adsorción física de N_2 .

La eficiencia de los fenómenos catalíticos tiene una dependencia fundamental con el área de catalizador disponible para la activación de los reactivos. La determinación de las propiedades texturales de los catalizadores, tales como el área específica, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro puede llevarse a cabo a cabo mediante la adsorción física de un gas en la superficie sólida a bajas presiones y a temperatura de ebullición del adsorbato.

Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en el equilibrio en el punto de ebullición (-196 °C) en un intervalo de presión manométrica inferior a 1 atm. Actualmente se usan instrumentos automatizados para determinar isothermas de adsorción-desorción de N₂ en una muestra del material sólido de masa conocida. Para ello, la superficie del material debe ser previamente limpiada de humedad e impurezas adsorbidas, mediante un tratamiento al vacío y a temperatura moderada.

La medición de una isoterma de adsorción consiste en la determinación de un perfil de presión relativa (p/p_0 , donde p es la presión manométrica en la celda de medición y p_0 es la presión de saturación del adsorbato) contra el volumen adsorbido de gas. La presión relativa debe ser medida en condiciones adecuadas de equilibrio de adsorción-desorción, que los instrumentos automatizados controlan con parámetros como el tiempo de equilibrio y la banda de tolerancia de la presión manométrica, que se pueden establecer a conveniencia.

Las isothermas de adsorción-desorción de los tipos IV y V corresponden a materiales con estructuras mesoporosas que presentan histéresis, cuya forma es característica de una forma específica de poros. Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, si el tamaño del poro está entre 2 y 50 nm, pertenece a la categoría de mesoporos [36].

El volumen total de poro es calculado a partir de la adsorción de nitrógeno en valores de presión relativa cercanas a uno mediante la siguiente fórmula:

$$V_{liq} = \frac{P_{atm} \times V_{ads} \times V_{m(N_2)}}{RT} \quad (X)$$

que tiene unidades de ml/g y donde V_{ads} es el volumen adsorbido a una presión relativa cercana a 1, R es la constante universal de los gases, P_{atm} es la presión atmosférica, T es la temperatura, y V_m es el volumen molar del adsorbato en estado líquido [37].

El cálculo de la distribución del tamaño de poros fue desarrollado a partir de la ecuación de Kelvin, es válido para mesoporos de forma regular donde el adsorbato se condensa en el interior de los poros que hacen las veces de capilares:

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(p/p_0)} \quad (XI)$$

donde r_k es el radio de Kelvin del poro donde ocurre la condensación del adsorbato a una presión relativa (p/p_0) determinada y R es la constante universal de los gases. La aproximación de Barret Joyner y Halenda (BJH) describe la condensación capilar en el interior de los poros y permite el cálculo de la distribución de tamaños [37].

El método de Brunauer-Emmett-Teller es el más ampliamente utilizado para determinar el área específica de sólidos, el método BET multipunto se expresa linealmente como función de la presión relativa de la siguiente manera:

$$\frac{1}{W((p_0/p) - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (XII)$$

donde W es el peso del adsorbato y W_m es el peso de adsorbato necesario para formar una monocapa de nitrógeno en la superficie del sólido con 100 % de cobertura, C es la constante BET y está relacionada con la energía de adsorción de la primera capa adsorbida.

La ecuación BET permite graficar los datos experimentales mediante una regresión lineal con $(1/W(p/p_0)) = f(p/p_0)$ en el intervalo $0.05 \leq p/p_0 \leq 0.35$ de la isoterma de adsorción, dando lugar a la gráfica BET con pendiente $s = (C-1)/W_m C$ y ordenada al origen $i = 1/W_m C$, por lo tanto, el peso de adsorbato necesario para formar la monocapa se puede calcular a partir de ambos como $W_m = 1/(s+i)$, y el área superficial (S_t), a partir de W_m como:

$$S_t = \frac{W_m N A_{st}}{M} \quad (\text{XIII})$$

N es el número de Avogadro, A_{st} es el área de la sección transversal del adsorbato y M es el peso molecular. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada ha sido enfática en la correcta presentación de los datos de adsorción de forma sistemática con el fin de evitar errores o interpretaciones erróneas de los procedimientos empleados [36].

2.5.2 Quimisorción de CO.

La quimisorción de una molécula sonda es una herramienta muy útil en la caracterización de catalizadores, se utiliza principalmente para determinar la dispersión de la fase activa de naturaleza metálica en la superficie del soporte.

Se define la dispersión (D) como el cociente del número de átomos de metal sobre la superficie entre el número total de átomos de metal, y se puede interpretar como la fracción de Pt metálico expuesto en la superficie de las partículas de Pt [38].

$$D = \frac{n_{\text{superficie}}^{\text{Pt}}}{n_{\text{total}}^{\text{Pt}}} \quad (\text{XIV})$$

Comúnmente se utilizan moléculas sonda en la quimisorción como el H₂, pero en el sistema Pt/CeO₂ el H₂ se disocia en dos átomos de hidrógeno, uno de ellos se quimisorbe en el Pt y el otro se absorbe en el soporte [39] interfiriendo en la cuantitatividad de la quimisorción. En cambio el CO no sufre quimisorción disociativa. Se quimisorbe en la superficie de Pt, ya sea de manera lineal Pt-CO o bien, una molécula de CO adsorbida en dos o más átomos de Pt.

En los experimentos de quimisorción de CO para determinar la dispersión de Pt en catalizadores de reformado, se cuantifica por análisis de gases la cantidad de CO quimisorbido sobre el Pt, asumiendo que la quimisorción es lineal en todos los casos. Conociendo la cantidad de moles de Pt totales en el material, es posible conocer la cantidad de Pt expuesto en la superficie de las partículas.

No obstante, es bien conocido que la superficie de óxido de cerio también experimenta la adsorción de CO para formar especies carbonatadas; es

decir, que en el sistema Pt/CeO₂ el CO podría quimisorberse tanto en la superficie de partículas de Pt como en la superficie del óxido de cerio [40].

Los sistemas nanoestructurados metal noble-óxido, suelen desarrollar interacciones en sus interfaces, la más conocida es la interacción fuerte metal-soporte [41], que modifica las propiedades adsorptivas de los átomos y los fenómenos de adsorción. Lo anterior afecta la cuantitatividad de la quimisorción de CO en Pt/CeO₂, pero cualitativamente, es útil para explicar observaciones hechas con otros métodos de caracterización.

La dispersión de los catalizadores se calcula mediante la relación entre el volumen y la superficie de las partículas de platino.

$$\Phi = \frac{6M_{Pt}n_s}{D\rho_{Pt}N} \quad (XV)$$

donde Φ es el tamaño promedio de partícula, M es la masa atómica del Pt, n_s es la proporción de átomos en la superficie de una partícula de Pt de forma esférica por unidad de área, D es el porcentaje de dispersión, ρ es el peso específico del Pt y N es el número de Avogadro. Se define la constante K_{Pt} como se muestra en la siguiente ecuación.

$$K_{Pt} = \frac{6Mn_s}{\rho_{Pt}N} \quad (XVI)$$

considerando la masa atómica del Pt como 195.1g/mol, su peso específico como 21.44 g/cm³ y una concentración de átomos de platino en la superficie por metro cuadrado (n_s) de 1.25x10¹⁵ átomos/cm². Finalmente, el tamaño de

partícula promedio de Pt se calcula con la constante K_{Pt} como: $\Phi = K_{Pt}/D$, donde K_{Pt} tiene un valor calculado de 11.33 Å.

$$\Phi = \frac{K_{Pt}}{D} \quad (\text{XVII})$$

2.5.3 Difracción de rayos X de polvos y refinamiento de estructura.

El uso de la difracción de rayos X como técnica de caracterización y análisis brinda información confiable para efectos de análisis cualitativo y cuantitativo. En la difracción de rayos X de polvos, los instrumentos con geometría Bragg-Brentano son los más ampliamente utilizados por la sencillez del arreglo óptico (θ - θ) [42]. Los catalizadores soportados son materiales de naturaleza policristalina y su perfil de difracción de rayos X se puede interpretar como la convolución del factor de estructura de las fases cristalinas presentes y de un complejo conjunto de funciones ya conocido.

El refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld es un procedimiento en el que la identificación de todas las fases y su información cristalográfica permiten la comparación de un difractograma modelo con el difractograma experimental. Empleando un algoritmo de mínimos cuadrados, los parámetros refinables del difractograma modelo se modifican hasta que la diferencia con el experimental es mínima [43].

La mayoría de los parámetros ajustables en un refinamiento de un difractograma de una muestra policristalina están asociados al ensanchamiento de línea, la intensidad de los picos de difracción y la función

que simula el fondo del difractómetro y el arreglo geométrico del haz de rayos X y permiten obtener información de la estructura cristalina de cada fase.

El código desarrollado por Hugo Rietveld [44], su implementación y el desarrollo de códigos como RIETAN y DBWS han sido puestos a disposición de la comunidad científica de manera gratuita, extendiéndose y creando nuevas versiones como FullProf [45]. El desarrollo la plataforma de cómputo personal catapultó su uso y actualmente los requisitos de hardware son triviales. FullProf se actualiza periódicamente y se puede ejecutar con la interfase WinPlotr en casi cualquier versión del sistema operativo Windows®.

El refinamiento de estructura por el método de Rietveld comprende el modelado de parámetros globales y particulares de las fases. Los parámetros globales se refieren al instrumento donde se determina el perfil de difracción como la función de fondo y la función instrumental del difractómetro, los parámetros particulares como factores de escala, intensidades de picos, ensanchamiento de picos, posiciones y ocupaciones atómicas y factores isotrópicos entre otros, dependen de las fases cristalinas presentes [46].

2.5.4 Microscopía electrónica de transmisión y barrido

La microscopía como herramienta de caracterización de sistemas nanoestructurados con aplicaciones catalíticas tiene una importancia capital. Su resolución y versatilidad permiten el análisis exhaustivo de una muestra.

Básicamente, un microscopio electrónico es un instrumento que genera un haz de electrones y lo acelera hacia un conjunto de lentes electromagnéticas que lo enfocan sobre la muestra, los electrones después de interactuar con tal muestra, son interceptados con detectores adecuados procesados digitalmente para la producción de imágenes y patrones de difracción, principalmente [47].

El desarrollo formal de la teoría de las interacciones del haz de electrones con el microscopio y la muestra, considera que los electrones se propagan en el vacío, aperturas y lentes con ecuaciones de onda similares a las de la luz, que han sido previamente establecidas en el campo de la Óptica. Aún después de interactuar con el objeto de análisis, el comportamiento de los electrones puede ser descrito en términos de éstas ecuaciones de onda [48].

La resolución y el contraste son características que se busca optimizar en la obtención de imágenes de microscopía electrónica, ambas dependen fundamentalmente del diseño del equipo. [49] La principal fuente de contraste en imágenes de microscopía es la amplitud (magnitud y fase) de las ondas que describen a los electrones del haz. El estudio del contraste en términos de la función de transferencia de contraste [50] ha permitido el desarrollo de accesorios y técnicas que confieren gran versatilidad a los microscopios electrónicos actuales.

Microscopía electrónica de alta resolución. La formación de imágenes en microscopía electrónica de alta resolución de materiales cristalinos está

estrechamente relacionada con los fenómenos de difracción de electrones, cuya descripción según la teoría de la difracción dinámica permite la interpretación de imágenes de microscopía y patrones de difracción. La difracción dinámica de electrones supone el límite para la resolución en una muestra cristalina y por lo tanto sirve para cristales extraordinariamente delgados (< 100 nm), por ello la preparación de la muestra es determinante en los resultados del análisis.

El contraste puede ser manipulado en el modo de operación de alta resolución con el uso de una apertura objetiva que permite seleccionar entre haces de electrones dispersados y transmitidos los más convenientes para la producción de una imagen. De éste modo, los electrones transmitidos -que son la mayoría en el haz- forman las imágenes de campo claro, mientras que los electrones difractados en proporciones minoritarias producen las imágenes en campo oscuro.

En términos prácticos, una imagen de microscopía electrónica de alta resolución es una distribución de amplitudes de onda que se detecta en una pantalla fluorescente y se digitaliza para poder ser interpretada como una imagen amplificada de la red cristalina. La distribución de amplitudes es producto de la perturbación de los electrones a causa del potencial cristalino de la muestra y los componentes del microscopio, que se describe matemáticamente en términos de una convolución de ecuaciones de onda que se expresan como función de su amplitud y fase.

Las micrografías de campo claro se obtienen con un detector axial de campo claro que colecta la distribución de amplitudes en el plano de la imagen (espacio real), la transformada de Fourier de la imagen equivale a la distribución de amplitudes del patrón de difracción de la muestra; el plano de difracción corresponde al espacio recíproco y permite obtener toda la información cristalográfica posible de la muestra [51].

Microscopía electrónica de transmisión por barrido. El modo de operación de barrido por transmisión en un microscopio electrónico es ópticamente equivalente al modo de transmisión. El tratamiento formal de los fenómenos de difracción ha sido abordado de manera distinta al de transmisión, pues la distribución de amplitudes no contiene contraste de fase, como en el modo de alta resolución. Aunque el contraste obtenido en las imágenes de transmisión por barrido se debe a la magnitud de la amplitud de onda, el modo de operación de transmisión por barrido tiene el potencial analítico mas prometedor al no estar limitado por la aberración cromática de las lentes.

De manera equivalente al modo de operación de transmisión y alta resolución, el haz transmitido puede ser interceptado con detectores axiales de campo claro y espectrómetros. Pero además, los haces dispersados pueden ser colectados con detectores anulares y producir imágenes de campo oscuro. Si el detector anular tiene el tamaño adecuado para colectar electrones dispersados a grandes ángulos, el contraste en la imagen

producida se debe a la potencia dispersora de los átomos de la muestra y en particular, de la masa de los átomos presentes en la muestra. A este modo de producción de imágenes se denomina contraste Z [52].

Los modos de operación de alta resolución y barrido por transmisión pueden ser conjuntados en un solo equipo de microscopía, gracias al desarrollo de emisores de campo, haces acelerados al alto voltaje, correctores de aberraciones y detectores con eficiencias mayores, sin embargo, solo la correcta aplicación de cada técnica, así como su correcta interpretación pueden lograr la caracterización completa de la estructura local de un material [53]. Los catalizadores heterogéneos, materiales policristalinos y polifásicos pueden ser correctamente caracterizados utilizando diversas herramientas de microscopía electrónica, pudiendo obtener desde información cristalográfica de una muestra, hasta la distribución espacial de las partículas metálicas en los soportes.

2.5.5 Análisis termoprogramado (Reducción y oxidación a temperatura programada)

Las modalidades más empleadas del análisis termoprogramado en la caracterización de catalizadores de reformado, son la reducción (TPR) y la oxidación (TPO) a temperatura programada, Por lo general, se utiliza un reactor donde se establecen las condiciones de temperatura y concentración de gas oxidante o reductor, así como un sistema de análisis químico con el

cual se monitorean los productos de la reacción del agente reductor u oxidante, según sea el caso, mientras un incremento lineal de temperatura tiene lugar en el reactor. Un sistema de análisis químico está acoplado al reactor, dependiendo de los requisitos de identificación y cuantificación de productos de reacción. El más ampliamente utilizado es el detector de conductividad térmica, un dispositivo que mide cambios en la conductividad térmica de una mezcla de gases, calibrado previamente respecto a un flujo de gas de referencia con corriente y temperatura constantes. Su durabilidad y la reproducibilidad de sus resultados han extendido su uso [54]. Cuando se requiere alta sensibilidad en el análisis una opción son los analizadores residuales de gases (RGA), donde se utiliza un espectrómetro de masas para cuantificar los gases. Los equipos empleados tienen analizadores de masas de tipo cuadrupolo y detectores como los multiplicadores de electrones secundarios y campanas de Faraday, que detectan gases cuyas concentraciones equivalen a presiones parciales de 10^{-10} torr [55].

Reducción a temperatura programada (TPR). Generalmente, los catalizadores son caracterizados mediante reducción a temperatura programada para conocer las propiedades redox de las especies catalíticamente activas. El experimento consiste básicamente en el registro de una señal de intensidad de un detector de conductividad térmica como función de la temperatura de la muestra, que se encuentra dentro del reactor en un flujo constante de gas reductor. El gas reductor está disuelto en un gas acarreador en una

concentración menor al 20% v/v, dependiendo de la cantidad de catalizador que se caracteriza [56]. El gas de referencia más utilizado para detectores de conductividad térmica en experimentos de TPR es el argón. Su uso se justifica porque permite aumentar la relación señal ruido de los detectores.

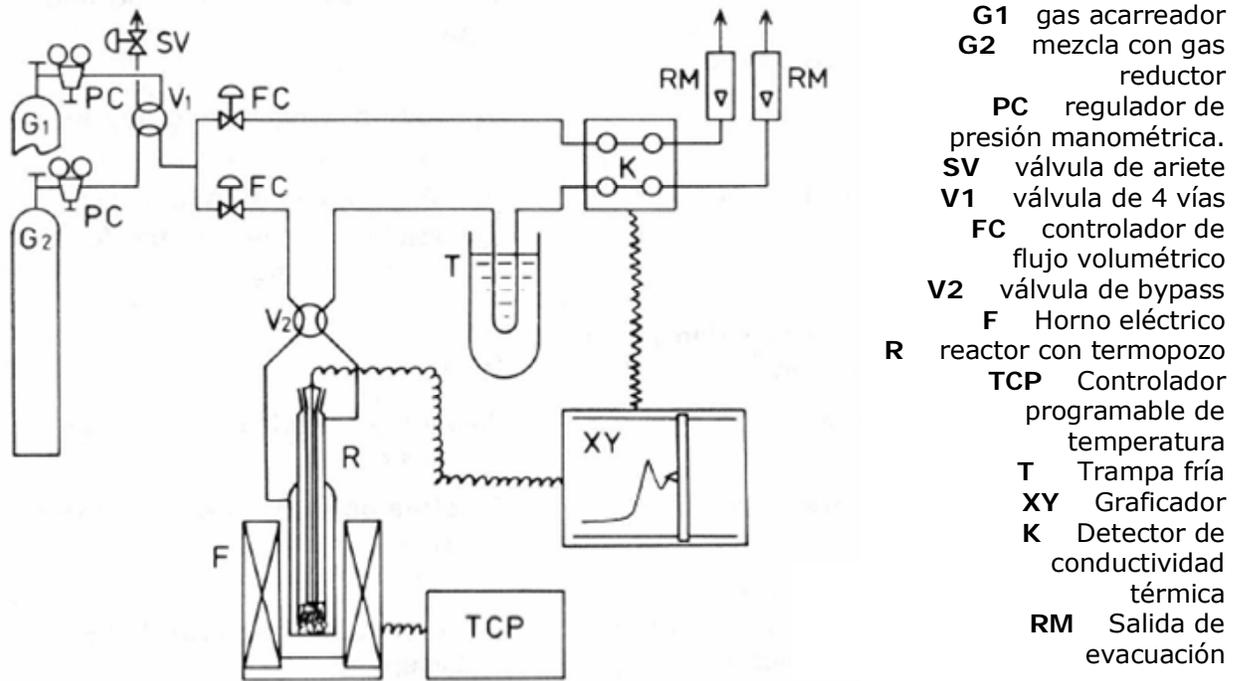
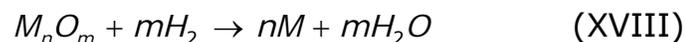


Figura 1. Arreglo de Rogers-Anemomiya-Robertson [50] para la instrumentación de experimentos de reducción a temperatura programada

Un perfil de reducción a temperatura programada es una curva de intensidad de señal contra la temperatura del reactor; el área bajo la curva representa un consumo de gas reductor, que previamente calibrado y se asocia a la cantidad de reductor necesaria para reaccionar con las especies reducibles del catalizador de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



Oxidación a temperatura programada (MS-TPO). La reducción a temperatura programada se instrumenta con fines de caracterización. En el caso de los catalizadores de reformado permite la cuantificación del carbón depositado por efecto de la descomposición térmica. Lo anterior es importante en términos de la tendencia de los catalizadores a resistir la desactivación por efecto de la obstrucción de las partículas catalíticas [57]. El experimento consiste en someter el catalizador a un calentamiento y simultáneamente, flujo de O_2 , monitoreando la formación de CO_2 conforme se lleva a cabo la reacción en la superficie del catalizador como función de la temperatura con la siguiente estequiometría:



El análisis por espectroscopía de masas del efluente de salida del reactor se justifica porque los detectores de conductividad térmica no pueden discriminar especies químicas en una mezcla de gases, lo cual si puede hacerse en un espectrómetro de masas con el sistema de detección adecuado. Una curva en una gráfica de intensidad de señal contra temperatura de reacción, se asocia de manera directa a la presión parcial de un gas en el efluente de salida del reactor. El área bajo la curva ha sido previamente calibrada con un volumen conocido de CO_2 .

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL.

3.1 Preparación de catalizadores.

Los catalizadores de Pt soportados en cerianita y γ -alúmina fueron preparados por el método de impregnación clásica, a partir de los precursores respectivos (acetilacetonato de platino y ácido hexacloroplatínico). Básicamente, la preparación de los catalizadores consistió en dos etapas, la preparación del soporte catalítico y la incorporación de la fase activa, procedimientos que se describen a continuación.

3.1.1 Preparación de soportes.

En esta etapa se busca obtener óxido de aluminio y óxido de cerio, que funcionen como soportes de la fase activa del catalizador. El óxido de cerio (cerianita) se prepara por el método de precipitación y el óxido de aluminio (γ -alúmina) a partir de una muestra comercial.

Óxido de aluminio (III). Se utilizó γ -alúmina (Al_2O_3) Rhone Poulenc 200 m^2/g . La alúmina fue molida en un mortero de ágata hasta formar un polvo blanco fino que fue calcinado en una mufla durante 4 horas a 800 °C.

Óxido de cerio (IV). El óxido de cerio (CeO_2) fue preparado por precipitación de solución homogénea a partir de soluciones acuosas de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y urea ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), la mezcla inicial de éstas soluciones tenía un pH de 5, que fue ajustado hasta 1 con solución 1M de ácido nítrico, la mezcla de todos los reactivos en solución homogénea se agitó de manera continua a temperatura de reflujo durante 12 h, el sólido precipitado fue centrifugado, decantado y luego secado a 60 °C durante 12 horas en estufa: finalmente, fue calcinado en un crisol cerámico durante 4 horas a 800 °C en una mufla para obtener óxido de cerio (IV) color amarillo pálido.

3.1.2 Incorporación de la fase activa.

Los soportes son entonces sometidos a la etapa posterior, donde se les incorpora la fase activa por impregnación. Se nombrarán en lo sucesivo con las dos letras iniciales del precursor de Pt en el precursor utilizado y del respectivo soporte; así, las claves AcPtCe, AcPtAl, ClPtCe y ClPtAl, harán referencia a catalizadores de Pt impregnados a partir de acetilacetato de platino (Ac) y ácido hexacloroplatinato (Cl), soportados en óxido de cerio (Ce), o γ -alúmina (Al), respectivamente.

Limpieza del soporte. Tanto el óxido de cerio como el óxido de aluminio fueron sometidos a un calentamiento en estufa a 100 °C durante 12 h antes de ser impregnados, el objetivo de éste procedimiento, es eliminar humedad de la superficie del óxido.

Impregnación. Con el objetivo de poner en contacto al soporte con la solución de precursor de Pt, cantidades apropiadas de soluciones de acetilacetato de platino (II) ($\text{Pt}(\text{acac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) en acetona, y acuosa de hexacloroplatinato de hidrógeno (H_2PtCl_6), fueron agitadas en presencia de muestras del soporte respectivo (óxido de cerio o óxido de aluminio), para que la carga final de Pt en el material fuese de 1.5 % en peso respecto de la masa del catalizador. La agitación se mantiene durante el tiempo necesario para que un calentamiento suave evapore a sequedad el disolvente, de manera que al final, se obtenga un polvo seco de color uniforme.

Tratamiento de activación. Los sólidos obtenidos fueron secados en una estufa a 60 °C. Muestras de cada uno de ellos, fueron activadas con tratamientos de calcinación en flujo de aire a 500 °C durante 2 horas y de reducción a 600 °C en flujo de H_2 durante 2 horas. Una vez activados, los catalizadores se encuentran en su forma reducida (partículas metálicas de Pt^0). Su denominación se establece en la tabla 2 en el siguiente capítulo.

Adicionalmente, se preparó una serie de catalizadores Pt/ CeO_2 1.5 % p/p con acetilacetato de Pt. Se utilizó el mismo método de impregnación que los catalizadores descritos anteriormente y el mismo soporte de óxido de cerio. En lo sucesivo, nos referiremos a ésta serie como APC-OXR, donde O y R indican flujo de gas oxidante o reductor y X representa una temperatura propia del tratamiento de activación, según el caso. Esta serie de catalizadores permitirá resaltar propiedades estructurales de los materiales

como consecuencia de su preparación y su relación con su desempeño catalítico. Se listan en la tabla 3 del siguiente capítulo.

3.2 Caracterización de los catalizadores.

La caracterización de los catalizadores tiene por objetivo conocer propiedades físicas y químicas de los catalizadores. Para los propósitos de éste trabajo, se pueden agrupar como técnicas que pueden utilizarse antes y después de la evaluación catalítica, principalmente porque la cantidad de catalizador que se somete a las condiciones de reformado es menor a la necesaria para su análisis por otra técnica, la microscopía electrónica y la adsorción de nitrógeno son viable antes y después del reformado, mientras que la difracción de rayos X sólo es posible para los catalizadores frescos; los experimentos de reducción y oxidación a temperatura programada o quimisorción de CO se utilizan para conocer una propiedad de los catalizadores antes o después de ser evaluados en el reformado de metano.

3.2.1 Difracción de rayos X de polvos.

Identificación cualitativa de fases cristalinas. Para confirmar que las fases cristalinas existentes en los catalizadores fuesen únicamente las concernientes a las de los soportes catalíticos y la fase activa, los catalizadores fueron caracterizados por medio de difracción de rayos X de polvos. Se utilizó un difractómetro Bruker AXS modelo D8 Advanced en

configuración θ - θ , equipado en un ánodo de Cu móvil operado a 40 mV y 30 mA, lo que permite obtener radiación Cu K α ($\lambda=1.540$ Å) para la difracción, así como un detector móvil de centelleo precedido por un monocromador de grafito. Se programan 0.5 segundos de tiempo de conteo y un paso de 0.05°.

Refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld. Los difractogramas de los catalizadores fueron analizados para un refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld. El refinamiento de parámetros de estructura y composición del material y la función de fondo del difractómetro, fue realizado con el programa FullProf Suite 2006 de Juan Rodríguez-Carbajal utilizando la interfaz gráfica WinPlotr [44]. El programa está basado en el método desarrollado por Hugo Rietveld [45] para el refinamiento de perfiles de difracción de neutrones por policristales. El refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld permite calcular tamaño y textura de cristales y parámetros de celda unitaria de cada una de las fases presentes.

3.2.2 Adsorción física de nitrógeno.

Los catalizadores fueron caracterizados por adsorción física de nitrógeno a 77 K para calcular las propiedades texturales, el cálculo del área específica es posible por medio de la teoría BET, y la distribución de tamaño de poros y el

volumen total de poro con la aproximación de Barret, Joyner y Halenda a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂.

Las isothermas de soportes y catalizadores fueron determinadas en un equipo Autosorb-1 de Quantachrome Instruments, equipado con baño de nitrógeno líquido, celdas de vidrio de baja porosidad y desgasificadores de muestras. Cada muestra (aproximadamente 30 mg) fue desgasificada a 200 °C al vacío para limpiar la superficie del material.

El equipo Autosorb-1 es operado por una computadora utilizando el programa AS1WIN[®] Autosorb-1 versión 1.5 desarrollado por Quantachrome Instruments (2004), que permite realizar los cálculos de área BET, volumen de poro y distribución de tamaño de poro. Los parámetros de tolerancia y tiempo de equilibrio, asociados a las condiciones de equilibrio de la presión relativa utilizados durante las mediciones fueron respectivamente 3 y 2 para todos los materiales estudiados, permitiendo realizar mediciones con errores relativos de 10% para los materiales de área específica baja y de 2% para materiales con área específica alta.

3.2.3 Reducción a temperatura programada.

Los catalizadores fueron caracterizados también por reducción a temperatura programada usando H₂ al 5% en Ar, estos experimentos se realizaron en un equipo RIG-100 de In-Situ Research Instruments equipado con reactor de cuarzo de 8 mm de diámetro interno y lecho fijo de material cerámico

poroso. El instrumento cuenta con válvulas de control de flujo de gases, detector de conductividad térmica para monitorear el consumo de H₂ y un horno con control de temperatura hasta 1000 °C.

La alimentación de la mezcla de H₂ 5% en Ar (30 ml/min), fue sincronizada con el incremento lineal de temperatura (10°C/min), para obtener curvas de intensidad de señal del detector de conductividad térmica (proporcional al consumo de H₂ en el proceso) como función de la temperatura de reducción. Los experimentos TPR fueron instrumentados para los catalizadores antes y después del tratamiento de activación, para observar la descomposición de los precursores de Pt impregnado y la reducción de Pt (IV). El agua formada en la reducción es atrapada con sílica absorbente con indicador de humedad antes de llegar al detector de conductividad térmica para evitar que interfiera en la señal del detector TCD.

3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión.

La microscopía electrónica se ha convertido en una de las herramientas más útiles en la caracterización de sistemas nanoestructurados con propiedades catalíticas a pesar de que su uso es primordialmente cualitativo. El microscopio electrónico utilizado en la caracterización de los catalizadores estudiados es un JEOL 2010 FEG, equipado con un emisor de campo ZrO₂/W tipo Schottky; el haz de electrones es operado a 200 kV y la constante de

aberración de la lente objetiva es de 0.5 mm; lo anterior le permite lograr una resolución de 1.9 Å.

Cada muestra fue preparada en rejillas de Cu recubiertas de carbón amorfo (Structure Probe Inc. Supplies, 200-400 mesh), en las que se incorpora la muestra a caracterizar por el método de preparación seca; éste método consiste básicamente en que 10 mg de la muestra a caracterizar se muelen entre dos portaobjetos de cristal, cuidando que la muestra quede bien extendida sobre uno de los portaobjetos, la rejilla se pone directamente en contacto con la muestra extendida sobre el portaobjetos y se le presiona levemente, al final, se elimina el exceso de muestra con aire comprimido.

Modo HRTEM. En el modo de operación de transmisión en alta resolución, se buscó obtener imágenes que permitieran confirmar la estructura cristalina del catalizador, y detectar cambios como sinterización de partículas, formación de fases cristalinas como intermetálicos u oxicarbonatos, o migración del soporte. Lo anterior es de vital importancia, ya que los cambios en la estructura de las fases e interfaces cristalinas suelen tener influencia determinante en la actividad de los catalizadores. El análisis de las micrografías obtenidas en el modo de operación de alta resolución con el programa Digital Micrograph 3.7.0 for GMS 1.2 [58], permite identificar fases cristalinas por la medición de ángulos y distancias interplanares y asignación de ejes de zona de los patrones de Fourier de cada imagen.

Modo de operación HAADF-STEM. Cuando el microscopio electrónico es operado en el modo STEM, el haz de electrones barre el área de la imagen interactuando con los átomos de la muestra. Las imágenes de contraste Z se utilizaron para determinar la distribución de tamaños de partículas de Pt en los catalizadores antes y después de actividad catalítica en condiciones de reformado seco. La diferencia en los pesos atómicos de los átomos de Pt y Ce o Al y el ángulo de dispersión determinado por la posición del detector anular, permiten un contraste adecuado para realizar un muestreo representativo de la distribución del tamaño de partículas de Pt en los catalizadores. La determinación de las distribuciones de tamaños de partículas de Pt fue realizada para comparar directamente cada catalizador antes y después de ser sometidos a condiciones de reformado seco y determinar el grado de desactivación de los catalizadores por efecto de la sinterización de partículas de Pt. Las imágenes obtenidas por contraste Z fueron analizadas con el programa Digital Micrograph 3.7.0 for GMS 1.2 para elaborar histogramas de tamaños de partículas de cada muestra analizada. Para asegurar la representatividad de la muestra, hubo que considerar micrografías con un intervalo amplio de ampliaciones.

3.2.5 Quimisorción de monóxido de carbono (CO).

Se utilizó la quimisorción de CO para determinar el porcentaje de dispersión de Pt en los catalizadores. Se considera que la quimisorción de CO es

selectiva para el Pt, que cada muestra logra cobertura de 100% del Pt expuesto y que la quimisorción Pt/CO es lineal y para partículas de cualquier tamaño. El experimento se describe por etapas a continuación.

Proceso de activación. Utilizando el equipo multitareas RIG-100 de ISRI, muestras de 100 mg de cada catalizador se sometieron a tratamientos térmicos de 400 °C durante 1 h con flujo simultáneo de 30 ml/min de H₂, la evacuación con He permitió mantener el Pt reducido hasta que el CO fue suministrado. Para establecer el equilibrio de quimisorción de manera rápida y segura en el régimen de flujo, el experimento fue realizado a temperatura ambiente.

Inyección de pulsos de gas. El experimento de quimisorción consiste en la inyección de volúmenes de CO (0.5 ml, 5%), acarreados con He al reactor que contiene la muestra a caracterizar. El número de pulsos inyectados debe garantizar la formación de una monocapa de CO quimisorbida en toda la superficie del Pt con una estequiometría 1:1. La cantidad de CO quimisorbida es monitoreada con el detector de conductividad térmica del instrumento RIG-100 y la cuantificación está basada en la calibración previa de un pulso de CO de volumen y concentración conocida.

3.2.6 Oxidación a temperatura programada.

Los experimentos de oxidación a temperatura programada fueron utilizados de dos maneras distintas para los catalizadores AcPtAl, AcPtCe, ClPtAl y

ClPtCe; por una parte, muestras de 50 mg de los catalizadores mencionados fueron sometidos a las mismas condiciones de reacción de reformado seco; por otra parte, procesos de descomposición de metano fueron realizados con los mismos catalizadores como se describe a continuación.

Deposición de carbón durante el reformado seco. 50 mg de cada catalizador (AcPtCe, AlPtAl, ClPtCe y ClPtAl) fueron sometidos a condiciones de reformado seco idénticas a las que se describen en la siguiente sección.

En una segunda etapa, el carbón depositado en cada catalizador fue gasificado a alta temperatura en presencia de O₂ por medio de la reacción VI (capítulo I).

Reacción de oxidación con incremento lineal de temperatura. En ésta etapa, el reactor de cuarzo con la muestra del catalizador se sometió a un calentamiento con incremento constante de temperatura de 10 °C/min, con flujo de una mezcla de O₂ al 20 % v/v en He en el intervalo de temperatura de 200 a 800 °C. Al inicio de cada experimento, fue sincronizada la medición del dióxido de carbono resultante de la reacción con un espectrómetro de masas Residual Gas Analyzer HR20 (Hiden Analytical) con sistema de ionización por bombardeo electrónico, analizador de masas de tipo cuadrupolo y detector tipo multiplicador de electrones secundarios. Una válvula dosificadora operada al alto vacío (2.5×10^{-6} mbar) muestrea el flujo de salida del reactor en el horno, lo que garantiza una medición representativa de la concentración de CO₂ en el efluente de salida. Cada

experimento permite obtener una curva de presión parcial de CO_2 en el flujo de salida como función de la temperatura de reacción, los máximos en la señal obtenida se interpretan como el valor característico de temperatura en que el carbón depositado es gasificado y ello depende de las propiedades estructurales del mismo.

3.2.7 Descomposición de metano.

Los experimentos de descomposición de metano determinan comparativamente la tendencia de los catalizadores a formar depósitos de carbón en sus superficies. Cada catalizador fue sometido a un flujo de CH_4 a $700\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura en que se favorece termodinámicamente la descomposición de metano.

Los catalizadores AcPtCe, AcPtAl, ClPtCe y ClPtAl (50 mg de cada uno), fueron colocados uno a la vez en un microrreactor de cuarzo de 6 mm de diámetro, dentro de un horno eléctrico. Un tratamiento de activación idéntico al utilizado para los experimentos de actividad catalítica, fue aplicado y al terminar,, un flujo moderado de Ar se utilizó para purgar el gas reductor del microrreactor, se elevó la temperatura del reactor hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia del flujo de argón que se utilizó como acarreador y enseguida se inyectaron 10 pulsos de 0.5 ml de una mezcla de CH_4 al 20% en He. La composición química de los gases a la salida del reactor para cada inyección de metano fue analizada con el espectrómetro de masas RGA HR20 QMS. Un total de 10

inyecciones de metano a 700 °C fueron hechas para cada catalizador, cuya comparación directa permitirá establecer la influencia del soporte en la inhibición de la depositación de carbón en los catalizadores estudiados, comparando la cantidad de CO formado durante la inyección de pulsos.

3.3 Evaluación de la actividad catalítica.

El sistema de reacción empleado en éste trabajo se muestra en la figura 2. Es un sistema en microescala para evitar los efectos de la difusión radial de reactivos y la transferencia de calor. El microrreactor tiene 4 mm de diámetro interno y está construido en cuarzo, con un lecho de lana de cuarzo. La temperatura es establecida con un controlador electrónico digital programable, los gases reactivos CH₄ y CO₂ ambos al 20 % v/v en He son alimentados al reactor con válvulas de control de flujo volumétrico.

El análisis de reactivos y productos a la salida del reactor en los experimentos de actividad catalítica fue realizado por cromatografía de gases en un cromatógrafo GowMac HP 570. Un inyector neumático automatizado suministra 1.0 ml de mezcla de gases de la salida del reactor en cada inyección a una columna empacada Carboxen 1000 (mesh 100) de 0.6 mm de diámetro, 4 metros de longitud y flujo de He como fase móvil que resuelve la mezcla a 150 °C . El sistema de detección consiste en un detector de conductividad térmica operado a 180 °C con una corriente de 100 mA en flujo de helio, que utiliza como referencia. Los experimentos de actividad

catalítica tanto en función de la temperatura como isotérmicos fueron realizados en el sistema de reacción previamente descrito y los cromatogramas resultantes fueron registrados en un integrador.

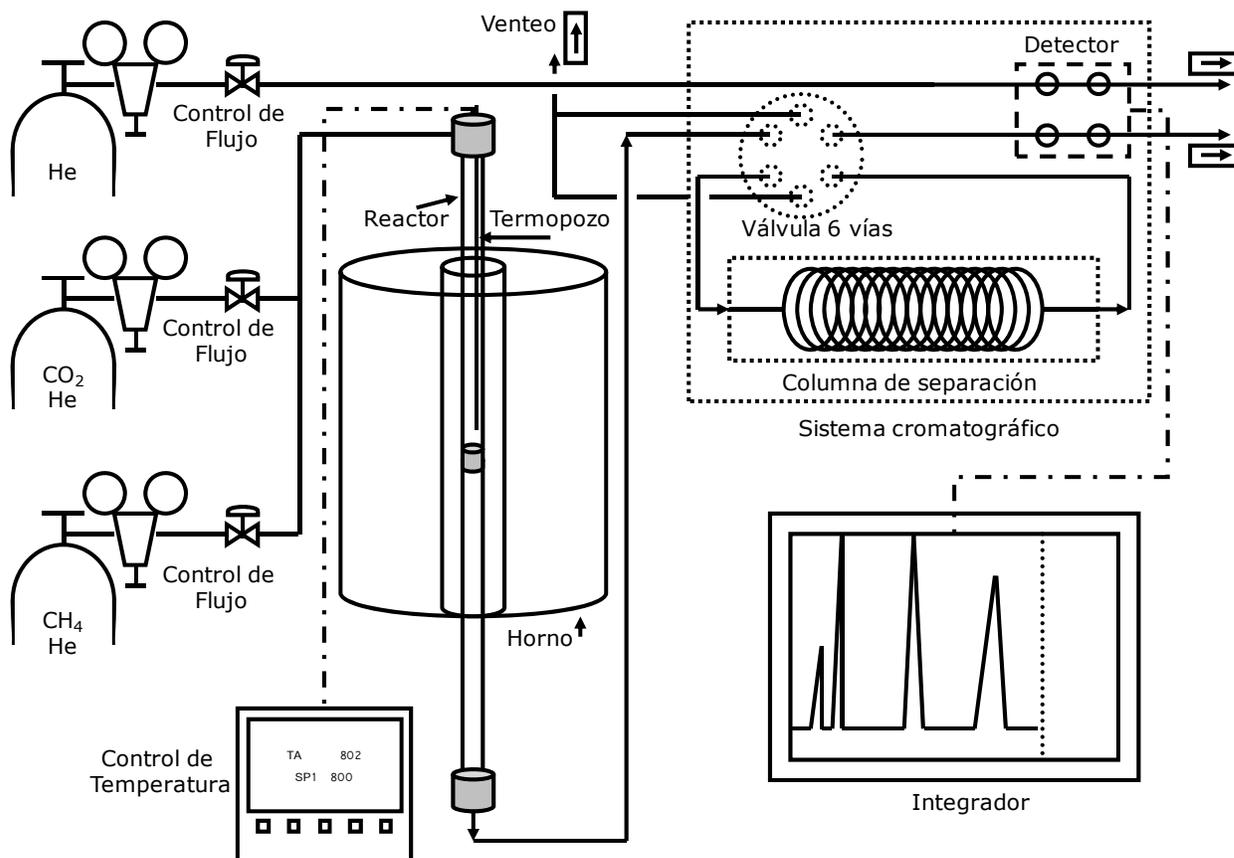


Figura 2. Esquema general de un sistema de reacción en lecho fijo y flujo continuo.

3.3.1 Tratamiento de activación.

En éste tratamiento se busca que el catalizador tenga una superficie libre de humedad y el Pt se encuentre reducido. Para ello se somete a un calentamiento hasta 600 °C con una rampa de 10 °C/min y flujo de H₂ durante 1 hora para finalmente, evacuar el reactor con He. Si el experimento determina la actividad catalítica contra la temperatura, la muestra de

catalizador se enfría en el flujo de gas inerte hasta 300 °C. En cambio, si el experimento determina la actividad catalítica como función del tiempo a temperatura constante, la muestra de catalizador se calienta hasta 800 °C con incremento uniforme de 10 °C/min.

3.3.2 Alimentación de reactivos.

Una vez que el tratamiento de activación termina, flujos de CH₄ al 20 % en He y de CO₂ 20 % en He de 100 ml/min cada uno para un total de 200 ml/min son alimentados al reactor. Una alimentación de reactivos en tales proporciones a un sistema de reacción donde se localizan 10 mg de catalizador, se describe de manera más generalizada empleando las unidades de espacio velocidad expresada en términos de la masa y volumen del catalizador (WHSV y GHSV) tiene los valores siguientes:

Tabla 1. Espacio velocidad en el reformado seco de metano.

Espacio velocidad	Dimensionalidad	Catalizador	
		Pt/Al ₂ O ₃	Pt/CeO ₂
GHSV	$[\text{ml}_{\text{reactivo}}/\text{hora} \times \text{ml}_{\text{catalizador}}] = \text{h}^{-1}$	75000	238800
WHSV	$[\text{Kg}_{\text{reactivo}}/\text{hora} \times \text{Kg}_{\text{catalizador}}] = \text{h}^{-1}$	85	85

La primera inyección de gases de reacción se alimenta directamente al cromatógrafo, para efectos de calibrar la respuesta del detector, sin que los reactivos entren en contacto con el catalizador, para lo cual el flujo de gases reactivos es desviado por un circuito de *bypass*, directamente al cromatógrafo sin pasar por el reactor catalítico. La calibración de la señal

constituye una medida directa de la concentración de cada uno de los reactivos alimentados. Una vez que tres inyecciones de flujo de reactivos han sido realizadas por el circuito de *bypass* para promediar la señal calibrada, el flujo de gases reactivos es dirigido hacia el reactor de cuarzo donde se localiza el catalizador y se mantiene constante a lo largo del experimento.

3.4 Perfil de actividad catalítica vs temperatura.

Una vez que el tratamiento de activación ha sido realizado y el flujo de gases calibrado, el experimento consiste en realizar inyecciones periódicas del caudal de salida al cromatógrafo con un tiempo de equilibrio de 15 minutos para la temperatura inicial, luego, la temperatura del reactor se incrementa con ayuda de un controlador en intervalos de 50 °C desde 300 hasta 800 °C. Debido a que la reacción de reformado es endotérmica, se mantiene la temperatura de reacción constante en cada intervalo durante unos 15 a 20 minutos, antes de inyectar para realizar el análisis de productos.

3.5 Actividad como función del tiempo a temperatura constante (desactivación).

Los experimentos de desactivación catalítica tienen como objetivo, evaluar la conversión de reactivos como función del tiempo mientras la reacción transcurre a 800 °C con un espacio velocidad ($WHSV_{CH_4}$) de 85 h^{-1} . Cada experimento tiene una duración de 24 horas durante las cuales, se puede

estimar la diferencia en el porcentaje de conversión de reactivos respecto a la conversión en el tiempo cero. La concentración de gases de la salida del reactor fue monitoreada con el sistema cromatográfico descrito al inicio de ésta sección.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

La tabla 2 muestra los catalizadores obtenidos por impregnación en óxido de aluminio y óxido de cerio con soluciones de los precursores de Pt utilizados. La última columna contiene las claves con que nos referiremos en lo sucesivo a los catalizadores; esta serie de catalizadores recibió un tratamiento de activación en flujo de aire a 500 °C durante 2 horas, seguido de una reducción en flujo de H₂ a 600 °C durante dos horas; el contenido nominal de Pt es de 1.5 % p/p en cada catalizador.

Tabla 2. Catalizadores de reformado soportados en alúmina y ceria con los precursores acetilacetionato de platino y ácido hexacloroplatínico.

Muestra (Precursor)	Soporte	Clave
<i>Pt / Al₂O₃ (acetilacetionato de Pt)</i>	γ - alúmina	<i>AcPtAl</i>
<i>Pt / Al₂O₃ (ácido hexacloroplatínico)</i>	γ - alúmina	<i>ClPtAl</i>
<i>Pt / CeO₂ (acetilacetionato de Pt)</i>	ceria	<i>AcPtCe</i>
<i>Pt / CeO₂ (ácido hexacloroplatínico)</i>	ceria	<i>ClPtCe</i>

Una segunda serie de catalizadores soportados en óxido de cerio a partir de acetilacetionato de platino, fue preparada de manera idéntica al catalizador AcPtCe, pero con distintos tratamientos de calcinación y reducción como se

muestra en la tabla 3. Esta serie de catalizadores fue utilizada para determinar el efecto del tratamiento de activación en la actividad catalítica.

Tabla 3. Catalizadores de Pt soportados en ceria de acetilacetato de Pt con distintos tratamientos de activación y sus claves de identificación.

Muestra	Tratamiento térmico	Clave
<i>AcPtCe (seco)</i>	H ₂ , 400 °C	APC-R400
	H ₂ , 600 °C	APC-R600
	Aire, 500 °C	APC-O500
	Aire, 500 °C, H ₂ , 800 °C	APC- O500R800

4.1 Adsorción física de nitrógeno

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ fueron determinadas para los catalizadores de la tabla 3 y sus respectivos soportes, con el propósito de conocer tanto el efecto de la impregnación de los precursores de platino como de el efecto de las condiciones de reacción después de 24 horas de reformado de metano en la textura de los soportes.

Las isothermas de soportes y catalizadores antes de ser sometidos al reformado (AR) muestran histéresis asociadas a condensación capilar y corresponden a isothermas de tipo IV típicas de materiales mesoporosos. Las isothermas de catalizadores soportados en alúmina tienen histéresis de tipo H1; en cambio, las histéresis de isothermas de ceria y catalizadores

soportados en ceria son de tipo H3. Las isothermas de catalizadores son casi idénticas a los de sus respectivos soportes.

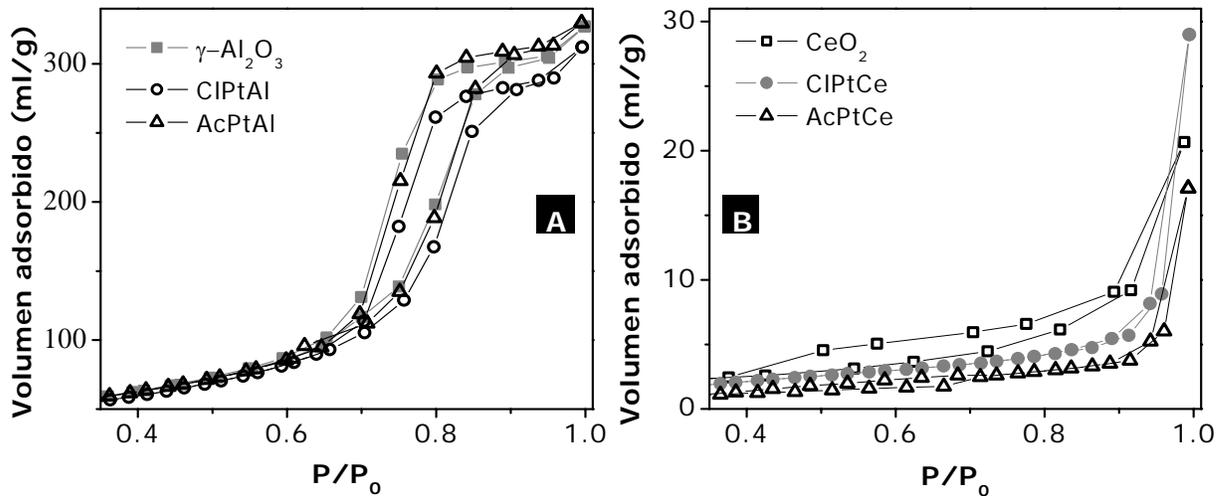


Figura 3. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores después del reformado soportados en [A] alúmina y [B] ceria, y sus respectivos soportes en el intervalo $0.35 < p/p_0 < 1$.

La figura 3 muestra las isothermas de soportes y de los catalizadores después del reformado; la isoterma del catalizador CIPtAl se desplaza hacia valores menores de volumen adsorbido y las isothermas de los catalizadores soportados en ceria no pierden su histéresis después del reformado.

La tabla 4 muestra los valores de área específica y volumen total de poro para cada uno de los catalizadores antes (AR) y después (DR) de 24 horas de reacción a $800\text{ }^\circ\text{C}$, así como los respectivos soportes; hacemos notar que el área específica de los 4 catalizadores es mayor antes que después de reacción; el volumen total de poro de los catalizadores también sufre cambios por efecto de las condiciones del reformado. El error relativo

intrínseco a la medición es de 2 y 10% para materiales basados en alúmina y ceria, respectivamente.

Tabla 4. Propiedades texturales de catalizadores y soportes determinadas por el método BET multipunto. (AR, antes de reacción y DR, después de reacción).

<i>Muestra</i>	<i>Antes o después de 24 h de reacción</i>	<i>Área específica (m²/g)</i>	<i>Volumen de poro (mL/g)</i>
<i>γ-alúmina</i>	-	172	0.50
<i>AcPtAl</i>	AR	168	0.47
	DR	171	0.50
<i>ClPtAl</i>	AR	175	0.48
	DR	162	0.47
<i>ceria</i>	-	7	0.042
<i>AcPtCe</i>	AR	6	0.040
	DR	3	0.026
<i>ClPtCe</i>	AR	7	0.048
	DR	6	0.044

De manera general, se observa que las isotermas de materiales basados en alúmina son texturalmente estables ante la impregnación del platino y el reformado, con excepción del catalizador donde se utilizó hexacloroplatinato como precursor de Pt; las isotermas de materiales basados en ceria a su vez, se muestran texturalmente estables ante la impregnación, pero inestables ante las condiciones del reformado seco de metano.

4.2 Difracción de rayos X de polvos

La difracción de rayos X permitió confirmar la presencia de cerianita correspondiente a la fase cúbica de óxido de cerio (IV), con celda elemental tipo fluorita y grupo de simetría *Fm3m*, descrita en la ficha PDF 43-1002 del

Joint Comité for Powder Diffraction Data. En catalizadores con contenido nominal 1.5 % p/p de Pt, no fue posible observar alguna fase cristalina de Pt, ya que la concentración de Pt se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica con el instrumento utilizado. La figura 4 contiene los difractogramas experimental (Y_{obs}) y modelado (Y_{calc}) de la ceria de los catalizadores soportados en ceria, una línea continua de diferencia entre las dos primeras ($Y_{obs}-Y_{calc}$) y las posiciones de Bragg de los picos de los difractogramas observados.

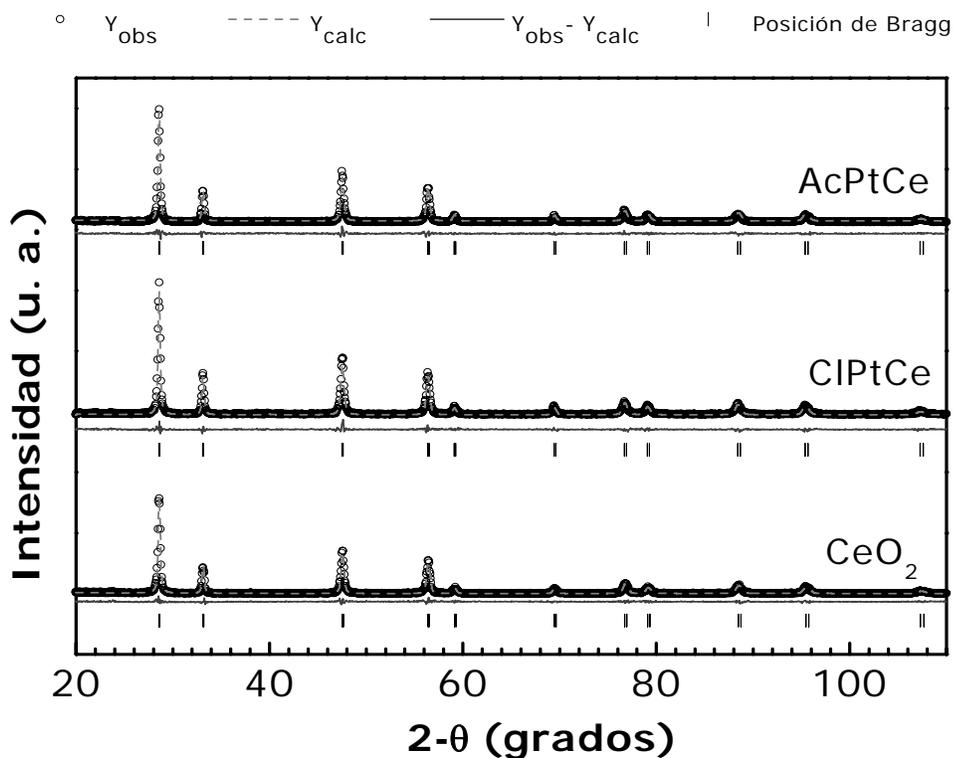


Figura 4. Identificación de la fase cristalina cerianita en el soporte y los catalizadores de Pt soportado en CeO_2 .

Para la fase cerianita con el grupo espacial 225, se refinaron el factor de escala, el factor de corrimiento, el fondo del difractómetro con una función

polinomial de 6 términos, el parámetro de red, la intensidad de los picos y la ocupación del Ce^{4+} manteniendo fija la ocupación de O^{2-} .

Tabla 5. Parámetros cristalinos refinados por el método de Rietveld, se muestra entre paréntesis la desviación estándar para los respectivos parámetros refinados.

Muestra	Tamaño de cristal promedio (nm)	Parámetro de red (nm)	Ocupación de Ce^{4+} (%)	R_F	R_{WP}	χ^2
CeO_2	53 (2)	5.4111 (2)	93.25	4.2	32.8	1.295
AcPtCe	54 (2)	5.4133 (2)	96.65	3.4	31.9	1.325
ClPtCe	52 (1)	5.4153 (2)	96.95	4.6	29.1	1.319

La tabla 5 muestra los parámetros de estructura cristalina refinados de catalizadores soportados en ceria, así como los residuos que indican la bondad de ajuste. Los catalizadores soportados en ceria y su soporte tienen valores de tamaño promedio de cristal casi idénticos, dentro de sus respectivas desviaciones estándar y ambos catalizadores muestran parámetros de red y ocupaciones de Ce^{4+} mayores al del soporte. Los residuos asociados al factor de estructura (R_F) y a la diferencia entre los perfiles observado y calculado $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$, (χ^2) son aceptables y el alto valor del residuo global (R_{WP}) corresponde a la estadística de la medición; una medición con mayor eficiencia en la detección reduciría el valor de R_{WP} .

Difractogramas como los de la figura 5 son típicos de los materiales poco cristalinos. En ellos, la condición de Bragg no se cumple lo suficiente y se producen picos de difracción anchos. Tampoco se observaron picos de difracción correspondientes a Pt. En el capítulo de análisis de resultados se

argumentará con base en la información en la literatura sobre la identidad de la γ -alúmina.

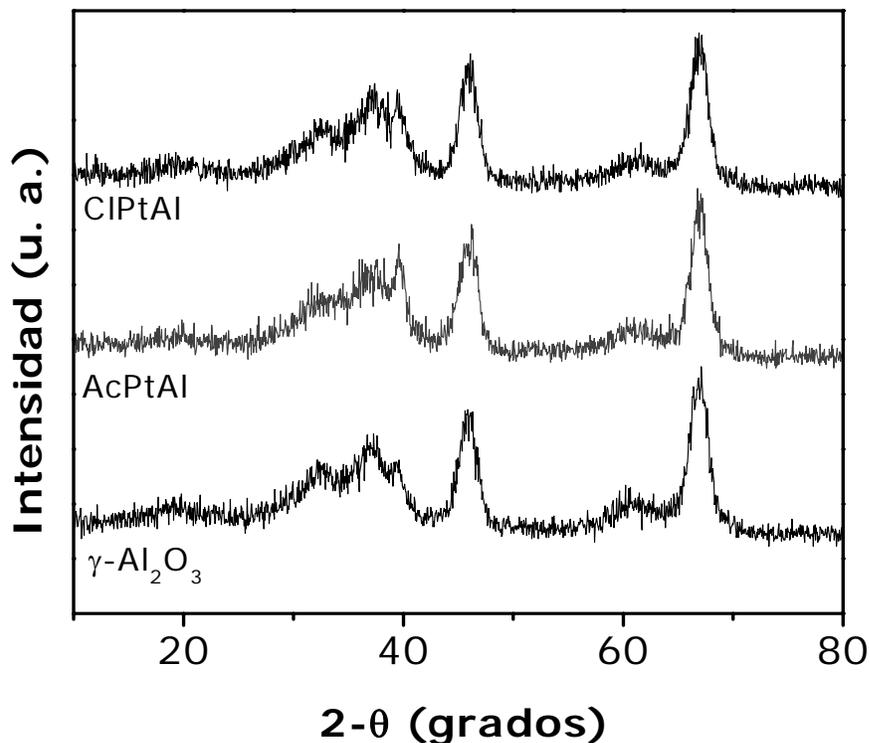


Fig. 5. Perfil de difracción de rayos X de para la γ -alúmina utilizada como soporte y los catalizadores AcPtAl y CIPtAl.

4.3 Reducción a temperatura programada con H_2 .

Muestras secas. Muestras de los catalizadores impregnados y secos, fueron sometidos a experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) para conocer la temperatura de descomposición del precursor de Pt; los perfiles de reducción como función del aumento lineal de la temperatura que fueron obtenidos se muestran en la figura 6. Se puede observar que en los catalizadores soportados en óxido de cerio independientemente del precursor

de Pt (figura 6B), la descomposición del precursor de Pt indicada por los picos de consumo de H_2 ocurre a menor temperatura, pues éstos se observan a 220 °C, mientras que los catalizadores soportados en alúmina (figura 6A) presentan consumo de H_2 aún hasta 477 °C.

Se observa también que los picos de consumo de hidrógeno son intensos y agudos en el caso de catalizadores impregnados con precursor no clorado, mientras que los catalizadores impregnados con hexacloroplatinato, muestran picos de consumo de H_2 igualmente intensos pero anchos.

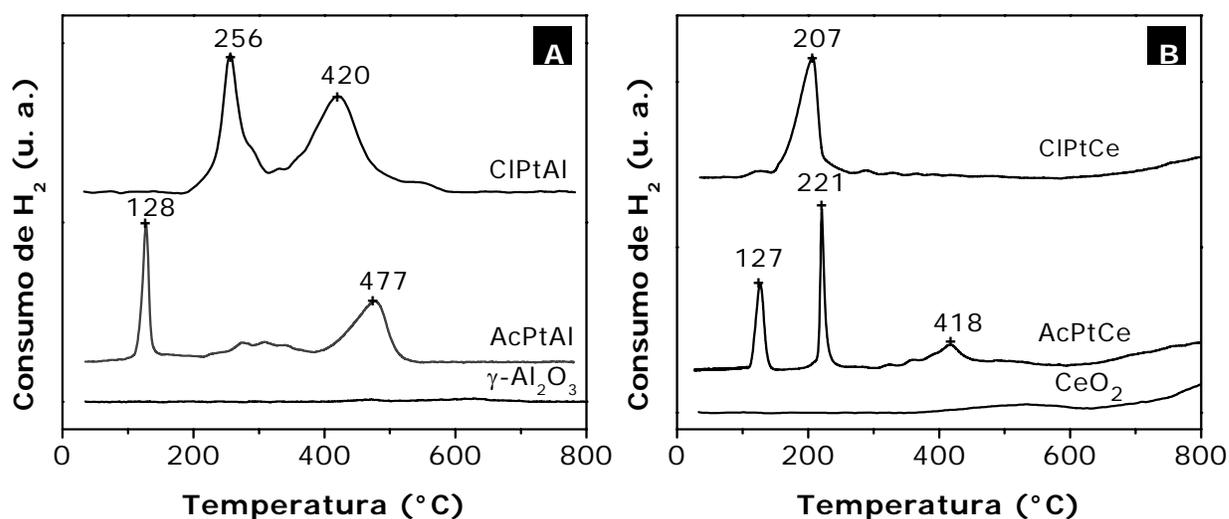


Figura 6. Perfiles de reducción a temperatura programada de catalizadores secos y de sus respectivos soportes [A] óxido de aluminio y [B] óxido de cerio.

Los perfiles de reducción a temperatura programada para los catalizadores listados en la tabla 2 (catalizadores calcinados a 500 °C, reducidos a 600 °C y vueltos a calcinar a 400 °C antes de realizar el TPR) no muestran picos de consumo de H_2 bien definidos, excepto el pico correspondiente a la reducción

a alta temperatura ($T > 700 \text{ }^\circ\text{C}$) típica de $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^0$. Se realizó un experimento de reducción a temperatura sub-ambiente en la muestra CIPtAl y se encontró un pico de consumo de hidrógeno en el intervalo de $-77 \text{ }^\circ\text{C}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando que el 60% del consumo de H_2 ocurre a temperatura menor a la del ambiente (Figura 7). Un comportamiento similar se espera para el resto de los catalizadores de la serie ya que solo se observó un consumo de H_2 aproximado al 40% del necesario para reducir al platino de Pt^{4+} a Pt^0 .

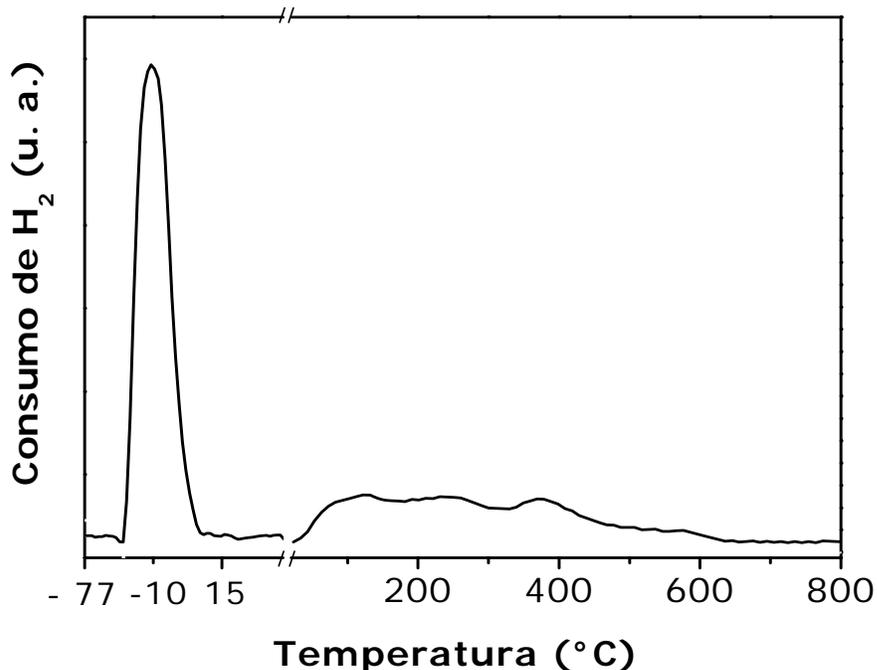


Figura 7. Reducción del catalizador CIPtAl calcinado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$; a temperatura sub-ambiente y hasta $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4 Microscopía electrónica por contraste Z (HAADF-STEM).

La microscopía electrónica en campo oscuro (HAADF-STEM) permitió determinar la distribución de tamaño de partícula tanto de catalizadores

frescos como de catalizadores que fueron evaluados en su actividad catalítica. Para ello, las micrografías obtenidas como imágenes de contraste Z (figura 8), fueron seleccionadas con la amplificación adecuada, analizadas una por una y las partículas medidas con herramientas del programa Digital Micrograph de Gatan Instruments [58].

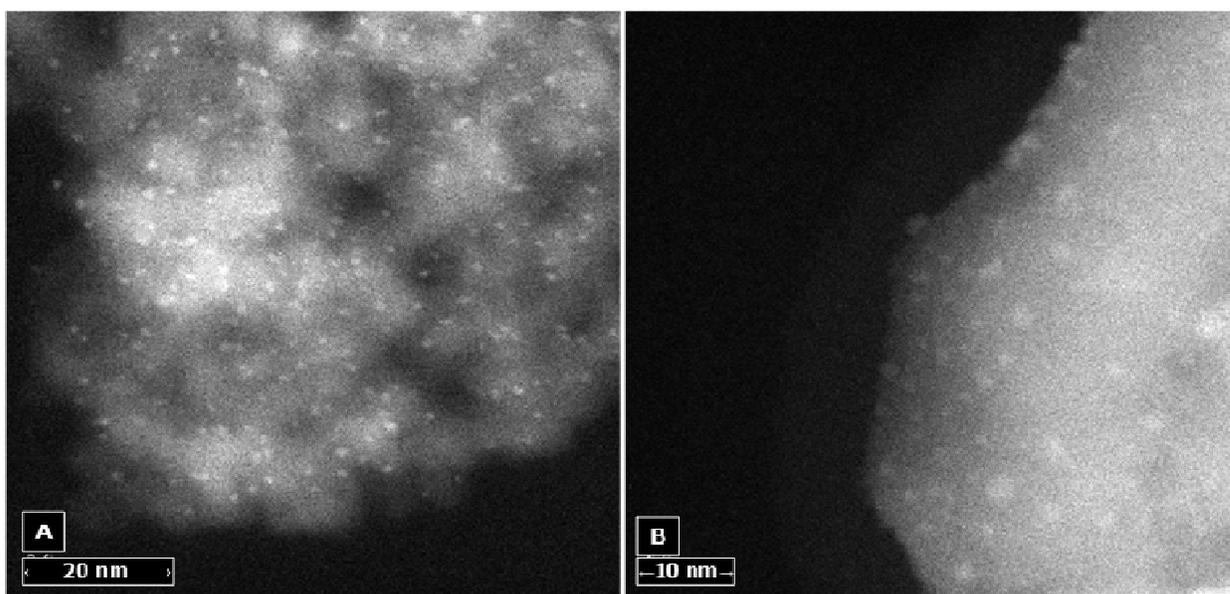


Fig. 8. Imágenes de contraste Z de los catalizadores A) CIPtAl, B) CIPtCe. En ambas figuras es clara la diferencia de contraste de las partículas de Pt (puntos brillantes) con los soportes.

La tabla 6 muestra los valores de la distribución de tamaño de partícula de los catalizadores antes y después de reacción. Según se aprecia en la tabla 6, los catalizadores soportados en alúmina sufren mayor sinterización que los catalizadores soportados en ceria como resultado de su exposición a las condiciones de reformado seco de metano a 800 °C durante 24 horas. El valor de la desviación estándar es mayor en todos los catalizadores sometidos al reformado (DR) en relación a los catalizadores frescos (AR).

Tabla 6. Distribución de tamaños de partículas de Pt en los catalizadores caracterizados con microscopía electrónica por contraste Z (AR, antes de reacción y DR, después de reacción).

Muestra	Tamaño promedio de partícula (nm)		Desviación estándar		Población	
	AR	DR	AR	DR	AR	DR
AcPtAl	1.45	7.66	1.05	4.76	302	358
CIpTAl	2.92	14.6	3.5	4.5	411	358
CIpTCe	2.7	6.33	1.2	2.34	253	169
AcPtCe	3.19	6.31	1.02	2.3	202	96
APC-R400	1.77	-----	0.5	-----	240	-----

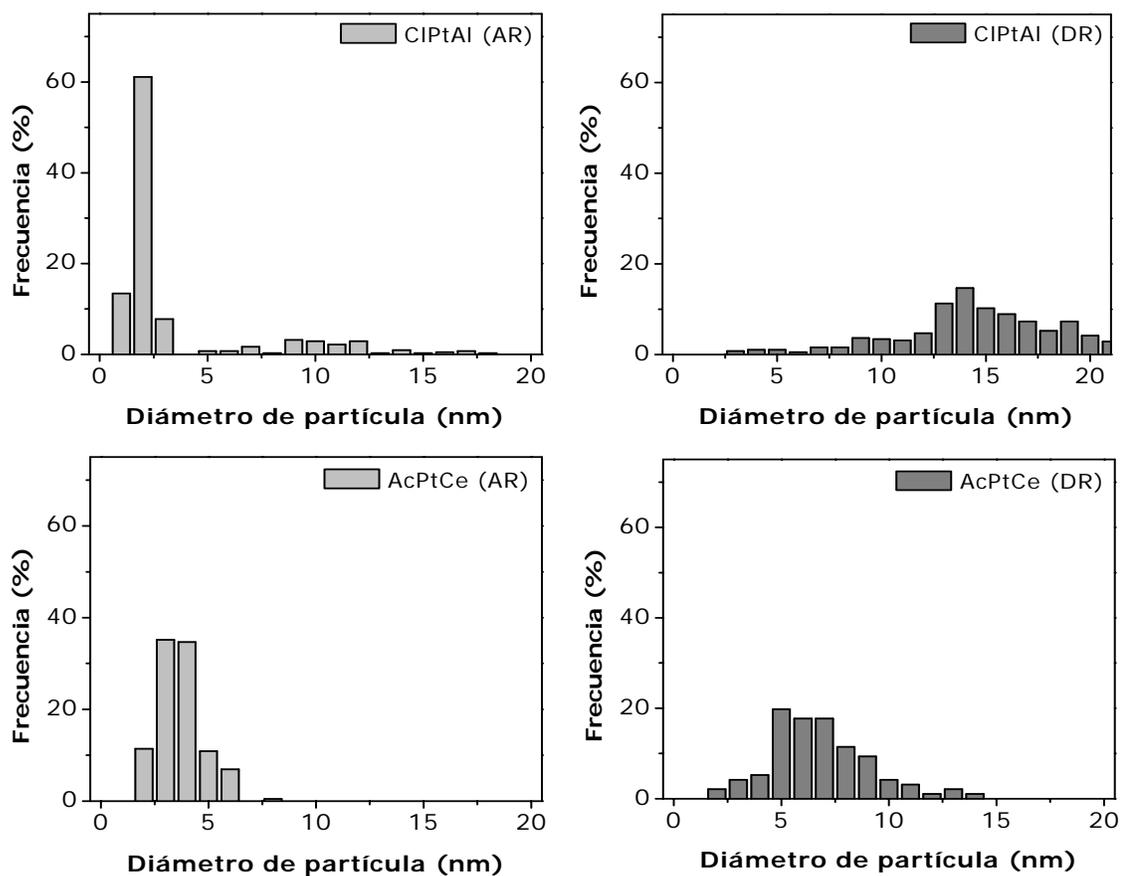


Figura 9. Histogramas de tamaños de partícula de Pt en catalizadores antes y después de reacción (AR y DR) determinados por microscopía electrónica en la modalidad contraste Z.

También se muestra el tamaño promedio de partícula del catalizador APCR400 antes de reacción (platino soportado en ceria de acetilacetato reducido directamente a 400 °C) lo cual indica que los catalizadores soportados en ceria de área específica reducida, pueden dispersar Pt con tamaños promedio de partículas similares a soportes como la alúmina. No siempre fue posible obtener tantas micrografías aptas para la medición de tamaños de partículas como se aprecia en las columnas de poblaciones, por ello, se procura que el muestreo de las micrografías disponibles sea representativo.

La figura 9 muestra los histogramas de distribución de tamaño de partícula de Pt en los catalizadores ClPtAl y AcPtCe antes (AR) y después (DR) del reformado. En los catalizadores antes de reacción se observa una distribución prácticamente unimodal siendo la más estrecha la correspondiente al catalizador ClPtAl con partículas de tamaño promedio de 3 nm. Después de reacción, se observa un incremento en los tamaños de partícula. Sin embargo, la distribución de tamaños para el catalizador AcPtCe se encuentra entre 2 y 12 nm, mientras que los tamaños de partículas de Pt en el catalizador ClPtAl están en el intervalo de 8 a 20 nm.

4.5 Microscopía electrónica de transmisión en campo claro

La figura 10 muestra imágenes de microscopía electrónica en campo claro de los catalizadores Pt/ γ -alúmina que fueron observados después de estar

sometidos a 800 °C a las condiciones de la reacción de reformado durante 24 horas, para hacer evidente la formación de carbón como mecanismo de desactivación. El carbón depositado tiene forma filamentosa y ocluye a las partículas de Pt, impidiendo el contacto con los reactivos en la fase gaseosa y desactivando los catalizadores soportados en γ -alúmina. No se observaron depósitos de carbón en los catalizadores soportados en ceria después del reformado.

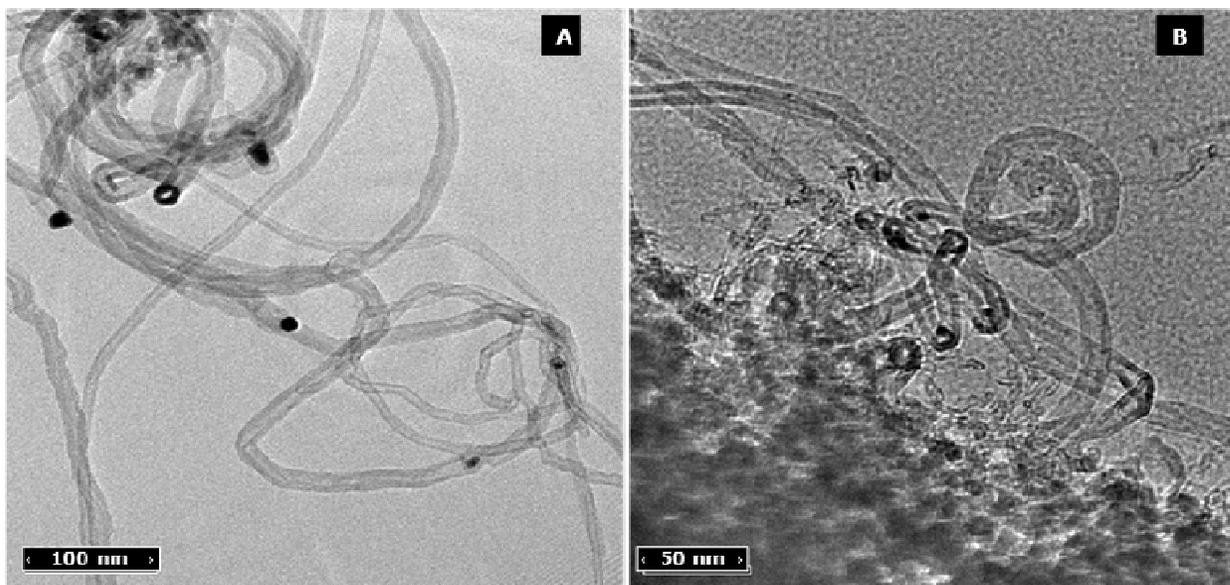


Figura 10. Imágenes de los catalizadores A) CIPtAl y B) AcPtAl donde se observa la formación de filamentos de carbón durante el reformado seco de metano a 800 °C.

4.6 Microscopía electrónica de alta resolución.

El uso de la microscopía electrónica de alta resolución permitió excluir la formación de fases cristalinas como CeOCl (celda tetragonal y grupo de simetría $P4/nmm$) [59] o fases intermetálicas Ce-Pt y aluminato de platino ($PtAl_2O_4$) [60], cuya formación se ha observado en las condiciones de los tratamientos térmicos empleados y que no pueden ser detectados con

difracción de rayos X. Las estructuras de CeO_2 y Pt son claramente identificables midiendo las distancias interplanares entre familias de planos cristalinos en el espacio recíproco mediante la transformada de Fourier de una imagen en campo claro con la resolución adecuada (figura 11).

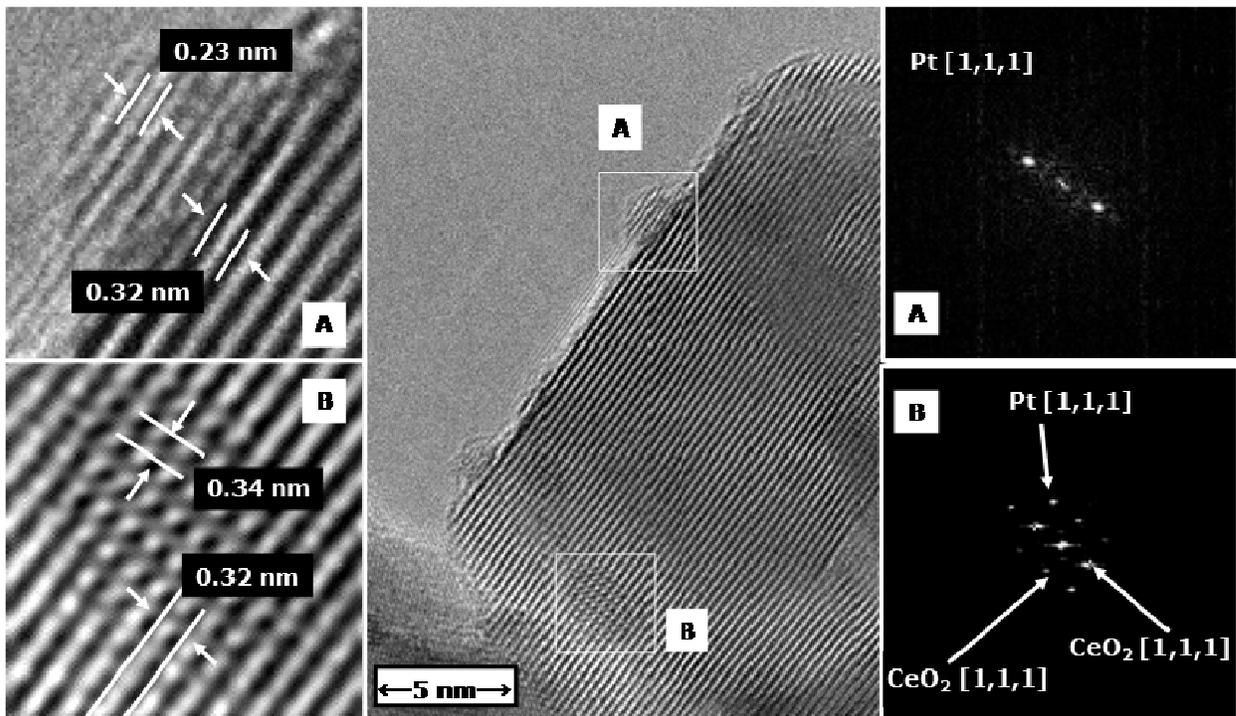


Figura 11. Imagen del catalizador AcPtCe donde se observan partículas de Pt, los recuadros muestran ampliificaciones de las zonas señaladas y en el lado derecho, las transformadas de Fourier que permiten identificar la distancia interplanar en la familia Pt [1,1,1].

A diferencia de la figura 11 donde se hace evidente la adecuada preparación de las muestras de catalizadores soportados en CeO_2 , no fue posible obtener resolución de red en muestras de catalizadores soportados en alúmina en el modo HRTEM; sin embargo, la figura 12 permite distinguir por diferencia de contraste las partículas de metal y de soporte.

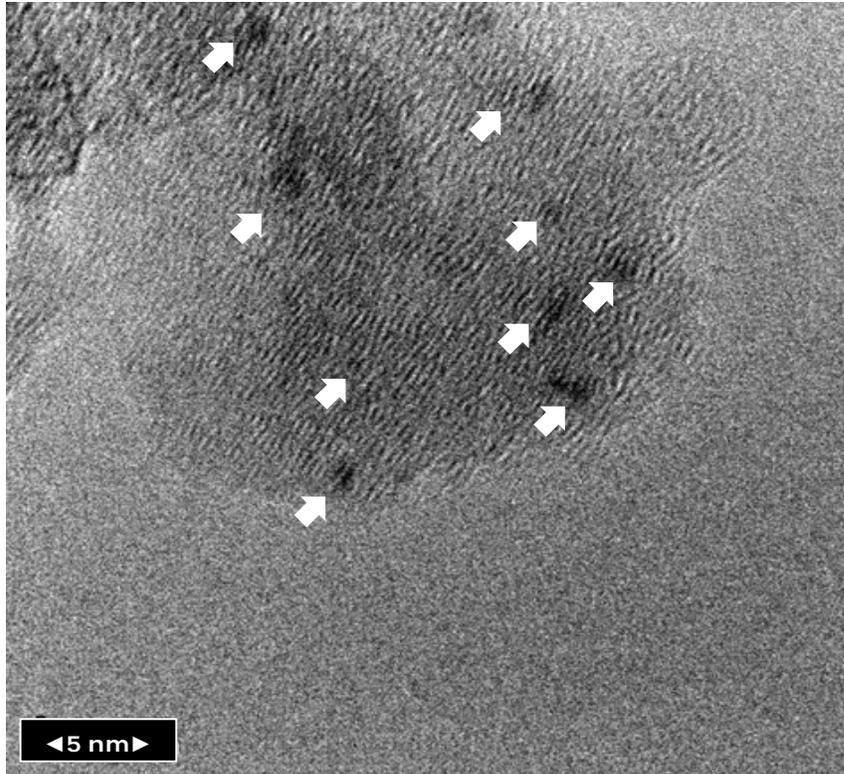


Figura 12. Imagen de microscopía electrónica del catalizador CIPtAl, donde se puede observar partículas de Pt en contraste con el soporte y marcadas con flechas.

Cabe mencionar que las micrografías de alta resolución de los catalizadores Pt/CeO₂ tienen diferencias estructurales que hacer notar, y es que la impregnación a partir de hexacloroplatinato muestran partículas de Pt con interfases curvas, a diferencia de las partículas soportadas a partir de precursor no clorado, cuyas interfases son totalmente planas, en ambos casos, tanto antes como después de que los materiales han sido evaluados en su actividad en la reacción de reformado. No obstante, la diferencia en la forma de la interfase no tiene efectos en la actividad catalítica, pues la distribución de tamaños de partículas en los catalizadores es idéntica independientemente del precursor (Figuras 11 y 13).

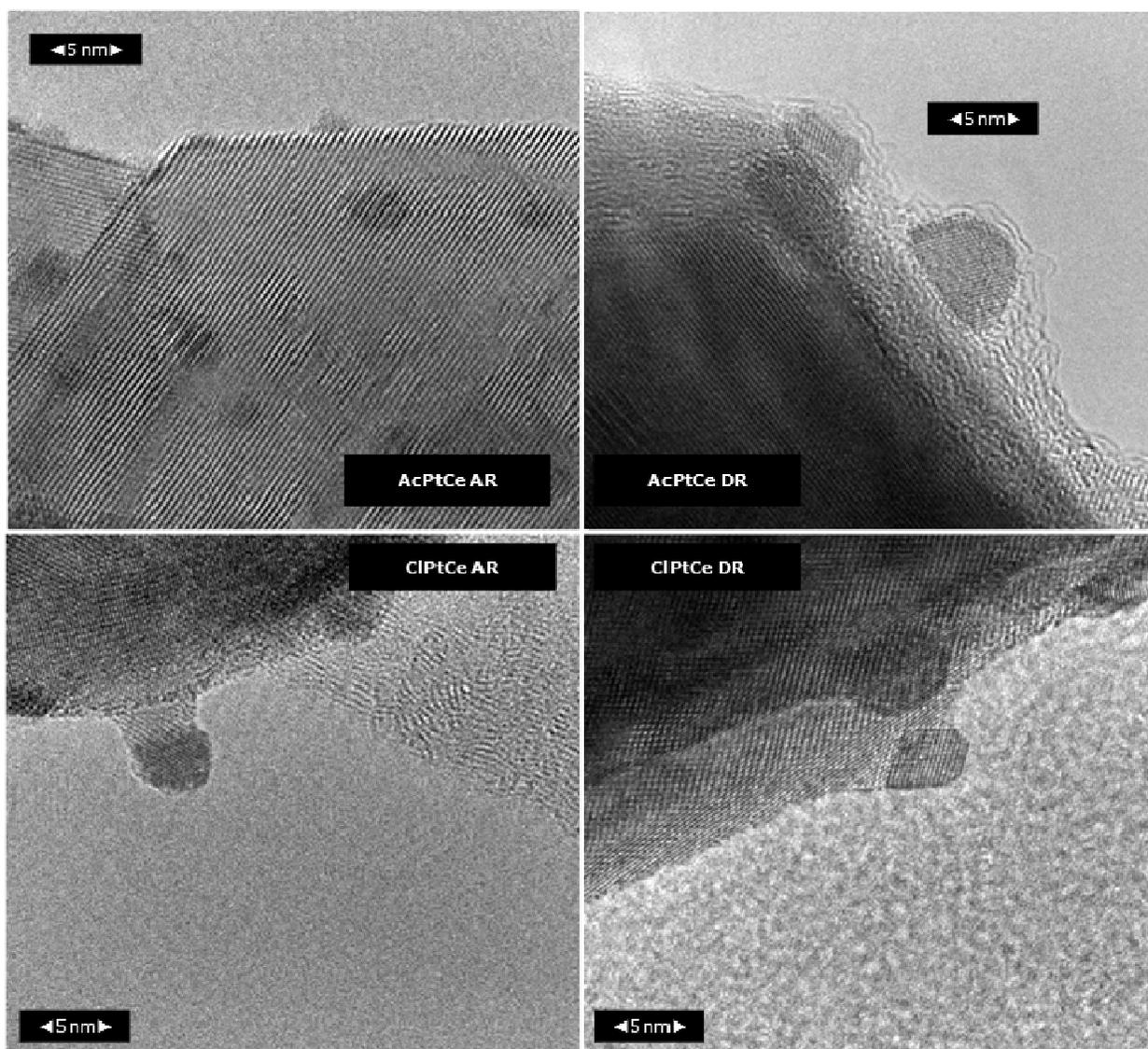


Figura 13. Partículas de Pt en catalizadores soportados en CeO₂, antes (AR) y después (DR) de la reacción de reformado donde se aprecia la diferencia en la estructura de la interfase partícula-soporte

4.7 Dispersión de Pt por quimisorción de CO.

La quimisorción de CO fue empleada para cuantificar la dispersión de platino (la fracción de platino expuesto en la superficie de las partículas) que constituyen la fase activa, asumiendo una estequiometría de quimisorción de

1 y cobertura de 100 %, es decir, que cada átomo de Pt en la superficie quimisorbe una molécula de CO. La tabla 7 muestra los valores de dispersión calculados por quimisorción de CO y además, la determinación de la dispersión también permite hacer un cálculo del tamaño promedio de partícula de fase activa.

Tabla 7. Dispersión de Pt en catalizadores determinada por quimisorción de CO a temperatura ambiente.

<i>Muestra</i>	<i>Tratamiento térmico</i>	<i>Dispersión (%)</i>	<i>Tamaño promedio de partícula (nm)</i>
CIPtAl	Aire, 500 °C, H ₂ , 600 °C	56.15	2.0
AcPtAl	Aire, 500 °C, H ₂ , 600 °C	58.83	1.9
AcPtCe	Aire, 500 °C, H ₂ , 600 °C	9.36	12.1
CIPtCe	Aire, 500 °C, H ₂ , 600 °C	9.82	11.5
APCR400	H ₂ 400 °C	31.12	3.6
APCR600	H ₂ 600 °C	20.35	5.6

A diferencia de los catalizadores soportados en alúmina, los soportados en CeO₂ independientemente del tratamiento de activación, muestran tamaños de partícula de Pt muy distintos a los calculados por microscopía electrónica hasta en un orden de magnitud (tablas 6 y 7). Mientras que la diferencia de tamaños promedio de partícula por microscopía y quimisorción de CO se pueden explicar plausiblemente en el caso de los catalizadores Pt/Al₂O₃, en

los catalizadores Pt/CeO₂ la diferencia es demasiado incongruente, lo cual significa que la interfase Pt-ceria tiene interacciones que no existen en las interfases Pt-alúmina.

4.8 Actividad catalítica en el reformado seco de metano.

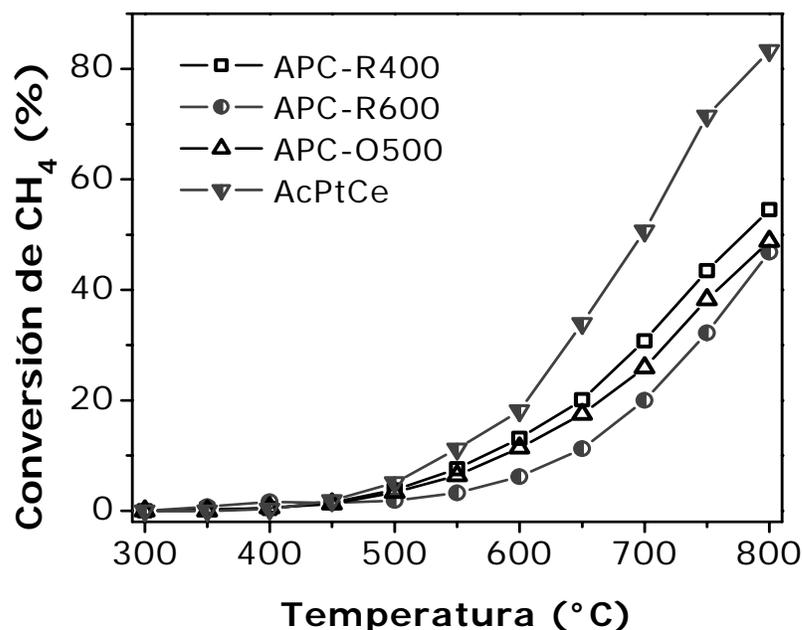


Fig. 14. Efecto del tratamiento de activación de la fase activa de catalizadores de Pt soportados en ceria en la actividad catalítica hacia la reacción de reformado seco de metano.

Con las condiciones de reacción descritas en el capítulo anterior, presentamos las gráficas de actividad catalítica en el intervalo de temperatura de 300 a 800 °C en el reformado seco de metano, todas con flujo estequiométrico de reactivos para una espacio velocidad ($WHSV_{CH_4} = 85 \text{ h}^{-1}$) en un reactor de cuarzo y 4 mm de diámetro interno. Se muestran en lo sucesivo las gráficas de conversión de metano, en el entendido de que en

todos los experimentos de actividad catalítica independientemente del soporte o precursor de Pt, la conversión de CO_2 es mayor que la conversión de CH_4 . En la figura 14 podemos observar que el tratamiento de activación mas adecuado para efectos de obtener una actividad catalítica notable en el reformado seco de metano, es el efectuado para el catalizador AcPtCe, consistente en una calcinación a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de aire, seguido de una reducción en flujo de hidrógeno a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Cualquier otro tratamiento de activación empleado produce materiales con desempeños catalíticos menores y muy parecidos entre si ello indica que tanto las condiciones oxidantes como reductoras en el tratamiento de activación son necesarias para consolidar la estructura del catalizador.

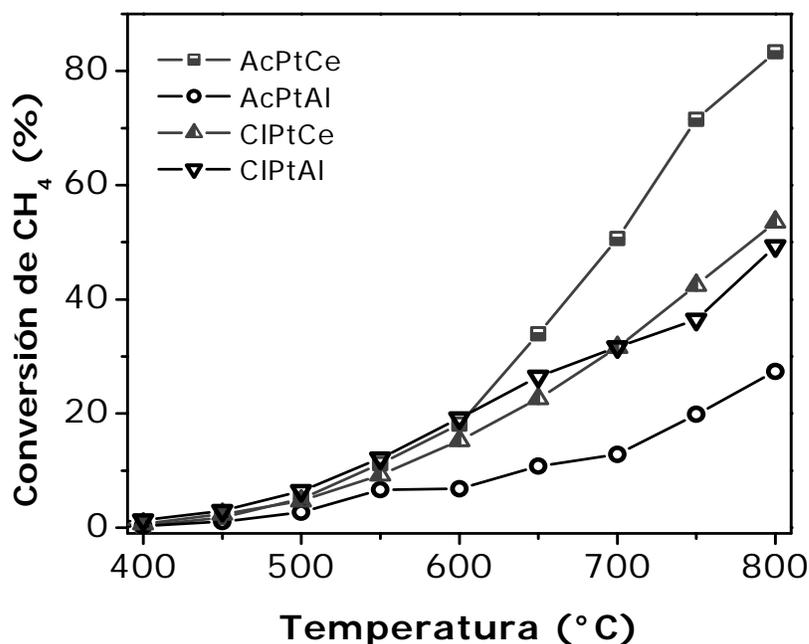


Figura 15. Conversión de metano en el reformado seco para los distintos catalizadores evaluados.

Según se aprecia en la figura 15 por la conversión de metano, todos los catalizadores de esta serie son activos a partir de los 400°C y el catalizador AcPtCe muestra la mejor actividad a 800 °C. La actividad del catalizador ClPtAl a la misma temperatura es inclusive similar a la del catalizador ClPtCe, debido presumiblemente a la dispersión inicial de Pt (tabla 6). El catalizador menos eficiente en estas condiciones es el catalizador AcPtAl. En los experimentos realizados, la exposición del catalizador a las condiciones de temperatura del reformado es de aproximadamente 45 minutos para cada punto de la gráfica, indicando que al menos en ése tiempo, la conversión de los reactivos no se ve afectada por la sinterización de las partículas de Pt. El orden en el desempeño de los catalizadores evaluados en este experimento en cuanto a conversión de reactivos es: AcPtCe > ClPtCe = ClPtAl < AcPtAl.

4.9 Desactivación de catalizadores durante el reformado seco de metano.

Los experimentos de actividad catalítica a temperatura constante fueron diseñados para estudiar la estabilidad de los catalizadores en la reacción de reformado seco de metano a 800 °C en función del tiempo de reacción. La desactivación se entiende como el porcentaje de conversión final de reactivos respecto a la conversión inicial. La figura 16 muestra que los catalizadores soportados en ceria son los más estables, mientras que los catalizadores soportados en γ -alúmina sufren desactivación desde el primer momento en

que se someten a 800 °C durante el reformado. A diferencia de los restantes, el catalizador AcPtCe aumenta su actividad en las primeras dos horas del proceso y sufre menor descenso en su actividad máxima, aunque convierte una cantidad menor de metano que el catalizador ClPtCe a lo largo de todo el experimento. También se hace notar que aunque el catalizador ClPtCe es el que sufre mayor desactivación de los catalizadores soportados en CeO₂ su conversión de metano se mantiene mayor a la conversión máxima lograda por el catalizador AcPtCe. El orden en el desempeño de los catalizadores evaluados en este experimento en cuanto a conversión de reactivos es: ClPtCe > AcPtCe > ClPtAl > AcPtAl.

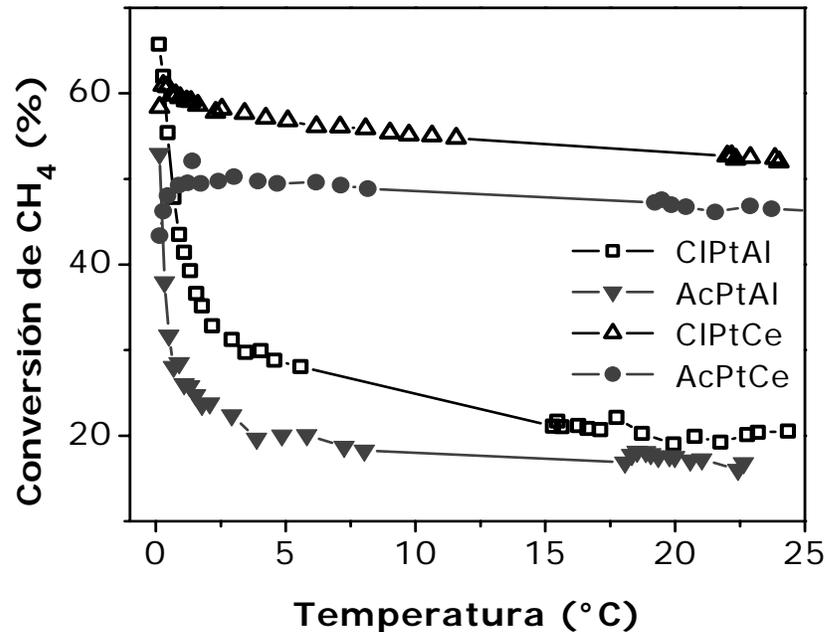


Fig. 16. Conversión de metano en el reformado a 800 °C, $WHSV_{CH_4} = 85 \text{ h}^{-1}$ y $CO_2/CH_4 = 1$.

El efecto del protocolo del tratamiento de activación del catalizador en la actividad catalítica a 800 °C durante 24 horas se muestra en la figura 17. El catalizador AcPtCe, activado con una calcinación a 500 °C seguida de una reducción a 600 °C presenta la mayor conversión durante todo el intervalo de tiempo estudiado, mientras que el catalizador APC-R600 (reducido directamente a 600 °C muestra mayor desactivación.

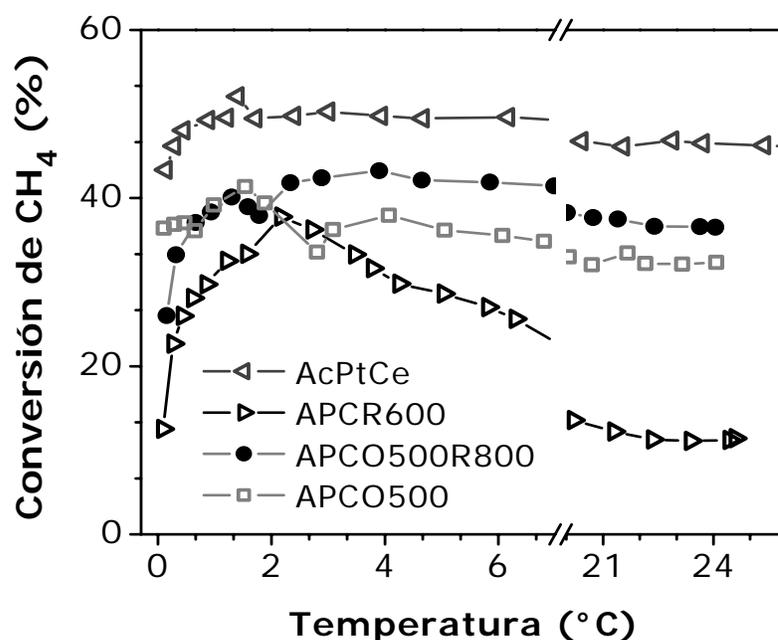


Figura 17. Estabilidad del catalizador AcPtCe con distintos tratamientos de activación en la reacción de reformado seco de metano.

Dado que el comportamiento de los catalizadores activados con un tratamiento de calcinación previo a la reducción se muestra más eficiente, se asume que la calcinación tiene un papel preponderante en la consolidación de la estructura del catalizador. A su vez el catalizador APC-O500 muestra que la etapa de reducción que sigue a la calcinación, favorece la actividad del

catalizador, y que una reducción a 800 °C, que es la temperatura de operación de los experimentos de estabilidad catalítica, tampoco produce un material con mayor estabilidad a la del catalizador AcPtCe.

Es conocido que en el reformado catalítico de metano se convierte mayor cantidad de CO₂ que de CH₄, los catalizadores estudiados en éste trabajo tienen todos valores mayores de conversión de CO₂, la causa de éste desbalance en la conversión es la competencia directa de la reacción inversa de intercambio de agua. En el capítulo de análisis de resultados se utiliza una relación empírica para calcular la composición del gas de síntesis obtenido.

4.10 Oxidación a temperatura programada

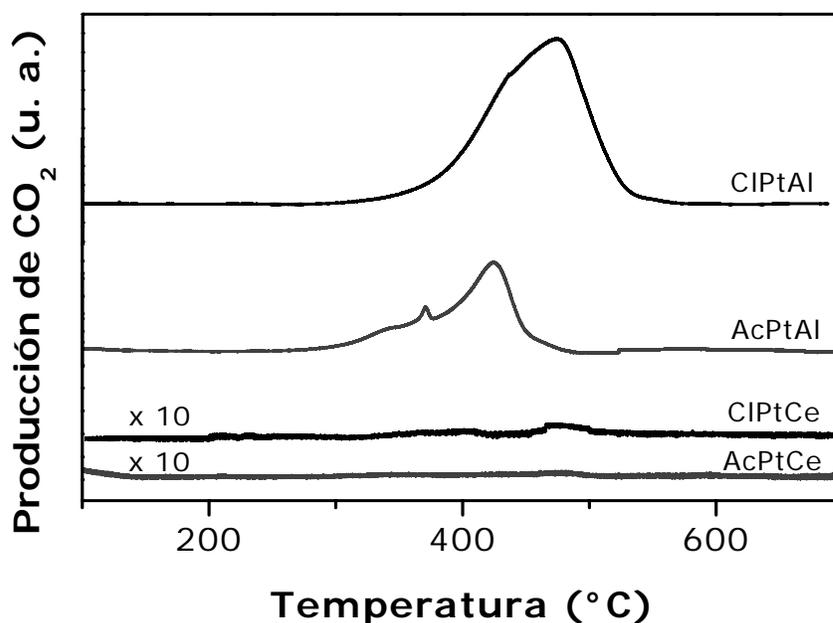


Figura 18. Perfiles de TPO de catalizadores expuestos a condiciones de reformado seco durante 24 h.

La caracterización con oxidación a temperatura programada tiene como objetivo comparar directamente la cantidad de carbón depositado en los catalizadores que fueron sometidos a condiciones de reformado seco durante 24 h, indicando cuánto influye la depositación de carbón en la desactivación del catalizador durante el reformado.

La figura 18 muestra comparativamente para los catalizadores indicados la evolución del CO_2 ($m = 44$) como función de la temperatura con el reactor acoplado un analizador de gases (espectrometría de masas). El área bajo la curva de cada perfil de la figura 18 es directamente proporcional a la cantidad de CO_2 producido durante el experimento como resultado de la reacción entre el carbón depositado en el soporte y el oxígeno que se introdujo en el reactor, el área bajo la curva más grande es la del catalizador CIPtAl, seguida de la correspondiente al catalizador AcPtAl, y con una escala 10 veces mayor a los anteriores, los perfiles de los catalizadores CIPtCe y AcPtCe, cuya área bajo la curva muestra que la formación de carbón no ocurre durante el reformado en tales catalizadores.

4.11 Descomposición de metano.

Los catalizadores AcPtCe, AcPtAl, CIPtCe y CIPtAl fueron evaluados en la descomposición de metano a $700\text{ }^\circ\text{C}$, que fue observada mediante la inyección de 10 pulsos de 0.5 mL de una mezcla metano al 20 % v/v en helio. Se observó la formación de CO como producto de la descomposición de

metano en ausencia de alimentación de oxígeno, estos gases fueron monitoreados con espectrometría de masas. La figura 19, muestra picos de presión parcial de CO para los distintos pulsos inyectados a cada catalizador. La intensidad del pico de CO se considera como una medida relativa de su capacidad para resistir a la desactivación por efecto de depositación de carbón durante el reformado, en ausencia de cualquier especie oxidante, excepto la capacidad de intercambio de oxígeno en el soporte. La espectrometría de masas no reporta formación significativa de CO₂ en tales condiciones.

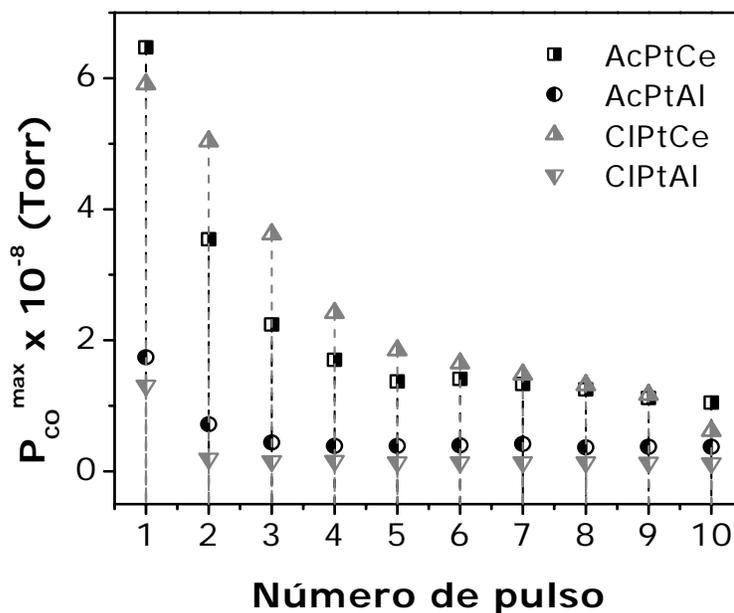


Figura 19. Formación de CO durante experimentos de descomposición de CH₄ inyectado en pulsos sobre catalizadores de Pt/soportado a 700 °C.

Es evidente que los catalizadores soportados en ceria tienen una resistencia mayor a la depositación de carbón durante la descomposición de metano, presumiblemente a causa de la capacidad de intercambio de oxígeno del

óxido de cerio, a diferencia de los catalizadores soportados en alúmina, donde la depositación de carbón se ve favorecida desde el primer pulso como consecuencia de la descomposición térmica del metano, pues la cantidad de CO formado en ellos es menor a la que se forma en la superficie de catalizadores soportados en ceria.

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN

Los ensayos de actividad catalítica fueron realizados en reactores de lecho fijo en condiciones de flujo continuo con las cuales se buscó reducir al mínimo los efectos la difusión radial de reactivos y manchas calientes en el reactor. Los ensayos catalíticos realizados son primordialmente de dos tipos. Uno de ellos, tuvo como finalidad la obtención del perfil de actividad en condiciones de estado estacionario en el intervalo de temperatura de 300 a 800 °C. El segundo tipo tuvo como finalidad conocer el grado de desactivación que sufren los catalizadores en condiciones predeterminadas para el reformado de metano, descritas en las secciones 3.3 a 3.5 del capítulo III.

En todos los experimentos de actividad catalítica fue fácilmente observable una mayor conversión de CO₂ respecto a la conversión de CH₄. En ausencia de reacciones paralelas como la reacción inversa de intercambio de agua o la descomposición térmica de metano (ecuaciones III y IV del capítulo I, respectivamente) la relación molar de productos en el gas de síntesis producido [H₂]/[CO] sería idealmente igual a 1. Sin embargo, según se observa en la figura 20, el análisis de la composición del gas de síntesis por

cromatografía de gases, hace evidente la existencia de tales reacciones y su competencia como era de esperarse [31].

Los resultados muestran que la eficiencia del catalizador y su estabilidad guardan estrecha relación con la naturaleza del soporte y pueden ser explicados tomando en cuenta únicamente las reacciones de reformado seco de metano e inversa de intercambio de agua. La relación de conversión de reactivos utilizada por Bradford y Vannice [61] y Castro-Luna [62] entre otros, permite calcular $[H_2]/[CO]$ como resultado de la competencia directa entre las reacciones de reformado seco e inversa de intercambio de agua, sin considerar la competencia de otras reacciones.

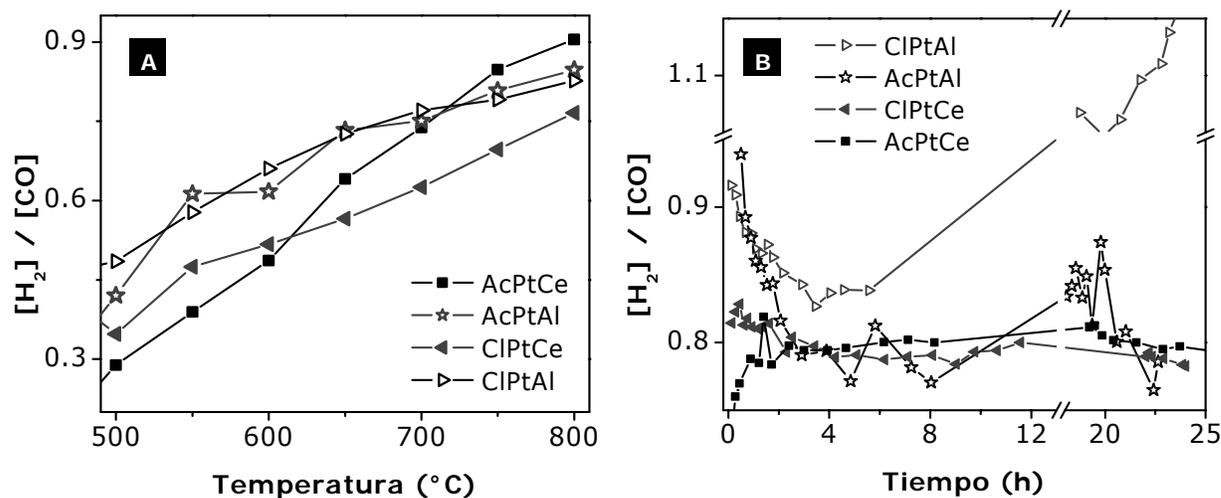


Figura 20. Composición del gas de síntesis calculada para los experimentos de actividad catalítica en el reformado seco de metano a la izquierda se muestran los perfiles de actividad contra temperatura y a la derecha, los correspondientes a los experimentos de desactivación

Asumiendo que la composición del gas de síntesis es producto de las reacciones de reformado, inversa de intercambio de agua y descomposición

de CH_4 , los catalizadores soportados en alúmina producen gas de síntesis con mayor relación molar H_2/CO a causa de que la gasificación de carbón depositado solo opera en los catalizadores soportados en ceria, y que aumenta la proporción de CO en la composición, disminuyendo la relación H_2/CO .

5.1 Perfil de actividad catalítica vs temperatura

Los experimentos de actividad catalítica en el intervalo de temperatura de 400 a 800 °C, muestran diferencias en la actividad de los catalizadores soportados en ceria y alúmina que no puede ser explicada en términos de la dispersión inicial de los catalizadores, sino en la naturaleza del soporte y el precursor de Pt. En el caso de los catalizadores soportados en alúmina, donde el catalizador ClPtAl muestra mayor conversión de reactivos que el catalizador AcPtAl, ambos catalizadores tienen dispersiones de Pt iniciales idénticas, pero actividades catalíticas notablemente distintas. Querini y colaboradores [63] han corroborado resultados de Lercher [64] en cuanto a la desactivación de catalizadores de reformado por depositación de carbón. La depositación de carbón ocurre por descomposición de metano en dos tipos de sitios, que son la superficie de las partículas de Pt y en sitios ácidos de Brønsted en la superficie de la alúmina de soporte promovidos por la presencia de cloruros residuales provenientes del precursor de Pt. Lo anterior implica que en el catalizador ClPtAl, la depositación de carbón ocurre

simultáneamente sobre sitios ácidos de alúmina y sitios Pt, mientras que en el catalizador AcPtAl la depositación ocurre únicamente sobre sitios Pt, por lo que en igualdad de condiciones durante el reformado de metano, el platino en el catalizador AcPtAl es desactivado en mayor medida que el Pt en el catalizador ClPtAl.

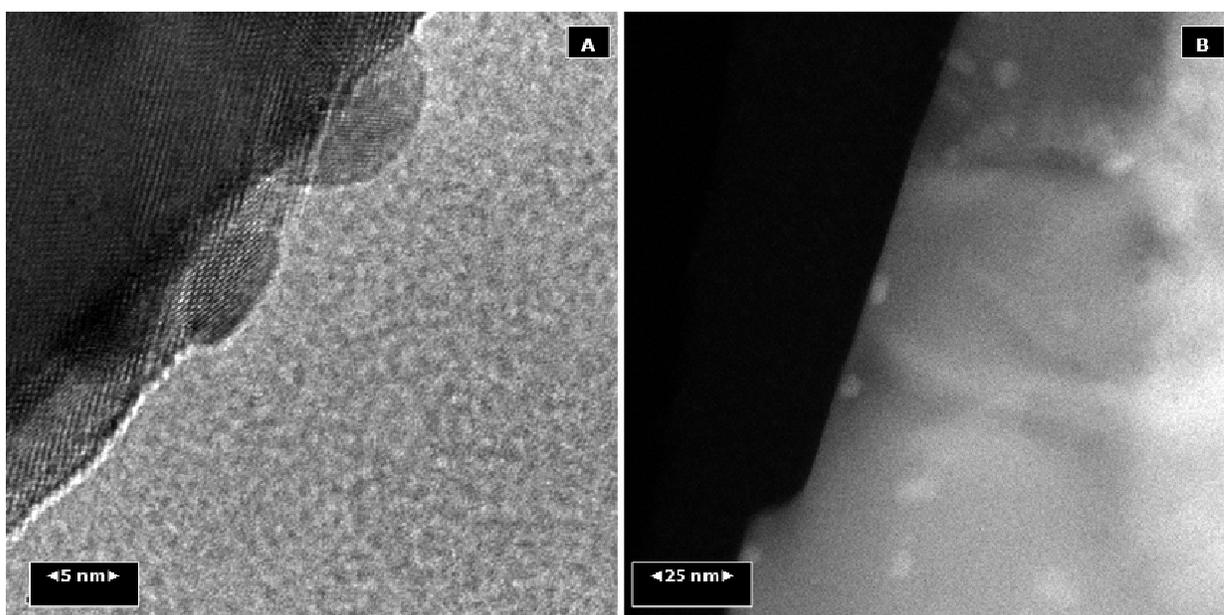


Figura 21. Partículas de platino en el catalizador ClPtCe donde se puede apreciar el recubrimiento parcial de partículas de Pt. A) imagen en alta resolución, B) imagen en contraste Z.

Por otra parte, en los catalizadores soportados en ceria la diferencia en la actividad tiene origen en la interacción entre las partículas de metal y el soporte. La diferencia en la estructura de la interfase partícula-soporte mostrada en las figuras 11 y 13, se presume como efecto del precursor de Pt empleado y son estructuralmente estables aun después de los experimentos de desactivación. Partículas de Pt totalmente expuestas y parcialmente

recubiertas por el soporte (figura 21A) pueden dar origen a distintos tipos de sitios catalíticos, pues observaciones anteriores [65] indican que el fenómeno de recubrimiento parcial modifican el perímetro de la interfase partícula-soporte, donde se supone ocurren simultáneamente la activación del CH_4 y el CO_2 adsorbidos. Entonces, los catalizadores que presentan el fenómeno de recubrimiento parcial de partículas por el soporte, como lo es el caso del ClPtCe resultan ser catalizadores con mayor actividad catalítica que incluso los AcPtCe.

5.2 Desactivación de catalizadores

La desactivación de catalizadores de reformado es un problema que impide su aplicación generalizada en procesos industriales. Aún cuando se pueda minimizar la sinterización del soporte y la fase activa, se tiene el inconveniente de favorecer termodinámicamente la descomposición de CH_4 (ecuación III) a altas temperaturas de operación. La funcionalidad del soporte durante el reformado seco de metano es evidente en los experimentos de desactivación, el mejor desempeño de los catalizadores soportados en ceria corresponde a una serie de propiedades estructurales elucidadas en la caracterización que se discuten a continuación.

El catalizador ClPtCe, que muestra el mejor desempeño en el reformado de metano durante 24 horas, se muestra texturalmente estable y catalíticamente activo; estudios sobre el efecto de Cl residual en superficies

metal noble-ceria, concluyen que la sustitución de O^{2-} por Cl^- residual en la superficie de ceria [59], afecta las interacciones con los adsorbatos. La interacción del CO_2 con la superficie de ceria ha sido relacionada en reacciones de combustión catalítica de hidrocarburos como responsable de la disociación de CO_2 en CO y especies de oxígeno activas aún a temperaturas menores a $400\text{ }^\circ\text{C}$ [66] y en el intercambio de ^{18}O de $C^{18}\text{O}_2$ con la superficie de catalizadores Pt/CeO_2 a temperaturas de $600\text{ }^\circ\text{C}$ [67]. Andersson y colaboradores [40] han demostrado por estudios de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa que la presencia de cloro en catalizadores Pt/CeO_2 no influye en la capacidad de intercambio de oxígeno en presencia de Pt , aunque puede inhibir en cierto modo la formación de carbonatos superficiales y la activación del CO_2 en sitios Ce^{3+} . La formación de especies de carbonatos sólo es relevante para el reformado seco de CH_4 si son estables en la temperatura de reacción, pues el recambio en los sitios Ce^{3+} es menor. La propiedad más importante asociada a la diferencia en la conversión de reactivos entre los catalizadores soportados en ceria el área superficial; aunque los catalizadores $AcPtCe$ y $ClPtCe$ tienen comportamientos idénticos en cuanto a la composición del gas de síntesis producido durante los experimentos de desactivación, el catalizador $AcPtCe$ pierde área específica y en consecuencia, menor conversión de reactivos que el catalizador $ClPtCe$. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores tienen histéresis que se pierde sólo en los catalizadores Pt/CeO_2 presumiblemente

cuando la temperatura del catalizador se eleva desde la temperatura de activación hasta la temperatura del experimento isotérmico de desactivación (600 a 800 °C). Los catalizadores Pt/Al₂O₃, en cambio, conservan su estructura porosa como es de esperarse.

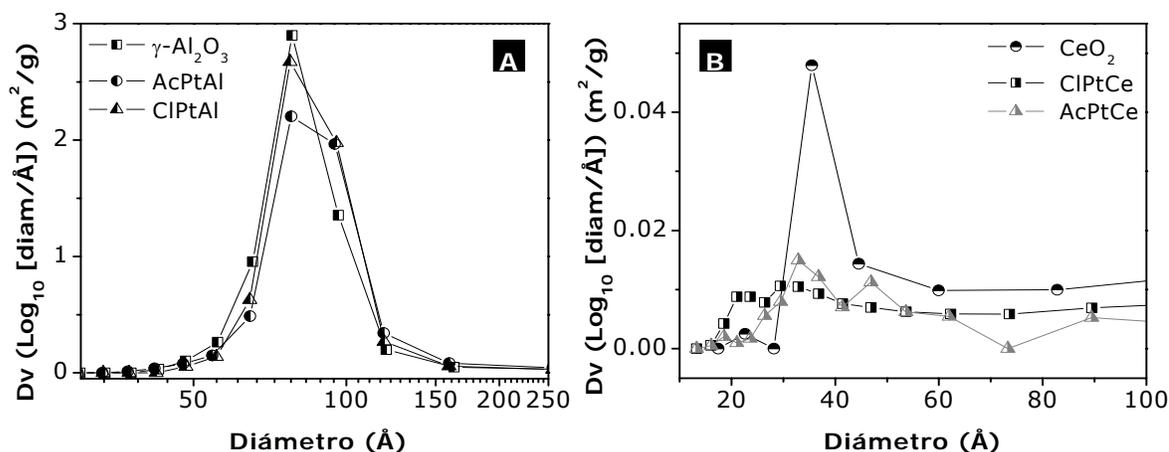


Figura 22. Distribución de tamaño de poro para los catalizadores soportados en alúmina [A] y en ceria [B] evaluados en el reformado seco de metano en comparación con sus respectivos soportes.

El cálculo de las distribuciones de tamaño de poros utilizando la aproximación de Barret, Joyner y Halenda a la ecuación de Kelvin [37] permite corroborar que la estructura porosa de la ceria de soporte en catalizadores Pt/CeO₂ se colapsa, por lo que no se considera relevante en su desempeño catalítico (figura 22).

El efecto más notable de la presencia de cloruros residuales en la superficie de la ceria, es la estabilidad textural, que permite al catalizador ClPtCe preservar su área específica después de 24 horas en condiciones de

reformado, a diferencia del catalizador AcPtCe, cuya área específica se reduce.

El refinamiento de estructura cristalina los catalizadores soportados en cerianita por el método de Rietveld permite establecer que la impregnación de la fase activa modifica la estructura cristalina del soporte, pues aunque el CeO₂ como los catalizadores AcPtCe y ClPtCe tienen un tamaño promedio de cristal casi idéntico, el cambio se hace evidente cuando los valores del parámetro de red y la ocupación de cationes Ce⁴⁺ son refinados (tabla 5), al tiempo que la celda de ceria muestra un aumento en su valor promedio, la ocupación de los cationes Ce⁴⁺ aumenta.

Según Chan [68] la expansión del parámetro de red en la ceria tiene su origen en la reducción de una fracción de cationes del óxido de Ce⁴⁺ a Ce³⁺; sin embargo, la expansión de la red ocurre donde la ocupación de Ce⁴⁺ es mayor, es decir, después de la impregnación de Pt, entonces, la reducción de Ce⁴⁺ por sí sola no explica la expansión de la red. Por otra parte, Hedge [69] ha documentado la formación de la una solución sólida Ce_{1-x}Pt_xO₂ cuantificando con un refinamiento Rietveld la sustitución de cationes de Pt en la red de ceria, asociándola a la expansión de la red mediante un mecanismo de difusión de O²⁻, pero no a la promoción de la capacidad de intercambio de oxígeno del CeO₂.

La expansión del parámetro de red de la ceria se asocia a la promoción de la capacidad de intercambio de oxígeno; aunque el mecanismo en presencia de

Pt no ha sido elucidado, la promoción ha sido observada antes [70, 71] y explica la capacidad que tienen las superficies de catalizadores Pt/CeO₂ para eliminar residuos carbonosos de la descomposición de metano durante el reformado (ecuación XVIII del capítulo I), inhibiendo la formación de filamentos de carbón en las partículas de Pt y en consecuencia, evitando la desactivación del catalizador.

Las alúminas de transición γ , η , y θ contienen una cantidad importante de hidrógeno asociado a grupos OH [72], que explica el carácter amorfo de los perfiles de difracción de catalizadores soportados en alúmina. Estructuras tetragonal [73] y de espinela defectuosa [19] han sido propuestas en el estudio de la γ -alúmina, siendo ésta última la más aceptada. A la fecha, no ha sido posible establecer la distribución exacta de Al³⁺ en la celda de γ -alúmina, de allí que un refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld no sea plausible, pues la base de átomos genera por simetría el resto de la celda cristalina. En la γ -alúmina utilizada en los catalizadores que estudiamos (Rhone-Poulenc, producida a partir de boehmita) la incertidumbre en las posiciones atómicas provocaría un ajuste deficiente de los parámetros refinados. Sin embargo, los perfiles de difracción de los catalizadores soportados en alúmina son idénticos al del respectivo soporte, típico de γ -alúmina, la por lo que se asume que no hay modificación estructural por efecto de la impregnación con Pt y su activación.

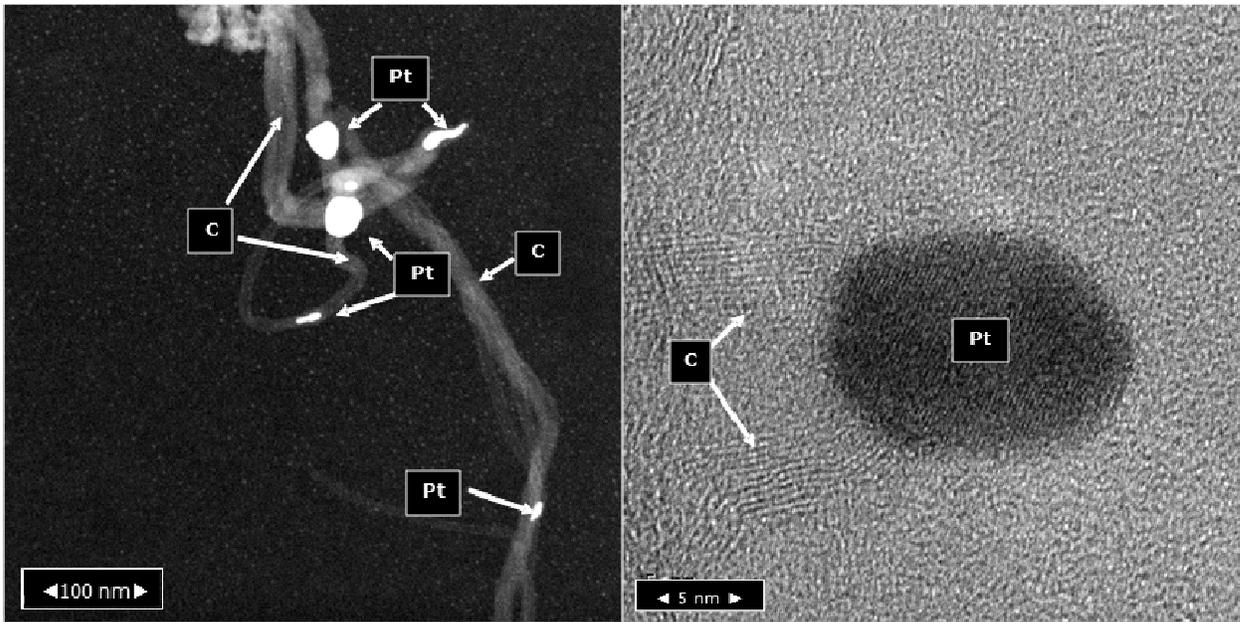


Fig 23. Micrografías en campo claro de filamentos de carbono depositados en el catalizador AcPtAl durante el reformado seco de metano.

Las micrografías revelan la existencia de filamentos de carbón en los catalizadores soportados en alúmina después de 24 horas de reacción a 800 °C, pero no así en los catalizadores soportados en ceria donde los experimentos TPO tampoco revelan la presencia de CO₂. La observación de partículas de Pt en el interior de los filamentos de carbón formados durante el reformado sobre catalizadores de Pt soportados en alúmina ha sido documentada antes; la evidencia ha llevado a proponer un mecanismo donde el carbón de los filamentos proviene de la descomposición de metano, se difunde por la interfase soporte-partícula metálica y se deposita provocando el desprendimiento de la partícula de la superficie del soporte [74] y el

crecimiento de los filamentos sobre las partículas de Pt, ocluyéndolas y desactivando al catalizador.

5.3 Efecto del tratamiento de activación.

Los mejores desempeños para catalizadores de Pt soportados en cerianita, fueron logrados con un tratamiento en atmósfera de aire a 500 °C, seguido de un tratamiento con H₂ a 600 °C. Con el fin de evitar posible efectos por la reactividad del cloro residual, se eligió al catalizador AcPtCe para estudiar el efecto del tratamiento de activación en la actividad catalítica en el reformado seco de metano. Experimentos de análisis termogravimétrico (TGA), [75] se ha establecido que los compuestos H₂PtCl₆ y Pt((CH₃COCHCOCH₃)₂), utilizados como precursores de platino de los catalizadores preparados, se descomponen tanto en atmósfera oxidante como reductora por debajo de 200 °C.

En los experimentos de reducción a temperatura programada a las muestras antes de los tratamientos de activación (figura 6), se observó que la reactividad del precursor de platino hacia el hidrógeno es mayor en los catalizadores soportados en ceria que en los catalizadores soportados en alúmina. En cualquier caso, no hay consumo de H₂ por arriba de 600 °C que se pueda atribuir a la descomposición del precursor de Pt sino a la reducción de óxido de cerio.

Los perfiles de reducción a temperatura programada, son complejos, pues están compuestos por más de un evento de reducción y con excepción del catalizador ClPtCe, hay un evento de consumo de hidrógeno asociado a la fase activa a alta temperatura ($T > 300\text{ °C}$), pues la presencia del perfil TPR del soporte CeO_2 , nos permite excluir eventos asociados al mismo.

Estudios de análisis térmicos monitoreados con espectrometría de masas y gravimetría [75] han demostrado que el acetilacetato de Pt se descompone térmicamente en CO y CH_4 en atmósfera de H_2 , y que el hexacloroplatinato se descompone únicamente como HCl gaseoso. Lo anterior, explica plausiblemente los eventos de consumo de hidrógeno en los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados en ceria con picos de consumo de H_2 correspondientes al desprendimiento de HCl y CO y CH_4 , respectivamente.

En cambio, los perfiles de catalizadores soportados en alúmina son más difíciles de explicar; en términos de estabilidad térmica, el cloruro sería eliminado rápidamente por el hidrógeno como HCl y Cl_2 y el acetilacetato como CH_4 únicamente, contradiciendo la presencia de un pico ancho e intenso a temperatura superior a 400 °C . La acidez de las alúminas ha sido ampliamente utilizada en catalizadores de craqueo e isomerización, pues sus sitios ácidos de Brønsted estabilizan intermediarios CH_x [64]. El pico de consumo de H_2 a temperatura superior a 400 °C se puede asociar a la eliminación de agua por deshidroxilación de la superficie de la alúmina,

produciendo sitios ácidos de Lewis por insaturación de la esfera de coordinación de Al^{3+} superficial. Tales grupos hidróxido han sido observados al reaccionar con coque en catalizadores de reformado en presencia de helio a temperaturas superiores a 400 °C [63].

Con base en la observación de que el precursor de Pt en los catalizadores impregnados se descompone en atmósfera de hidrógeno a menos de 400°C, se determinó establecer 600 °C como la temperatura de reducción a la que los catalizadores fueron activados. La razón de que el tratamiento de activación empleado incluyera una etapa de calcinación en flujo de aire, obedece a que las especies de cloruros se eliminan más fácilmente como ClO_x [20] y la temperatura de reducción permite consolidar la estructura de las partículas de Pt soportadas a una temperatura cercana a las condiciones de reformado (800 °C) que fueron estudiadas [76].

Elevar la temperatura de reducción por arriba de los 600 °C, implicaría la modificación estructural de los catalizadores por efecto de la migración del óxido y la interacción fuerte metal-soporte, lo cual produce catalizadores con estructuras complejas.

Los experimentos de reducción a temperatura programada de catalizadores después del tratamiento de activación y calcinados nuevamente a 400 °C son fundamentalmente distintos a los de experimentos anteriores a la activación, pues la reducción del PtO_2 ocurre a temperatura inferior a la temperatura ambiente, como se muestra en la figura 7, de modo que los procesos de

reducción de especies oxidadas de Pt no son cuantitativos a temperatura ambiente y el experimento pierde su carácter cuantitativo.

5.4 Interacción fuerte metal-soporte.

El recubrimiento parcial de partículas observado en los catalizadores Pt/CeO₂ es irreversible, es decir que un tratamiento en atmósfera de oxígeno a 500 °C no puede eliminarlo [24, 41] y un tratamiento a mayor temperatura provoca mayor sinterización del óxido de soporte. El recubrimiento de partículas de Pt con ceria es un aspecto estructural particular de un sistema donde también ocurre el fenómeno de interacción fuerte metal-soporte.

Los catalizadores Pt/CeO₂ activados en distintas condiciones de temperatura y atmósfera (tabla 3) muestran valores de dispersión notablemente superiores al catalizador AcPtCe, a pesar de haber sido activados en atmósferas puramente reductoras, que favorecen los fenómenos de recubrimiento de partículas; lo anterior se hace notar porque los valores de dispersión en cuestión, son calculados a partir de experimentos de quimisorción de CO.

La quimisorción de CO sobre platino soportado en ceria tiene el inconveniente de que la adsorción no es totalmente selectiva a Pt, dependiendo de las condiciones de la muestra y el experimento, Sin embargo, los valores de dispersión de Pt determinados por quimisorción de CO se utilizan de manera semicuantitativa para saber si un material con

determinado tratamiento de activación ha sido inducido al estado de interacción fuerte metal-soporte.

La interacción fuerte metal soporte, independientemente de los fenómenos de recubrimiento de partículas también consiste en la modificación de las propiedades adsorptivas de las partículas de Pt. Debido a fenómenos de transferencia de carga de la superficie del soporte a las partículas de metal, la estructura electrónica de los átomos en las superficies de las partículas se modifica de tal manera que la quimisorción de moléculas como el CO se ve suprimida [41]. Los catalizadores APCR400 y APCR600 muestran valores de dispersión de Pt (31 y 20 %, respectivamente) mas aproximados a los valores que se pueden determinar por microscopía electrónica de contraste Z, lo cual implica que en igualdad de condiciones, quimisorben de manera cuantitativa, a diferencia de los catalizadores AcPtCe y ClPtCe, que quimisorben para una dispersión de 9% (tabla 7).

La comparación directa entre los valores de dispersión para los catalizadores AcPtCe y APCR600 es más evidente. Entre ellos, la diferencia mas significativa es la ausencia del tratamiento oxidante durante la activación (flujo de aire) y puesto que un estudio exhaustivo del recubrimiento de partículas es impracticable, la única explicación para la diferencia de los valores de dispersión por quimisorción y por microscopía en ambos catalizadores, es asumir que el tratamiento de activación en atmósfera oxidante, seguido de una atmósfera reductora, consolida al sistema

nanoestructurado en el estado de interacción fuerte metal-soporte y que en consecuencia, los valores de dispersión determinados por quimisorción tienen un defecto considerable en relación a los determinados por microscopía electrónica de contraste Z.

El estado de interacción fuerte metal-soporte puede tener implicaciones importantes, pues catalizadores como el APC-R400 y el APC-R600 con dispersiones altas, no son tan activos ni estables como el catalizador AcPtCe con una dispersión aparentemente menor. Lo anterior puede entenderse como la capacidad que tienen los catalizadores para activar el CO₂ en el perímetro de las partículas de Pt e inmediatamente desorberlo como CO y especies de O que pueden ser reactivas con los residuos carbonosos de la descomposición térmica de metano, contribuyendo así tanto a la conversión de reactivos como a la inhibición de la depositación de carbón que desactiva a los catalizadores convencionales Pt/Al₂O₃.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Catalizadores de Pt soportados en óxido de cerio fueron preparados a partir de dos precursores de Pt: ácido hexacloroplatínico y acetilacetonato de platino. Fueron caracterizados y evaluados en su actividad catalítica en la reacción de reformado seco de metano a 800 °C y espacio velocidad $WHSV_{CH_4} = 85 \text{ h}^{-1}$. De manera idéntica, se estudiaron catalizadores soportados en alúmina como referencia utilizando los mismos precursores de Pt y adicionalmente, una serie de catalizadores Pt/CeO₂ con distintos tratamientos de activación

Las condiciones del tratamiento de activación de los catalizadores son determinantes para la obtención de dispersiones altas de Pt (partículas de escala nanométrica uniformemente distribuidas en la superficie del soporte); y que altas dispersiones de Pt en soportes de área reducida como CeO₂ pueden lograrse con cargas de metal convenientemente pequeñas y tratamientos de activación a temperatura moderada ($T < 600 \text{ °C}$), aún en atmósfera reductora.

La inclusión etapas sucesivas de aire a 500 °C seguido de H₂ a 600 °C en el tratamiento de activación, produjo los catalizadores más resistentes a la desactivación durante el reformado de metano.

Los catalizadores soportados en óxido de cerio son resistentes a la desactivación durante el reformado seco de metano por dos razones principales, que son las siguientes.

- i) La estructura de la interfase Pt/CeO₂ da lugar a la interacción fuerte entre ambas fases e inhibe la sinterización de las partículas de Pt. La interacción en la interfase ha sido comprobada por el recubrimiento parcial de partículas de Pt, observada por microscopía electrónica de transmisión y la supresión de la quimisorción de CO..
- ii) La capacidad de intercambio de oxígeno de la superficie de óxido de cerio se promueve en presencia de Pt (como reveló la modificación de la estructura de la celda elemental de óxido de cerio) así como su reactividad hacia los residuos carbonosos, que reaccionan con el oxígeno en la superficie del soporte, inhibiendo la depositación de carbón y la desactivación por ésta causa.

Los dos fenómenos descritos anteriormente no ocurren en las superficies de catalizadores Pt/Al₂O₃ durante el reformado seco de metano, y por lo tanto no hay mecanismos que inhiban la desactivación de tales catalizadores, además de la sinterización del Pt, como queda demostrado por experimentos de oxidación a temperatura programada e imágenes de microscopía electrónica.

La caracterización de la superficie y de la estructura cristalina de los catalizadores Pt/CeO₂ permitió relacionar el comportamiento catalítico

mostrado con las modificaciones en los materiales estudiados tanto durante la impregnación como durante la reacción de reformado de metano.

La estructura de la fase cristalina del soporte se modifica debido a la impregnación. La evidencia más notable de la promoción de las propiedades redox del óxido de cerio es la expansión de la red, asociada a una reactividad mayor del oxígeno de la superficie que inhibe la acumulación de carbón.

La modificación estructural más importante es el fenómeno de recubrimiento de las partículas de platino con el soporte de óxido de cerio, que se favorece en las condiciones de la reacción de reformado seco de metano y es la única causa de la desactivación parcial de los catalizadores Pt/CeO₂. El tratamiento de activación que involucra etapas oxidante y reductora produce materiales con una relación dispersión/encapsulamiento adecuadamente estable para las condiciones del reformado.

La presencia de cloruro en los catalizadores Pt/CeO₂ preserva el área específica del catalizador durante la reacción de reformado seco de metano, lo cual fue comprobado por las mediciones de área específica de los catalizadores antes y después del proceso catalítico; mientras que en el caso de los catalizadores soportados en alúmina utilizados como referencia, la presencia de cloruros redundaba en una mayor depositación de carbón en la superficie de los catalizadores al promover la acidez de la superficie.

Durante el desarrollo de éste trabajo, hemos demostrado que catalizadores Pt/CeO₂ adecuadamente activados tienen propiedades estructurales y

catalíticas que les confieren resistencia a la desactivación en condiciones altamente exigentes durante el reformado seco de metano. Sin embargo, el uso de CeO_2 como soporte de catalizadores es inconveniente por su reducida área específica. La alúmina, por otra parte, siendo un material con alta área específica y estabilidad estructural, ha sido utilizada en combinación con óxido de cerio en aplicaciones en la industria automotriz, y ha permitido obtener materiales que conjugan las propiedades de ambos óxidos. Estos materiales mixtos han tenido aplicaciones moderadamente eficientes.

Sin duda, el propósito más conveniente en la aplicación de alúmina, ceria y platino en procesos industriales es la formulación de catalizadores $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con altas dispersiones de Pt, áreas específicas altas y estabilidad estructural. Además de resistencia a la sinterización y a la depositación de carbón, racionalizando el uso de Pt y Ce, más costosos que la alúmina.

El desarrollo de catalizadores con tales características redundaría en la viabilidad de procesos industriales para la obtención de gas de síntesis y combustibles alternativos, que serán de enorme utilidad en el futuro inmediato, donde nuevas tecnologías de generación de energía intentarán mitigar la esperada y progresivamente decreciente disponibilidad de combustibles fósiles.

Referencias.

- [1]. IPCC, 2007: Summary for policymakers. En: Climate Change 2007: The physical science basis. Working Group I contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC. [Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K B. Averyt, M. Tignor and H. L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, United Kingdom.
- [2]. IPCC, 2007: Summary for policymakers. En: Climate Change 2007: Impacts, adaptation and vulnerability. Working Group II contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC. Cambridge University Press. United Kingdom
- [3]. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Houghton, J. T., et. al. (editores). The Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC), United Nations. Cambridge University Press. USA. 2001.
- [4]. IPCC 2007, Summary for policymakers. En: Climate Change 2007: Mitigation of climate change: Working Group III contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC. Cambridge University Press. United Kingdom.
- [5]. den Elzen, M., Meinshausen, M. y van Vuuren D., Multigas emission envelopes to meet greenhouse gas concentration targets: costs versus certainty of limiting temperature increases. *Global Environmental Change*, 2007, vol. 17, p. 260 – 280.
- [6]. Song, C., Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, 2006, vol. 115, p. 2 – 32.
- [7]. Carbon dioxide reduction and uses as a chemical feedstock. Aresta, M., en: Activation of small molecules. William B. Tolman, (editor). Wiley VCH , Rep. Fed. Alemania. 2006.

- [8]. Dry, M. E., Present and future applications of the Fischer-Tropsch process, *Applied Catalysis A*, 2004, vol. 276, p. 1-3.
- [9]. Stelmachowski, M. y Nowicki, L., Fuel from the synthesis gas: the role of process engineering. *Applied Energy*, 2003, vol. 74, p. 85-93.
- [10]. Guo Z. y Song, X., Technologies for direct production of H₂/CO synthesis gas. *Energy Conversion and Management*, 2006, vol. 47, p. 560-569.
- [11]. Rostrup-Nielsen, J. R. Syngas in perspective. *Catalysis Today*, 2002, vol. 71, p. 243 – 247.
- [12]. Ferreira-Aparicio, P., Benito M. J. y Sanz, J. L., New trends in reforming technologies: from hydrogen industrial plants to multifuel microreformers. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 1999, vol. 47, núm. 4, p. 491 – 588.
- [13]. Utgikar, V. P. y Lattin, W. C., Transition to hydrogen economy in the United States: a 2006 status report. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, vol. 32, p. 3230 – 3237.
- [14]. Megaritis, A., y Tsolakis, A., Partially premixed charge compression ignition engine with on board H₂ production by exhaust fuel reforming of diesel and biodiesel, *International Journal of Hydrogen Energy*. 2005, vol. 30, p. 731 – 745.
- [15]. Edwards, J. H., Do, K. T. y Maitra, A. M., The use of solar based CO₂/CH₄ reforming for reducing greenhouse gas emissions during the generation of electricity and process heat. *Energy Conversion and Management*, 1996, vol. 37, núm. 6–8, p. 1339 – 1344.
- [16]. Epstein, M. y Segal, A., Solar ground reformer, *Solar Energy*, 2003, vol. 75, p. 479 – 490.
- [17]. Steinfeld A., *et. al.*, CO₂ capture from air and co-production of H₂ via the Ca(OH)₂ – CaCO₃ cycle using concentrated solar power., *Energy*, 2006, vol. 31, p. 1715 – 1725.

- [18]. Bradshaw, J., *et. al.*, CO₂ storage capacity estimation: issues and development of standards. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2007, vol. 1, p. 62 – 68.
- [19]. Trueba, M. y Trassatti, S. P., γ -Alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, vol. 2005:17, p. 3393 – 3403.
- [20]. Borgna, A., *et. al.*, Sintering of chlorinated Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts: an *in-situ* study by X ray absorption spectroscopy, *Journal of Catalysis*, 1999, vol. 183, p. 433 – 441.
- [21]. Wanke, S. E., *et. al.*, The influence of acid-base properties of oxide supports in platinum dispersion during oxygen treatments, *Journal of Catalysis*, 1985, vol. 95, p. 492 – 500.
- [22]. Teschner, D. *et. al.* Ceria as a new support of noble metal catalysts for hydrocarbon reactions, *Solid State Ionics*, 2001, vol. 141 – 142, p. 709 – 713
- [23]. Yao, H. C. y Yu Yao, Y. F., Ceria in automotive exhaust catalysts I: Oxygen storage, *Journal of Catalysis*, 1984, vol. 86, p. 254 – 365.
- [24]. Bernal, S., *et. al.*, Some recent results in metal/support interaction effects in NM/CeO₂ (NM noble metal) catalysts, *Catalysis Today*, 1999, vol. 50, p. 175 – 206.
- [25]. Díaz, G. y Fuentes, S., *Catalizadores: ¿la piedra filosofal del siglo XX?*, 2ª edición, Fondo de Cultura Económica. México. 2003.
- [26]. Maugh, T. H., Catalysis: “No longer a black art”, *Science*, 1983, vol. 219, núm. 4284, p. 474 – 477.
- [27]. White, J., Surface Science and heterogeneous reactions, *Science*, 1982, vol. 218, núm. 4571, p. 429 – 433.
- [28]. Somorjai, G. A., Roberts, M. W., Thomas, J. M. y Sheppard, N., Surface science and catalysis, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1986, vol. 318, núm. 1541, p. 81 – 100.

- [29]. Levenspiel, O., *Chemical Reaction Technology*, John Wiley and Sons, Inc., USA. 1999. p. 427 – 445.
- [30]. Burwell Jr. R. L. (editor), *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units - Apendix II: Part II Heterogeneous Catalysis*, *Pure and Applied Chemistry*, 1976, vol. 46, p. 71 - 90.
- [31]. Bradford M.C. J. y Vannice, M. A., CO_2 reforming of CH_4 , *Catalysis Reviews, Science and Engineering*, 1999, vol. 41, núm. 1, p. 1 – 42.
- [32]. Masel, Richard I., *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, Wiley series in Chemical Engineering, USA, 1996. Págs. 108 – 215.
- [33]. Bond, G. C., *Heterogeneous catalysis: principles and applications*. Oxford University Press, Great Britain, 1974. Págs. 13 – 39.
- [34]. *Ibid.* Págs. 40 - 51.
- [35]. Niemansverdriet, J. W., *Spectroscopy in catalysis*. VCH Verlagsgessellschaft, República Federal de Alemania, 1993.
- [36]. Reporting physisorption data for gas-solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Recommendations 1984, Sing, K. S. W. (chairman), International Union of Pure and Applied Chemistry. Physical Chemistry Division, Comission in Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis; en: *Pure and Applied Chemistry*, 1984, vol. 57, núm. 4, p. 603 – 619.
- [37]. Recommendations for the characterization of porous solids: Technical Report: Rouquerol, J. (chairman), International Union of Pure and Applied Chemistry. Physical Chemistry Division, Comission in Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis; en: *Pure and Applied Chemistry*, 1994, vol. 66, núm. 8, p. 1739 - 1758.
- [38]. The measurement of catalyst dispersion, Le Maitre, J. L., Mennon, P. G., y Delannay, F., en: *Characterization of Heterogeneous Catalysts: Francis Delannay (editor)*; Marcell Dekker, USA. 1984, p. 310 - 325.
- [39]. Roland, U., Braunschweig T. y Roessner, F., On the nature of spilt over hydrogen, *Journal of Molecular Catalysis A*, 1997, vol. 127, p. 61 – 84.

- [40]. Holmgren, A., Andersson, B. y Duprez, D., Interactions of CO with Pt/ceria catalysts, *Applied Catalysis B*, 1999, vol. 22, p. 215 – 230.
- [41]. Tauster, S. J., Strong interactions in supported metal catalysts, *Science*, 1981, vol. 211, p. 1121 – 1125.
- [42]. Wood, I. G., y Thompson, G., X ray Rietveld refinement using Debye-Scherrer geometry. *Journal of Applied Crystallography*, 1983, vol. 16, p. 458 – 472.
- [43]. Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld, Bokhimi, X., en: Una ventana hacia la investigación en Física, Esbaide Adem (coordinadora). Universidad Nacional Autónoma de México y Fondo de Cultura Económica. México, 2000, p. 209 – 223.
- [44]. Rietveld, H. M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*, 1969, vol. 2, p. 65 - 71.
- [45]. WinPlotr September 2007, Thierry Roissnell y Juan Rodríguez Carvajal, Centre de Diffractometrie X UMR6226 des Sciences Chimiques des Rennes / Institut Laue Langevin, France. <http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/winplotr/winplotr.htm>
- [46]. Young, R. A., *Introduction to the Rietveld Method.*, International Union of Crystallography. Oxford Science Publications, USA, 1993, p. 1 – 38.
- [47]. Yacamán, M. J., Díaz, G. y Gómez, A., Electron microscopy of catalysts: the present, the future and the hopes, *Catalysis Today*, 1995, vol. 23, p. 161 – 199.
- [48]. Gómez, A. y Yacamán M. J., Notas del curso de Microscopía. *Notas de Física*, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, 1981, vol. 4. núm. 4, p. 1 - 3.
- [49]. *Ibid*, p. 105 -111.
- [50]. Rez, P., Analytical properties of the contrast transfer function in high resolution electron microscopy, *Acta Crystallographica A*, 1998, vol. 44, P. 946 – 953.

- [51]. Eberhart, J. P., Structural and Chemical Analysis of Materials: X ray and neutron diffraction, X ray electron and ion spectrometry and electron microscopy, John Wiley and Sons Inc., England, 1991, 392 -492.
- [52] Liu, J., Scanning transmission electron microscopy and its application to the study of nanoparticles and nanoparticle systems, *Journal of Electron Microscopy*, 2005, vol. 54, núm. 3, p. 251 – 278.
- [53] Delannay, F., Transmission electron microscopy and related microanalytical techniques. En: Characterization of Heterogeneous Catalysts. Francis Delannay (editor), Chemical Industries 15, Marcel Dekker Inc, New York. 1984, 71 – 123.
- [54]. LeMaitre, J. L., Temperature programmed methods. En: Characterization of Heterogeneous Catalysts. Francis Delannay (editor), Chemical Industries 15. Marcel Dekker Inc, New York. 1984, 32 – 40.
- [55]. Ellefson, R. E., *et. al.*, Miniature quadrupole residual gas analyzer for process monitoring at milliTorr pressures. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 16 (3), (1998) 1157 -1162.
- [56]. LeMaitre, J. L., Temperature programmed methods. En: Characterization of Heterogeneous Catalysts. Francis Delannay (editor), Chemical Industries 15. Marcel Dekker Inc, New York. 1984, 21 – 70.
- [57]. Bitter, J. H., Seshan, K. y Lercher, J.A., Deactivation and coke accumulation during CO₂/CH₄ reforming over Pt catalysts. *Journal of Catalysis*, 1999, vol. 183, p. 336 – 343.
- [58]. Digital Micrograph™ 3.7.0. for GMS 1.2., by the Gatan Software Team. Version 3.7.0. Copyright 1999. 5993 Coronado Lane, Pleasanton, California, United States of America, 94588-3334, software@gatan.com, (925) 463-0200.
- [59]. Djega-Mariadassou, G., *et. al.*, Ceria lattice oxygen ion substitution by Cl⁻ during the reduction of Rh(Cl)/CeO₂ catalysts Formation and stability of CeOCl. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1998, vol. 1998, vol. 94, p. 3727 – 3735.

- [60]. Yeh, C. T., y Hwang, C. P., Platinum oxide species formed by oxidation of platinum crystallites supported on alumina *Journal of Molecular Catalysis A*, 1996, vol. 112, p. 295 – 302.
- [61]. Bradford, M. J, C. y Vannice, M. A., CO₂ reforming of CH₄ over supported Ru catalysts. *Journal of Catalysis*, 1999, vol. 103, p. 69 – 75.
- [62]. Castro-Luna, A. E. y Barroso Quiroga, M. M., Kinetic analysis rate data for dry reforming of methane, *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 2007, vol. 46, p. 5265 - 5270.
- [63]. Querini, S. A. y Fung, S. C., Coke characterization by temperature programmed techniques, *Catalysis Today*, 1997, vol. 37, p. 277 – 283.
- [64]. Lercher, J. A. *et. al.*, Design of stable catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1996, vol. 101, p. 463 – 472.
- [65]. Tsang, S. C., *et. al.*, Engineering Pt in ceria for a maximum metal support interaction in catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, vol. 127 p. 18010 – 18011.
- [66]. Demoulin, O., *et. al.*, The oxidizing role of CO₂ at mild temperature on ceria based catalysts. *Applied Catalysis B*, 2007, vol. 70, p. 284 – 293.
- [67]. Bueno-López, A., Krishna, K. y Makkee, M., Oxygen exchange mechanism between isotopic CO₂ and Pt/CeO₂. *Applied Catalysis A*, 2008, vol. 342, p. 144 – 149.
- [68]. Chan, S. W. *et.al.*, Cerium oxide nanoparticles: Size selective formation and structure analysis. *Applied Physics Letters*, 2002, vol. 80, núm. 1, p. 127 – 129.
- [69]. Hedge M. S., *et. al.*, Ionic dispersion of Pt over CeO₂ by the combustion method: Structural investigation by XRD, TEM, XPS and EXAFS. *Chemistry of Materials*, 2003, vol. 15, p. 2049 – 2060.
- [70]. Descorme, C., *et. al.*, Oxygen mobility in CeO₂ and Ce_xZr_(1-x)O₂ compounds: Study of CO transient oxidation and ¹⁸O/¹⁶O isotopic exchange. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, vol. 103, p. 10999 – 11006.

- [71]. Oxygen storage/redox capacity and related phenomena on ceria based catalysts. Descorme C. y Duprez, D., En: *Catalysis by ceria and related materials*, Alessandro Trovarelli (editor), Imperial College Press, Catalytic Science Series, volumen 2, 243 – 280. Udine, Italia. 2002.
- [72]. Sohlberg, K., Pennycook, S. J. y Pantelides, S. T., Hydrogen and the structure of the transition aluminas. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, vol. 121, p. 7493 – 7499.
- [73]. Buckley, C. E. *et. al.*, Tetragonal model for boehmite derived γ -alumina, *Physical Review B*, 2003, vol. 68, p. 144110 (11).
- [74]. Snoeck, J. W., Froment, G. F. y Fowles, M., Filamentous carbon formation and gasification: Thermodynamics, driving force, nucleation and steady state growth. *Journal of Catalysis*, 1997, vol. 169, p. 240 – 249.
- [75]. Radivojevic, D., Seshan, K. y Lefferts, L., Preparation of well dispersed Pt/SiO₂ catalysts using low temperature treatments. *Applied Catalysis A*, 2006, vol. 301, p. 51 – 58.
- [76]. Nagai, Y., *et. al.*, Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria based oxide and Pt oxide support interaction. *Journal of Catalysis*, 2006, vol. 242, p. 103 – 109.