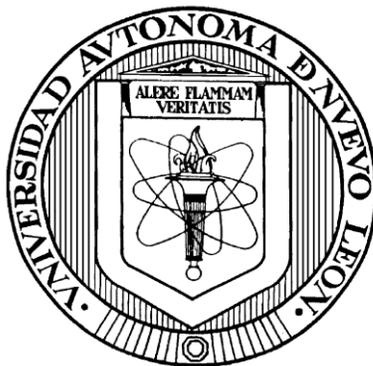


**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**DESARROLLO DE CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
PARA LA ELIMINACION DE CH<sub>4</sub> EN REACCIONES DE POSTCOMBUSTIÓN**

**Por**

**ANTHÓN ARAUJO VELÁZQUEZ**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS con Orientación en  
Ingeniería Ambiental**

**Julio, 2011**



**UANL**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

**Dr. Pedro L. Valdez Tamez**  
*Subdirector Estudios de Posgrado e Investigación*  
*Facultad de Ingeniería Civil, UANL*

Estimado Dr. Valdez Tamez:

Por medio de la presente, nos permitimos comunicarle que se ha concluido la tesis: **“Desarrollo de catalizadores nanoestructurados Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la eliminación de CH<sub>4</sub> en reacciones de postcombustión”**, la cual ha sido realizada por el estudiante de la Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, I. A. A. Anthón Araujo Velázquez, dirigida por un servidor y co-dirigida por la Dra. Nora Elizondo Villarreal. Por tal motivo, solicitamos de la manera más atenta dar paso a los trámites correspondientes para atender la solicitud de examen de grado, de acuerdo con los requisitos que exige el reglamento de exámenes profesionales de nuestra institución.

Agradeciendo de antemano las atenciones prestadas, quedo a sus órdenes apreciables para cualquier aclaración y en espera de su respuesta, nos despedimos enviándole un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE  
“ALERE FLAMMAM VERITATIS”  
Cd. Universitaria, a 30 de Junio de 2011.

Dr. Odilón Vázquez Cuchillo  
Director de Tesis

Dra. Nora Elizondo Villarreal  
Co-Directora de Tesis



Cd. Universitaria S/N, Apdo. Postal No. 17  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66450  
Tels. 8352 4969 Fax: 8376 0477  
<http://www.fic.uanl.mx/esp/iic>



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**Oficio SDEPI-228-2011**

**ING. LÁZARO VARGAS GUERRA**

Director del Departamento de Escolar y de  
Archivo de la UANL  
Presente.-

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que el **Ing. Anthon Araujo Velázquez**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual a cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución.

De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se dé el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento, quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE,  
"ALERE FLAMAM VERITATIS"  
Cd. Universitaria a 1 de julio del 2011.

**DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ.**  
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación



SUB DIRECCION DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACION

C.c.p. Archivo.  
Rtp.



Cd. Universitaria S/N, Apdo. Postal No. 17  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66450  
Tels y Fax: (81) 8376 3970, 8332 1902  
[www.ingenieriacivil.uanl.mx](http://www.ingenieriacivil.uanl.mx)



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FCFM

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

Dr. Pedro L. Valdez Tamez

Subsecretario de estudios de Posgrado e investigación

Facultad de Ingeniería Civil, UANL

Presente.-

Distinguido Dr. Valdez:

En atención a su oficio con fecha del 22 de Junio del presente año, en el cual se me informa que he sido designado como Evaluadora de la tesis titulada: "Desarrollo de catalizadores nano-estructurados Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la eliminación de CH<sub>4</sub> en reacciones de postcombustión" que presenta el alumno I. A. Anthon Araujo Velázquez, como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, comunico a Usted que he leído y evaluado la calidad de dicha tesis, considerándola como APROBADA.

Sin otro particular por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración al respecto.

Atentamente

Ciudad Universitaria a 1 de Julio de 2011

Dra. Nora Elizondo Villarreal

Profesora Investigadora

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Universidad Autónoma de Nuevo León.

Ciudad Universitaria  
Apartado Postal 101-F  
San Nicolás de los Garza  
Nuevo León, México C. P. 66450  
Tel. (81) 8329 4030  
Fax (81) 8352 2954



"Educación de calidad,  
un compromiso social"



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE PUEBLA  
ICBUAP**

**Dr: Fortino Bañuelos Romero**  
Email [fortino.banuelos@icbuap.buap.mx](mailto:fortino.banuelos@icbuap.buap.mx)  
Tel. (222) 2 29 55 00 ext. 7294

DR. Pedro L. Valdez Tamez  
Subsecretario de estudios de Posgrado e investigación  
Facultad de Ingeniería Civil, UANL  
Presente.

Estimado Dr. Valdez:

En atención a su oficio con fecha 15 de Junio del presente año, en el cual se me informa que he sido designado como Evaluador de la tesis titulada: “Desarrollo de catalizadores nanoestructurados Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la eliminación de CH<sub>4</sub> en reacciones de postcombustión” que presenta el alumno I. A. Anthón Araujo Velázquez, como requisito parcial para la obtención del grado de **Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental**, comunico a Usted que he leído y evaluado la calidad de dicha tesis, considerándola como APROBADA. Sin otro particular por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración al respecto.

Atentamente

Ciudad Universitaria a 4 de Julio de 2011

Dr. Fortino Bañuelos Romero  
Profesor Investigador

Centro de Química del instituto de Ciencias de la BUAP.

**DESARROLLO DE CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS  
Pd/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**PARA LA ELIMINACIÓN DE CH<sub>4</sub> EN REACCIONES DE  
POSTCOMBUSTIÓN**

**Aprobación de la Tesis**

---

**DR. ODILÓN VÁZQUEZ CICHILLO**  
Director de tesis

---

**DRA. NORA ELIZONDO VILLARREAL**  
Co-Director de tesis

---

**DR. FORTINO BAÑUELOS ROMERO**  
Evaluador

---

**DR. PEDRO L. VALDEZ TAMÉZ**  
Sub-director de Posgrado, FIC, UANL

*A mi novia:*

*Pilar de La Mora*

*Fuente inagotable de luz y amor en horas oscuras,  
catalizador de mi vida.*

---

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la **Universidad Autónoma de Nuevo León** y en específico a la **Facultad de Ingeniería Civil** por las facilidades para hacer uso de sus instalaciones para la realización de este trabajo de investigación.

Igualmente agradezco al Director de la **Facultad de Ingeniería Civil M.I. Luis Manuel Aranda Maltez** por su desinteresado y firme apoyo en la formación de nuevos profesionistas a través del programa de becas institucional.

Al **Dr. Odilón Vázquez Cuchillo**, asesor de este trabajo por su confianza y amistad y quien durante el desarrollo de este trabajo compartió sus conocimientos buscando inculcar en mí el interés por la solución de problemas ambientales y de cualquier otra índole.

A la **Dra. Nora Elizondo Villarreal** codirectora de este trabajo por su especial atención durante la ejecución del trabajo experimental por sus acertadas sugerencias durante la evaluación de este trabajo.

Al **Dr. Fortino Bañuelos Romero** por sus acertados comentarios y aportaciones durante la revisión de este trabajo.

A la **Dra. Leticia Torres Guerra** por haberme facilitado el uso del laboratorio y equipos del Departamento de **Ecomateriales y Energía** perteneciente a la **FIC**.

Al **Dr. Arquímedes Cruz López** por su apoyo incondicional en el desarrollo de esta investigación aclarando dudas y ampliando mis conocimientos además del apoyo económico otorgado por medio del proyecto de investigación "Reducción de emisiones de postcombustión utilizando la tecnología de fotocatalisis" con clave 81437 financiado por **CONACYT** (ciencias básicas).

Al **Dr. Antonio Zaldívar Cadena** por no dudar ni un instante en asesorarme en temas del área en estudio. Su amable compañía y consejos personales y sobre todo su fe en mí.

Agradezco de forma muy especial a mis compañeros y amigos en especial a **José de Jesús Quijano Briones** estudiante y compañero brillante. Sé que tendrá una gran trayectoria tanto profesional y familiar. A la maestra Elvira **Zarazúa** por sus consejos personales que me dieron muchos ánimos. A **Juan Horacio y Diego de la FCFM** quienes son parte esencial en mí ya que me hicieron sentir en gran confianza y apoyo. A todo el personal del **IIC** en especial a **Don Ramiro** ya que siempre resolvió mis dudas y dio un apoyo muy especial, mejor ejemplo de servicio y eficiencia no podría yo dar, al personal de mantenimiento entre ellos a **Don Silverio** y a **Juan** ya que su aportación fue siempre muy valiosa. Finalmente agradezco a todos los compañeros de **Ecomateriales y Energía** en especial a **Jonathan**, gracias amigos.

A mis padres, **Félix y Lucy**, fueron siempre un apoyo moral emocional, sin ustedes nada hubiese sido posible, a **Balám, Lucy y Balamcito**, su amor siempre fue mi fuente de sabiduría, cuanto amor he aprendido de ustedes. Tía **Andrea y Gaby** su cariño lo llevo siempre en mi corazón, sus abrazos y consejos siempre me hicieron bien. Gracias **Javi** deseo que un buen día te decidas a ser novio de mi prima, tía **Vange**, tío **Güicho, Erika, Katy y Pepe**, recuerdo que fueron muy bellas personas conmigo bromearon y me hicieron sentir genial antes de entrar a esta Maestría, a mi tía **Margarita** y mis primos y en especial a mi novia **Pilar de la Mora** a quien simplemente **AMO**.

---

## RESUMEN

**Anthón Araujo Velázquez**

**Fecha de Graduación: Julio, 2011**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ingeniería Civil**

**Título del Estudio: DESARROLLO DE CATALIZADORES  
NANOESTRUCTURADOS Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA LA  
ELIMINACION DE CH<sub>4</sub> EN REACCIONES DE  
POSTCOMBUSTIÓN**

**Número de páginas: 71**

**Candidato para el grado de Maestría en  
Ciencias con Orientación en Ingeniería  
Ambiental**

**Área de Estudio: Ingeniería Ambiental**

**Propósito y Método del Estudio:** El desarrollo de nuestra sociedad lleva consigo la demanda de más satisfactores, lo cual involucra una creciente demanda de energía, la cual está cubierta con los combustibles. Sin embargo esta demanda de combustibles produce también una gran cantidad de contaminación. Una alternativa que se ha propuesto es la combustión del gas natural que consiste principalmente de metano. Por lo tanto, ha sido ampliamente aplicado en la generación de energía como en las centrales eléctricas y en la combustión en casas entre otros. Sin embargo, en la combustión convencional de gas natural, en teoría los únicos productos son en el agua y el dióxido de carbono, pero en la combustión convencional, el gas natural es generalmente quemado a temperaturas mayores de los 1000 °C. La conversión de metano no es completa en muchas aplicaciones de la combustión y por lo tanto en las emisiones lleva una cantidad de metano no quemado. Entonces el metano es el principal hidrocarburo emitido por los procesos de combustión funcionando con gas natural, es un gas que contribuye

---

fuertemente al efecto de invernadero produciendo un calentamiento global de la atmósfera 23 veces mayor que el bióxido de carbono

Las emisiones de metano deben ser necesariamente reducidas y esto se puede llevar a cabo por medio de tratamientos catalíticos que lleven a cabo la completa combustión de metano a la salida del motor, o generador de energía. El objetivo de este proyecto es explorar los efectos del uso de un catalizador a base de paladio sintetizado a escala nanométrica por métodos coloidales para ser usados en la combustión de metano en condiciones de exceso de oxígeno. La reacción de combustión catalítica de metano fue probada variando los parámetros experimentales, como son diferentes soportes, diferentes masas de catalizador así como las condiciones de la síntesis del material activo. Para poder cuantificar y sacar una correlación entre estos factores y la actividad del catalizador.

**Contribuciones y Conclusiones:** De la revisión bibliográfica efectuada para la realización de esta tesis, se pudo concluir que, los procesos catalíticos podrían ser de utilidad para el abatimiento de  $\text{CH}_4$  en las emisiones contaminantes. Los mejores catalizadores encontrados antes de esta investigación, han sido aquellos construidos a base de Pd soportado en óxidos metálicos, depositados por impregnación de manera tradicional mostrando actividades cercanas a 450 °C. Sin embargo, esta temperatura sería adecuada disminuirla aun mas y con el desarrollo de los materiales nanoestructurados que presentan nuevas propiedades. Por lo que se investigó el efecto de la presencia de partículas de paladio metálico sintetizado por la ruta coloidal (poliol), en la reacción  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  en los catalizadores de 1.0 % Pd / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Lográndose la síntesis de partículas metálicas de  $\text{Pd}^0$  por el método poliol de tamaño promedio de 5.1 nm. Y que al impregnarlas sobre un soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , proporciona un medio efectivo para eliminar un 55 % de metano a 400 °C y un 83 % a 450°C. Lo que ayudará a disminuir fuertemente el metano emitido a la atmósfera. El proceso catalítico encontrado en esta tesis combinado con un sistema de separación de gases permitirá el uso del gas natural como fuente de energía alterna sin aumentar las emisiones de  $\text{CH}_4$  en la atmósfera. La aplicación industrial de dicho proceso evitaría en parte el aumento del efecto invernadero y del cambio climático global de nuestro planeta.



Dr. Odilón Vázquez Cuchillo  
Director de Tesis



Dra. Nora Elizondo Villarreal  
Co-Directora de Tesis

---

# ÍNDICE.

	Páginas
<b>INTRODUCCIÓN.</b>	1
<b>Capítulo I. ANTECEDENTES Y CONCEPTOS.</b>	6
1.1 Procesos catalíticos.	6
1.2 Clasificación.	8
1.2.1 La Catálisis heterogénea.	9
1.3 Ventajas de la combustión catalítica.	12
1.4 Catalizadores.	14
1.4.1 Catalizadores basados en metales nobles.	15
1.4.2 Catalizadores base paladio.	15
1.4.3 Catalizadores base platino.	17
1.4.4 Catalizadores basados en otros metales y óxidos metálicos.	18
<b>Capítulo II. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES Y CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA DE REACCION.</b>	19
2.1 Preparación de los catalizadores	20
2.1.1 Preparación del soporte.	21
2.1.2 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial	21
2.1.3 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizados por la ruta coloidal.	21
2.1.4 Preparación de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> neutro y en medio ácido.	22
2.2. Preparación de los catalizadores.	23
2.2.1 Impregnación a partir de una solución iónica.	23
2.2.2 Impregnación a partir de una solución coloidal.	27
2.2.2.1 Síntesis de Pd Coloidal (método Poliol).	27
2.2.2.2 Impregnación de partículas monometálicas Pd <sup>0</sup> coloidal.	28
2.3 Características del sistema de reacción.	29
2.4 Resumen.	30

---

<b>Capítulo III. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.</b>	32
3.1 Difracción de rayos x (XRD).	33
3.2 Fisorción de Nitrógeno (N <sub>2</sub> ).	36
3.3 Microscopía Electronica de Barrido (MEB).	40
3.4 Microscopia electronica de Transmisión (MET)	42
3.5 Resumen.	48
<b>Capítulo IV. CARACTERIZACIÓN CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES Pd/ <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</b>	49
4.1 Evaluación catalítica.	50
4.1.1 Reacción CH <sub>4</sub> -O <sub>2</sub>	50
4.1.1.1 Reacciones CH <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> en catalizadores Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> impregnados a partir de una solución de PdCl <sub>2</sub>	50
4.1.1.2 Reacciones CH <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> en catalizadores Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> impregnados con Partículas de Pd <sup>o</sup> sintetizadas por la ruta polio.	56
4.2 Resumen.	61
<b>Capítulo V. CONCLUSIONES.</b>	62
<b>Capítulo VI. BIBLIOGRAFÍA.</b>	66

---

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo.	7
<b>Figura 2.</b> Combustión catalítica de hidrocarburos como función de la temperatura.	11
<b>Figura 3</b> Diagrama de flujo del sistema de reacción, utilizado en este trabajo	30
<b>Figura 4.</b> Difractogramas de rayos X del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3$ tratadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ en atmosfera de aire.	35
<b>Figura 5.</b> Áreas BET para las muestras a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Degussa, b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ S/H, c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ C/1.5H, d) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ C/3.0H	37
<b>Figura 6.</b> Tamaño de poro de las muestras a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Degussa, b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ S/H, c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ C/1.5H, d) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ C/3.0H	38
<b>Figura 7.</b> Micrografías de SEM de las muestras a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Degussa, b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ S/H, c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ C/3.0H	41
<b>Figura 8.</b> (a) Posibles señales generadas al hacer interactuar el haz de electrones con la muestra y el tipo de información que proporcionan, y (b) representación esquemática de la sección transversal de los componentes de un Microscopio Electrónico de Transmisión.	43
<b>Figura 9.</b> A) Microfotografía de TEM de las patículas de $\text{Pd}^\circ$ sintetizados por la ruta de poliol, b) Distribución del tamaño de las nanopartículas de $\text{Pd}^\circ$ obtenidos a partir de la figura 9a.	44
<b>Figura 10.</b> A) Microfotografía de HRTEM de las nanopáticas de $\text{Pd}^\circ$ sintetizados por el método poliol a $145\text{ }^\circ\text{C}$ B) Análisis de EDX –HAADF de las nanopáticas de paladio en un área selecta.	46
<b>Figura 11.</b> Microfotografía de HRTEM de las nanopáticas de $\text{Pd}^\circ$ sintetizadas por el método poliol e impregandas sobre el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	47
<b>Figura 12.</b> Evolución del % de Conversión de $\text{CH}_4$ en función de la	51

---

temperatura en la reacción de  $\text{CH}_4 - \text{O}_2$  en diferentes soportes. Flujo 100 mL/min; 2.0 %  $\text{CH}_4$ ; 10.0 %  $\text{O}_2$  balance He.

**Figura 13.** Evolución del % de Conversión de  $\text{CH}_4$  en función de la temperatura en la reacción de  $\text{CH}_4 - \text{O}_2$  en diferentes catalizadores frescos. Flujo 100 ml/min; 4.0 %  $\text{CH}_4$ ; 10.0 %  $\text{O}_2$  balance He. 52

**Figura 14.** Evolución del % de Conversión de  $\text{CH}_4$  en función de la temperatura en la reacción de  $\text{CH}_4 - \text{O}_2$  en diferentes catalizadores usados. Flujo 100 mL/min; 4.0 %  $\text{CH}_4$ ; 10.0 %  $\text{O}_2$  balance He. 54

**Figura 15.** Evolución del % de Conversión de  $\text{CH}_4$  en función de la temperatura en la reacción de  $\text{CH}_4 - \text{O}_2$  en diferentes ciclos de reacción. Flujo 100 ml/min; 4.0 %  $\text{CH}_4$ ; 10.0 %  $\text{O}_2$  balance He 55

**Figura 16.** Variación del % conversión de  $\text{CH}_4$  en función de la temperatura en la reacción de  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  en el catalizador 1.0 % Pd/g- $\text{Al}_2\text{O}_3$  coloidal S/H. Flujo 100 mL/min; 2.0 %  $\text{CH}_4$ ; 10.0 %  $\text{O}_2$  balance He. Pd por poliol 57

**Figura 17.** Variación del % conversión de  $\text{CH}_4$  en función de la temperatura en la reacción de  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  en el catalizador 1.0 % Pd/g- $\text{Al}_2\text{O}_3$  coloidal S/H. Flujo 100 mL/min; 2.0 %  $\text{CH}_4$ ; 10.0 %  $\text{O}_2$  balance He. Pd por poliol. 58

---

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Catalizadores preparados de Pd con diferentes soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	26
<b>Tabla 2.</b> Resumen de parámetros para los catalizadores sintetizados determinados por Fisisorción de Nitrógeno ( $\text{N}_2$ )	39
<b>Tabla 3.</b> Temperaturas de <i>light-off</i> <sub>50</sub> medidas (°C) en diferentes catalizadores.	54
<b>Tabla 4.</b> Porcentaje de metano emitido a la atmosfera a diferentes temperaturas de <i>light-off</i> <sub>50</sub> medidas (°C) en diferentes catalizadores.	59

---

---

## Introducción.

El desarrollo de nuestra sociedad lleva consigo la demanda de más satisfactores, lo cual involucra una creciente demanda de energía, la cual está cubierta con los combustibles. Sin embargo esta demanda de combustibles produce también una gran cantidad de contaminación. Para satisfacer esta creciente demanda de energía la única solución viable es la utilización de fuentes alternas de energía, tales como biodiesel y la energía solar entre otras. Sin embargo aún falta mucho para poder usar de manera común estas formas de energía por su limitado desarrollo, por lo que convierte a las mejoras actuales en los combustibles fósiles la única alternativa viable a corto plazo es hacerlos más eficientes y por lo tanto menos contaminantes

Una alternativa que se ha propuesto es la combustión del gas natural que consiste principalmente de metano, que es el más limpio y más eficiente de todos los combustibles fósiles, debido a la menor producción de dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y a más liberación de energía térmica por unidad de dióxido de carbono producido. Por lo tanto, ha sido ampliamente aplicado en la generación de energía como en las centrales eléctricas y en la combustión en casas entre otros. Sin embargo, en la combustión convencional de gas natural, en teoría los únicos productos son en el agua y el dióxido de carbono, pero en la combustión convencional, el gas natural es generalmente quemado a temperaturas mayores de los  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . La conversión de metano no es completa en muchas aplicaciones de la combustión y por lo tanto en las emisiones lleva una cantidad de metano no quemado. Paralelamente a esta temperatura, los óxidos de nitrógeno son generados, sobre todo  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ , dos gases tóxicos que son precursores de la lluvia ácida.

Entonces el metano es el principal hidrocarburo emitido por los procesos de combustión funcionando con gas natural [1]. El metano es un gas que contribuye fuertemente al efecto de invernadero produciendo un calentamiento global de la atmósfera 23 veces mayor que el bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) [2].

El calentamiento global es uno de los problemas más graves que estamos enfrentando hoy. Según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), el calentamiento mundial a partir de mediados del siglo pasado es en gran parte causado por la excesiva liberación de gases de efecto invernadero (GEI) procedentes de la actividad del ser humano, tales como combustión de combustibles fósiles, lo que podría dar lugar a aumento global de temperatura del aire de  $1,1$  a  $6,4\text{ }^\circ\text{C}$  durante el siglo XXI, en contraste con  $0,74 \pm 0,18\text{ }^\circ\text{C}$  que aumento durante el siglo XX, estos cambios de temperatura

probablemente influirán fuertemente en el aumento del nivel del mar y el cambio en los patrones de precipitación [3].

En las discusiones sobre gases de efecto invernadero el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es generalmente el más voluminoso, pero el metano es también uno de los gas más potentes de efecto invernadero, así el dióxido de carbono constituye 26.9% de todos los gases de efecto invernadero, mientras que el metano contribuye 4-9% de los gases de efecto invernadero [4]. Aunque la emisión mundial molar de metano es mucho menos que los moles de CO<sub>2</sub> emitido, la potencia de metano por kilo es 23 veces mayor que de un kg de CO<sub>2</sub> en el potencial de calentamiento global (GWP).

La completa combustión de metano puede ser representada con la siguiente reacción:



La ecuación 1.1 muestra que durante la combustión de metano un mol de metano se convierte en un mol de dióxido de carbono. El CO<sub>2</sub> tiene un efecto invernadero mucho más bajo por mol de metano. La quema ideal de 16 toneladas de metano da 44 toneladas de CO<sub>2</sub>, pero el metano tiene 23 veces más alto el potencial de calentamiento atmosférico, por lo que se traducirá en una reducción del 88% de potencial de calentamiento atmosférico global. Por lo tanto, la conversión de las emisiones de metano en la combustión de gas natural para producir emisiones de dióxido de carbono como resultado daría una gran disminución en el calentamiento global por los gases de efecto invernadero.

Una forma de evitar la generación de metano no quemado por la combustión es lograr la combustión total pero esta sólo puede ocurrir en una cierta relación entre el combustible y el aire, es decir, dentro de los límites de inflamabilidad. Para

el metano el rango de inflamabilidad se encuentra entre 5 a 16% en volumen de metano en el aire. Fuera de este límite las mezclas son difíciles de quemar y por lo tanto no es adecuado como combustible en una combustión convencional; llevando a limitaciones en la utilización del gas natural como combustible. Por otro lado los óxidos de nitrógeno a la salida del sistema por las altas temperaturas, obligan a someter a los gases de la salida del reactor a un tratamiento adicional para eliminar los óxidos de nitrógeno y para la protección del medio ambiente.

Las emisiones de metano deben ser necesariamente reducidas y esto se puede llevar a cabo por medio de tratamientos catalíticos que lleven a cabo la completa combustión de metano a la salida del motor, o generador de energía. Sin embargo a pesar de los esfuerzos realizados para eliminar las emisiones de metano, no se ha encontrado hasta la fecha ningún sistema catalítico que sea realmente efectivo [5,6]. Esto es debido a la fuerte estabilidad de la molécula de metano.

El objetivo de este proyecto es explorar los efectos del uso de un catalizador a base de paladio sintetizado a escala nanométrica por métodos coloidales para ser usados en la combustión de metano en condiciones de exceso de oxígeno.

La reacción de combustión catalítica de metano fue probada variando los parámetros experimentales, como son diferentes soportes, diferentes masas de catalizador así como las condiciones de la síntesis del material activo. Para poder cuantificar y sacar una correlación entre estos factores y la actividad del catalizador.

Para finalmente, proponer un sistema catalítico capaz de responder a la eliminación de las emisiones de post-combustión generadas por un motor funcionando con gas natural, lo que trae consigo lo siguiente:

- a) La búsqueda y optimización de un catalizador que pueda eliminar los residuos hidrocarbonados (principalmente metano) y oxidar el monóxido de carbono.
- b) Este sistema catalítico debe poseer una gran actividad química.
- c) Resistir a la desactivación.
- d) Poseer una gran estabilidad térmica.
- e) Tener una baja relación de costo / actividad.

**Estructura de tesis:**

Esta tesis consta de cinco capítulos. El Capítulo 1 muestra las situaciones y problemas de las emisiones de metano, y la técnica de combustión catalítica como una solución que representa las motivaciones principales para este proyecto. En esta tesis se hace un análisis exhaustivo de la bibliografía existente en esta área y los conceptos fundamentales involucrados son revisados y se resumen en el Capítulo 2. El capítulo 3 describe las metodologías, el sistema de reacción para medir la actividad de los catalizadores, así como las rutas de síntesis de los soportes y las partículas metálicas, mientras que los resultados se analizan en el capítulo 4. Las principales conclusiones de la investigación actual con el potencial de este trabajo en base a los resultados obtenidos sobre este tema, se muestran en la parte final del capítulo 5.

# CAPITULO I.

---

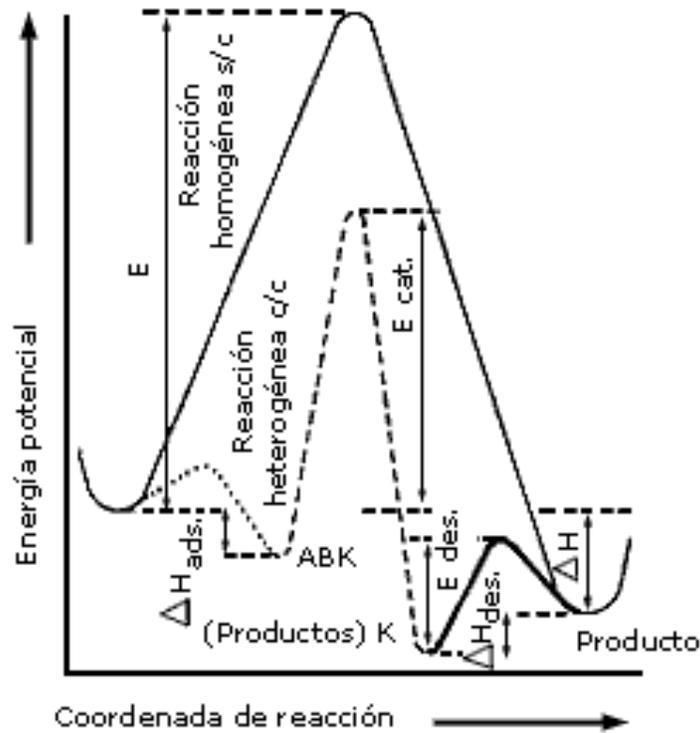
---

## Antecedentes y Conceptos.

### 1.1 Procesos catalíticos.

El término catálisis agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente in situ. Bajo tal condición la catálisis es una rama de la cinética química que se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas, tomando en cuenta el mecanismo con que tienen lugar a nivel molecular. La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas elementales, las cuales, en su conjunto, constituyen el mecanismo de reacción. La velocidad se define en términos de parámetros que pueden ser

medidos durante la transformación, así podemos definirla, por ejemplo como la variación de la concentración de uno de los reactivos que desaparece, o de uno de los productos que aparece en el sistema, con respecto al tiempo. Algunas de las definiciones que se han dado sobre un catalizador son las siguientes:



**Figura 1.** Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo.

- Es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.
- Es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.
- Es una sustancia que aporta centros activos para acelerar e incluso modificar mecanismos de reacción en los cuales la secuencia de etapas elementales

conducen a secuencias cíclicas en lo que respecta a dichos centros, es decir que se regeneran.

Una reacción puede llevarse a cabo en una, dos o más etapas denominadas elementales, durante las cuales participan las moléculas de reactivos intermediarios. En general, existirá una etapa más lenta que las otras y será ésta la que determine la velocidad global de la transformación. El efecto catalítico sobre una reacción implica reemplazar este paso por pasos alternos más rápidos que se llevan a cabo sólo en presencia del catalizador. Esto significa que la intervención del catalizador abre un camino nuevo a la reacción, compuesto de reacciones elementales con energía de activación menor (Figura 1). En la práctica este aumento de velocidad en presencia del catalizador es aprovechado para obtener velocidades de reacción adecuadas, pero a temperaturas mucho más bajas que las utilizadas en el caso de la reacción sin catalizador. Adicionalmente, lo que resulta en ocasiones mucho más valioso, es que por acción del catalizador se obtienen productos que no pueden obtenerse de otra forma.

## 1.2 Clasificación.

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones, es posible separar el fenómeno catalítico, de manera bastante general, en dos dominios independientes:

a) **Catálisis homogénea:** Donde todas las especies cinéticamente activas, incluido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también dentro de esta categoría el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, están en una misma fase líquida en la que debido a la solubilidad del gas, la transformación

se produce en el seno del líquido y no en la interfase gas-líquido. En este tipo de catálisis, las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más sencilla por ser más fácil el seguimiento de la cantidad de especies intermedias activas.

b) **Catálisis heterogénea**: donde el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta, muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

### 1.2.1 La Catálisis Heterogénea

La catálisis es esencialmente un fenómeno químico y la capacidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado muy particularmente con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

El primer proceso de catálisis heterogénea de importancia se presentó en el año 1875, utilizando platino para oxidar  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ , el cual era convertido a ácido sulfúrico por absorción en una solución acuosa del ácido. Este proceso vino a reemplazar al de cámaras de plomo para la fabricación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en el cual la misma serie de reacciones eran catalizadas por un catalizador homogéneo, óxidos de nitrógeno, a través del ácido nitrosilsulfúrico,  $\text{HNO}_5\text{O}_4$ . En el proceso de contacto, el platino fue reemplazado por un catalizador de óxido de vanadio y sulfato de potasio sobre el portador de sílica, que era menos susceptible al envenenamiento.

Existe cierta compatibilidad entre catalizador, reactivos y productos. Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química de catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el reactivo (o reactivos) se lleva a cabo en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido. Este requerimiento nos lleva al concepto de adsorción. La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Es por esto importante hacer una somera referencia a los dos tipos de adsorción conocidos y su relevancia en catálisis:

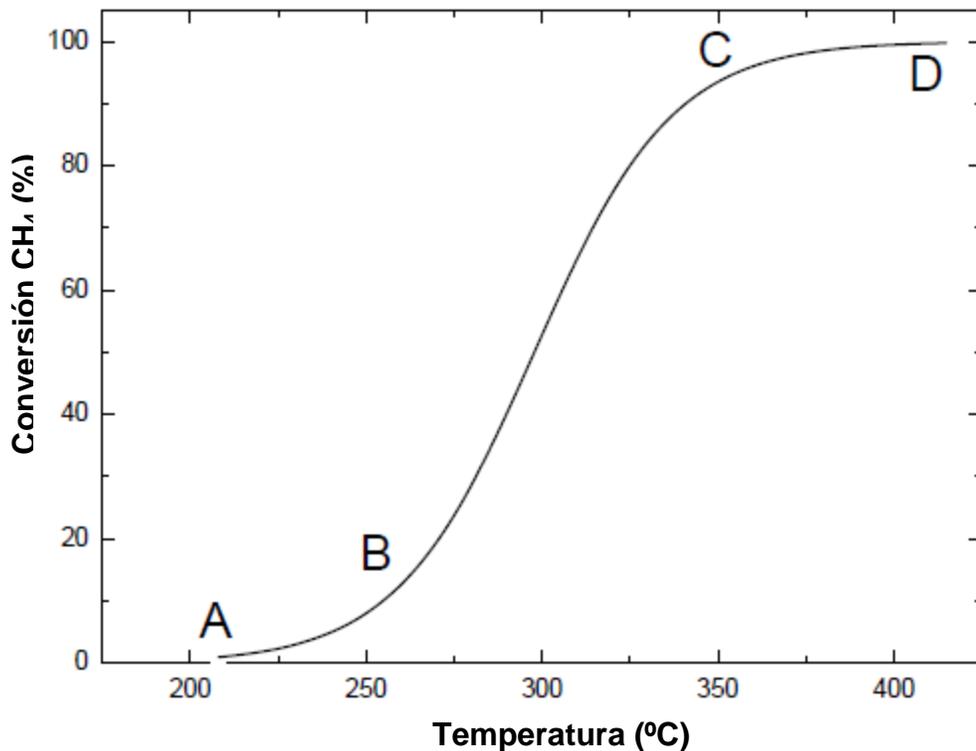
**a) Adsorción física:** que ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe re-arreglo electrónico en el sistema y sólo entran en juego fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares. Este tipo de interacción ocurre sin modificación alguna de la molécula y se le puede conocer también como fisorción. No tiene relevancia para el fenómeno de la catálisis y en el aspecto cinético sólo por efecto de masa, es decir que aumenta la concentración de moléculas en las cercanías de la superficie.

**b) Adsorción química:** Es el proceso en el cual la molécula se fija a la superficie a través de la formación de una unión química. De acuerdo con el trabajo de Langmuir, las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de cohesión del mismo tipo que las que se presentan entre los átomos que conforman las moléculas.

Algunas de las características de la quimisorción son:

- Hay especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.

- Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas o líquido) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.
- Como consecuencia de la interacción química en la superficie (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cierta cantidad de calor



**Figura 2.** Combustión catalítica de hidrocarburos como función de la temperatura.

Para que una reacción catalizada tenga lugar se requiere que la molécula primero sea quimisorbida en la superficie del sólido catalítico. Si van a reaccionar dos moléculas, al menos una de ellas debe estar quimisorbida.

El rendimiento catalítico general de catalizadores soportados con Pd de la combustión de metano en función de la temperatura se representa en la figura. 2,

de la figura de la referencia de Lee y Trimm [5]. Sobre esta base, un catalizador típico de combustión de metano se puede dividir en tres etapas:

1. Etapa de baja conversión, AB: a baja temperatura la actividad de los catalizadores no es alta, y sólo son conversiones bajas. Reacción intrínseca superficial es el paso de velocidad límite en esta etapa;
2. De encendido (ignición) etapa, BC: cuando aumenta la temperatura a un cierto nivel, los catalizadores se activan y las velocidades de difusión son también mucho más altas que en la etapa AB, por lo que el aumento de conversión de la reacción es rápido. Debido a que la combustión del metano es altamente exotérmica, con el aumento de la conversión una gran cantidad de calor se libera, causando el aumento adicional de la temperatura.
3. Etapa de alta conversión, CD: en esta fase la reacción continúa estable. la transferencia de masa y calor cada vez es más importante para la conversión global, y a temperaturas altas (por encima de 1200 K) algo de metano es convertido por el mismo gas de la reacción en fase homogénea, no en los catalizadores.

La mayoría de catalizador tiene la misma curva en forma de S, pero las temperaturas en la que se produce la mayor conversión hacen cambiar las pendientes de las curvas en forma de S en las regiones ABC dependiendo en gran medida del tipo de catalizador y la composición de los mismos.

### **1.3 Ventajas de la combustión catalítica.**

El fenómeno de la combustión catalítica de metano se comenzó a estudiar

desde 1818, con los estudios de Sir Humphrey Davy, y que al pasar los años, los convertidores catalíticos se convirtieron en un atractivo y prioritario tema de investigación, que se ha incrementado por sus diversas aplicaciones, especialmente por su uso como generador de energía y combustible para el transporte. Sin embargo el hecho de ser un gas con un potencial de calentamiento global de 23, lo convierte en un gas que no debe emitirse a la atmósfera y es ahí donde la combustión catalítica adquiere más fuerza. En comparación con la combustión homogénea, la combustión catalítica de metano tiene dos ventajas principales:

1. La combustión catalítica se produce a temperaturas mucho más bajas que la combustión homogénea. Esto significa menos pérdida de calor, los materiales para fabricar los reactores de combustión son menos complejos, así como mayor facilidad para controlar la reacción, y la generación de menos óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>).

2. La combustión catalítica no tiene límite de inflamabilidad. Su radio de acción es más versátil y sólo es necesario que la relación de composiciones aire/combustible sea adecuada permitiendo trabajar en atmósferas en exceso de oxígeno permitiendo que la combustión homogénea se realice. Por ejemplo, el metano se puede quemar en el aire sólo cuando tiene una proporción de 5% a 16% en volumen en el aire. A mayores o menores porcentajes que estos límites, no hay combustión homogénea-completa.

Debido a estas ventajas, la combustión catalítica se ha aplicado extensamente en muchas áreas, desde pequeños lechos catalíticos, hasta los convertidores catalíticos de los compuestos orgánicos volátiles (VOC's). Así también la combustión catalítica puede proporcionarnos excepcionales soluciones a los problemas de metano en la atmósfera discutidos anteriormente.

## 1.4 Catalizadores

En catalizadores soportados, El metal activo se encuentra disperso en otro material, incrementando así la superficie de los metales activos. Muchas veces soportes y metales interactúan entre sí. Como resultado de ello, con el apoyo del catalizador suelen tener mejor rendimiento porque las partículas del catalizador están bien dispersas en toda la superficie del soporte lo que resulta en más sitios activos. En segundo lugar, los catalizadores serán más estables con la ayuda de soportes. Como el núcleo del sistema de combustión catalítica, un catalizador ideal deberá tener ciertas cualidades:

1. Alta actividad.
2. La baja temperatura de ignición: como se dijo anteriormente, una baja temperatura de combustión reducirá la generación de NO<sub>x</sub>, y plantea límites menos graves en el diseño del reactor.
3. Alta estabilidad térmica: La combustión del metano es una reacción muy exotérmica y la temperatura del sistema catalítico aumentará rápidamente una vez que la reacción se ha iniciado, por lo tanto con la existencia del límite de transferencia de calor, la temperatura en los catalizadores es generalmente más alta que el de fase gaseosa. Así que la estabilidad térmica es crucial para las propiedades generales de los catalizadores.
4. Estable en su actividad y una alta resistencia a los venenos.
5. Un costo accesible.

6. No sea tóxico.

Por desgracia, ningún catalizador puede perfectamente cumplir con todos los requisitos anteriores, pero siguen las normas deseables por lo cual diferentes catalizadores pueden ser comparados.

### **1.4.1 Catalizadores basados en metales nobles.**

Las diferentes investigaciones muestran al Pd y al Pt, como los metales que poseen gran estabilidad y actividad en la oxidación de compuestos hidrocarbonados, y en el caso de Pt, una gran resistencia a compuestos azufrados, comparado con otros metales nobles. Además, presentan varias ventajas comparadas con los catalizadores de óxidos metálicos. Sin embargo los óxidos metálicos, son más atractivos desde el punto de vista económico.

### **1.4.2 Catalizadores basados en Paladio.**

Una de las preguntas que se han tratado de responder en los trabajos reportados es si, el Pd es sensible a la estructura o insensible a la misma en la oxidación de metano. Varios grupos han reportado que la reacción de oxidación es sensible a la estructura [6-10], pero también hay algunas sugerencias contradictorias [9]. Por otro lado, se ha buscado relacionar el efecto del tamaño de partícula en la oxidación de metano para obtener la frecuencia del turnover (TOF). Hicks y col. observaron un TOF de 0.2 y 1.3 s<sup>-1</sup> para pequeñas y grandes partículas respectivamente, sin embargo no hay un cambio significativo, en el valor de la energía de activación para ambas [11]. La sensibilidad a la estructura para la

oxidación de metano ha sido atribuida a la diferente reactividad para adsorber el oxígeno en la superficie del Pd [6,10]. Hicks y col. observaron, un aumento en el TOF en función del tamaño de las partículas de Pd. Baldwin y Burch [12] en otro trabajo no encontraron una clara correlación entre el tamaño de partícula y la velocidad de reacción.

Varios estudios de diferentes grupos de trabajo han determinado, basándose en estudios experimentales, que el Pd depositado en PdO es más activo que el PdO depositado sobre alúmina. Según Oh y col. [13]. Una película delgada de PdO en Pd metálico es más activa que el catalizador en bulto y el PdO es muy activo en la combustión de metano. Sin embargo Burch y Urbano [14] y Carstens y col. [15] observaron una alta actividad catalítica de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y PdO/ZrO<sub>2</sub> en la combustión de metano. En ambos casos, la actividad del metano se incrementa con el grado de oxidación de Pd hacia PdO. La oxidación de una capa de Pd hasta formar PdO sobre Pd es considerada el estado más activo en un catalizador soportado [16,17]. En general ahora se sabe, que el paladio, durante las reacciones de combustión, pasa de Pd metálico a PdO y que el estado de oxidación del paladio, desempeña un papel importante en la determinación de la actividad del catalizador [18-22].

Estudios de XPS y elipsometría se han empleado para determinar las características internas en el sistema Pd-soporte [9,23,24]. Los resultados de Haack y Otto [9] muestran que pequeñas partículas de PdO tienen mayor gran tendencia a ser cubiertas por depósitos de residuos hidrocarbonados de la oxidación incompleta de metano que los catalizadores de partículas de Pd mayores. Muy recientemente Choudhary y Banerjee [25] demostraron, que para los catalizadores que contienen PdO y Pd metálico, la actividad catalítica en la combustión, es controlada no solo por la concentración de PdO, sino también por la posición del PdO en el catalizador parcialmente reducido. Esos estudios revelaron que la actividad en la combustión inicial de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se incrementa con la oxidación de Pd en el catalizador (Pd<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Mars y Krevelen han propuesto que un mecanismo redox [9, 26-28], juega un papel importante en la oxidación de metano en los catalizadores de Pd. De acuerdo con este mecanismo, el primer paso involucra la reducción de PdO con metano, seguido por un segundo paso en el que, el Pd es re-oxidado por el oxígeno. Este mecanismo fue recientemente confirmado por Mueller [29] y también confirmado por los resultados de Choudhary y Banerjee [25].

Varios soportes han sido empleados con Pd para la oxidación de metano, como es la alúmina [7, 20, 21, 29, 27, 30-32], sílice [33], así como los óxidos metálicos [34-35], zirconia [36,37] o combinaciones de soportes [38-40] encontrándose interesantes resultados.

Un aspecto interesante en la actividad de Pd es el efecto del agua o componentes de azufre u iones de cloro. El CO y el agua son compuestos que inevitablemente se producen en la combustión y pequeñas cantidades de azufre se encuentran presentes en el gas natural. La presencia de iones de cloro provoca una fuerte desactivación en la oxidación de metano [41], así como la presencia de azufre causa la desactivación de Pd soportado en alúmina [42, 43], y en otros soportes [44]. Sistemas bi-metálicos que incluyen al Pd, han sido empleados para la combustión de alcanos de bajo peso molecular [45-53], ya que la presencia de un segundo metal, aumenta la resistencia de Pd a la desactivación por compuestos azufrados [54].

### **1.4.3 Catalizadores basados en platino.**

Aun cuando el Pd es el metal preferido para la combustión catalítica de CH<sub>4</sub>, bajo ciertas condiciones, los catalizadores basados de Pt han mostrado ser

superiores [54-56], en la combustión de todos los alcanos, con excepción del metano. Burch and Loader [57], sugieren que el Pt puede ser un componente de un catalizador multimetálico para el control de emisiones provenientes de la combustión del gas natural.

#### **1.4.4 Catalizadores basados en otros metales y óxidos metálicos.**

Pocos estudios existen en la literatura refiriéndose a catalizadores con otros metales como Rh [58-60] y Au [61-63], así como con óxidos metálicos [64-69] para la oxidación de metano. Recientemente Niuwenhuys y col. [70, 61, 71] reportaron una fuerte actividad en catalizadores de Au en la oxidación de metano depositados en alúmina. Además, encontraron una gran dependencia de la actividad para esta reacción con el tamaño de las partículas de Au. El CuO es un buen oxidante de metano, como fue mostrado por Marion y col. [72].

## Capítulo II

---

---

### **Preparación de los catalizadores y características del sistema de reacción.**

La combustión catalítica de metano ha tomado una gran importancia en los últimos tiempos debido principalmente a que el metano es el principal componente del gas natural [73]. El gas natural es una importante fuente de energía [74], además de ser muy abundante, se presenta como una alternativa para aplicaciones automotoras [75]. Los catalizadores de metales nobles son los más activos para la

oxidación de hidrocarburos. Se ha encontrado que los catalizadores a base de paladio son los más activos para la combustión catalítica del metano en condiciones altamente oxidantes [76]. Sin embargo, estos catalizadores presentan una actividad mediana durante la combustión de hidrocarburos con más de un átomo de carbono [77-79]. La actividad de paladio en la combustión de metano es debida a la facilidad de este metal de reaccionar con el oxígeno presente en el flujo gaseoso en un amplio intervalo de temperaturas [80-82].

Como se ha dicho anteriormente, el gas mayoritario en el gas natural es el metano y uno de los principales objetivos de este trabajo es eliminarlo a la menor temperatura posible.

En este capítulo se presenta la preparación de los catalizadores iniciando con la preparación del soporte por una ruta alterna buscando la mayor área posible, procediendo a la impregnación de la carga metálica 1.0 % en peso del total del catalizador por una impregnación tradicional, prosiguiendo por la síntesis de nanopartículas metálicas por el método poliol para su posterior impregnación en los soportes sintetizados, para finalmente mostrar el sistema de reacción utilizado en las pruebas de actividad de los catalizadores sintetizados

## **2.1. Preparación de los catalizadores.**

Para la preparación de los catalizadores se empleó el método de impregnación (se emplea este procedimiento por la gran facilidad de reproducibilidad de los catalizadores en condiciones equivalentes), involucrado primero el acondicionamiento del soporte y segundo la deposición de la fase activa en el soporte.

## 2.1.1 Preparación del soporte

Para la preparación de los catalizadores utilizados en esta investigación se utilizó gama-Alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), tanto comercial como sintetizada por el método coloidal.

### 2.1.2. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial.

El soporte comercial utilizado es gama-Alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Degussa) cuyas características son:

- Peso molecular: 101.96 gr/mol-gr.
- Tamaño de partícula: 0.063-0.200 mm (70-230 mesh ASTM).

La alúmina fue calcinada en aire a 600 °C, durante 6 horas, para obtener el 100% de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.1.3 Soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizados por la ruta coloidal.

Diferentes rutas de síntesis han sido desarrolladas para obtener soportes con altas áreas superficiales [83-86]. A la fecha una de las mejores opciones es el método sol-gel, sin embargo, éste tiene como principal desventaja el gran número de variables a controlar. Por tal motivo surgen métodos alternativos como la ruta coloidal, la cual tiene la ventaja de poder sintetizar productos nanoestructurados y

con tamaños pequeños de partícula lo que aportará una mayor área superficial, lo cual se logra mediante el control de la velocidad de hidrólisis. Esta ruta involucra en mucho el concepto de sol-gel, ya que partimos igualmente de alcóxidos solo que aquí el sol es estabilizado por medio de agentes surfactantes o poliméricos logrando detener o reorientar el crecimiento de las nanopartículas a un tamaño o forma definida. Esta técnica es capaz de lograr homogeneidad en los tamaños de las partículas metálicas de hasta el 95%. En la preparación de materiales por esta técnica también influye fuertemente, el solvente para efectuar la hidrólisis.

### **2.1.4 Preparación del $\text{Al}_2\text{O}_3$ neutro y en medio ácido por la ruta coloidal.**

La preparación del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bajo condiciones neutras se llevó a cabo colocando 290 mL de etilenglicol,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (DEQ) y 5.8 mL de butóxido de aluminio, Sigma Aldrich; grado reactivo; 98%) en un matraz de tres bocas de 1 L. La mezcla se dejó en vigorosa agitación durante 20 horas bajo atmósfera de nitrógeno,  $\text{N}_2$  (INFRA, 99.99%) a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionaron 725 mL de acetona al 98% para producir la hidrólisis y se dejó agitando durante 1 hora a temperatura ambiente y en atmósfera inerte. Se dejó reposando la suspensión coloidal durante 12 horas para después decantar el sólido precipitado, el cual fue lavado con una mezcla de agua/etanol 1:1 en volumen y secado en un rotovapor. El sólido seco se dejó a  $100^\circ\text{C}$  durante 12 hrs y posteriormente se trató térmicamente en una atmósfera de aire a  $600^\circ\text{C}$  durante 6 horas con una rampa de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

En el caso del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en medio ácido se realizó el mismo procedimiento que en medio neutro, con la diferencia que previo a la incorporación del alcóxido se le adicionó un catalizador ácido (1.5 mL , 3.0 mL de  $\text{HNO}_3$ ).

## **2.2 Preparación de los catalizadores**

### **2.2.1 Impregnación a partir de una solución iónica.**

Se prepararon catalizadores monometálicos de Pd. En la preparación de los catalizadores se empleó la alúmina previamente condicionada en un medio ácido (0.1N HCl).

Se utilizaron las siguientes sales:

Cloruro de Paladio Anhidro  $\text{PdCl}_2$  (marca Aldrich con una pureza mínima de 97%).

La impregnación consta de los siguientes pasos.

- Se coloca la cantidad de soporte en un matraz de destilación (5.0 gr en nuestro caso).
- Se adiciona la cantidad de HCl a partir de una solución 1N para tener 9 % de Cl total al preparar el catalizador.
- Se agita para homogenizar y se deja reposar por 15 minutos.
- Se adiciona la cantidad de la solución de  $\text{PdCl}_2$ , para tener 1.0 % en peso de Pd requerido a partir de la solución preparada.
- Se agita y se coloca en el rotavapor y se evapora por un lapso de 12 horas.

Después de la impregnación, el catalizador calcinado se expone a un flujo de aire durante 6 hrs. a 600°C. Los catalizadores monometálicos se muestran en la tabla 1.

Los cálculos para preparar el catalizador de 1% de Pd se ejemplifican en la siguiente secuencia:

Primero preparamos una solución de tricloruro de iridio para facilitar la manipulación de la sal

Pesamos un gramo de la sal y calculamos la cantidad que debe de Ir presente en la misma:

$$\begin{array}{rcl} \text{En} & 177,30 \text{ gr de PdCl}_2 & \text{_____} & 106.40 \text{ gr de Pd} \\ & 1 \text{ gr de PdCl}_2 & \text{_____} & X \\ & & & X = \underline{0.6001 \text{ gr de Pd}} \end{array}$$

Ahora calculamos la concentración al disolverla en 500 ml de metanol:

$$\begin{array}{rcl} 0.6001 \text{ gr de Pd} & \text{_____} & 500 \text{ mL.} \\ X & \text{_____} & 1 \text{ mL} \\ & & X = \underline{0.0012 \text{ gr/mL}} \end{array}$$

La dejamos en agitación por 72 hrs para garantizar la disolución de la sal

Finalmente la concentración de la solución es de  $\rho = 0.0012 \text{ gr/mL}$

Como se mencionó el catalizador será preparado en un medio ácido por lo que le adicionaremos a la alúmina ya acondicionada el 9.0 % de Cl en peso.

Calculamos el Cl requerido para preparar el catalizador.

$$\begin{array}{rclcl} 5 \text{ gr de} & \text{Al}_2\text{O}_3 & \underline{\hspace{2cm}} & 100\% \\ & X & \underline{\hspace{2cm}} & 9\% \end{array}$$

La solución al 9% es:  $X = 0.45 \text{ gr de Cl}$

El cloro requerido se toma de una solución de 0.1N de HCl, pero antes debemos saber qué cantidad se aportó por parte de la sal de paladio y procedemos de la siguiente manera:

Para preparar el catalizador al 1% Pd soportado en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tomaremos como base del cálculo 5 gr. de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Entonces

$$\begin{array}{rclcl} 5 \text{ gr de} & \text{Al}_2\text{O}_3 & \underline{\hspace{2cm}} & 100\% \\ & X & \underline{\hspace{2cm}} & 1\% \end{array}$$

$X = 0.05 \text{ gr de Pd se tiene que adicionar para tener el 1\% de paladio en peso del catalizador}$

Sabemos que en

1mL de solución de cloruro de paladio tiene 0.0012 gr de Paladio

X en 0.05 gr.

$X = 41.67 \text{ mL}$  será el volumen necesario para preparar el catalizador.

Para saber la cantidad de cloro que es necesario adicionarle a la solución se sabe que:

En 177,30 gr de PdCl<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ 106.40 gr de Pd  
 X gr de PdCl<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ 0.05 gr de Pd  
 Entonces: X= 0.0833 gr de PdCl<sub>2</sub>

Y que en 177,30 gr de PdCl<sub>2</sub> hay 70.90 gr de Cl.  
 En 0.0833 gr de PdCl<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ X

Por lo que X= 0.0333 gr de Cl

**Tabla 1. Catalizadores preparados de Pd con diferentes soportes de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Soporte		Ruta de Síntesis		Pd % peso	
			HNO <sub>3</sub>		Impregnación
A1	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Comercial	---	1.0	Solución
A2	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Coloidal	0.0	1.0	Solución
A3	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Coloidal	1.5	1.0	Solución
A4	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Coloidal	3.0	1.0	Solución
A5	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Coloidal	0.0	1.0	Coloidal

Entonces el cloro por adición a partir de la solución I N será:

*Cloro total (C<sub>t</sub>) – Cloro de la sal de Paladio (C<sub>Pd</sub>) = Cloro por adición (C<sub>a</sub>)*

Cloro total                      0.4500  
 Cloro de solución              0.0333  
 Cloro por Adición              0.4167 gr de Cl

Se calcula la cantidad de mililitros que debo adicionar a la alúmina para tener la concentración de cloro precisa de 9.0 % de Cl, a partir de la solución 1 N de HCl.

Sabemos que en una solución 1 N de HCl tenemos 35.45 gr de Cl, por lo tanto

35.45 gr de Cl<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ 1000 mL de solución

0.4167 gr de Cl<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ X

X= 11.75 mL de HCl 1N

## **2.2.2 Impregnación a partir de una solución coloidal.**

### **2.2.2.1 Síntesis de Pd Coloidal (Metodo Poliol).**

Las nanaopartículas de Paladio las hemos sintetizado por el método del poliol [17-19] bajo la siguiente ruta de síntesis buscando obtener partículas monometalicas altamente monodispersadas de pocos nanómetros y el procedimiento consiste en:

Se mezclaron en el matraz bola con tres bocas 20 ml de etilenglicol con 0.16 gr de Polivinilpirrolidona (PVP) de peso molecular de 40,000 g/mol y se combinaron con 0.0823 gramos del precursor de Pd en 9 ml de alcohol etílico. De la mezcla anterior se agregan 4.8 ml, se calentó la mezcla a 100 °C durante 3 horas de reacción de acuerdo al método poliol se recomienda una molaridad de del precursor de paladio en el rango de 0.01 M A 0.05 M y la utilizada en este caso fue una concentración dentro del rango de 0.025 M.

Un cambio de color de la solución de café claro a oscuro indicó la formación de nanopartículas metálicas de Pd. Esta reducción de los iones de Pd ocurrió a través de la siguiente reacción:



Posteriormente se dejó reposando la suspensión coloidal durante 12 horas para después lavar las partículas obtenidas con una mezcla agua/acetona 1:1 en volumen, y por centrifugación obtener las partículas obtenidas y la impregnación sobre los soportes seleccionados.

### **2.2.2.2 Impregnación de Partículas monometálicas Pd<sup>0</sup> coloidal.**

La cantidad de partículas de Pd<sup>0</sup> a partir del precursor de PdCl<sub>2</sub>, es la cantidad necesaria para obtener 1.0 % en peso de Pd del soporte seleccionado (5.0 gr de muestra  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Los 5.0 gr de muestra  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son diluidos en 100 mL de metanol y las partículas de Pd<sup>0</sup> también diluidas en 100 mL de metanol son mezclados en un matraz de destilación y se deja en el ultrasonido por una hora para posteriormente destilar la solución en el rotavapor por un promedio de 12 horas una vez seco el material ya se tiene listo el catalizador para probarlo en las reacciones seleccionadas.

## 2.3 Características del sistema de reacción.

Las pruebas catalíticas fueron llevadas a cabo utilizando un reactor de cuarzo de flujo tubular de lecho fijo con un diámetro externo de 10 mm. La muestra del catalizador (100 mg o 50 mg según el caso) se depositó sobre una membrana de cuarzo molido. Los gases de reacción medidos previamente por flujómetros máscicos individuales y mezclados en un homogenizador de entradas múltiples. La composición de los gases de las mezclas se muestra en las gráficas correspondientes, el flujo de alimentación fue de 100 mL/min. La actividad de la mezcla reaccionante fue medida a la salida del reactor por un cromatógrafo de gases Thermoscientific Trace Gc Ultra provisto con un detector de termoconductividad (TCD). Se utilizó una columna del tipo Carboxen 1006 Plot capilar de 30m X 0.53 mm para medir la evolución de los hidrocarburos. El lecho catalítico está provisto de un termopar para medir los incrementos de temperatura de manera continua, en el intervalo de 25°C hasta los 600°C. Los catalizadores se mantuvieron 15 minutos a cada temperatura de medición hasta obtener el estado de reacción estacionario.

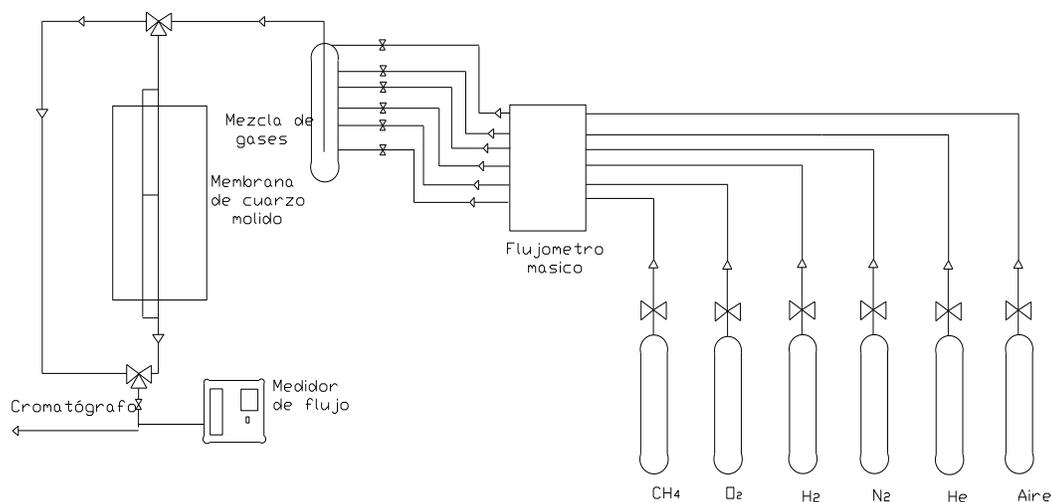
Se presenta en la figura 3 un diagrama general del sistema de reacción utilizado en la caracterización de los catalizadores por sus actividades catalíticas.

La conversión de cada reactivo X fue calculada según la siguiente ecuación:

$$\text{conversión}(\%) = \frac{X_o - X_f}{X_o} \cdot 100 \quad (2.3)$$

Donde:  $X_o$  = Es la concentración inicial de X introducido en el experimento

$X_f$  = Es la concentración final de X a la temperatura requerida



**Figura 3** Diagrama de flujo del sistema de reacción, utilizado en este trabajo

Durante las discusiones se empleará un término muy conocido en el área de catálisis que es la temperatura de light off o temperatura de disparo de un reactivo. Se refiere a la temperatura a la cual se obtiene un X porcentaje de conversión de reactivo. Para este trabajo la temperatura más importante es la temperatura de disparo al 50% de conversión o *light-off* al 50%. Que es el valor más empleado en la catálisis de post-combustión permitiendo comparar la actividad de diferentes catalizadores en condiciones de reacción definida.

### Resumen.

- Se prepararon catalizadores monometálicos de Pd por la técnica de impregnación, por impregnación convencional y por el método poliol, todos los catalizadores están soportados en  $\gamma$ -alúmina.

- Se diseñó, instaló y optimizó el sistema de reacción utilizado en la actividad catalítica.
- En los siguientes dos capítulos se discuten, los resultados de las respectivas técnicas de caracterización realizadas a los catalizadores sintetizados

## Capítulo III

---

---

### Caracterización físicoquímica.

La evaluación físicoquímica abarca importantes áreas incluyendo la identidad, cristalinidad, la morfología de las partículas, y la composición de las muestras. En éste capítulo se discuten las propiedades estructurales de las muestras mediante difracción de rayos X. La morfología del soporte fue determinado por microscopia electrónica de barrido y la de las nanopartículas de paladio fue determinada, usando microscopía de transmisión electrónica (TEM) y de alta resolución (HRTEM).

### 3.1 Difracción de rayos X (XRD).

Se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material usando Difracción de rayos X. Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda aproximada a  $1 \text{ \AA}$ , y se producen al excitar los electrones de las capas internas de un átomo. Dicho estímulo puede ser producido por electrones de alta energía. Cuando un electrón de alta energía golpea un material, al desacelerarse el electrón, cede energía, que es emitida en forma de fotones. Cada vez que el electrón golpea un átomo, cede una parte adicional de su energía, Cada interacción puede ser más o menos severa, por lo que en cada ocasión el electrón cede una fracción distinta de energía, produciendo fotones de longitudes de onda diferentes, dando origen a un espectro continuo. Si el estímulo original del electrón tiene la suficiente energía para excitar un electrón de un nivel inferior de energía, y pasarlo a uno superior. El electrón excitado no es estable y a fin de restaurar el equilibrio, el nivel inferior no ocupado se llena con electrones provenientes de un nivel superior. Este proceso propicia la emisión de un espectro característico de rayos X que es diferente para cada tipo de átomo, La emisión de fotones con una longitud de onda característica se sobreponen en una serie de picos sobre el espectro continuo; Esta longitud de onda es un tanto menor que los espaciamientos interatómicos típicos de un sólido, los cuales son del orden de  $2 - 3 \text{ \AA}$ . Por lo tanto, para los rayos X, un cristal se comporta como una rejilla de difracción tridimensional. Midiendo la separación de los máximos de Difracción de los rayos X por un cristal, puede encontrarse el tamaño de la celda unitaria y midiendo las intensidades, puede averiguarse información acerca del arreglo de los átomos dentro de la celda unitaria.

El uso de la difracción de rayos X como técnica para analizar la estructura de los cristales, inicia con el descubrimiento de los efectos de difracción de rayos X en

muestras de un monocristal, efectuado por Max Von Laue en 1912. Laue sugirió que los rayos X se podrían difractar al pasar a través de un cristal. La difracción surge como resultado de las interferencias entre ondas. Si las ondas parten de una fuente común, sus fases relativas dependen de sus longitudes de camino. La ubicación de los máximos de difracción fue explicada por W. L. Bragg basándose en un modelo muy simple en el que se supone que la radiación X se refleja especularmente desde los planos sucesivos (hkl) del cristal, y en el que los máximos de difracción sólo se encuentran para direcciones de incidencia y reflexión tales que las reflexiones de los planos adyacentes de un sistema interfieran en forma constructiva, con diferencia de fase de  $2\pi n$  radianes, en donde n es un entero.

Así, los haces fuertemente difractados deben propagarse fuera del cristal, en direcciones para las que se satisface la condición de Bragg.

$$n\lambda=2d \operatorname{sen}\theta \quad (3.1)$$

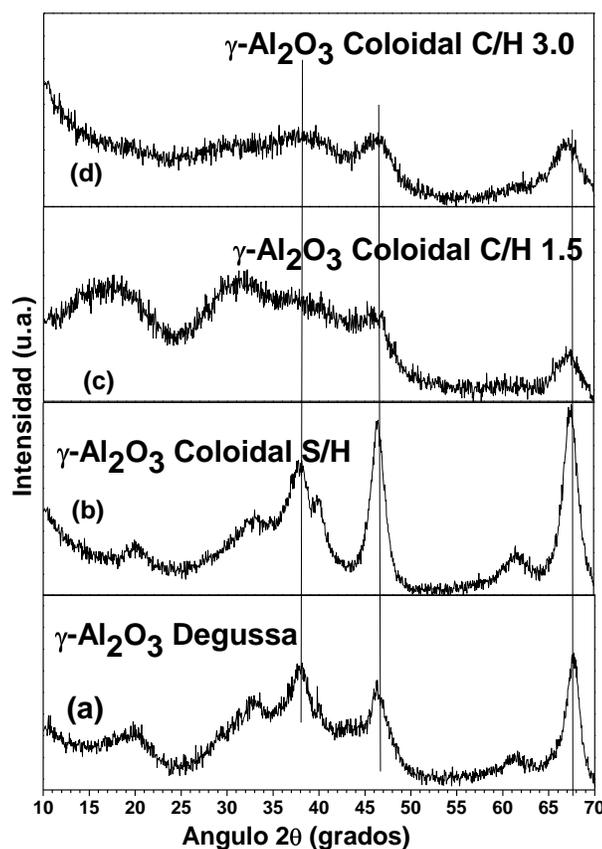
En donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia de separación entre planos atómicos adyacentes y  $\theta$  es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente.

Los espectros de difracción de rayos X para todas las muestras fueron obtenidos en un Difractómetro D8 Advance de Bruker, con radiación  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , con óptica primaria de haces paralelos y detector de centelleo. Las condiciones de análisis utilizadas para la caracterización de los materiales fueron corridas de  $5^\circ$  a  $90^\circ$  con incrementos de  $0.05^\circ$  y un tiempo de paso de 1 segundo.

La preparación de la muestra en polvo para su análisis por DRX consistió en moler finamente la muestra en un mortero de ágata y humedecerlo con acetona para asegurar una completa homogenización del semiconductor. Posteriormente, la

muestra fue colocada en un portamuestras y este a su vez fue posicionado sobre la regleta del equipo para dar inicio al barrido.

### 3.2 Análisis de los resultados de XRD.



**Figura 4.** Difractogramas de rayos X del soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tratadas a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  en atmosfera de aire.

La policristalinidad del soporte tanto comercial como sintetizado  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se puso de manifiesto mediante el análisis de difracción de rayos X (XRD), las

mediciones hechas a la matriz revelan la presencia de los picos características a la estructura cristalina de la fase gama, pudiéndose identificar que los picos que aparecen aproximadamente a 38.0, 46.3, 67.7, grados corresponden a los planos (1,1,0), (2,0,0), (3,0,0), de la gama alúmina [90], respectivamente como lo muestra los difractogramas de la figura 4.

Adicionalmente, se pudo distinguir que la intensidad de los picos disminuye conforme se incrementa la cantidad del catalizador de hidrólisis empleado ( $\text{HNO}_3$ ), lo cual es indicativo de una menor cristalinidad de las muestras analizadas.

## **3.2 Fisisorción de Nitrógeno ( $\text{N}_2$ )**

El área superficial de los soportes es otro de los factores que debe determinarse y que resulta trascendental en reacciones catalíticas.

La determinación del área superficial de los materiales analizados en este trabajo de tesis se realizó en un equipo de fisisorción de nitrógeno,  $\text{N}_2$ , NOVA 2000e Quantachrome Instruments, utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Para la determinación del área superficial se pesaron 150 mg de muestra en una celda de cuarzo diseñada para este análisis. Enseguida la celda fue colocada en la sección de pretratamiento donde se desgasificó por 3 horas a una temperatura de 300°C para asegurar la eliminación de agua y  $\text{CO}_2$  atrapados en los poros de la muestra. Una vez terminado éste proceso la celda fue conectada al sistema de análisis donde se aseguro una completa hermeticidad entre el equipo y la celda. El peso del gas adsorbido en la monocapa se relaciona con la expresión

de BET para conocer el área superficial (véase ecuación 3.1) y posteriormente el número de moléculas a través de la relación del tamaño.

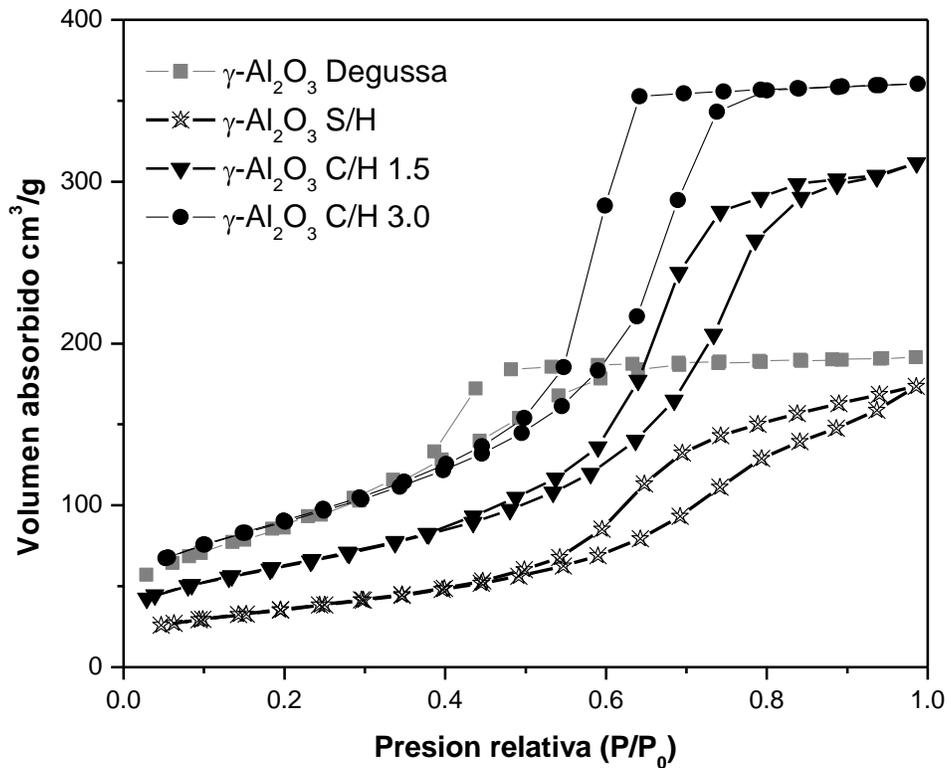
$$\frac{1}{W \left[ \frac{P_0}{P} - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad Ec. 3.1$$

Donde:

$W$  = peso del gas adsorbido a presión relativa,  $P/P_0$

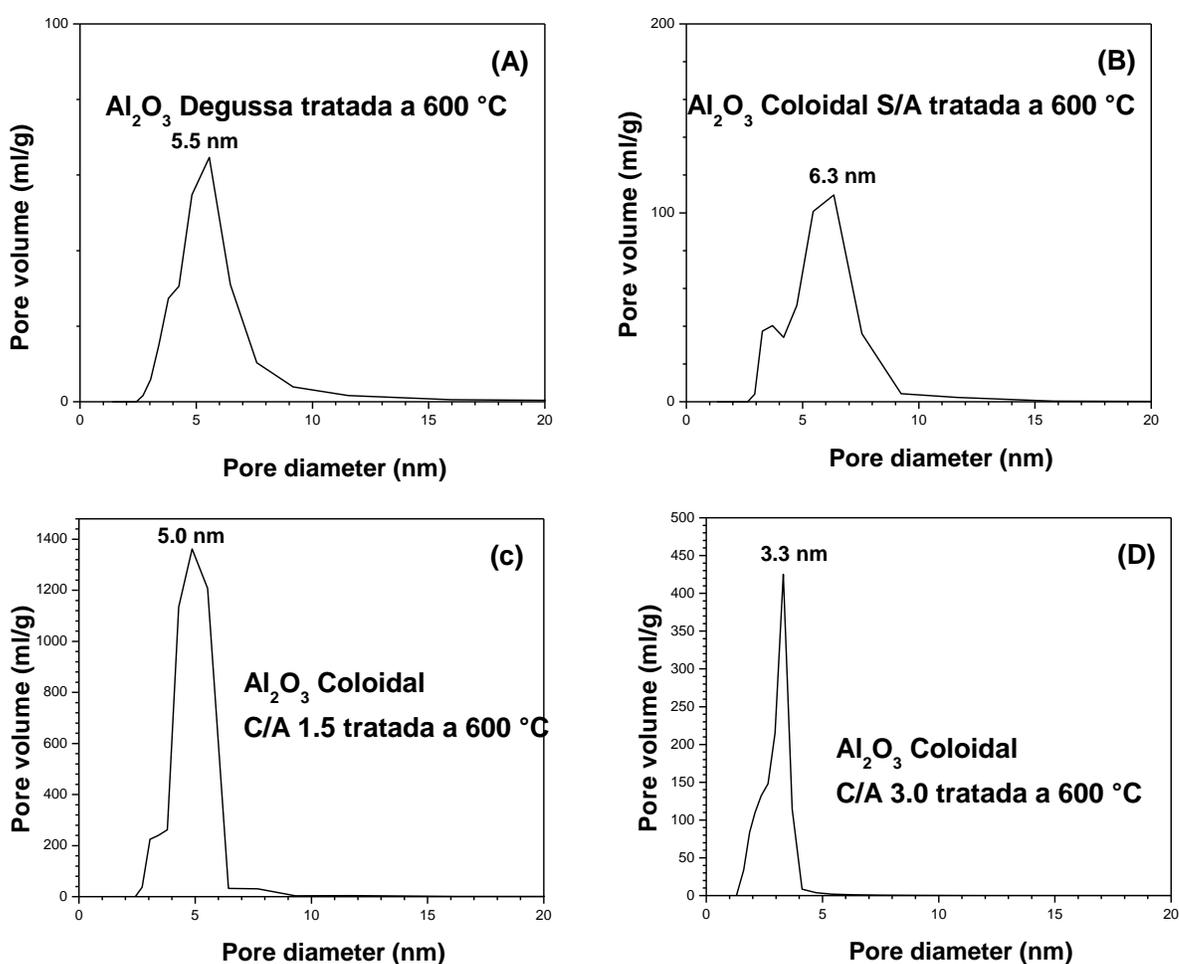
$W_m$  = peso del adsorbato de una monocapa de la superficie

$C$  = constante BET



**Figura 5.** Áreas BET para las muestras a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Degussa, b)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  S/H, c)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  C/1.5H, d)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  C/3.0H

La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permiten determinar las condiciones en las que se forma la monocapa ( $P/P^{\circ}=0.35$ ). A partir de estos datos y el peso del adsorbato se estableció el volumen de gas que compone la monocapa. Una vez graficados en la ecuación 3.1 se determinó el peso de gas adsorbido el cual se relaciona directamente con el número de moléculas de nitrógeno en la superficie a través del número de Avogadro ( $6.02 \times 10^{23}$  moléculas/mol) y entonces poder calcular el área superficial de la muestra.



**Figura 6.** Tamaño de poro de las muestras a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Degussa, b)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  S/H, c)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  C/1.5H, d)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  C/3.0H

En la figura 5 se muestran las gráficas de absorción y resorción para calcular el área BET de los soportes utilizados, en ellas podemos ver que a medida que se incorpora una mayor cantidad de catalizador de hidrólisis la forma de las isotermas cambian incrementando su área, los valores son reportados en la tabla 1, de manera análoga a medida que se tiene una mayor cantidad de catalizador de hidrólisis durante la síntesis se tiene un tamaño de poro más homogéneo y de menor tamaño pasando de 6.3 nm cuando no se incorpora catalizador de hidrólisis hasta 3.3 nm cuando se adicionan 3 mL de HNO<sub>3</sub> como catalizador de hidrólisis durante la síntesis las gráficas correspondientes son mostrados en la figura 6. Un resumen de los resultados se muestra en la tabla 2.

**Tabla 2.** Resumen de parámetros para los catalizadores sintetizados determinados por Fisorción de Nitrógeno (N<sub>2</sub>)

<b>Muestra</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>			
<b>Catalizador de hidrólisis (mL)</b>	---	<b>0</b>	<b>1.5</b>	<b>3.0</b>
<b>Area Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>130</b>	<b>225</b>	<b>325</b>	<b>430</b>
<b>Tamaño de poro (nm)</b>	<b>5.5</b>	<b>6.3</b>	<b>5.0</b>	<b>3.3</b>

En la tabla 2 podemos observar una tendencia entre el área superficial y el efecto del catalizador de hidrólisis durante la síntesis. Como era de esperarse, debido a que uno de los parámetros importantes dentro de la síntesis del material por sol-gel es el efecto del catalizador de hidrólisis (ácido utilizado), hay que destacar que se presenta una mayor área a una mayor cantidad de catalizador de hidrólisis muy probablemente porque la rutina de síntesis llevada a cabo permitió

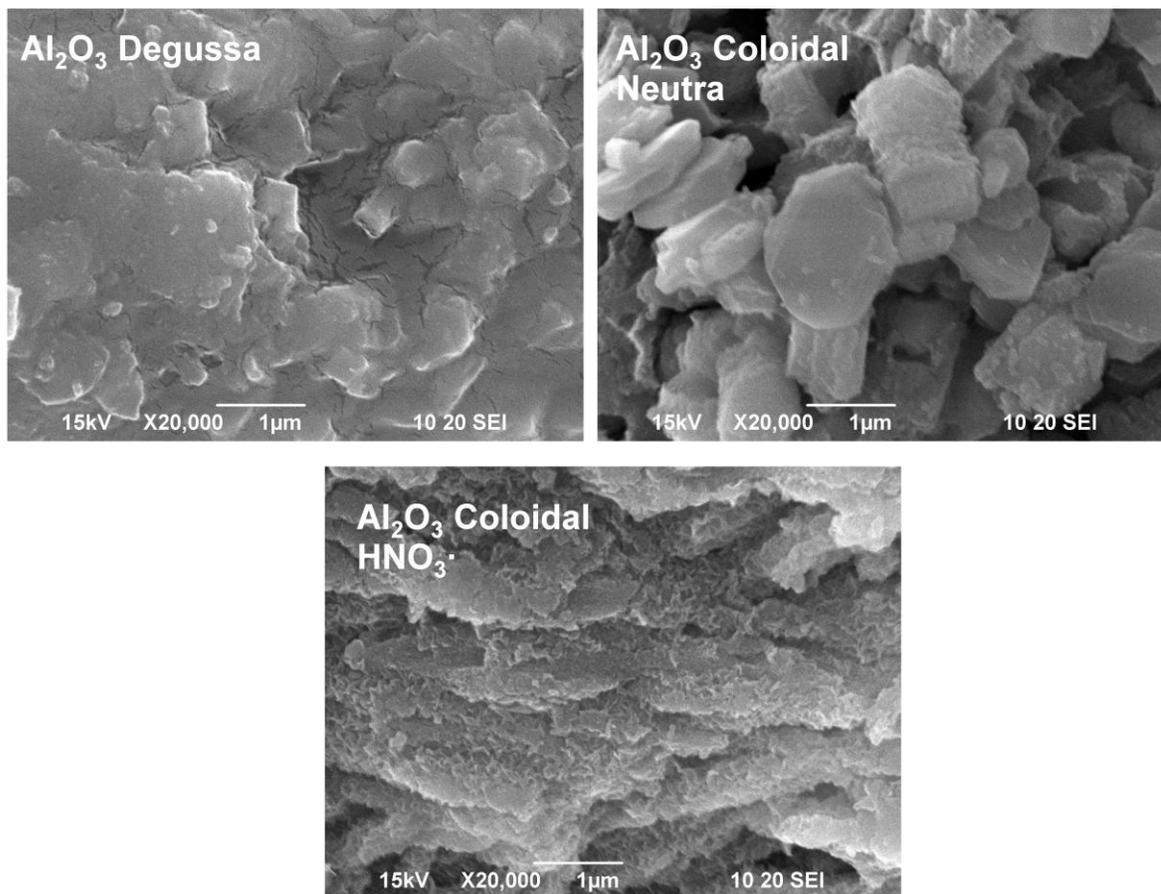
que la hidrólisis sea muy lenta lo que posiblemente facilitó el cambio de la porosidad del material [91-93].

### **3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).**

El principio del análisis de SEM consiste en hacer incidir sobre una muestra, un haz de electrones acelerados y energía conocida. El haz se focaliza sobre la superficie del material ocasionando un barrido que sigue una trayectoria de líneas paralelas. La señal emitida por los electrones y la radiación resultado del impacto del haz, se recoge a través de un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de las señales resultantes se reproducen conforme la sonda barre la superficie de la muestra y dependen de la composición elemental del material, la concentración así como la distribución de los elementos. El resultado es una imagen topográfica amplificada de la muestra

La caracterización de los soportes preparados en este trabajo de tesis, se realizaron en un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío marca JEOL JSM-6490LV, el cual cuenta con un sistema de microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS en inglés) marca OXFORD instruments. La metodología experimental para el análisis de las muestras, consistió en colocar una capa delgada del material a analizar sobre una cinta de carbón, la cual se adhiere sobre un portamuestras. Para ejecutar los análisis fue necesario recubrir las muestras con oro.

En la figura 7 se puede apreciar las diferencias morfológicas entre las muestras preparadas empleando diferentes proporciones del catalizador de hidrólisis ( $\text{HNO}_3$ ) y la alúmina comercial.



**Figura 7.** Micrografías de SEM de las muestras a)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Degussa, b)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  S/H, c)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  C/3.0H

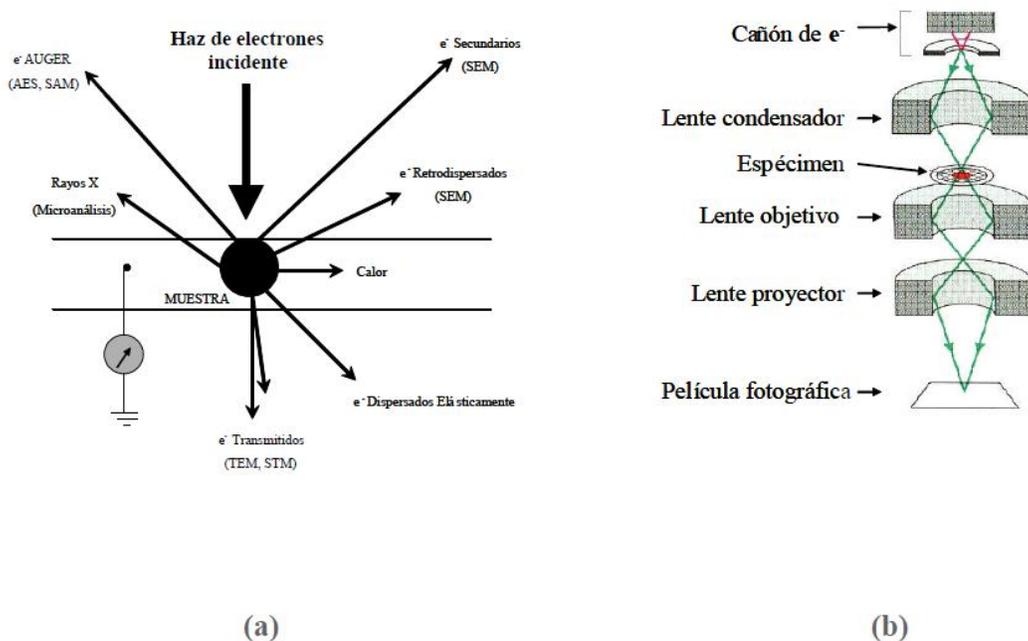
En el caso de la alúmina comercial figura 4a, muestra tamaños no claros sin una morfología homogénea, sin embargo para la alúmina sintetizada sin catalizador de hidrólisis figura 4b, la imagen muestra claramente aglomerados cercanos a  $1 \mu\text{m}$  que se van reduciendo conforme se incrementa el catalizador de hidrólisis durante la síntesis, como se observa en la figura 4c donde se observan aglomerados menores a  $0.25 \mu\text{m}$ , lo que concuerda con los resultados de área BET donde el área superficial alta obtenida en este soporte puede ser debido a menor tamaño de poro del material resultante a medida que aumenta la cantidad del catalizador de

hidrólisis. A partir de estas micrográficas se puede concluir que con una velocidad de hidrólisis más lenta se logró una mayor homogeneidad en la morfología de las muestras.

### **3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de Alta Resolución(HRTEM).**

La microscopia electrónica es la herramienta preferida para la visualización directa de las partículas nanométricas [94-95]. Es ideal para la medición del tamaño, su distribución, forma, cristalinidad y estructura de las partículas metálicas. En TEM, un haz de electrones de alta energía incide sobre la superficie de un material. El haz de electrones interactúa con el material, proporcionando una variedad de señales: rayos-X, fonones, electrones transmitidos, electrones difractados, etc., cada uno puede utilizarse para obtener diferente información, figura 5a. La información a partir de los electrones transmitidos es en forma de imágenes de la muestra por películas fotográficas o pantallas fluorescentes y es la base de TEM, ver figura 5b. La preparación de las muestras de dispersiones coloidales de partículas metálicas que se observan por TEM es simple, involucra la dispersión de una pequeña gota de la dispersión coloidal sobre una micro rejilla cubierta de una delgada película de carbono que sirve como soporte a las partículas y de material conductor evitando efectos de carga producidos por la acumulación de electrones sobre la superficie, efecto que apantalla la observación, formando un espejo de carga. Si la dispersión coloidal contiene una gran cantidad de aditivos, tales como polímeros, se deberá de diluir para obtener una vista clara. Los límites de resolución de un microscopio electrónico dependen del voltaje de aceleración y del coeficiente de aberración esférica. Hasta hace algunos años, no existían "lentes" o sistemas para corregir la aberración esférica pues estaríamos

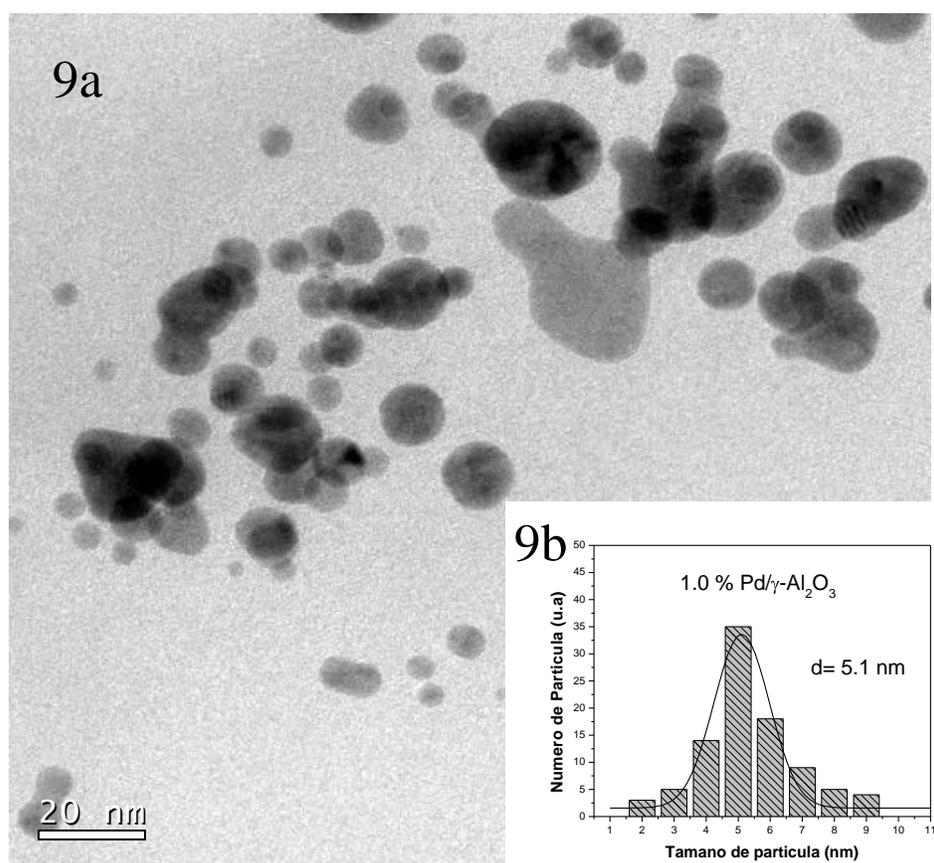
hablando de lentes electromagnéticas divergentes, hasta entonces, aumentar la resolución de un microscopio de transmisión significaba tener voltajes de aceleración altísimos, de 200 KeV hasta 1 MeV, sin embargo, recientemente se han desarrollado combinaciones de sextupolos que disminuyen notablemente la aberración esférica permitiendo que un microscopio de 200 KeV de una resolución hasta de 1 Ångstrom punto a punto. La microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM) permite la visualización directa de la estructura interna de las partículas nanométricas.



**Figura 8.** (a) Posibles señales generadas al hacer interactuar el haz de electrones con la muestra y el tipo de información que proporcionan, y (b) representación esquemática de la sección transversal de los componentes de un Microscopio Electrónico de Transmisión.

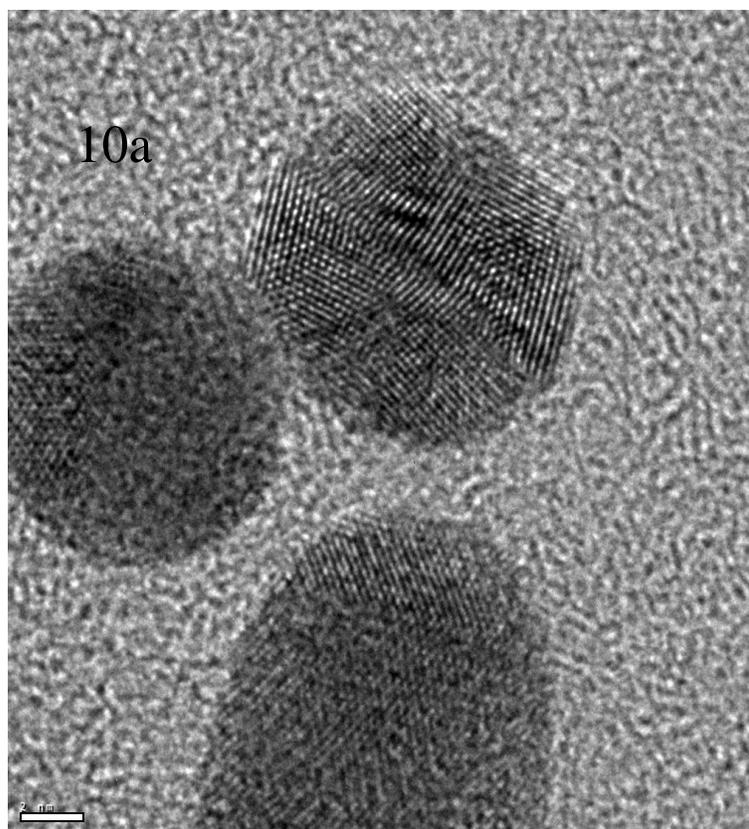
En este trabajo se utilizó un microscopio JEOL-JEM 200 para las observaciones por TEM y un microscopio FEI TITAN para las observaciones por

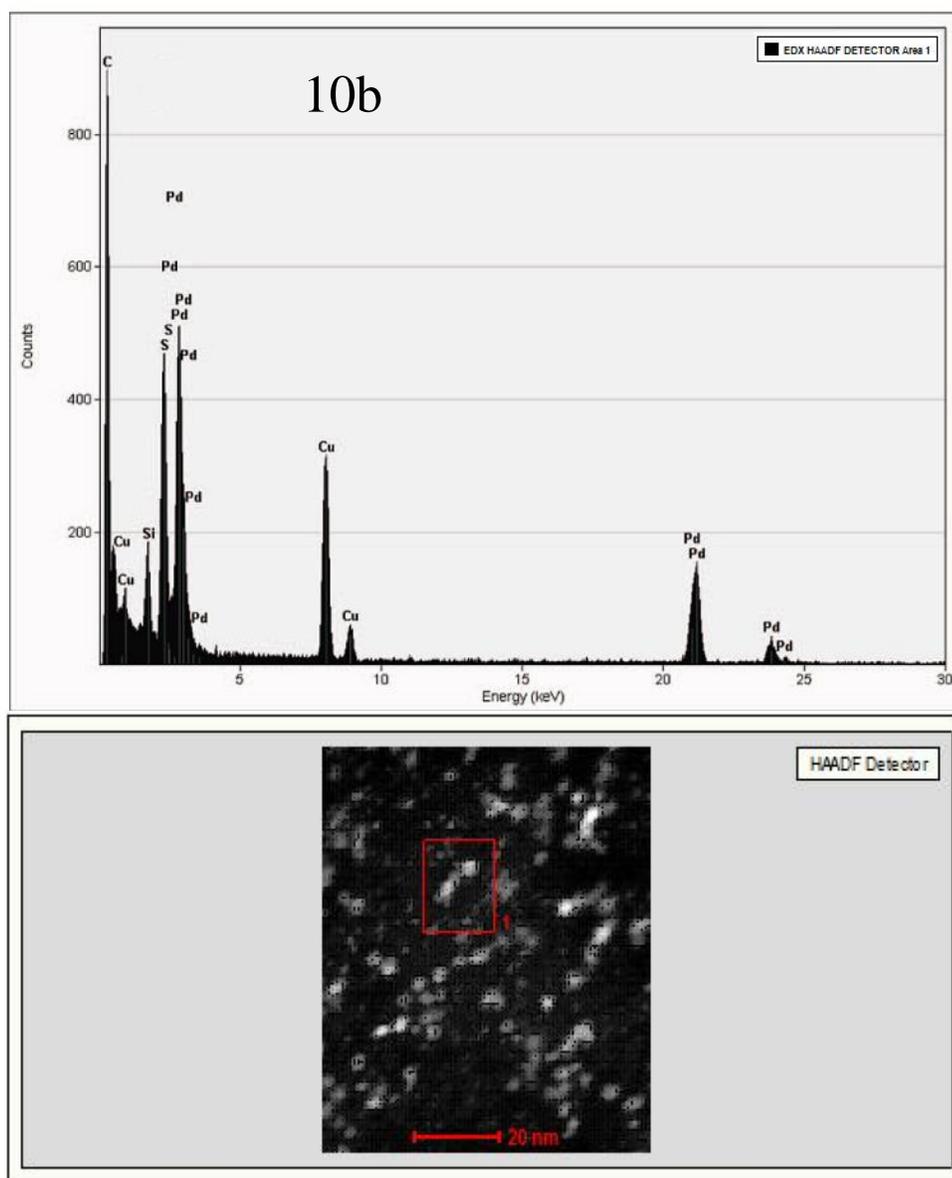
HRTEM. Las muestras para TEM, se prepararon dejando evaporar una gota de la suspensión coloidal de nanopartículas de oro, sobre rejillas de Cu recubiertas con carbono y Lacey carbono. La caracterización por TEM fue llevada a cabo con un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL operado a un voltaje de aceleración de 200 kV.



**Figura 9.** A) Microfotografía de TEM de las partículas de Pd<sup>0</sup> sintetizados por la ruta de poliol, b) Distribución del tamaño de las nanopartículas de Pd<sup>0</sup> obtenidos a partir de la figura 9a.

En la figura 9, se muestra la micrografía realizada a las partículas sintetizadas por la ruta poliol, Los puntos oscuros en estas imágenes son las partículas obtenidas, mostrando algunos aglomerados de mayor tamaño, al promedio. Se procedió a colocar la frecuencia de dichas mediciones en un histograma con el fin de estimar el diámetro promedio, éste se realizó mediante un ajuste gaussiano. La gráfica correspondiente al tamaño promedio de partícula de la figura 6 se muestra en la figura 6a con un tamaño promedio de 5.1 nm

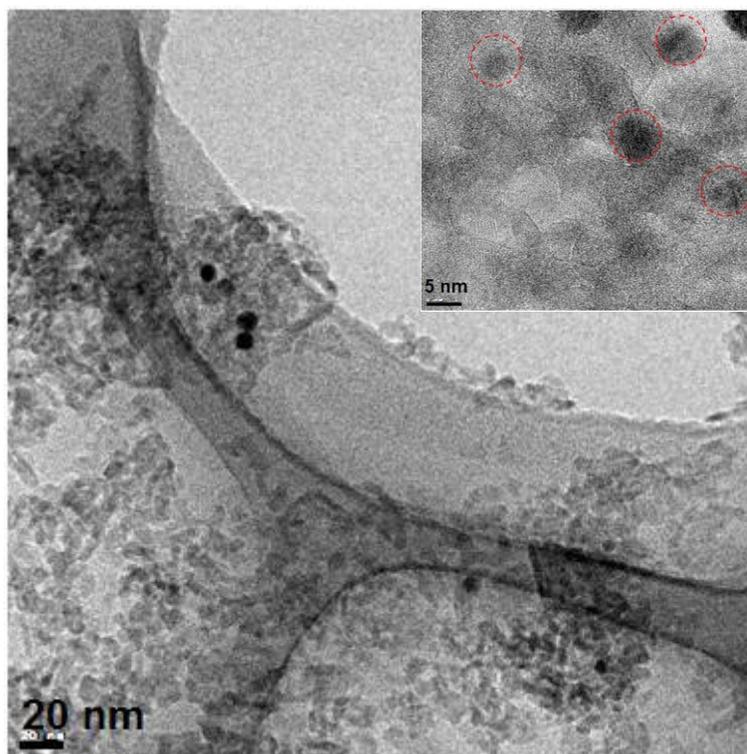




**Figura 10.** A) Microfotografía de HRTEM de las nanopaticulas de Pd<sup>0</sup> sintetizados por el método poliol a 145 °C B) Análisis de EDX –HAADF de las nanopartículas de paladio en un área selecta.

La figura 10a muestra la imagen HRTEM de las nanopartículas sintetizadas por el método poliol, en ella se muestra que la estructura del paladio es cúbica

centrada en las caras y la morfología de las partículas es cuasihemisférica, lo que confirma que el método poliol nos proporciona nanopartículas metálicas de paladio tal como se mostro por energía dispersiva de rayos X (EDX) HAADF(Alto Ángulo Anular de Campo Oscuro) en un área selecta a escala nanométrica y se sugiere en las referencias, lo cual confirma lo que se ha observado en sistemas similares de síntesis de nanopartículas anteriormente [87-89].



**Figura 11.** Microfotografía de HRTEM de las nanopartículas de  $\text{Pd}^0$  sintetizadas por el método poliol e impregandas sobre el soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Una vez sintetizadas las partículas por la ruta coloidal, se impregnaron en el soporte de alúmina sintetizado. La figura 11 muestra las partículas de Pd sintetizadas por la ruta coloidal en el soporte de alúmina, como se observa, las

partículas de paladio son fácilmente identificables y el tamaño se conserva muy cercano muy cercano a los 5 nm aun sobre el soporte después de la impregnación como se observa en el recuadro de la figura 11.

### Resumen.

- La incorporación de un catalizador de hidrólisis durante la síntesis de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  por la ruta coloidal incrementa fuertemente el área superficial obtenida, tal incorporación del catalizador de hidrólisis modifica el tamaño de poro obtenido.
- Paralelamente la cristalinidad es disminuida en los soportes a medida de que se incrementa el catalizador de hidrólisis durante la síntesis.
- La morfología es cambiada drásticamente por la incorporación del catalizador de hidrólisis durante la síntesis.
- Se logró impregnar los catalizadores tanto por una impregnación a partir de soluciones iónicas como a partir de partículas de Pd obtenidas por coloides.
- Se logró obtener partículas de Pd metálico a partir de la ruta poliol con tamaño promedio de partícula cercana a los 5 nm.
- El tamaño promedio aun con las partículas impregnadas se conserva cercano a los 5 nm.

## Capítulo IV

---

---

### Caracterización Catalítica de los catalizadores Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La combustión catalítica de metano ha tomado una gran importancia en los últimos tiempos debido principalmente a que el metano es el principal componente del gas natural. El gas natural es una importante fuente de energía, además de ser muy abundante, se presenta como una alternativa para aplicaciones automotoras. Como se ha dicho anteriormente, el gas mayoritario en el gas natural es el metano y uno de los principales objetivos de este trabajo es eliminarlo a la menor temperatura posible en condiciones típicas de un gas de poscombustión.

## 4.1 Evaluación Catalítica

Todos los materiales sintetizados por el método de impregnación fueron evaluados catalíticamente en la oxidación de metano. También se estudio el efecto sobre la actividad catalítica al agregar partículas coloidales de Pd<sup>0</sup> sobre los soportes. Todas las evaluaciones catalíticas se realizaron con 100 mg de catalizador, a una temperatura que va desde los 25 °C hasta los 600°C y un espacio de velocidad de 12,000 h<sup>-1</sup>

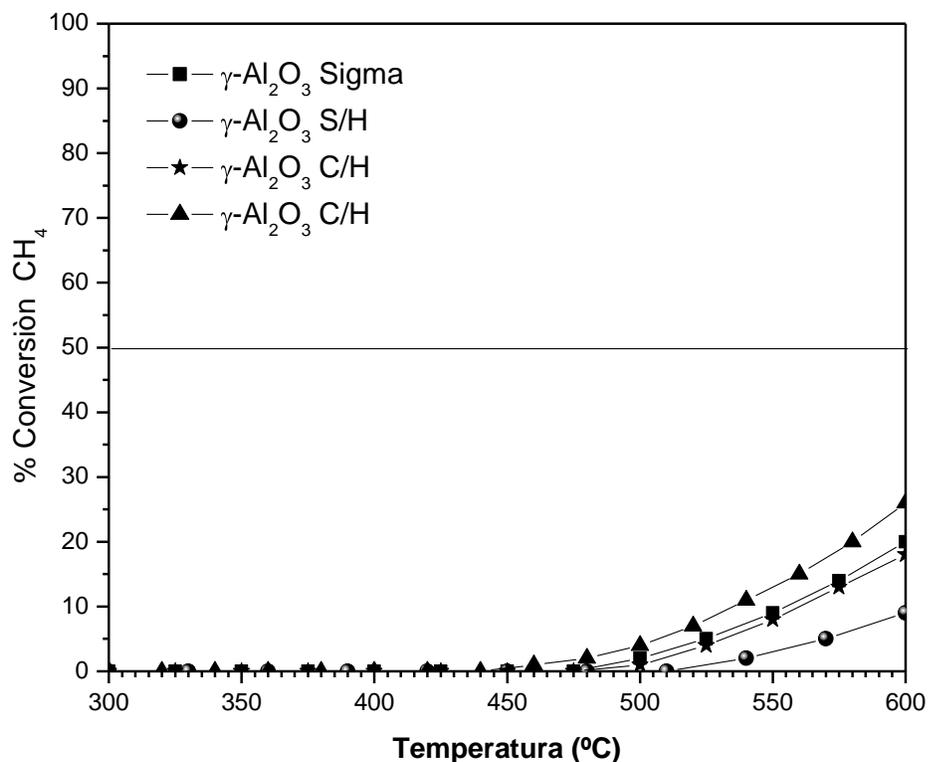
### 4.1.1 Reacción CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>

#### 4.1.1.1 Reacción CH<sub>4</sub> - O<sub>2</sub> en catalizadores $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnados a partir de una solución de PdCl<sub>2</sub>

Los soportes  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tanto comercial y los sintetizados por la ruta propuesta en esta investigación fueron tratados como catalizador y caracterizados por su actividad catalítica en la oxidación de metano, según la reacción

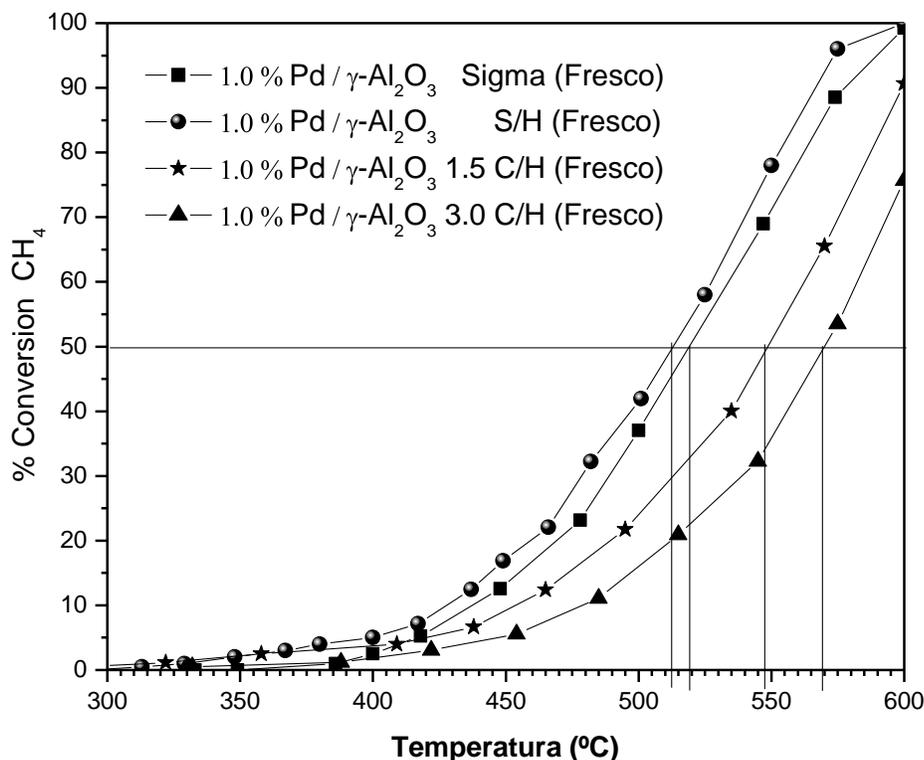


En la Figura 12, se representan las temperaturas de disparo ó *light-off*<sub>50</sub> de la  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratada como catalizador para la oxidación de metano (es decir se sigue el mismo procedimiento en la preparación como si fuera un catalizador mono-metálico). En esta figura se puede observar el valor de *light-off*<sub>50</sub> a temperaturas mayores de 600 °C en donde la presencia de sitios ácidos en el catalizador debido a la ruta de síntesis muestra una pequeña inactivación en la actividad de los catalizadores.



**Figura 12.** Evolución del % de Conversión de CH<sub>4</sub> en función de la temperatura en la reacción de CH<sub>4</sub> - O<sub>2</sub> en diferentes soportes. Flujo 100 mL/min; 2.0 % CH<sub>4</sub>; 10.0 % O<sub>2</sub> balance He.

Por otra parte en la figura 13 se representa la evolución del % de Conversión de CH<sub>4</sub> en función de la temperatura para los catalizadores frescos y en la Tabla 3 se representan las temperaturas de disparo ó *light-off*<sub>50</sub> de los catalizadores frescos para la oxidación de metano de los catalizadores con 1% paladio impregnado a partir de una solución PdCl<sub>2</sub>, sobre las diferentes alúminas sintetizadas. Cabe recordar que los catalizadores fueron previamente calcinados por 6 hrs en atmósfera de aire con el fin de eliminar el Cl residual presente en el catalizador.



**Figura 13.** Evolución del % de Conversión de CH<sub>4</sub> en función de la temperatura en la reacción de CH<sub>4</sub> - O<sub>2</sub> en diferentes catalizadores frescos. Flujo 100 ml/min; 4.0 % CH<sub>4</sub>; 10.0 % O<sub>2</sub> balance He.

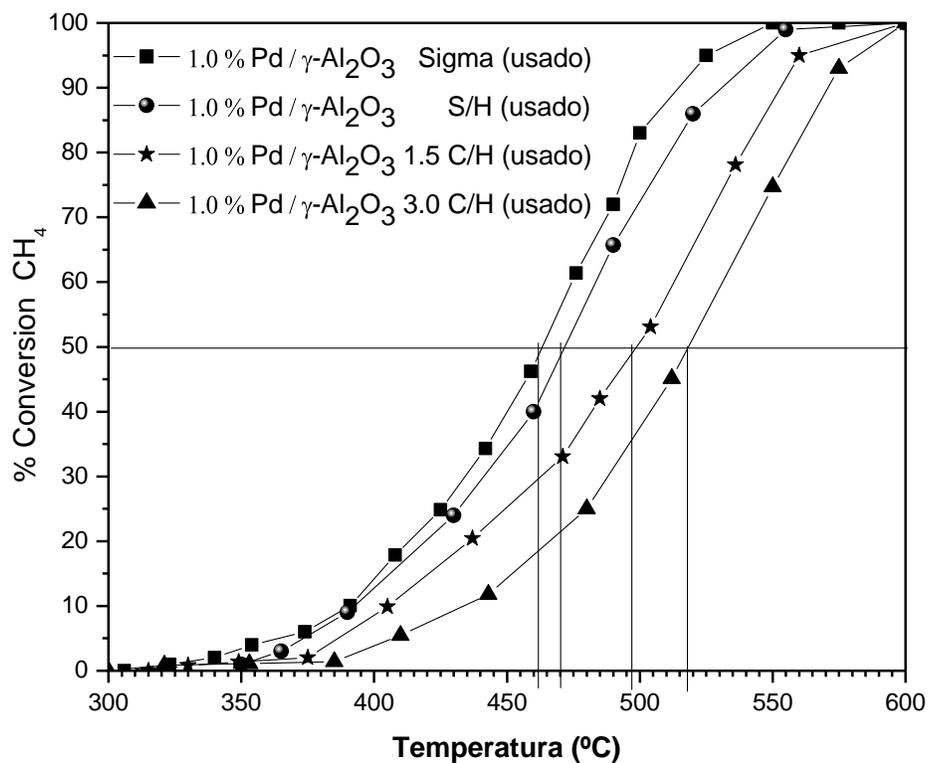
Para la muestra de 1.0 % Pd /  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sigma) podemos observar que el catalizador, presenta un valor de *light-off*<sub>50</sub> de 512 °C. Sin embargo los catalizadores soportados sobre la alúminas sintetizadas con diferentes proporciones de ácido nítrico como catalizador de hidrólisis presentan una menor actividad conforme se incrementa la cantidad del hidrolizante utilizado, debido probablemente a la cantidad de sitios ácidos que fueron creados por la utilización del catalizador de hidrólisis durante la síntesis [96,97]. Así, el catalizador de 1.0 % Pd /  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S/H presenta un valor de *light-off*<sub>50</sub> de 528 °C y el catalizador de 1.0 %

Pd /  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.5 C/H presenta un valor de 560 °C para que finalmente el catalizador de 1.0 % Pd /  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.0 C/H presente un valor de 582 °C. Así mismo, la actividad es función del tamaño de nanopartícula y el hecho de tener una mayor área implicaría la formación de nanopartículas más pequeñas lo que probablemente se ve influenciado en la actividad del catalizador. Esta dependencia de la actividad en función del tamaño de partícula ha sido observada en otros sistemas metálicos [98-99].

Una vez medida la actividad de un catalizador fresco, éste es enfriado hasta temperatura ambiente. Inmediatamente después, se repite la reacción en este mismo catalizador, (que se denominará usado), bajo el mismo flujo de reacción.

Estos resultados se muestran en la Figura 14, donde se puede observar la evolución del % de Conversión de CH<sub>4</sub>, en función de la temperatura de reacción, en los catalizadores usados. En la Tabla 3 también se representaron las temperaturas de disparo ó *light-off*<sub>50</sub> de la oxidación de metano en los catalizadores usados.

Si se comparan los valores de la Tabla 3, se puede observar que todos los catalizadores usados mostraron una mejoría en la actividad en la temperatura de *light-off*<sub>50</sub> con respecto a sus homólogos frescos. Esto se debe a que durante el transcurso de la primera medición, debido a la presencia del oxígeno en la mezcla, el Pd adquiere su fase más estable y activa que es la de PdO [100-101]. Estudios anteriores muestran que por rutas similares de impregnación con el mismo precursor de Pd que en catalizadores usados, la fase PdO ya está completamente formada y en los catalizadores frescos aun hay PdCl<sub>2</sub> residual lo que inhibe su actividad tal como ha sido reportado por diversos autores [102].

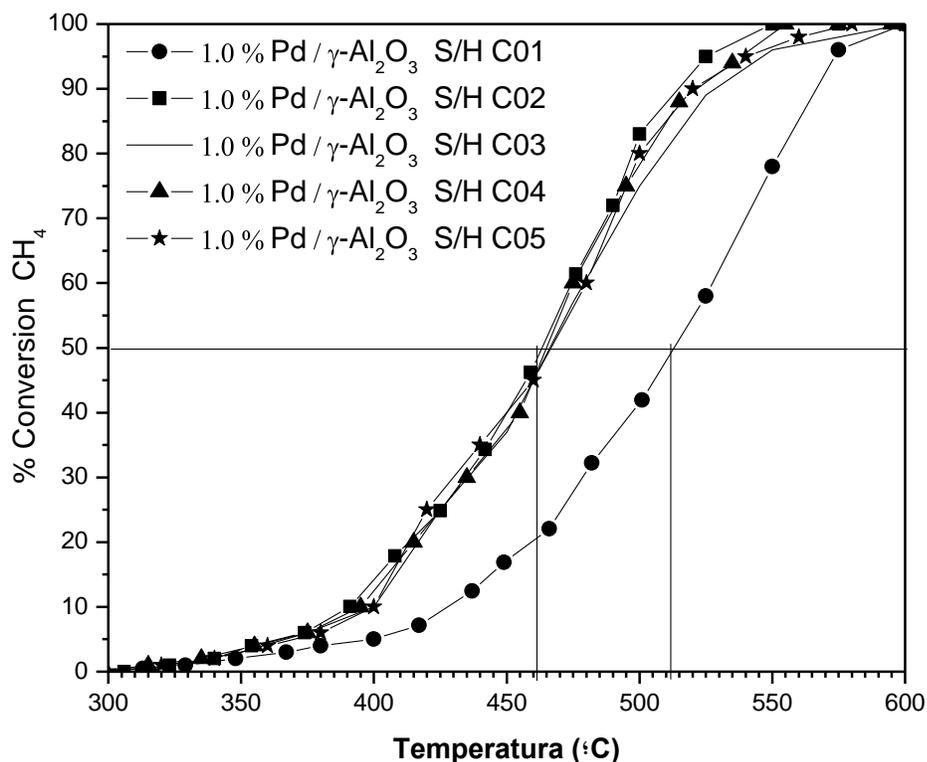


**Figura 14.** Evolución del % de Conversión de CH<sub>4</sub> en función de la temperatura en la reacción de CH<sub>4</sub> - O<sub>2</sub> en diferentes catalizadores usados. Flujo 100 mL/min; 4.0 % CH<sub>4</sub>; 10.0 % O<sub>2</sub> balance He.

**Tabla 3.** Temperaturas de *light-off*<sub>50</sub> medidas (°C) en diferentes catalizadores.

Propiedades del Catalizador							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizada	Cat Hidro mL	% wt Pd	Área m <sup>2</sup> /gr	Tamaño poro A°	Tem. (°C) <i>light-off</i> <sub>50</sub>		Masa del catalizador mgr
					Reacción Primera	Reacción Segunda	
1.0 % Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S/H	1.0	1.0	225	6.3	512	461	100
1.0 % Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C/H	1.5	1.0	325	5.0	547	497	100
1.0 % Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C/H	3.5	1.0	430	3.3	569	519	100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Comercial		1.0					
1.0 % Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sigma	----	1.0	130	5.5	519	470	100

Los resultados presentados en este inciso, mostraron que los catalizadores de 1.0 % Pd /  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S/H presentan la mayor actividad para la oxidación de metano; Por lo tanto, tomando en cuenta la relación: actividad/costo, se utilizará el soporte de este catalizador como base para las siguientes pruebas de actividad.



**Figura 15.** Evolución del % de Conversión de CH<sub>4</sub> en función de la temperatura en la reacción de CH<sub>4</sub> - O<sub>2</sub> en diferentes ciclos de reacción. Flujo 100 ml/min; 4.0 % CH<sub>4</sub>; 10.0 % O<sub>2</sub> balance He SV: 12,000 h<sup>-1</sup>.

Para corroborar la estabilidad del catalizador de 1.0 % Pd /  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S/H, se realizaron reacciones consecutivas sobre el catalizador. Obteniéndose una estabilidad en cuestión de actividad como se muestra en la figura 15. Donde las temperaturas de conversión se mantienen por más de 5 ciclos de actividad cercanas a los 460 °C.

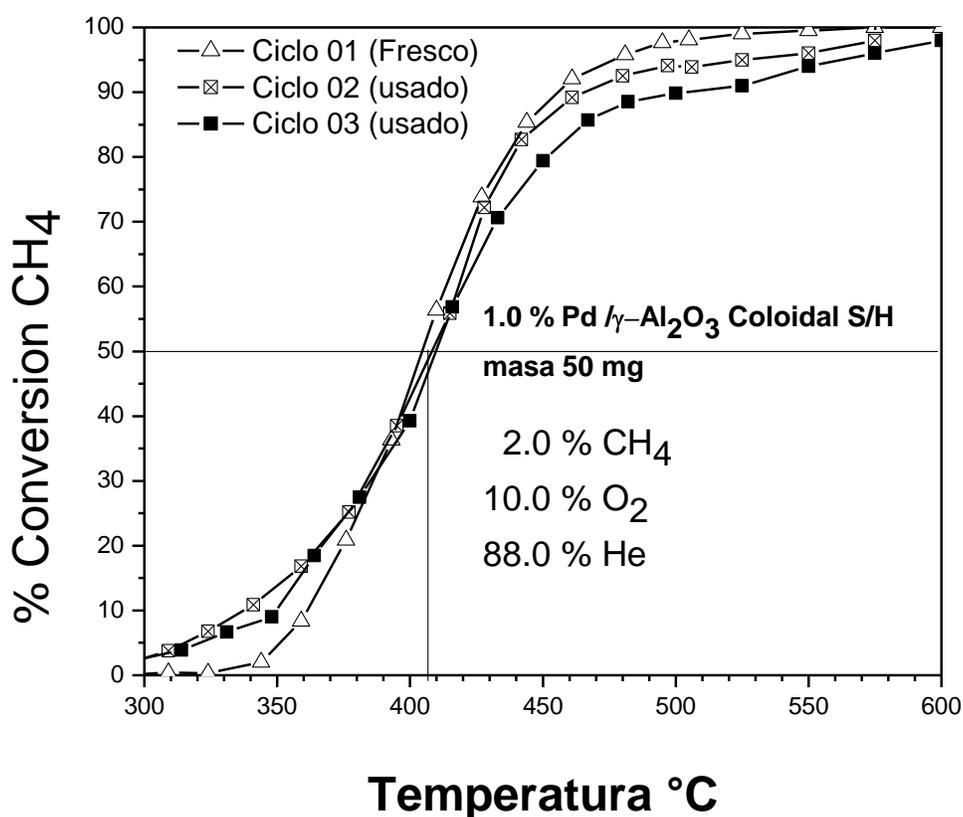
#### 4.1.1.2 Reacción CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> en catalizadores $\gamma$ – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnados con partículas de Pd<sup>0</sup> sintetizados por la ruta Poliol.

Buscando incrementar la actividad de un catalizador con una carga metálica de 1 % la literatura muestra que partículas sintetizadas por rutas coloidales a niveles nanométricos han mostrado gran actividad en reacciones modelo [103-104], por lo que se sintetizaron partículas metálicas de Pd por la ruta Poliol y una vez sintetizados se impregnaron en el soporte sintetizado que fue seleccionado  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S/H y se midió su actividad bajo las mismas condiciones que los otros catalizadores.

En la Figura 16, se representan las temperaturas de disparo ó *light-off*<sub>50</sub> del catalizador sintetizado a partir de alúmina sin utilizar catalizador de hidrólisis durante la síntesis, además de ser impregnado con partículas metálicas sintetizadas por el método poliol. Para el catalizador 1.0 % Pd /  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S/H podemos observar que presenta un valor de *light-off*<sub>50</sub> de 412 °C (en estas pruebas se utilizaron solo 50 mg de catalizador). Sin embargo cuando se realizó un segundo ciclo es decir, el catalizador es enfriado hasta temperatura ambiente e Inmediatamente después, se repite la reacción en este mismo catalizador, (que se denominará usado), con el mismo flujo de reacción. Se observa que la actividad del catalizador es similar a la del primer ciclo o catalizador fresco por lo que se realizó un tercer ciclo confirmándose la misma actividad al tener una temperatura de *light-off*<sub>50</sub> cercanos a los 410 °C.

Este resultado es muy importante ya que con una menor cantidad de catalizador se logró obtener una actividad mucho mejor que con los catalizadores anteriores, la causa principal de esta actividad puede ser debida a que las

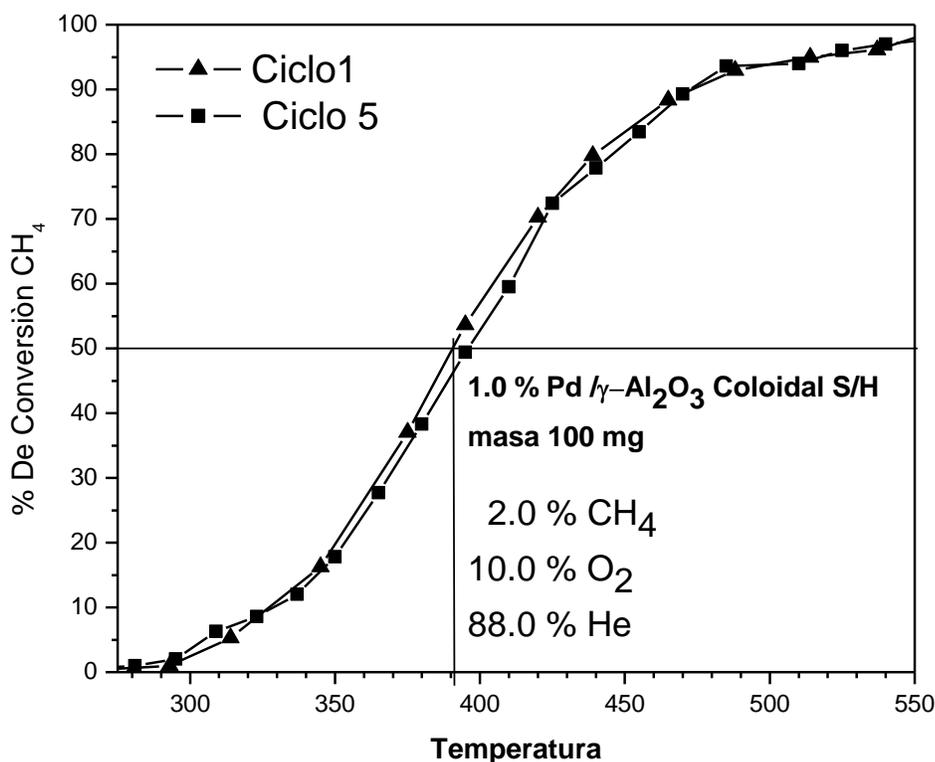
partículas metálicas impregnadas tiene un tamaño homogéneo promedio cercano a los 5.1 nm lo que garantizaría una mayor dispersión de las partículas de Pd, Sin embargo los catalizadores obtenidos al impregnar las partículas de Pd tienen un estado metálico tal como se mostró en los resultados de HRTEM y de acuerdo a la ecuación 2.1., por lo que se esperaría que al estar en contacto con el oxígeno de la atmósfera de reacción se oxidarán dando paso al PdO [104].



**Figura 16.** Variación del % conversión de CH<sub>4</sub> en función de la temperatura en la reacción de CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> en el catalizador 1.0 % Pd/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coloidal S/H. Flujo 100 mL/min; 2.0 % CH<sub>4</sub>; 10.0 % O<sub>2</sub> balance He. Pd por poliol

Esto puede ser debido a que la oxidación de metano se lleva a cabo por un mecanismo del tipo Mars y Krevelen, en el cual el CO producido por la reacción

reduce las partículas de Pd y simultáneamente a que el O<sub>2</sub> presente lo oxida, lo que hace que conserven su estado metálico las partículas de paladio.



**Figura 17.** Variación del % conversión de CH<sub>4</sub> en función de la temperatura en la reacción de CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> en el catalizador 1.0 % Pd/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coloidal S/H. Flujo 100 mL/min; 2.0 % CH<sub>4</sub>; 10.0 % O<sub>2</sub> balance He. Pd por poliol.

Posteriormente se realizaron pruebas de actividad con 100 mg de catalizador obteniéndose una mejor actividad en la oxidación de metano al obtenerse una temperatura de *light-off*<sub>50</sub> de 391 °C, este mejor resultado puede explicarse debido al mayor tiempo de contacto que tiene el gas al pasar por el

catalizador, similares resultados se obtuvieron para los ciclos subsecuentes realizados en el catalizador, tal como se muestra en la figura 17.

Con los resultados expuestos se confirma la hipótesis de que es posible modificar las propiedades físicoquímicas de un catalizador tradicional Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de nuevas rutas de síntesis para obtener un sistema que tenga una buena actividad en la eliminación de gases de tipo invernadero, como el metano, tal como se muestra en la siguiente tabla. Con el catalizador modelo propuesto observándose que desde temperaturas bajas inicia la actividad del catalizador 1.0 % Pd /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S/H impregnado con partículas metálicas de Pd<sup>0</sup>, incrementándose sustancialmente a medida de que aumenta la temperatura.

**Tabla 4. Porcentaje de metano emitido a la atmosfera a diferentes temperaturas de *light-off*<sub>50</sub> medidas (°C) en diferentes catalizadores.**

Nombre del catalizador	Soporte $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Masa mg	% Wt Pd	Precursor de impregnación	% de CH <sub>4</sub> emitido a la temperatura de <i>light-off</i>					
					300	350	400	450	500	550
1.0 % Pd / g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sigma)	Degussa	100	1.0	Sol. PdCl <sub>2</sub>	100	99	87	66	28	3
1.0 % Pd / g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S/H	Sintetizado	100	1.0	Sol. PdCl <sub>2</sub>	100	98	86	61	18	0
1.0 % Pd / g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C/H 1.5	Sintetizado	100	1.0	Sol. PdCl <sub>2</sub>	100	99	91	75	50	12
1.0 % Pd / g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C/H 3.0	Sintetizado	100	1.0	Sol. PdCl <sub>2</sub>	100	99	96	86	63	25
1.0 % Pd / g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S/H	Sintetizado	50	1.0	Sol. Pd <sup>0</sup>	97	89	59	16	6	2
1.0 % Pd / g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S/H	Sintetizado	100	1.0	Sol. Pd <sup>0</sup>	96	81	45	17	6	1

En la tabla 4 se muestran los resultados de actividad de los diferentes catalizadores utilizados a diferentes temperaturas, como se puede observar a 400 °C se tiene que la utilización del mejor catalizador propuesto logra la eliminación de

un 55% de las emisiones de metano lo que ayudaría fuertemente a disminuir los efectos del cambio climático.

Sin embargo para lograr tales actividades se debe separar el metano de los compuestos de azufre que generalmente lo acompañan en el gas natural proveniente de los odorizantes llamados mercaptanos que le dan el olor característico al gas natural, Al oxidarse dichos compuestos producen el SO<sub>2</sub> que inhibe fuertemente a los catalizadores de paladio, por lo tanto deben de separarse de los residuos de postcombustión de gas natural. Por lo tanto para asegurar la actividad del catalizador es necesario diseñar un sistema de filtración donde seamos capaces de separar el SO<sub>2</sub> de todos los gases de postcombustión de gas natural, que puede ser desarrollado en una investigación posterior.

- **Resumen**

- La actividad de los catalizadores muestra una dependencia con la dispersión de Pd en la oxidación de metano.
- El mejor catalizador impregnado de forma tradicional por costo / actividad en la oxidación de metano es el 1.0 % Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S/H en la oxidación de metano.
- El catalizador muestra su mejor actividad en la oxidación de metano cuando ha sido usado o activado previamente.
- La incorporación de partículas de paladio metálicas sintetizadas por el método poliol provoca un aumento en su actividad catalítica en la oxidación en metano.
- Los catalizadores presentan una gran resistencia y estabilidad en condiciones extremas de actividad.

- La utilización del mejor catalizador propuesto logra la eliminación de un 55% de las emisiones de metano a 400°C lo que ayudaría fuertemente a disminuir los efectos del cambio climático.

## Capítulo V

---

---

### Conclusiones.

El problema del abatimiento de  $\text{CH}_4$  es de importancia prioritaria, e investigaciones profundas y costosas se han realizado para resolverlo y se siguen realizando a nivel mundial. La combustión de este gas genera cantidades de  $\text{CH}_4$  las cuales son una de las causas del efecto invernadero que ha conducido al aumento del calentamiento global de nuestro planeta y por consecuencia, al aumento de catástrofes climatológicas como potentes huracanes y sequías sin precedentes que se han presenciado en los últimos años.

De la revisión bibliográfica efectuada para la realización de esta tesis, se pudo concluir que, los procesos catalíticos podrían ser de utilidad para el

abatimiento de  $\text{CH}_4$  en las emisiones contaminantes. Los mejores catalizadores encontrados antes de esta investigación, han sido aquellos contruidos a base de Pd soportado en óxidos metálicos, depositados por impregnación de manera tradicional mostrando actividades cercanas a 450 °C. Sin embargo, esta temperatura seria adecuada disminuirla aun mas y con el desarrollo de los materiales nanoestructurados que presentan nuevas propiedades. Esta constatación nos condujo a formular la hipótesis siguiente: El diseñar partículas metálicas por rutas alternas de síntesis con tamaño nanométrico, morfología controlada e impregnadas en soportes tradicionales, puede potencializar la actividad de estos catalizadores disminuyendo la temperatura de *light-off* en la eliminación de gases de tipo invernadero, como el metano.

Para demostrar nuestra hipótesis, se investigó el efecto de la presencia de partículas de paladio metálico sintetizado por la ruta coloidal (poliol), en la reacción  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  en los catalizadores de 1.0 % Pd / $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los resultados obtenidos mostraron que la incorporación de un catalizador de hidrólisis durante la síntesis afecta fuertemente la actividad del catalizador. Sin embargo, los catalizadores de Pd presentan una actividad baja en la oxidación del hidrocarburo a medida de tener una mayor área superficial. Por lo que se seleccionó el mejor soporte y se impregnó con partículas metálicas sintetizadas por el método de Poliol con el fin de generar una activación del catalizador en la combustión de  $\text{CH}_4$ , como se propuso inicialmente.

Las determinaciones obtenidas demostraron que el catalizador de 1%Pd /  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  donde el Pd es sintetizado por partículas metálicas, presenta una alta actividad para la oxidación de  $\text{CH}_4$  durante la reacción  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ . Los sistemas catalíticos en esta investigación son de interés industrial en la construcción de convertidores catalíticos para el abatimiento total de  $\text{CH}_4$  emitido por motores funcionando con gas natural.

El proceso catalítico encontrado en esta tesis combinado con un sistema de separación de gases permitirá el uso del gas natural como fuente de energía alterna sin aumentar las emisiones de CH<sub>4</sub> en la atmósfera. La aplicación industrial de dicho proceso evitaría en parte el aumento del efecto invernadero y del cambio climático global de nuestro planeta.

Finalmente podemos resaltar los siguientes puntos de esta investigación

- Se diseñó, instaló y optimizó un sistema de reacción utilizado en las mediciones de actividad catalítica.
- Se sintetizaron catalizadores monometálicos de Pd con una gran estabilidad, resistencia térmica y una buena dispersión.
- Se demostraron los siguientes hechos:
  1. La ruta propuesta para la síntesis del soporte proporciona áreas grandes.
  2. El área obtenida se ve aumentada por la presencia de un catalizador de hidrólisis y esta aumenta en función de la cantidad de catalizador de hidrólisis usado.
  3. Se logró la síntesis de partículas metálicas de Pd<sup>0</sup> por el método poliol de tamaño promedio de 5.1 nm.
  4. Que la oxidación de metano sigue un mecanismo de oxidación – reducción tipo Mars-Van Krevelen
  5. La impregnación de las partículas sintetizadas por la ruta poliol incrementan fuertemente la actividad del catalizador, en la oxidación de metano.

6. La utilización de el catalizador de 1.0 % Pd /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado a partir de nanopartículas de Pd<sup>0</sup> sintetizadas por el método poliol, proporciona un medio efectivo para eliminar un 55 % de metano a 400 °C y un 83 % a 450°C. lo que ayudará a disminuir fuertemente el metano emitido a la atmósfera.
7. Este nuevo sistema catalítico nanoestructurado puede eliminar las emisiones de metano en condiciones de exceso de oxígeno a temperaturas menores a 400°C, que combinado con un sistema de separación del SO<sub>2</sub> evitaría el envenenamiento por azufre.

## Capítulo VI

---

---

### Bibliografía.

- [1] W.E. Liss y col., GRI Report-92/0123(1992).
- [2] "Resumen para responsables de políticas" por el IPCC: Clima Change 2007: The Physical Science Basis. Contribución del Grupo de Trabajo I al Cuarto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático Cambiar. [http://ipcc-g1.ucar.edu/wg1/Report/AR4WG1\\_Print\\_SPM.pdf](http://ipcc-g1.ucar.edu/wg1/Report/AR4WG1_Print_SPM.pdf) de julio 2009.
- [3] J.c: MacCarty y col. Catal. Today 47(1999)5
- [4] B.W.L. Jang Catal Today 47(1999)103.
- [5] Lee, J. H., and Trimm D. L, (1995). Catalytic combustion of methane. *Fuel Processing Technology* 42 (2-3): 339–359
- [6] R.F. Hicks, C. Christiani, P. Forzatti, Catal. Special. Period. Rep. 13(1997)85.

- [7] P. Briot, M. Primet, Appl. Catal. 69(1991)301.
- [8] P.L. Haack, K. Otto, Catal. Lett. 34 (1995)31.
- [9] C.A. Mueller, M. Maciejewski, R.A. Koeppel, A. Baiker, Catal Today. 47(1999)245.
- [10] H. Widjaja, K. Sekizawa. K. Eguchi, H. Arai, Catal. Today 35(1997)197.
- [11] F.H. Ribeiro, M. Chow, R.A. Dalla Betta, J. Catal. 146(1994)537.
- [12] T.R. Baldwin, R. Burch, Appl. Catal. 66(1990)337.
- [13] SmH. Oh, P.J. Mitchell, R.M. Siewert, J. Catal. 146(1994)537.
- [14] R. Burch, F.J. Urbano, Appl. Catal. A. 124 (1995)121.
- [15] J.N. Carstens, S.C. Su, A:T: Bell, J. Catal. 176 (1998)136.
- [16] R.J. Farrauto, J.K. Lampert, M.C. Hobson, E.M. Waterman, Appl. Catal. B, 6(1995)263.
- [17] R. Burch, Catal.Today 35 (1997)27.
- [18] M. Belgued, P. Pareja, A. Amariglio, H. Amariglio, Nature 352 (1991) 789.
- [19] R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young, R.G. Lee, J. Catal. 122(1990)295
- [20] M.G.C. Fijimoto, F.H. Riberio, M. Avalos-Borja, E. Iglesia, J. Catal. 179(1998)431.
- [21] m. Lyubovsky, R. Weber, L. Pfeferle, in: Proceedings of the 26<sup>th</sup> International Symposium on Combustion Vol. 1, 1996, p. 1779.
- [22] Y. Yazawa, H. Yoshida, S. -I. Komai, A. Satsuma, T. Hattori, Appl. Ctal. B 19 (1998)261.
- [23] G.W. Graham, D. Konig, B.D. Poindexter, J.T. Remillard, W.H. Weber, Top. Catal. 8 (1999) 35.
- [24] D. Konig, W.H. Weber, B.D. Poindexter, J.R. McBride, G.W. Graham, K. Otto, Catal. Lett. 29 (1994) 329.
- [25] V.R. Choudhary, S. Banerjee, Catal. Lett., Submitted for publication.
- [26] K.-I. Fujimoto, F.H. Riberio, M. Avalos-Borja, E. Iglesia, J. Catal. 179 (1998) 431.
- [27] R.J. Ferrauto, M.C. Hobson, T. Kennelly, E.M. Waterman, Appl. Catal. A 81 (1992) 227.
- [28] C.A. Mueller, M. Maciejewski, R:A: Koeppel, A. Baiker, J. Catal. 166 (1997) 36.
- [29] C.A. Mueller, M. Maciejewski, R:A: Koeppel, R. Tschan, A. Baiker, J. Phys Chem. 100 (1996) 2006.

- [30] A.K. Datye, J. Bravo, T.R. Nelson, P. Atanasova, M. Lyubovsky, L. Pfefferle. *Appl. Catal. A* 197 (200) 179.
- [31] P. Bera, K.C. Patil, M.S. Hegde, *Phys. Chem. Phys.* 2 (2000) 373.
- [32] Y. Mizushima, M. Hori, *Appl. Catal. A* 88 (1992) 137.
- [33] G. Pecchi, P. Reyes, I. Concha, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 179 (1998) 309.
- [34] Z. Li, G.B. Hoflund, *React. Kinet. Catal. Lett.* 66 (1999) 367.
- [35] X. wang, Y.C. Xie, *react. Kinet. Catal. Lett.* 72 (2001) 115.
- [36] K. Narui, K. Furuta, H. Yata, A. Nishida, Y. Kohtoku, T. Matsuzaki, *Catal. Today* 45 (1998) 173.
- [37] R.A. Dalla-Beta, D.G. Loffler, S. Magno, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.* 42 (1997) 163.
- [38] H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Arai, *Catal. Today* 35 (1997) 197.
- [39] H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 72 (1999) 313.
- [40] H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Arai. *Catal. Today* 47 (1999) 95.
- [41] D. Roth, P. Gelin, M. Primet, E. Tena, *Appl. Catal. A* 203 (2000) 37.
- [42] S. Khairulin, B. Beguin, E. Garbowski, M. Primet, *J.C.S. Faraday Trans.* 93 (1997) 2117.
- [43] P.G. Tsyrunikov, O.N. Kolento, L.L. Gogin, T.G. Starostina, A.S. Noskov, A.V. Kalinki, G.N. Kryukova, S.V. Tsybulya, E.N. Kudrya, A.V. Bubnov, *Zh. Prikl. Khim.* 71 (1998) 87.
- [44] I.j. Hoyos, H. Praliaud, M. Primet, *Appl. Catal. A* 98 (1993) 125.
- [45] s. Hayashi, H. Yamada, M. Koshiba, *Sci. Technol. Aerosp. Rep.* 25 (1986) (abstract # N87-22028).
- [46] M. Horiuchi, K. Tsuchiya, Japanese Patent 6207987 A2 (1987).
- [47] K. Tsurumi, M. Sasaki, T. Yamamoto, Japanese Patent 05103983 (1993).
- [48] M. Horiuchi, K. Tsuchiya, Japanese Patent 63080849 (1998).
- [49] M. Horiuchi, K. Tsuchiya, Japanese Patent 63080848 (1998).
- [50] K. Narui, H. Yata, K. Furuta, A. Nishida, Y. Kohtoku, T. Matsuzaki, *Appl. Catal. A* 179 (1999) 165.

- [51] B. Beguin, E. Garbowski, S. Dietrich Peter, M. Primet, *React. Kinet. Catal. Lett.* 59 (1996) 253.
- [52] F. Klingstedt, A.K. Neyestanaki, R. Byggningsbacka, L.E. Lindfors, M. Lunden, M. Petersson, P. Tengstrom, T. Ollonqvist, J. Vayrynen, *Appl. Catal. A* 209 (2001) 301.
- [53] P. Reyes, A. Figueroa, G. Pecchi, J.L.G. Fierro, *Catal. Today* 62 (2000)209.
- [54] M. Aryafar, F. Zaera, *Catal. Lett.* 48 (1997) 173.
- [55] W. Hua, Z. Gao, *Catal. Lett.* 42 (1996) 209.
- [56] J.H. Lee, D.L. Trimm, N.W. Cant, *Catal. Today* 47 (1999) 3536.
- [57] R. Burch, P.K. Loader, *Appl. Catal. B* (1994) 149.
- [58] J.-W. Ha, *J. Ind. Eng. Chem.* 3 (1997) 105.
- [59] G. Pecchi, P. Reyes, R. Gomez, T. Lopez, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B* 17(1998)L7.
- [60] G. Pecchi, P. Reyes, F. Orellana, T. Lopez, R. Gomez, J.L.G. Fierro, *J. Chem. Technol. Biotechnol. B* 74(1997) 897.
- [61] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* 144 (1993) 175.
- [62] S.D. Lin, M. Bollinger, M.A. Vannice, *Catal. Lett.* 17 (1993)245.
- [63] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, *Science* 281 (1998) 1647.
- [64] M.C. Marion, E. Garbowski, M. Primet, *J.C.S. Faraday Trans.* 86 (1990) 3027.
- [65] m.i. Zaki, M.A. Asan, L. Pasupulety, N.E. Fouad, H. Knozinger, *New J. Chem.* 23 (1999) 1197.
- [66] J.G. McCarthy, Y.-F. Chang, V.L. Wong, M.E. Johansson, *Prep. Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.* 42 (1997)158.
- [67] S. Arnone, G. Bagnasco, G. Busca, L. Lisi, G. Russo, M. Turco, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 65.
- [68] E. Finnochie, R.J. Willey, G. Busca, V. Lorenzelli, *J.C.S. Faraday Trans.* 93 (1997) 175.
- [69] E. Finnochio, R.J. Willey, G. Busca, V. Lorenzelli, *J.C.S. Faraday Trans.* 93 (1997) 175.
- [70] X. Wang, J. Ma, L. Duan, Y. Xie, *Cuihua Xuebao* 19 (1998) 325.
- [71] R.J.H. Grisel, P.J. Kooyman, B.E. Niuwenhuyus, *J. Catal.* 191 (2000) 430.

- [72] M. Valden, S. Pak, X. Li, D.W. Goodman, *Catal. Lett.* 56 (1998)7.
- [73] W.E. Liss, GRI Report-92/0123(1992)
- [74] Y. H. Ching, D. Resasco in “catalysis-Specialists periodical reports” (J.J Spivey, Ed.), Vol 14, p 1. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.
- [75] R. Prasad, L.A. Kennedy, E. Ruckenstein, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26 (1984) 1.
- [76] P. Briot, M. Primet, *Appl. Catal.* 68 (1991)301.
- [77] T. Mailet, C. Soulleau, Jacques Barbier Jr., Dniel Duprez, *Appl. Catal B: 14* (1997)85.
- [78] R.F. Hicks, C. Christiani, P. Forzatti, *Catal. Special. Period. Rep.* 13(1997)85.
- [79] P. Briot, M. Primet, *Appl. Catal.* 69(1991)301.
- [80] P.L. Haack, K. Otto, *Catal. Lett.* 34 (1995)31.
- [81] C.A. Mueller, M. Maciejewski, R.A. Koepfel, A. Baiker, *Catal Today.* 47(1999)245.
- [82] H. Widjaja, K. Sekizawa. K. Eguchi, H. Arai, *Catal. Today* 35(1997)197.
- [83] Zicheng Li, Aiju Zhang, Zhihong Li, Yumei Zhu, Liangjun Liu, Huiqiang Xiang *J Sol-Gel Sci Technol* (2011) 57:24–30
- [84] V. V. Vinogradov, A. V. Agafonov, A. V. Vinogradov, T. I. Gulyaeva, V. A. Drozdov, V. A. Likholobov *J Sol-Gel Sci Technol* (2010) 56:333–339
- [85] Norihiro Suzuki, Yusuke Yamauchi *J Sol-Gel Sci Technol* (2010) 53:428–433
- [86] Arquímedes Cruz-López, Odilón Vázquez Cuchillo, Isaías Juárez Ramírez, Lilia M. Bautista-Carrillo and Elvira Zarazua-Morin *Journal of Ceramic Processing Research.* Vol. 9, No. 5, pp. 474~477 (2008)
- [87] poliol1 [http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1333#\\_Polyol\\_Method](http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1333#_Polyol_Method)
- [88] A New Process to Obtain Palladium as Metal Powders from Salts: Thermodynamic and Kinetic Study. <http://www.scielo.org.ar/pdf/laar/v37n2/v37n2a02.pdf>
- [89] *Fundamentals of Chemistry, Fourth Edition*, Ralph A. Burns, Prentice Hall 2003; p605.
- [90] PDF maint 2005, No. de Tarjeta 77-2135.
- [91] M. Sawa, M. Niwa and Y. Murakami, *Zeolites* 10 (1990) 532.

- [92] Lihong Qu, Changqing He, Yue Yang, Yanli He, Zhongmin Liu, *Materials Letters* 59 (2005) 4034-4037.
- [93] F. Lonyl and J. Valyon, *Micropor. Mesopor. Mater.* 47(2001) 293.
- [94] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire, 1982. *Colloids and Surf.*, 5, 209.
- [95] M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, 1986. *Applied Catal.*, 20, 163.
- [96] Ming Zhao, Xue Li, Lihua Zhang, Chao Zhang, Maochu Gong, Yaoqiang Chen. *Catal. Today* (2011), doi:10.1016/j.cattod.2011.05.014
- [97] Elisabetta Finocchio\* , Gianguido Ramis, Guido Busca *Catalysis Today* 169 (2011) 3–9
- [98] J. J. Chen, E. Ruckenstein, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 1606
- [99] J. W. M. Jacobs, D. Schryverds, *J. Catal.* 103 (1987) 436
- [100] J. K. Lampert, et al. *Appl. Catal. B: Environ.* 14 (1997) 211
- [101] T. Maillot, et. Al. *Appl. Catal. B. Environ.* 14 (1997) 85.
- [102] H. Karhu, A. Kalantar, I.J. Väyrynen, T. Salmi, D.Yu. Murzin, *Applied Catalysis A: General* 8546 (2003) 1–12
- [103] Zanella, R. , Giorgio, S., Henry, C.R., Louis, C. *Journal of Physical Chemistry B.* Volume 106, Issue 31, 8 August 2002, Pages 7634-7642
- [104] Melek Dinc, Önder Metin, Saim Özkar, *Catal. Today* (2011), doi:10.1016/j.cattod.2011.05.007

## Resumen autobiográfico

---

---

**Anthón Araujo Velázquez.**

Candidato al grado de Maestría en Ciencias con  
Orientación en Ingeniería Ambiental

**Título de tesis:** DESARROLLO DE CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA LA ELIMINACION DE CH<sub>4</sub> EN REACCIONES DE POSTCOMBUSTIÓN

**Campo o ramo profesional:** Ciencias Agrícolas/Ingeniería Ambiental

**Lugar y fecha de nacimiento:** Matehuala, S.L.P, 12 de septiembre de 1977

**Nombre de los padres:** José Félix Araujo Vaca y Lucía Estela Velázquez Alvarado

**Estudios:**

2000-2006 Ingeniero Agrícola Ambiental,  
Facultad de Agronomía,  
Universidad Autónoma de Nuevo León.  
Titulado

**Experiencia profesional:**

*Asistente de investigación (Becario)*, (Enero de 2009 – Marzo de 2011)  
Departamento de Ecomateriales y Energía, Instituto de Ingeniería Civil,  
Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León.  
Jefe Directo: Dr. Isaías Juárez Ramírez.

*Servicios de Ingeniería y Consultoría Ambiental*, ( Mayo de 2008- Septiembre de 2008) Miguel Alemán 1087 Colonia Luis Echeverría.  
Análisis Químico-Biológicos Ambientales de Agua y Suelo.  
Jefe Directo: L.Q.I. Sergio Arturo Cabera Míreles.

*Consultoría Ambiental Desarrollo Ecológico*, (Junio de 2011- a la fecha)  
Servicios de Gestión Ambiental.  
Jefe Directo: Ing. Ramón Ortiz Aguirre.

*Servicio social*, (Enero de 2004 – Junio de 2004)  
Programa de Tutoría de Pares de la FAUANL

Presa de Pesca Ecológica de la Facultad de Agronomía de la UANL. (Agosto 2001- Mayo de 2005)  
Resguardo de Vida Silvestre y Forestal.  
Jefe Directo: Biólogo. Jesús Lozano.

Vivero de la FAUANL, ( Mayo de 2001- Agosto 2001)

**Trabajos presentados en congresos:**

1. **A. Araujo Velázquez**, D. G. Gómez Pérez, A. F. Patiño Bazaldúa, N. Elizondo-Villarrea, A. Cruz-López, O. Vázquez-Cuchillo, Oxidación CH<sub>4</sub> utilizando catalizadores de Pd nanoestructurado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. XII Congreso Mexicano de Catálisis, 13-15 de Abril de 2011, Guanajuato Gto. Mexico.