



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE FÍSICA

**“PRODUCCIÓN DE H₂ POR OXIDACIÓN PARCIAL DE
CH₃OH EN NANO-CATALIZADORES DE Cu SOPORTADO
EN CeO₂ CON DIFERENTE MORFOLOGÍA”**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

DIEGO DANIEL GONZÁLEZ ARAIZA

TUTOR PRINCIPAL

DRA. GABRIELA ALICIA DÍAZ GUERRERO
INSTITUTO DE FÍSICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. JESÚS ÁNGEL ARENAS ALATORRE
INSTITUTO DE FÍSICA

DRA. MARÍA ELENA VILLAFUERTE Y CASTREJÓN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO, 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

“Llegará una época en la que una investigación diligente y prolongada sacará a la luz cosas que hoy están ocultas. La vida de una sola persona, aunque estuviera toda ella dedicada al cielo, sería insuficiente para investigar una materia tan vasta... Por lo tanto este conocimiento sólo se podrá desarrollar a lo largo de sucesivas edades. Llegará una época en la que nuestros descendientes se asombrarán de que ignoráramos cosas que para ellos son tan claras... Muchos son los descubrimientos reservados para las épocas futuras, cuando se haya borrado el recuerdo de nosotros. Nuestro universo sería una cosa muy limitada si no ofreciera a cada época algo que investigar... La naturaleza no revela sus misterios de una vez y para siempre.”

Cuestiones Naturales, Séneca

DEDICATORIAS

A mi familia nuclear: mis padres, María Elena Araiza Olmos y Luis Enrique González Abarca y mi hermano, Luis Enrique González Araiza, los amo.

A mis tías, Ana María Araiza Olmos y Soledad Araiza Olmos, siempre presentes en mi mente.

A mis tíos, Rodolfo Araiza Olmos y Kioko Tokumasu, gracias por incluirme en su hogar en estos últimos años.

A mis nuevos y viejos amigos. Las mejores pláticas y vivencias las he experimentado a su lado.

A mis seres queridos que ya no están en este mudo y sigo recordando.

A ti que lees esto, espero que hayas cumplido la mayoría de tus objetivos en esta vida y por sobre todo, que seas feliz.

AGRADECMIENTOS

El presente trabajo se realizó en el marco de los Proyectos PAPIIT IN-107512 y CONACyT 176509 y con el apoyo de la beca de maestría otorgada por el CONACyT, número de becario 308329.

A la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, tutor principal de este proyecto. Le agradezco enormemente por ser partícipe en mi formación académica y sobre todo por guiarme a través del mundo de la investigación.

Al Dr. Antonio Gómez Cortés, del grupo de Catálisis del Instituto de Física de la UNAM, por el apoyo brindado en cada uno de los experimentos realizados dentro del laboratorio.

A los miembros del comité tutor: el Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre y la Dra. María Elena Villafuerte y Castrejón, por su asesoramiento a lo largo de la maestría.

A los miembros del jurado, Dr. José Reyes Gasga, Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, Dr. Raúl Pérez Hernández, Dra. Julia Aguilar Pliego y Dr. José Gonzalo Gonzalez Reyes, por sus acertados comentarios para el enriquecimiento de este manuscrito.

Al personal del Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas del Instituto de Física de la UNAM, al Dr. Xim Bokhimi y al Sr. Antonio Morales Espino, por su ayuda en la caracterización por difracción de rayos X.

Al personal del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM, al Ing. Diego A. Quiterio Vargas por la ayuda en la preparación de la muestras; al Fis. Roberto Hernandez Reyes y la M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega, por su colaboración en la obtención de las imágenes por microscopia TEM y SEM, respectivamente.

A la Ing. María Cristina Zorrilla Cangas, del Instituto de Física de la UNAM, por su ayuda en la obtención de los espectros Raman.

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica del CCADET de la UNAM, Dr. José Saniger Blesa, su director, y al Dr. Roberto Sato Berrú, por su generoso apoyo en la realización de los experimentos Raman en atmosfera controlada.

Al programa PAEP por el apoyo para asistir al 24 North American Catalysis Meeting realizado en Pittsburgh en 2015. A las asociaciones científicas, ACAT y MRS-Capítulo México, por su apoyo para asistencia a congresos internacionales.

A todos los integrantes del grupo de Catálisis del Instituto de Física de la UNAM; al Sr. Pedro Huidobro Galán, la M. en C. Araceli Romero Núñez y el M. en C. Sergio Alberto Sabinas Hernández, por su amistad dentro y fuera del laboratorio.

Por último, a la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad de realizar la maestría dentro del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM) y de desarrollar el presente trabajo dentro del Instituto de Física (IFUNAM).

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.1. Distribución del suministro mundial de energías primarias en el año 20103

Figura 1.2.1. Esquema general del funcionamiento de una celda de combustible5

Figura 1.4.1. Esquema de algunas posibles rutas de reacción durante el proceso oxidación parcial de metanol. En paréntesis se indican las ecuaciones de las reacciones más importantes7

Figura 1.5.1. Diagrama energético de reacción en ausencia y en presencia de un catalizador sólido9

Figura 1.6.1. Celda unitaria del óxido de cerio (CeO_2)12

Figura 1.7.1. Modelos estructurales del CeO_2 . a) Nano-poliedros, b) nano-barras y c) nano-cubos14

Figura 2.4.1. Sistema de reacción utilizado en las pruebas catalíticas en la oxidación parcial de metanol27

Figura 3.1.1. Espectros EDS típicos de materiales calcinados: a) soportes y b) catalizadores soportados30

Figura 3.2.1. Patrones de difracción de rayos X de los soportes Ce-P, Ce-R y Ce-C secos y calcinados32

Figura 3.2.2. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores soportados calcinados Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C. Inserto ampliación de la zona $2\theta=35-39^\circ$ 34

Figura 3.2.3. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores soportados reducidos a 300°C : Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C reducidos. Inserto ampliación de la zona $2\theta=42-44^\circ$ 36

Figura 3.2.4. Comparación de patrones de difracción de rayos X de los catalizadores soportados Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C calcinados y reducidos37

Figura 3.2.5. Imágenes típicas por microscopia TEM del soporte calcinado Ce-P39

Figura 3.2.6. Histograma de distribución de los diámetros de los nano-poliedros en el soporte calcinado Ce-P39

Figura 3.2.7. Imágenes típicas por microscopía TEM del soporte calcinado Ce-R40

Figura 3.2.8. Histograma de distribución de las dimensiones de las nano-barras en el soporte calcinado Ce-R. a) Largo y b) ancho40

Figura 3.2.9. Imágenes típicas por microscopía TEM del soporte calcinado Ce-C	41
Figura 3.2.10. a) Imagen típica por microscopía SEM e b) histograma de la distribución de longitudes de arista de los nano-cubos en el soporte calcinado Ce-C	41
Figura 3.2.11. Imagen TEM de la muestra CeO ₂ sintetizada por el método HT a 140 °C	42
Figura 3.2.12. Mecanismo de formación de nano-estructuras de CeO ₂ mediante síntesis HT	43
Figura 3.2.13. Imágenes típicas por microscopia TEM del catalizador soportado calcinado Cu/Ce-P	44
Figura 3.2.14. Histograma de distribución de los diámetros de los nano-poliedros en el catalizador soportado calcinado Cu/Ce-P	44
Figura 3.2.15. Imágenes típicas por microscopia TEM del catalizador soportado calcinado Cu/Ce-R	45
Figura 3.2.16. Histogramas de distribución de las dimensiones de las nano-barras en el catalizador soportado calcinado Cu/Ce-R. a) Largo y b) ancho	45
Figura 3.2.17. Imágenes típicas por microscopia TEM del catalizador soportado calcinado Cu/Ce-C	46
Figura 3.2.18. Histograma de distribución de longitudes de arista de los nano-cubos en el catalizador soportado calcinado Cu/Ce-C	46
Figura 3.2.19. Imagen por microscopia TEM del catalizador soportado calcinado Cu/Ce-C. Se observa una estructura (indicada con flecha) presumiblemente de CuO	48
Figura 3.2.20. Imagen HRTEM del soporte calcinado Ce-P. En el inserto se presenta la FFT	49
Figura 3.2.21. Imagen HRTEM del soporte calcinado Ce-R. En el inserto se presenta la FFT	50
Figura 3.2.22. Imagen HRTEM del soporte calcinado Ce-C. En los insertos, la FFT y una amplificación del rayado entre planos	50
Figura 3.2.23. Espectros Raman normalizados de los tres soportes calcinados: Ce-R, Ce-P y Ce-C	51
Figura 3.2.24. Espectros Raman normalizados de los catalizadores soportados calcinados Cu/Ce-P y Cu/Ce-R	53

Figura 3.2.25. Espectros Raman del soporte Ce-P, obtenidos en atmósfera controlada de He, a diferentes temperaturas; calentamiento: a) 25 °C, b) 100 °C, c) 200 °C, d) 300 °C y enfriamiento: e) 200 °C, f) 100 °C, g) 25 °C	54
Figura 3.3.1. Isotermas de adsorción física de N ₂ para los soportes a) Δ Ce-P, □ Ce-R y ○ Ce-C secos y b) después de calcinación; c) para los catalizadores soportados calcinados Δ Cu/Ce-P, □ Cu/Ce-R y ○ Cu/Ce-C	56
Figura 3.3.2. Imagen por microscopia SEM del soporte calcinado Ce-R donde se observa aglomeración de las nano-barras	57
Figura 3.4.1. Perfiles TPR-H ₂ de los soportes Ce-P, Ce-R y Ce-C en el intervalo de 150-750°C	59
Figura 3.4.2. Perfiles TPR-H ₂ de los catalizadores soportados Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C en el intervalo 100-300°C. Se observa la descomposición de las contribuciones dentro de cada perfil	61
Figura 3.4.3. Comparación de perfiles TPR-H ₂ de soportes CeO ₂ y sus correspondientes catalizadores Cu/CeO ₂	62
Figura 3.4.4. Esquema del tipo de especies cobre y ceria presentes en los catalizadores soportados calcinados a) Cu/Ce-P, b) Cu/Ce-R y b) Cu/Ce-C	64
Figura 3.4.5. Evolución típica del consumo de los pulsos de CO inyectados a un soporte de CeO ₂	65
Figura 3.4.6. Adsorción de CO seguida por DRIFTS en función de la temperatura en catalizadores soportados reducidos Cu/Ce-P, Cu/Ce-R, y Cu/Ce-C	68
Figura 3.4.7. Perfil TPD-metanol del soporte reducido Ce-P	73
Figura 3.4.8. Perfil TPD-metanol del soporte reducido Ce-R	73
Figura 3.4.9. Perfil TPD-metanol del soporte reducido Ce-C	74
Figura 3.4.10. Perfil TPD-metanol del catalizador soportado reducido Cu/Ce-P	75
Figura 3.4.11. Perfil TPD-metanol del catalizador soportado reducido Cu/Ce-R	76
Figura 3.4.12. Perfil TPD-metanol del catalizador soportado reducido Cu/Ce-C	76
Figura 3.5.1. Conversión de metanol (línea continua) y de oxígeno (línea discontinua) en los soportes reducidos Ce-P, Ce-R y Ce-C versus la temperatura de reacción	78

Figura 3.5.2. Conversión de metanol (línea continua) y de oxígeno (línea discontinua) en los catalizadores soportados reducidos Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C versus la temperatura de reacción	79
Figura 3.5.3. Evolución del rendimiento a H ₂ (línea discontinua) y de la selectividad a CO (línea continua) en los catalizadores soportados reducidos Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C versus la temperatura de reacción	80
Figura 3.5.4. Conversión de metanol (línea continua) y de oxígeno (línea discontinua) en los catalizadores soportados reducidos Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C versus el tiempo de reacción a 265°C	84
Figura 3.5.5. Evolución del rendimiento a H ₂ (línea discontinua) y de la selectividad a CO (línea continua) en los catalizadores soportados reducidos Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C versus el tiempo de reacción a 265°C	85
Figura A.1.1. Esquema para la deducción de la Ecuación de Bragg	100
Figura A.2.1. Señales producidas al interaccionar un haz de electrones con una muestra ...	101
Figura A.4.1. Fenómenos de interacción de la radiación electromagnética sobre un material (molécula o cristal)	104
Figura A.4.2. Esquema de una muestra sometida a un experimento DRIFT	106
Figura A.5.1. Esquema del proceso de reducción a temperatura programada	106
Figura A.5.2. Esquema del proceso de desorción a temperatura programada. a) Los reactivos son adsorbidos sobre la superficie a una temperatura inicial T ₀ . b) Las especies adsorbidas reaccionan mientras la temperatura se incrementa. c) Una vez alcanzada una temperatura final T _f el experimento termina	108
Figura A.7.1. Representación a escalas similares de a) y b) Columnas empacadas de diferentes diámetros y c) Columna capilar. d) Detalles de las columnas capilares	111
Figura A.7.2. Detector de conductividad térmica. Izquierda, esquema mostrando el paso del gas transportador. Derecha del principio de operación, basado en un puente de Wheatstone (equilibrado cuando R ₁ /R ₂ =R ₃ /R ₄)	112

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.1. Condiciones del proceso hidrotermal en la síntesis de los soportes	18
Tabla 3.1.1. Concentración de cobre (% en peso) estimada por EDS en los catalizadores soportados calcinados Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C	31
Tabla 3.2.1. Tamaño de cristal y parámetro de red de la fase CeO ₂ de los soportes calcinados Ce-P, Ce-R y Ce-C	33
Tabla 3.2.2. Tamaño de cristal y parámetro de red la fase CeO ₂ en los materiales antes y después del proceso de impregnación con cobre	35
Tabla 3.2.3. Tamaño de cristal y parámetro de red de la fase CeO ₂ en los catalizadores soportados Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C antes y después del proceso de reducción a 300°C	37
Tabla 3.2.4. Dimensiones de las estructuras de la fase CeO ₂ en los materiales calcinados antes y después del proceso de impregnación con Cu	47
Tabla 3.2.5. Posición (cm ⁻¹) de las tres bandas Raman observadas e intensidades relativas I _{2TA} /I _{F2g} e I _D /I _{F2g} en los soportes calcinados Ce-P, Ce-R y Ce-C	52
Tabla 3.2.6. Posición (cm ⁻¹) de las tres bandas Raman observadas e intensidades relativas I _{2TA} /I _{F2g} e I _D /I _{F2g} en los catalizadores soportados calcinados Cu/Ce-P y Cu/Ce-R	53
Tabla 3.3.1. Área específica (S _{BET}) de los soportes CeO ₂ y catalizadores soportados Cu/CeO ₂	58
Tabla 3.4.1. Análisis cuantitativo del consumo de H ₂ en los perfiles TRP-H ₂ de los catalizadores soportados Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C	63
Tabla 3.4.2. OSC de los soportes calcinados Ce-P, Ce-R y Ce-C determinado a 400 °C	66
Tabla 3.4.3. Posición (cm ⁻¹) versus la temperatura de bandas de vibración del CO en fase gas y adsorbido linealmente en la superficie de sitios cobre en los catalizadores soportados reducidos Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C	69
Tabla 3.4.4. Posición (cm ⁻¹) versus la temperatura de bandas de vibración del CO en forma de carbonatos adsorbidos en la superficie de la ceria en los catalizadores soportados reducidos Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C	70

GLOSARIO DE TÉRMINOS Y SIGLAS

θ	Ángulo formado por el haz incidente y los planos en la red cristalina
λ	Longitud de onda de la radiación incidente
ΔG	Energía libre de Gibbs
ΔH	Calor de reacción
<i>I-D</i>	Unidimensional
<i>a</i>	Parámetro de red
ARM	Reformado autotermal de metanol
$A_{\alpha x}$	Área bajo la curva en el cromatograma
A_{TPR}	Área bajo la curva en el perfil de reducción
BET	Modelo Brunauer, Emmett y Teller
CeO ₂	Óxido de cerio, Ceria
CH ₃ OH	Metanol, MeOH
CH ₃ OCH ₃	Éter dimetílico
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CuO	Óxido de cobre
d_{hkl}	Distancia interplanar/Índices de Miller
DM	Descomposición de metanol
DRIFTS	Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier
EDS	Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva
F_C	Factor de calibración
FCC	Cúbica centrada en las caras
FEG	Cañón por emisión de campo
FFT	Transformada rápida de Fourier
F_{Mx}	Flujo molar
FRx	Factor de respuesta del compuesto
GC	Cromatografía de gases
GHG	Gases de efecto invernadero
<i>hkl</i>	Índices de Miller

HT	Hidrotermal
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
HCOOCH ₃	Formiato de metilo
HCOH	Formaldehido
HCOOH	Ácido fórmico
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia
I _{hkl}	Intensidad del pico de difracción del plano hkl de la ceria
I _{2TA}	Intensidad de la banda Raman 2TA de la ceria
I _{F2g}	Intensidad de la banda Raman F _{2g} de la ceria
I _D	Intensidad de la banda Raman D de la ceria
IEA	Agencia Internacional de Energía
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
JCPDS	Comité conjunto de estándares de difracción de polvos
K _e	Constante de equilibrio
kV	Kilovolts
M	Molar
mmol	Milimol
NO	Óxido nítrico
NO _x	Óxidos de nitrógeno
OSC	Capacidad de almacenamiento de oxígeno
Pa	Pascales
P ₀	Presión de saturación de gas
POM	Oxidación parcial de metanol
S _y	Función Rietveld por mínimos cuadrados
S _{BET}	Área específica calculada a partir del modelo BET
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SO _x	Óxidos de azufre
SRM	Reformado húmedo de metanol
S _x	Fracción molar
TCD	Detector de conductividad térmica
TEM	Microscopía electrónica de transmisión

TPD	Desorción a temperatura programada
TPR	Reducción a temperatura programada
<i>u.a.</i>	Unidades arbitrarias
UV	Ultravioleta
<i>V_o</i>	Vacancia de oxígeno
<i>W</i>	Cantidad de gas adsorbido
WGS	Reacción de desplazamiento agua-gas
XRD	Difracción de rayos
y_i	es la intensidad del difractograma de polvos medida en el punto <i>i</i>
y_{ci}	es la intensidad calculada en el punto <i>i</i> .
ZnO	Óxido de zinc

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	3
1.1. Panorama energético actual	3
1.2. Celdas de combustible a base de hidrógeno	4
1.3. Combustibles líquidos para la producción de hidrógeno	6
1.4. Producción de hidrógeno a partir de la oxidación parcial de metanol	6
1.5. Catalizadores para la oxidación parcial de metanol	8
1.5.1. Definición de catalizador	8
1.5.2. Catalizadores soportados para la oxidación parcial de metanol	10
1.6. Óxido de cerio (CeO_2)	11
1.7. Sistema Cu/ CeO_2	13
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	16
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	17
2.1. Síntesis de los materiales	17
2.1.1. Síntesis de soportes	17
2.1.1.1. Proceso de síntesis hidrotermal	17
2.1.2. Síntesis de los catalizadores soportados	18
2.2. Caracterización física de los materiales	19
2.2.1. Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva	19
2.2.2. Difracción de rayos X	19
2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión	20
2.2.4. Espectroscopia Raman	21
2.2.5. Adsorción física de nitrógeno	22
2.3. Caracterización química de los materiales	23
2.3.1. Reducción a temperatura programada	23
2.3.2. Oxidación de CO utilizando oxígeno reticular de la ceria	24
2.3.3. Adsorción de CO seguida por espectroscopia infrarroja DRIFTS	25
2.3.4. Desorción termo-programada de metanol	26
2.4. Propiedades catalíticas de los materiales en la oxidación parcial de metanol	27

2.4.1. Actividad, selectividad y estabilidad catalítica	27
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
3.1. Análisis elemental. EDS	30
3.2. Propiedades estructurales	31
3.2.1. Difracción de rayos X de polvos	31
3.2.2. Microscopía electrónica de transmisión	38
3.2.2.1. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	48
3.2.3. Espectroscopia Raman	51
3.2.3.1. Espectroscopia Raman en atmósfera controlada	54
3.3. Propiedades texturales. Adsorción física de nitrógeno	56
3.4. Propiedades químicas	58
3.4.1. Reducción a temperatura programada	58
3.4.2. Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)	65
3.4.3. Adsorción de CO seguida por DRIFTS	67
3.4.4. Desorción termo-programada de metanol	71
3.5. Propiedades catalíticas en la oxidación parcial de metanol	77
3.5.1. Actividad y selectividad versus la temperatura de reacción	77
3.5.2. Actividad y selectividad versus el tiempo de reacción	83
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	89
REFERENCIAS	91
APÉNDICE. Fundamento Teórico De Las Técnicas Experimentales	99

INTRODUCCIÓN

La necesidad de contar con fuentes de energía que no impacten en el medio ambiente y que sean renovables, ha llevado a considerar alternativas, como la biomasa o el hidrógeno, que sustituyan a los combustibles fósiles. Con relación al segundo, el potencial que tiene para constituirse en el vector energético del futuro depende en gran medida, del campo de aplicación donde sea utilizado. Las celdas de combustible a base de hidrógeno emergen como la tecnología con mayor potencial ya que producen energía de manera eficiente y sobre todo limpia.

En particular, los vehículos equipados con celdas de combustible han atraído la atención de muchos, debido a la posibilidad de remplazar a los motores de combustión interna que además de ser menos eficientes, en su proceso de combustión generan un gran número de contaminantes. Sin embargo, la operación de estos vehículos presenta una gran desventaja: el almacenamiento del hidrógeno.

Los combustibles líquidos son ideales para transportar de manera indirecta al hidrógeno, ya que pueden ser transformados catalíticamente en un gas rico en hidrógeno para ser alimentado a las celdas. Entre algunos combustibles líquidos potenciales para tal uso, los alcoholes poseen varias ventajas; la relación hidrógeno/carbón en ellos es mayor que la presentada por otros hidrocarburos u oxigenados líquidos, especialmente en el caso del metanol. Además, lo que es muy importante, los alcoholes pueden provenir de fuentes renovables, como la biomasa.

La reacción catalítica de oxidación parcial de metanol (POM) ofrece un inmenso potencial para la generación de hidrógeno a bordo de los vehículos, esto debido a sus elevadas velocidades de reacción y su naturaleza exotérmica:



El sistema catalítico a base de un metal no noble más estudiado en la reacción de oxidación parcial de metanol para la obtención de hidrógeno es el cobre soportado en óxido de zinc, Cu/ZnO. Sin embargo, aún existen deficiencias para este sistema, como son la

desactivación o la formación de CO como contaminante en la corriente de hidrógeno producido, en cantidades por arriba de los límites aceptables para las celdas de combustible.

Para solucionar estos problemas se ha probado la adición de otros metales y/o óxidos. En este sentido, el utilizar CeO₂ como soporte catalítico del cobre se puede ver como una buena estrategia para combatir tales problemas. Las propiedades Redox del CeO₂ ligadas al par Ce⁴⁺/Ce³⁺ han mostrado ser importantes para muchas aplicaciones catalíticas, ya que le permiten funcionar como un reservorio de oxígeno. Más aun, en los últimos años se ha puesto mucho interés en el efecto que la morfología de nano-partículas de óxido de cerio tiene en las propiedades de un sistema catalítico dado. El control de la morfología modula la naturaleza de las interacciones metal-soporte dado que con ella se exponen planos específicos con reactividad diferente.

Con este marco de referencia, el estudio del sistema Cu/CeO₂ como catalizador para la producción de hidrógeno a partir de la reacción POM cobra relevancia debido a: i) la escasa literatura acerca del tema; ii) las propiedades Redox de la ceria que la hacen un material importante en reacciones de oxidación; iii) el gran potencial que tienen los catalizadores Cu/CeO₂ para muchas reacciones, esto relacionado con una buena sinergia entre las especies cobre y los diferentes planos cristalográficos superficiales de la ceria.

La tesis está organizada de la siguiente manera: En el Capítulo 1 se presenta el marco teórico general, seguido de la hipótesis y objetivos. En el Capítulo 2 se describen los protocolos experimentales de la preparación de los materiales así como la metodología de la caracterización física y química. En el Capítulo 3 se detallan los resultados y su discusión. A continuación se presentan las conclusiones generales y perspectivas. La bibliografía utilizada se enumera en el apartado de Referencias y, finalmente, en el Apéndice se describe el fundamento teórico de las técnicas experimentales utilizadas en el presente trabajo.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Panorama energético actual

De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía (IEA por sus siglas en inglés) el crecimiento acelerado de la población mundial en los siguientes 50 años (de 6.6 mil millones en la actualidad a aproximadamente 8.7 mil millones en el 2050) duplicará la demanda mundial de energía. En la Figura 1.1.1 se muestra la distribución del suministro energético a partir de los recursos en operación para el año 2010. Se observa que aproximadamente el 80 % de la demanda energética se satisface a partir de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural), con solo un 20 % restante correspondiente a recursos renovables. Se estima que en todo el mundo se consumen cerca de 89 millones de barriles de petróleo diarios [1].

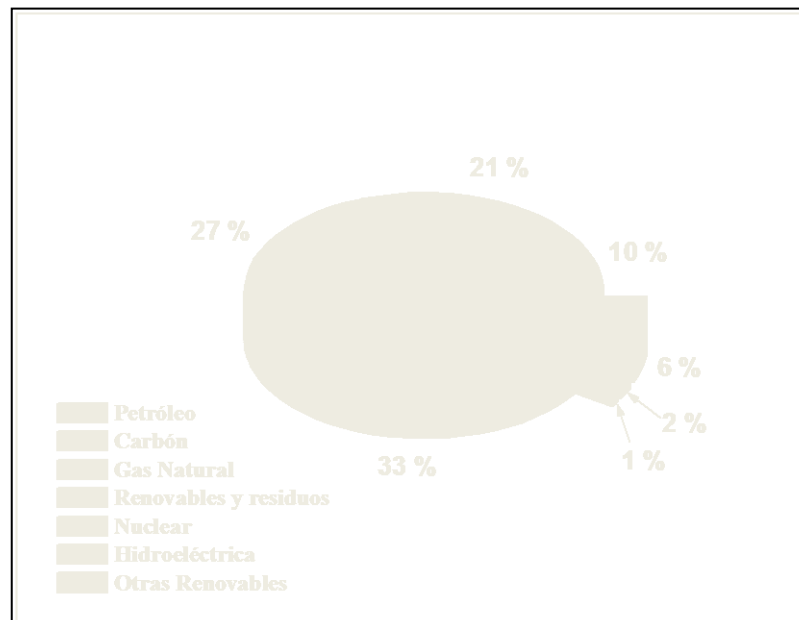


Figura 1.1.1. Distribución del suministro mundial de energías primarias en el año 2010 [1].

El uso de los combustibles fósiles, ya sea para la generación de electricidad o para la transportación con motores de combustión interna, posee ventajas inherentes, como son su viabilidad, su costo relativamente bajo, y la infraestructura existente para el abastecimiento y distribución [2]. Sin embargo, son fuentes de energía no renovables. Además, para liberar su contenido energético, los combustibles fósiles tienen que ser quemados, lo que genera que una

gran fracción de los mismos se libere a la atmósfera como residuos del proceso de combustión, siendo la fuente principal de emisiones de gases de efecto invernadero (GHG, por sus siglas en inglés) como son el dióxido de carbono (CO_2), de los óxidos de nitrógeno (NO_x), y los óxidos de azufre (SO_x), entre otros [3]. En resumen, la dependencia de los seres humanos en los combustibles fósiles como fuentes de energía ha generado dos grandes problemáticas: (i) *ambientales*, la contaminación del aire, el agotamiento de los recursos naturales y el calentamiento global y (ii) de *salud pública*, problemas de salud en las vías respiratorias entre otros [4].

Uno de los grandes retos a enfrentar en los años por venir es el desarrollo de un sistema de energía que contrarreste estos efectos adversos. La disminución de las emisiones de gases GHG se puede lograr incrementando la eficiencia energética de los sistemas actuales, y reduciendo, simultáneamente, la dependencia de los combustibles fósiles. Esto último se puede lograr introduciendo recursos energéticos alternativos; fuentes de energía como la solar, la eólica y la biomasa son recursos renovables prometedores [5]. Los combustibles producidos a partir de fuentes biológicas (biomasa) tienen la ventaja de ofrecer, en teoría, un ciclo del carbón completo, ya que el CO_2 generado durante los procesos de obtención, sería utilizado durante la fotosíntesis del crecimiento de las plantas, las cuales generarían la biomasa [6].

Otra alternativa prometedora es el hidrógeno, pues posee el potencial de constituirse como el vector energético del futuro. En el concepto de “Economía del Hidrógeno” se utiliza al hidrógeno como un medio de transporte de energía en un ciclo de abastecimiento energético que es sustentable y amigable con el medio ambiente [7,8]. Aunque el hidrógeno puede ser utilizado como combustible para máquinas de combustión interna, su uso en las celdas de combustible tiene mayores ventajas debido a su alta eficiencia y la ausencia completa de emisiones tóxicas.

1.2 Celdas de combustible a base de hidrógeno

Las celdas de combustible son consideradas como el elemento clave para el desarrollo sustentable de la sociedad. Esto es porque producen energía de manera eficiente sin emitir contaminantes al medio ambiente, además de tener el potencial de ser utilizadas en vehículos de transporte y así remplazar los motores de combustión interna [9].

En general, las celdas de combustible operan con oxígeno, que puede ser sustraído del aire, e hidrógeno, generando energía en forma de electricidad y agua como subproducto, Figura 1.2.1.

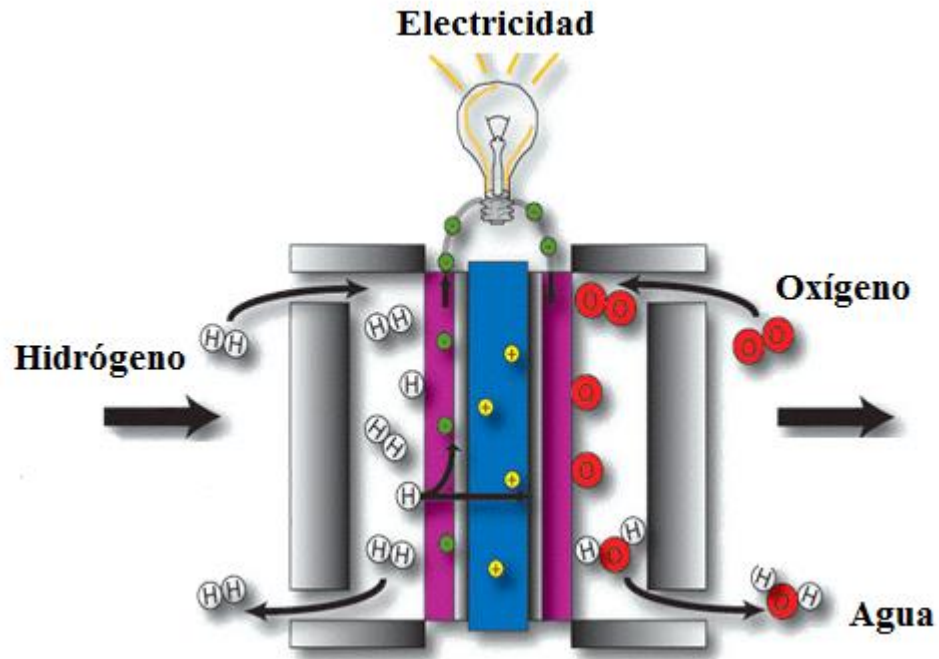


Figura 1.2.1. Esquema general del funcionamiento de una celda de combustible [9].

La alimentación del hidrógeno para los vehículos que operan con celdas de combustible tiene ciertos problemas de logística, siendo el más importante la manera en la que este es suministrado. Para resolver tal problema existen dos estrategias. La primera está relacionada con el almacenamiento del hidrógeno a bordo del vehículo. La gran desventaja de esta opción se relaciona con los elevados costos de almacenamiento de hidrógeno (presiones altas, bajas temperaturas, materiales complejos) [10] y la falta de infraestructura necesaria para el suministro del hidrógeno [11].

La segunda estrategia es la producción de hidrógeno a bordo del vehículo. En este caso el portador del hidrógeno debe ser un combustible líquido con un alto contenido de hidrógeno, para así evitar los problemas de almacenamiento. El problema recae en la conversión del combustible líquido en una corriente de gases rica en hidrógeno, por lo que se necesita llevar a cabo procesos de reformación y/o oxidación del combustible líquido, así como de

purificación del efluente gaseoso para obtener la pureza en hidrógeno necesaria para su alimentación a las celdas de combustible. El principal compuesto a eliminar es el CO dado su efecto nocivo en el funcionamiento de la celda de combustible [9].

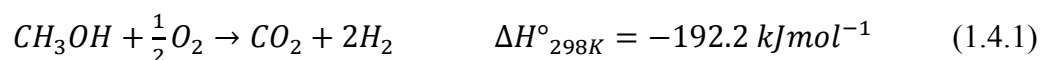
1.3 Combustibles líquidos para la producción de hidrógeno

Los alcoholes son combustibles líquidos idóneos para la producción de hidrógeno a bordo de vehículos ya que, entre otras características, poseen altas relaciones atómicas hidrogeno/carbón (H/C), son de fácil manejo y pueden generarse a partir de fuentes renovables como la biomasa. Además de esto, la reactividad de los alcoholes, comparada con sus alquenos correspondientes, es mayor, lo que se traduce en reacciones más “suaves” al momento de extraer el hidrógeno del compuesto molecular. Entre los alcoholes, el metanol tiene ciertas ventajas: tiene la mayor relación H:C=4:1, menor temperatura de vaporización, y comparado con el etanol es más barato de producir por un factor de 2 [12].

Actualmente, existen distintas rutas catalíticas para convertir al metanol en un gas rico en hidrógeno, como son: (i) descomposición de metanol (DM, por sus siglas en inglés) [13] (ii) reformado húmedo de metanol (SRM, por sus siglas en inglés) [14], (iii) la oxidación parcial de metanol (POM, por sus siglas en inglés) [15] y (iv) una combinación del reformado con la oxidación parcial, denominado reformado auto-termal de metanol (ARM, por sus siglas en inglés) [16]. Entre estas rutas, las reacciones DM y SRM tienen la desventaja de ser endotérmicas. Por otra parte, se ha reportado una producción significativamente menor de monóxido de carbono en la reacción POM, comparada con la SRM [17].

1.4 Producción de hidrógeno a partir de la oxidación parcial de metanol

La oxidación parcial de metanol es una reacción exotérmica en la que el metanol reacciona con una cantidad de oxígeno inferior a la indicada por la estequiometría de la oxidación total, de manera general puede ser descrita por la siguiente ecuación:



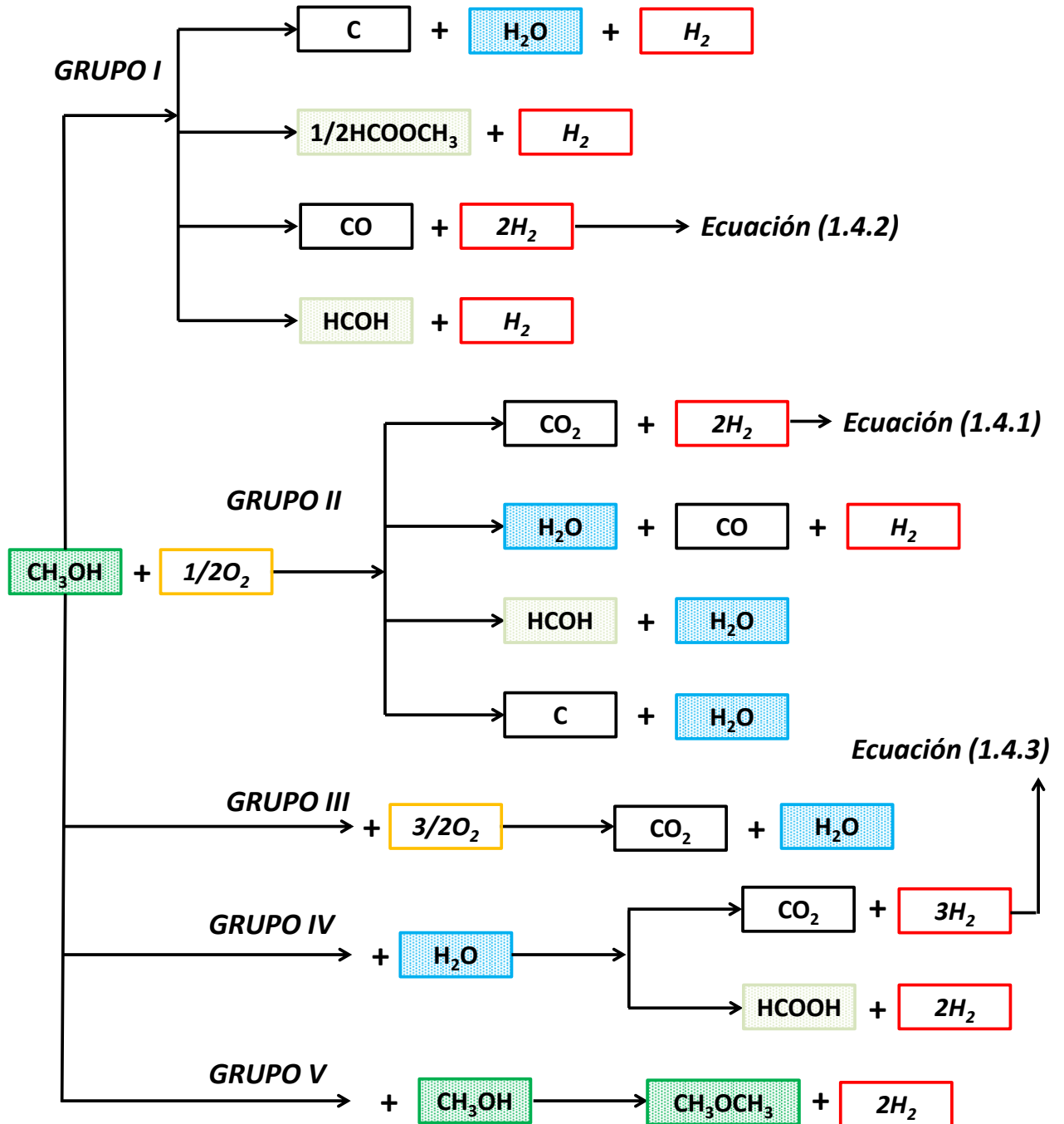
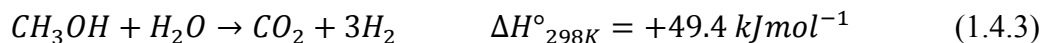


Figura 1.4.1. Esquema de algunas posibles rutas de reacción durante el proceso oxidación parcial de metanol. En paréntesis se indican las ecuaciones de las reacciones más importantes.

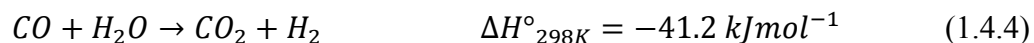
Sin embargo de acuerdo con la Figura 1.4.1, esta sencilla ecuación involucra un sistema más complejo que puede incluir las rutas de descomposición de metanol, Ecuación 1.4.2, oxidación parcial de metanol, reformado húmedo de metanol, Ecuación 1.4.3, entre otras [18].



Estas posibles rutas, identificadas en la Figura 1.4.1, dan lugar a un gran número de productos. En verde y amarillo se identifican los reactivos principales, metanol y oxígeno respectivamente; en rojo se enmarca el producto deseable, hidrógeno; en negro, los productos que contienen carbón como son el monóxido y el dióxido de carbono; en azul la producción de agua, entre otros. El diagrama se ha dividido en grupos de reacciones; en el primero se encuentran las posibles rutas de descomposición del metanol; en el segundo grupo y en el tercero, se presentan aquellas relacionadas con la oxidación; y los últimos dos grupos involucran las reacciones del reformado húmedo y la condensación para la formación de dimetil éter.

Otro aspecto importante en esta reacción es que al ser una reacción exotérmica, las tasas de ignición para la oxidación parcial son muy rápidas, lo que la hace difícil de controlar. Algunos autores sugieren trabajar con condiciones sub-estequiométricas, es decir relaciones molares $O_2/MeOH < 0.5$. Además es probable que la presencia de oxígeno sea un riesgo para la desactivación de la fase activa, al oxidarla [19].

Si se observa con detalle el esquema de reacción mostrado en la Figura 1.4.1, se pueden identificar dos subproductos no deseables como son el agua y el monóxido de carbono, sin embargo, a partir de ellos se puede llevar a cabo un proceso muy importante en la producción de hidrógeno, la reacción de desplazamiento de agua-gas (WGS, por sus siglas en inglés):



la cual es relevante para la eliminación del CO y la producción de H_2 a partir del agua.

1.5 Catalizadores para la oxidación parcial de metanol

1.5.1 Definición de catalizador

Podemos definir a un catalizador como la sustancia que incrementa la rapidez con la que una reacción química se lleva a cabo. El catalizador abre un camino nuevo a la reacción con una energía de activación más baja para convertir los reactivos en productos. La Figura 1.5.1 presenta el diagrama de energía simplificado de una reacción bimolecular $A + B \leftrightarrow C + D$ en ausencia y presencia de un catalizador sólido [20].

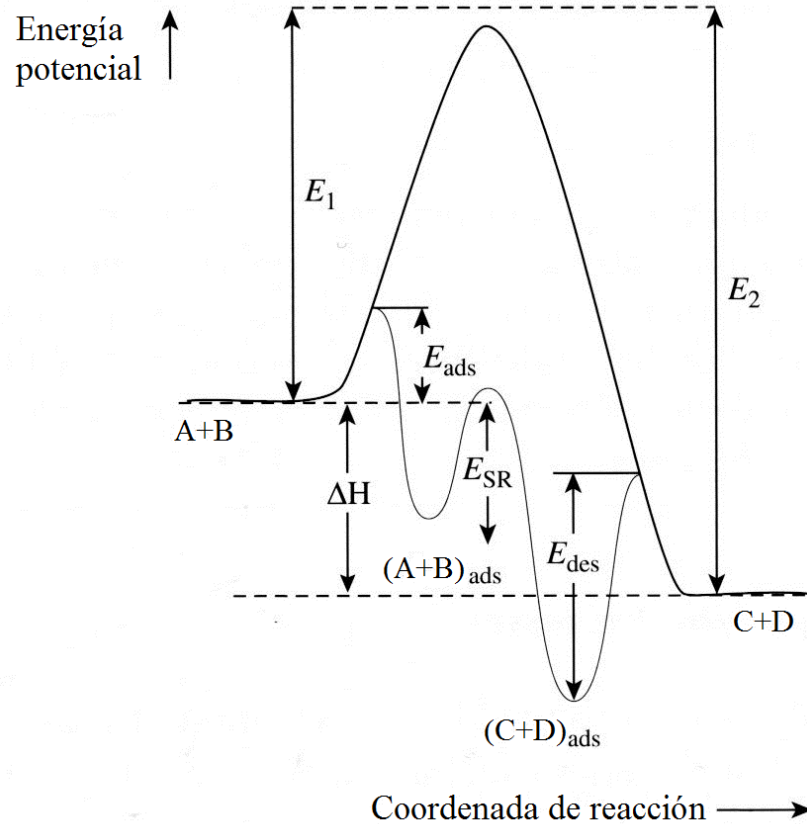


Figura 1.5.1. Diagrama energético de reacción en ausencia y en presencia de un catalizador sólido [adaptado de 18].

El esquema tiene como único objetivo mostrar cualitativamente que el camino que sigue la reacción catalizada es diferente a la reacción homogénea (sin catalizador). Las etapas que involucran la participación de un catalizador heterogéneo (sólido) en una reacción catalizada son tres: (i) adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador, (ii) reacción en superficie, y (iii) desorción de los productos. Debe tenerse en mente que el proceso es muy

complejo energéticamente hablando (diferentes energías de activación para la adsorción de los reactivos, calores de adsorción diferentes para los reactivos y productos, el número de pasos involucrados en la reacción en superficie, energías de activación para la desorción de los productos), pero a pesar de ello, la velocidad de los diferentes pasos en conjunto (adsorción, reacción en superficie y desorción) es mayor que la velocidad de la reacción en ausencia de catalizador.

La participación de un catalizador no modifica, en modo alguno, las variables termodinámicas de la reacción: ΔG , energía libre de Gibbs; la constante de equilibrio, K_e ; y el calor de reacción, ΔH . Participa activamente en la reacción pero no se consume y se regenera al final de un ciclo catalítico, por tanto, no aparece en la ecuación química balanceada.

El desarrollo de un catalizador involucra la optimización de sus tres principales características: actividad, selectividad y estabilidad. En términos generales la *actividad* es la consecuencia directa del efecto acelerador del catalizador. La *selectividad* de un catalizador es el efecto orientador hacia la obtención de ciertos productos de reacción (la cantidad de producto deseado que se forma con respecto a la cantidad total de productos obtenidos). La *estabilidad* del catalizador está directamente relacionada con la vida útil del mismo. Esta propiedad se evalúa mediante el seguimiento de la actividad (por ejemplo conversión de reactivo) en función del tiempo de reacción. Un catalizador con estabilidad óptima debe permitir amortizar el costo del mismo y la operación del proceso.

1.5.2 Catalizadores soportados para la oxidación parcial de metanol

Los catalizadores utilizados para la oxidación parcial de metanol son catalizadores soportados, es decir, materiales constituidos por una *fase activa* (por lo general un metal) depositada en un material *soporte* (por lo general un óxido).

Los catalizadores deben ser activos en un amplio intervalo de temperatura, con alta selectividad al hidrógeno y resistentes a la desactivación. El tipo de catalizador utilizado en la oxidación parcial de metanol puede favorecer unas rutas de reacción sobre otras, lo que ofrece la posibilidad de evitar la formación de productos indeseables que repercuten negativamente en la obtención de hidrógeno. Para que el proceso sea rentable desde el punto de vista

económico, se debe lograr que la conversión del metanol sea la mayor posible con el mejor rendimiento a hidrógeno en las condiciones de reacción elegidas.

A pesar de que el níquel fue el primer catalizador reportado para la reacción POM, este metal, junto con el cobalto y el hierro son actualmente poco utilizados, esto debido a que presentan una fuerte tendencia a procesos que consumen hidrógeno, como son la metanación o la hidrogenación [21]. Sin embargo se ha reportado que estos metales en su fase de óxido, son utilizados como soportes o promotores para incrementar la actividad y la selectividad hacia hidrógeno. [22]

Por otro lado, entre los metales de acuñación, se destacan los catalizadores a base de cobre para la producción de hidrógeno a partir de la oxidación parcial de metanol. El sistema más empleado ha sido el Cu/ZnO, desde los primeros trabajos de Huang y colaboradores [23], hasta en la actualidad. Para el sistema Cu/ZnO, la selectividad hacia el hidrógeno está fuertemente relacionada con las interacciones Cu-Zn ya que tanto el Cu como el Zn por separado no muestran actividad [19]. Para incrementar los rendimientos catalíticos de los catalizadores a base de cobre, se han probado diversos soportes (ej. ZrO₂ y carbón) y aditivos (ej. alúmina y ceria) [15]. Por último, es importante señalar que las mejores propiedades catalíticas del sistema Cu/ZnO se han encontrado cuando el porcentaje en peso de cobre se encuentra dentro del rango del 20 al 40% [17,19].

Con base en la literatura, la desactivación de los catalizadores a base de cobre puede ser atribuida a tres factores: (i) formación de coque, (ii) sinterizado de las partículas y (iii) cambios en el estado de oxidación del cobre [24,25].

1.6 Óxido de cerio (CeO₂)

El óxido de cerio o ceria (CeO₂) es un compuesto iónico que posee propiedades que lo hacen atractivo para aplicaciones en áreas como la cerámica, sensores de gases, como bloqueador de radiación UV, en celdas de combustible de óxido sólido, y la catálisis, entre otras [26]. Además, se utiliza como promotor o soporte en varios procesos catalíticos que involucran la oxidación, parcial o completa de hidrocarburos, siendo un componente clave en la formulación de catalizadores para el control de emisiones nocivas en fuentes móviles [27].

La ceria tiene una estructura tipo fluorita (término que se refiere a la forma mineral del fluoruro de calcio, CaF_2). La celda unitaria del CeO_2 es cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés), con un grupo espacial Fm-3m . En la Figura 1.6.1 se presenta la estructura del CeO_2 , donde cada ión Ce^{4+} está rodeado por ocho aniones O^{2-} equivalentes situados en los vértices de un cubo, y cada anión O^{2-} está rodeado por un tetraedro de cuatro cationes Ce^{4+} .

Una de las propiedades más apreciadas del CeO_2 es su capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, por sus siglas en inglés) [27]. Dadas las condiciones, es decir, ambientes ricos o pobres en oxígeno, la ceria funciona almacenando o abasteciendo de oxígeno al medio. Esta propiedad está ligada al par Redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ que se acompaña de la formación de una vacancia de oxígeno.

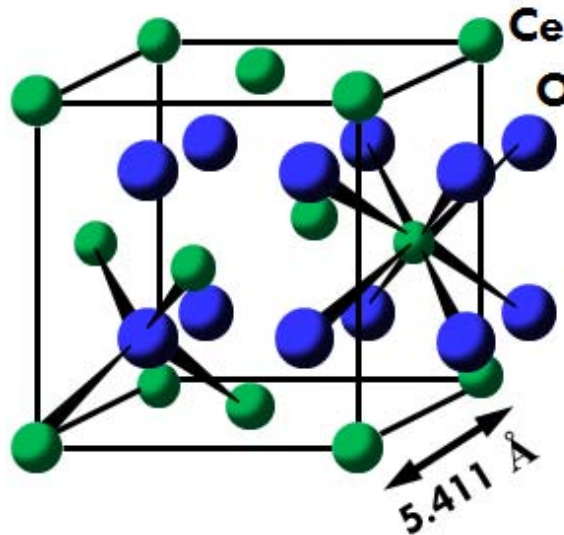
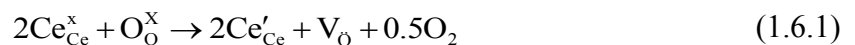


Figura 1.6.1. Celda unitaria del óxido de cerio (CeO_2).

La formación de la vacancia de oxígeno permite garantizar la neutralidad eléctrica del retículo cristalino. Este proceso se puede expresar mediante la notación Kröger-Vink [28]:



Donde $\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\times}$, $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ y Ce'_{Ce} se refieren al catión Ce^{4+} , al oxígeno en la red cristalina del CeO_2 que será removido y al catión Ce^{3+} adyacente a la vacancia de oxígeno (V_{O}) formada,

respectivamente. La concentración de vacancias de oxígeno decrece a medida que se adentra al bulto del material y este gradiente permite la difusión de los oxígenos de red hacia la superficie. Las vacancias de oxígeno pueden actuar como sitios promotores de reacciones catalíticas.

Por otra parte, la energía de formación de vacancias aniónicas en superficies de ceria depende de los planos cristalinos expuestos, y sigue el orden $\{110\} < \{100\} < \{111\}$ [29]. De aquí se desprende que es más fácil formar las vacancias en superficies que exponen planos (110). Por otro lado, la reactividad relativa de dichas superficies es también diferente; varios estudios relacionados con la estructura y la estabilidad relativa de superficies de CeO_2 indican que las superficies compactas $\{111\}$ son más estables y por lo tanto menos reactivas comparadas con las $\{110\}$ y las $\{100\}$ [30].

1.7 Sistema Cu/CeO₂

El sistema cobre/ceria (cobre en fase metálica Cu^0 u oxidada, CuO) ha sido utilizado como catalizador para una gran variedad de reacciones, como son la reacción de desplazamiento de agua-gas, la oxidación preferencial de CO en presencia de H_2 , la reducción de NO mediante CO, la oxidación de CO, entre. Más aun, en los últimos años la investigación se ha enfocado en el efecto que tiene la morfología que presenta el soporte CeO_2 , en relación con las propiedades catalíticas del sistema.

En diversos trabajos se ha demostrado que el cobre interactúa fuertemente con los planos superficiales de la ceria, y que esto tiene consecuencias en las propiedades catalíticas del material. De manera general los planos expuestos por la ceria se pueden controlar modificando la morfología de la misma, por ejemplo, nano-barras de ceria con planos superficiales $\{100\}$ y $\{110\}$, nano-cubos de ceria con planos superficiales $\{100\}$ y nano-poliedros con planos $\{111\}$ y $\{100\}$, Figura 1.7.1 [31].

Aunque en principio los planos más reactivos de la ceria son los $\{110\}$ y $\{100\}$ debido a consideraciones energéticas, dependiendo de la reacción química en la que participe, ciertos planos favorecen una mejor sinergia con la fase activa, mejorando sus propiedades catalíticas. S. Y. Yao y colaboradores [32] reportan que el sistema cobre/ceria con la ceria en forma de nano-poliedros presentan una mejor actividad y estabilidad en la reacción de desplazamiento

agua-gas, comparado con sus contrapartes en nano-barras y nano-cubos. Por otra parte, para la oxidación de CO sobre la superficie del catalizador, K. Zhou y colaboradores [33] encontraron una mayor actividad en las nano-barras, comparado con los nano-poliedros. En el caso de la reacción de reducción de NO por medio de CO, L. Liu y colaboradores [34] reportaron una mejor actividad y selectividad por parte del cobre soportado en nano-barras de CeO₂, comparado con nano-cubos y nano-poliedros. Por último, M. Monte y colaboradores [35] investigaron el efecto de la morfología de la ceria para el sistema cobre/CeO₂ en la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de H₂ y encontraron una mejor selectividad y actividad en la ceria en forma de nano-cubos, comparada con las nano-barras.

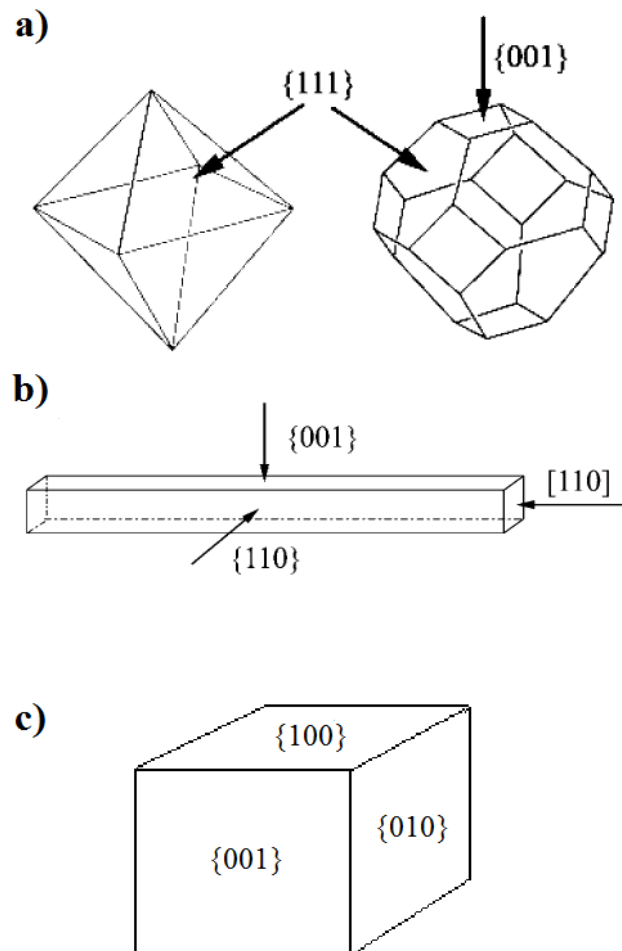


Figura 1.7.1. Modelos estructurales de las diferentes morfologías de CeO₂. a) Nano-poliedros, b) nano-barras y c) nano-cubos.

Todo lo anterior nos indica que dependiendo de la reacción catalítica, las interacciones entre el cobre y los planos expuestos de la ceria tienen un papel importante en el comportamiento catalítico del sistema cobre/ceria. A pesar de que los catalizadores a base de cobre son muy utilizados, existe relativamente poca literatura acerca del cobre soportado en óxido de cerio (CeO_2) para la reacción de oxidación parcial de metanol.

Hipótesis

Los catalizadores a base de cobre soportado han sido utilizados para la producción de hidrógeno a partir de la oxidación parcial de metanol (POM). Presentan algunas desventajas relacionadas con la estabilidad y la producción de compuestos no deseables como el CO. La adición de alúmina (Al_2O_3) o ceria (CeO_2) al catalizador tradicional soportado en ZnO, ha resultado favorable para resolver tales problemas. Actualmente la investigación de los materiales Cu/ CeO_2 se ha enfocado en el control de la morfología del CeO_2 , ya que dependiendo de la reacción catalítica a probar (PROX, WGS, etc.), la morfología del soporte da lugar a mejores propiedades catalíticas.

Con base en esta información la hipótesis de este estudio es que el cobre soportado en CeO_2 con diferente morfología, sea un sistema catalítico con potencial para la producción de H_2 a partir de la reacción POM. En particular en relación a una mayor estabilidad y baja selectividad hacia CO.

Objetivo General

Estudiar al sistema Cu/ CeO_2 como catalizador para la producción de hidrógeno a partir de la oxidación parcial de metanol en condiciones sub-estequiométricas ($\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}=0.3$)

Objetivos Particulares

- Preparar CeO_2 con diferente morfología a través del proceso hidrotermal y usarlo como soporte para depositar cobre en su superficie utilizando el método de precipitación húmeda.
- Caracterizar a los materiales utilizando técnicas físicas y químicas para conocer sus propiedades estructurales, morfológicas, Redox y de reactividad superficial.
- Estudiar el efecto de la morfología del soporte CeO_2 en las propiedades catalíticas del sistema Cu/ CeO_2 .

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de los materiales

2.1.1 Síntesis de soportes

2.1.1.1 Proceso de síntesis hidrotermal

Un método hidrotérmico/solvotérmico puede ser definido como cualquier reacción heterogénea que se lleva a cabo en presencia de disolventes (acuosos o no acuosos) bajo condiciones de alta presión y temperatura, para disolver y recristalizar materiales que son relativamente insolubles en condiciones normales. Esta definición no expresa los límites inferiores para las condiciones de presión y temperatura empleadas. La mayoría de los autores coinciden que la síntesis hidrotermal se lleva a cabo a temperaturas superiores a 100°C y por arriba de 1 atm de presión. Sin embargo, en años recientes, hay múltiples publicaciones donde se utilizan condiciones más suaves, por lo que una definición propuesta para el proceso hidrotermal/solvotermal es la siguiente: “Cualquier reacción química heterogénea en la presencia de un disolvente (acuoso o no acuoso) realizado en un sistema cerrado a una temperatura superior a la ambiental y a una presión mayor a 1 atm” [36].

Los procesos hidrotermales (HT, por sus siglas en inglés) tienen el potencial para la preparación directa de partículas finas y de alta pureza de óxidos metálicos. Además, si las condiciones del proceso, como la concentración del soluto, la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y el tipo de disolvente son controladas cuidadosamente, se pueden producir partículas con las formas y tamaños deseados.

Protocolo experimental

Los soportes catalíticos se sintetizaron por la vía hidrotermal (HT). En una síntesis típica se preparan dos disoluciones, una de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich No. Cat. 238538) como precursor conteniendo cerio y otra de NaOH (Macron No. Cat. 7708-10) como agente precipitante. Ambas disoluciones se mezclan lentamente bajo agitación magnética constante hasta obtener un precipitado blanquecino (en ambos casos se utiliza agua desionizada como disolvente). Posteriormente la mezcla se traspa a un recipiente de teflón, para introducirlo a un reactor

Parr durante 24 horas bajo presión autógena. Al término del tratamiento hidrotermal, la muestra se lava en repetidas ocasiones hasta obtener un pH neutro. Las fases se separan en una centrífuga y el precipitado se seca en aire a 70 °C durante 12 horas. Por último, la muestra es calcinada en atmósfera estática de aire en dos etapas; en la primera se utilizó una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta llegar a los 120 °C manteniendo 10 minutos esta temperatura y posteriormente a 10 °C/min hasta 400 °C por 3 horas. Como se indica en la Tabla 2.1, modificando tanto la concentración del agente precipitante, como la temperatura del tratamiento hidrotermal se obtienen materiales con diferente morfología. Los materiales serán identificados como Ce-X, donde X está relacionada con la morfología de la ceria, P para poliedros, R para barras y C para cubos.

Tabla 2.1.1. Condiciones del proceso hidrotermal en la síntesis de los soportes.

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (hrs)	Agente Precursor (Ce³⁺)	Agente precipitante (OH¹⁻)
Ce-P	100			NaOH [OH ¹⁻]= 0.3 M
Ce-R	120	24	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O [Ce ³⁺]=0.2M	NaOH [OH ¹⁻]= 9 M
Ce-C	160			

P=Poliedros, R=Barras, C=Cubos

2.1.2 Síntesis de catalizadores soportados

La incorporación de la fase activa (cobre) en la superficie de los soportes previamente sintetizados por vía HT ya calcinados, se realizó mediante el método de impregnación húmeda. Se trabajó con una carga nominal del 5 % en peso de Cu, utilizando como precursor Cu(NO₃)₂·xH₂O (Aldrich No. Cat. 22963-6). En un procedimiento típico se suspende el soporte en agua desionizada y se le agrega lentamente bajo agitación magnética, la disolución de nitrato de cobre. Posteriormente se mantiene el sistema a una temperatura de 60 °C hasta evaporar por completo el disolvente. Por último la muestra se calcina en flujo de aire (30 ml/min) en dos etapas; en la primera se utiliza una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta llegar a los 120 °C manteniendo esta temperatura por 10 minutos, y subsecuentemente a 10 °C/min hasta 400 °C por 3 horas. Los catalizadores soportados se identificaran como

Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C los cuales provienen de los soportes Ce-P, Ce-R y Ce-C, respectivamente.

2.2 Caracterización física de los materiales

2.2.1 Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva

Detectores de espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) acoplados a un microscopio electrónico de barrido nos permiten estudiar la composición química de la muestra de manera general.

Protocolo experimental

Los análisis EDS fueron realizados usando un sistema de microanálisis ThermoNoran acoplado a un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM5600LV. Los materiales se depositan en una tira de carbón colocada sobre un porta-muestras cilíndrico de aluminio. Posteriormente el porta-muestras se coloca en el microscopio, donde se trabajó a bajo vacío, con un voltaje de aceleración de 20 kV, una amplificación de 500x y un diámetro de apertura haz de 45.

2.2.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es una de las principales técnicas utilizadas en la caracterización de sólidos cristalinos. Los experimentos de difracción permiten la identificación de fases cristalinas presentes en el material, así como obtener información acerca de la estructura cristalina: parámetro de red, el tamaño de cristal, planos cristalinos, etc.

Protocolo experimental

Dada la naturaleza de nuestras muestras, se utilizó la técnica de difracción de rayos X de polvos (materiales poli-cristalinos). Los experimentos se realizaron utilizando un difractómetro Brucker AXS D8, con un ánodo de Cu que permite obtener radiación $\text{CuK}\alpha$

($\lambda=1.540 \text{ \AA}$), operando a un potencial de 40 kV y 30 mA. El difractómetro se ha configurado según la geometría Bragg-Brentano y goniómetro vertical θ - θ . Se ha utilizado un filtro de níquel para eliminar la componente $k\beta$ de la radiación. El material se coloca en el porta-muestras del equipo y se realiza el experimento. Para los estudios de los catalizadores reducidos, el material fue pre-tratado en atmósfera de hidrógeno (10% H_2/N_2) en un flujo de 30 ml/min a 300 °C durante una hora, enfriado a temperatura ambiente en atmósfera de argón (30 ml/min) e inmediatamente después colocado en el porta-muestra del equipo para la realización del experimento. Los difractogramas se capturaron en el intervalo de 4 a 110° con un paso de 0.019 y un tiempo por paso de 36 s. Adicionalmente el cálculo de ciertos parámetros cristalográficos se llevó a cabo a través del refinamiento de la estructura cristalina por el método Rietveld, utilizando el código BGMN [37]. Para tales cálculos se tomó en cuenta el error experimental generado por el equipo.

2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica física de caracterización, utilizada para determinar propiedades tanto de la fase activa (tamaño y distribución promedio de partícula) como de los soportes (morfología y dimensiones). El estudio de la microestructura de los materiales por resolución atómica se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés). Esta técnica además nos da información cristalográfica del material: arreglo y orden atómico, fases y defectos cristalinos, etc. Por último, acoplando detectores EDS a los microscopios TEM, es posible estudiar la composición química “local” de los materiales, utilizando los rayos X característicos emitidos como resultado de la interacción del haz de electrones incidente y la muestra.

Protocolo experimental

Las imágenes TEM y HRTEM se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL modelo JEM2010F, tipo FEG (cañón de electrones de emisión de campo ZrO_2/W Schottky), con un voltaje de aceleración de 200 kV. El análisis químico por rayos X

característicos (EDS) se llevó a cabo mediante un sistema de microanálisis ThermoNoran acoplado al microscopio.

Para su observación en el microscopio, la muestra fue preparada haciendo una dispersión del sólido en isopropanol usando ultrasonido y de la que se tomó una gota para ser depositada en una rejilla de cobre recubierta con carbón amorfo. Por último, se colocó la rejilla en el porta-muestras dentro del microscopio donde se trabajó con un vacío superior a los 3×10^{-5} Pa.

El procesamiento de imágenes TEM y HRTEM se llevó a cabo mediante el software Gatan Digital Micrograph. Para las imágenes con resolución atómica se utilizó la transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés), técnica que es útil para conocer información cristalográfica del material, tal como la fase cristalina del material así como sus respectivas orientaciones cristalográficas.

2.2.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman brinda información acerca de los niveles de energía vibracional de una molécula. Esta información puede ser relacionada con la estructura, simetría, el ambiente electrónico y los enlaces de las moléculas de los materiales. En el caso de los soportes y catalizadores soportados, la espectroscopia Raman permite llevar a cabo un análisis cuantitativo y cualitativo de los compuestos que conforman a los materiales, a través de dispersiones inelásticas de fotones con la materia, lo cual proporciona información de la vibración en las moléculas o en las redes cristalinas de los sólidos.

Protocolo experimental

El estudio de los materiales por espectroscopia Raman se llevó a cabo en un equipo MicroRaman de la marca Thermo Scientific modelo DRX Raman Microscope, el cual trabaja con una longitud de onda de 532 nm proveniente de una fuente de diodo DPSS y una potencia de 10 mW. El sistema se completa mediante la adición de un microscopio óptico.

El espectro Raman de una muestra se obtiene al depositar una pequeña cantidad de la misma (5 mg) (previamente mantenida a 110 °C para eliminar la humedad adsorbida) sobre un

porta-objetos de vidrio, el cual se coloca en la cavidad correspondiente al interior del equipo Raman en atmósfera ambiente. Mediante la lente del microscopio óptico se enfoca el punto donde se desea realizar el análisis. Se eligen tanto el tiempo de exposición del haz incidente sobre la muestra como el número de repeticiones y se recopilan los datos a través del software OMNIC 9.2.

De manera no exhaustiva se utilizó la espectroscopia Raman en atmósfera controlada para estimar su potencial y comparar los resultados obtenidos al ambiente. Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo Thermo Scientific Nicolet Almega modelo XR Dispersive Raman Spectrometer, el cual trabaja con una longitud de onda de 532 nm proveniente de una fuente de un láser de Nd:YVO₄ y una intensidad del 100%. Los espectros Raman fueron colectados durante 10 segundos y con una resolución de $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$. Un microscopio óptico de la marca Olympus BX (50x) se utilizó para enfocar el láser en las muestras sólidas. El sistema se completa mediante la adición de una celda de atmósfera controlada, control de temperatura y ventana de vidrio (0.17 mm) de la marca Linkam THMS600.

Los espectros se obtuvieron depositando una pequeña cantidad de la muestra en forma de oblea sobre la superficie de la celda (plata pura altamente pulida). Posteriormente la celda se coloca en la cavidad correspondiente al interior del equipo. Mediante la lente del microscopio óptico se enfoca el punto donde se desea realizar el análisis. La celda se operó haciendo pasar un flujo constante de helio (30 ml/min) y tomando espectros desde temperatura ambiente hasta 300 °C, en intervalos de 100 °C y rampas de calentamiento de 10 °C/min.

2.2.5 Adsorción física de nitrógeno

La adsorción física de nitrógeno es el método experimental utilizado para la caracterización de las propiedades texturales de sólidos. La isoterma obtenida provee información acerca del área específica, volumen de poro y distribución de diámetro de poro.

Protocolo experimental

Las muestras fueron caracterizadas mediante adsorción física de N₂ utilizando un equipo Quantachrome Autosorb-1MP, el cual está equipado con un baño de nitrógeno líquido, celdas

de vidrio de baja porosidad y desgasificadores de muestras. Además el equipo es operado mediante el software ASIWIN Autosorb-1 versión 1.5, que permite realizar los cálculos de área BET, volumen de poro y diámetro de poro. En un procedimiento estándar 0.050 g de muestra se depositan en una celda de vidrio. El sistema (celda y muestra) se desgasifica a 70°C para muestras secas y a 200°C para muestras calcinadas por alrededor de 4 horas, a alto vacío. A continuación el sistema se pesa para determinar la cantidad de masa después de la desgasificación. Por último el sistema se coloca en el baño de N₂ líquido y comienza la adsorción de N₂ gas.

2.3 Caracterización química de los materiales

2.3.1 Reducción a temperatura programada

La reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización química que proporciona información de las propiedades de reducción de los materiales. La reducción es un paso importante en la preparación de catalizadores metálicos soportados, ya que en la mayoría de los casos la fase catalíticamente activa es una especie reducida del metal. Es por esto que a partir de un experimento de TPR obtenemos el valor de la temperatura a la cual se completa la reducción total de la fase activa, además de información acerca de la interacción fase activa-soporte.

Protocolo experimental

Los experimentos TPR se realizaron en un equipo multitareas de la marca In-Situ Research Instruments, modelo RIG-100. El equipo cuenta con reactor (diámetro interior = 10 mm, longitud = 50 cm) de cuarzo con tubo concéntrico y lecho de lana de cuarzo. El instrumento cuenta además con válvulas de control de flujo másico de gases, un horno con posibilidad de calentamiento hasta 1000 °C con un controlado de temperatura, y un detector TCD para monitorear el consumo del gas utilizado como agente reductor.

En un experimento típico se colocan 0.050 g de la muestra (soporte o catalizador) en el reactor y se le da un pre-tratamiento térmico de oxidación *in-situ* en atmósfera de aire (30 mL/min) a 400 °C durante una hora, usando un programa de calentamiento desde temperatura

ambiente (10 °C/min). Posteriormente se deja enfriar el reactor a temperatura ambiente en atmósfera de aire y se purga la línea con N₂ gas durante 20 minutos. Para el experimento TPR se utilizó un flujo de hidrógeno en nitrógeno (5% H₂/N₂, 30 mL/min) como agente reductor, desde temperatura ambiente hasta 800 °C (tasa de calentamiento de 10 °C/min).

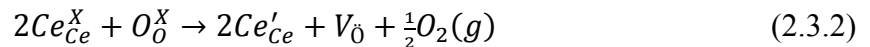
Para determinar a partir del área de un pico, el volumen de consumo de H₂ se utiliza la Ecuación 2.3.1.

$$C = Fc * A_{TPR} \quad (2.3.1)$$

donde C son los moles de H₂ consumidos en la reducción, Fc es el factor de calibración determinado a partir de una muestra con propiedades de reducción conocidas y A_{TPR} es el área bajo la curva del o los picos de reducción.

2.3.2 Oxidación de CO utilizando oxígeno reticular de la ceria

La oxidación del CO utilizando oxígeno reticular de la ceria se utilizó para cuantificar la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) de los soportes CeO₂. El procedimiento se lleva a cabo por medio de pulsos CO siguiendo el consumo de CO en la oxidación de este compuesto a CO₂, en ausencia de oxígeno gas. El proceso puede representarse utilizando la notación Kröger-Vink [28] de la siguiente manera:



El CO a través de su oxidación, utilizando oxígeno reticular de la ceria, da lugar a la reducción $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$. La extracción de un oxígeno de la red cristalina del CeO₂ tiene como consecuencia la formación de vacancias de oxígeno (V_O), Ecuación 2.3.2. La Ecuación 2.3.3 representa la reacción de ese oxígeno reticular con el CO para formar CO₂. La cuantificación del consumo del monóxido de carbono se puede relacionar con la capacidad del material para

generar las vacancias de oxígeno (OSC). Alternativamente, se puede seguir la producción de CO₂.

Protocolo experimental

Los experimentos se realizaron en un sistema dinámico de reacción que consta de reactor de cuarzo de lecho fijo posicionado dentro de un horno con control de temperatura utilizando un termopar tipo K acoplado a un equipo de control de temperatura de la marca Love Controls, modelo 2600. La salida del reactor esta acoplado a un espectrómetro de masas Hiden HPR20, el cual opera a alto vacío (3.5×10^{-6} Pa) para cuantificar el consumo de CO (m/e (CO) = 28). Los datos fueron monitoreados a través del software MASsoft.

En todos los experimentos se depositan 0.025 g de muestra en el lecho del reactor de cuarzo y se realiza un pre-tratamiento térmico de oxidación *in-situ* en atmósfera de oxígeno (30 mL/min, 20%O₂/He) a 400 °C durante 1 hora (tasa de calentamiento 10 °C/min). A continuación el sistema se purga con Argón (30 ml/min) a la misma temperatura por 30 min. Por último se permite el ingreso de pulsos de CO (5% CO/Ar) y se monitorea su consumo. En todas las muestras se ingresaron 20 pulsos, en cada uno se inyectó 1 mL del gas en cuestión y el tiempo entre pulso y pulso fue de cuatro minutos.

2.3.3 Adsorción de CO seguida por espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa

La espectroscopia infrarroja en su modalidad de reflectancia difusa (DRIFT, por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada para estudiar la naturaleza de las especies en la superficie del catalizador. En específico, la adsorción de CO, usado este como molécula sonda, se lleva a cabo con la finalidad de conocer el estado de oxidación de las fases activas en los catalizadores soportados, así como la interacción que tienen con el soporte.

Protocolo experimental

Los experimentos de adsorción de CO mediante DRIFT se realizaron en un espectrómetro Nicolet iS50 FTIR, con un detector DGBT, resolución de 4 cm⁻¹ y 256 barridos, empleando

una celda PIKE DiffusIR, de atmósfera controlada con ventana de KBr y control de temperatura. En el porta-muestras de la celda DRIFT se deposita KBr hasta llenar tres cuartas partes del mismo, encima se deposita el catalizador (~0.020 g) de forma que cubra totalmente la superficie del porta-muestras. A continuación se realiza un pre-tratamiento térmico de reducción con 10% H₂/N₂ (30 ml/min) a 300°C por 1 hora. Posteriormente la muestra es purgada con He (30 ml/min) y enfriada a temperatura ambiente (25 °C), tomando los espectros del sólido a cada temperatura (100, 75, 50 y 25 °C) que servirán como referencia antes de la admisión del CO. El experimento inicia con la adsorción de CO a temperatura ambiente (25 °C) a partir de una mezcla gaseosa de 5% CO/He (30 ml/ min) durante 10 minutos. Después, el sistema es purgado con He (30 ml/min) por 5 minutos, al término de los cuales se toma un espectro. Posteriormente se incrementa la temperatura hasta 50, 75 y 100°C, tomando los espectros correspondientes a cada temperatura. Los espectros mostrados fueron procesados mediante el software OMNIC 9.2 y en todos los casos se restó el espectro correspondiente al sólido previo a la adsorción de CO a fin de observar únicamente las bandas asociadas al CO químicamente adsorbido en la superficie del catalizador.

2.3.4 Desorción termo-programada de metanol

La desorción a temperatura programada (TPD, por sus siglas en inglés) de metanol se llevó a cabo para determinar el comportamiento del metanol adsorbido sobre la superficie de los soportes de CeO₂ y los catalizadores de Cu/CeO₂ en función de la temperatura.

Protocolo Experimental

Los experimentos se llevaron a cabo en un sistema de reacción acoplado a un espectrómetro de masas similar al descrito en la Sección 2.3.2. En un procedimiento típico, se depositaron 0.025 g de muestra (soportes o catalizadores) y se realiza un pre-tratamiento térmico de reducción in-situ con 10% H₂/N₂ (30 mL/min) a 300 °C (10°C/min) durante 1 hora. El sistema se enfría en la misma atmósfera hasta temperatura ambiente. Posteriormente se purga con Ar (30 ml/min) durante 30 minutos. La adsorción se lleva a cabo haciendo pasar Ar (30 mL/min) a través de un saturador que contiene metanol a temperatura ambiente (24 °C),

durante 5 min ($P_{\text{vapor}}=120.422$ mm Hg). A continuación se purga el sistema con gas Ar (30 mL/min) durante 1 hora. Terminada la purga, en atmósfera de argón se incrementa la temperatura de 30 a 500°C con una tasa de calentamiento 10°C/min, monitoreando los siguientes productos de desorción: H₂ (m/e = 2), CO (m/e = 28), CO₂ (m/e = 44), H₂O (m/e = 18), CH₃OH (m/e = 31) y HCOH (m/e = 30).

2.4 Propiedades catalíticas de los materiales en la oxidación parcial de metanol

2.4.1 Actividad, selectividad y estabilidad catalítica

Se estudió la reacción de oxidación parcial de metanol a condiciones sub-estequiométricas (relación molar O₂/MeOH=0.3) en un sistema dinámico operando a presión atmosférica cuyo montaje experimental se muestra en la Figura 2.4.1 Las partes que lo conforman son: 1) alimentación de gases de reacción (10% O₂/Ar); 2) sistema de alimentación de líquidos de reacción (Metanol); 3) sistema de vaporización; 4) reactor de cuarzo de lecho fijo y horno; 5) sistema de análisis de reactivos y productos (cromatógrafos de gases).

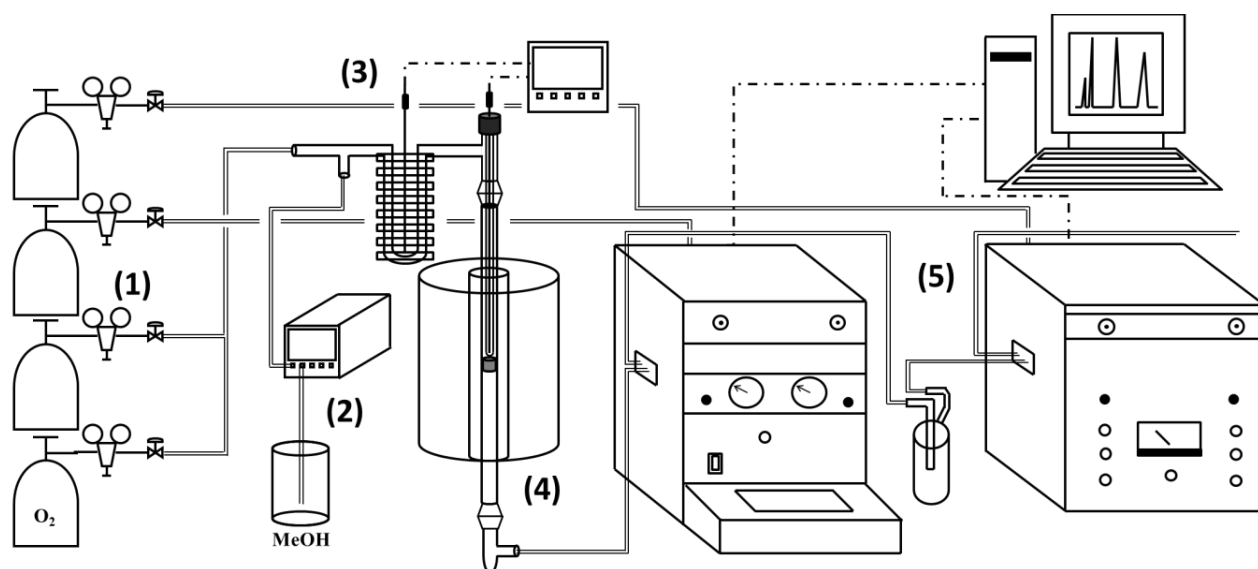


Figura 2.4.1. Sistema de reacción utilizado en las pruebas catalíticas en la oxidación parcial de metanol.

Las pruebas catalíticas se realizaron en los soportes (CeO_2) y en los catalizadores (Cu/CeO_2), usando dos metodologías distintas: la primera, para evaluar las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) de los materiales en función de la temperatura de reacción en el intervalo 160-280 °C; y la segunda, para estudiar dichas propiedades en función del tiempo de reacción (estabilidad) manteniendo constante la temperatura de reacción (265 °C). En ambas pruebas se utilizó el mismo sistema de reacción/análisis mostrado en la Figura 2.3.1 y el procedimiento general es el mismo.

Para los experimentos se depositó en el lecho del reactor de cuarzo una masa total de 0.150 g (0.025 g de catalizador o soporte y 0.125 g de arena de cuarzo de malla > 100, para reducir la aparición de puntos calientes en el lecho). Previo a la reacción, a todas las muestras se les dio un pre-tratamiento térmico de reducción *in-situ* a 300 °C (10°C/min) con 10% H_2/N_2 (60 mL/min) por una hora, esto con la finalidad de trabajar con la fase reducida Cu que es más activa que la fase oxidada CuO.

A continuación el sistema se purga con gas Ar (40 ml/min) y se enfría hasta 150 °C. Los reactivos se alimentan a esta temperatura; por una parte el metanol (Sigma-Aldrich HPLC \geq 99.9%, No. Cat. 34860) el cual es administrado al sistema (0.016 ml/min) a través de una bomba de inyección HPLC de la marca Jasco, modelo PU-2080Plus se vaporiza a 120 °C. Por otra parte el gas 10% O_2/Ar (40 ml/min) es diluido con Ar (40 ml/min) antes de ser mezclado con el metanol vaporizado con el objetivo de obtener la relación estequiométrica adecuada así como un flujo total elevado. Esta mezcla gaseosa es admitida al reactor. En ambos sistemas de control de temperatura (vaporizador y reactor) se utilizan termopares tipo K acoplados ambos a un solo equipo de control de la marca Love Controls, modelo 2600. La relación molar de los reactivos que ingresan al reactor es $\text{O}_2/\text{MeOH}=0.3$.

El seguimiento de los productos de reacción se realiza mediante cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés) Para los experimentos en función de la temperatura las mediciones se llevaron a cabo a intervalos de 15 °C, con alrededor de 30-40 min en cada temperatura, con el fin de garantizar la mayor reproducibilidad de los resultados. Para los experimentos en función del tiempo de reacción, los análisis cromatográficos se realizaron a 265 °C en lapsos de cada 30 minutos, hasta alcanzar las 24 horas de reacción.

Se usaron dos cromatógrafos de gases de la marca Agilent en paralelo; ambos con detector de conductividad térmica (TCD) para el análisis de los productos a la salida del

reactor. El primero, un Agilent 7890B (Split 1:5) equipado con una columna capilar HP-PLOT Q (Condiciones de columna: 50 °C por 1.5 min, posteriormente rampa de 25°C/min hasta 175 °C por 0.5 min) permite analizar los vapores condensables: agua (H₂O) metanol (CH₃OH) y formaldehído (HCOH). La mezcla gaseosa de productos pasa a través de una trampa de vidrio pyrex (T≈0°C) donde los productos condensables analizados en el primer cromatógrafo son retenidos. El segundo cromatógrafo Agilent 6850, equipado con una columna empacada Carboxen 1000 (Condiciones columna: 200 °C) se utiliza para separar al hidrógeno (H₂), oxígeno (O₂), monóxido de carbón (CO) y dióxido de carbón (CO₂).

Los datos obtenidos de los cromatogramas se relacionan con los productos a partir de una calibración con muestras estándares a concentraciones conocidas. El flujo molar de cada producto se calcula de la siguiente manera:

$$F_Mx = A_Cx * FRx \quad (2.4.1)$$

donde F_Mx es el flujo molar a la salida del reactor del compuesto x , A_Cx es el área bajo el pico del cromatograma identificado con el compuesto x , y FRx es un factor de respuesta del compuesto x , calculado a partir del estándar de dicho compuesto.

Una vez calculados los flujos molares, se puede obtener la conversión de metanol y de oxígeno:

$$Conversion\ MeOH\ (\%) = \frac{moles\ de\ CH_3OH\ consumidos}{moles\ de\ CH_3OH\ alimentados} \times 100 \quad (2.4.2)$$

$$Conversion\ O_2\ (\%) = \frac{moles\ de\ O_2\ consumidos}{moles\ de\ O_2\ alimentados} \times 100 \quad (2.4.3)$$

De acuerdo a lo reportado en la literatura se determinaron los valores del rendimiento de H₂ [38, 39] y selectividad del CO [40,41] de la siguiente forma:

$$Rendimiento\ a\ H_2 = \frac{moles\ de\ H_2\ producidos}{2 \times moles\ de\ CH_3OH\ consumidos} \quad (2.4.4)$$

$$Selectividad\ de\ CO(\%) = \frac{moles\ de\ CO\ producidos}{moles\ de\ CO\ producidos + moles\ de\ CO_2\ producidos} \times 100 \quad (2.4.5)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis elemental. EDS

Soportes CeO₂

La composición química de los materiales se determinó mediante análisis EDS en un microscopio SEM a bajo vacío. Un espectro representativo de los tres soportes se presenta en la Figura 3.1.1-a). Se observa la aparición de elementos como el Ce y el O, relacionados con la fase CeO₂. Por otra parte, la aparición de señales correspondientes al Au y al C son el resultado, la primera de ellas, de la capa de oro aplicada a la muestra para volverla conductora y, la segunda, de la cinta de carbón utilizada en el porta-muestras. Elementos como el Na, proveniente de la disolución de NaOH utilizada en la síntesis, no fue observado, lo que indica que los lavados de los precipitados fueron adecuados.

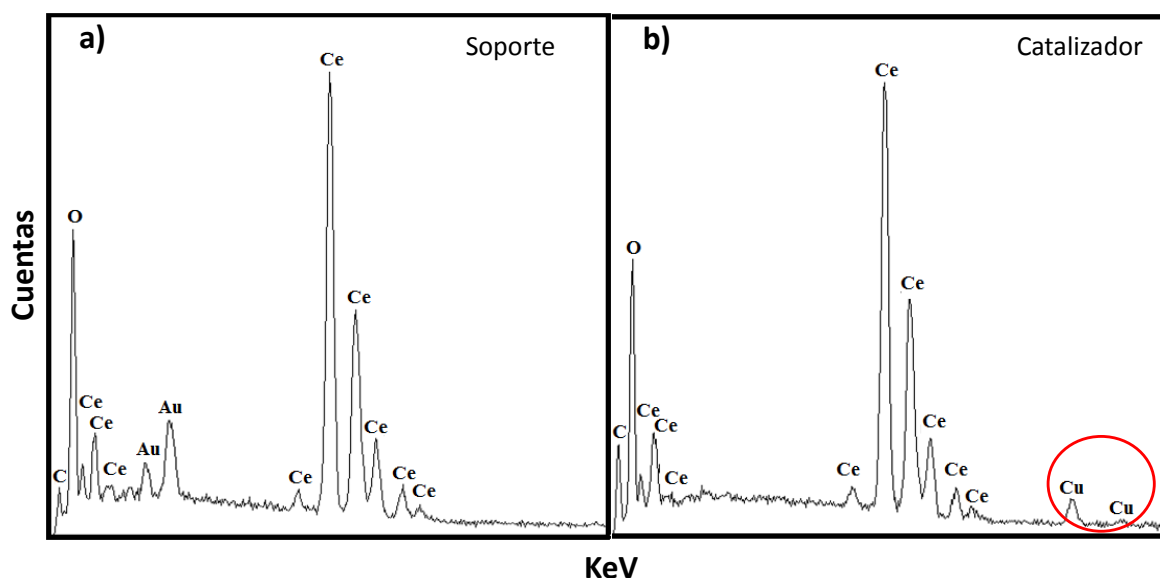


Figura 3.1.1. Espectros EDS típicos de materiales calcinados: a) soportes y b) catalizadores soportados.

Catalizadores soportados Cu/CeO₂

Para los catalizadores soportados, el análisis elemental EDS se llevó a cabo para estimar la cantidad de cobre depositada en cada uno de los soportes. Para ello en cada muestra se

realizaron análisis en diferentes zonas del material. La Figura 3.1.1-b) presenta el espectro representativo de los tres catalizadores. En todos los casos además del C, que proviene de la cinta del porta-muestras, se observan señales correspondientes a los elementos Ce, Cu y O. Los resultados de la concentración de Cu (% peso) en cada catalizador a partir de los análisis cuantitativos de los espectros EDS, se indican en la Tabla 3.1.1. Para todas las muestras la cantidad de Cu determinada por esta técnica es prácticamente el valor nominal (5 % en peso).

Tabla 3.1.1. Concentración de cobre (% en peso) estimada por EDS en los catalizadores soportados calcinados Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C.

Catalizador	Cu(% peso)
<i>Cu/Ce-P</i>	5.0
<i>Cu/Ce-R</i>	5.1
<i>Cu/Ce-C</i>	4.8

En los espectros EDS de los catalizadores no se observa contribución alguna del Au debido a que no se recubrió el material. Por otra parte, es posible una cuantificación errónea del cobre en los catalizadores, esto como resultado del cobre presente en ciertas piezas del microscopio electrónico. Sin embargo, como se observa en la Figura 3.1.1-a), en los análisis EDS realizados a los soportes no se observa señal alguna de cobre, lo que ayuda a descartar esta posible fuente de error.

3.2. Propiedades Estructurales.

3.2.1 Difracción de rayos X de polvos

Soportes CeO₂

En la Figura 3.2.1 se presentan los patrones de difracción de los soportes antes y después de calcinación. Los soportes fueron preparados utilizando las siguientes condiciones: 100 °C y [OH¹⁻] = 0.3M, identificado como Ce-P; 120 °C y [OH¹⁻] = 9M, identificado como Ce-R y 160 °C y [OH¹⁻] = 9M, identificado como Ce-C.

En general para los tres casos, después del secado en aire, la única fase identificada en el material es la correspondiente al óxido de cerio (CeO₂) de celda cúbica centrada en las caras

(FCC) y estructura tipo fluorita (Cerianita, grupo F_{m-3m} de acuerdo a la ficha JCPDS 34-0394). Los índices de Miller, asociados a los planos cristalográficos que identifican a la estructura cúbica de la ceria, se indican por encima de cada línea de difracción. No se observan picos de difracción correspondientes a posibles compuestos remanentes de la síntesis HT, como puede ser el hidróxido de cerio, $(Ce(OH)_3)$.

Después de calcinación de los soportes 400 °C durante 3 horas, los difractogramas presentan un ligero incremento en la intensidad de las señales difracción, lo que se interpreta como una mejora en la cristalinidad del CeO_2 .

Figura 3.2.1. Patrones de difracción de rayos X de los soportes Ce-P, Ce-R y Ce-C secos y calcinados.

Para los tres soportes calcinados, los resultados del refinamiento Rietveld (Ver Apéndice A.1) muestran que el tamaño de cristal sigue la tendencia: $Ce-C > Ce-P > Ce-R$, mientras que

el parámetro de red “a” se comporta casi de manera inversa, Tabla 3.2.1. Se ha reportado para el CeO₂ una relación entre el tamaño de cristal y el parámetro de red [42,43]; a medida que el tamaño de cristal disminuye, el parámetro de red aumenta. Esta es la tendencia observada.

Tabla 3.2.1. Tamaño de cristal y parámetro de red de la fase CeO₂ en los soportes calcinados Ce-P, Ce-R y Ce-C.

Soporte	Tamaño de Cristal (nm)	Parámetro de Red, “a” (Å)
<i>Ce-P</i>	19.0	5.4182
<i>Ce-R</i>	15.5	5.4215
<i>Ce-C</i>	66.3	5.4210

Catalizadores soportados Cu/CeO₂

En la Figura 3.2.2 se presentan los patrones de difracción de los catalizadores soportados calcinados Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C. En los tres casos se observa que las señales correspondientes a la fase cúbica del CeO₂ (#) se preservan después de la impregnación del cobre y calcinación. La presencia de la fase CuO, de celda monoclinica (Tenorita, grupo C_{2/c} de acuerdo a la ficha JCPDS 45-0937), se evidencia por picos de muy baja intensidad (*). En la amplificación de la zona 2θ = 35 - 39 ° mostrada como inserto en la Figura 3.2.2, se observa que solo en la muestra Cu/Ce-C se identifican los picos localizados a valores 2θ de 35.55° y 38.74°, los cuales se relacionan con los planos cristalográficos (002) y (111) del CuO, respectivamente. Para las muestras Cu/Ce-R y Cu/Ce-P los picos de difracción relacionados con estos planos están menos definidos.

En general, la baja intensidad de las señales de difracción correspondientes al CuO pudiera estar relacionada con la concentración de CuO (5% nominal en peso de Cu) presente en las muestras y/o con la presencia de cristales de CuO muy pequeños lo que indicaría una alta dispersión del CuO en la superficie del soporte [44]. Cualitativamente, el tamaño de cristal del CuO seguiría el orden Cu/Ce-C > Cu/Ce-P > Cu/Ce-R. Al igual que en los soportes, se determinó el tamaño de cristal y el parámetro de red de la fase CeO₂ para los tres catalizadores

soportados calcinados. Debido a la poca intensidad de los picos de difracción estos cálculos no se realizaron para la fase CuO. Los resultados se muestran en la Tabla 3.2.2.

Figura 3.2.2. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores soportados calcinados Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C. Inserto amplificación de la zona $2\theta=35-39^\circ$.

El tamaño de cristal del CeO₂ no sufrió un cambio significativo después de la incorporación del cobre y tratamientos térmicos posteriores. Por otra parte, la contracción del parámetro de red (a) del CeO₂ que se observa después de la impregnación y calcinación del material, sigue la tendencia: Cu/Ce-R>Cu/Ce-P>Cu/Ce-C. El comportamiento del parámetro de red sugiere una posible incorporación del cobre en la red cristalina superficial de la ceria; un ion Cu²⁺ con menor radio iónico (0.72 Å) que sustituye a un ion Ce⁴⁺ (0.92 Å), contraería el retículo cristalino [45,46].

La disminución del parámetro de red y la intensidad en los picos de difracción de la fase CuO en los catalizadores Cu/Ce-R y Cu/Ce-P sugieren una mejor dispersión del CuO y/o en la habilidad de incorporar especies Cu²⁺ en la red cristalina de la ceria. Por su parte, estas características en el catalizador Cu/Ce-C, indican cristales CuO con mayor tamaño y menor dispersión sobre la ceria, además de que la disminución del valor del parámetro de red de la ceria es el menor. Se ha reportado que la morfología del CeO₂ tiene un efecto en la formación cristales de CuO sobre su superficie [47].

Tabla 3.2.2. Tamaño de cristal y parámetro de red de la fase CeO₂ en los materiales antes y después del proceso de impregnación con cobre.

Catalizador*	Tamaño de Cristal (nm)		Parámetro de Red (Å)	
	Antes de Imp.	Después de Imp.	Antes de Imp.	Después de Imp.
<i>Cu/Ce-P</i>	19.0	19.0	5.4182	5.4143
<i>Cu/Ce-R</i>	15.5	14.9	5.4215	5.4110
<i>Cu/Ce-C</i>	66.3	66.2	5.4210	5.4200

*Muestras calcinadas

Por último los catalizadores soportados Cu/CeO₂ fueron reducidos en atmósfera de hidrógeno a 300 °C durante una hora previo a su estudio de difracción de rayos X, esto con la finalidad de ver el comportamiento del cobre metálico, que es la fase activa en la reacción de oxidación parcial de metanol. Los resultados se muestran en la Figura 3.2.3. Como se observa en el difractograma, en los tres casos se identifican señales de difracción pertenecientes a la fase cúbica del CeO₂. Por otro lado, como se esperaba, las señales de difracción de la fase CuO desaparecen, dando lugar a señales que identifican a la fase cobre (Cu), de celda cúbica centrada en las caras (FCC) (Grupo F_{m-3m} de acuerdo a la ficha JCPDS 04-0836). En este sentido, al igual que en el caso de los catalizadores calcinados, esta evidencia se observa de manera más clara en el catalizador Cu/Ce-C, como lo muestra el inserto en la Figura 3.2.3 donde se presenta la amplificación de la zona 2θ = 42 - 44 °. Puede decirse que el tamaño de cristal del Cu sigue aproximadamente el mismo orden que el del CuO en las muestras calcinadas: Cu/Ce-C > Cu/Ce-P ≈ Cu/Ce-R. Sin embargo, dada la razón señal/ruido en el

patrón, la señal del cobre es en general de muy baja intensidad, indicando un tamaño de cristal pequeño y una re-dispersión más eficiente del cobre metálico sobre la ceria.

Figura 3.2.3. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores soportados reducidos a 300°C: Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C. Inserto amplificación de la zona $2\theta=42-44^\circ$.

Es importante señalar que, aunque la ceria es identificada en las muestras reducidas, esta experimenta cambios como consecuencia del proceso de reducción, observables al comparar los catalizadores antes y después de reducción, Figura 3.2.4. La intensidad de las señales de difracción de la fase CeO_2 de los catalizadores tiende a disminuir en las muestras reducidas, siendo más evidente este efecto en el catalizador Cu/Ce-C. Además, ligeros desplazamientos en las señales dan lugar a una tendencia en la modificación del parámetro de red de la ceria, determinadas a partir de refinamiento Rietveld, Tabla 3.2.3.

Figura 3.2.4. Comparación de patrones de difracción de rayos X de los catalizadores soportados Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C calcinados y reducidos.

Tabla 3.2.3. Tamaño de cristal y parámetro de red de la fase CeO₂ en los catalizadores soportados Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-P antes y después del proceso de reducción a 300°C.

Catalizador	Tamaño de Cristal (nm)		Parámetro de Red (Å)	
	<i>Calcinado</i>	<i>Reducido</i>	<i>Calcinado</i>	<i>Reducido</i>
<i>Cu/Ce-P</i>	19.0	15.5	5.4143	5.4098
<i>Cu/Ce-R</i>	14.9	14.5	5.4110	5.4087
<i>Cu/Ce-C</i>	66.2	51.5	5.4200	5.4202

La disminución en el tamaño de cristal de la ceria fue mayor en el catalizador Cu/Ce-C, sin embargo, el parámetro de red en esta muestra no se modificó. Por su parte el catalizador Cu/Ce-P presentó tanto una disminución en el tamaño de cristal como en el parámetro de red

de la fase ceria, esta última mayor a la calculada en los otros dos catalizadores. Por último, en el catalizador Cu/Ce-R no se observó disminución en el tamaño de cristal de la fase CeO₂ pero sí un ligero decremento en el valor del parámetro de red. Estos resultados sugieren ligeras modificaciones estructurales (tamaño de cristal, parámetro de red) después del proceso de reducción.

3.2.2. Microscopía electrónica de transmisión

Soportes CeO₂

Las imágenes obtenidas por microscopía TEM a baja amplificación de la muestra calcinada Ce-P, Figuras 3.2.5-a y 3.2.5-b, presentan una aglomeración de partículas irregulares. Al aumentar la amplificación, Figuras 3.2.5-c y 3.2.5-d, se observa que tales partículas poseen formas esféricas, posiblemente poliedros, con un diámetro promedio de 10 nm, Por lo que podemos indicar que la muestra Ce-P se conforma de nano-poliedros de CeO₂. La Figura 3.2.6 presenta el histograma de la distribución del diámetro de estas partículas calculado a partir de las mediciones de los tamaños de partícula en las imágenes TEM

En el caso del soporte calcinado Ce-R, en las imágenes TEM a baja amplificación, Figuras 3.2.7-a y 3.2.7-b, se identifican estructuras en forma de barras, con dimensiones promedio de 275 nm de largo, 17 nm de ancho y una relación de aspecto (largo/ancho) de 15. No se observó otro tipo de estructuras, por lo que se infiere que la homogeneidad es buena. En las imágenes de las Figuras 3.2.7-c y 3.2.7-d se observan ampliaciones de estas nano-barras. Conforme a estos resultados se confirma que la muestra Ce-R está constituida principalmente de nano-barras de CeO₂. Los histogramas de las Figuras 3.2.8-a y 3.2.8-b presentan, respectivamente, la distribución de dimensiones en longitud y anchura de las nano-barras.

Por su parte, las imágenes a baja amplificación de la muestra calcinada Ce-C, Figuras 3.2.9-a y 3.2.9-b presentan partículas cuadradas con longitud promedio de arista de 36 nm. Una amplificación de estas nano-estructuras, Figuras 3.2.9-c y 3.2.9-d, muestran una buena homogeneidad, al no ser identificado otro tipo de morfologías. La imagen por microscopía SEM, Figura 3.2.10-a), confirma la obtención de nano-cubos. La distribución del tamaño de arista en los nano-cubos se indica en el histograma de la Figura 3.2.10-b).

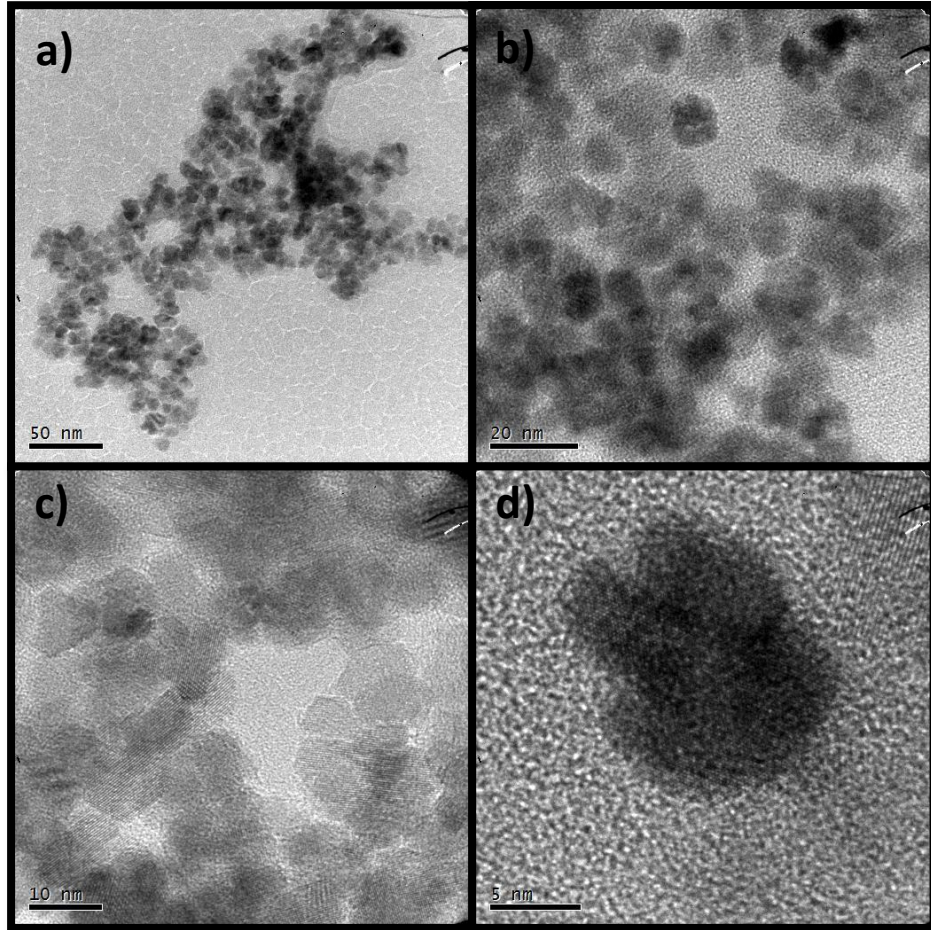


Figura 3.2.5. Imágenes típicas por microscopía TEM del soporte calcinado Ce-P.

Figura 3.2.6. Histograma de distribución de los diámetros de los nano-poliedros en el soporte calcinado Ce-P.

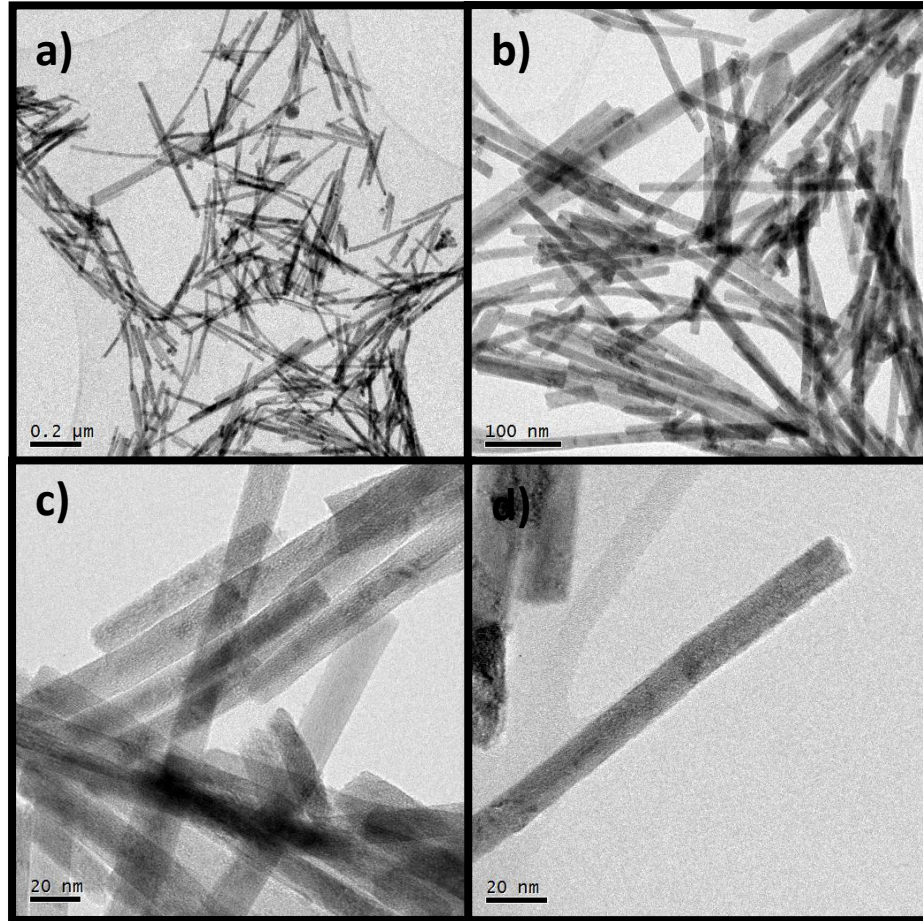


Figura 3.2.7. Imágenes típicas por microscopia TEM del soporte calcinado Ce-R.

Figura 3.2.8. Histogramas de distribución de las dimensiones de las nano-barras en el soporte calcinado Ce-R. a) Largo y b) ancho.

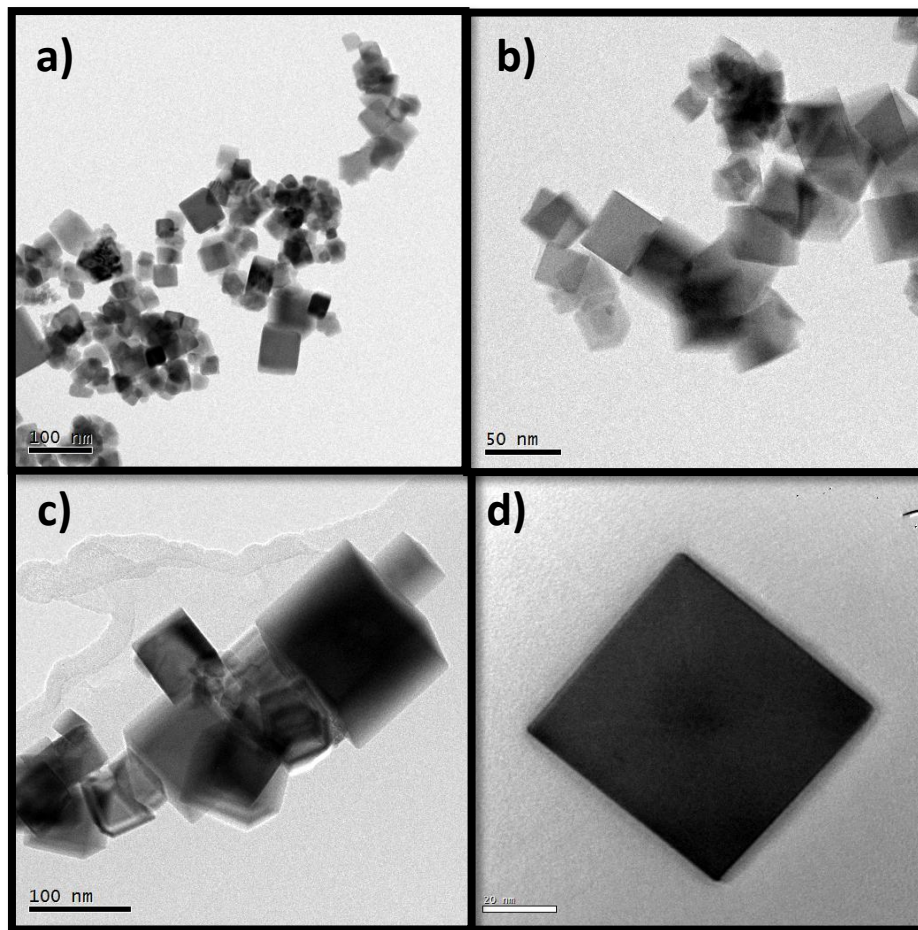
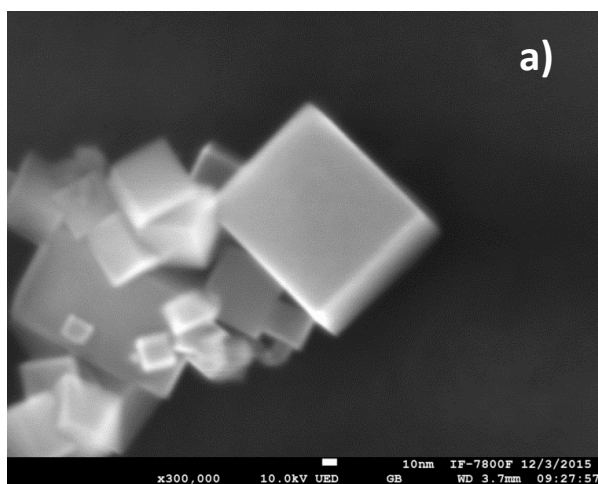


Figura 3.2.9. Imágenes típicas por microscopía TEM del soporte calcinado Ce-C.



b)

Figura 3.2.10. a) Imagen típica por microscopía SEM e b) histograma de la distribución de longitudes de arista de los nano-cubos en el soporte calcinado Ce-C.

En la Figura 3.2.11 se presenta una imagen por microscopía TEM de CeO_2 sintetizado con los mismos parámetros que las muestras Ce-R y Ce-C pero a una temperatura intermedia entre ambas, $140\text{ }^\circ\text{C}$. En la imagen se observa una mezcla de nano-barras y nano-cubos. Esto indica que el mecanismo de la formación de los nano-cubos está ligado a la formación inicial de nano-barras y a su transformación posterior en nano-cubos.

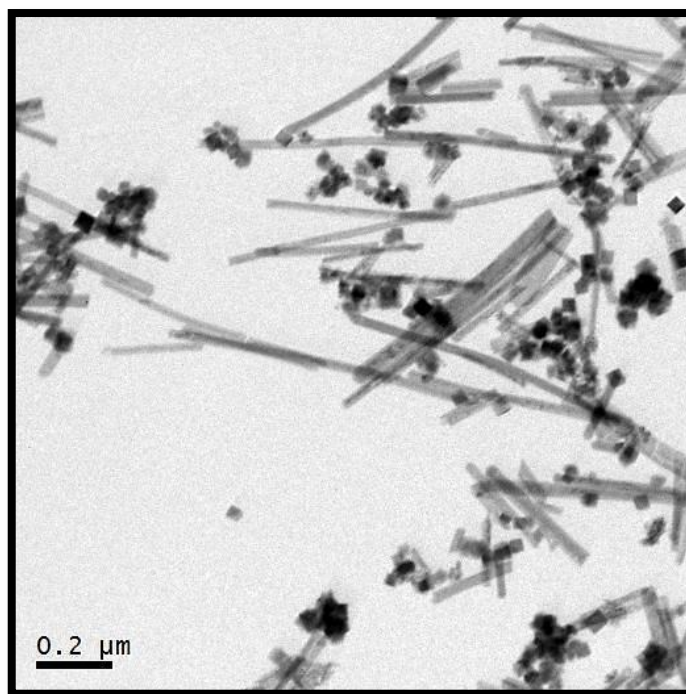


Figura 3.2.11. Imagen TEM de la muestra CeO_2 sintetizada por el método HT a $140\text{ }^\circ\text{C}$.

De los resultados TEM presentados se puede concluir que uno de los factores que influyen en la nucleación y el crecimiento cristalino del CeO_2 y, como consecuencia, en la morfología del material es la temperatura del tratamiento hidrotérmal. A $100\text{ }^\circ\text{C}$ se obtienen nanopoliedros de CeO_2 , a $120\text{ }^\circ\text{C}$ se obtienen nano-barras, mientras que a $160\text{ }^\circ\text{C}$ nano-cubos de CeO_2 . Algo similar se ha observado en otros estudios reportados en la literatura [48,49].

Además de la temperatura de reacción, las condiciones del medio de síntesis de las muestras tienen un efecto en la morfología de las nano-estructuras. Con medios alcalinos moderados se obtiene nano-poliedros, mientras que con medios fuertemente alcalinos se obtienen nano-barras y nano-cubos.

Por último, gracias a la evidencia del material sintetizado a 140 °C, se concluye que la transformación morfológica de nano-barras a nano-cubos no se completa cuando la temperatura del proceso hidrotérmal está por debajo de 160 °C, en condiciones fuertemente alcalinas (9 M de NaOH). El diagrama de la Figura 3.2.12 muestra el posible mecanismo de las estructuras obtenidas por la vía hidrotérmal.

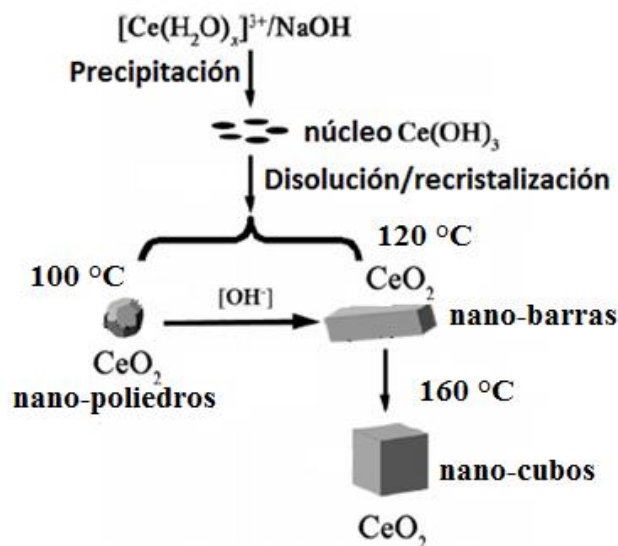


Figura 3.2.12. Mecanismo de formación de nano-estructuras de CeO_2 mediante síntesis HT [adaptada de 50].

Catalizadores soportados Cu/ CeO_2

La morfología de los catalizadores soportados Cu/ CeO_2 calcinados se estudió por microscopía TEM. La Figura 3.2.13 presenta las imágenes para el catalizador Cu/Ce-P. En estas se observan partículas en forma de poliedros, lo que indica que, después de la impregnación con cobre y tratamientos térmicos posteriores, el catalizador Cu/Ce-P preserva la morfología observada previamente en el soporte correspondiente. La comparación entre las dimensiones de las partículas observadas en los materiales (soportes y catalizadores) se presenta en la Tabla 3.2.4. El diámetro promedio de los nano-poliedros en el catalizador Cu/Ce-P es de 10 nm, similar al reportado para el soporte Ce-P. En la Figura 3.2.14 se presenta el histograma relacionado con la distribución de diámetros observado en los nano-poliedros de la muestra Cu/Ce-P.

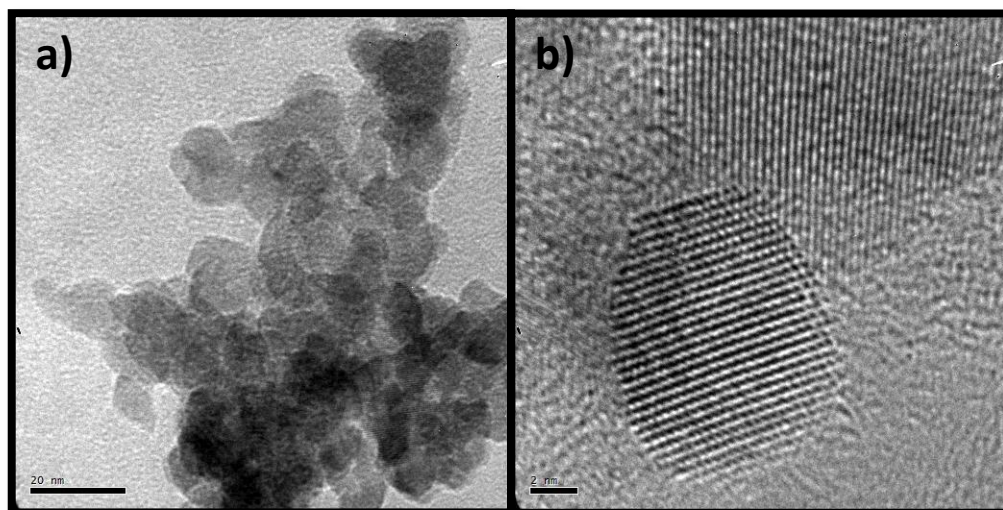


Figura 3.2.13. Imágenes típicas por microscopia TEM del catalizador soportado calcinado Cu/Ce-P.

Figura 3.2.14. Histograma de distribución de los diámetros de los nano-poliedros en el catalizador soportado calcinado Cu/Ce-P.

Para el catalizador Cu/Ce-R las imágenes por microscopía TEM, Figura 3.2.15, revelan la aparición de estructuras alargadas, nano-barras, previamente identificada para el soporte correspondiente Ce-R. Aunque la morfología no se modificó, las dimensiones de estas nano-barras si cambiaron. Para el catalizador Cu/Ce-R, el largo y ancho promedio de las nano-barras es de 184 nm y 18 nm respectivamente. Al comparar estas dimensiones con las

correspondientes para el soporte Ce-R (Tabla 3.2.4) se observa que, aunque la anchura prácticamente no se modifica, la longitud de estas nano-barras se reduce en casi la mitad. La explicación de esta disminución pudiera estar relacionada con el hecho de que las nano-barras de mayor longitud se fragmentaran durante el proceso de impregnación con el Cu. En los histogramas que se presentan en la Figura 3.2.16 se observa la distribución del largo y ancho que presentan las nano-barras en el catalizador Cu/Ce-R.

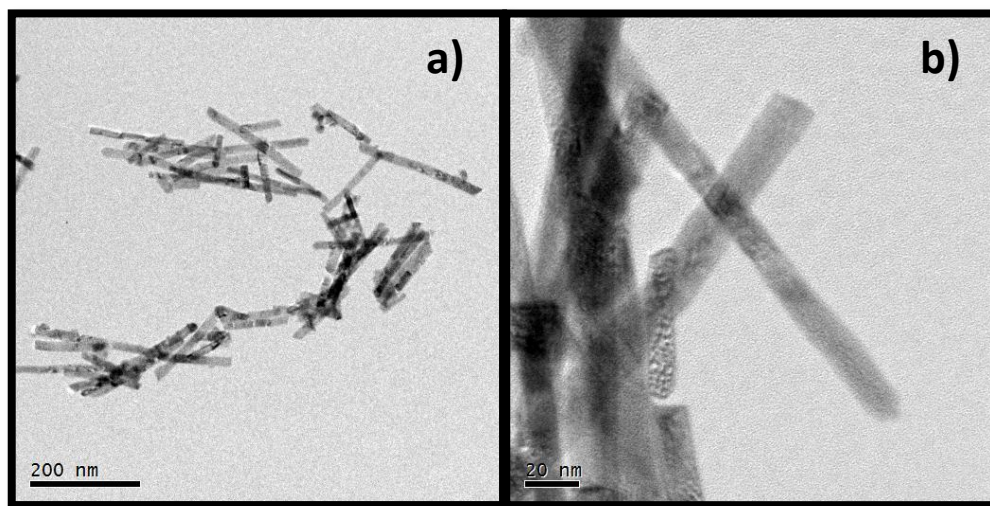


Figura 3.2.15. Imágenes típicas por microscopia TEM del catalizador soportado calcinado Cu/Ce-R.

Figura 3.2.16. Histogramas de distribución de las dimensiones de las nano-barras en el catalizador soportado calcinado Cu/Ce-R. a) Largo y b) ancho.

Las imágenes TEM del catalizador calcinado Cu/Ce-C se presentan en la Figura 3.2.17. Al igual que en los dos casos anteriores, el catalizador Cu/Ce-C presenta partículas cuadradas, similares a las observadas en su soporte correspondiente, Ce-C, por lo que se presume que los nano-cubos se preservan después de incorporar al cobre. Por otro lado, estos nano-cubos presentan una longitud promedio de arista de 31 nm, lo cual está cercano al reportado para los nano-cubos observados en el soporte Ce-C (Tabla 3.2.4). La Figura 3.2.18 presenta el histograma de distribución de longitudes de arista de los nano-cubos en el catalizador Cu/Ce-C

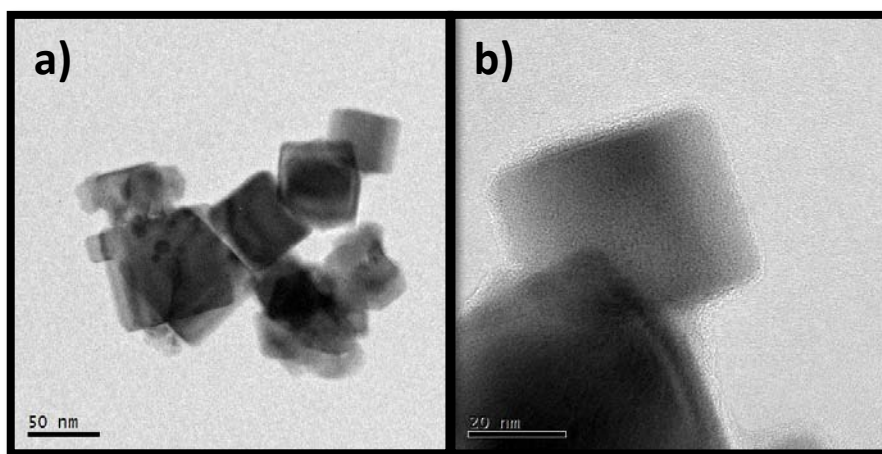


Figura 3.2.17. Imágenes típicas por microscopia TEM del catalizador soportado calcinado Cu/Ce-C.

Figura 3.2.18. Histograma de distribución de longitudes de arista de los nano-cubos en el catalizador soportado calcinado Cu/Ce-C.

Tabla 3.2.4. Dimensiones de las estructuras la fase CeO₂ en los materiales calcinados antes y después del proceso de impregnación con Cu.

Muestra	Morfología	Longitud (nm)	Anchura (nm)
<i>Ce-P</i>	<i>nano-poliedros</i>	-	10
<i>Cu/Ce-P</i>		-	10
<i>Ce-R</i>	<i>nano-barras</i>	275	15
<i>Cu/Ce-R</i>		184	18
<i>Ce-C</i>	<i>nano-cubos</i>	36	-
<i>Cu/Ce-C</i>		31	-

Es importante señalar que el tamaño de cristal del CeO₂ en los soportes calculado a partir del refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de rayos X (Sección 3.2.1), difiere en cierta medida con el tamaño partícula obtenido a través de las observaciones de las imágenes TEM. Esto, en principio, puede deberse a un problema inherente al muestreo que se realiza a partir de las imágenes TEM. Sin embargo, para el soporte Ce-R, el tamaño de cristal determinado por Rietveld es mucho menor a la longitud promedio de la nano-barra, lo que pudiera ser un indicativo de que estas estructuras no son mono-cristalinas, sino que se componen de un arreglo ordenado de cristales de CeO₂ en cierta dirección.

Por otro lado, la identificación del cobre, en este caso la fase CuO, en los catalizadores calcinados, no fue posible por microscopía TEM. La dificultad para observar al cobre soportado en ceria ha sido reportada en otros trabajos [51,52]. La razón puede estar relacionada ya sea con el bajo contraste entre la fase activa y el soporte y/o con una alta dispersión de las partículas de CuO.

En los estudios por difracción de rayos X (Sección 3.2.1) se propuso que en los catalizadores Cu/Ce-P y Cu/Ce-R, gran parte del cobre está altamente disperso en forma de pequeñas partículas de CuO y/o dentro de la red cristalina superficial de la ceria; por su parte en el catalizador Cu/Ce-C el cobre se encuentra mayoritariamente como partículas de CuO. En la Figura 3.2.19, se muestra una estructura no observada en el soporte Ce-C, identificada en la superficie del catalizador Cu/Ce-C. La medición de la distancia inter-planar sugiere un plano

asociado al CuO, sin embargo, de intensidad relativa baja en la ficha JCPDS, lo que no descarta que pueda entonces tratarse de ceria.

R. Si y colaboradores [53] proponen una dependencia importante entre la morfología del CeO₂ y la dispersión del cobre en la superficie de la ceria. En el estudio se plantea que las nano-barras, que exponen planos {110} y {100}, contienen una mayor cantidad de vacancias de oxígeno lo cual hace más fácil la formación clústeres CuO altamente dispersos en la superficie de la ceria; por otra parte, en los nano-cubos, que exponen únicamente planos {100} se propicia la aparición de partículas de CuO.

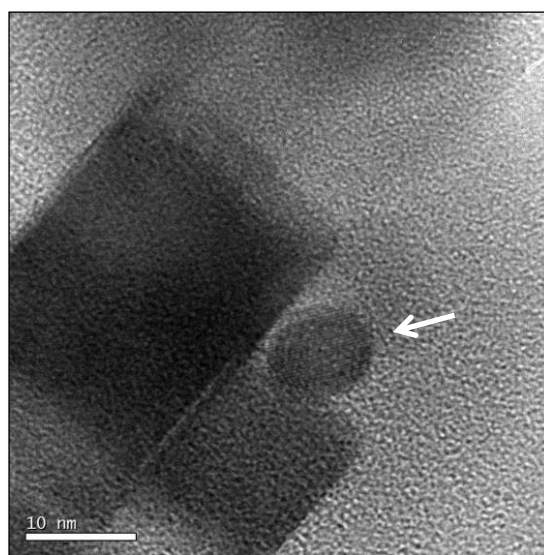


Figura 3.2.19. Imagen por microscopía TEM del catalizador soportado calcinado Cu/Ce-C. Se observa una estructura (indicada con flecha) presumiblemente de CuO.

3.2.2.1 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Soportes CeO₂

Los soportes de CeO₂ sintetizados por vía hidrotermal se estudiaron por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). La Figura 3.2.20 corresponde a una imagen de la muestra Ce-P, se observa una partícula con resolución atómica. La transformada rápida de Fourier (FFT), inserta en la imagen, ayuda a identificar a 2 planos cristalinos {111} con una distancia entre planos calculada de 0.321, 0.356 y un plano (200), con una distancia entre planos de 0.282 nm, todos asociados con el CeO₂ (JCPDS 34-0394). Como se indicó

anteriormente (Sección 1.6) los nano-poliedros de CeO_2 se caracterizan por exhibir planos superficiales $\{111\}$ y $\{100\}$, por lo que los resultados están en buen acuerdo con la literatura [54].

Para la muestra Ce-R, Figura 3.2.21, se observa una nano-barra que presenta resolución atómica. A partir de la transformada rápida de Fourier (FFT), inserta en la imagen, se identificaron los planos cristalinos $(11\bar{1})$, $(02\bar{2})$ y (200) con una distancia entre planos calculada de 0.324, 0.187 y 0.287 nm respectivamente. De acuerdo a la literatura [55,56] las nano-barras de ceria exponen mayoritariamente planos $\{100\}$ y $\{110\}$ y crecen preferencialmente en la dirección $[110]$, por lo que estos resultados están en buen acuerdo con los reportado. La presencia de planos $\{111\}$ pudiera estar relacionada con una combinación de crecimientos cristalinos en distintas direcciones en la muestra.

En la imagen HRTEM de la muestra Ce-C, Figura 3.1.16, se observa una amplificación de un nano-cubo que presenta resolución de red. La distancia entre planos, calculada a partir de la FFT, inserta en la figura, fue de 0.273 nm y se relaciona con el plano cristalográfico (200) del CeO_2 (JCPDS 34-0394). De acuerdo a la literatura, los nano-cubos de CeO_2 exponen seis planos $\{100\}$ [31].

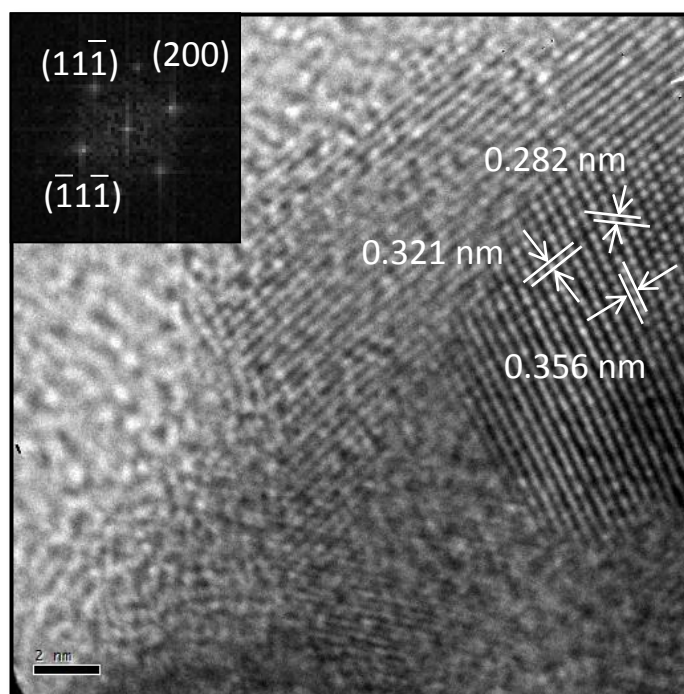


Figura 3.2.20. Imagen HRTEM del soporte calcinado Ce-P. En el inserto se presenta la FFT.

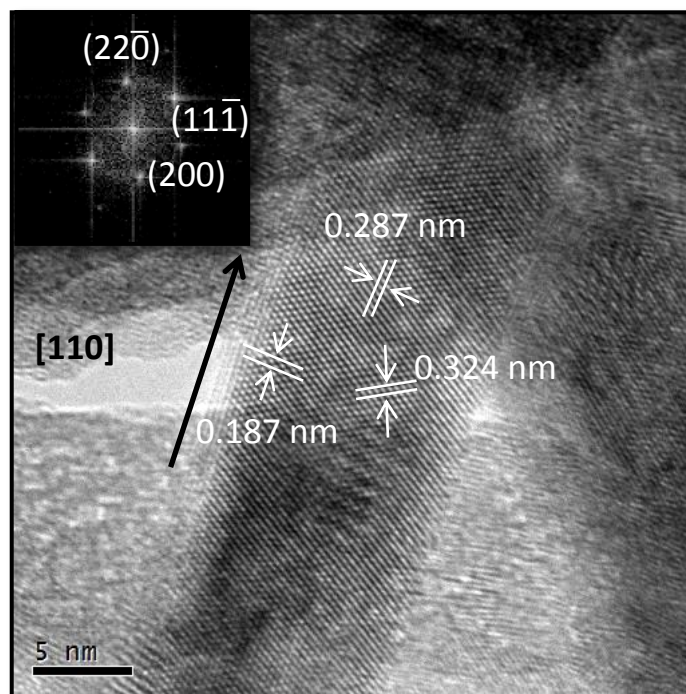


Figura 3.2.21. Imagen HRTEM del soporte calcinado Ce-R. En el inserto se presenta la FFT.

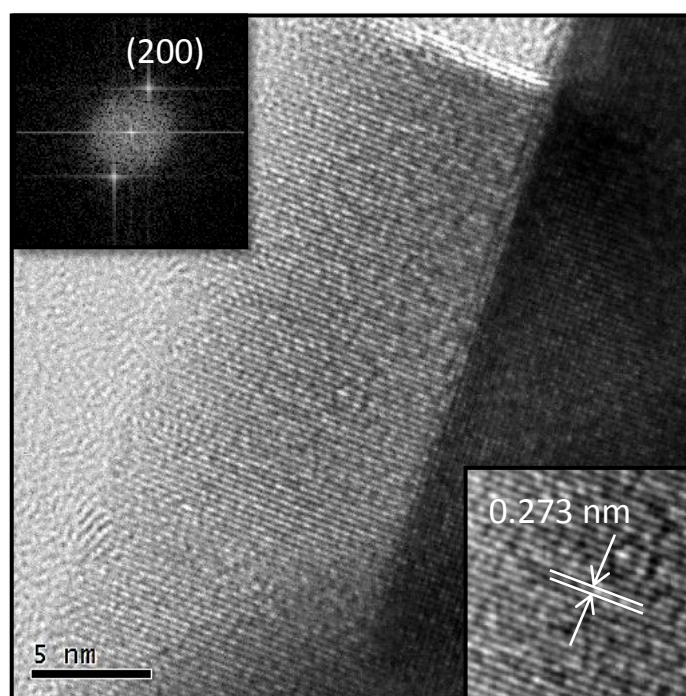


Figura 3.2.22. Imagen HRTEM del soporte calcinado Ce-C. En los insertos, la FFT y una amplificación del rayado entre planos.

3.2.3 Espectroscopia Raman

Soportes CeO₂

La identificación de las fases presentes en los materiales, así como el estudio de los defectos cristalinos superficiales, a decir, la concentración de las vacancias de oxígeno, se llevó a cabo mediante espectroscopia Raman. En el caso de los soportes, Figura 3.2.23, se observa para las tres muestras, la banda típica del modo activo Raman de la estructura cristalina tipo fluorita, la señal F_{2g}, que está relacionada con el modo de estiramiento simétrico de la unidad de vibración [Ce-O₈] de la ceria. Además se observan bandas asignadas tanto al modo relacionado con los defectos tipo Frenkel (modo D) como al modo acústico de vibración transversa de segundo orden (modo 2TA). En general para las tres bandas, dependiendo de la morfología de la ceria, se observan diferencia tanto en la intensidad como en la posición, lo cual se reporta en la Tabla 3.2.5.

Figuras 3.2.23. Espectros Raman normalizados de los soportes calcinados: Ce-P, Ce-R y Ce-C.

Se ha reportado que las bandas identificadas con los modos D y 2TA pueden ser una medida de la aparición de vacancias de oxígeno en los materiales [57]. En ese sentido tanto el desplazamiento hacia frecuencias menores de la banda F_{2g} , así como el incremento en las relaciones de intensidad $I_{2TA}/I_{F_{2g}}$ e $I_D/I_{F_{2g}}$, está relacionado con una mayor cantidad de vacancias de oxígeno. De acuerdo con lo anterior, el contenido de vacancias de oxígeno sigue la siguiente tendencia $Ce-R > Ce-P > Ce-C$.

Tabla 3.2.5. Posición (cm^{-1}) de las tres bandas Raman observadas e intensidades relativas $I_{2TA}/I_{F_{2g}}$ e $I_D/I_{F_{2g}}$ en los soportes calcinados Ce-P, Ce-R y Ce-C.

Soporte	Posición de la Banda (cm^{-1})			Relación de Intensidad	
	2TA	F_{2g}	D	$I_{2TA}/I_{F_{2g}}$	$I_D/I_{F_{2g}}$
Ce-P	268	465	600	0.021	0.031
Ce-R	274	463	601	0.039	0.039
Ce-C	265	465	603	0.019	0.023

Catalizadores soportados Cu/CeO₂

Los catalizadores soportados calcinados Cu/Ce-R y Cu/Ce-P se estudiaron por espectroscopia Raman, Figura 3.2.24. Los espectros obtenidos son similares a los mostrados por los soportes correspondientes (Figura 3.2.23), mostrando las tres bandas características antes descritas.

Con base en la literatura, las bandas más intensas y características del CuO se localizan alrededor de los 296 cm^{-1} y 631 cm^{-1} , ambas relacionadas con el modo de extensión de los enlaces Cu-O [58]. La ausencia de estas bandas pudiera estar relacionada con una buena dispersión de las partículas de CuO sobre la ceria, lo cual es consistente con los resultados de rayos X, (Sección 3.2.1).

Es importante hacer notar que en ambos catalizadores, tanto la posición como la anchura de las bandas se modificaron con respecto a la de los soportes. La Tabla 3.2.6 da cuenta de este fenómeno. Para el caso de la banda F_{2g} , que se localizó alrededor de los 465 cm^{-1} en los soportes Ce-R y Ce-P, está se encuentra desplazada a números de onda menores, alrededor de

12 cm⁻¹. Por su parte, para los modos vibracionales D y 2TA, asociados a las vacancias de oxígeno del CeO₂, también se distingue un desplazamiento hacia frecuencias menores. Lo anterior pudiera estar asociado un efecto de incorporación del cobre en el retículo y su interacción con la ceria [59].

Figura 3.2.24. Espectros Raman normalizados de los catalizadores soportados calcinados Cu/Ce-P y Cu/Ce-R.

Tabla 3.2.6. Posición (cm⁻¹) de las tres bandas Raman observadas e intensidades relativas I_{2TA}/I_{F2g} e I_D/I_{F2g} en los catalizadores soportados calcinados Cu/Ce-P y Cu/Ce-R.

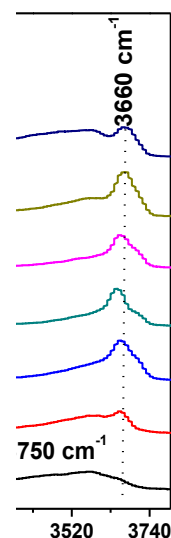
Catalizador	Posición de la Banda (cm ⁻¹)			Relación de Intensidad	
	2TA	F _{2g}	D	I_{2TA}/I_{F2g}	I_D/I_{F2g}
<i>Cu/Ce-P</i>	277	453	597	0.080	0.168
<i>Cu/Ce-R</i>	254	452	598	0.136	0.187

Las relaciones de intensidad I_{2TA}/I_{F2g} e I_D/I_{F2g} , mostradas en la Tabla 3.2.6, presentan un aumento en los catalizadores soportados Cu/CeO₂ comparativamente con los soportes CeO₂; los valores son casi 4 veces más elevados para ambos catalizadores. Estos resultados indicarían un aumento en las vacancias de oxígeno como resultado de la incorporación de iones Cu²⁺ en la red cristalina de la ceria, sin modificar su estructura cúbica [60]. Este resultado corroboraría que la contracción del parámetro de red de la ceria, mostrada por refinamiento Rietveld es resultado de una incorporación parcial del cobre en el retículo de la cerianita. Nuevamente el contenido de vacancias de oxígeno después de la incorporación del cobre sigue la tendencia Cu/Ce-R > Cu/Ce-P.

3.2.3.1 Espectroscopia Raman en atmósfera controlada

Soportes CeO₂

Para estudiar los efectos que tiene el incremento de la temperatura bajo una atmósfera inerte (Helio) en la ceria nano-estructurada se realizaron experimentos de espectroscopia Raman. La Figura 3.2.25 muestra los espectros normalizados de la muestra Ce-P, al aumentar y disminuir la temperatura.



Figuras 3.2.25. Espectros Raman normalizados del soporte Ce-P, obtenidos en atmósfera controlada de He, a diferentes temperaturas; calentamiento a) 25 °C, b) 100 °C, c) 200 °C, d) 300 °C y enfriamiento: e) 200 °C, f) 100 °C, g) 25 °C.

En la zona de 200 a 700 cm^{-1} , en todas las temperaturas se identifican las bandas descritas en la sección anterior, características de la estructura del CeO_2 . Con respecto a la banda asociada al modo de vibración F_{2g} , se observa un ligero desplazamiento en la posición de esta banda, que se relaciona principalmente al efecto que tiene el incremento de la temperatura en la vibración de la red cristalina del material.

A diferencia de los espectros obtenidos para los soportes CeO_2 en condiciones no controladas (atmósfera ambiente y sin calentamiento), los resultados presentan bandas a mayor número de onda que han sido agrupadas en dos zonas de 900 a 1700 cm^{-1} y de 2600 a 3700 cm^{-1} . En la primera de ellas, se observan varias bandas, una de ellas alrededor de los 1040 cm^{-1} . De acuerdo a Z. Wu y colaboradores [61] esta banda pudiera estar asociada a especies nitratos, provenientes del precursor de cerio utilizado en la síntesis hidrotermal del CeO_2 . Este grupo reporta la aparición de dichas bandas aun a temperaturas cercanas a los 600 °C, lo que está en buen acuerdo con el comportamiento aquí observado.

En esta misma zona se observa una banda alrededor de los 1170 cm^{-1} , relacionada al modo óptico longitudinal de segundo orden (2LO) y al igual que en los modos D y 2TA, asociada con los defectos del material [62]. El ligero incremento de esta banda a 300 °C, es consecuencia de la relación que tiene la aparición de vacancias de oxígeno en la ceria en función de la temperatura. A temperatura ambiente aparecen dos bandas a 1440 y 1600 cm^{-1} . La primera de ellas desaparece a 200 °C. La segunda de ellas se desplaza a números de onda menores, 1530 cm^{-1} , al incrementar la temperatura, y desaparece en el proceso de enfriamiento, a 200 °C. Debido al comportamiento de estas bandas, es probable que estén asociadas a especies adsorbidas en la ceria (p. ej. carbonatos) y que como consecuencia del incremento de temperatura en atmósfera de helio, sean removidas.

Por último en la zona de 2600 a 3700 cm^{-1} , a temperatura ambiente se identifica una banda ancha con dos máximos, misma que desaparece a 200 °C. Es probable que esta banda este asociada con especies OH adsorbidas en la superficie de la ceria, y que al aumentar la temperatura por arriba de 100 °C estas sean removidas y arrastradas por el helio. Esta suposición es reforzada al no observar tales bandas en el proceso de enfriamiento. A temperatura ambiente también se identifica una banda a 3750 cm^{-1} , la cual a medida que se incrementa la temperatura, se define mejor y se desplaza a números de onda mayores, 3660

cm^{-1} ; al disminuir la temperatura la banda se conserva. El comportamiento de esta banda pudiera ser consecuencia de un tipo de re-arreglo cristalino que sufre el material como resultado del tratamiento térmico en atmósfera de helio, sin embargo no hay literatura al respecto.

3.3. Propiedades texturales. Adsorción física de nitrógeno

Soportes CeO_2 y catalizadores soportados Cu/CeO_2

En la Figura 3.3.1 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales (soportes CeO_2) (a) después del secado en aire, (b) después de calcinación y (c) después de impregnación del cobre seguido calcinación (catalizadores Cu/CeO_2).

Figura 3.3.1. Isotermas de adsorción física de N_2 para los soportes a) Δ Ce-P, \square Ce-R y \circ Ce-C secos y b) después de calcinación; c) para los catalizadores soportados calcinados Δ Cu/Ce-P, \square Cu/Ce-R y \circ Cu/Ce-C.

El perfil de las isotermas que los tres materiales presentan no se modifica apreciablemente después de cada proceso (secado, calcinación e impregnación húmeda/calcinación) y solo en la muestra Ce-R se observa una ligera disminución en el volumen adsorbido (a) comparada con su catalizador correspondiente (c). Para las nano-barras (Ce-R y Cu/Ce-R, símbolo \square) y los nano-cubos (Ce-C y Cu/Ce-C, símbolo \circ), se identifican isotermas del tipo II, que además

presentan un reducido lazo de histéresis. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, una isoterma tipo II se obtiene a partir de sólidos no porosos o macro-porosos [63].

El fenómeno de histéresis presente en ambos soportes, a presiones relativas altas, pudiera estar asociado a los espacios entre partículas [64]. Esto se corrobora en una imagen de microscopía SEM de la muestra Ce-R, Figura 3.3.2, donde se observa una aglomeración de nano-barras. Se presume que el nitrógeno adsorbido llene los espacios entre partículas, generando el fenómeno de histéresis. Aunque los soportes CeO₂, nano-barras y nano-cubos, presentan el mismo tipo de isoterma, la diferencia entre el volumen adsorbido, indica una diferencia en el área específica de ambos sólidos.

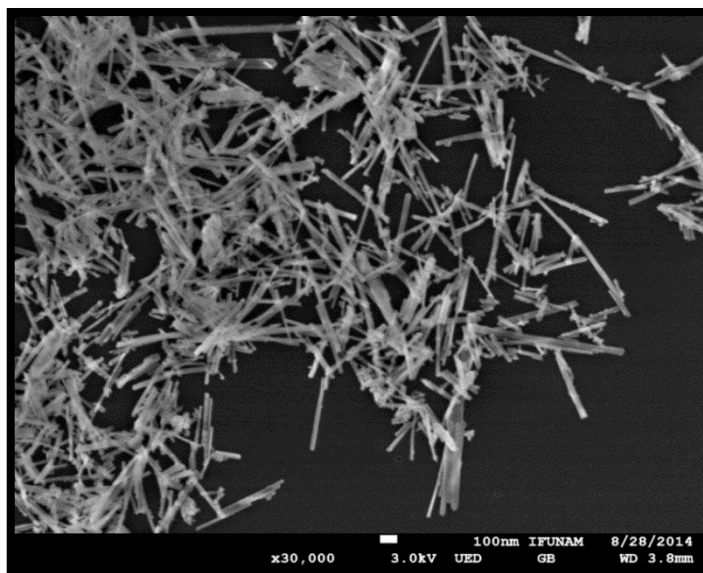


Figura 3.3.2. Imagen por microscopía SEM del soporte calcinado Ce-R donde se observa aglomeración de las nano-barras.

Por su parte en los nano-poliedros (Ce-P y Cu/Ce-P, símbolo Δ) se identifica una isoterma del tipo IV y un lazo de histéresis del tipo H3, identificado con materiales meso-porosos [63]. También en este caso la red de poros se compone del agregado de nano-partículas, donde la porosidad proviene del espacio entre estas [65].

El área específica de los materiales fue determinada usando el algoritmo BET para su cálculo, Tabla 3.3.1. Se observa que tanto el área específica de las nano-barras como el de las nano-partículas se encuentran alrededor de los 90 m²/g, mientras que los nano-cubos presentan

un área específica cercana a 20 m²/g lo que representa un área 4.5 veces menor que la de las otras dos muestras.

En los tres casos, no se observa cambio significativo en las propiedades texturales después de cada proceso de calcinación. Lo anterior indica que estos materiales poseen una gran estabilidad térmica y no sufren de sinterizado después de tratamientos a temperaturas de hasta 400 °C. Cuando el cobre es incorporado al soporte, sólo en el caso de la muestra Cu/Ce-R, se observa una pérdida de alrededor de 15% en el área específica del material.

Tabla 3.3.1. Área específica (S_{BET}) de los soportes CeO₂ y catalizadores soportados Cu/CeO₂.

Muestra	Morfología	S_{BET} (m ² /g)
<i>Ce-P^a</i>		82
<i>Ce-P^b</i>	<i>nano-poliedros</i>	88
<i>Cu/Ce-P^b</i>		84
<i>Ce-R^a</i>		95
<i>Ce-R^b</i>	<i>nano-barras</i>	86
<i>Cu/Ce-R^a</i>		74
<i>Ce-C^a</i>		19
<i>Ce-C^b</i>	<i>nano-cubos</i>	18
<i>Cu/Ce-C^a</i>		18

^a después del secado en aire

^b después de calcinación a 400°C

3.4 Propiedades químicas

3.4.1 Reducción a temperatura programada

Soportes CeO₂

Las propiedades de reducción de los soportes CeO₂ con diferente morfología fueron estudiadas mediante la reducción a temperatura controlada (TPR) en atmósfera de H₂. La literatura indica la aparición de dos picos característicos en los perfiles de reducción del CeO₂ [27]. El primero alrededor de los 500 °C, asociado con el oxígeno superficial del CeO₂ (reducción de Ce⁴⁺/Ce³⁺ superficial); y el segundo localizado alrededor de los 800 °C relacionado con el oxígeno de bulto del CeO₂, el cual es más difícil de reducir por lo que se

necesita mayor temperatura. El pico a alta temperatura siempre está presente, por lo que es considerado como una huella digital del material. Por otra parte, ya que el pico a baja temperatura está asociado con el oxígeno superficial, este es sensible a la estructura de la ceria y a los planos que expone, lo cual se relaciona con su morfología (Sección 1.6). Es por lo anterior que en los perfiles de reducción del CeO₂ solo nos enfocamos en la zona de baja temperatura. La Figura 3.4.1 presenta los perfiles de reducción de los tres soportes CeO₂: Ce-P, Ce-R, y Ce-C, calcinados in situ (400 °C), previo a la reducción con H₂.

Figura 3.4.1. Perfiles TPR-H₂ de los soportes Ce-P, Ce-R y Ce-C en el intervalo de 150-750°C.

Para los nano-poliedros de ceria (Ce-P), se observa un consumo de hidrógeno importante en el intervalo de 280-650 °C, presentando dos picos definidos, el más importante con un máximo situado a 403 °C y el segundo alrededor de 550 °C. Por su parte, las nano-barras de ceria (Ce-R) muestran un consumo en el intervalo de 180-650 °C, mostrando un solo pico predominante de consumo de H₂, alrededor de los 560 °C. Por último, los nano-cubos de ceria (Ce-C) presentan varios consumos de hidrógeno desde 200-730 °C de mucha menor intensidad, siendo el más importante el localizado a 629 °C. Estas diferencias en los perfiles de reducción pueden estar relacionadas ya sea con los planos expuestos y/o con el área superficial de la ceria, ambas relacionadas con la morfología de los soportes CeO₂.

La reducción del soporte Ce-R inicia a temperaturas menores, lo que puede estar relacionado con el hecho de que esta muestra exponga planos más reactivos donde la formación de vacancias es más fácil [50]. La aparición de dos contribuciones a baja temperatura para el soporte Ce-P, se puede relacionar con una distribución de tamaños y formas de partículas más heterogénea. El bajo consumo de hidrógeno presentado por los cubos puede deberse a su baja área específica. Similares comportamientos para las tres nano-estructuras de ceria han sido reportados en la literatura [66].

El consumo de hidrógeno por parte de los tres soportes CeO₂ en el intervalo de temperatura mostrado en la Figura 3.4.1 tiene la siguiente tendencia Ce-R > Ce-P > Ce-C, lo que indica que la capacidad de reducción del oxígeno superficial de la ceria es influenciada por la morfología, lo cual es consistente con los experimentos de espectroscopia Raman (Sección 3.2.3).

Catalizadores soportados Cu/CeO₂

Los perfiles de reducción de los catalizadores soportados Cu/Ce-R, Cu/Ce-C, y Cu/Ce-P, se muestran en la Figura 3.4.2, al igual que en el caso de los soportes CeO₂ los catalizadores fueron calcinados in situ (400 °C) previo a la reducción con H₂. Todos presentan, como característica general, consumo de hidrógeno con máximos en el intervalo de 100-250 °C.

Con el objetivo de identificar de manera más precisa todas las contribuciones dentro de los perfiles TPR, se realizó su descomposición utilizando el software PeakFit 4.12. El modelado de los picos se realizó mediante una combinación de las funciones Gaussiana y Lorentziana ($P_k = \text{Gauss} * \text{Lor}$) y en todos los casos el coeficiente de correlación (r^2) fue de 0.999. El catalizador Cu/Ce-P presenta cuatro consumos de hidrógeno, dos importantes a 162 y 189 °C y dos contribuciones pequeñas a 179 y 209 °C. En el catalizador Cu/Ce-R, se observan tres componentes bien definidas a 148, 167 y 206 °C que coinciden con lo observado en el perfil experimental; y otras a los 127 °C, 178 y 237 °C. Por último, en el catalizador Cu/Ce-C se observan dos grandes consumos de H₂ a 179 y 201 °C con una pequeña contribución a 153 °C.

Ya que las tres muestras presentan prácticamente la misma cantidad de cobre, como mostraron los análisis EDS (Sección 3.1), puede concluirse que las características observadas

en los perfiles de reducción son una consecuencia de la interacción cobre-ceria. Se observa una heterogeneidad en el tipo de especies cobre que se reducen en los tres catalizadores, lo cual puede provenir de las interacciones del cobre con los diferentes planos expuestos del soporte CeO₂ con diferente morfología.

Figura 3.4.2. Perfiles TPR-H₂ de los catalizadores soportados Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C en el intervalo 100-300°C. Se observa la descomposición de las contribuciones dentro de cada perfil.

Una comparación entre los perfiles de reducción de los soportes CeO₂ y los catalizadores soportados Cu/CeO₂, Figura 3.4.3, muestra claramente procesos de reducción a menor temperatura en los catalizadores, además de que se aprecia que en estos perfiles no es evidente el pico de reducción asociado con el oxígeno superficial del CeO₂ del soporte, el cual se identifica alrededor de los 550-560 °C. (Figura 3.4.1).

De acuerdo a la literatura los perfiles de reducción del óxido de cobre soportado en ceria se caracterizan por presentar picos de reducción a baja y alta temperatura en el intervalo de 100-300°C; para explicar tales contribuciones, se han utilizado dos enfoques. Uno lo hace en

términos únicamente de la dispersión del CuO presente en la superficie del soporte; mientras mayor sea la dispersión del CuO (tamaño de partícula menor), la reducción de estas especies tendrá lugar a baja temperatura [67]. El otro enfoque, propuesto por Caputo y colaboradores [68], está basado en el análisis cuantitativo de los perfiles de reducción. Ellos observaron, en acuerdo con otros estudios, que el consumo total de hidrógeno por debajo de los 500 °C era mayor al requerido para reducir por completo al cobre presente en la muestra, y por lo tanto, la reducción de la superficie de la ceria debía estar involucrada en los procesos de reducción observados en los perfiles TPR de los materiales CuO/CeO₂. Más aun, la desaparición del pico de reducción del CeO₂ a baja temperatura (500 °C) indicaría que el proceso de reducción de la superficie de la ceria promovida por la adición del cobre, se desplaza a menores temperaturas. Se considera que el consumo de hidrógeno que se presenta a alta temperatura en los materiales CuO/CeO₂ con contenido de cobre relativamente alto (~10% en peso) está relacionado con el proceso de reducción de la ceria y que se traslapa con la reducción de especies cobre de baja dispersión.

Figura 3.4.3 Comparación de los perfiles TPR-H₂ de soportes CeO₂ y sus correspondientes catalizadores Cu/CeO₂.

Considerando la reacción de reducción del CuO a cobre metálico, Ecuación 3.4.1, la relación de consumo de moles de hidrógeno por mol de CuO reducido es igual a 1 ($H_2/CuO=1$).



Tomando en cuenta el porcentaje de cobre en cada muestra determinados por EDS (Tabla 3.1) se calculó la cantidad de CuO presentes en los catalizadores (mmol Cu) y se comparó con la cantidad de H_2 (mmol H_2) necesario para reducirlo considerando la estequiometría antes descrita. Lo resultados, Tabla 3.4.1, nos indican que en los catalizadores Cu/Ce-R y Cu/Ce-P la relación de H_2 consumido para la reducción del CuO a cobre metálico supera a la estequiométrica (Ecuación 3.4.1), por lo que en estas dos muestras se hace evidente que el exceso de hidrógeno está asociado a la reducción superficial de la ceria, la cual tendría lugar a menor temperatura comparada con la su soporte CeO_2 correspondiente. Por otro lado, en el catalizador Cu/Ce-C, esta relación está muy cercana a la estequiométrica, lo que sugiere que solo el CuO presente en la muestra se reduce, o alternativamente, que una fracción del cobre no se reduce totalmente.

Tabla 3.4.1. Análisis cuantitativo del consumo de H_2 en los perfiles TPR- H_2 de los catalizadores soportados Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Ce/Ce-C.

Catalizador	Consumo de H_2 (mmol)	Cantidad de Cu (mmol)	Relación molar H_2/CuO
<i>Cu/Ce-P</i>	0.0523	0.0393	1.329
<i>Cu/Ce-R</i>	0.0675	0.0401	1.628
<i>Cu/Ce-C</i>	0.0377	0.0378	0.999

Con base en la literatura, y los resultados cualitativos de los TPR, en la muestra Cu/Ce-P podemos asociar los picos de reducción a 162 y 189 °C, respectivamente, a la reducción de especies CuO bien dispersas y a otras de mayor tamaño. Por su parte, en el catalizador Cu/Ce-R, el pico de reducción a 148 °C representaría la reducción de especies cobre altamente dispersas interaccionando fuertemente con el soporte; mientras que los picos a 167 y 206 °C representarían la reducción de CuO menos disperso. Por último, en el catalizador Cu/CeO₂C,

los picos a 179 y 201 °C indicarían la reducción de CuO de mayor tamaño. Estos habrían sido puestos en evidencia por XRD. Por otra parte, tomando en cuenta el aspecto cuantitativo del consumo de H₂ que representan los perfiles TPR y la ausencia del pico de reducción de la ceria, se puede proponer que los picos de reducción a más alta temperatura, 179 °C para el catalizador Cu/Ce-P y 206 °C para el catalizador Cu/Ce-R, incluyen la contribución de la reducción superficial de la ceria que tiene lugar a menor temperatura, promovida por la adición del cobre.

Por último, los resultados provenientes del análisis Rietveld y la espectroscopia Raman sugieren una perturbación del retículo de la ceria por incorporación de iones Cu²⁺. La literatura menciona que la reducción de tales especies ocurriría a temperaturas elevadas [69]. De la descomposición de los perfiles TPR, las muestras Cu/Ce-R y Cu/Ce-P presentan una pequeña contribución a alta temperatura, 237 y 209 °C, respectivamente. Si se consideran estas como la huella de la reducción de dichas especies, la mayor temperatura a la que se localiza esta contribución en el catalizador Cu/Ce-R sugeriría una interacción más fuerte de estas especies con el retículo de la ceria.

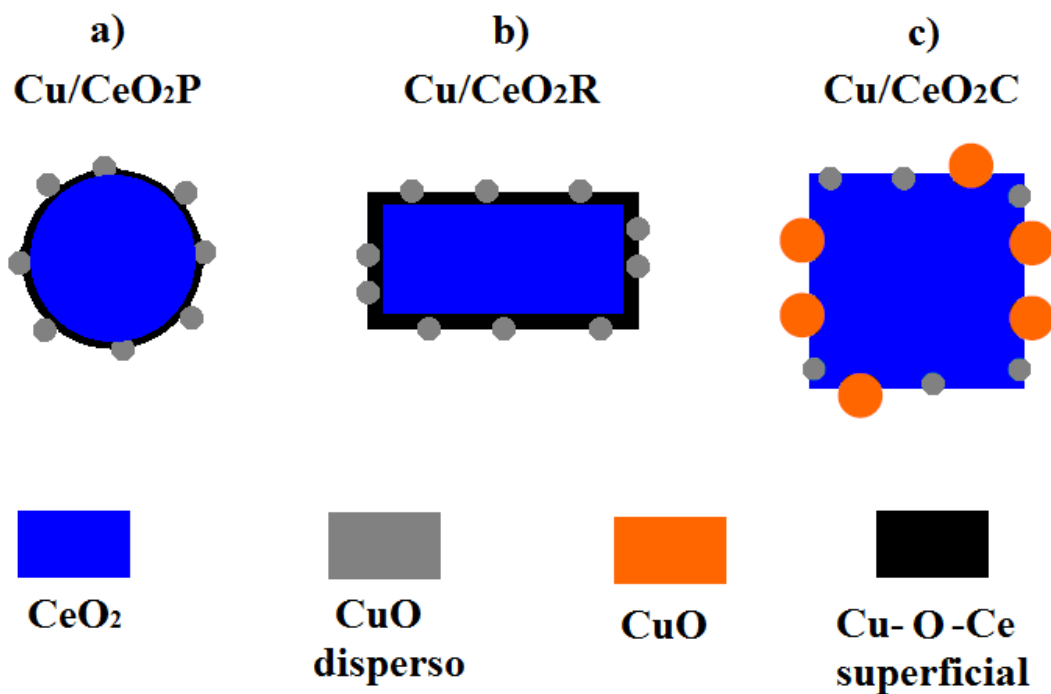


Figura 3.4.4. Esquema del tipo de especies cobre y ceria presentes en los catalizadores soportados calcinados a) Cu/Ce-P, b) Cu/Ce-R y b) Cu/Ce-C.

Podemos entonces resumir de los resultados del TPR y de aquellos obtenidos por XRD, TEM y Espectroscopia Raman, que en los catalizadores Cu/Ce-R y Cu/Ce-P, las especies cobre se encuentran como se indican en los modelos presentados en la Figura 3.4.4, ya sea en forma de partículas de CuO altamente dispersas (motivos en gris) o interaccionando fuertemente con la red de la ceria con una fracción de Cu²⁺ incorporada en la ceria (motivos negros); en el catalizador Cu/Ce-C, predominarían partículas de CuO de baja dispersión (motivos naranja).

3.4.2 Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)

Soportes CeO₂

La capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) de los soportes de CeO₂ sintetizadas por el método hidrotermal se determinó por medio de pulsos de CO, siguiendo la oxidación de este compuesto a CO₂ en ausencia de oxígeno gas a 400 °C. En la Figura 3.4.5 se muestra la evolución en el consumo de los pulsos de CO inyectados a cada muestra. El CO y el CO₂ son analizados por espectrometría de masas.

Figura 3.4.5. Evolución típica del consumo de los pulsos de CO inyectados a una muestra de CeO₂.

En todas las muestras el pulso inicial es el de menor intensidad (mayor consumo de CO). A medida que se continúa el proceso, el área de los pulsos va aumentando hasta llegar a un valor estable. El experimento se da por terminado al veinteavo pulso. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Tabla 3.4.2, donde se indican la OSC, el área BET, la OSC corregida por el área específica y el valor teórico de la OSC considerado planos cristalinos de bajo índice.

Se observa que el valor de la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) depende del tipo de estructura, siendo las nano-barras de ceria (Ce-R) las que poseen el valor más alto, casi el doble de la observada para la ceria en nano-cubos (Ce-C) y nano-poliedros (Ce-P). Estas dos muestras presentan valores muy similares ($\sim 220 \mu\text{mol O g}^{-1}$). Los resultados anteriores están en buen acuerdo con los obtenidos de la espectroscopia Raman (Sección 3.2.3).

Tabla 3.4.2. OSC de los soportes calcinados Ce-P, Ce-R y Ce-C determinada a 400 °C

Muestra	CeO ₂ P	CeO ₂ R	CeO ₂ C
<i>Planos cristalinos expuestos^a</i>	(111)/(100)	(100)/(110)	(100)
<i>OSC ($\mu\text{mol O g}^{-1}$)</i>	219	401	221
<i>S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)</i>	88	86	18
<i>OSC / S_{BET} ($\mu\text{mol O m}^{-2}$)</i>	2.5	4.7	12.0
<i>Teórica OSC / S_{BET} ($\mu\text{mol O m}^{-2}$)</i>	6.2	4.9	5.7

^aReportado en la literatura [50]

La capacidad de generar vacancias de oxígeno en las superficies expuestas de la ceria varía en forma inversa a su estabilidad. Los planos {100} y {110} son menos estables y como consecuencia más reactivos y la formación de vacancias de oxígeno es más fácil que en el plano {111} [70]. Por lo tanto, los resultados anteriores indicarían que las nano-barras de CeO₂ exponen una mayor cantidad de planos (100) y (110).

De acuerdo con Madier y colaboradores [71] es posible calcular la OSC normalizada teórica ($\mu\text{mol CO} / \text{m}^2$) de los tres planos de bajo índice del CeO₂, cuyos valores se indican a continuación: OSC_{Teórica(100)} = 5.7; OSC_{Teórica (110)} = 4.0 y OSC_{Teórica (111)} = 6.6. Si el CeO₂ exhibe más de uno de estos planos el valor teórico se promedia. Los resultados presentados en la Tabla 3.2.2 indican un valor de 4.7 $\mu\text{mol CO}/\text{m}^2$ para la muestra Ce-R, 12 $\mu\text{mol CO}/\text{m}^2$

para Ce-C y $2.5 \mu\text{mol CO/ m}^2$ para Ce-P. Solo en el caso de la muestra Ce-C, el valor experimental es mayor que el teórico, lo que indicaría que, en la generación de vacancias además del oxígeno de superficie, participa también el oxígeno del bulto a esta temperatura.

3.4.3 Adsorción de CO seguida por DRIFTS

Catalizadores soportados Cu/CeO₂

La naturaleza de la superficie de los catalizadores se estudió utilizando la espectroscopia infrarroja en su modalidad de reflectancia difusa (DRIFTS), usando como molécula sonda al monóxido de carbono (CO). Del análisis de la posición de las bandas de vibración del CO adsorbido es posible obtener información acerca del tipo de especies cobre presentes en la superficie de catalizador, así como de los sitios de adsorción en el soporte CeO₂. La Figura 3.4.6 presenta la evolución, con respecto a la temperatura, de las especies adsorbidas generadas por la adsorción del CO a temperatura ambiente en los catalizadores reducidos Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C.

Se pueden distinguir tres regiones espectrales donde se ubican bandas correspondientes a las frecuencias de vibración de estiramiento simétrico del enlace C-O; i) cerca de 2200 cm^{-1} asociada a la fase gas νCO_g (identificada en la figura por #); (ii) entre 2050 y 2150 cm^{-1} relacionada al grupo carbonilo adsorbido sobre sitios cobre, $\nu\text{Cu-CO}$; y (iii) entre 1000 y 1750 cm^{-1} que se identifican con la vibración del CO formando carbonatos (CO_3^{2-}) adsorbidos en la ceria, νOCO . Las bandas de vibración de estas especies difieren tanto en intensidad y posición para los tres catalizadores así como en función de la temperatura. En la Tabla 3.4.3 se presenta la posición de las bandas νCO_g y $\nu\text{Cu-CO}$ para cada catalizador en función de la temperatura.

Para los tres catalizadores, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ se observa una banda a 2170 cm^{-1} , la cual está relacionada con el modo de vibración de la rama R del CO en fase gas, cuya intensidad disminuye a medida que se incrementa la temperatura [34]. Por otra parte, se observa una banda alrededor de 2100 cm^{-1} , más intensa en el caso de Cu/Ce-C y Cu/Ce.P, la cual está asociada al CO adsorbido en sitios de cobre. Con base en la posición de la banda estos sitios son presumiblemente, Cu^0 [72].

Por otra parte, se observa que la intensidad de esta banda es mayor en las muestras Cu/Ce-C y Cu/Ce-P. La estabilidad de la banda puede ser estimada al incrementar la temperatura.

Cuando las muestras son calentadas a temperaturas progresivamente mayores, la intensidad de la banda disminuye siguiendo la tendencia $\text{Cu/Ce-R} > \text{Cu/Ce-P} > \text{Cu/Ce-C}$. Este comportamiento puede indicar que la adsorción del CO en la muestra Cu/Ce-C, es más fuerte. Sin embargo, debido a que la estabilidad térmica de la banda de absorción del CO en sitios Cu^+ es mayor que la asociada a sitios Cu^0 , no se descarta que, en la muestra Cu/Ce-C, especies Cu^+ estén también presentes. Por otra parte, en condiciones de reacción, dado el medio oxidante, es de suponer que se tenga un sistema redox $\text{Cu/Cu}^{\delta+}$ donde la ocurrencia de cada una de estas especies difiera en función del soporte.

Figura 3.4.6. Adsorción de CO seguida por DRIFTS en función de la temperatura: a) 25°C, b) 50°C, c) 75°C y d) 100°C en catalizadores soportados reducidos Cu/Ce-P, Cu/Ce-R, y Cu/Ce-C.

De acuerdo a la literatura la adsorción del CO sobre sitios Ce^{4+} y Ce^{3+} se presenta alrededor de los 2177 y 2156 cm^{-1} para el primero y en el intervalo de los 2120-2127 cm^{-1} para

el segundo [73]. Al observar la Figura 3.4.6 es de notar que, a temperaturas por debajo de 50 °C, que en esta zona espectral se observa la banda asociada al modo de vibración del CO en fase gas, ramas P y R, lo que hace muy difícil de discernir, en estas condiciones experimentales, si la adsorción de CO tiene lugar en sitios Ce^{4+} y Ce^{3+} .

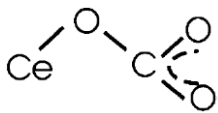
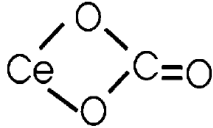
Tabla 3.4.3. Posición (cm^{-1}) versus la temperatura de bandas vibración del CO en fase gas y adsorbido linealmente en la superficie de sitios cobre en los catalizadores soportados reducidos Cu/Ce-P, Cu/Ce-R, y Cu/Ce-C.

Especie		Cu/Ce-P	Cu/Ce-R	Cu/Ce-C
vCO (g)	25°C	2171	2170	2170
	50°C	2173	2173	2170
	75°C	2173	-	-
	100°C	2176	-	-
vCO	25°C	2102	2102	2102
	50°C	2103	2103	2101
	75°C	2103	2103	2100
	100°C	2107	-	2097

Como se mencionó anteriormente, la zona entre 1590 y 1030 cm^{-1} está asociada con la absorción de carbonatos adsorbidos en la superficie de la ceria. La posición de todas las bandas dentro de esta zona en función de la temperatura para cada catalizador se presenta en la Tabla 3.4.4.

Tres contribuciones importantes, etiquetadas como α , β y γ se observan en la zona de carbonatos de la Figura 3.4.6, mismas que cuales aparecen en todos los catalizadores. La literatura indica que los carbonatos unidentados se caracterizan por bandas a 1545 cm^{-1} , 1348 cm^{-1} y 1062 cm^{-1} mientras que para los carbonatos bidentados las bandas aparecen a 1562 cm^{-1} , 1286 cm^{-1} y 1028 cm^{-1} [74]. Con base a lo anterior, para todos los catalizadores, podemos asociar a la banda α con carbonatos bidentados. Para la banda rotulada como β , en el caso del catalizador Cu/Ce-C, esta se encuentra más cercana a la reportada para carbonatos unidentados (1348 cm^{-1}) mientras que en los otros dos catalizadores, pudiera asociarse con especies de carbonatos bidentados (1286 cm^{-1}). Por último, la banda identificada como γ , en el catalizador Cu/Ce-R se relaciona con carbonatos bidentados (1028 cm^{-1}) y para los catalizadores Cu/Ce-P y Cu/Ce-C con carbonatos unidentados (1062 cm^{-1}).

Tabla 3.4.4. Posición (cm^{-1}) versus la temperatura de bandas de vibración del CO en forma de carbonatos adsorbidos en la superficie de la ceria en los catalizadores soportados reducidos Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C.

Especie	Catalizador	Bandas de absorción a diferentes temperaturas (cm^{-1})			
		25 °C	50 °C	75 °C	100 °C
Carbonato unidentado 		(1348 cm^{-1})^a			
	Cu/Ce-C	1313	1319	1323	1325
		(1062 cm^{-1})^a			
	Cu/Ce-P	1053	1048	1047	1051
	Cu/Ce-C	1050	1050	1051	1052
Carbonato bidentado 		(1562 cm^{-1})^a			
	Cu/Ce-R	1578	1577	1577	1570
	Cu/Ce-P	1586	1589	1593	-
	Cu/Ce-C	1586	1581	1565	1563
		(1286 cm^{-1})^a			
	Cu/Ce-R	1285	1294	1296	1299
	Cu/Ce-P	1275	1274	1278	1286
		(1028 cm^{-1})^a			
	Cu/Ce-R	1039	1032	1031	1032

^aReportado en la literatura [74]

La intensidad de las bandas asociadas con los carbonatos muestra el siguiente orden Cu/Ce-R >> Cu/Ce-P > Cu/Ce-C. La menor intensidad de estas bandas, observada en el catalizador soportado Cu/Ce-C podría ser un efecto de la poca área específica que presenta este catalizador. Por otro lado, ya que los otros dos catalizadores presentan un área específica similar, las diferencias en intensidad y estabilidad de estas bandas de vibración recaen en los distintos planos cristalográficos expuestos por parte de ambas. Se ha reportado que las nanobarras de CeO₂, con planos {110} y {100}, presentan una interacción substancialmente más fuerte con el CO formando carbonatos, comparada con los nano-poliedros de CeO₂, que presentan planos {111}[75]. Lo anterior explicaría la mayor intensidad en la señal y su estabilidad en el catalizador soportado Cu/Ce-R.

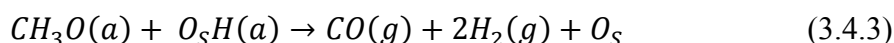
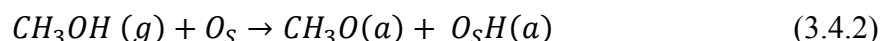
3.4.4 Desorción termo-programada de metanol

Como el objetivo principal es utilizar los materiales aquí descritos como catalizadores en la oxidación parcial de metanol, es importante conocer las características de la interacción de esta molécula con la superficie de soportes y catalizadores. La desorción termo-programada de metanol permite tener información acerca de ellas. El seguimiento de las especies desorbidas en función de la temperatura se presenta a continuación.

Soportes CeO₂

En las Figuras 3.4.7, 3.4.8 y 3.4.9 pueden observarse, respectivamente, los perfiles de termo-desorción que presentaron los soportes Ce-P, Ce-R y Ce-C, sometidos a un tratamiento previo de reducción. Los compuestos detectados fueron metanol (CH₃OH), agua (H₂O), formaldehído (HCOH), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂). Para todas las muestras se observa que los productos de desorción que predominan son el H₂ y el CO, sin embargo, hay algunas diferencias en la temperatura a la que ocurre la aparición de estos compuestos.

De acuerdo con Wu y colaboradores [76], el H₂ y el CO se originan a partir de la completa deshidrogenación de grupos metoxi adsorbidos en la superficie de la ceria, a través de las siguientes reacciones:



donde O_S representa un oxígeno superficial de la red de la ceria y (g) y (a) denotan fases gaseosas y especies adsorbidas, respectivamente.

En el caso del H₂, los tres soportes CeO₂ presentan dos señales de desorción en el intervalo de 200-300 °C, aproximadamente. La aparición de H₂ a distinta temperatura pudiera ser una consecuencia de la adsorción de diferentes especies metoxi (CH₃O_a) en la superficie de

la ceria. A baja temperatura (~100 °C) solo las muestras Ce-P y Ce-R presentan un tercer pico de desorción de H₂.

Para los tres soportes, la aparición del pico de desorción de mayor intensidad de hidrógeno es acompañada por una señal de desorción de CO; en los nano-poliedros (Ce-P) y en las nano-barras (Ce-R), ambos eventos ocurren prácticamente a la misma temperatura, alrededor de los 280°C; mientras en los nano-cubos (Ce-C) la desorción de H₂ ocurre a 311 °C seguida de la desorción de CO a 327 °C. Lo anterior indica que en los tres soportes se lleva a cabo el proceso descrito por la Ecuación 3.4.3, sin embargo, dependiendo de la morfología del CeO₂ (lo que se traduce en diferencia entre planos cristalinos expuestos) esta transformación sucede a distintas temperaturas. Para el soporte Ce-C, la desorción de CO a mayor temperatura pudiera indicar una interacción más fuerte entre este y la superficie de la ceria.

En los soportes Ce-P y Ce-R se observan señales de baja intensidad alrededor de los 90 °C (insertos Figuras 3.4.7 y 3.4.8), asociadas a la desorción del metanol y formaldehído. La casi simultánea producción de ambos compuestos indica que los dos provienen del mismo intermediario, por ejemplo una reacción de desproporción de grupos metoxi en la superficie:



Por otro lado, el soporte Ce-C (inserto de la Figura 3.4.9), presenta también un señal de baja intensidad asociada con la desorción del metanol, sin embargo, este fenómeno ocurre a mayor temperatura y no viene acompañada por la desorción del formaldehído, por lo que es probable que en esta muestra no se lleve a cabo el proceso descrito por la Ecuación 3.4.4 y que la desorción del metanol sea resultado de un efecto térmico. Por último solo en los soportes Ce-P y Ce-R se observan señales de desorción alrededor de los 110 °C correspondientes al agua (insertos Figuras 3.4.7 y 3.4.8). Con base en la literatura [76], el agua es producida como resultado de la reacción de condensación entre grupos OH superficiales que son generados a partir de la adsorción disociativa del metanol en la ceria:

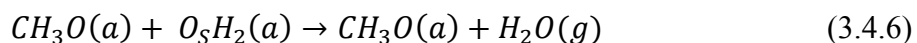
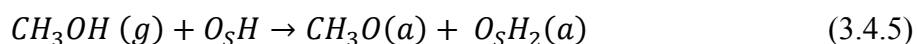


Figura 3.4.7. Perfil TPD-metanol del soporte reducido Ce-P.

Figura 3.4.8. Perfil TPD-metanol del soporte reducido Ce-R.

Figura 3.4.9. Perfil TPD-metanol del soporte reducido Ce-C.

Catalizadores soportados Cu/CeO₂

Los perfiles de desorción termo-programada de metanol de los catalizadores soportados Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C se muestran en las Figuras 3.4.10, 3.4.11 y 3.4.12 respectivamente. Comparados con los perfiles de desorción de los soportes CeO₂, estos perfiles exhiben una cantidad mayor de señales de desorción de H₂ cuyas intensidades además superan las presentadas por los soportes. En este sentido, las señales de desorción de H₂ más importantes se encuentran a 128 y 206 °C en el catalizador Cu/Ce-P; a 166 y 249 °C en el catalizador Cu/Ce-R; y a 178 y 263 °C en el catalizador Cu/Ce-C. Para los catalizadores Cu/Ce-P y Cu/Ce-R, la mayoría de las señales desorción de H₂ son acompañadas ya sea por señales de desorción asociadas con el CO, CO₂ o ambos, mientras que en el caso del catalizador Cu/Ce-C solo por señales de desorción de CO₂.

Con base en la literatura [77], la desorción termo-programada de metanol sobre superficies de cobre se caracteriza por procesos que involucran reacciones de especies metoxi y formiato adsorbidas:

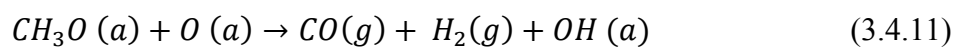
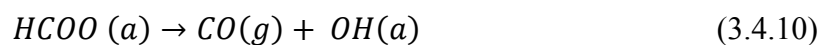
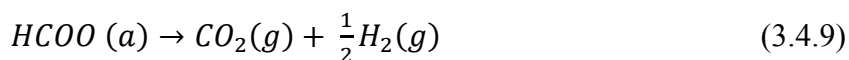
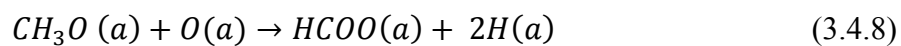
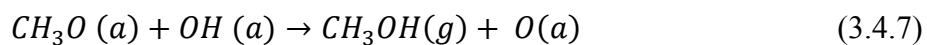


Figura 3.4.10. Perfil TPD-metanol del catalizador soportado reducido Cu/Ce-P.

Figura 3.4.11. Perfil TPD-metanol del catalizador soportado reducido Cu/Ce-R.

Figura 3.4.12. Perfil TPD-metanol del catalizador soportado reducido Cu/Ce-C.

Como se observa en la Ecuación 3.4.9, la producción simultánea de CO_2 y H_2 es el resultado de la descomposición de un intermediario formiato adsorbido en la superficie de la muestra. En el caso del catalizador Cu/Ce-C, esto explicaría la aparición de CO_2 y H_2 aproximadamente al mismo tiempo. En los otros dos catalizadores, Cu/Ce-P y Cu/Ce-R, además del proceso descrito en la Ecuación 3.4.9 que explicaría la aparición del CO_2 , otras dos transformaciones se pudieran estar llevando a cabo de manera simultánea: una relacionada con la completa deshidrogenación de una especie metoxi en la superficie de la ceria y la otra con la descomposición de una especie formiato en la superficie del cobre, para así producir CO y H_2 (Ecuaciones 3.4.3 y 3.4.10).

3.5 Propiedades catalíticas en la oxidación parcial de metanol

3.5.1 Actividad y selectividad versus la temperatura de reacción

La producción de hidrógeno es el objetivo principal de la reacción de oxidación parcial de metanol, sin embargo, dado su potencial aplicación en las celdas de combustible, es importante controlar además la producción de CO , esto debido al efecto nocivo que tiene en el rendimiento de las celdas.

Soportes CeO_2

El comportamiento catalítico de los soportes CeO_2 con diferente morfología fue analizado para estimar su contribución cuando se estudiara la actividad de los catalizadores soportados Cu/ CeO_2 . En la Figura 3.5.1 se muestra la evolución de la conversión de los reactivos (metanol y oxígeno) en la reacción de oxidación parcial de metanol con respecto a la temperatura de reacción. Los valores se presentan como porcentaje de conversión por masa de muestra.

Se observa que los soportes CeO_2 tienen cierta actividad catalítica a temperaturas de reacción superiores a los $250\text{ }^\circ\text{C}$. Por debajo de este valor, la transformación del metanol (parte izquierda de la gráfica) es de alrededor del 10% y sólo a temperaturas superiores, la conversión de ambos reactivos aumenta significativamente, sobre todo en los soportes Ce-P y Ce-R.

Los productos de reacción observados en los soportes CeO_2 fueron: hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y trazas de formaldehído. Estos productos coinciden con lo observado en los experimentos TPD-Metanol.

Figura 3.5.1. Conversión de metanol (línea continua) y de oxígeno (línea discontinua) en los soportes reducidos Ce-P, Ce-R y Ce-C versus la temperatura de reacción.

Catalizadores soportados Cu/CeO_2

La Figura 3.5.2 presenta la conversión de metanol y de oxígeno con respecto a la temperatura de reacción como porcentaje de conversión por masa de muestra para los tres catalizadores soportados Cu/CeO_2 reducidos in situ a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

La adición del cobre en los soportes CeO_2 tiene efectos importantes en la actividad de las muestras, sobre todo para la conversión del oxígeno. Para los catalizadores Cu/Ce-R y Cu/Ce-P , la conversión de metanol (parte izquierda de la gráfica) es de alrededor del 20 % a temperaturas por debajo de $190\text{ }^\circ\text{C}$ y a partir de esta temperatura esta conversión se incrementa de manera importante. Por su parte el catalizador Cu/Ce-C presenta una menor

actividad, ya que el incremento en la conversión de metanol ocurre a temperaturas por arriba de los 220 °C. A la máxima temperatura de operación, los tres catalizadores alcanzan conversiones de metanol de entre 40 y 50%. Es importante señalar que, a condiciones sub-estequiométricas ($O_2/MeOH = 0.3$) la máxima conversión de metanol para la reacción POM es del 60%.

Figura 3.5.2. Conversión de metanol (línea continua) y de oxígeno (línea discontinua) en los catalizadores soportados reducidos Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C versus la temperatura de reacción.

La curva de conversión de oxígeno (parte derecha de la gráfica) tiene aproximadamente la misma forma en los tres catalizadores, presentando un incremento abrupto en la conversión a una temperatura determinada. A temperaturas bajas (alrededor de 190 °C) el catalizador Cu/Ce-P muestra la mayor conversión de oxígeno, 70 %, mientras que en los otros dos catalizadores es de alrededor de 10%. La temperatura de encendido de la muestra Cu/Ce-R es alrededor de los 205°C, incrementando la conversión de oxígeno hasta un valor de 88%. Por último a 250 °C, el catalizador Cu/Ce-C alcanza una conversión de oxígeno similar (93 %) a la de los otros dos catalizadores. A 280 °C los tres catalizadores prácticamente alcanzan el 100 % de conversión en oxígeno.

Por otra parte, los productos detectados fueron, al igual que en los soportes CeO₂, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y trazas de formaldehído, sin embargo la cantidad y distribución de estos presentan grandes diferencias en comparación con los soportes CeO₂.

La Figura 3.5.3 muestra la evolución del rendimiento en hidrógeno y la selectividad del CO por masa de muestra para los tres catalizadores soportados Cu/CeO₂ reducidos in situ a 300 °C.

Figura 3.5.3. Evolución del rendimiento a H₂ (línea discontinua) y de la selectividad a CO (línea continua) en los catalizadores soportados reducidos Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C versus la temperatura de reacción.

En general para los tres catalizadores, el rendimiento a hidrógeno, que está ligado directamente a la cantidad de hidrógeno producido, experimenta un aumento significativo comparado con lo que se observó en los experimentos donde se utilizó a los soportes CeO₂ como catalizadores. Por otra parte, la tendencia en las curvas es la misma para los tres catalizadores, es decir, un aumento abrupto para después estabilizarse, aunque es clara la diferencia en la temperatura de reacción a la que ocurren estos eventos.

El incremento abrupto en la producción de hidrógeno (parte izquierda de la gráfica) ocurre alrededor de los 175 °C en el catalizador Cu/Ce-P, estabilizándose a valores de rendimiento entre 0.6 y 0.7. Por su parte, el catalizador Cu/Ce-R experimenta tal incremento alrededor de los 190 °C, estabilizándose a valores entre 0.45 y 0.50. Por último, en el catalizador Cu/Ce-C, el cambio es observado a partir de los 205 °C, con valores máximos de 0.40. En todos los casos, se observa una tendencia a la disminución en el rendimiento cuando la temperatura de reacción alcanza los 280 °C.

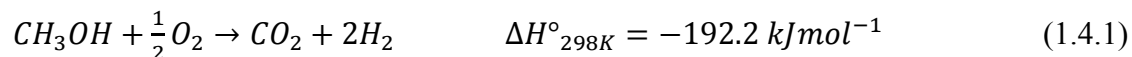
La selectividad hacia el monóxido de carbono (CO) que presentan los catalizadores (parte derecha de la gráfica) no pasa del 12% a la máxima temperatura de trabajo, mostrando un incremento paulatino a partir de una temperatura de reacción entre 175 y 205 °C. El catalizador que menos CO produce es el Cu/Ce-C con un valor de 7% a 280 °C.

Es importante señalar que los catalizadores Cu/CeO₂ contienen un 5 % en peso de cobre, mientras que, como se mencionó en el Marco Teórico (Sección 1.5.2), el sistema más utilizado para esta reacción, Cu/ZnO, presenta contenidos mínimos de cobre de 4 veces el utilizado en este trabajo. Esto indica que a condiciones experimentales similares, los catalizadores de este estudio son más activos.

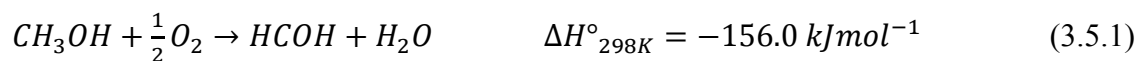
Rutas catalíticas versus la temperatura de reacción

Como se ilustró en la Figura 1.4.1, (Sección 1.4) la producción de H₂ a partir de la oxidación parcial de metanol es un proceso complejo que se compone de diversos procesos catalíticos. Un gran número de reacciones pueden ser catalizadas por el sistema Cu/CeO₂ y por lo tanto diferentes rutas pueden contribuir a la conversión de metanol y oxígeno. A pesar de esto, ciertas tendencias pueden ser observadas de las gráficas de conversión y selectividad (Figuras 3.5.2 y 3.5.3). Por ejemplo, para los tres catalizadores, se observa una relación directa entre los incrementos abruptos en la conversión de O₂ y el rendimiento a hidrógeno; ambos eventos ocurren a la misma temperatura, 190, 205 y 220 °C es los catalizadores Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C, respectivamente. El comportamiento catalítico de los tres catalizadores presenta ciertas tendencias por debajo y por arriba de esta temperatura, llamada de encendido.

Por debajo de ella se observa producción de H₂ y CO₂ en mayor cantidad, y de H₂O y HCOH en menor proporción. El primer par de compuestos pudiera provenir de la reacción de oxidación parcial de metanol para la producción de H₂:

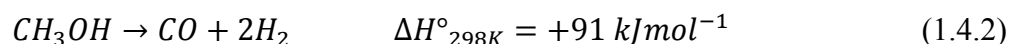


mientras que los segundos provienen, probablemente, de la oxidación parcial de metanol para producir formaldehído:



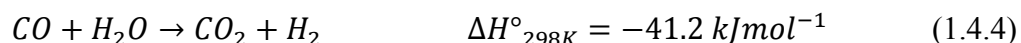
Es de notar que siendo ambos procesos exotérmicos, la aparición de estos a temperaturas bajas es consistente con la termodinámica que los gobierna.

Al llegar al punto de encendido, y a medida que la temperatura sigue aumentando, además de producirse H₂ y CO₂, se observa gradualmente la aparición de CO y la desaparición del HCOH. Es posible que en estas condiciones, la reacción de descomposición del metanol se lleve a cabo; al ser un proceso endotérmico, se favorece a temperaturas elevadas:



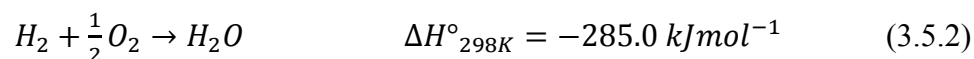
Por otra parte, los resultados por arriba de la temperatura de encendido con relación a la evolución del rendimiento en H₂, la selectividad hacia el CO (Figura 3.5.3) y la producción de H₂O que presentan los tres catalizadores, sugiere que las reacciones de reformado húmedo de metanol, WGS y combustión de hidrogeno tienen lugar en los catalizadores.

La menor selectividad hacia el CO por parte del catalizador Cu/Ce-C, pudiera ser consecuencia de la reacción WGS que elimina al CO:

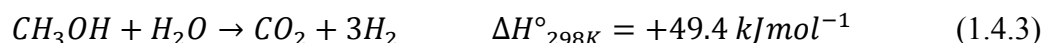


Sin embargo, esta propuesta debería dar lugar a una disminución del H₂O producida y un incremento del H₂, lo que no se observa, ya que hasta el final del experimento, el catalizador

Cu/Ce-C presenta una producción de H₂O casi constante, así como un rendimiento hacia H₂ menor, comparado con los otros dos catalizadores. Esto sugiere que posiblemente el H₂ producido sea consumido al oxidarse, formando agua:



Por su parte, en los catalizadores Cu/Ce-P y Cu/Ce-R, la producción de H₂O después de la temperatura de encendido disminuye gradualmente hasta casi desaparecer, mientras que el rendimiento hacia H₂ es mejor, ambos fenómenos podrían explicarse debido a la ocurrencia reacción de reformado húmedo de metanol, que tendría lugar a altas temperaturas:



3.5.2 Actividad y selectividad versus el tiempo de reacción

Uno de los aspectos más importantes en un catalizador es la estabilidad, ya que se relaciona directamente con su vida útil.

Catalizadores soportados Cu/CeO₂

La Figura 3.5.4 muestra los resultados de la conversión de los reactivos (metanol y oxígeno) en función del tiempo (24 h de reacción) a temperatura constante (265 °C). Los valores se presentan como porcentaje de conversión por masa de muestra para los tres catalizadores soportados Cu/CeO₂ reducidos in situ a 300 °C.

En los catalizadores Cu/Ce-P y Cu/Ce-R la conversión de metanol (parte izquierda de la gráfica) disminuye rápidamente en las tres primeras horas de reacción, para llegar después de 24 horas, a valores de conversión de 40% en el catalizador Cu/Ce-R y de 30% en el Cu/Ce-P. Por su parte, el catalizador Cu/Ce-C presenta una disminución en la conversión de metanol menos importante, alcanzando un 30% al final del experimento. La conversión del oxígeno (parte derecha de la gráfica) se mantiene prácticamente estable a partir de la segunda hora de

reacción, con un 100 % para los catalizadores Cu/Ce-P y Cu/Ce-R y de casi un 90% para el catalizador Cu/Ce-C.

Figura 3.5.4. Conversión de metanol (línea continua) y de oxígeno (línea discontinua) en los catalizadores soportados reducidos Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C versus el tiempo de reacción a 265°C.

La Figura 3.5.5 muestra los resultados de la evolución del rendimiento en hidrógeno y de la selectividad a monóxido de carbono en función del tiempo (24 h de reacción) a temperatura constante (265 °C) que presentan los tres catalizadores soportados Cu/CeO₂ reducidos in situ a 300 °C.

Los valores iniciales correspondientes al hidrógeno (parte izquierda de la gráfica) se encuentran en el intervalo de 0.50-0.55 y durante las primeras 6 horas del experimento todas las muestras presentan una disminución paulatina en la producción de hidrógeno, estabilizándose ésta de manera general a partir de ese punto. Los catalizadores Cu/Ce-R y Cu/Ce-P alcanzan un valor de rendimiento en hidrógeno de 0.35, mientras la muestra Cu/Ce-C, que es la que presenta la disminución más pronunciada, llega a un valor final de 0.15.

Figura 3.5.5. Evolución del rendimiento a H₂ (línea discontinua) y de la selectividad a CO (línea continua) en los catalizadores soportados reducidos Cu/Ce-P, Cu/Ce-R y Cu/Ce-C versus el tiempo de reacción a 265°C.

El valor del porcentaje de selectividad a CO (parte derecha de la gráfica) de los catalizadores Cu/Ce-C y Cu/Ce-P es similar, situándose en valores menores al 10% durante todo el experimento. Por otra parte, el comportamiento observado en el catalizador Cu/Ce-R es diferente ya que se observa un incremento paulatino a medida que transcurre el tiempo alcanzando un valor final alrededor de 13% para la selectividad al CO.

Rutas catalíticas versus el tiempo de reacción a temperatura constante

Analizando con detalle la evolución de las curvas presentadas en las Figuras 3.5.4 y 3.5.5, al iniciar el experimento, los catalizadores Cu/Ce-P y Cu/Ce-R presenta altas conversiones de metanol y oxígeno, sin embargo, durante una o tres horas de reacción, dependiendo de la muestra, ambas conversiones sufren cambios importantes; la de metanol disminuye considerablemente mientras que la de oxígeno alcanza su máximo (Figura 3.5.4). En estas

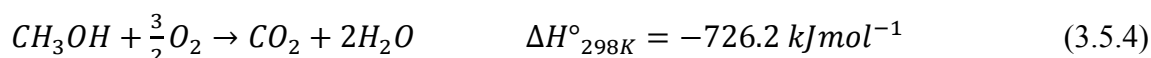
primeras horas de reacción, en el efluente no se detectó HCOH, y la distribución de los productos fue: $H_2 \approx CO_2 \gg CO > H_2O$.

El valor inicial de conversión de metanol alrededor del 80% es mayor que el teórico predicho por la estequiometría, es de suponer entonces que otro tipo de proceso suceda a la par de la oxidación parcial, por ejemplo, la descomposición de metanol (Ecuación 1.4.2). Esto explicaría la presencia del CO en el efluente de los productos y el mejor rendimiento hacia H_2 (Figura 3.5.5). La caída en la conversión de metanol a valores por debajo de los predichos por la estequiometría de la reacción POM viene acompañada de una disminución en el rendimiento hacia H_2 pero sin afectar la selectividad del CO.

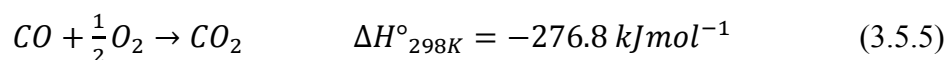
Desde las primeras horas de reacción y hasta el final del experimento, en ambos catalizadores se observa una ligera disminución tanto en la conversión del metanol (Figura 3.5.4) como en el rendimiento hacia H_2 , sin embargo, en el caso del catalizador Cu/Ce-R, tanto la selectividad hacia el CO (Figura 3.5.5), como la producción de H_2O aumentan. En este sentido, la aparición de ambos productos se pudiera deber a la reacción inversa desplazamiento de agua-gas (RWGS, por sus siglas en inglés):



Para el catalizador Cu/Ce-P, al no observarse un incremento en la selectividad del CO (Figura 3.5.5), pero si en la producción de H_2O , no se descarta que la oxidación total de metanol se esté llevando a cabo:

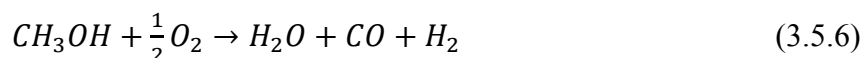


El hecho de que, desde las primeras horas de reacción la conversión de oxígeno en los catalizadores Cu/Ce-P y Cu/Ce-R sea del 100% y que la conversión de metanol se ubique alrededor del 40%, sugiere que parte del oxígeno está siendo utilizado para otro tipo de reacciones, como la oxidación del H_2 (Ecuación 3.5.2) o la oxidación de CO:

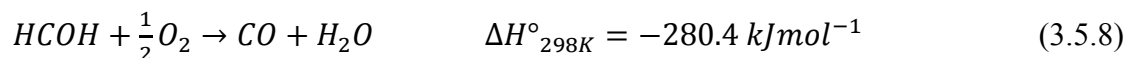
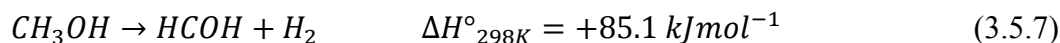


El comportamiento del catalizador Cu/Ce-C es distinto, ya que desde el inicio del experimento, la conversión de metanol se encuentra por debajo del 60%, disminuyendo más aún partir de la hora y media de reacción. En este primer intervalo, la distribución de productos también difiere de la observada en los otros dos catalizadores: $\text{CO}_2 > \text{H}_2 > \text{CO} > \text{H}_2\text{O} > \text{HCOH}$.

La producción de formaldehído y CO, junto con la baja conversión de metanol, pudiera indicar que una ruta alterna, propuesta en el esquema catalítico de la oxidación parcial de metanol (Figura 1.4.1) se esté llevando a cabo:



Esta reacción se puede considerar como la combinación de dos reacciones, la dehidrogenación de metanol seguida de la oxidación parcial de formaldehído:



Durante las dos primeras horas de reacción, el rendimiento hacia H_2 disminuye considerablemente, mientras que la selectividad del CO se mantiene prácticamente sin cambio (Figura 3.5.5). Por otro lado, el producto mayoritario continúa siendo el CO_2 . De acuerdo con el esquema de reacción (Figura 1.4.1) la fuente del CO_2 puede ser la oxidación parcial de metanol para la producción de H_2 (Ecuación 1.4.1) o la reacción WGS (Ecuación 1.4.4), sin embargo, la ocurrencia de estos procesos se debería también reflejar en un incremento en la producción de H_2 , lo cual no ocurre. Es posible que parte del H_2 producido se esté oxidando, formando H_2O (Ecuación 3.5.2).

Por último, en la Figura 3.5.4 se observa que a lo largo del experimento nunca se alcanza la máxima conversión de oxígeno, lo que también explica por qué no se llega a la máxima conversión de metanol (60%).

Es importante hacer notar que los catalizadores de cobre soportado en nano-barras y nanopoliedros de ceria Cu/Ce-R y Cu/Ce-P respectivamente, poseen áreas superficiales similares,

característica que determina, en gran medida, la superioridad de estas muestras en la actividad, selectividad y estabilidad en condiciones de reacción, comparadas con las del catalizador de cobre soportado en los nano-cubos de ceria Cu/Ce-C.

El mejor desempeño catalítico exhibido por parte del catalizador Cu/Ce-P pudiera estar relacionado con un equilibrio entre las propiedades redox de la ceria en forma de nanopoliedros y la estabilización de las especies cobre activas en la reacción POM. Con base en la caracterización por diversas técnicas, se determinó que las nano-barras poseen una mayor cantidad de planos superficiales que propician el proceso redox Ce^{4+}/Ce^{3+} . Se puede especular que tal característica, en condiciones de reacción, da lugar a una menor estabilización del cobre metálico.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Conclusiones

-La síntesis hidrotérmal para la obtención de nano-estructuras de CeO_2 con diferente morfología, nano-poliedros, nano-barras y nano-cubos, resultó exitosa. Estos materiales se utilizaron como soporte para preparar nano-catalizadores Cu/CeO_2 con baja concentración de cobre (5% en peso). La caracterización de estos materiales, soportes y catalizadores, mostró una dependencia de sus propiedades estructurales, texturales y químicas con la morfología que exhibe el material.

-Las propiedades estructurales y de reducción de los nano-materiales, soportes CeO_2 y catalizadores Cu/CeO_2 utilizando como soporte las nano-estructuras de ceria con diferente morfología, resultaron dependientes de esta. La interacción del cobre con los diferentes planos cristalográficos del soporte dio lugar a una heterogeneidad de especies cobre en la superficie. Se evidenció también una perturbación del retículo de la ceria por incorporación de cationes Cu^{2+} .

-La caracterización superficial del sistema Cu/CeO_2 utilizando al CO como molécula sonda mostró la presencia de especies de cobre reducido y diferencias en la capacidad de formar carbonatos superficiales en función de la morfología del soporte. Por su parte, la desorción termo-programada de metanol mostró también diferencias en el patrón de reacción de la molécula en función de las características morfológicas.

-Las pruebas catalíticas del sistema Cu/CeO_2 mostraron que tiene potencial como catalizador para la reacción de oxidación parcial de metanol (POM) presentando una buena actividad. Se observó una dependencia de la actividad, selectividad y estabilidad del sistema en función de la morfología del soporte. En las condiciones experimentales empleadas, hay un buen rendimiento hacia H_2 y una baja selectividad a CO que fueron analizadas en función de las varias rutas de reacción posibles.

Con base en estas conclusiones la hipótesis del presente estudio se confirma y los objetivos tanto generales como particulares fueron alcanzados.

Perspectivas

Dados los resultados de este trabajo, el seguimiento in-situ de las especies adsorbidas en condiciones de reacción utilizando técnicas espectroscópicas como DRIFTS o Raman, aportará información valiosa para elucidar la influencia de los diferentes planos expuestos de la ceria, en la evolución y tipo de especies intermediarias de la reacción POM, y como influyen a la fase activa cobre. Además, de los resultados de XRD y la dificultad de utilizar TEM para este sistema, la reacción superficial del CuO con el N₂O puede ser una técnica complementaria que de información acerca de las diferencias en la dispersión del CuO en los catalizadores Cu/CeO₂.

REFERENCIAS

- [1] “Key World Energy Statistics” 2012 (IEA). <http://www.iea.org/>.
- [2] N. Z. Muradov, T. N. Veziroglu. “From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30, 225-237.
- [3] A. Midilli, I. Dincer. “Hydrogen as a renewable and sustainable solution in reducing global fossil fuel consumption”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33, 4209 – 4222.
- [4] A. Haines, T. McMichales, R. Anderson, J. Houghton. “Fossil fuels, transport, and public health”. *British Medical Journal*, 2000, 321, 1168-1169.
- [5] D. J. Arent, A. Wise, R. Gelman. “The status and prospects of renewable energy for combating global warming”. *Energy Economics*, 2011, 33, 584-593.
- [6] W. Wukovits, W. Schnitzhofer. “Biomass: Fermentation”. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, 2009, 268-275.
- [7] J. N. Armor. “Catalysis and hydrogen economy”. *Catalysis Letters*, 2005, 101, 131-135.
- [8] J. A. Botas, J. A. Calles, J. Dufour, G. San Miguel. “La economía del hidrógeno 1. Una visión sobre la revolución energética del siglo XXI”. *Revista de la Asociación Española de Científicos Acta Científica y Tecnológica*, 2005, 33-36.
- [9] J. Xuan, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, M. Ni. “A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13, 1301-1313.
- [10] A. Züttel. “Hydrogen storage methods”. *Naturwissenschaften*, 2004, 91, 157–172.
- [11] G. Landucci, A. Tugnoli, V. Cozzanib. “Inherent safety key performance indicators for hydrogen storage systems”. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159, 554–566.
- [12] ICIS Pricing, Chemical Price Review, Vol. 2009, 2008.
- [13] W. H. Cheng. “Development of Methanol Decomposition Catalysts for Production of H₂ and CO”. *Accounts of Chemical Research*, 1999, 32, 685-691.
- [14] S. Sá, H. Silva, L. Brandão, J. M. Sousa, A. Mendes. “Catalysts for methanol steam reforming-A review”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99, 43–57.

-
- [15] K. L. Hohn, Y. C. Lin. "Catalytic Partial Oxidation of Methanol and Ethanol for Hydrogen Generation". *ChemSusChem*, 2009, 2, 927 – 940.
- [16] K. Geissler, E. Newson, F. Vogel, T. B. Truong, P. Hottinger, A. Wokaun. "Autothermal methanol reforming for hydrogen production in fuel cell applications". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3, 289-293.
- [17] L. A. Espinosa, R. M. Lago, M. A. Peña, J. L. G. Fierro. "Mechanistic aspects of hydrogen production by partial oxidation of methanol over Cu/ZnO catalysts". *Topics in Catalysis*, 2003, 22, 245-251.
- [18] M. P. Z. Mallen, L. D. Schmidt. "Oxidation of Methanol over Polycrystalline Rh and Pt: Rates, OH Desorption, and Model". *Journal of Catalysis*, 1996, 161, 230-246.
- [19] J. Agrell, M. Boutonnet, J. L. G. Fierro. "Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts Part II. Catalytic activity and reaction pathways". *Applied Catalysis A: General*, 2003, 253, 213–223.
- [20] R. H. J. Ross. "Heterogeneous Catalysis. Fundamentals and Applications". Elsevier. 2012.
- [21] S. Velu, K. Suzuki, T. Osaki. "A comparative study of reactions of methanol over catalysts derived from NiAl- and CoAl-layered double hydroxides and their Sn-containing analogues". *Catalysis Letters*, 2000, 69, 43–50.
- [22] F. W. Chang, H. Y. Yu, L. S. Roselin, H. C. Yang, T. C. Ou. "Hydrogen production by partial oxidation of methanol over gold catalysts supported on TiO₂-MO_x (M = Fe, Co, Zn) composite oxides". *Applied Catalysis A: General*, 2006, 302, 157–167.
- [23] T. J. Huang, S. W. Wang. "Hydrogen production via partial oxidation of methanol over copper-zinc catalysis". *Applied Catalysis*, 1986, 24, 287-297.
- [24] S. Liu, K. Takahashi, K. Fuchigami, K. Uematsu. "Hydrogen production by oxidative methanol reforming on Pd/ZnO: Catalyst deactivation". *Applied Catalysis A: General*, 2006, 299, 58–65.
- [25] E. D. Schrum, T. L. Reitz, H. H. Kung. "Deactivation of CuO/ZnO and CuO/ZrO₂ Catalysts for Oxidative Methanol Reforming". *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2001, 139, 229-235.
- [26] C. Sun, H. Li, L. Chen. "Nanostructures ceria-based materials: synthesis, properties, and applications". *Energy and Environmental Science*. 2012, 5, 8475-8505.

-
- [27] A. Trovarelli. "Catalysis by Ceria and Related Materials". Imperial College, UK, 2002.
- [28] F. A. Kröger, H. J. Vink. "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids" *Solid State Physics*, 1956, 3(C), 304-435.
- [29] T. X. T. Sayle, S. C. Parker, D. C. Sayle. "Oxidizing CO to CO₂ using ceria nanoparticles". *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2005, 7, 2936-2941.
- [30] D. C. Sayle, A. Maicananu, G. W. Watson. "Atomistic Models for CeO₂ (111), (110), and (100) Nanoparticles, Supported on Yttrium-Stabilized Zirconia". *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124, 11429-11439.
- [31] Q. Yuan, H. H. Duan, L. L. Li, L. D. Sun, Y. W. Zhang, C. H. Yan. "Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials". *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 335, 151-167.
- [32] S. Y. Yao, W. Q. Xu, A. C. Johnston-Peck, F. Z. Zhao, Z. Y. Liu, S. Luo, S. D. Senanayake, A. Martínez-Arias, W. J. Liu, J. A. Rodriguez. "Morphological effects of the nanostructured ceria support on the activity and stability of CuO/CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16, 17183-17195.
- [33] K. Zhou, R. Xu, X. Sun, H. Chen, Q. Tian, D. Shen, Y. Li. "Favorable synergetic effects between CuO and the reactive planes of ceria nanorods". *Catalysis Letters*, 2005, 101, 169-173.
- [34] L. Liu, Z. Yao, Y. Deng, F. Gao, B. Liu, L. Dong. "Morphology and Crystal-Plane Effects of Nanoscale Ceria on the Activity of CuO/CeO₂ for NO Reduction by CO". *ChemCatChem*, 2011, 3, 978 – 989.
- [35] M. Monte, D. Gamarra, A. L. Cámara, S.B. Rasmussen, N. Gyorffy, Z. Schay, A. Martínez-Arias, J.C. Conesa. "Preferential oxidation of CO in excess H₂ over CuO/CeO₂ catalysts: Performance as a function of the copper coverage and exposed face present in the CeO₂ support". *Catalysis Today*, 2014, 229, 104-113.
- [36] K. Byrappa, M. Yoshimura. "Handbook of Hydrothermal Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing". William Andrew Inc. 2001.
- [37] J. Bergmann. "Manual Rietveld Analysis Program BGMN". 4th Edition, BGMN, 2005.

-
- [38] L. S. Roselin, L. M. Liao, Y. C. Ou, F. W. Chang. J. “Hydrogen Production by Partial Oxidation of Methanol Over Gold Supported on Fe_2O_3 ”. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14, 215–7223.
- [39] K. Y. Lee, Y. J. Huang. “Low CO generation on tunable oxygen vacancies of non-precious metallic Cu/ZnO catalysts for partial oxidation of methanol reaction”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 150–151, 506–514.
- [40] K. Y. Lee, C. C. Shen, Y. J. Huang. “Enhancement of the Partial Oxidation of Methanol Reaction over CuZn Catalyst by Mn Promoter”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, 53, 12622–12630.
- [41] J. Agrell, K. Hasselbo, K. Jansson, S. G. Järås, M. Boutonnet. “Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over Cu/ZnO catalysts prepared by microemulsion technique”. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 211, 239–250.
- [42] W. Huang, Y. Gao. “Morphology-dependent surface chemistry and catalysis of CeO_2 nanocrystals”. *Catalysis Science and Technology*, 2014, 4, 3772–3784.
- [43] F. Zhang, S. W. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. D. Robinson, I. P. Herman. “Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis”. *Applied Physics Letters*, 2002, 80, 127–129.
- [44] Y. Zhang, H. Liang, X. Y. Gao, Y. Liu. “Three-dimensionally ordered macro-porous CuO– CeO_2 used for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich gases”. *Catalysis Communications*, 2009, 10, 1432–1436.
- [45] S. Zeng, W. Zhang, M. Sliwa, H. Su. “Comparative study of CeO_2/CuO and CuO/CeO_2 catalysts on catalytic performance for preferential CO oxidation”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, 3597–3605.
- [46] A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, G. Munuera. “Interfacial Redox Processes under CO/O₂ in a Nanoceria-Supported Copper Oxide Catalyst”. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108, 17983–17991.
- [47] D. Gamarra, A. López Cámara, M. Monte, S. B. Rasmussen, L. E. Chinchilla, A. B. Hungría, G. Munuera, N. Gyorffy, Z. Schay, V. Cortés Corberán, J. C. Conesa, A. Martínez-Arias. “Preferential oxidation of CO in excess H_2 over CuO/CeO_2 catalysts: Characterization and performance as a function of the exposed face present in the CeO_2 support”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 130–131, 224–238.

- [48] V. D. Araujo, W. Avansi, H. B. de Carvalho, M. L. Moreira, E. Longo, C. Ribeiro, M. I. B. Bernardia. "CeO₂ nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods" *CrystEngComm.*, 2012, 14, 1150–1154.
- [49] P. X. Huang, F. Wu, B. L. Zhu, X. P. Gao, H. Y. Zhu, T. Y. Yan, W. P. Huang, S. H. Wu, D. Y. Song. "CeO₂ Nanorods and Gold Nanocrystals Supported on CeO₂ Nanorods as Catalyst". *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109, 19169-19174.
- [50] H. X. Mai, L. D. Sun, Y. W. Zhang, R. Si, W. Feng, H. P. Zhang, H. C. Liu, C. H. Yan. "Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes". *Journal of Physical Chemistry B*. 2005, 109, 24380-24385.
- [51] A. Gómez-Cortés, Y. Márquez, J. Arenas-Alatorre, G. Díaz. "Selective CO oxidation in excess of H₂ over high-surface area CuO/CeO₂ catalysts". *Catalysis Today*, 2008, 133-135, 743-749.
- [52] Y. Liu, T. Hayakawa, K. Suzuki, S. Hamakawa, T. Tsunoda, T. Ishii, M. Kumagai. "Highly active copper/ceria catalysts for steam reforming of methanol". *Applied Catalysis A: General*, 2003, 223, 137–145.
- [53] R. Si, J. Raitano, N. Yia, L. Zhang, S. W. Chan, M. Flytzani-Stephanopoulos. "Structure sensitivity of the low-temperature water-gas shift reaction on Cu–CeO₂ catalysts". *Catalysis Today*, 2012, 180, 68– 80.
- [54] Z. L. Wang, X. Feng. "Polyhedral Shapes of CeO₂ Nanoparticles". *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107, 13563-13566.
- [55] Tana, M. Zhang, J. Li, H. Li, Y. Li, W. Shen. "Morphology-dependent redox and catalytic properties of CeO₂ nanostructures: Nanowires, nanorods and nanoparticles". *Catalysis Today*, 2009, 148, 179–183.
- [56] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, Y. Li. "Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes". *Journal of Catalysis*, 2005, 229, 206–212.
- [57] A. Romero-Nuñez, G. Díaz. "High oxygen storage capacity and enhanced catalytic performance of NiO/Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ} nanorods: synergy between Ni-doping and 1D morphology". *RSC Advances*, 2015, 5, 54571-54579.

- [58] L. Debbichi, M. C. Marco de Lucas, J. F. Pierson, P. Krüger. “Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy”. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116, 10232-10237.
- [59] D. Gamarra, G. Munuera, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, P. A. Midgley, X. Q. Wang, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez, A. Martínez-Arias. “Structure-Activity Relationship in Nanostructured Copper-Ceria-Based Preferential CO Oxidation Catalysts”. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111, 11026-11038.
- [60] X. Wang, J. A. Rodríguez, J. C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García. “Unusual Physical and Chemical Properties of Cu in Ce_{1-x}Cu_xO₂ Oxides”. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109, 19595-19603.
- [61] Z. Wu, M. Li, J. Howe, H. M. Meyer III, S. H. Overbury. “Probing Defect Sites on CeO₂ Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes by Raman Spectroscopy and O₂ Adsorption”. *Langmuir*, 2010, 21, 16595-16606.
- [62] J. E. Spanier, R. D. Robinson, F. Zhang, S. W. Chan, I. P. Herman. “Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering”. *Phys. Rev. B.*, 2001, 64, 245407.
- [63] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing. “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”. *Pure Applied Chemistry*, 2015, 87, 1051–1069.
- [64] Z. Y. Yuan, V. Idakiev, A. Vantomme, T. Tabakova, T. Z. Ren, B. L. Su. “Mesoporous and nanostructured CeO₂ as supports of nano-sized gold catalysts for low-temperature water-gas shift reaction”. *Catalysis Today*, 2008, 131, 203–210.
- [65] Z. X. Li, L. L. Li, Q. Yuan, W. Feng, J. Xu, L. D. Sun, W. G. Song, C. H. Yan. “Sustainable and Facile Route to Nearly Monodisperse Spherical Aggregates of CeO₂ Nanocrystals with Ionic Liquids and Their Catalytic Activities for CO Oxidation”. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112, 18405–18411.
- [66] T. Désaunay, G. Bonura, V. Chiodo, S. Freni, J. P. Couzinié, J. Bourgon, A. Ringuedé, F. Labat, C. Adamo, M. Cassir. “Surface-dependent oxidation of H₂ on CeO₂ surfaces”. *Journal of Catalysis*, 2013, 297, 193–201.

-
- [67] M. F. Luo, Y. J. Zhong, X. X. Yuan, X. M. Zheng. "TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation". *Applied Catalysis A: General*, 1997, 162, 121-131.
- [68] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo. "On the role of redox properties of CuO/CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases". *Applied Catalysis A: General*, 2008, 348, 42-53.
- [69] M. F. Luo, J. M. Ma, J. Q. Lu, Y. P. Song, Y. J. Wang. "High-surface area CuO-CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation". *Journal of Catalysis*, 2007, 246, 52-59.
- [70] D. Wang, Y. Kang, V. Doan-Nguyen, J. Chen, R. Küngas, N. L. Wieder, K. Bakhmutsky, R. J. Gorte, C. B. Murray. "Synthesis and Oxygen Storage Capacity of Two-Dimensional Ceria Nanocrystals". *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50, 4378-4381.
- [71] Y. Madier, C. Descorme, A. M. Le Govic, D. Duprez. "Oxygen Mobility in CeO₂ and Ce_xZr_(1-x)O₂ Compounds: Study by CO Transient Oxidation and 18O/16O Isotopic Exchange". *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103, 10999-11006.
- [72] A. Kitla, O. V. Safonova, K. Föttinger. "Infrared Studies on Bimetallic Copper/Nickel Catalysts Supported on Zirconia and Ceria/Zirconia". *Catalysis Letters*, 2013, 143, 517-530.
- [73] E. T. Saw, U. Oemar, X. R. Tan, Y. Dub, A. Borgna, K. Hidajat, S. Kawi. "Bimetallic Ni-Cu catalyst supported on CeO₂ for high-temperature water-gas shift reaction: Methane suppression via enhanced CO adsorption". *Journal of Catalysis*, 2014, 314, 32-46.
- [74] O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl. "Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: Oxidation state and surface species on Pt/CeO₂ under reaction conditions". *Journal of Catalysis*, 2006, 237, 1-16.
- [75] M. Nolan, G. W. Watson. "The Surface Dependence of CO Adsorption on Ceria". *Journal of Physical Chemistry B*. 2006, 110, 16600-16606.

-
- [76] Z. Wu, M. Li, D. R. Mullins, S. Overbury. "Probing the Surface Sites of CeO₂ Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes via Methanol Adsorption and Desorption". *ACS Catalysis*. 2012, 2, 2224-2234.
- [77] F. Raimondi, K. Geissler, J. Wambach, A. Wokaun. "Hydrogen production by methanol reforming: post-reaction characterization of Cu/Zn/Al₂O₃ catalyst by XPS and TPD". *Applied Surface Science*, 2002, 189, 59-71.
- [78] R. Guinebretiere. "X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials". ISTE, 2007.
- [79] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge. Editors. "Powder Diffraction Theory and Practice". RSC Publishing, 2008.
- [80] R. A. Young. "The Rietveld Method". Oxford, 2002.
- [81] D. B. Williams, C. B. Carter. "Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science". Springer, 2009.
- [82] J. C. H. Spence. "High-Resolution Electron Microscopy". Oxford University Press, 2003.
- [83] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes. "Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density". Springer, 2004.
- [84] P. Jacobsson, P. Johansson. "Vibrational Properties: Raman and Infra Red". *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier, 2009, 802–812.
- [85] G. Gouadec, P. Colomban. "Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties". *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2007, 53, 1-56.
- [86] J. W. Niemantsverdriet. "Spectroscopy in Catalysis. An Introduction". Wiley-VCH, Second Edition, 2000.
- [87] F. Delannay. "Characterization of Heterogeneous Catalysts". Marcel Dekker Inc. 1984.
- [88] A. Auroux. "Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis". Springer, 2013.
- [89] C. G. Herbert, R. A. W. Johnstone. "Mass Spectrometry Basics". CRC Press, 2003.
- [90] L. M. Blumberg. "Temperature-Programmed Gas Chromatography". Wiley-VCH, 2010.

APÉNDICE

FUNDAMENTO TEÓRICO DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES

A.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X (radiación electromagnética con longitudes de onda comprendidas entre 0.1 y 100 Å) a través de un sólido, realizando la medición de las intensidades de los rayos X dispersados por los electrones de los átomos del material. Las ondas dispersadas por los átomos, localizados en diferentes posiciones, arriban al detector con desplazamientos relativos de fase. Es por eso que las intensidades medidas contienen información de la posición relativa de los átomos [78,79].

La manera más sencilla de relacionar el fenómeno de difracción con la información estructural de la muestra es través de la ecuación de Bragg, Ecuación A.1.1, la cual describe el principio de la difracción en términos de la reflexión de los rayos X por parte de una serie de planos de red.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{A.1.1})$$

donde d_{hkl} es la distancia entre planos idénticos en la estructura cristalina, θ es el ángulo formado por el haz incidente y los planos en la red, y $n\lambda$ es un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente. La Figura A1.1 muestra un esquema de la ecuación de Bragg.

A.1.1 Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld

El método de Rietveld es utilizado para refinar estructuras cristalinas a partir de difracción de rayos X o de neutrones de una muestra poli-cristalina. La técnica produce información cuantitativa detallada de la estructura cristalina de las diferentes fases que forman un material, así como de la concentración, del tamaño promedio de cristal y de las micro-deformaciones en cada fase [80].

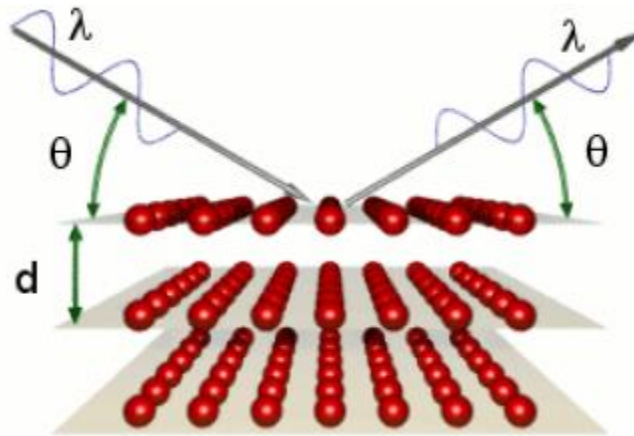


Figura A.1.1 Esquema para la deducción de la Ecuación de Bragg [73].

La técnica de Rietveld consiste básicamente en minimizar por mínimos cuadrados la función S_y :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{A.1.2})$$

donde

$$w_i = 1/y_i$$

y_i es la intensidad del difractograma de polvos medida en el punto i ; i normalmente representa a un ángulo de difracción, una distancia o una energía,

y_{ci} es la intensidad calculada en el punto i .

La suma es sobre todos los puntos para los que se ha medido el difractograma.

El difractograma experimental se mide a intervalos iguales entre puntos, desde un valor inicial (que se recomienda sea menor que aquel en el que aparece el primer pico de difracción) hasta un punto final tan grande como el arreglo experimental lo permita.

Para modelar la intensidad y_{ci} del difractograma en el punto i se toma en cuenta que el respectivo difractograma experimental contiene tres contribuciones: la producida por el equipo como arreglo experimental, la producida por el fondo, y la producida por las fases cristalinas

A.2 Microscopía electrónica

En la microscopía electrónica, la interacción de un haz de electrones con una muestra produce diferentes señales relacionadas con: electrones retro-dispersados, electrones transmitidos y electrones elástica e inelásticamente dispersados. Estas y otros tipos de señales que se muestran en la Figura A.2.1 contienen información química y de la estructura cristalina de la muestra [81,82].

La *dispersión elástica* ocurre cuando los electrones incidentes interactúan sin pérdida de energía con el campo de potencial de los electrones de capas internas y los núcleos de los átomos que constituyen el material; mientras que la *dispersión inelástica* se presenta cuando los electrones incidentes interactúan con los electrones de los átomos en la muestra perdiendo energía. Estas señales son utilizadas para obtener información de las muestras a través de la Microscopía Electrónica en sus diferentes variantes.

Existen dos tipos de técnicas básicas dentro de la microscopía electrónica: la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).

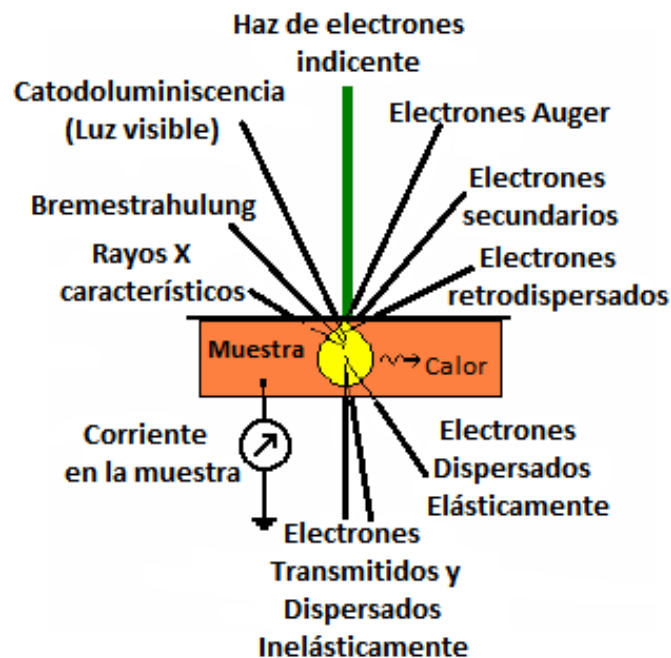


Figura A.2.1. Señales producidas al interaccionar un haz de electrones con una muestra.

En la microscopía TEM el haz de electrones atraviesa a la muestra (Figura A.2.1) generando señales de electrones transmitidos y/o difractados, los cuales se utilizan para formar tanto las imágenes como los patrones de difracción de las muestras. En microscopía convencional, el modo de operación normal es el de *campo claro*, donde la imagen se forma con el haz de electrones transmitidos.

En ambas microscopías es común encontrar instrumentos acoplados para detectar las señales de rayos característicos (Figura A.2.1), las cuales pueden ser utilizadas para identificar y cuantificar los elementos presentes en las muestras. La técnica más utilizada para tal fin es la espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS).

A.2.1 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

La característica fundamental en la microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM) es que se pueden observar los planos cristalinos del material. Eso sucede cuando se genera una imagen por contraste de fase. El contraste de fase surge de la interferencia de las ondas que son difractadas y las que no se difractan; las ondas difractadas tendrán un retraso respecto de las que no han sido difractadas, por lo que al interferir entre ellas, dan origen a la imagen por contraste de fase.

A.3 Adsorción física de nitrógeno

La adsorción es un fenómeno donde se fijan las moléculas de una fase fluida (adsorbato) a la superficie de un sólido (adsorbente). Se clasifica en dos tipos, dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente: (i) *adsorción química*, que implica una interacción química, semejante a una reacción química entre el gas y el sólido; y (ii) *adsorción física*, que corresponde a una interacción puramente electrostática entre el adsorbente y el adsorbato, semejante a una condensación de gas en la superficie de un sólido [83].

Dentro la segunda clasificación, la adsorción física de nitrógeno (a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) es la técnica de uso más frecuente para la determinación de propiedades texturales en una amplia variedad de sólidos incluidos los materiales cerámicos. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas (a través de fuerzas tipo

Van der Waals) y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión de la fase gaseosa a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción-desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce histéresis. Un ciclo de histéresis se debe al proceso de llenado-vaciado de los poros, y está gobernado por el fenómeno de condensación capilar. La IUPAC reconoce tres tipos de poros dependiendo de su tamaño: (i) Macroporos ≥ 50 nm, (ii) mesoporsos 2 - 50 nm y (iii) microporos ≤ 2 nm.

A partir de los datos de las isotermas es posible calcular el área específica del sólido, el tamaño de poro y su distribución. El método más utilizado para la determinación del área específica es el BET, basado en el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET) el cual está basado en la teoría desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la primera capa (monocapa) es distinto al de las otras capas, y que todas las capas a partir de la segunda, presentan el mismo calor de adsorción (calor de licuefacción).

La ecuación BET en su representación lineal habitual se muestra en la Ecuación A.3.1,

$$\frac{1}{W[P/P_0-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{A.3.1})$$

Donde: W es la cantidad de gas adsorbido a la presión P, W_m es la cantidad de gas adsorbido cuando la superficie entera está cubierta por una mono-capa de adsorbato, P_0 es la presión de saturación de gas y C es la constante relacionada con la energía de adsorción.

Un gráfico de $1/W[P_0/P-1]$ contra P/P_0 , es una línea recta, con pendiente $m=C-1/W_m C$ e intercepto en $i=1/W_m C$. Resolviendo ambas ecuaciones obtenemos la cantidad de gas adsorbido en la mono-capa dada por:

$$W_m = \frac{1}{m+i} \quad (\text{A.3.2})$$

El área superficial total puede ser calculada mediante la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{W_m \bar{N} A_x}{\bar{M}} \quad (\text{A.3.3})$$

donde A_x es el área de sección transversal del adsorbato, \bar{M} es el peso molecular del adsorbato y \bar{N} es el número de Avogadro.

A.4 Métodos Espectroscópicos

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada. Hay una segunda forma de espectroscopia vibracional (Raman) que se sustenta en un fundamento físico diferente y proporciona información similar y complementaria al IR.

A.4.1 Espectroscopia Raman

La Figura A.4.1 ejemplifica lo anterior el fenómeno de dispersión Raman. Cuando un material (molécula o sólido) es sometido a radiación electromagnética de frecuencia ν , los fotones provenientes de la radiación, pueden ser absorbidos por las moléculas siempre y cuando sus energías correspondan exactamente a la diferencia entre los estados energéticos basal y excitado.

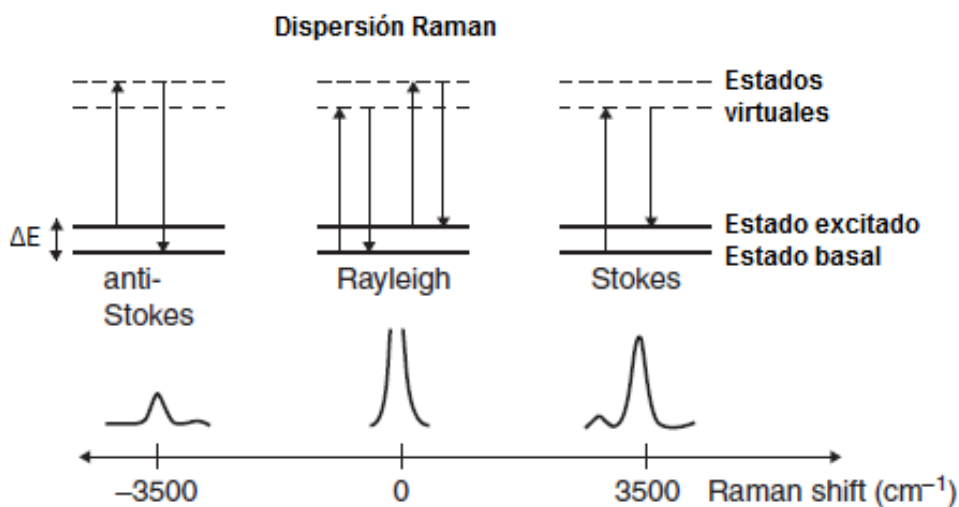


Figura A.4.1. Fenómenos de interacción de la radiación electromagnética sobre un material (molécula o cristal).

Después de la absorción los fotones son re-emitidos en todas las direcciones, sin cambiar su frecuencia. Este es un proceso de dispersión elástica, conocido también como efecto Rayleigh. Sin embargo, en algunos casos, la dispersión ocurre con un desplazamiento en la frecuencia correspondiente a una colisión inelástica entre la molécula y el fotón. Lo anterior es conocido como el efecto Raman y puede dar mucha información acerca de los niveles de energía de la molécula [84,85].

Una molécula es activa a la dispersión Raman, cuando existe un cambio en la polarización al momento de la vibración. Además la simetría de una molécula es uno de los requerimientos básicos para la obtención de un espectro Raman.

A.4.2 Espectroscopia Infrarroja por Reflectancia Difusa con Transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja se basa en la capacidad de absorción de radiación infrarroja por parte de cualquier sustancia. La absorción de este tipo de radiación está relacionada con los diferentes modos de vibración de las moléculas presentes en la muestra y en particular asociadas al fenómeno catalítico, aquellas adsorbidas sobre un sólido, donde cada sustancia está caracterizada por un espectro característico de absorción en el infrarrojo. Una regla de selección general para la adsorción de un fotón es que el momento dipolar de la molécula debe cambiar. El número de vibraciones fundamentales que tiene una molécula depende del número N de átomos y de si esta es lineal o no lineal. Para moléculas no-lineales el número de vibraciones fundamentales es $3N-6$, en el caso de moléculas lineales es $3N-5$. [86].

La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $12800-10\text{ cm}^{-1}$, y se divide en tres zonas, siendo la zona del IR medio, $4000-400\text{ cm}^{-1}$, la más utilizada para fines catalíticos. El avance más significativo del IR medio ha sido la incorporación de un sistema de análisis por el método de transformada de Fourier (FT-IR), que ha mejorado la calidad de los espectros y minimizado el tiempo requerido para la obtención de datos.

La reflectancia difusa (DRIFT) se basa en la proyección de un haz centrado en la muestra donde el haz se refleja, dispersa y transmite por el material. La radiación difusamente dispersada es colectada por un espejo elipsoidal y enfocada sobre el detector. La Figura A.4.2 muestra el fenómeno anterior.

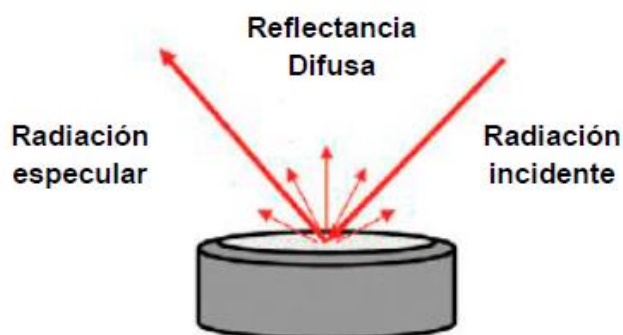


Figura A.4.2. Esquema de una muestra sometida a un experimento DRIFT.

A.5 Métodos Termo-programados

A.5.1 Reducción a Temperatura Programada

El principio de operación, mostrado en la Figura A.5.1, es simple: un gas que funciona como agente reductor fluye constantemente a través del material sólido que se pretende reducir mientras la temperatura se incrementa linealmente con el tiempo [87].

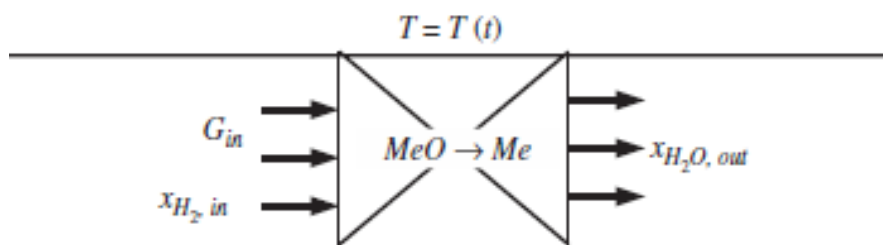
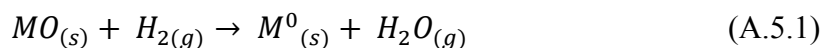


Figura A.5.1. Esquema del proceso de reducción a temperatura programada [87].

La reducción a temperatura programada que utiliza como agente reductor al hidrógeno (hidrógeno diluido con un gas inerte), conocida como TPR- H_2 , es ampliamente usada en la caracterización de catalizadores en forma de óxidos o de precursores de la fase activa. La tasa de reducción se monitorea continuamente al cuantificar la composición (contenido de H_2) de

la mezcla gaseosa a la salida del reactor a través de un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés). El proceso puede ocurrir en uno o varios pasos lo que se refleja en el consumo de hidrógeno y concluye cuando el material queda parcial o totalmente reducido.

La reacción de reducción de un óxido metálico se puede representar por la Ecuación A.5.1 donde M representa un metal de transición:



Los experimentos de TPR dan como resultado termogramas, donde se puede observar un perfil de reducción, compuesto por uno o más picos, según sea el material.

A.5.2 Desorción a Temperatura Programada

En la desorción a temperatura programada (TPD) se mide la velocidad de desorción de una especie sobre una superficie cuando su temperatura es aumentada de un modo programado, esto es, a través de una rampa de calentamiento caracterizada por una velocidad de calentamiento constante [88].

El experimento TPD como lo muestra la Figura A.5.2 está principalmente dividido en dos partes:

1. La adsorción de una o más especies sobre la superficie de la muestra a cierta temperatura.
2. Calentamiento de la muestra de una manera controlada (rampa de calentamiento lineal) mientras se monitorea la evolución de las especies adsorbidas en la superficie, regresando a la fase gaseosa. La especie que regresa a la fase gas puede ser idéntica a la que fue adsorbida o de diferente naturaleza producto de una reacción superficial. El monitoreo se sigue mediante cromatografía de gases y/o espectrometría de masas.

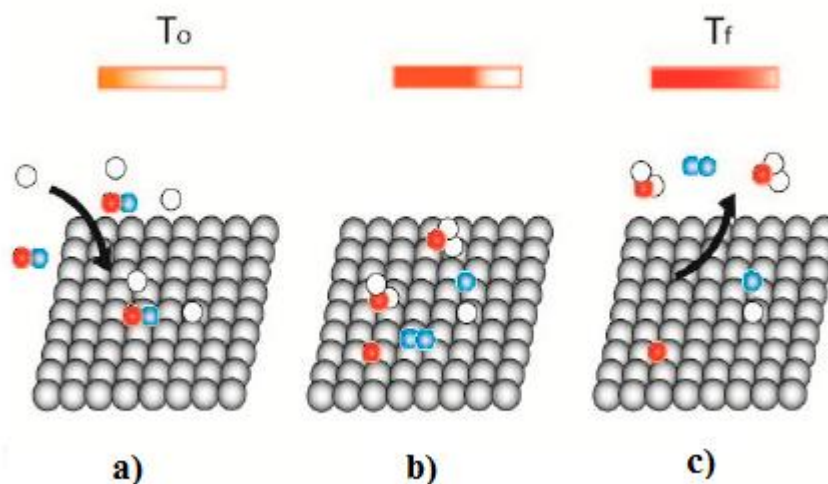


Figura A.5.2. Esquema del proceso de desorción a temperatura programada. a) Los reactivos son adsorbidos sobre la superficie a una temperatura inicial T_0 . b) Las especies adsorbidas reaccionan mientras la temperatura se incrementa. c) Una vez alcanzada una temperatura final T_f el experimento termina.

A.6 Espectrometría de Masas

La espectrometría de masa (MS, por sus siglas en inglés) es un método de análisis que se basa en la determinación de masas de especies atómicas o moleculares individuales de la muestra analizada, lo que permite recabar información sobre su naturaleza, composición y estructura [89].

En un experimento típico una cantidad muy pequeña del compuesto a analizar, bajo la forma más conveniente (p. ej. Gaseosa), está ionizada: las especies portadoras de carga eléctrica resultantes son sometidas a la acción de un campo eléctrico y/o magnético según el equipo. El estudio de las trayectorias seguidas, en un recipiente sometido al vacío, permite determinar la relación masa-carga de los iones, así como, eventualmente, su naturaleza. Este método destruye el compuesto analizado, aunque sólo es necesaria una cantidad ínfima, pero muestra gran sensibilidad.

El resultado del análisis se representa por una gráfica denominada espectro de masas que muestra la abundancia estadística de cada tipo de ión formado indicando, a continuación, su

relación masa/carga en orden creciente de masas. Para un compuesto, operando en idénticas condiciones, la fragmentación es reproducible y por lo tanto característica.

En el espectrómetro de masas el compuesto pasa por las siguientes etapas:

1. Ionización: la especie estudiada es vaporizada y ionizada en la fuente del equipo por alguno de los muy numerosos procedimientos existentes. En este estado, todo compuesto formado por moléculas produce una mezcla estadística de iones de fragmentación.
2. Aceleración: posteriormente, los iones son extraídos de la fuente, enfocados y acelerados por las lentes electrónicas para incrementar su energía cinética.
3. Separación: los iones son filtrados siguiendo su relación masa/carga por el analizador. Ciertos equipos combinan varios tipos de analizadores dispuestos en serie.
4. Detección: después de la separación los iones terminan su recorrido chocando con un detector que amplifica la muy débil corriente eléctrica inicialmente originada.
5. Obtención del espectro de masas: obtenido por tratamiento de la señal enviada por el detector.

Para presentar la abundancia de los iones se utilizan dos tipos de gráficos:

- a. El espectro continuo del intervalo de masas seleccionado. Las señales aparecen como picos más o menos anchos según el instrumento.
- b. El espectro de fragmentación (espectro de barras o diagrama de barras). Se corresponde a un reparto de los iones según sus valores nominales enteros más próximos a sus masas reales y en los cuales las intensidades están expresadas en % en relación con el pico más intenso, denominado pico base.

En los tipos de analizadores, se sitúan los equipos de campo eléctrico, basados únicamente en la utilización de filtros de cuadrupolo para seleccionar los iones.

A.7 Cromatografía de Gases

La cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés) es una técnica de separación donde la fase móvil es un gas inerte y la fase estacionaria puede ser: (i) un líquido

inmovilizado por impregnación o por enlace sobre un soporte inerte que puede ser simplemente la pared de la columna o (ii) un sólido poroso (grafito, gel de sílice, alúmina, entre otros) [90].

Desde un punto de vista funcional, un equipo de GC está compuesto de tres módulos específicos: un inyector, una columna y un detector, reunidos en una única instalación. El análisis comienza en el momento en que se introduce una pequeña cantidad de muestra en forma líquida o gaseosa en el inyector, que tiene la doble función de transformarla al estado de vapor y de introducirlo en el seno de la corriente gaseosa a la columna. Esta última se presenta como un tubo de sección delgada, enrollado sobre sí mismo en espiral, de uno a más de cien metros de longitud según los casos, y que contiene la fase estacionaria. La columna está situada en un recinto a temperatura controlada. La fase gaseosa a la salida de la columna pasa por el detector antes de salir al aire libre.

A.7.1 Inyectores

Para columnas capilares, de poca capacidad y muestra, se utilizan inyectores que puedan funcionar según dos modos, con o sin división (denominados en inglés split o splitless). Para el modo split un caudal grande de gas portador llega a la cámara de vaporización, donde se mezcla con la muestra inyectada. Una válvula de fuga, normalmente ajustada entre 50-100 ml/min, divide este caudal en dos fracciones desiguales, la mayor es desechada de la cámara de inyección y con ella la mayor parte de la muestra introducida. La relación de división (Split-ratio) puede variar en el intervalo 20-500. Solamente la fracción más pequeña penetra en la columna. El inyector también puede funcionar en el modo sin división, splitless. Este modo, reservado a las muestra en disolución muy diluida, se inyecta lentamente el contenido.

A.7.2 Columnas

Existen dos tipos de columnas, Figura 4.7.1, las columnas empaquetadas (o columnas rellenas) y las columnas capilares (o columnas abiertas), y ambas tienen diferente eficacia. En las columnas empaquetadas, la fase estacionaria está inmovilizada por la impregnación o por reacción química con el soporte poroso, mientras que en las columnas capilares una capa fina

de fase estacionaria es o depositada o única mediante un enlace química en la superficie de la columna. El diámetro de las primeras es de alrededor de 5 mm y su longitud de 2 m, mientras que el de las segundas de alrededor de 50 μm y longitudes de 50 m.

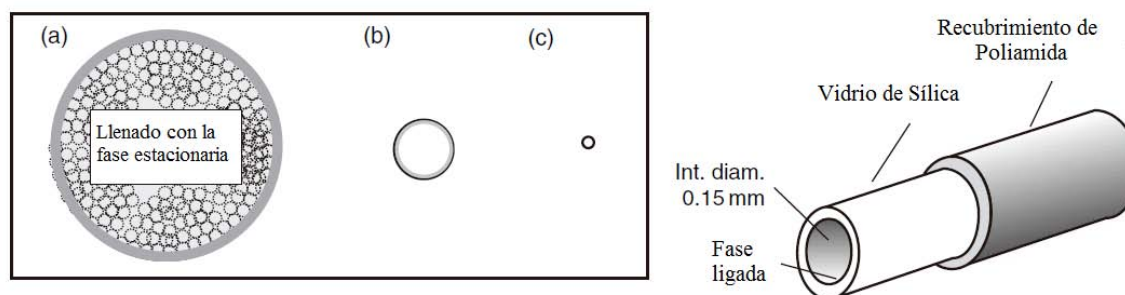


Figura A.7.1. Representación a escalas similares de a) y b) Columnas empacadas de diferentes diámetros y c) Columna capilar. d) Detalles de las columnas capilares.

A.7.3 Detectores

Algunos detectores son universales, es decir, son sensibles a prácticamente todos los compuestos eluidos, y otros son mucho más sensibles a un tipo particular de moléculas. Un detector ampliamente utilizado, denominado como detector universal, es el detector de conductividad térmica (TCD), Figura A.7.2. Su miniaturización permite utilizarlo tanto en columnas empacadas como en columnas capilares. De sensibilidad media si se compara con otros detectores, tiene sin embargo un amplio rango dinámico. Se fundamenta en la medida de las variaciones de conductividad térmica de las mezclas gaseosas en función de su composición. Este dispositivo, denominado catarmetro (Puente de Wheatstone), incluye dos termistores idénticos, situados en dos cavidades minúsculas de un bloque metálico termostatzado a una temperatura superior a la de la columna. Uno de ellos esta bañado por un gas portador recogido a la entrada del inyector y el otro por el mismo gas pero obtenido a la salida de la columna. En régimen estacionario se establece un equilibrio de temperatura, de resistencia eléctrica, que es función de la conductividad térmica del gas portador y de la intensidad eléctrica. Cuando una disolución es eluida, el cambio de composición de la fase gaseosa modifica su conductividad y se rompe el equilibrio térmico. Esto da lugar a una

variación de la resistencia del filamento que es proporcional a la concentración del compuesto en el gas portador.

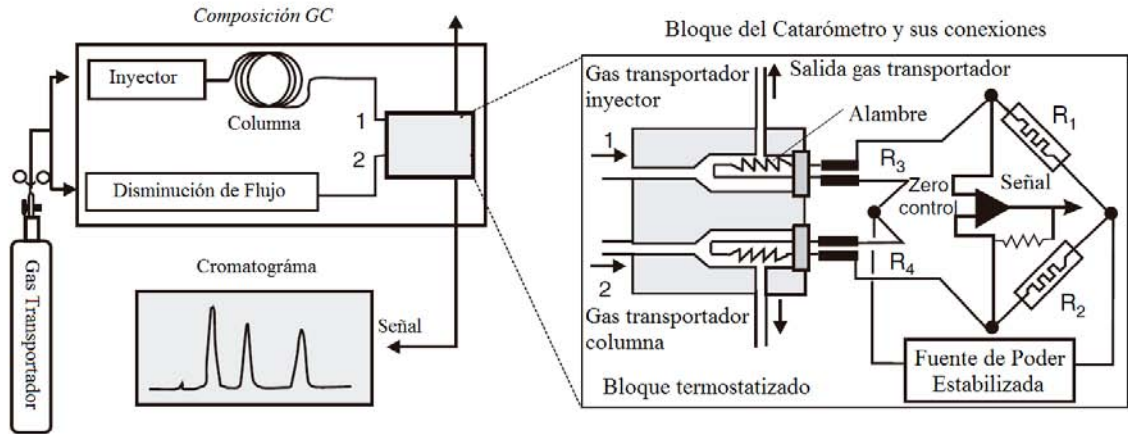


Figura A.7.2. Detector de conductividad térmica. Izquierda, esquema mostrando el paso del gas transportador. Derecha del principio de operación, basado en un puente de Wheatstone (equilibrado cuando $R_1/R_2=R_3/R_4$).