

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS (ICUAP)



“Estudio de la poscombustión catalítica de metano”

Tesis presentada para obtener el grado de:

Dra. en Ciencias Químicas

Presenta:

M.C. Rosalía Torralba Sánchez

Directora de Tesis:

Dra. Griselda Corro Hernández

Agosto 2020

INDICE

RESUMEN.....	4
ABSTRACT.....	5
INTRODUCCIÓN.....	7
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN.....	9
HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN.....	11
1ª Hipótesis.....	11
2ª Hipótesis.....	12
OBJETIVOS.....	13
OBJETIVO GENERAL.....	13
OBJETIVOS PARTICULARES.....	13
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.....	14
1.1 Características del gas natural.....	15
1.2 Origen del gas natural.....	16
1.3 Tipos de gas natural.....	16
1.4 Características del Biogás.....	17
1.5 Normatividad ambiental.....	18
1.6 Estudios realizados para la mitigación de las emisiones de metano.....	19
1.6.1 Catalizadores de paladio.....	20
1.6.2 Catalizadores de platino.....	21
1.6.3 El efecto de envenenamiento del cloro.....	21
1.6.4 Efecto de la promoción de SO ₂	22
1.6.5 Efecto del tamaño de partícula.....	22
1.6.6 Estudios cinéticos sobre la oxidación de CH ₄	23
1.6.7 Catalizadores de Au.....	24
1.6.8 Catalizadores de óxidos metálicos.....	25
1.6.9 Catalizadores de espinela.....	25
1.6.10 Catalizadores de Perovskitas.....	26
1.6.11 Catalizadores de Hexaaluminatos (HA).....	26
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	27
2.1. Preparación de los catalizadores.....	28
2.2. Caracterización de los catalizadores.....	29
2.2.1. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.....	29

2.2.2.	Análisis de área superficial	29
2.2.3.	Difracción de Rayos X	30
2.2.4.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	30
2.2.5.	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	32
2.2.6.	Cromatografía de gases.....	33
2.2.7.	Medida potenciométrica de acidez y basicidad	34
2.3.	Caracterización de los catalizadores por su actividad en la oxidación de metano	35
2.3.1.	Reacción de oxidación de CH ₄	35
2.3.2.	Determinación de T ₁₀ , T ₅₀ y T ₁₀₀ de la oxidación de CH ₄	37
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		38
3.1	Caracterización de los catalizadores	39
3.1.1.	Análisis del área superficial.	39
3.1.2.	Determinación de la densidad de sitios ácidos y básicos.....	39
3.1.3.	Estudio de los catalizadores por espectroscopia UV-Vis.....	40
3.2.	Estudio de los catalizadores por espectroscopia de difracción de rayos-X	43
3.2.1.	Catalizador 1%Pt/Cr ₂ O ₃	43
3.2.2.	Catalizador 1%Pt/Al ₂ O ₃	43
3.3.	Estudio de los catalizadores por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	44
3.3.1.	Catalizador 1%Pt/Cr ₂ O ₃	45
3.3.2.	Catalizador 1%Pt/Al ₂ O ₃	48
3.4.	Estudio de los catalizadores por espectroscopia TEM	49
3.4.1.	Catalizador 1%Pt/Cr ₂ O ₃	49
3.4.2.	Catalizador 1%Pt/Al ₂ O ₃	51
3.5.	Estudio de los catalizadores por su actividad en la oxidación de CH ₄	53
3.5.1.	Catalizador 1%Pt/Cr ₂ O ₃	53
3.5.2.	Catalizador 1%Pt/Al ₂ O ₃	56
3.6.	Estudio cinético de los catalizadores	57
3.7.	Consideraciones mecanísticas.....	63
4.	CONCLUSIONES	69
5.	REFERENCIAS	70

RESUMEN

El uso de gas natural para aplicaciones automotrices ofrece importantes ventajas ambientales sobre la gasolina y el diésel. Sin embargo, las ventajas de los vehículos a gas natural (VGN) están parcialmente equilibradas con las emisiones de metano sin quemar. El metano es un gas de efecto invernadero, que es reconocido por contribuir al calentamiento global más que el dióxido de carbono.

En los últimos años se ha incrementado el uso de los vehículos a gas natural en todo el mundo, especialmente en países europeos. En consecuencia, en Europa, se implementó la norma Euro III a partir de octubre de 2000 en donde se define un valor límite, para las emisiones de CH₄ de los vehículos pesados y ligeros, igual a [1.6 g*(kWh)⁻¹]. Para cumplir con esta severa regulación, es necesario instalar un convertidor catalítico en el escape de los motores. Por otro lado, la alta actividad de los catalizadores de Pt se ha asociado con diferentes parámetros, como el tamaño de las partículas de Pt, los planos cristalográficos específicos, el soporte, las especies de platino etc.

Los catalizadores se caracterizaron por DRS, XPS y HRTEM. Las pruebas catalíticas a baja conversión realizadas a 310 °C revelaron un valor TOF (h⁻¹) 28 veces mayor para 1%Pt/Cr₂O₃ en comparación con 1%Pt/γ-Al₂O₃. La diferencia en TOF (h⁻¹) y T₅₀ observadas a través de las curvas de light-off (352 °C en 1% Pt/Cr₂O₃ y 460 °C en 1% Pt/γ-Al₂O₃) son explicadas con base en las fuertes diferencias en la dependencia de la velocidad de oxidación de metano del factor pre-exponencial de Arrhenius. El análisis XPS de 1%Pt/Cr₂O₃ reveló la presencia de sitios catalíticos Pt⁰-Pt⁴⁺ estables de naturaleza dipolar en la interface Pt/Cr₂O₃. Estos sitios son capaces de aumentar la probabilidad de polarización de CH₄, lo que resulta en un aumento de la fuerza y colisiones orientadas entre las moléculas y la superficie del catalizador, disminuyendo la energía del enlace C-H y facilitando la extracción del primer hidrógeno en el metano adsorbido: Paso determinante de la oxidación del metano. La alta estabilidad de los sitios Pt⁰-Pt⁴⁺ se ha asociado a las interacciones electrónicas entre el platino y el semiconductor de tipo n Cr₂O₃ en su interface.

La excepcional actividad del sistema catalítico encontrado en esta investigación muestra que el estado electrónico de platino y sus interacciones con Cr₂O₃ son los factores claves en el proceso de oxidación de metano.

ABSTRACT

The use of natural gas for automotive applications offers significant environmental advantages over gasoline and diesel. However, the NGV advantages are partially balanced by the emission of unburned methane. Methane is a greenhouse gas, which is recognized to contribute more to global warming than carbon dioxide.

In recent years the use of natural gas vehicles has increased worldwide, especially in European Countries. Consequently, in Europe, the Euro III standard was implemented from October 2000, where it defines a limit value, for CH₄ emissions from heavy and light vehicles, equal to [1.6 g* (kWh)⁻¹]. To comply with this severe regulation, it is necessary to install a catalytic converter in the exhaust of the engines. The high activity of Pt catalysts has been associated with different parameters, such as the size of the Pt particles, the specific crystallographic planes, support, the platinum species etc.

The catalysts were characterized by DRS, XPS, and HRTEM. Low-conversion catalytic tests performed at 310 °C revealed a TOF (h⁻¹) value 28 times larger for 1%Pt/Cr₂O₃ in comparison with 1%Pt/γ-Al₂O₃. The difference in TOF (h⁻¹) and the differences in T₅₀ observed through the light-off curves (352 °C on 1%Pt/Cr₂O₃ and 460 °C on 1% Pt/γ-Al₂O₃) are explained on the basis of strong differences in the methane oxidation rate dependences of the pre-exponential factor in the Arrhenius type equations. XPS analysis of 1%Pt/Cr₂O₃ revealed the presence of stable Pt⁰-Pt⁴⁺ catalytic sites of dipolar nature at the Pt/Cr₂O₃ interface. These sites are capable of increasing the probability of CH₄ polarization, resulting in an increase of the strength and oriented collisions between the molecules and the catalyst surface, lowering the C-H bond energy, facilitating the abstraction of the first hydrogen in the adsorbed methane: the rate-determining step of methane oxidation. The high stability of the Pt⁰-Pt⁴⁺ sites has been associated with the electronic interactions between platinum and n-type semiconductor Cr₂O₃ at their interface.

The high methane oxidation activity and high stability of the 1%Pt/Cr₂O₃ catalyst presented in this investigation show that the electronic state of platinum and their electronic interactions with Cr₂O₃ (n-type semiconductor) support surface are the key factors in methane oxidation process.

INTRODUCCIÓN

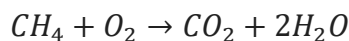
La vida es como andar en bicicleta. Para mantener el equilibrio, debe mantenerse en movimiento.

A. Einstein

INTRODUCCIÓN

Para restringir las emisiones de gases de efecto invernadero, se requieren transportes automotrices sostenibles. En este caso, los motores de gas de combustión pobre ofrecen una alternativa importante a los motores de diésel o de gasolina convencionales, debido a su eficiencia, la combustión a baja temperatura con exceso de oxígeno y la utilización de gas natural y biogás. Se espera que el uso de metano en los procesos de conversión de energía aumente en los próximos años debido a su alta abundancia como gas natural. Además, el metano (CH₄) también puede producirse a partir de materias primas biológicas en forma de biogás.¹⁻⁴ El gas natural y el biogás se consideran combustibles atractivos porque contienen bajos niveles de nitrógeno y contaminantes relacionados con azufre, y la cantidad de CO₂ formado con respecto al calor de combustión producido es relativamente baja.⁵⁻⁶

La oxidación completa de metano sigue la siguiente reacción:



La cual es fuertemente exotérmica, con un $\Delta H_{rxn} = -891$ KJ/mol.⁷ Empero, la reacción presenta una enorme energía de activación. La abstracción del primer átomo de hidrógeno es considerada comúnmente como la etapa determinante de la reacción, la cual requiere 430 kJ/mol.⁸ Si bien, la reacción es espontánea a 1000 °C,⁹ la temperatura puede ser reducida sustancialmente mediante el uso de un catalizador de oxidación.

Como se mencionó anteriormente, la emisión de CH₄ sin quemar (un fuerte gas de efecto invernadero) es el principal obstáculo para la utilización de gas natural o biogás como combustible. Para reducir la emisión de tales gases de efecto invernadero, en los motores generadores de gas se acopla frecuentemente un sistema catalítico de postratamiento como: un sistema de reducción catalítica selectiva (RCS) y catalizadores de oxidación. Sin embargo, el principal desafío para eso es encontrar catalizadores adecuados, que puedan asegurar una oxidación total de CH₄ a las temperaturas del escape del motor, que sean resistentes a la desactivación por depósitos de residuos hidrocarbonados, azufre y, que presenten una gran estabilidad en la corriente gaseosa del escape durante periodos prolongados.

Varios metales como el platino,¹⁰⁻¹⁶ paladio,¹⁷⁻¹⁹ y cobre²⁰ o sus combinaciones²¹⁻²⁴ han sido estudiados como catalizadores para la oxidación de metano, reconociendo al paladio por ser el más activo.^{1,25,26} Sin embargo, los catalizadores basados en Pd son sensibles al envenenamiento por azufre. Incluso una pequeña cantidad de especies que contengan azufre en el escape puede desactivar a los catalizadores debido a la formación de sulfatos de paladio estables.^{27,28} Por otra parte, se sabe que Pt es uno de los metales más activos para la oxidación de hidrocarburos, con una actividad comparable a la de Pd. Además, el platino es más tolerante al azufre que el paladio,^{27,29} aunque su actividad de oxidación del metano depende en gran medida de la composición de la mezcla de los gases de reacción. Por ejemplo, la oxidación del metano sobre Pt/Al₂O₃ se inhibe en exceso de oxígeno.²⁷⁻³⁵

En el régimen cinético, la oxidación del metano está limitada por la adsorción disociativa del metano.³⁶ Por otro lado, la probabilidad de adsorción del metano en las superficies de metales nobles es muy baja.³⁷ Además, su disociación depende en gran medida de la cobertura de la superficie de los intermediarios de reacción.

En general, se sabe que el proceso de oxidación del metano se describe en términos del mecanismo oxidación-reducción de Mars-van Krevelen,³⁸ donde la etapa determinante de la velocidad de reacción es la extracción del primer hidrógeno en la molécula de metano adsorbida y las etapas de quimisorción de oxígeno no son cinéticamente significativas.^{15,39}

Por lo mencionado anteriormente, en este trabajo se investiga la posibilidad del desarrollo de sistemas catalíticos con sitios dipolares que puedan mejorar la disociación del metano, y por tanto la actividad de oxidación de CH₄ de los catalizadores de Pt depositados en óxidos metálicos (Pt/Cr₂O₃, Pt/Al₂O₃). De esta manera, esta tesis pretende contribuir al abatimiento a la contaminación atmosférica, debida a las emisiones de los motores de combustión interna que funcionan con gas natural o biogás.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

Actualmente el mundo está enfrentando grandes problemas de contaminación ambiental, debidos principalmente a la emisión de gases de efecto invernadero, provenientes de la quema abusiva de combustibles fósiles (gasolina, diésel) por los automóviles. Las emisiones de estos gases se incrementan diariamente con el incremento de la población y, por la falta de mantenimiento de los motores de combustión. Una de las soluciones al problema en la búsqueda de fuentes de energía alternas, es la utilización del gas natural. Este gas es muy abundante en el mundo como se muestra en la Figura 1. Además, el metano (CH_4) también puede producirse a partir de materias primas biológicas en forma de biogás.

En el futuro inmediato la utilización masiva de este gas como combustible vehicular ofrece múltiples ventajas respecto a la gasolina y al diésel como son:

- Las emisiones del dióxido de carbono (CO_2) generadas durante la combustión del gas natural son muy reducidas.
- Las emisiones de partículas de hollín son casi inexistentes.
- Debido al bajo contenido de compuestos de azufre en el gas natural seco, las emisiones del dióxido de azufre (SO_2) son muy bajas.
- Bajo costo.

Sin embargo, la combustión de este gas genera fuertes emisiones de CH_4 no quemado y de óxidos de nitrógeno NO_x . El gas natural se compone principalmente de 95% de metano y 5% de impurezas. El metano es un gas que aumenta el efecto invernadero siendo éste 21 veces mayor en el calentamiento global que el ocasionado por el dióxido de carbono CO_2 .

Entre los factores que influyen fuertemente en la combustión incompleta de metano ya sea en presencia o en ausencia de un catalizador son:

- La gran estabilidad de la molécula de metano (la entalpía de combustión es de -890 kJ/mol).
- Una relación estequiométrica aire/combustible de los motores, errónea.
- La presencia de trazas de compuestos azufrados en el gas natural seco que desactivan a los catalizadores.
- El depósito de residuos hidrocarbonados en el catalizador.

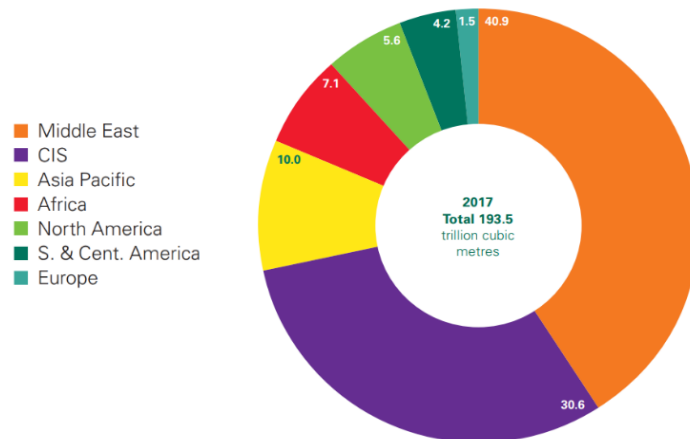


Figura 1. Reservas mundiales de gas natural (BP Statistical Review of World Energy, 2018).

Puesto que las emisiones de metano deben ser necesariamente reducidas, un sistema catalítico debe ser empleado para lograr la combustión completa de metano a la salida del motor o del 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.

El problema a resolver queda claro: desarrollar un sistema catalítico que demuestre una alta actividad en la eliminación de metano a bajas temperaturas, y una alta resistencia a la desactivación por los venenos presentes en los gases de escape de motores funcionando con gas natural y biogás.

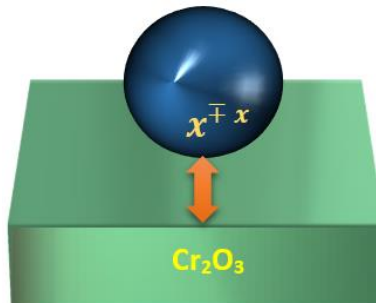
HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

Este trabajo de investigación está construido por el desarrollo de catalizadores con base en dos hipótesis de investigación.

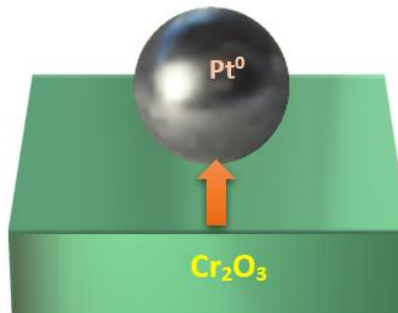
1ª HIPÓTESIS.

Premisas

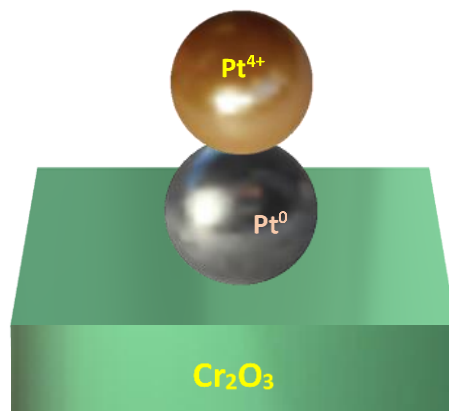
1. Cuando se deposita platino en un soporte que presenta propiedades de semiconducción, la interacción entre Pt y el óxido semiconductor, puede llevar a la estabilización en la interface de Pt en un estado de oxidación determinado, debido al principio de alineamiento energético universal.



2. La interacción de Pt con el óxido metálico, resulta en la estabilización de los átomos de Pt en la interface en su estado metálico Pt^0 .



3. Los átomos de Pt que no están en contacto con Cr_2O_3 tendrán estados de oxidación diferentes a los que se encuentran en la interfase.



Por lo tanto, los sitios catalíticos resultantes serán sitios dipolares Pt⁰-Pt^{δ+}.

2ª HIPÓTESIS

Premisas

1. En la oxidación de CH₄, la etapa determinante de la velocidad de reacción es la ruptura del primer enlace C-H.
2. La velocidad de ruptura del enlace C-H se incrementará por su interacción con un sitio catalítico dipolar.
3. Un catalizador de Pt depositado en Cr₂O₃ presenta sitios dipolares Pt⁰-Pt^{δ+}.

Por lo tanto, la velocidad de ruptura del enlace C-H de la molécula de CH₄ será aumentada por la presencia de un catalizador Pt/Cr₂O₃, consecuentemente, la oxidación de CH₄ será acelerada en presencia de catalizadores Pt/Cr₂O₃.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un sistema catalítico de poscombustión, que permita llevar a cabo la oxidación total de CH_4 a baja temperatura y, que demuestre una gran resistencia a la desactivación por envenenamiento de compuestos nocivos, presentes en los gases de escape de motores funcionando con gas natural o biogás.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Determinar el mecanismo de oxidación catalítico del sistema empleado en las emisiones de la combustión del gas natural o biogás.
- Realizar un estudio cinético para determinar los parámetros que influyen en la velocidad de reacción de la combustión de CH_4 .
- Caracterización de los catalizadores por medio de diversas espectroscopias para determinar el estado electrónico y las estructuras de los elementos en los catalizadores antes y después de las reacciones, para determinar las causas de su actividad o de su desactivación.

CAPÍTULO 1.

ANTECEDENTES

“No es la especie más fuerte la que sobrevive, ni la más inteligente, sino la que responde mejor al cambio”

Charles Darwin

1.1 CARACTERÍSTICAS DEL GAS NATURAL

El término gas natural se refiere a gas rico en hidrocarburos. Es un combustible fósil gaseoso que se encuentra en campos petroleros, campos de gas natural y yacimientos de carbón.^{40,41}

El primer pozo de gas natural registrado fue perforado por William Hart, considerado como el "padre del gas natural" en 1821, en Fredonia, Estados Unidos. Más recientemente, se descubrió gas natural como consecuencia de la prospección para la perforación de petróleo crudo. A lo largo del siglo XIX, el gas natural se usó localmente como fuente de luz debido a la falta de una estructura segura para el transporte de gas a larga distancia. Después de la Segunda Guerra Mundial, el gas natural se utilizó ampliamente debido a los avances en ingeniería que permitieron la construcción de tuberías seguras, confiables y de larga distancia para el transporte de gas.^{40,42}

En su estado puro, el gas natural es incoloro, sin forma y sin olor. Es un gas combustible, y emite una cantidad significativa de energía cuando se quema.⁴³ Se considera un combustible limpio y respetuoso con el medio ambiente en comparación con otros combustibles fósiles (carbón y petróleo crudo) Figura 2. La combustión de combustibles fósiles distintos del gas natural da como resultado la emisión de enormes cantidades de compuestos y partículas que tienen impactos negativos en la salud humana.⁴⁴ Sin embargo, durante la combustión del gas natural, las emisiones de dióxido de azufre son insignificantes y las emisiones de óxido nitroso y dióxido de carbono son menores, y en consecuencia ayuda a reducir los problemas asociados con la lluvia ácida, los gases de efecto invernadero y la capa de ozono.^{45,46}

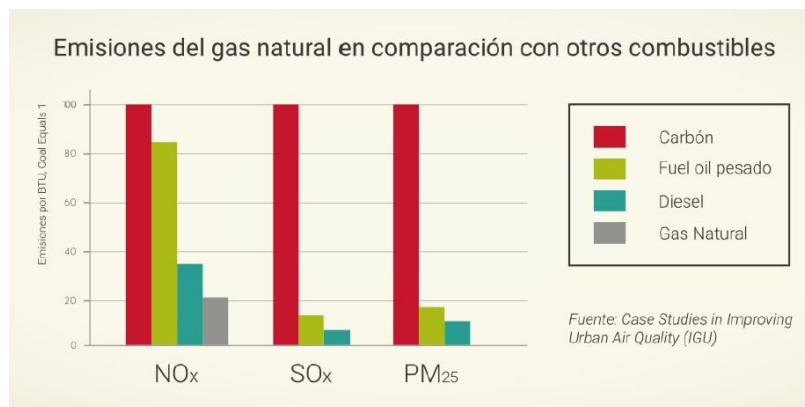


Figura 2. Emisiones de contaminantes de diferentes combustibles

1.2 ORIGEN DEL GAS NATURAL

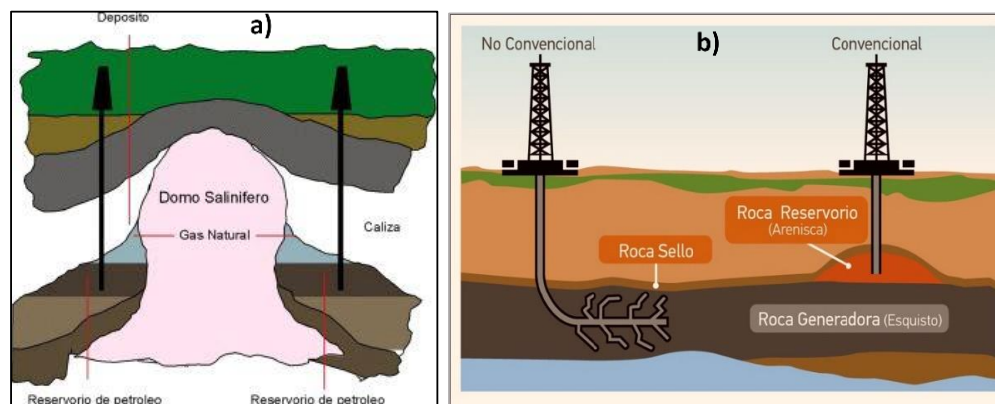
El gas natural es un combustible fósil como el carbón y el petróleo, y se forma a partir de las plantas, animales y microorganismos que vivieron hace millones de años.^{47,48}

Hay varias teorías diferentes para explicar cómo se forman los combustibles fósiles. La teoría más prevalente es que se forman bajo tierra, en condiciones drásticas (Figura 3a). A medida que las plantas, los animales y los microorganismos se descomponen, se cubren gradualmente con capas de suelo, sedimentos y, a veces, rocas. Durante millones de años, la materia orgánica se comprime. A medida que la materia orgánica se adentra más profundamente en la corteza terrestre, se encuentran temperaturas cada vez más altas.

La combinación de compresión y alta temperatura hace que los enlaces de carbono en la materia orgánica se descompongan. Esta descomposición molecular produce metano termogénico a gas natural, por medio de bacterias llamadas metanógenos.⁴⁹⁻⁵¹

1.3 TIPOS DE GAS NATURAL

El gas natural que es económico de extraer y de fácil acceso se considera "convencional". El gas convencional queda atrapado en un material permeable debajo de una roca impermeable. El gas natural que se encuentra en otros entornos geológicos no siempre es tan fácil o práctico de extraer. Este gas se denomina "no convencional" sin embargo siempre se están desarrollando nuevas tecnologías y procesos para hacer que este gas no convencional sea más accesible y económicamente viable (Figura 3b). Con el tiempo, el gas que se consideraba "no convencional" puede volverse convencional.⁴¹



Fuente: Origen y formación del gas, rocas-organogeneas.blogspot.com

Figura 3. a) Origen del gas natural y b) Tipos de gas natural. Composición del gas natural

Según la fuente donde se extrae el gas natural, su composición será diferente. El gas natural puede contener diferentes componentes hidrocarbonados y no hidrocarbonados; En consecuencia, la composición del gas nunca es constante. En la Tabla 1 se ilustra la composición típica del gas natural.

Tabla 1. Composición del gas natural en condiciones húmedas y secas. ⁴³

Componentes	Composición (%vol)	
	Húmedo	seco
Hidrocarburos		
Metano	84.6	96.0
Etano	6.4	2.00
Propano	5.3	0.60
Isobutano	1.2	0.18
n-butano	1.4	0.12
Isopentano	0.4	0.14
n-pentano	0.2	0.06
Hexano	0.4	0.10
Heptano	0.1	0.80
No hidrocarbonados		
Dióxido de carbono	≤ 5	
Helio	≤ 0.5	
Sulfuro de hidrogeno	≤ 5	
Nitrógeno	≤ 10	
Argón	≤ 0.05	
Radón, Kriptón, Xenón	Trazas	

1.4 CARACTERÍSTICAS DEL BIOGÁS

Otra fuente importante de la obtención de gas natural es a partir de biogás. El biogás es un recurso de energía renovable que puede ser una solución alternativa para las demandas de energía insaciables del mundo y, al mismo tiempo, ayuda a disminuir los residuos y las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Además, se considera carbono neutral

porque el carbono en el biogás proviene de la materia orgánica (materia prima) que capturó de la atmósfera (CO_2) dentro del ciclo del carbono⁵² (Figura 4).

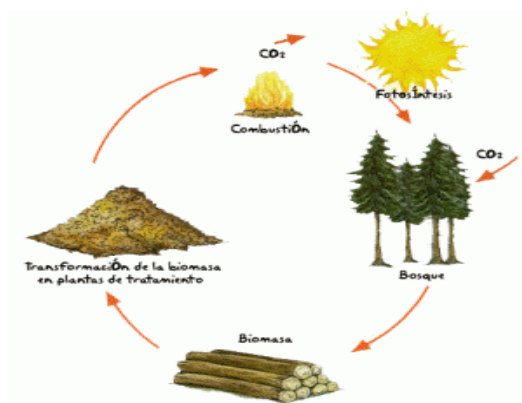


Figura 4. Ciclo del carbono

Fuente: <https://www.imartec.es/es-realmente-la-biomasa-neutra-en-emisiones-de-carbono/>

El biogás es obtenido de la digestión anaerobia de la biomasa residual como: lodos de depuradora,⁵³⁻⁵⁵ estiércol de ganado,⁵⁶⁻⁵⁸ residuos municipales,^{59,60} residuos agrícolas,^{4,61,62} entre otros.

La composición química del biogás depende de dos factores primordialmente: materias primas empleadas en la digestión y la tecnología utilizada para llevar a cabo dicho proceso. Teniendo esto en cuenta, el biogás puede contener CH_4 (40-75%), CO_2 (25-60%), H_2S (0.005-2%) y N_2 , O_2 o H_2 en concentraciones de trazas.⁶³ La presencia de dióxido de carbono en el biogás reduce considerablemente la eficiencia térmica de la producción de energía, ya que el CH_4 puro tiene un poder calorífico de 34.6 MJ/m^3 ; por lo tanto, es necesario eliminarlo mediante técnicas de purificación de biogás,^{64,65} para que este pueda ser utilizado como gas natural.

1.5 NORMATIVIDAD AMBIENTAL

Hoy en día, los imperativos ambientales de salud y de seguridad energética, están promoviendo el rápido crecimiento de los vehículos de gas natural (GNV) en todo el mundo. Actualmente existen 27,380,910 millones de vehículos de gas natural (GNV) operando a nivel mundial de acuerdo con los datos de la Asociación Internacional de Vehículos de Gas Natural (AIVGN),⁶⁶ reportados en marzo de 2019. Como consecuencia la Unión Europea ha

implementado la norma estándar Euro III (Tabla 2) la cual entró en vigor en octubre de 2000. Esta norma define un valor límite para las emisiones de CH₄ igual a 1.6 g kWh⁻¹ para vehículos pesados y ligeros, durante un protocolo de prueba de ciclo transitorio (ETC). Para cumplir con esta severa regulación, es necesario instalar un convertidor catalítico de escape en los vehículos a gas natural. Este dispositivo está diseñado para lograr la reducción de las emisiones de metano por combustión catalítica. No obstante, este dispositivo plantea varias dificultades debido a la alta estabilidad de la molécula de metano, en conjunto con las condiciones de reacción específicas: (1) bajas temperaturas a las que debe operar el catalizador, generalmente < 500-550 °C, (2) bajas concentraciones de metano (500-1000 ppm), (3) grandes cantidades de vapor de agua (10-15%) y CO₂ (15%), (4) gran exceso de oxígeno y (5) presencia de SO_x (aproximadamente 1 ppm) y NO_x.²⁹ En consecuencia, investigadores alrededor del mundo se encuentran trabajando arduamente en la búsqueda de sistemas catalíticos que cumplan con todos estos requerimientos, pues hasta la fecha todavía no han sido reportados.

Tabla 2. Regulación de emisiones de la Unión Europea.

Norma	Año	Prueba	CO	NMHC	NO _x	CH ₄ ^a	MP ^b	NP ^e
						g/kWh		(1/kWh)
EURO III	2000	ETC	5.45	0.78	5.0	1.6	0.16 ^c	
EURO IV	2005	ETC	4.0	0.55	3.5	1.1	0.03	
EURO V	2008	ETC	4.0	0.55	2.0	1.1	0.03	
EURO VI	2013	WHTC	4.0	0.16 ^d	0.46	0.5	0.01	8.0x10 ¹¹

^a solo para motores dedicados a gas (EURO III-V;100% GN, EURO VI: GN o GLP)
^b no aplicable para motores a gas entre EURO III y EURO V
^c MP=0.21 g/kWh para motores con un volumen de desplazamiento por cilindro <0.75 dm³ y una velocidad de potencia máxima de 300 rpm.
^d Hidrocarburos totales (HCT) para motores duales.
^e Número de partículas para motores duales.

Fuente; www.dieselnet.com/standards/eu/hd.php

1.6 ESTUDIOS REALIZADOS PARA LA MITIGACIÓN DE LAS EMISIONES DE METANO

Los catalizadores basados en metales nobles reportados en la literatura para la oxidación completa del metano incluyen Pd, Pt, Au, etc. Entre ellos, los materiales catalíticos más atractivos para la combustión de metano son los catalizadores de Pd soportados en γ -Al₂O₃ ya que demuestran la mayor actividad y termoestabilidad de la fase activa.⁶⁷ Sin embargo, el

Pd es muy sensible al envenenamiento por compuestos de azufre. A continuación, se presenta una descripción de los catalizadores que se han empleado para la oxidación de CH₄, así como también, el efecto que tiene el soporte, el tamaño de partícula, el contenido de cloro, entre otros en la oxidación de CH₄.

1.6.1 Catalizadores de paladio

La combustión de metano en los catalizadores de Pd ha sido estudiada durante mucho tiempo.^{68,69} A pesar de que todavía hay algunas divergencias en la literatura sobre cuál es el estado más activo para la oxidación de CH₄ (Pd metálico,⁷⁰ PdO,²⁵ o una fase mixta Pd⁰/PdO_x),⁷¹ algunos reportan que la fase activa de Pd se identifica principalmente como PdO,²⁵ el cual es bien sabido que se descompone en Pd metálico en un rango de 650-850 °C, dependiendo de la presión parcial de O₂ y la composición de la mezcla de reacción.⁶⁹ La transformación de PdO en Pd ha sido reportado como un efecto negativo en la reacción catalítica por una disminución en la conversión. Sin embargo, la actividad puede ser restaurada reversiblemente con la reoxidación de Pd a PdO.

En 2010 Matam y colaboradores,⁷² estudiaron la naturaleza de los sitios activos para la combustión de metano sobre Pd/Al₂O₃ y observaron el comportamiento de Pd durante un ciclo de combustión de metano entre 127-857 °C, el cual fue monitoreado por espectroscopia de absorción de rayos X. Ellos observaron que la naturaleza de las especies activas de Pd para la combustión de metano depende de la temperatura. Las especies de PdO son esenciales para la reacción especialmente a temperaturas de reacción por debajo de 677 °C, y por encima de esta temperatura se reduce el Pd y puede también catalizar la reacción.

Demoulin y colaboradores en 2003,⁷³ reportaron un estudio de la oxidación de CH₄ sobre 2%Pd/γAl₂O₃ por espectroscopia Raman y reportaron que el paladio metálico puro estaba inactivo para la combustión catalítica del metano. Bajo las condiciones de reacción, el catalizador de Pd/γ-Al₂O₃ está siempre en una forma de óxido de PdO con su superficie en un estado intermedio entre las especies de PdO de superficie y PdO cristalinas.

Yoshida y colaboradores en 2007,²⁶ estudiaron la influencia de las propiedades ácido/base y propiedades electrofílicas/electrofóbicas del soporte como factor de control del estado de oxidación de los metales nobles, que a su vez controla la actividad catalítica del metal.

Encontraron que la actividad catalítica fue afectada por la fuerza del ácido de los óxidos de soporte, es decir que, al disminuir la fuerza ácida, el Pd estaba más oxidado y en consecuencia la actividad catalítica se incrementa.

En 2017 Joshua y colaboradores,⁷⁴ reportaron la actividad de catalizadores de Pd variando tres parámetros importantes (tamaño de partícula, soporte y condiciones de reacción, incluida el agua). Confirmaron que la PdO es la fase más activa y que las pequeñas diferencias en las velocidades de reacción probablemente se deben a las variaciones del tamaño y estructura del cristal en la superficie.

1.6.2 Catalizadores de platino.

Se acepta comúnmente que el óxido de paladio es mejor para la combustión catalítica del metano. Sin embargo, el platino es mejor para la oxidación de hidrocarburos superiores, y además es más resistente al envenenamiento por azufre en comparación con Pd.

1.6.3 El efecto de envenenamiento del cloro

Lieske y colaboradores,⁷⁵ en 1983 fueron de los primeros en proponer un modelo de las diversas fases que podrían estar presentes en un catalizador de Pt/Al₂O₃ preparado a partir de precursores de Cl en función de las condiciones de pretratamiento. Basados en temperatura de reducción programada de catalizadores de Pt oxidados a diferentes temperaturas.

Hwang y Yeh,⁷⁶ concluyeron que se pueden formar cuatro especies de PtO_x dependiendo de la temperatura de oxidación. Se sugiere también que podría ocurrir la formación de complejos de PtO_xCl_y cuando los catalizadores fueron preparados de precursores que contienen Cl.

Marceau y colaboradores,^{76,77} observaron que la eliminación de Cl de catalizadores de Pt/Al₂O₃ a 450 °C mejora la actividad catalítica. Con base en estos trabajos previos, Gracia y colaboradores.⁷⁸ Realizaron un estudio exhaustivo del efecto del envenenamiento de Cl sobre la actividad Pt soportado en alúmina y catalizadores de sílice para la oxidación de metano. La presencia de Cl decrece significativamente la actividad del catalizador de Pt. Este efecto de envenenamiento depende de la cobertura de Cl, que a su vez depende del tratamiento previo, las condiciones de reacción y la interacción de soporte-Cl.

1.6.4 Efecto de la promoción de SO₂

Corro y colaboradores en 2009,⁷⁹ estudiaron la oxidación catalítica del metano sobre catalizadores de Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ calcinados y reducidos, en presencia y ausencia de SO₂, para estudiar la resistencia del catalizador a la desactivación por envenenamiento de azufre. Los resultados obtenidos sugirieron que los catalizadores reducidos 2%Pt-1%Pd/ γ -Al₂O₃ presentaron una alta resistencia a la desactivación por envenenamiento con azufre. Los resultados se explican de acuerdo al análisis de XPS que revelan la presencia de sitios metálicos de Pt sobre el catalizador bimetalico. Estos sitios de Pt metálicos pueden disminuir la probabilidad de interacciones de SO₂ con especies de paladio de la superficie.

Kylhammar y colaboradores,⁸⁰ reportaron el estudio del catalizador Pt/CeO₂ en el cual observaron un efecto promocional entre 300 y 450°C en condiciones pobres, aunque en función del tiempo en la corriente el efecto promotor disminuye y, la oxidación del metano se inhibe. Por estudios de infrarrojo demostraron que la adición de SO₂ resulta en la formación inmediata de especies de sulfatos de cerio que se refleja en un incremento instantáneo en la conversión de CH₄. Ellos sugieren que la formación de sulfatos crea vacancias de oxígeno en el cerio, el cual promueve la generación de oxígeno que conduce a una disminución de la cobertura de oxígeno perjudicial de Pt y, o la descomposición del óxido de platino que facilita la adsorción disociativa de metano.

1.6.5 Efecto del tamaño de partícula

De acuerdo con la literatura se sabe que la actividad catalítica de las nanopartículas de Pt soportadas para una serie de reacciones catalíticas, depende del tamaño medio de partícula de Pt.⁸¹ Sin embargo, los datos bibliográficos disponibles sobre este tema son bastante contradictorios. Esto puede ser debido a los precursores de Pt, por ejemplo: contaminación por Cl inducida por precursores de Pt que contienen Cl y sinterización causada por el calentamiento del catalizador durante la preparación de muestras con partículas de Pt más grandes.

En 2009, Beck y colaboradores⁸¹ reportaron un método adecuado para la preparación del catalizador Pt/ γ -Al₂O₃ monodisperso libre de Cl, e investigaron la correlación entre el tamaño de partícula y la actividad en la oxidación total de CH₄. La dependencia de la actividad

catalítica con el tamaño de partícula es estrecha con un valor de turnover frequency (TOF) máximo observado, para el catalizador que contiene platino parcialmente oxidado con los tamaños de partículas cercanos a 2 nm.

Bounechada y colaboradores,⁸² estudiaron la influencia del soporte y la interacción del metal noble-soporte en la promoción de azufre a baja temperatura en catalizadores de Pt. Los resultados mostraron que la actividad catalítica depende claramente del soporte y su interacción con el metal noble, en ausencia y en presencia del sulfuro. Los resultados pueden explicarse por la oxidación competitiva de SO₂ y CH₄ en Pt/SiO₂, la formación de nuevos sitios activos en la interface del soporte-metal noble que promueve la adsorción disociativa de metano en Pt/Al₂O₃, y en el caso de Pt/CeO₂ la formación de la promoción interfacial de sulfatos en superficie seguido de la formación de especies de sulfatos desactivantes en el bulto. Por otro lado, Kondo y colaboradores⁸³ reportaron una mayor tasa de oxidación de metano sobre la superficie de Pt [111]-(2×2)-O en comparación con la superficie Pt [111].

1.6.6 Estudios cinéticos sobre la oxidación de CH₄

Aryafar y colaboradores,⁸⁴ en 1997 reportaron un estudio cinético de la oxidación total de los alcanos (metano, etano, propano, n-butano e isobutano) sobre láminas de Ni, Pd y Pt en condiciones de pobreza de combustible utilizando un reactor discontinuo de recirculación con detección por espectrometría de masas. En todos los casos se observó una cinética de primer orden con respecto a las concentraciones de hidrocarburos y de orden cero para el oxígeno.

En 2000, Apesteguía y colaboradores¹⁵ realizaron un estudio sobre la cinética de reacción, la sensibilidad de la estructura y la activación in situ en catalizadores de Pt/Al₂O₃ con diferentes concentraciones de Pt y Cl en la oxidación de metano. Los resultados cinéticos obtenidos fueron consistentes con un mecanismo de reacción que incluye la extracción del primer hidrógeno en la molécula de metano adsorbida como paso determinante en la velocidad de reacción. Los órdenes de reacción obtenidos fueron cero y uno para oxígeno y metano, respectivamente, y el TOF aumentó levemente al aumentar el tamaño de partículas de Pt.

Abbasi y colaboradores¹⁴ en 2012, reportaron un estudio cinético en catalizadores de Pt y Pt-Pd envejecidos térmicamente y al vapor, para investigar el efecto de la temperatura,

concentración de metano y agua, en el rendimiento de los catalizadores. Encontraron que ambos catalizadores pierden permanentemente una gran parte de su actividad inicial como resultado de la exposición al 5% en volumen de agua en la mezcla del flujo de reacción. También observaron que, en condiciones secas, el catalizador de Pt-Pd fresco es considerablemente más activo que el catalizador de Pt fresco en todas las concentraciones de metano. También dedujeron que para el catalizador de Pt los órdenes de reacción con respecto al metano y el agua fueron uno y cero respectivamente.

1.6.7 Catalizadores de Au

En comparación con los catalizadores basados en Pd o Pt, los catalizadores de Au atraen menos interés para la oxidación de CH₄, probablemente debido a que se requieren altas temperaturas para activar el fuerte enlace C–H.⁸⁵ El Au ha sido considerado históricamente un elemento inerte. Sin embargo, a partir de la gran actividad mostrada por las nanopartículas de Au (3-5 nm) soportadas en diferentes óxidos metálicos en la oxidación de CO a baja temperatura, la catálisis con Au ha recibido una gran atención durante los últimos 20-30 años.⁸⁶

Waters⁸⁷ y Haruta,⁸⁸ estudiaron la oxidación de CH₄ sobre catalizadores de Au depositados en diferentes óxidos metálicos para ver la influencia del soporte. Los resultados revelaron que la actividad de los catalizadores disminuye en el siguiente orden; Au/Co₃O₄ > Au/NiO > Au/MnO_x > Au/Fe₂O₃ >> Au/CeO₂. Propone que los catalizadores tienen más de un tipo de sitios reactivos. Por otro lado, el análisis por XPS indica la presencia de especies de Au en un estado reducido y un estado oxidado.

Gluhoi y colaboradores,⁸⁹ investigaron el efecto de varios aditivos en catalizadores Au/Al₂O₃ en la actividad de oxidación total de propano y metano. La adición de varios MO_x (M: álcali (tierra), metal de transición y cerio) los resultados sugieren una mejora en la actividad de oxidación tanto del metano como del propano. En el caso del metano, los promotores más eficientes fueron FeO_x y MnO_x, mientras que, para el propano, se encontró una relación directa entre el rendimiento catalítico y el tamaño promedio de las nanopartículas de Au solo con catalizadores que contienen óxido de metal alcalino (tierras).

1.6.8 Catalizadores de óxidos metálicos

Los óxidos metálicos tienen una aplicación importante en la oxidación catalítica, y esto se debe principalmente a que los metales, particularmente los elementos de metales de transición, tienen múltiples estados de valencia y podrían formar fácilmente un ciclo redox entre el estado de alta oxidación y el estado de baja oxidación. El óxido de cobre (CuO) es uno de los más efectivos para la oxidación de metano junto con el cobalto y los óxidos de manganeso.

Águila y colaboradores,⁹⁰ en 2008 reportaron la actividad de especies de CuO que se encuentran en los catalizadores de cobre soportados y el efecto de la presencia de productos de reacción, CO₂ y H₂O, durante la oxidación total de metano. Los resultados muestran que la actividad de CuO soportado está estrechamente relacionada con el tipo de especies de Cu formadas en los diferentes soportes. Se encontró que las especies de Cu formadas en ZrO₂ y Al₂O₃ dependen de la concentración de metal/área de la superficie de soporte, y que la actividad de Cu altamente dispersado es sustancialmente mayor que la de CuO del bulto.

Park y Ledford⁹¹ en 1998, encontraron que la concentración de fases en superficie de Cu aislada y en interacción decrecen con el incremento del contenido de Cu y, propusieron que la fase aislada de Cu era más activa para la oxidación de CH₄, que la fase de superficie de Cu en interacción o el CuO cristalino.

1.6.9 Catalizadores de espinela

Los óxidos de espinela pertenecen a una clase de óxidos complejos con la fórmula química de AB₂O₄. Una de las características interesantes de las espinelas es la amplia gama de distribuciones de cationes que se encuentran en este sistema. Se sabe que algunas de las espinelas tienen una distribución normal donde los iones A son cationes divalentes que ocupan sitios tetraédricos y los iones B son cationes trivalentes en los sitios octaédricos.

Kaddouri y colaboradores⁹² en 2011, reportaron una buena actividad de la combustión de CH₄ en óxidos de tipo espinela que contienen Cr, incluyendo óxidos de cobre-cromo y se encontró que los óxidos de espinela que contienen Cr en el sitio B mostraron el mejor rendimiento.

Po otro lado Fino y colaboradores⁹³ en 2011, estudiaron óxidos de espinela con la sustitución en los sitios tetraédricos (A) con iones metálicos monovalentes (Li) o tetravalentes (Zr), lo que condujo a una disminución o aumento de la actividad catalítica, respectivamente.

1.6.10 Catalizadores de Perovskitas

Los óxidos de perovskitas son representados por la fórmula general ABO_3 en donde el catión más grande A tiene una coordinación dodecaédrica y el catión más pequeño B tiene una coordinación en 6 veces.⁹⁴

Uno de los pioneros de los primeros trabajos de estos materiales, que involucra la catálisis heterogénea fue desarrollada por Voorhoeve y colaboradores en 1972.⁹⁵ Ahora en la literatura se encuentra inundada con estudios que involucran óxidos de perovskita como catalizadores de combustión. Para los óxidos de perovskita no sustituidos (ABO_3), la actividad de combustión depende principalmente del óxido del componente B. Los metales que han sido muy estudiados en el sitio B de los óxidos de perovskitas, debido a su gran actividad catalítica son: Mn,^{96,97} Co,^{98,99} Fe,^{100,101} mientras que para el sitio de A ha sido el lantano.^{102,103}

1.6.11 Catalizadores de Hexaaluminatos (HA)

Los catalizadores HA de óxidos metálicos puede dar como resultado un material que tiene propiedades significativamente diferentes a las del original. Como fase estable para condiciones de operación severas, los materiales relacionados con HA ($AAI_{12}O_{19-\delta}$, donde A es un catión alcalino, alcalinotérreo o de tierras raras) se han vuelto de gran interés para algunas aplicaciones catalíticas debido a su excepcional resistencia a la sinterización.^{104,105}

La estabilidad térmica de estos materiales está relacionada principalmente con su estructura laminar única, que consiste en bloques de espinela Al_2O_3 alternados aislados por planos de espejo en los que se encuentra un catión A grande. La mayoría de los estudios hasta el momento se centran en los metales de transición sustituidos.

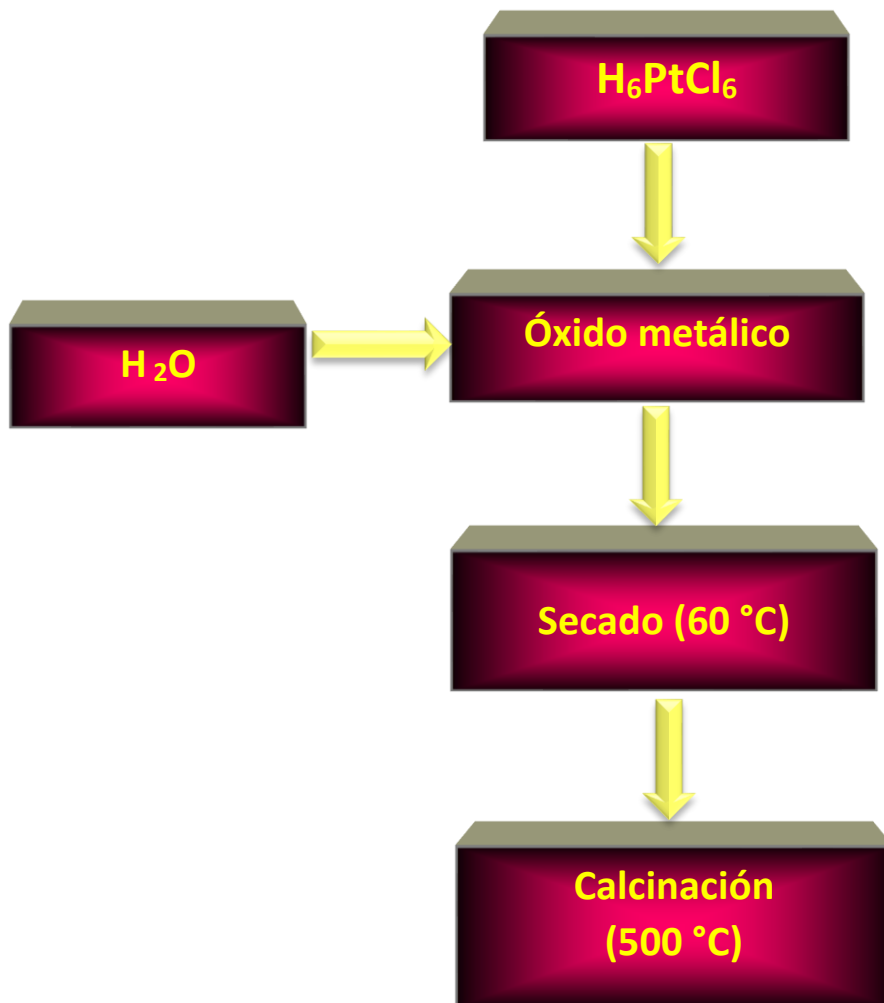
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad.

Albert Einstein

2.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores estudiados en este proyecto están contruidos por platino soportado en Cr_2O_3 , y Al_2O_3 . Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación con sales precursoras de platino. A continuación, se muestra el procedimiento.



Esquema 1. Procedimiento seguido para la preparación de los catalizadores

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.2.1. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

Es una técnica que proporciona información sobre la distribución de electrones en la molécula y de ella se obtienen algunos datos sobre la estructura molecular.

Los catalizadores fueron caracterizados antes y después de la oxidación de CH_4 por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis usando un espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis 2450 (Figura 5).



Figura 5. Espectrofotómetro de reflectancia difusa UV-Vis

Procedimiento:

- Se prepara una pastilla con sulfato de bario (BaSO_4) sobre un portamuestras.
- Sobre la pastilla se agrega una pequeña cantidad de catalizador que se quiere analizar y se coloca en el espectrofotómetro UV-Vis, en el compartimento de la “Muestra”.
- Se coloca una muestra de BaSO_4 puro, en el compartimento de “Referencia”.
- Se obtiene el espectro UV-Vis.

2.2.2. Análisis de área superficial

Para determinar el área superficial de los catalizadores se midieron las isotermas de adsorción-desorción de N_2 mediante el uso de un sorptómetro Belsorp Mini II.

El área superficie superficial específica (S_g) de las muestras se calcularon a partir de sus concentraciones de N_2 a 77 K, mediante el análisis BET. Las muestras (0,5 g cada una) se desgasificaron a 400 °C durante 2 h antes de comenzar con el proceso de adsorción y las isotermas se realizaron en el rango de presión de 0.0-6.6 kPa.

2.2.3. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X es útil para determinar las estructuras de los compuestos cristalinos. Los espectros de Difracción de Rayos-X (DRX) se obtuvieron con un difractómetro Bruker Discover D8 (Figura 6), las muestras se analizaron desde 25° hasta 70° (valores 2θ).



Figura 6. Difractómetro de Rayos X

Procedimiento:

- a) La muestra es pulverizada hasta obtener un polvo fino
- b) En un porta-muestras se coloca el catalizador pulverizado del paso 1.
- c) El portamuestras es colocado en el equipo para su análisis.

2.2.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

XPS es una técnica no destructiva que proporciona información sobre los elementos presentes en la superficie, así como sobre su estado de oxidación y/o situaciones del entorno (coordinación). La incidencia de un fotón de energía $h\nu$ sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una energía de enlace:

$$E_B = h\nu - E_K - W$$

Donde $h\nu$ es la energía de los fotones, E_K , la energía cinética del fotoelectrón producido, W , la función trabajo del espectrómetro y E_B , la energía de enlace (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico). Una vez que se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger).

Los espectros de XPS de los catalizadores se obtuvieron usando un espectrofotómetro electrónico Escalab 200R (Figura 7) equipado con un analizador hemisférico, operando en un modo de energía de paso constante, y un modo monocromático. Se utilizó una lámpara de Mg K α ($h\nu=1253.6$ eV, 1 eV = 1.603×10^{-19} J) como fuente de Rayos-X operando a 10 mA y 12 kV. La precisión de los valores de la energía de enlace, (BE) fue de 0.1 eV.

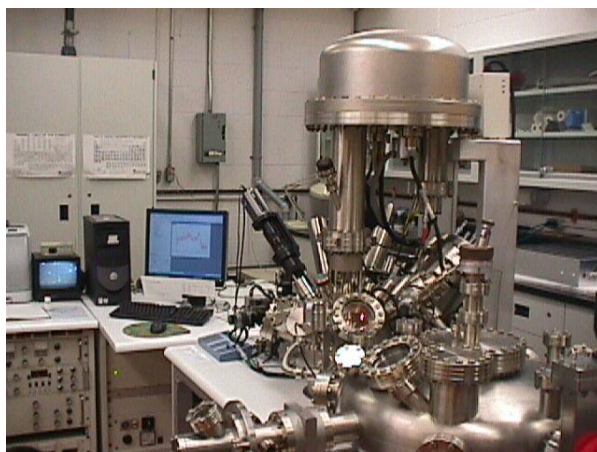


Figura 7. Espectrofotómetro electrónico de rayos X.

El procedimiento para realizar los espectros fue el siguiente:

- a) El catalizador se colocó en un porta-muestras donde se realizó una desgasificación a una presión de 10^{-6} bar, esto se realizó para asegurar que la muestra estuviera lo más limpia posible.
- b) Posteriormente, las muestras fueron transferidas a una cámara de análisis donde la presión residual se mantuvo por debajo de 4×10^{-9} mbar durante la adquisición del espectro.
- c) Las intensidades de las señales fueron estimadas por el cálculo del área bajo la curva, sustrayendo el valor de una base de datos a la cual se hacen coincidir los picos experimentales con las curvas Lorentzianas/Gaussianas de dicha base de datos. Las

posiciones de los picos fueron corregidas utilizando la posición del pico del C 1s proveniente del carbono adventicio que aparece a 284.8 eV.

2.2.5. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Las imágenes de alta resolución de los catalizadores para antes y después de seis ciclos de oxidación de metano fueron obtenidas en un microscopio, JEMARM200CF, JEOL, (resolución de celosía 78 pm, voltaje de aceleración 200 kV) (Figura 8). Las muestras para observaciones microscópicas se prepararon dispersando los catalizadores en etanol y son colocadas sobre rejillas de cobre recubiertas de carbono. El histograma de distribución de tamaño de las nanopartículas de platino se obtuvo midiendo el tamaño de 150 a 200 partículas para cada muestra.



Figura 8 Microscopio electrónico de Transmisión

Suponiendo una forma esférica de las nanopartículas de Pt formadas, su tamaño medio (d_{Pt}) se calculó utilizando la ecuación 1.

$$d_{Pt} = \frac{\sum V_i}{\sum S_i} (nm) \quad (1)$$

Donde V_i y S_i son el volumen y superficie de la partícula respectivamente.

El valor de la dispersión de Pt es definido como se muestra en la ecuación 2.

$$D_{Pt} = \frac{\text{Número de átomos de Pt en superficie}}{\text{Número de átomos de Pt}} \quad (2)$$

Para 1%Pt/Cr₂O₃ y 1%Pt/γAl₂O₃, el número de átomos de Pt por gramo de catalizador fue de 3.08x10¹⁹.

El número de átomos de Pt en la superficie, se calculó asumiendo que el valor de dispersión D_{Pt} se puede calcular a partir del área de superficie y el tamaño medio de partículas de Pt de acuerdo con la ecuación 3.

$$D_{pt} = 6 \cdot V_{pt} / a_{pt} \cdot d_{pt} \quad (3)$$

Donde V_{pt}= volumen atómico de Pt y a_{pt} = superficie promedio ocupada por un átomo de Pt.

Los valores de V_{pt} y a_{pt} fueron calculados como:

$$V_{Pt} = M_{Pt} \cdot \frac{10^{21}}{\rho} \cdot N_A = 0.015 \text{ nm}^3$$

$$a_{pt} = 1 \times 10^{14} / \sigma = 0.08 \text{ nm}^2$$

Donde M_{Pt} = masa molecular de Pt (195.05 g mol⁻¹), ρ = densidad de Pt (21.45 g cm⁻³), N_A= número de Avogadro (6.023 x 10²³ átomos mol⁻¹), y σ = concentración de átomos de Pt sobre la superficie metálica (1.25 x 10¹⁵ cm⁻²).

2.2.6. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica utilizada para separar diversos componentes de una mezcla. Para realizar una separación mediante cromatografía de gases, se inyecta una pequeña cantidad de muestra a separar en una corriente de un gas inerte a elevada temperatura; esta corriente de gas atraviesa una columna cromatográfica que separa los componentes de la mezcla por medio de un mecanismo de adsorción. Los componentes separados emergerán de la columna a intervalos discretos posteriormente pasan a través de algún sistema de detección.

En esta investigación se utilizó el cromatógrafo de gases marca Shimadzu modelo GC-14B (Figura 9), el cual cuenta con una columna empacada Porapak 80/100 y un detector de conductividad térmica (TCD).

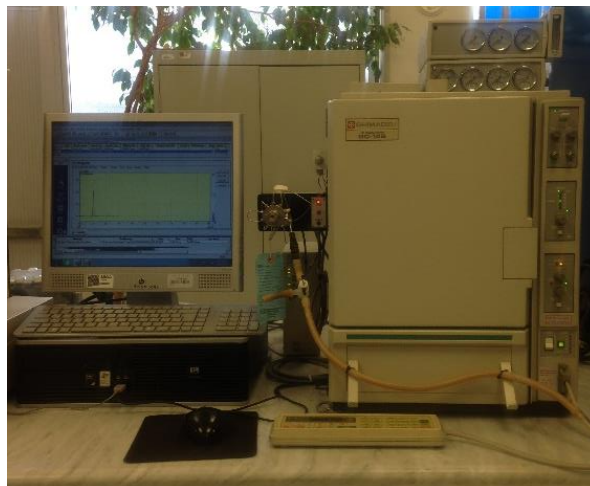


Figura 9. Cromatógrafo de Gases

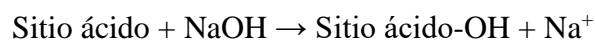
2.2.7. Medida potenciométrica de acidez y basicidad

Para la caracterización de los catalizadores por su densidad específica de sitios ácidos y básicos se utilizó el método potenciométrico desarrollado por Corro y colaboradores en 2014.¹⁰⁶

Para la determinación de la densidad de sitios básicos se realiza el siguiente procedimiento:

- Se pesa un gramo de catalizador
- Colocar en un vaso de precipitados 10 ml de una solución 0.005 M de NaOH.
- Medir el pH de la solución de NaOH al inicio y después de agregarle el catalizador.

Durante el proceso, se lleva a cabo la siguiente reacción:



La densidad de sitios ácidos se determina por la diferencia del valor de pH de la solución inicial de NaOH y el valor registrado después de 2 horas de contacto con el catalizador (Figura 10).

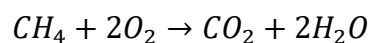
Para la terminación de la densidad de sitios básicos del catalizador se hace de manera análoga utilizando una solución 0.01 M de ácido acético.



Figura 10. Proceso para determinación de la densidad de sitios ácidos y básicos.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES POR SU ACTIVIDAD EN LA OXIDACIÓN DE METANO

2.3.1. Reacción de oxidación de CH₄



Los catalizadores preparados fueron caracterizados por su actividad catalítica en la reacción de oxidación de CH₄. El sistema de reacción comprende un reactor de flujo continuo, un horno de calentamiento programable y los conductos necesarios para la entrada de gases reaccionantes y la salida de los productos de reacción Figura 8.

Los análisis cuantitativo y cualitativo de la evolución de los reactivos y los productos de reacción se realizaron por cromatografía de gases.

Procedimiento.

1. Los gases reaccionantes fueron alimentados de manera independiente hacia el mezclador con la finalidad de obtener una mezcla homogénea. La composición de la mezcla utilizada para las pruebas de oxidación de CH₄ es la siguiente.
 - 0.05 % CH₄
 - 10% O₂
 - 89.95% N₂

Las mediciones sobre el catalizador fueron realizadas con un flujo volumétrico de 100 cm³ min⁻¹.

- La mezcla fue dirigida hacia el reactor para llevar a cabo la combustión de CH_4 sobre la superficie del catalizador. El reactor utilizado es un reactor tubular de cuarzo de lecho fluidizado, con un diámetro interno de 10 mm. La muestra del catalizador (200 mg) se deposita sobre una superficie semipermeable de cuarzo molido que se encuentra dentro del mismo reactor.

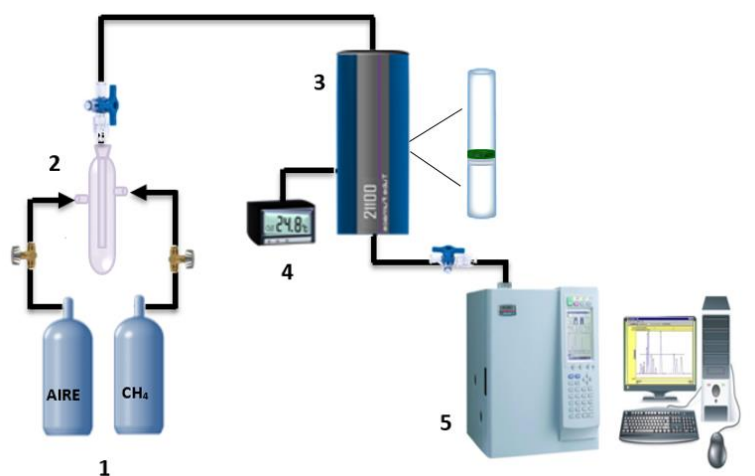


Figura 11. Diagrama del sistema usado para monitorear el proceso de combustión. 1: Tanques de aire comprimido y CH_4 ; 2: Mezclador; 3: Horno de combustión; 4: Controlador de temperatura; 5: Cromatógrafo de gases.

El reactor cuenta con un controlador de temperatura y un termopar que se introdujo dentro del reactor para medir la temperatura a lo largo de la reacción. El rango de temperaturas estudiadas para la combustión de CH_4 fue de 25 a 500°C . El incremento se llevó a cabo de manera programada a una velocidad de $10^\circ\text{C min}^{-1}$

- Los gases generados de la combustión de CH_4 son dirigidos hacia el cromatógrafo de gases para monitorear la reacción siguiendo la evolución de CH_4 y CO_2 . El proceso se observa en la Figura 11.

La evolución de CH_4 se determina siguiendo la variación del % de conversión de este reactivo según la siguiente ecuación:

$$\% \text{ conversion} = \left(\frac{[\text{CH}_4]_i - [\text{CH}_4]_f}{[\text{CH}_4]_i} \right) 100$$

Donde CH_{4i} es la concentración inicial de metano y CH_{4f} es la concentración final a la salida del reactor.

Cada valor calculado, se relaciona a la temperatura de reacción para obtener la llamada Curva de Disparo (Light-off curve).

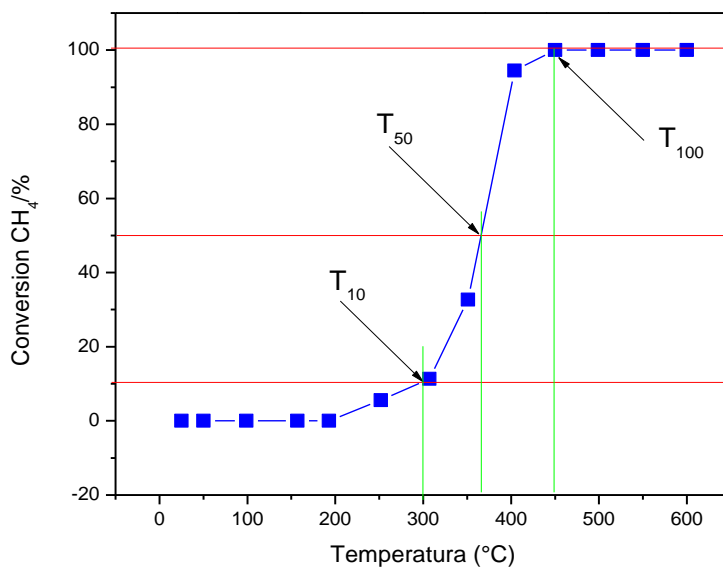


Figura 12. Curva de light-off (curva de disparo).

2.3.2. Determinación de T_{10} , T_{50} y T_{100} de la oxidación de CH_4

Se define T_{10} como la temperatura a la cual se llega al 10% de conversión. De la misma forma T_{50} es la temperatura a la cual se llega al 50% de conversión de la reacción. Ahora, T_{100} es la temperatura a la cual se llega al 100% de conversión de la reacción.

Estos datos son determinados de las curvas de light-off obtenidas de las reacciones monitoreadas durante la oxidación de CH_4 como lo muestra la Figura 12.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

“En la vida no existe nada que temer, solo cosas que comprender”

Marie Curie.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

3.1.1 Análisis del área superficial.

El área superficial específica de los catalizadores determinadas para antes y después de los ciclos de reacción, fueron calculados a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3. En donde se puede ver que los valores no cambian significativamente para antes y después de los ciclos de oxidación.

Se calcularon el tamaño medio de las partículas de platino d_{Pt} , los valores de dispersión D_{Pt} y el número de átomos de Pt en la superficie por g. cat⁻¹, estos parámetros fueron deducidos usando las ecuaciones 1, 2 y 3 para los catalizadores frescos.

Tabla 3. Características de los catalizadores

Catalizador	Area superficial (m ² g ⁻¹)		D_{Pt}	d_{Pt} (nm)	Número de átomos de Pt superficie (g ⁻¹ x 10 ¹⁹)
	Fresco	Usado			
Cr ₂ O ₃	6.1	5.4	---	---	---
1%Pt/Cr ₂ O ₃	5.2	5.2	0.93	1.18	2.61
γ-Al ₂ O ₃	310	300	---	---	---
1%Pt/γ-Al ₂ O ₃	280	265	0.37	3.0	1.15

3.1.2 Determinación de la densidad de sitios ácidos y básicos

En la Tabla 4 se observan los valores determinados de la densidad específica de los sitios ácidos y básicos de los catalizadores.

- Se determinó que Cr₂O₃ no presenta sitios básicos en superficie, probablemente debido al campo eléctrico positivo creado por la presencia de altos estados de oxidación de cromo: Cr³⁺ y Cr⁶⁺. Sin embargo, durante la calcinación de Cr₂O₃ impregnada por el

precursor de platino, probablemente, se forman especies oxidadas de platino (PtO y PtO₂) las cuales funcionan como sitios básicos en la superficie del catalizador.

- Para el catalizador de Pt/Al₂O₃ y su respectivo soporte, se puede observar que, ambos muestran aproximadamente el mismo número de sitios ácidos y básicos, lo que quiere decir que, la impregnación del precursor de Pt no provoca algún cambio significativo en la γ Al₂O₃, en consecuencia, podemos decir que, ambos catalizadores tienen propiedades similares.

Por otro lado, es importante señalar que no se encontró relación alguna entre las densidades de sitios ácidos y básicos de los catalizadores con su actividad en la oxidación de metano. Este resultado muestra que el mecanismo de la oxidación de metano no corresponde al de una reacción ácido-base.

Tabla 4. Densidades específicas de sitios ácidos y básicos de los catalizadores estudiados.

Catalizador	Densidad específica de sitios ácidos g ⁻¹	Densidad específica de sitios básicos g ⁻¹
Cr ₂ O ₃	1.02X10 ¹²	0.0
1%Pt/Cr ₂ O ₃	4.23X10 ¹¹	1.46X10 ¹⁰
γ Al ₂ O ₃	4.74X10 ¹²	8.44X10 ¹¹
1%Pt/Al ₂ O ₃	4.09X10 ¹²	6.13X10 ¹¹

3.1.3 Estudio de los catalizadores por espectroscopia UV-Vis

Los catalizadores Cr₂O₃, 1%Pt/Cr₂O₃, Al₂O₃, 1%Pt/Al₂O₃, fueron caracterizados por sus espectros de absorción UV-Vis por reflectancia difusa. Este análisis permitió determinar el estado electrónico de los elementos involucrados en los catalizadores.

3.1.4 Catalizador 1%Pt/Cr₂O₃

La Figura 13 presenta los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de Cr₂O₃ y 1%Pt/Cr₂O₃, antes y después de 6 ciclos de oxidación. Estos espectros de absorción están dominados por cuatro bandas. Las bandas de absorción centradas entre 250 y 370 nm son asignadas

generalmente a las transiciones asociadas con la transferencia de carga de O^{2-} a Cr^{6+} coordinado tetraédricamente, e indican la presencia de una gran cantidad de iones de Cr^{6+} aislados.¹⁰⁷⁻¹¹⁰ La banda que aparece alrededor de 460 nm es característica del policromato Cr^{6+} (-Cr-O-Cr-).

La fuerte banda de absorción situada entre 550-750 nm corresponde a las especies octaédricas de Cr^{3+} en el catalizador.¹¹¹ Es interesante observar las similitudes entre los espectros de los catalizadores en presencia y ausencia de Pt. Tales resultados son esperados, ya que las nanopartículas de Pt, en 1% Pt/ Cr_2O_3 , con un tamaño promedio de $\sim 1.18 \pm 0.35$ nm (Tabla 3) no muestran una absorción discreta de plasmón superficial en el espectro visible, debido a un efecto de amortiguación causado por las transiciones entre las bandas d-d (la energía del plasmón se pierde por la excitación de las transiciones entre las bandas de un solo electrón).^{112,113} De hecho, la severa amortiguación del plasmón generalmente ocurre en las nanopartículas de metales nobles cuando su tamaño es inferior a 2 nm.¹¹⁴

Como puede verse en la Figura 13, el espectro de absorción del catalizador 1% Pt/ Cr_2O_3 usado (espectro c) reveló las mismas bandas de absorción que el catalizador fresco (espectro b). Los resultados sugieren que los mismos estados electrónicos de los componentes del catalizador prevalecen en 1%Pt/ Cr_2O_3 incluso después de seis ciclos de oxidación de metano.

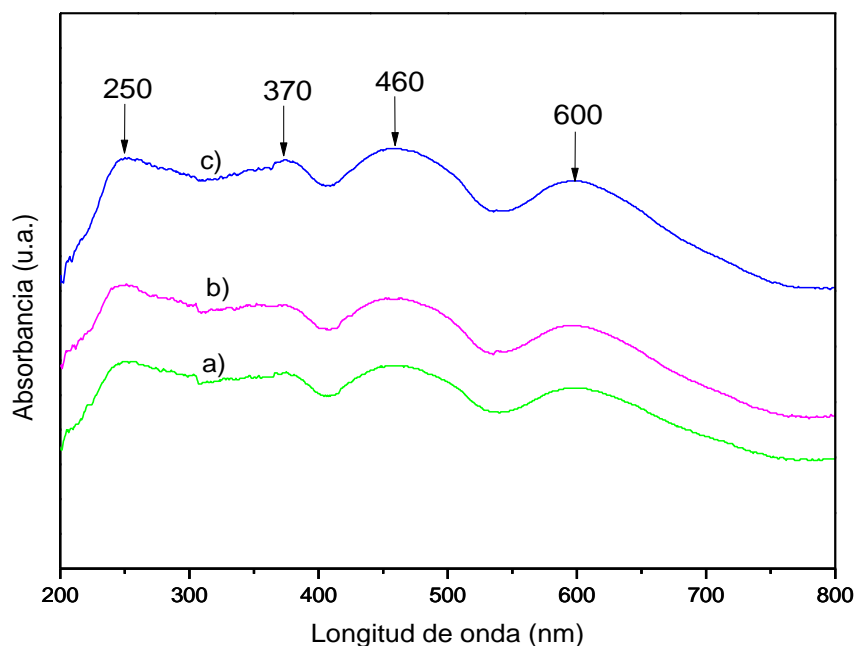


Figura 13. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de: (a) Cr_2O_3 , (b) 1%Pt/ Cr_2O_3 .Fresco y (c) 1%Pt/ Cr_2O_3 . Usado.

3.1.5 Catalizador 1%Pt/ γ Al₂O₃

La Figura 14 muestra los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores γ -Al₂O₃ y 1%Pt/ γ -Al₂O₃ antes y después de 6 ciclos de oxidación de metano.

Los espectros de absorción de 1% de Pt/ γ Al₂O₃ presentan una absorción intensa a alta energía que se extiende entre 200 y 300 nm, la cual es asignada a la transferencia de carga de ligandos de cloruro a platino en complejos de superficie de oxiclорuro [PtO_xCl_y].¹¹⁵⁻¹¹⁷

La banda que se extiende entre 325 y 400 nm puede atribuirse a las transiciones d-d de compuestos en el bulto como PtO_x·H₂O.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Como se puede observar (Figura 14), la amortiguación de plasmones no ocurre en el catalizador 1%Pt/Al₂O₃. El resultado fue esperado, ya que las nanopartículas de Pt en 1%Pt/Al₂O₃ con un tamaño promedio de $\sim 3.0 \pm 0.35$ nm (Tabla 3), manifiestan absorciones de plasmón de superficie discretas, en la región visible del espectro.¹¹⁴

Como puede verse, casi no hay diferencia entre los espectros de absorción del catalizador registrado antes (espectro c) y después de los ciclos de oxidación del metano (espectro d). Este resultado sugiere que el estado electrónico de las partículas de Pt en 1% Pt/ γ -Al₂O₃ se mantuvo igual, incluso después de seis ciclos de oxidación de metano.

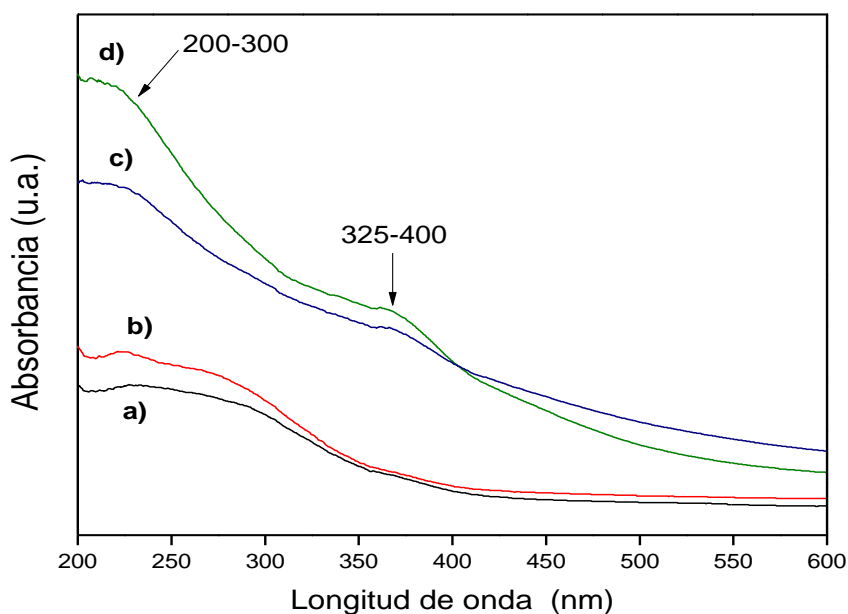


Figura 14. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de: (a) Al₂O₃-fresco (b)Al₂O₃-usado (c)1%Pt/ Al₂O₃-fresco y (d) 1%Pt/ Al₂O₃-usado

3.2. ESTUDIO DE LOS CATALIZADORES POR ESPECTROSCOPIA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

3.2.1. Catalizador 1%Pt/Cr₂O₃

En la Figura 15 se muestran los patrones de difracción de rayos x (DRX) para las muestras Cr₂O₃ y 1%Pt/Cr₂O₃. En estos difractogramas se pueden observar las señales de difracción con valores de $2^\circ\theta = 24.6^\circ, 33.6^\circ, 36.2^\circ, 41.5^\circ, 50.1^\circ, 54.9^\circ, 63.4^\circ, 65.3^\circ$ y 73.3° que pueden ser asignadas a la estructura romboédrica de Cr₂O₃ Eskolaite con número de tarjeta PDF 00-038-1479.¹¹⁸⁻¹²⁰ Para el catalizador 1%Pt-Cr₂O₃ no se observa la señal de difracción de Pt esto es debido a que el equipo solo detecta concentraciones por encima del 3% de los compuestos y en nuestro caso el Pt se encuentra en una concentración del 1%.

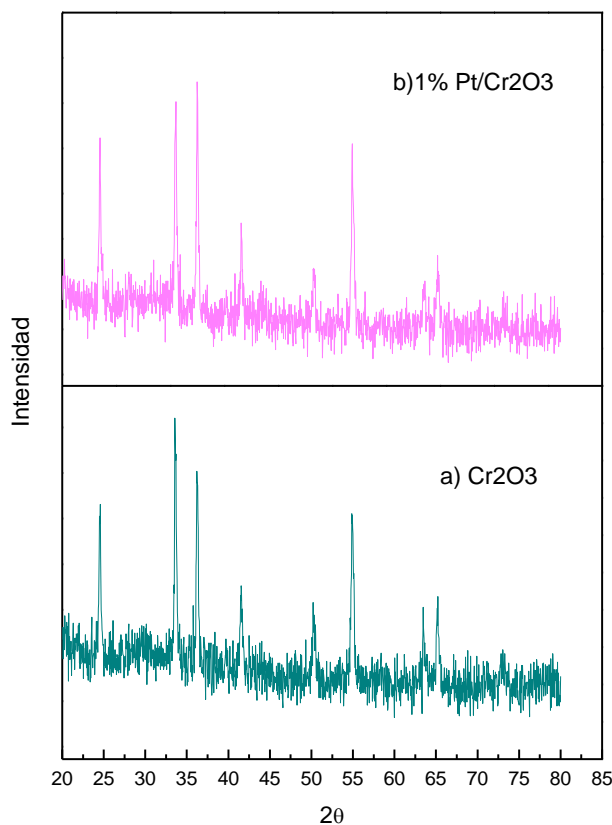


Figura 15. Espectro de difracción de rayos X de: a) Cr₂O₃, y b) 1%Pt/Cr₂O₃.

3.2.2. Catalizador 1%Pt/Al₂O₃

En la Figura 16 se muestran los patrones de difracción de rayos x (DRX) para los catalizadores Al₂O₃ y 1%Pt/Al₂O₃. En estos difractogramas se pueden observar las señales de difracción, con valores de $2^\circ\theta = 37.3, 46.16$ y 67.27 que pueden ser asignadas a la

estructura cúbica de Al_2O_3 .¹²¹ Por otro lado cabe mencionar que no fue posible observar la difracción de Pt, como se mencionó anteriormente, ya que la concentración de Pt es menor al 3%.

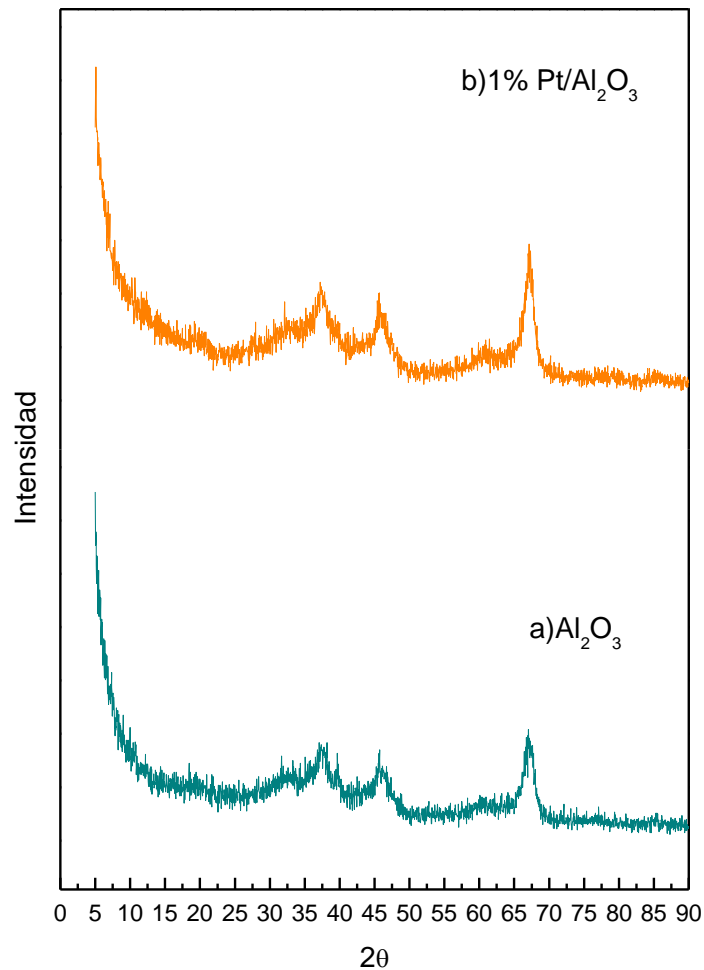


Figura 16. Espectro de difracción de rayos X de: a) Al_2O_3 , y b) 1%Pt/ Al_2O_3 .

3.3. ESTUDIO DE LOS CATALIZADORES POR ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X (XPS)

La actividad de los catalizadores en las reacciones de oxidación se correlaciona con su capacidad para activar al oxígeno. Para determinar las interacciones entre el catalizador y el oxígeno, se estudiaron las propiedades electrónicas del platino depositado en Cr_2O_3 , y Al_2O_3 , por la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los resultados se muestran a continuación.

3.3.1. Catalizador 1%Pt/Cr₂O₃

El espectro XPS del catalizador 1%Pt/Cr₂O₃ se representa en la Figura 17. Los valores de energía de enlace de los niveles de Pt *4f*_{7/2}, Cr2*p*_{3/2} y la relación atómica de los diferentes estados de oxidación de Pt, se presentan en la Tabla 5. Mientras que el espectro de XPS de 1%Pt/Cr₂O₃ revela una banda de emisión de Cr2*p*_{3/2} con una sola componente a 576.4 eV (Figura 17), la cual corresponde a Cr³⁺,¹²²⁻¹²⁴ la banda de emisión de Pt *4f*_{7/2} revela dos componentes a baja intensidad localizados alrededor de 71.2, eV asociado con Pt⁰ y un segundo a 74.6 eV (Figura 18). Este último componente ha sido asignado a Pt²⁺,¹²⁵⁻¹²⁶ o a Pt⁴⁺.¹²⁷⁻¹²⁹ Sin embargo, el ancho del pico sugiere una combinación de Pt²⁺ y Pt⁴⁺, ya que los valores de energía de enlace son bastante cercanos y la resolución espectral del espectrómetro no permite distinguir los componentes inequívocamente. Para obtener más información sobre estos resultados, los espectros XPS de la banda Pt 4*d*_{5/2} para el 1%Pt/Cr₂O₃ fresco y después de su uso en la oxidación de metano se muestran en la Figura 19. Como se puede ver, la banda de emisión de Pt 4*d*_{5/2} del catalizador fresco y usado reveló una señal principal ubicada a 316.9 eV correspondiente a Pt²⁺ y dos componentes menores: uno a 314.0 eV asignado a Pt⁰ y el otro a 318.6 eV asignado a Pt⁴⁺.^{130,131} Estos resultados indican la presencia dominante de Pt²⁺, con proporciones menores de especies de Pt⁰ y Pt⁴⁺ en la superficie del catalizador. La relación atómica Pt/Cr calculada por XPS en el catalizador (Tabla 5) indica que aproximadamente el 30% de los átomos de la superficie de Cr están cubiertos por especies de platino, lo que sugiere una alta dispersión metálica en la muestra. La gran dispersión metálica indica la formación de pequeñas nanopartículas metálicas.

Tabla 5. Energías de enlace (eV) de niveles internos y relaciones atómicas de catalizadores.

Catalizador	Pt <i>4f</i> _{7/2} (eV)	Cr2 <i>p</i> _{3/2} (eV)	O <i>1s</i> (eV)	Pt/Cr Relación atómica
1%Pt/Cr ₂ O ₃ (fresco)	71.6 (10) 74.6 (90)	576.4	530.2	0.34
1%Pt/Cr ₂ O ₃ (usado)	71.6 (10) 74.6 (90)	576.4	530.3	0.34
	Pt 4 <i>d</i> _{5/2} (eV)	Al2 <i>p</i> (eV)	O <i>1s</i> (eV)	Pt/Al Radio atómico
1%Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (fresco)	317.2 (100)	74.5	530.2	0.31
1%Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (usado)	317.2 (100)	74.5	530.3	0.32

Se debe señalar que, mientras los espectros XPS revelaron la presencia de solo especies de Cr^{3+} , los espectros DRS de Cr_2O_3 y de 1% Pt/ Cr_2O_3 (Figura 10) revelaron bandas de absorción asociadas con Cr^{3+} y Cr^{6+} , lo que indica la presencia de ambas especies de Cr. Estas aparentes contradicciones entre los resultados de DRS y XPS se pueden justificar considerando que la técnica de DRS es una técnica global, que proporciona información sobre la muestra completa, mientras que la técnica XPS es una técnica de superficie, que proporciona la composición de la superficie del catalizador hasta unos pocos nm de profundidad, detectando la presencia de solo especies Cr^{3+} en su superficie.

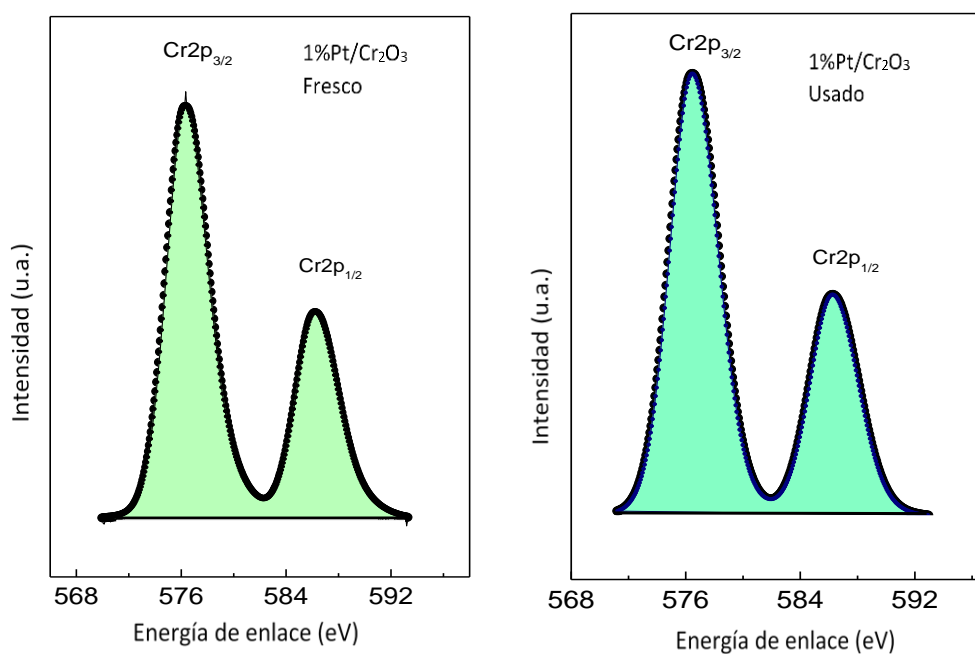


Figura 17. Espectros de XPS de los niveles de Cr $2p_{3/2}$ del catalizador 1%Pt/ Cr_2O_3 , fresco y usado en la oxidación de metano.

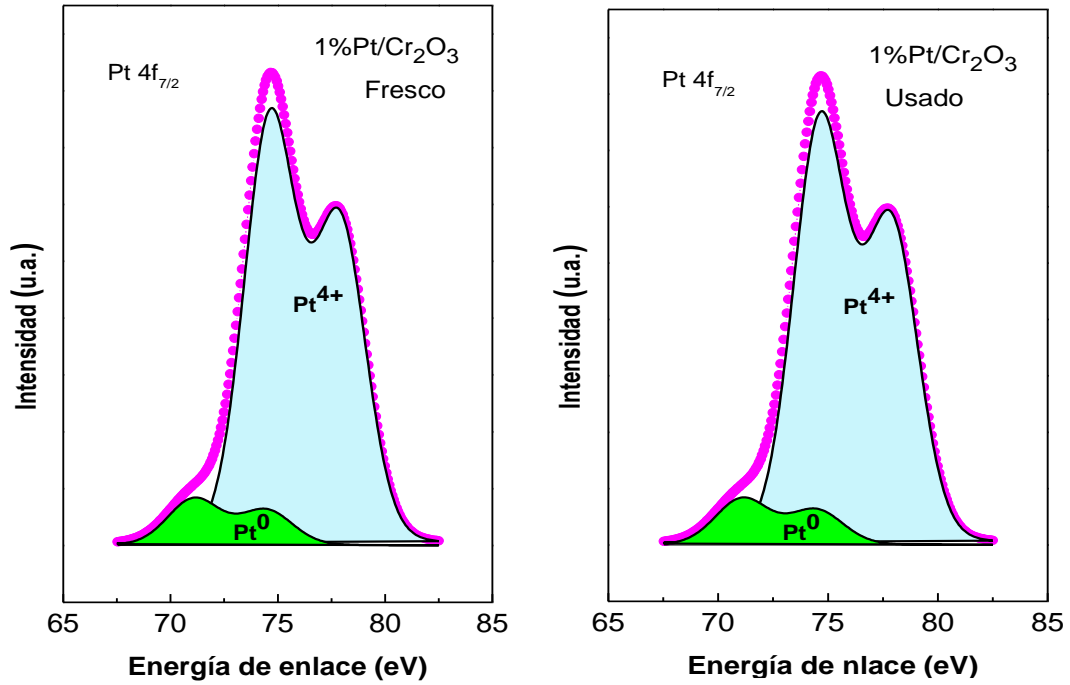


Figura 18. Espectros de XPS de los niveles de Pt $d_{7/2}$ del catalizador 1%Pt/Cr₂O₃, fresco y después de 6 ciclos de oxidación de metano.

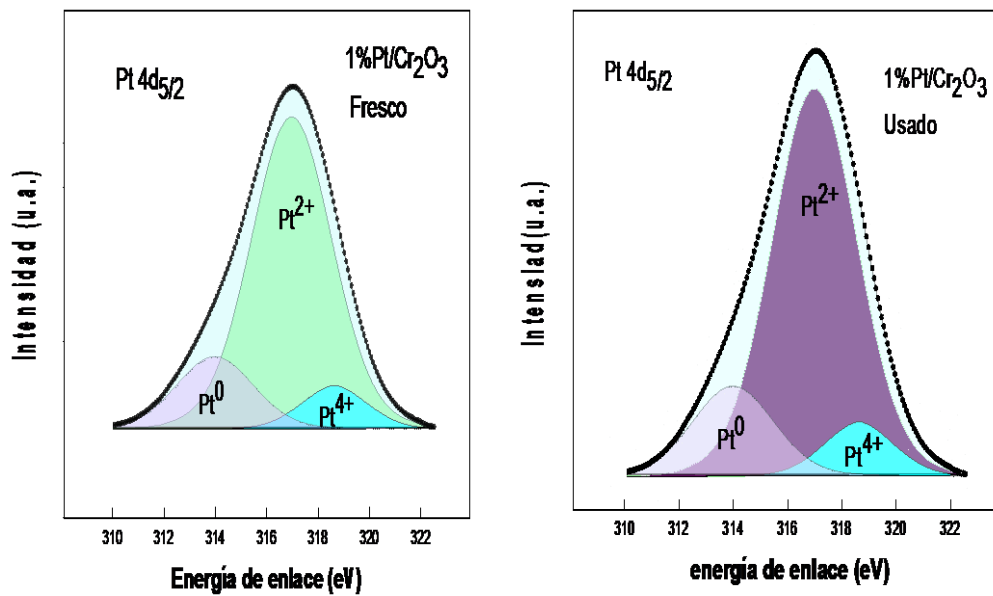


Figura 19. Espectros de XPS de los niveles de Pt $4d_{5/2}$ del catalizador 1%Pt/Cr₂O₃, fresco y usado en la oxidación de CH₄.

3.3.2. Catalizador 1%Pt/Al₂O₃

El análisis XPS se llevó a cabo en los catalizadores de 1%Pt/ γ -Al₂O₃ fresco y después de su uso en ciclos de oxidación de metano. Un problema común en el estudio XPS de catalizadores de 1%Pt/ γ -Al₂O₃ es el hecho de que la línea del soporte Al2p se superpone con la línea 4f del componente activo Pt. Esto hace que el análisis directo de los estados de platino sea muy complicado. Por lo tanto, en este estudio, se tomaron los picos de Pt 4d, particularmente los picos de 4d_{5/2} que se detectan fácilmente. Aunque esta línea es más débil, no se superpone con las líneas espectrales de otros componentes.

Los espectros XPS de la banda de Pt 4d_{5/2} para 1%Pt/ γ -Al₂O₃ fresco y después de su uso en la oxidación de metano se muestran en la Figura 20. Los valores de energía de enlace (BE) calculados del nivel de Pt 4d_{5/2} y los porcentajes atómicos de las especies de Pt en los diferentes estados de oxidación se presentan en la Tabla 5. Como puede verse, la banda de emisión de Pt 4d_{5/2} reveló un componente de energía de enlace único (317.2 eV) que indica que Pt está presente solo como Pt²⁺,^{123,132,133} La relación atómica Pt/Al estimada por XPS se presentan en la Tabla 5, la cual indica que alrededor del 30% de los átomos de Al en la superficie están cubiertos por especies de platino, lo que sugiere una alta dispersión metálica en la muestra. La gran dispersión metálica indica la formación de pequeñas nanopartículas metálicas.

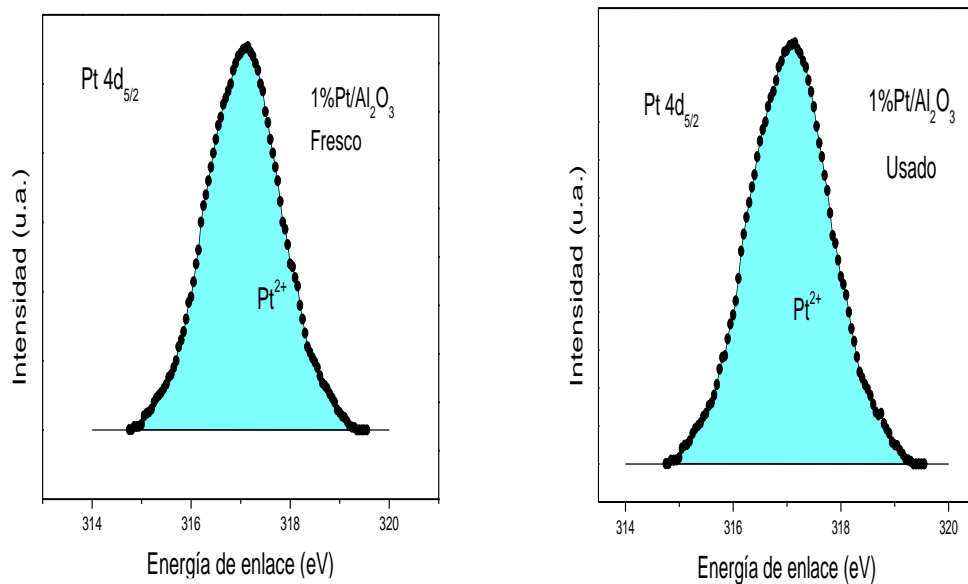


Figura 20. Espectros de XPS de los niveles Pt 4d_{5/2} del catalizador 1%Pt/Cr₂O₃, fresco y después de la oxidación de metano.

3.4. ESTUDIO DE LOS CATALIZADORES POR ESPECTROSCOPIA TEM

3.4.1. Catalizador 1%Pt/Cr₂O₃

Las imágenes características de las muestras frescas de Cr₂O₃ y 1%Pt/Cr₂O₃ estudiadas por HR-TEM se muestran en la Figura 21. En esta figura se puede observar la formación de pequeñas nanopartículas de Pt muy bien dispersas sobre la superficie de Cr₂O₃. (Figura 21b-d). El tamaño de las partículas de Pt formadas varió entre 0.5 y 2.0 nm, con un tamaño promedio de $\sim 1.18 \pm 0.35$ nm. Para justificar la distribución homogénea de nanopartículas de Pt uniformes sobre el catalizador, se muestran varias imágenes HR-TEM de la muestra en la Figura 22. Es bien sabido que las nanopartículas metálicas pequeñas pueden presentar deficiencias de electrones debido a las interacciones metal-soporte,^{134,135} en contraste con las nanopartículas metálicas más grandes. Este hecho y el hecho de que el catalizador se calcinó a 600 °C en aire antes de su uso en reacciones de oxidación de metano, explican el alto contenido de especies de Pt^{x+} en la superficie de Cr₂O₃, como lo revela el análisis XPS del catalizador impregnado de Pt. No obstante, estos hechos no explican el contenido del 10% de Pt⁰ en la superficie del catalizador.

Para explicar la presencia de platino (Pt⁰) totalmente reducido en la superficie del catalizador, debemos considerar la naturaleza semiconductora del Cr₂O₃ y el concepto de alineamiento del nivel de energía entre las nanopartículas de Pt y Cr₂O₃. Como la función trabajo de Pt (~ 6.9 eV) es mucho más alta que la de Cr₂O₃ (~ 5.6 eV),⁴² la formación de Pt⁰ metálico en la superficie del catalizador podría haber sido causada por la transferencia de electrones de Cr₂O₃ a las nanopartículas de platino durante la formación del compuesto Pt-Cr₂O₃. El nivel de energía de Fermi de los electrones migrará desde Cr₂O₃ a la banda de conducción (CB) de Pt para lograr el equilibrio del nivel de Fermi cuando están en contacto, disminuyendo la estabilidad de Pt^{x+} en la interfase del soporte-metal.^{136,137} La transferencia de electrones de Cr₂O₃ a Pt da como resultado la formación de Pt⁰, como lo revela el análisis XPS.

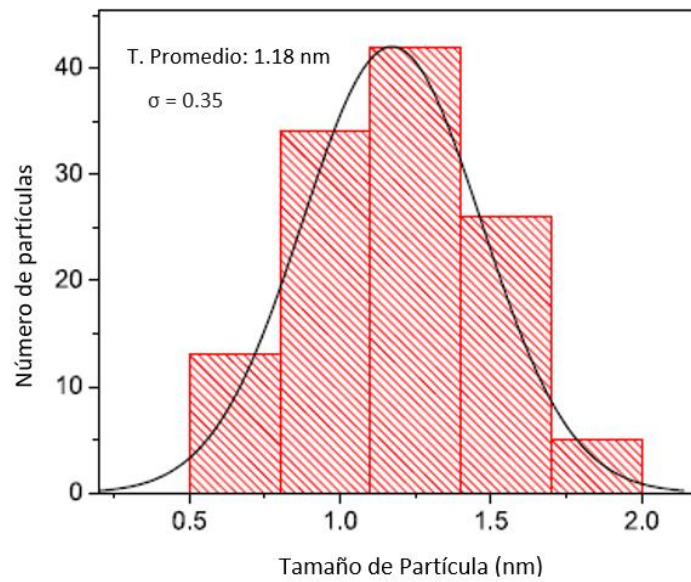
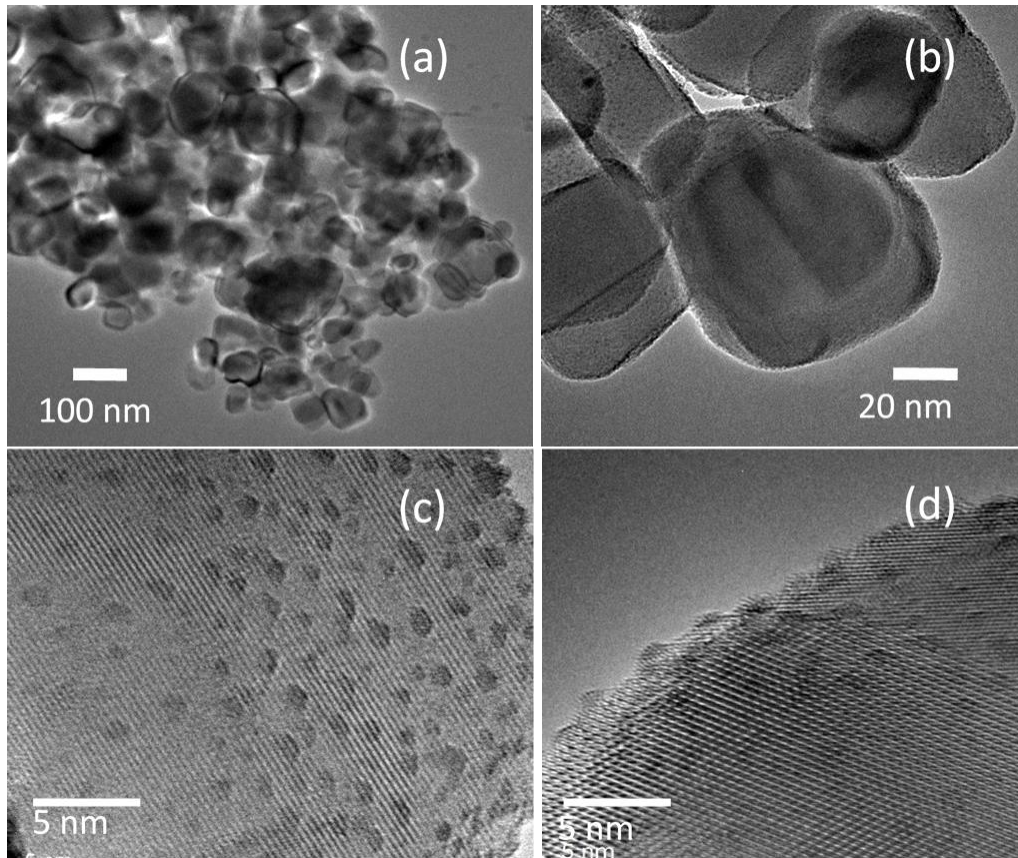


Figura 21. Imágenes características de TEM de catalizadores frescos (a) Cr_2O_3 , b) $1\%\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, e imágenes HRTEM para $1\%\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (c, d). Se observa la formación de nanopartículas de Pt en el intervalo de 0.5 a 2.0 nm en la superficie de Cr_2O_3 y más claramente en las imágenes de alta resolución presentadas en (c) y (d).

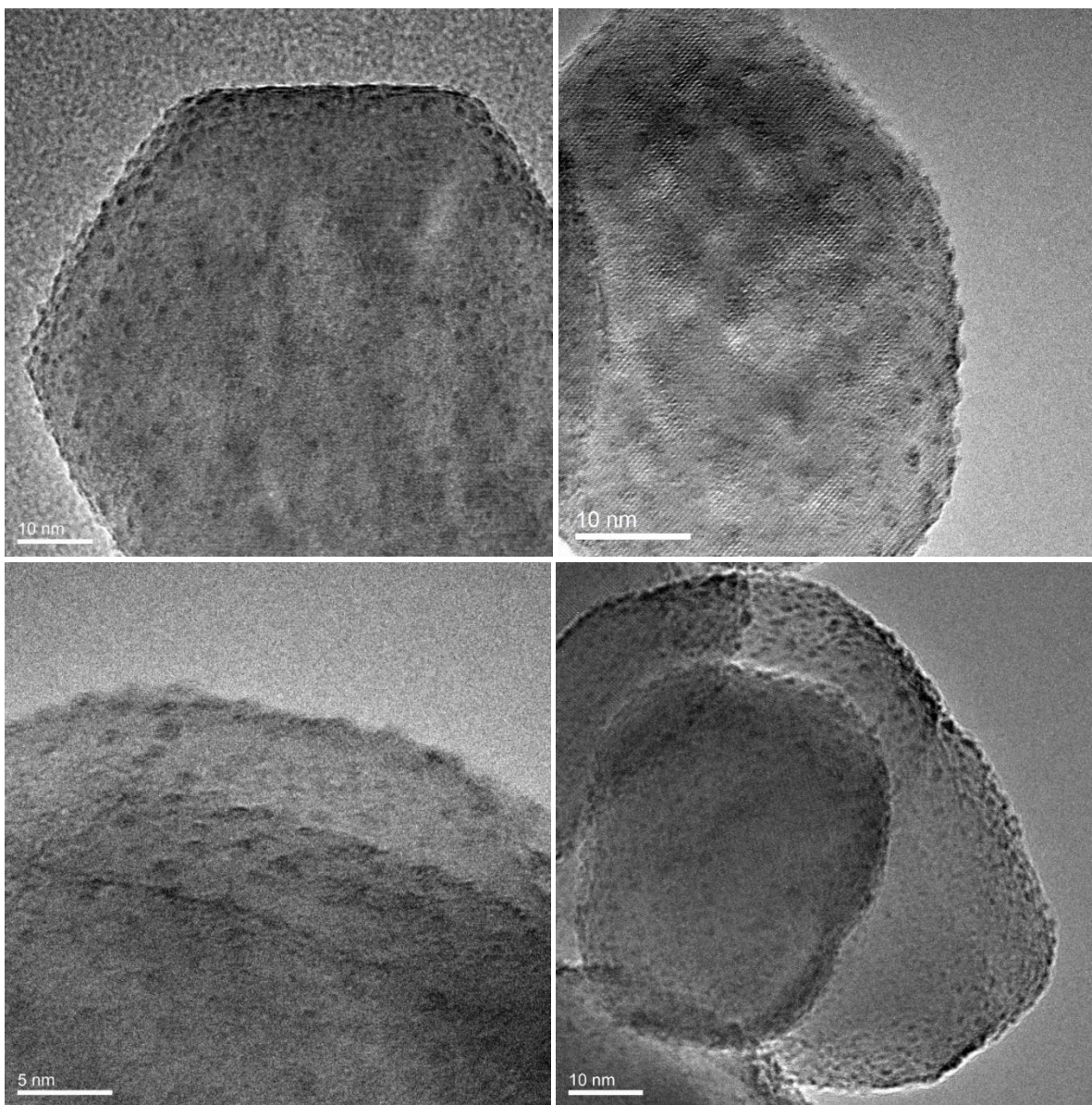


Figura 22. Imágenes de HR-TEM típicas de 1%Pt/Cr₂O₃ que muestran la formación de partículas de Pt nanométricas (0.5-1.6 nm) distribuidas homogéneamente sobre la superficie de Cr₂O₃.

3.4.2. Catalizador 1%Pt/Al₂O₃

La Figura 23 muestra una imagen de TEM típica de los catalizadores de 1%Pt/ γ -Al₂O₃ fresco. En esta micrografía se puede observar claramente la formación de nanopartículas de Pt en el intervalo de 2.0-5.5 nm con un tamaño promedio de \sim 3 nm. También se puede observar que las partículas de Pt formadas sobre un soporte de alúmina no están tan monodispersadas como las nanopartículas de Pt formadas sobre el soporte de cromia (Figura 22). Debido a la

naturaleza amorfa de la alúmina, no se observan planos bien definidos en la imagen de TEM (Figura 24).

Los resultados presentados en las Figuras 21 y 23 y en la Tabla 5 muestran el efecto de los soportes Cr_2O_3 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la distribución de tamaño de las partículas de platino. Como se puede observar, el tamaño promedio de las nanopartículas de Pt formadas en $1\%\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (~ 3 nm) es mayor que el calculado para $1\%\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (~ 1.18 nm). Como ambas muestras fueron preparadas y calcinadas bajo las mismas condiciones experimentales, la diferencia en el tamaño de las nanopartículas de Pt sobre los dos soportes podría haber ocurrido a partir de las diferencias en su energía de superficie y la naturaleza de las especies químicas asociadas a ellas.

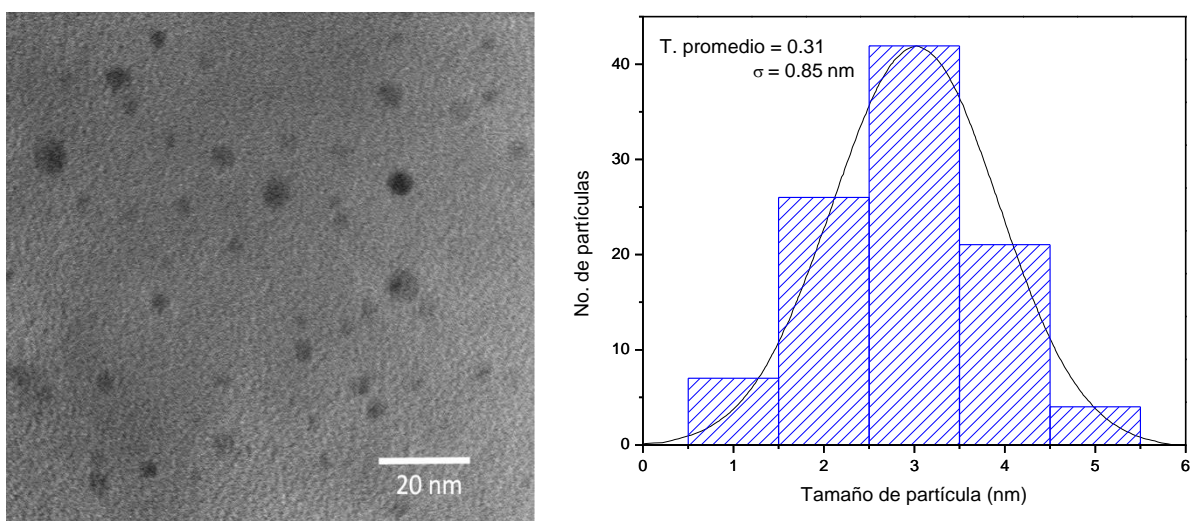


Figura 23. Imagen característica de TEM del catalizador de $1\%\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fresco.

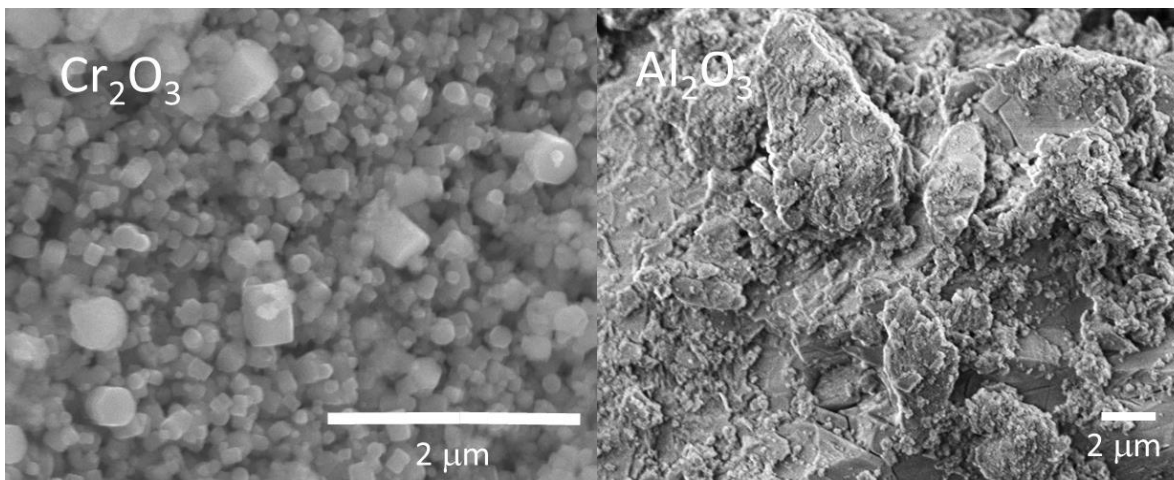


Figura 24. Imágenes SEM de Cr_2O_3 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizadas como soportes. El tamaño de las partículas de Cr_2O_3 varía entre 75 y 600 nm, con un promedio de 180 nm. Por otro lado, el tamaño de las partículas de Al_2O_3 varía entre 60 y 200 nm.

3.5. ESTUDIO DE LOS CATALIZADORES POR SU ACTIVIDAD EN LA OXIDACIÓN DE CH_4 .

3.5.1. Catalizador 1%Pt/ Cr_2O_3

En la Figura 25, se presentan las curvas de light-off de las evoluciones de la conversión de CH_4 en función de la temperatura de reacción durante seis ciclos de oxidación, en los catalizadores Cr_2O_3 y 1%Pt/ Cr_2O_3 . Como se puede ver, el soporte (Cr_2O_3) presenta una actividad muy baja para la reacción de oxidación de CH_4 .

Los valores calculados a partir de las curvas condujeron a la construcción de la Figura 26 que resume los valores T_{50} y T_{100} obtenidos para la conversión de CH_4 en la reacción $\text{CH}_4\text{-O}_2$. De este gráfico podemos observar que ambos catalizadores presentan una gran estabilidad en función del tiempo.

El porcentaje de conversión de CH_4 en el intervalo de temperatura de 25-600 °C en Cr_2O_3 reveló una conversión de metano muy baja durante todos los ciclos de oxidación. Sin embargo, la conversión de CH_4 fue sustancialmente alta para el catalizador 1%Pt/ Cr_2O_3 . Además, las temperaturas del 10% (T_{10}), 50% (T_{50}) y 100% (T_{100}) de conversión de metano en el catalizador permanecieron invariables hasta el sexto ciclo (Figura 25, Figura 26 y Tabla 6), lo que indica una estabilidad muy alta de los catalizadores para la reacción. Los valores constantes de T_{10} , T_{50} y T_{100} también indican que la estequiometría y la estructura electrónica del catalizador permanecieron inalteradas durante los seis ciclos de oxidación (Tabla 6).

En la Figura 27, se presenta la temperatura del 100% de conversión de metano (T_{100}) en función del tiempo de reacción sobre 1%Pt/Cr₂O₃. La figura muestra que, después de 8 horas de reacción, el T_{100} permaneció casi inalterado (440 ± 3 °C). El resultado anterior también sugiere que la estequiometría y la estructura electrónica del catalizador permanecen sin cambios durante 8 h de reacción, lo que muestra una alta estabilidad del catalizador.

Tabla 6. Temperaturas de Light-off a T_{10} , T_{50} y T_{100} del catalizador 1%Pt/Cr₂O₃

Ciclos	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)
1	315	357	443
3	315	355	442
6	310	354	443

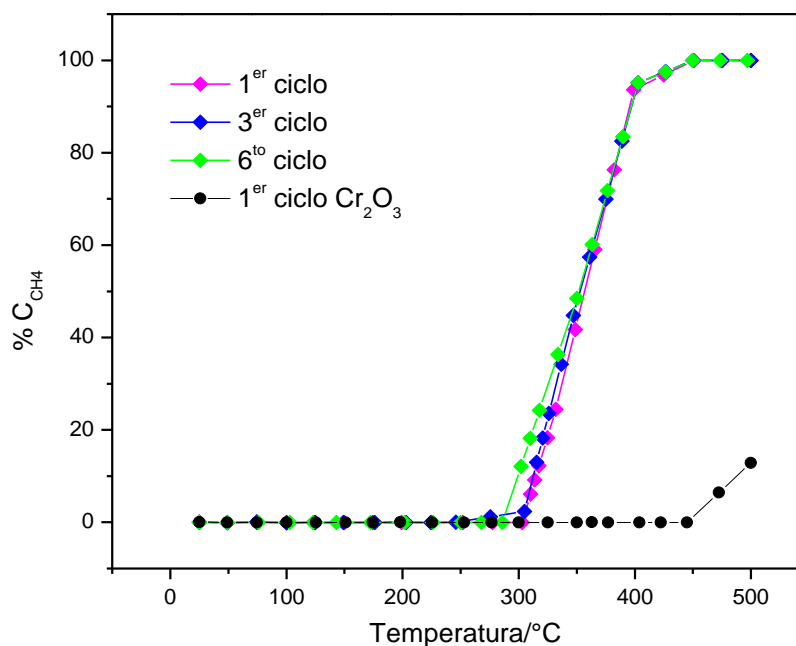


Figura 25. Evolución de la conversión de CH₄ en función de la temperatura de reacción de la combustión de CH₄ sobre 1%Pt/Cr₂O₃ y Cr₂O₃.

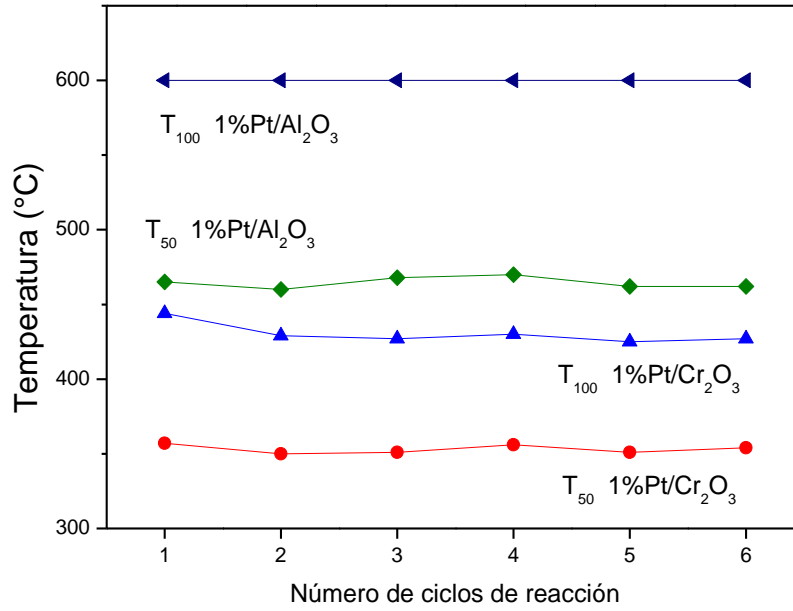


Figure 26. Temperaturas del 50% (T_{50}) y del 100% (T_{100}) de conversión para la oxidación del metano sobre los catalizadores.

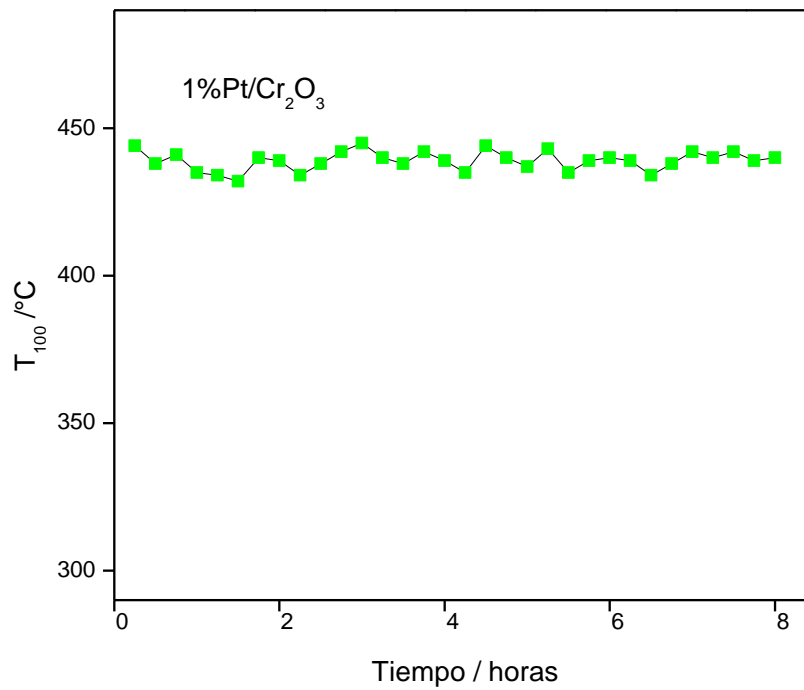


Figura 27. Evolución de la temperatura de conversión del 100% (T_{100}) de metano en función del tiempo de reacción sobre 1%Pt/Cr₂O₃.

3.5.2. Catalizador 1%Pt/Al₂O₃

El porcentaje de conversión de CH₄ en el intervalo de temperatura de 25-600 °C sobre γ -Al₂O₃ reveló una conversión de metano muy baja durante los seis ciclos de oxidación de metano. Los resultados obtenidos de la evolución del porcentaje de conversión de CH₄ en función de la temperatura de reacción (25–600) durante seis ciclos de oxidación para 1%Pt/ γ -Al₂O₃ son presentados en la Figura 28.

Como puede verse, en el intervalo de temperatura más bajo (25-300°C), la conversión de CH₄ es mucho menor para este catalizador en comparación con el catalizador 1%Pt/Cr₂O₃. Las temperaturas de 10% (T₁₀), 50% (T₅₀) y 100% (T₁₀₀) de conversión de metano (Tabla 7) medidas sobre el catalizador 1%Pt/ γ -Al₂O₃ son aproximadamente 100 °C más altas que las medidas para 1%Pt/Cr₂O₃. Por otro lado, la actividad de oxidación del metano se mantuvo casi igual hasta el sexto ciclo (Figura 26 y Figura 28) para ambos catalizadores, lo que indica una alta estabilidad de los catalizadores para esta reacción.

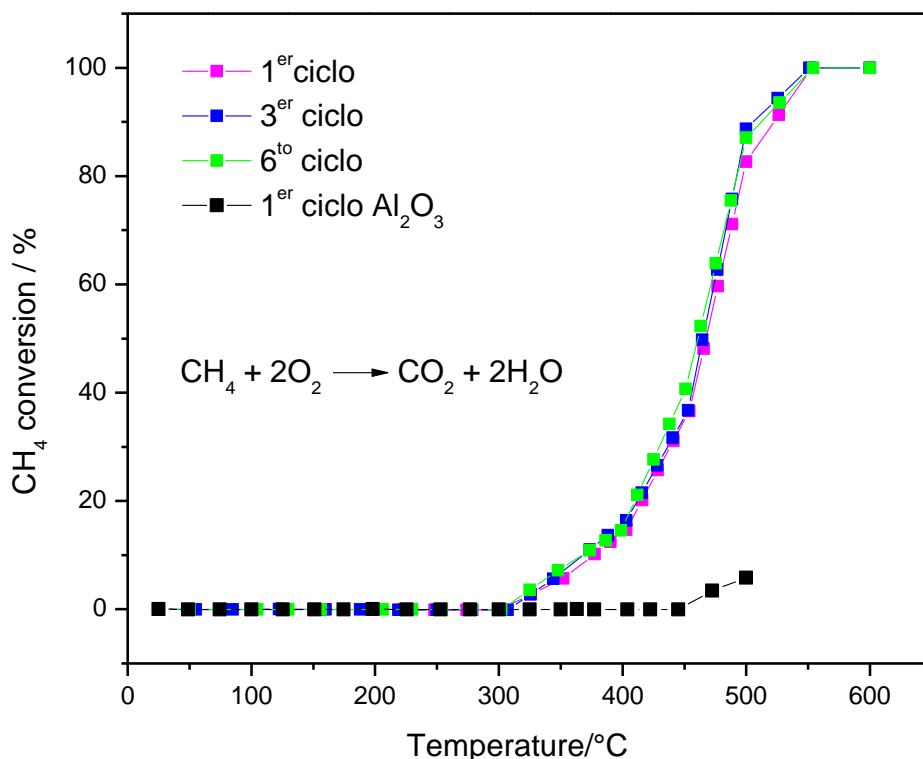


Figura 28. Evolución de la conversión de CH₄ en función de la temperatura de reacción de la combustión de CH₄ sobre el catalizador 1%Pt/Cr₂O₃ y Cr₂O₃

Tabla 7. Temperaturas de Light-off a T₁₀, T₅₀ y T₁₀₀ del catalizador 1%Pt/Al₂O₃

Ciclos	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₁₀₀ (°C)
1	370	465	551
3	371	463	551
6	370	464	551

3.6. ESTUDIO CINÉTICO DE LOS CATALIZADORES

Se realizaron experimentos de la oxidación de metano en los catalizadores soportados con platino a temperatura constante entre 260 y 310 ° C en 1%Pt/Cr₂O₃ y entre 310 y 350 ° C en 1%Pt / γ -Al₂O₃. Los % de conversión iniciales fueron inferiores al 10% en estos rangos de temperatura. Las Figuras 29 y 30 muestran las evoluciones del % de conversión de CH₄ para 1%Pt/Cr₂O₃ y 1% Pt/ γ -Al₂O₃, respectivamente. En estas figuras se puede observar el comportamiento de la oxidación de CH₄ en función del tiempo a una temperatura fija. Es interesante observar que, mientras que, para ambos catalizadores, la conversión de metano no cambia durante las mediciones, las temperaturas para obtener la misma conversión de CH₄ son mayores en 1%Pt/ γ -Al₂O₃ que en 1%Pt/Cr₂O₃.

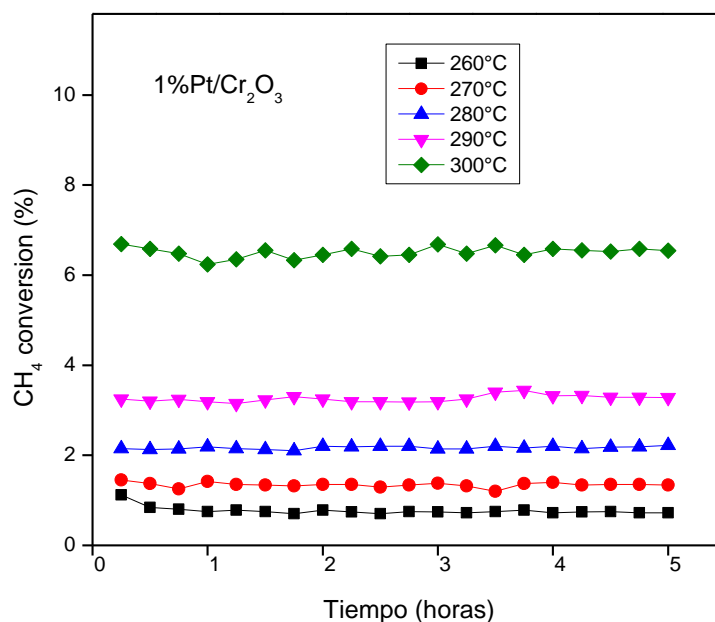


Figura 29. Conversión de CH₄ sobre 1%Pt/Cr₂O₃ en función del tiempo a diferentes temperaturas reacción. Las conversiones iniciales fueron < 10%.

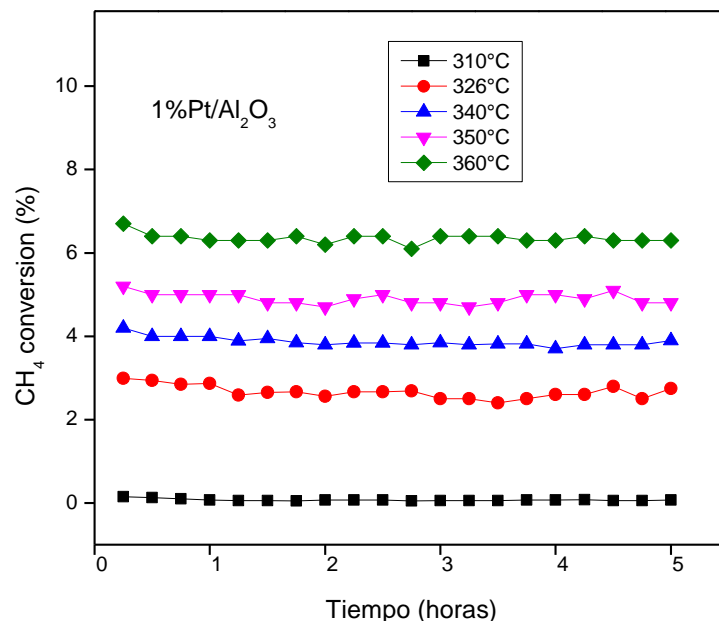


Figura 30. Conversión de CH₄ sobre 1%Pt/Al₂O₃ en función del tiempo a diferentes temperaturas reacción. Las conversiones iniciales fueron < 10%.

Para comparar las actividades de los catalizadores intrínsecos, se calcularon las velocidades iniciales de reacción (r_0) y los valores de la velocidad de reacción por sitio, es decir: la frecuencia de rotación del catalizador o Turn Over Frequency (TOF por sus siglas en inglés) a partir de la evolución de la conversión de CH₄ en función del tiempo a 310 °C.

El TOF se define como el número de moles de CH₄ consumido, por sitio catalítico activo en la superficie de un catalizador por unidad de tiempo, a una temperatura constante. Para la oxidación de metano, el número de moles de CH₄ consumido se estimó del % conversión de CH₄ por extrapolación a tiempo 0. El cálculo de los valores de TOF se llevó a cabo mediante la siguiente ecuación:

$$TOF = \frac{\text{Número de moles consumidos de CH}_4 \text{ a } 310^\circ\text{C}}{\text{Número de sitios de Pt superficial (hora)}}$$

Es importante recordar, que el número de sitios de Pt superficial, se estimó a partir de los análisis HRTEM que permitieron la determinación del tamaño medio de las nanopartículas de Pt depositadas en Cr₂O₃ y en γ -Al₂O₃.

Los valores calculados se presentan en la Tabla 8. Para la oxidación de CH₄, el valor de TOF medido a 310 ° con 1%Pt/Cr₂O₃ fue aproximadamente 26 veces más alto en comparación

con el valor de TOF medido para 1%Pt/ γ -Al₂O₃ a la misma temperatura. Los órdenes de reacción en 1%Pt/Cr₂O₃ y en 1%Pt/ γ -Al₂O₃ se determinaron considerando la velocidad inicial r_0 de acuerdo a la siguiente ecuación de velocidad.

$$r_0 = k(P_{CH_4}^0)^\alpha (P_{O_2}^0)^\beta$$

Donde k es la constante de velocidad, $P_{CH_4}^0$ y $P_{O_2}^0$ son las presiones parciales de CH₄ y O₂, respectivamente. El orden de reacción de metano es α , y el orden de reacción de oxígeno es β . El efecto de $P_{CH_4}^0$ en el comportamiento cinético se determinó midiendo las actividades catalíticas a presiones parciales de metano entre 0,001 y 0,003 atm, mientras que la $P_{O_2}^0$ se mantuvo constante a 0,1 atm. El efecto de la $P_{O_2}^0$ sobre el comportamiento cinético se determinó midiendo las actividades catalíticas a presiones parciales de oxígeno entre 0,05 y 0,15 atm, mientras que la $P_{CH_4}^0$ se mantuvo constante a 0,002 atm. El orden de reacción α se determinó a partir de la gráfica de $\ln(r_0)$ frente a $\ln(P_{CH_4}^0)$ de la Figura 31, y el orden de reacción β se determinó a partir de la curva $\ln(r_0)$ frente a $\ln P_{O_2}^0$ de la Figura 32. En las figuras, se puede ver que los gráficos se pueden ajustar a líneas rectas. A partir de la pendiente de los ajustes lineales resultantes, se determinaron los valores de $\alpha \cong 1.1$ y $\beta \cong 0$ para los catalizadores 1%Pt/Cr₂O₃ y 1%Pt/Al₂O₃. El hecho de que la reacción permanezca en orden cero con respecto a la $P_{O_2}^0$ para ambos catalizadores, sugiere que los pasos de activación del enlace C-H relevantes para la cinética ocurren en superficies que contienen especies en coberturas y reactividades que no dependen de las presiones de O₂.

Cálculo de la energía de activación de la reacción

Considerando los órdenes de reacción estimados para O₂ ($\beta = 0$) y para CH₄ ($\alpha = 1$), la Ecuación 100 será:

$$r_0 = k(P_{CH_4}^0)^1$$

En condiciones iniciales, $(P_{CH_4}^0)$ es constante, por lo tanto:

$$r_0 = k'$$

Siendo:

$$k' = k(P_{CH_4}^0)^1$$

Para la velocidad de reacción por sitio activo de catalizador:

$$TOF = k'$$

De acuerdo con la Ecuación de Arrhenius:

$$TOF = k' = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Donde E_a es la energía de activación aparente de la reacción, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

De las curvas de la evolución de $\ln TOF$ vs $1/T$ (gráficos de Arrhenius) presentados en la Figura 33, se estimaron la energía de activación aparente (E_a) y el factor preexponencial A de la oxidación de metano para los catalizadores.

Como se puede ver en la Figura 33, las curvas de Arrhenius para ambos catalizadores se ajustaron a líneas rectas con un coeficiente de correlación de ~ 0.99 (ajuste de mínimos cuadrados). A partir de las pendientes de las líneas rectas resultantes, se calcularon los valores de energía de activación aparente (E_a) de 31.85 kcal/mol (1%Pt/Cr₂O₃) y 18.07 kcal/mol (1%Pt/ γ -Al₂O₃) para los catalizadores.

La energía de activación aparente estimada de 18.07 kcal/mol es consistente con valores reportados previamente^{7,15,138} para la oxidación de CH₄ en catalizadores de 1%Pt/ γ -Al₂O₃. Sin embargo, el valor de 31.86 kcal/mol para el catalizador de 1%Pt/Cr₂O₃ es sustancialmente alto. Este resultado sugiere que los mecanismos de oxidación del metano en 1%Pt/Cr₂O₃ y 1%Pt/ γ -Al₂O₃ son diferentes. El factor pre-exponencial asociado con 1%Pt/Cr₂O₃ (28.9) es aproximadamente 12 órdenes de magnitud mayor que el calculado para 1%Pt/Cr₂O₃ (16.65). Esta enorme diferencia puede deberse a una fuerte diferencia en la densidad de los sitios activos en los dos catalizadores. Además, como el factor pre-exponencial es una medida de la frecuencia de colisiones entre los reactivos y la superficie del catalizador junto con la efectividad de la orientación de estas colisiones, el resultado obtenido sugiere que los estados

químicos de los componentes activos en 1%Pt/Cr₂O₃ podría haber generado un fuerte campo energético para orientar las colisiones de una manera efectiva para aumentar su frecuencia efectiva durante la reacción de oxidación del metano. En otras palabras, los sitios catalíticos activos en 1%Pt/Cr₂O₃ pueden ser de naturaleza y número diferentes a los sitios activos en 1%Pt/ γ -Al₂O₃.

Tabla 8. Velocidades de oxidación medidas de las pruebas catalíticas a baja conversión.

Catalizador	d _{Pt} (nm)	Número de átomos de Pt en superficie/g cat	Número de átomos de Pt en superficie/g Pt	r ₀ mol CH ₄ /h g Pt	TOF (h ⁻¹)
1%Pt/Cr ₂ O ₃	1.2	2.64x10 ¹⁹	2.64x10 ¹⁷	0.0245	5.59
1%Pt/ γ -Al ₂ O ₃	3.0	1.15x10 ¹⁹	1.15x10 ¹⁷	0.0004	0.21

(T = 310°C, P = 1 atm, CH₄/O₂/N₂ = 0.2/10/89.8; 5.35x10⁻⁴ mol CH₄/h).

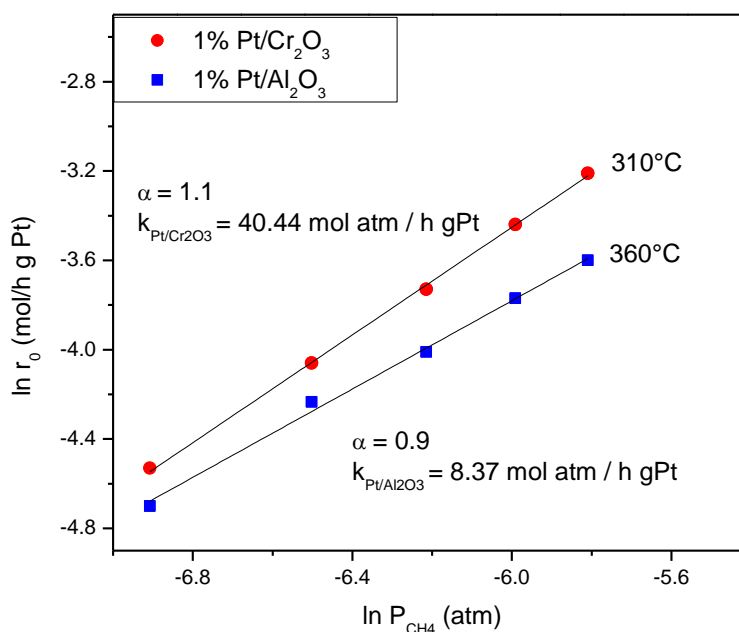


Figura 31. Dependencia de la velocidad de oxidación de la presión parcial de CH₄ para 1%Pt/Cr₂O₃ y 1%Pt/Al₂O₃, usados para determinar el orden de reacción α , y la constante de reacción k a P_{O₂} = 0.1 atm.

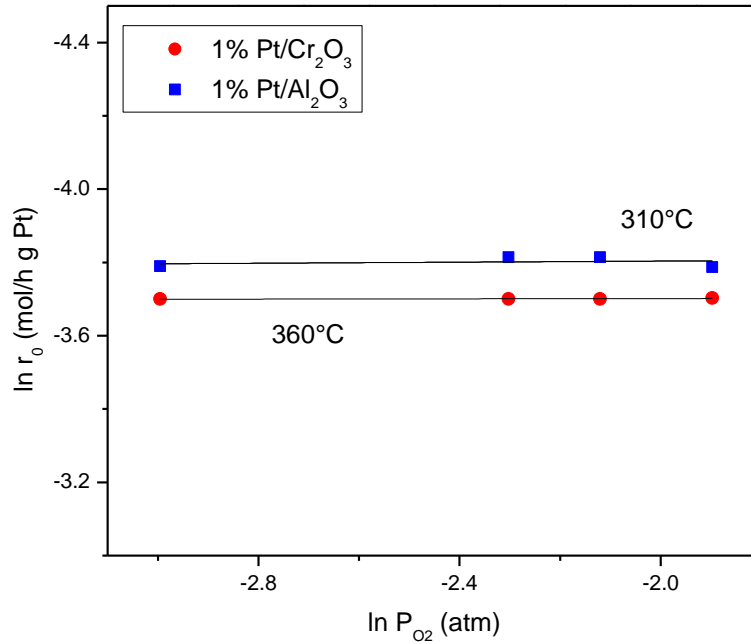


Figura 32. Dependencia de la velocidad de oxidación sobre la presión parcial de O_2 para 1%Pt/Cr $_2$ O $_3$ y 1%Pt/Al $_2$ O $_3$, usados para determinar el orden de reacción β , y la constante de reacción k a $P_{CH_4} = 0.002$ atm.

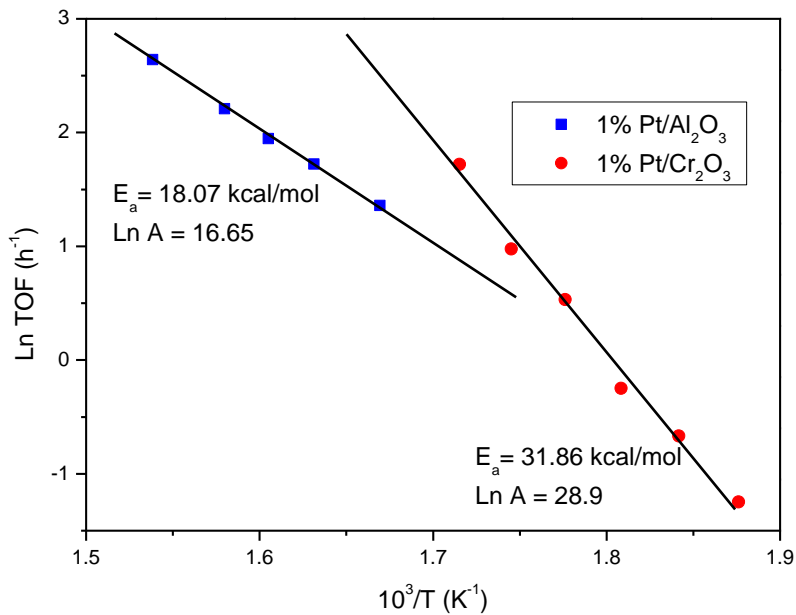
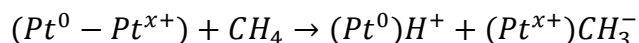


Figura 33. Curvas de Arrhenius (Variación del Ln TOF en función de $1/T$) utilizados para determinar la E_a (energía de activación aparente) y A (factor pre-exponencial) para los catalizadores 1%Pt/Cr $_2$ O $_3$ y 1%Pt/ γ -Al $_2$ O $_3$ en la oxidación del metano.

3.7. CONSIDERACIONES MECANÍSTICAS

El análisis XPS del catalizador de 1%Pt/Cr₂O₃ utilizado para los ciclos de oxidación de CH₄ en esta investigación reveló la presencia de Pt⁰ en su superficie a pesar de las condiciones de oxidación a alta temperatura durante la preparación del catalizador y las reacciones de oxidación de CH₄. Como la función de trabajo (work function) de Pt (6.3 eV) es superior a la de Cr₂O₃ (5,6 eV), podría ocurrir una transferencia electrónica en la interface Pt/Cr₂O₃, aumentando la estabilidad de los sitios Pt⁰, evitando su oxidación a Pt^{δ+}. Además, dado que Cr₂O₃ es un semiconductor de tipo n, es capaz de transferir electrones al núcleo de Pt, estabilizando el estado de platino metálico en la interface del soporte-metal.

Con base en estos hechos, en la Figura 34, proponemos un modelo de sitio catalítico en la superficie del catalizador, que involucra los sitios Pt⁰ en la interface Pt-Cr₂O₃ y los sitios Pt⁴⁺ en la superficie cerca de Pt⁰. Se puede desarrollar un sitio catalítico bifuncional muy estable que consiste en Pt⁰ y Pt⁴⁺ adyacentes (Pt⁰-Pt⁴⁺), que pueden polarizar fuertemente la molécula de CH₄, reduciendo la energía del enlace C-H y facilitando la extracción del primer hidrógeno de la molécula de metano adsorbida, mediante una división heterolítica del enlace C-H, de acuerdo a la reacción:



Ahora, el potencial de un dipolo eléctrico (φ) se puede calcular por la relación

$$\varphi = \frac{q_1 - q_2}{4\pi\epsilon_0 d},$$

Donde q_1 y q_2 son las cargas correspondientes al primer y segundo ión, respectivamente, separadas por una distancia d , y ϵ_0 es la permitividad en el vacío. Considerando d como la suma de los radios de las especies cargadas, hemos construido la Tabla 9, que enumera los valores de potenciales de los dipolos eléctricos (sitios catalíticos) que pueden ser generados por las especies cargadas en la superficie del catalizador.

Tabla 9. Potenciales de dipolo eléctrico calculados para los diferentes sitios catalíticos

Sitios catalíticos	Radios atómicos o ionicos (r_i) (pm)				r (r_1+r_2) (pm)	q_1-q_2 (C)	$\varphi(4\pi\epsilon_0) = (q_1-q_2)/r$ (C/pm)
	Pt ⁰	Pt ²⁺	Pt ⁴⁺	Cr ³⁺			
Pt ⁰ -Pt ⁴⁺	177		76.5		253.5	4	0.015
Pt ⁰ -Pt ²⁺	177	94			271	2	0.007
Pt ²⁺ -Pt ⁴⁺		94	76.5		170.5	2	0.011
Pt ⁰ -Cr ³⁺	177			75.5	252.5	3	0.011
Pt ²⁺ -Cr ³⁺		94		75.5	169.5	1	0.005
Pt ⁴⁺ -Cr ³⁺			76.5	75.5	152.0	1	0.006

Como puede verse en la Tabla 9, el mayor potencial dipolo eléctrico corresponde a Pt⁰-Pt⁴⁺. Por lo tanto, la probabilidad de polarización de CH₄ es más alta en este sitio en comparación con la probabilidad de polarización de CH₄ adsorbida en los sitios catalíticos Pt⁰-Cr³⁺, o Pt²⁺-Cr³⁺, o Pt⁴⁺-Cr³⁺. Estos datos apoyan la suposición de que la presencia de dipolos Pt⁰-Pt⁴⁺ en la superficie, es probablemente la razón de la actividad mejorada de oxidación de metano del catalizador. Sin embargo, debe mencionarse que, si bien la formación de iones Pt en la superficie de un soporte semiconductor es impulsada por el efecto de la alineación de energía entre el metal y el semiconductor, el estado de oxidación de Pt en el catalizador depende también del tamaño de partícula de Pt, orientación cristalográfica del soporte y condición de preparación del catalizador.

Ahora, en las condiciones de reacción de CH₄-O₂ (exceso de oxígeno, 25-600 ° C), la superficie de platino podría estar completamente cubierta por moléculas de oxígeno de la atmósfera de reacción, evitando la adsorción de CH₄. Sin embargo, el CH₄ se adsorbe en sitios dipolares Pt⁰-Pt⁴⁺. De hecho, la velocidad de adsorción de CH₄ en los sitios dipolares Pt⁰-Pt⁴⁺ sería mucho mayor que la de O₂ debido a su polarizabilidad no es nula.¹³⁸ Por otro lado, como las moléculas de O₂ no son polarizables (polarizabilidad cero), no se ve afectado por el campo generado por los dipolos Pt⁰-Pt⁴⁺. En consecuencia, las moléculas de CH₄ serán atraídas rápidamente a estos sitios y se adsorberán rápida y fuertemente en lugar de las moléculas de O₂, como se propone en la Figuras 34a, 34b y 34c.

Este modelo de sitio catalítico propuesto está respaldado por los valores obtenidos del estudio cinético de las reacciones de oxidación de CH₄ en 1%Pt/Cr₂O₃ y 1%Pt/γ-Al₂O₃. La gran diferencia en los factores pre-exponenciales en las ecuaciones de tipo Arrhenius indica, por un lado, una gran diferencia entre los estados químicos de los sitios activos sobre 1%Pt/Cr₂O₃ (Pt⁰-Pt^{x+}) y 1%Pt/Al₂O₃ (Pt²⁺) y, por otro lado, una gran diferencia en la frecuencia y efectividad de las colisiones entre las moléculas debido a su fuerte orientación inducida por los dipolos eléctricos en 1%Pt/Cr₂O₃, que están ausentes en 1%Pt/γ-Al₂O₃.

De hecho, el modelo dipolar que proponemos para explicar la alta actividad catalítica del catalizador de Pt/Cr₂O₃ para la oxidación de metano puede explicar la alta actividad de los catalizadores de Pt en la oxidación de metano reportada anteriormente,^{31,37,81,139} que sugiere que una combinación apropiada de características de platino metálico y oxidado son el factor clave para la alta actividad de los catalizadores de platino en la oxidación de metano.

El mecanismo de adsorción disociativa de CH₄ propuesto en el sitio (Pt⁰ – Pt⁴⁺) se representa esquemáticamente en las figuras 34a y 34b. La subsiguiente interacción entre el CH₃ y H⁺ (Figura 34c), adsorbidos con el oxígeno en la superficie de las nanopartículas de platino daría lugar a la generación de moléculas de CO₂ y H₂O como productos finales.

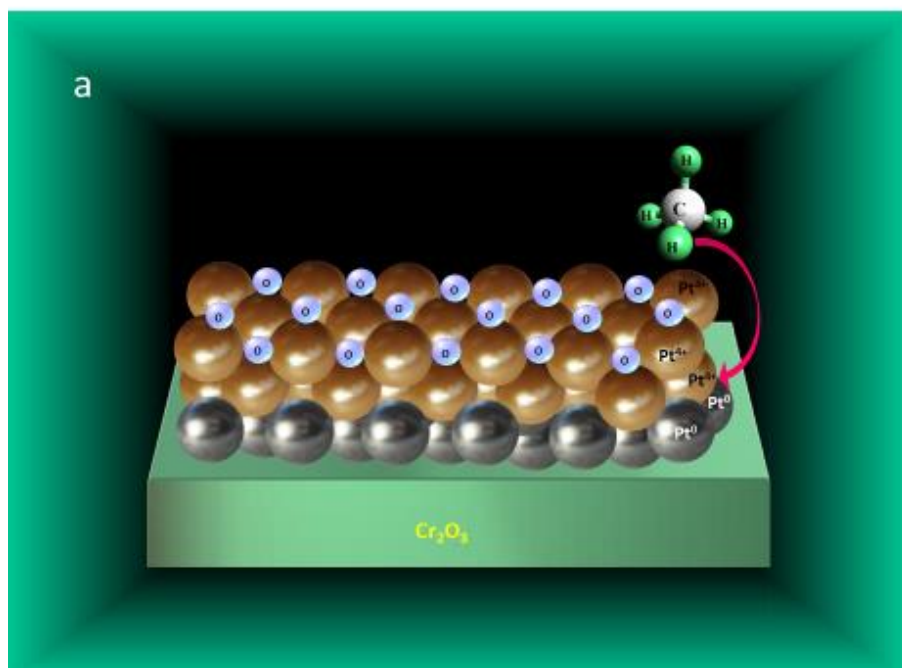


Figura 34a. Adsorción de la molécula de CH₄ sobre el dipolo (Pt⁰-Pt⁴⁺)

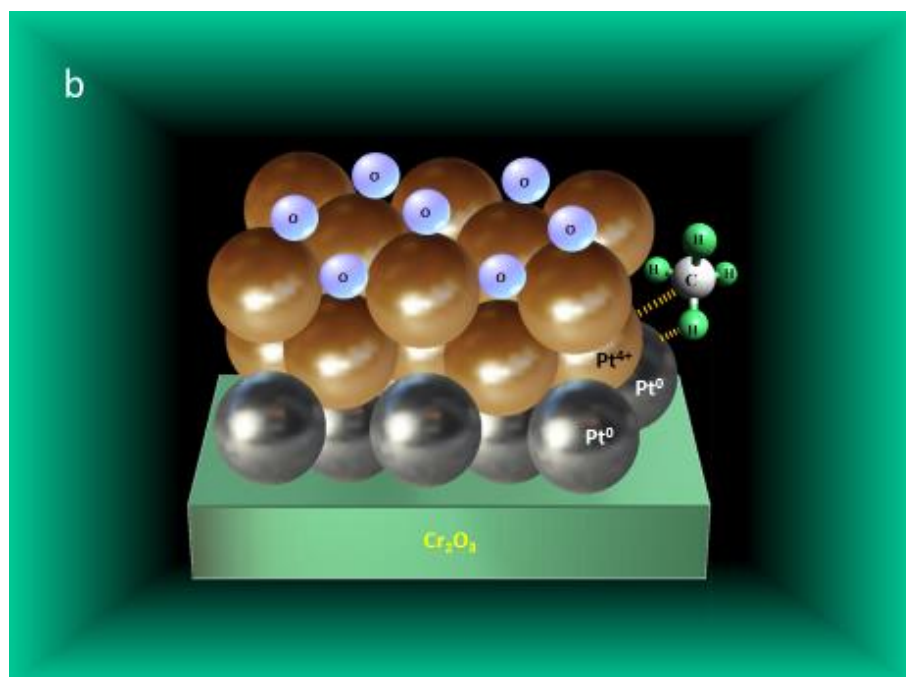


Figura 34b. Polarización de la molécula de CH₄ por disminuyendo la energía de enlace C-H.

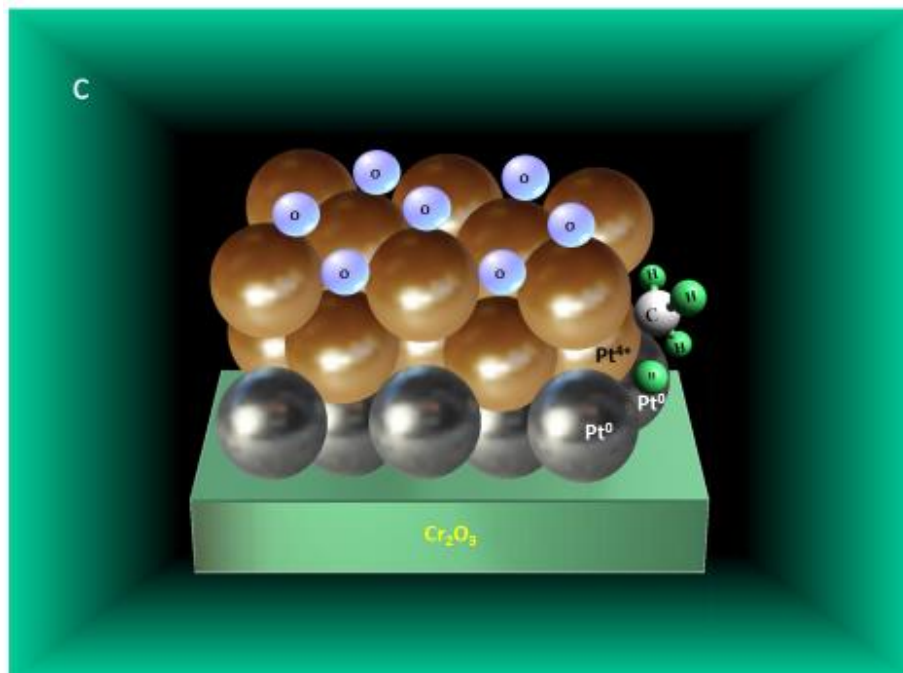


Figura 34c. Abstracción del 1^{er} átomo de hidrógeno de la molécula de CH₄ adsorbida mediante una ruptura heterolítica del enlace C-H

Ahora bien, el análisis XPS del catalizador de 1% Pt/ γ -Al₂O₃, fresco y después de los ciclos de oxidación de CH₄, reveló la presencia de solo especies de Pt²⁺ en la superficie del catalizador. El tamaño de las partículas formadas, determinado por el TEM del catalizador, presentó un tamaño promedio de ~3nm. Es bien sabido que las nanopartículas metálicas pequeñas pueden presentar deficiencias de electrones debido a las interacciones con el soporte de metal.^{134,135}

Este hecho y el hecho de que el catalizador se calcinó a 600 °C en aire antes de su uso en ciclos de oxidación de metano explican el 100% de especies de Pt²⁺ presentes en la superficie del catalizador. La ausencia de especies metálicas Pt⁰ en 1%Pt/ γ -Al₂O₃ con respecto a 1%Pt/Cr₂O₃ se puede explicar considerando la naturaleza aislante de la γ -Al₂O₃.

La transferencia electrónica de γ -Al₂O₃ a Pt no tiene lugar, por lo que el estado metálico Pt⁰ no puede generarse y estabilizarse por transferencia electrónica. Solo las especies de Pt²⁺ están presentes en las nanopartículas de Pt y en la interface Pt/ γ -Al₂O₃, debido a las condiciones de oxidación durante la preparación del catalizador y la reacción de oxidación del metano. En la superficie 1%Pt/ γ -Al₂O₃, la formación de un sitio catalítico dipolar (Pt ^{α} -

Pt^β) no es probable, por lo que no se produce la polarización de CH₄, lo que evita la disminución de la barrera de energía del enlace C-H y da como resultado muy altas temperaturas para la oxidación de CH₄.

Es interesante observar que varios trabajos previos han reportado la presencia de Pt en estado cerovalente (Pt⁰) durante la oxidación de hidrocarburos realizada sobre óxidos metálicos soportados por Pt de naturaleza no semiconductor. ^{16,139} Como se esperaba, debido a la naturaleza dieléctrica del soporte, no se produjo transferencia de electrones desde el soporte al Pt para formar Pt⁰. Sin embargo, la formación de Pt en diferentes estados de oxidación depende también de las condiciones de preparación del catalizador. Mientras que Garetto y colaboradores,¹⁵ reportaron la formación de Pt⁰ en su catalizador de Pt/Al₂O₃, el cual se redujo en hidrógeno puro durante su preparación. Beck y colaboradores en 2009,⁸¹ utilizaron Pt (NO₃)₂ y ácido nitroso en diferentes relaciones molares para la preparación del catalizador de Pt/Al₂O₃. Sin embargo, según sus resultados la proporción de platino y ácido en la solución precursora tiene una gran influencia en los tamaños medios de las partículas de Pt formadas, lo que también influye en su estado electrónico. Por otro lado, Aryafar y colaboradores,⁸⁴ reportaron un estudio cinético de la oxidación de los alcanos sobre láminas de platino que descarta las interacciones metal/soporte en el estado electrónico Pt⁰.

Los resultados presentados en esta investigación sugieren que, la actividad de oxidación del metano de un catalizador de óxido de metal soportado por Pt se puede ajustar controlando los sitios catalíticos dipolares (Pt^α-Pt^β) en su superficie. La actividad catalítica de tales sitios dipolares depende de los valores relativos de α y β, y de la estabilidad del estado electrónico de Pt bajo las interacciones electrónicas del soporte-Pt. El método de preparación simple, alta actividad, bajo T₅₀ y alta estabilidad del catalizador (1%Pt/Cr₂O₃) para la oxidación de metano presentado en este estudio, podría llevar a su utilización como parte del convertidor catalítico comercial para motores de combustión pobre que operan con gas natural o biogás.

4. CONCLUSIONES

- ✓ Se construyó un sistema catalítico (1%Pt/Cr₂O₃) el cual mostró una alta actividad para la oxidación de metano a baja temperatura. Los resultados obtenidos del comportamiento de oxidación de metano y del análisis electrónico de los estados de platino incorporado en Cr₂O₃ sugieren la formación de dipolos Pt⁰-Pt⁴⁺ altamente estables en la interface del soporte-platino, que son sitios catalíticos altamente activos para la disociación y oxidación del metano.
- ✓ Los sitios catalíticos polares (dipolo Pt⁰-Pt⁴⁺) promueven la extracción del primer hidrógeno de la molécula de metano adsorbida, por una fuerte polarización del enlace C-H que es el paso determinante de la oxidación de CH₄.
- ✓ La alta actividad de oxidación del metano y la alta estabilidad del catalizador 1%Pt/Cr₂O₃ sugieren que el estado electrónico del platino y sus interacciones electrónicas con la superficie de Cr₂O₃ (semiconductor de tipo n) son los factores clave en el proceso de oxidación del metano.
- ✓ El sistema catalítico compuesto por 1%Pt/Al₂O₃ presentó muy baja actividad en la oxidación de CH₄ en comparación con 1%Pt/Cr₂O₃. Esto es debido a que los análisis de XPS solo revelaron la presencia de una especie de platino (Pt²⁺) y, por lo tanto no existe la formación de un sitio catalítico dipolar el cual, sea el responsable de la polarización y disociación de la molécula de CH₄ y en consecuencia, de la actividad de la oxidación de CH₄.
- ✓ Se realizó un estudio cinético profundo de los catalizadores por medio del cual se determinaron los parámetros cinéticos necesarios para la propuesta del mecanismo de reacción. Los órdenes de reacción obtenidos con respecto a O₂ y CH₄ son de 0 y 1 respectivamente para ambos catalizadores. Además, se determinaron también la energía de activación y el factor pre-exponencial: 1%Pt/Cr₂O₃ ($E_a = 31.86$ kcal/mol, $\ln A = 28.9$); 1%Pt/Al₂O₃ ($E_a = 18.07$ kcal/mol, $\ln A = 16.65$).

5. REFERENCIAS

- (1) Mohr, S. H.; Evans, G. M. *Energy Policy*, 2011, 39, 5550-5560. DOI: 10.1016/j.enpol.2011.04.066.
- (2) Munoz, R.; Meier, L.; Diaz, I.; Jeison, D. *Rev. Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.* 2015, 14, 727-759. DOI: 10.1007/s11157-015-9379-1.
- (3) Corro, G.; Pal, U.; Cebada, S. *Energy Sci. Eng.* 2014, 2, 177–187. DOI: 10.1002/ese3.44
- (4) Corro, G.; Paniagua, L.; Pal, U.; Bañuelos, F.; Rosas, M. *Energy Convers. Manage.* 2013, 74, 471-481. DOI: 10.1016/j.enconman.2013.07.017.
- (5) Ciuparu, D.; Lyubovsky, M. R.; Altman, E.; Pfefferle, L. D.; Datye, A. *Catal. Rev.: Sci. Eng.* 2002, 44, 593. DOI: 10.1081/CR-120015482.
- (6) Karavalakis, G.; Durbin, T. D.; Villela, M. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2012, 4, 8-16. DOI:
- (7) Chin, Y.-H.; Buda, C.; Neurock, M.; Iglesia, E. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 15958-15978. DOI: 10.1021/ja202411v.
- (8) Boucher, O.; Folberth, G. A. *Atmos. Environ.* 2010, 44, 3343–3345. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.04.032.
- (9) Carother, F. P.; Schultz, H. L.; Talkington, C. *Environmental Protection Agency: Washington, DC*, 2003.
- (10) Gelin, P.; Primet, M. *Appl. Catal., B* 2002, 39, 1-37. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00076-0.
- (11) Lin, W.; Zhu, Y. X.; Wu, N. Z.; Xie, Y. C.; Murwani, I.; Kemnitz, E. *Appl. Catal., B* 2004, 50, 59-66. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.03.009.
- (12) Su, S. C.; Carstens, J. N.; Bell, A. T. *J. Catal.* 1998, 176, 125-135. DOI: 10.1006/jcat.1998.2028.
- (13) Persson, K.; Ersson, A.; Jansson, K.; Iverlund, N.; Jaras, S. *J. Catal.* 2005, 231, 139-150. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.01.001.
- (14) Abbasi, R.; Wu, L.; Wanke, S. E. *Chem. Eng. Res. Des.* 2012, 90, 1930-1942. DOI: 10.1016/j.cherd.2012.03.003.
- (15) Garetto, T. F.; Apesteguía, C. R. *Catal. Today.* 2000, 62, 189-199. DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00420-X.
- (16) Liu, W.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *J. Catal.* 1995, 153, 304-316. DOI: 10.1006/jcat.1995.1132.
- (17) Zhou, R.; Zhao, B.; Yue, B. *Appl. Surf. Sci.* 2008, 254, 4701-4707. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.01.075.
- (18) Xin, Y.; Wang, H.; Law, C. K. *Combust. Flame*, 2014, 161, 1048-1054. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.10.023.
- (19) M’Ramadj, O.; Li, D.; Wang, X.; Zhang, B.; Lu, G. *Catal. Commun.* 2007, 8, 880-884. DOI: 10.1016/j.catcom.2006.08.046.
- (20) M’Ramadj, O.; Zhang, B.; Li, D.; Wang, X.; Lu, *Nat. Gas Chem.* 2007, 16, 258-265. DOI: 10.1016/S1003-9953(07)60057-7.

- (21) Osman, A. I.; Abu-Dahrieh, J. K.; Laffir, F.; Curtin, T.; Thompson, J. M.; Rooney, D. W. *Appl. Catal., B* 2016, 187, 408-418. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.01.017.
- (22) Corro, G.; Cano, C.; Fierro, J. L. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008, 281, 179-183. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.11.003.
- (23) Kylhammar, L.; Carlsson, P.-A.; Skoglundh, M. *J. Catal.* 2011, 284, 50-59. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.08.018.
- (24) Wilburn, M. S.; Epling, W. S. *Appl. Catal., B* 2017, 206, 589-598. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.01.050.
- (25) Burch, R.; Urbano, F. J. *Appl. Catal., A* 1995, 124, 121-138. DOI: 10.1016/0926-860X(94)00252-5.
- (26) Yoshida, H.; Nakajima, T.; Yazawa, Y. *Appl. Catal., B* 2007, 71, 70-79. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.08.010.
- (27) Lampert, J. K.; Kazi, M. S.; Farrauto, R. J. *Appl. Catal., B* 1997, 14, 211-223. DOI: 10.1016/S0926-3373(97)00024-6.
- (28) Hoyos, L. J.; Praliaud, H.; Primet, M. *Appl. Catal., A* 1993, 98, 125-138. DOI: 10.1016/0926-860X(93)80028-O.
- (29) Gélín, P.; Urfels, L.; Primet, M.; Tena, E. *Catal. Today*, 2003, 83, 45-57. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00215-3.
- (30) Burch, R.; Loader, P. K.; Urbano, F. J. *Catal. Today*, 1996, 27, 243-248. DOI: 10.1016/0920-5861(95)00194-8.
- (31) Carlsson, P.-A.; Nordström, M.; Skoglundh, M. *Top. Catal.* 2009, 52, 1962. DOI: 10.1007/s11244-009-9381-3
- (32) Carlsson, P.-A.; Fridell, E.; Skoglundh, M. *Catal. Lett.* 2007, 115, 1-7. DOI: 10.1007/s10562-007-9057-1.
- (33) Becker, E.; Carlsson, P.-A.; Grönbeck, H.; Skoglundh, M. *J. Catal.* 2007, 252, 11-17. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.09.004.
- (34) Becker, E.; Carlsson, P.-A.; Kylhammar, L.; Newton, M. A.; Skoglundh, M. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 944-951. DOI: 10.1021/jp103609n.
- (35) Zhdanov, V. P.; Carlsson, P.-A.; Kasemo, B. *J. Chem. Phys.* 2007, 126, 234705. DOI: 10.1063/1.2743403.
- (36) Burch, R.; Hayes, M. J. *Mol. Catal. A: Chem.* 1995, 100, 13-33. DOI: 10.1016/1381-1169(95)00133-6.
- (37) Burch, R.; Crittle, D. J.; Hayes, M. J. *Catal. Today* 1999, 47, 229-234. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00303-4.
- (38) Doornkamp, C.; Ponec, V. J. *Mol. Catal. A: Chem.* 2000, 162, 19-32. DOI: 10.1016/S1381-1169(00)00319-8.
- (39) Fujimoto, K.; Ribeiro, F. H.; Avalos-Borja, M.; Iglesia, E. *J. Catal.* 1998, 179, 431-442. DOI: 10.1006/jcat.1998.2178.
- (40) Carroll, J.J., 2010. *Acid Gas Injection and Carbon Dioxide Sequestration*. John Wiley & Sons Inc., Scrivener publishing LLC., Massachusetts, USA.

- (41) Speight, J.G., 2007. Natural Gas: a Basic Handbook. Gulf Publishing Company, Houston, Texas.
- (42) Kidnay, A.J., Parrish, W.R., McCartney, D.G., 2011. Fundamentals of Natural Gas Processing, second ed. CRC Press, Taylor and Francis Group, LLC.
- (43) Speight, J.G., 2015a. Liquid fuels from natural gas. In: Lee, S., Speight, J.G., Loyalka, S.K. (Eds.), Handbook of Alternative Fuel Technologies, second ed. Taylor and Francis Group, LLC, CRC Press, pp. 157-178.
- (44) EIA, Energy Information Administration, 1999. Natural Gas 1998 Issues and Trends. Office of Oil and Gas. U.S. Department of Energy, Washington, DC, pp. 49e71, 20585, Ch.2. http://www.eia.doe.gov/oil_gas/natural_gas/analysis_publications/natural_gas_1998_issues_and_trends/it98.html.
- (45) Feng, B., An, H., Tan, E. Energy Fuels. 2007, 21 (2), 426-434. DOI: 10.1021/ef0604036
- (46) BP Technology Outlook, 2015. Technology Choices for a Secure, Affordable and Sustainable Energy Future. In: BP p.l.C. London, United Kingdom, November.
- (47) Gold, T. Rev. Energy. 1985, 10, 53-77. DOI: 10.1146/annurev.eg.10.110185.000413
- (48) Pusey, W.C., 1973. How to Evaluate potential oil and gas source rocks. World Oil 176, 71-75.
- (49) Gold, T.; Soter, S. Energ. explor. Exploit. 1982, 1, 89-104. DOI: 10.1177/014459878200100202.
- (50) Rojey, A.; Jaffret, C.; Cornot-Gandolphe, S.; Durand, B.; Julian, S.; Valais, M.; 1997, Natural Gas: Production, Processing, Transport. Editions Technip, Paris.
- (51) Sherwood Lollar, B.; Westgate, T.D.; Ward, J.A.; Slater, G.F.; Lacrampe-Couloume, G. Nature. 2002, 416, 4, 522-524. DOI: 10.1038/416522a.
- (52) Olumide, Wesley A.; Yaqian, Z.; Ange, N.; Doan Pham, M.; Nathalie, L. Waste Biomass Valor. 2017, 8, 267-283. DOI: 10.1007/s12649-016-9826-4.
- (53) Luostarinen, S.; Luste, S. Bioresource Technology. 2009, 100, 79-85. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.06.029.
- (54) Edelman, W.; Engeli, H.; Gradenecker, M. Water Science and Technol. 2000, 41, 3, 213-221. DOI: 10.2166/wst.2000.0074.
- (55) Sosnowski, P.; Wieczorek, A.; Ledakowicz, S. Adv. Environ. Res. 2003, 7, 609-616. DOI: 10.1016/S1093-0191(02)00049-7
- (56) Tong, Z.; Yuheng, Y. Linlin, L.; Youyang, H.; Guangxin, R.; Gaihe, Y. Energy & Fuels. 2014, 28, 4, 2490-2495. DOI: 10.1021/ef500262m.
- (57) Muhammad A.; Merlin, A. M.; Panagiotis, T.; Muhammad, G.; Irini A. Energy & Fuels. 2016, 30, 12, 10516-10523. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02105.
- (58) Batzias, F.A.; Sidiras, D.K.; Spyrou, E.K. Renewable Energy. 2005, 30, 8, 1161-1176. DOI: 10.1016/j.renene.2004.10.001.
- (59) Luostarinen S, Luste S, Sillanpää M. Bioresour Technology. 2009, 100, 79-85. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.06.029.
- (60) Murphya, J.D.; McKeogh, E. Renewable Energy, 2004, 29, 7, 1043-1057. DOI: 10.1016/j.renene.2003.12.002.

- (61) Jena, S.P.; Smrutirekha, M.; Achary, S.K.; Mishra, S.K. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2017, 19, 173-178. DOI: 10.1016/j.seta.2017.01.001.
- (62) Hidalgo, D.; Martín-Marroquín, Jesús M. J. *Food Research International*. 2015, 73, 226-233. DOI: 10.1016/j.foodres.2014.12.044.
- (63) Hosseini Seyed Ehsan, Wahid MA. *Renew Sustain Energy Rev* 2013, 19, 454-62. Doi: 10.1016/j.rser.2012.11.008.
- (64) Torralba, R.; Lopez, J. D.; Rivera, José A.; Fetter, G. *Energy Fuels*, 2016, 30, 7474-7480. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00129.
- (65) Patrick, Nugent, S.; Rhodus, Lou V.; Pham, T.; Forrest, K.; Wojtas, L. Space, B.; Zaworotko, Michael J. J. *Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 30,10950-10953. DOI: 10.1021/ja4054948.
- (66) Global Natural gas vehicle knowledge base (NGV). <http://www.iangv.org/current-ngv-stats/>.
- (67) Chen, J.; Arandiyán, H.; Gao, X.; Li, J. *Catal Surv Asia* 2015, 19,140-171. DOI: 10.1007/s10563-015-9191-5.
- (68) Rotko, M.; Machocki, A.; Stasinska, B. *Appl Surf Sci*, 2010, 256, 5585-5589. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.12.152.
- (69) Specchia, S.; Finocchio, E.; Busca, G.; Palmisano, P.; Specchia, V. *J Catal*, 2009 263, 134-145. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.02.002.
- (70) Oh, S.H.; Mitchell, P.J. *Appl Catal B*. 1994. *Environ* 5,165-179. DOI: 10.1016/0926-3373(94)00034-4.
- (71) Lyubovsky, M.; Pfefferle, L. *Appl Catal A*. 1998, 173,107-119. DOI: 10.1016/S0926-860X(98)00149-5.
- (72) Matam, S. K.; Aguirre, M. H.; Weidenkaff, A.; Ferri, D. J. *Phys. Chem. C* 2010, 114, 9439-9443. DOI: 10.1021/jp1019697.
- (73) Demoulin, O.; Navez, M.; Gaigneaux, E.M.; Ruiz, P.; Mamede, A.S.; Granger, P.; Payen, E. *Phys Chem Chem Phys*. 2003, 5, 4394-4401. DOI: 10.1039/B305817B.
- (74) Joshua, J.; Willis, Alessandro, G.; Dimosthenis, S.; Hassan, A.; Stanislaw, H.; Nowak, Emmett D. G.; Liheng, Wu.; Christopher, J.T.; Thomas, F. J.; Frank Abild-P.; and Cornello, M. J. *ACS Catal*. 2017, 7, 7810-782. DOI: 10.1021/acscatal.7b02414.
- (75) Lieske, H.; Lietz ,G.; Spindler, H.; Volter, J.; *J Catal*, 1983, 81:8-16. DOI: 10.1016/0021-9517(83)90142-2.
- (76) Marceau, E.; Lauron-Pernot, H.; Che, M.; *J Catal*, 2001, 197-394-405. DOI: 10.1006/jcat.2000.3078.
- (77) Marceau, E.; Che, M.; SaintJust, J.; Tatibouet, J.M. *Catal Today*, 1996, 29, 415-419. DOI: 10.1016/0920-5861(95)00313-4
- (78) Gracia, F.J.; Miller, J.T.; Kropf, A.J.; Wolf, E.E.; *J Catal*, 2002, 209, 341-354. DOI: 10.1006/jcat.2002.3601.
- (79) Corro, G. Vazquez-Cuchillo, O.; Banuelos, F. *React Kinet Catal Lett*, 2005, 87,171-175. DOI: 10.1007/s11144-006-0023-5.

- (80) Kylhammar, L.; Carlsson, P.A.; Skoglundh, M. *J. Catal.* 2011, 284, 50-59. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.08.018.
- (81) Beck IE, Bukhtiyarov VI, Pakharukov IY, Zaikovskiy VI, Kriventsov VV, Parmon VN *J. Catal.* 2009, 268, 60-67. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.09.001.
- (82) Bounechada, D.; Fouladvand, S.; Kylhammar, L.; Pingel, T.; Olsson, E.; Skoglundh, M.; Gustafson, J.; Di Michiel, M.; Newton, MA.; Carlsson, PA. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 8648-866. DOI: 10.1039/C3CP44289F.
- (83) Kondo, T.; Yamamoto, T.S. *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 760. DOI: 10.1063/1.1527894
- (84) Aryafar, M.; Zaera, F. *Catalysis Letters*, 48, 1997, 173-183. DOI: 10.1023/A:1019055810760.
- (85) Zhang, Y.J.; Deng, J.G. Zhang, L.; Qiu, W.G.; Dai, H.X.; He, H. *Catal Today*, 2008 139, 29-36. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.08.005.
- (86) Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; Genet, M.J.; Delmon, B. *J Catal*, 1993, 144,175-192. DOI: 10.1006/jcat.1993.1322.
- (87) Waters, R.D.; Weimer, J.J.; Smith, J.E. *Catal Lett*, 1994, 30,181-188. DOI: 10.1007/BF00813684.
- (88) Haruta, M. *Catal Surv Jpn.* 1997,1, 61-73. DOI: 10.1023/A:1019068728295
- (89) Gluhoi, A.C.; Nieuwenhuys, B.E. *Catal Today*, 2007, 119:305-310. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.08.034.
- (90) Águila, G.; Gracia, F.; Cortes, J.; Araya, P. (2008) *Appl Catal B* 77:325–338. DOI:
- (91) Park PW, Ledford JS. *Appl Catal B.* 1998, 15, 221-231. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.08.002.
- (92) Kaddouri A, Dupont N, Ge'lin P, Delic'he`re P. *Catal Lett.* 2011,141,1581-1589. DOI: 10.1007/s10562-011-0698-8.
- (93) Chen, J.; Shi, W.; Zhang, X.; Arandiyán, H.; Li, D.; Li, J. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 19, 8491-8497. DOI: 10.1021/es201659h.
- (94) Arandiyán, HR.; Parvari, M.; *Braz J Chem Eng.* 2009, 26, 63-74. DOI: 10.1590/S0104-66322009000100007.
- (95) Voorhoeve, RJH.; Remeika, JP.; Freeland, PE.; Matthias, BT. *Science*, 1972, 177:353-354. DOI: 10.1126/science.177.4046.353.
- (96) Ponce, S.; Peña, MA.; Fierro, JLG.; *Appl Catal B*, 2000, 24,193-205. DOI: 10.1016/S0926-3373(99)00111-3.
- (97) Giebel, L.; Kießling, D.; Wendt, G. *Chem Eng Technol*, 2007, 30, 889-894. DOI: 10.1002/ceat.200600306.
- (98) Ferri, D.; Forni, L.; *Appl Catal B*, 1998, 16, 119–126. DOI: 10.1016/S0926-3373(97)00065-9.
- (99) Arandiyán, H.; Chang, H.; Liu, C Peng, Y.; Li, J. *J. Mol Catal A*, 2013, 378, 299-306. DOI: 10.1016/j.molcata.2013.06.019.
- (100) Deng, JG.; Dai.; HX.; Jiang, HY.; Zhang, L.; Wang, GZ.; He, H.; *Environ Sci Technol*, 2010, 44, 2618-2623. DOI: 10.1021/es9031997.

- (101) Barbero, B.P.; Gamboa JA, Cadu's LE Appl Catal B, 2006 65:21-30. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.11.018.
- (102) Nishihata, Y.; Mizuki, J.; Akao, T.; Tanaka, H.; Uenishi, M.; Kimura, M.; Okamoto, T.; Hamada, N. Nature, 2002, 418, 164-167. DOI: 10.1038/nature00893
- (103) Cimino, S.; Casaletto, M.P.; Lisi, L.; Russo, G.; 2007, Appl Catal A, 327, 238-246. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.05.021.
- (104) Groppi, G.; Bellotto, M.; Cristiani, C.; Forzatti, P.; Villa, P.L.: Appl Catal A. 1993, 104, 101-108. DOI: 10.1016/0926-860X(93)85092-4.
- (105) Arnone, S.; Bagnasco, G.; Busca, G.; Lisi, L.; Russo, G.; Turco, M.; Stud Surf Sci Catal, 1998, 119, 65-70. DOI: 10.1016/S0167-2991(98)80409-6 (106) Corro, G.; Bañuelos, F.; Vidal, E.; Cebada, S. Fuel, 2014, 115, 625-628. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.07.060.
- (107) Weckhuysen, B. M.; Wachs, I.E.; Schoonheydt, R.A.; Chem. Rev. 1996, 96, 3327-3350. DOI: 10.1021/cr940044o.
- (108) Mambrim, J.S.T.; Pastore, H.O.; Davanzo, C.U.; Vichi, E.J.S.; Nakamura, O.; Vargas, H. Chem. Mater. 1993, 5, 166. DOI: 10.1021/cm00026a004
- (109) Weckhuysen, B.M.; Schoonheydt, R.A.; Jehng, J.M.; Wachs, I.E.; Cho, S.J.; Ryoo, R.; Kijlstra, S.; Poels, E. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995, 9, 3245-3253. DOI: 10.1039/FT9959103245.
- (110) Weckhuysen, B.M.; Schoonheydt, R.A.; Mabbs, F.E.; Collison, D. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996, 92, 2431-2436. DOI: 10.1039/FT9969202431.
- (111) Weckhuysen, B. M.; Verberckmoes, A. A.; Baets, A. R. D.; Schoonheydt, R. A. Diffuse Reflectance Spectroscopy of Supported Chromium Oxide Catalysts: A Self-Modeling Mixture Analysis. J. Catal. 1997, 166, 160-171. DOI: 10.1006/jcat.1997.1518.
- (112) Mulvaney, P.; Langmuir, 1996, 12, 788-800. DOI: 10.1021/la9502711.
- (113) Wood, A.; Giersig, M.; Mulvaney, P. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 37, 8810-8815. DOI: 10.1021/jp011576t.
- (114) Jiang, R.; Li, B.; Fang, C.; Wang, J. Adv. Mater. 2014, 26, 5274-5309. DOI: 10.1002/adma.201400203.
- (115) Lietz, G.; Lieske, H.; Spindler, H.; Hanke, W.; Völter, J. J. Catal. 1983, 81, 17-25. DOI: 10.1016/0021-9517(83)90143-4
- (116) Lieske, H.; Lietz, G.; Spindler, H.; Völter, J. Catal. 1983, 81, 8-16. DOI: 10.1016/0021-9517(83)90142-2.
- (117) Alerasool, S.; Boecker, D.; Rejai, B.; Gonzalez, R.; del Angel, G.; Azomosa, M.; Gomez, R. Langmuir. 1988, 4, 1083-1089. DOI: 10.1021/la00083a003
- (118) Arca, E.; Fleischer K. Krasnikov, Sergey A.; Shvets, I. J. Phys. Chem. C 2013, 117, 21901-21907. DOI: 10.1021/jp404230k
- (119) Vayssieres, L.; Manthiram, A. J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 2623-2625. DOI: 10.1021/jp026933u.
- (120) Xing, Z.; Quan-Chao, Z. Shou-Dong, X.; Ya-Xi X.; Yue-Li S.; Xin-Xi, Z. J. Electrochem Soc. 2015, 162, 7, A1156-A1162. DOI: 10.1149/2.0161507jes.

- (121) Ali, Seyed H.; Niaei, A.; Salari D. *Open Journal of Physical Chemistry*, 2011, 1, 23-27. DOI: 10.4236/ojpc.2011.12004.
- (122) Ma, Y.; Wang, L.; Liu, Z.; Cheng, R.; Zhong, L.; Yang, Y.; He, X.; Fang, Y.; Terano, M.; Liu, B. *J. of Molec. Cat. A: Chem.* 2015, 401, 1-12. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.01.020
- (123) Briggs, D.; Seah, M.P. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed, Wiley, Chichester, UK, 1990.
- (124) Fang, Y.; Liu, B.; Terano, M. *Appl. Cat. A: Gen.* 2005, 279, 131-138. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.10.023.
- (125) Drawdy J.E.; Hoflund G.B.; Gardner S.D.; Yngvadottir E.; Schryer D.R. *Surf Interface Anal.* 1990, 16, 369-374. DOI: 10.1002/sia.740160178.
- (126) Jackson, S.D.; Willis J.; McLellan G.D.; Webb G.; Keegan M.B.T.; Moyes R.B. *J. Catal.* 1993, 139, 191-206. DOI: 10.1006/jcat.1993.1017.
- (127) Kim, K.S.; Winigard, N.; Davis, R.E. *J. Am. Che. Soc.* 1971, 93, 6296-6297. DOI: 10.1021/ja00752a065.
- (128) Arico, A.S.; Shukla, A.K.; Kim, H.; Park, S.; Min, M.; Antonucci, V. *Appl. Surf. Sci.* 2001, 172, 33-44. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00831-X.
- (129) Barr, T. L.; Yin, M.P. *Characterization and Catalyst Development. ACS Symposium Series, Vol 411 Chapter 19*, 1989, pp 203-213. DOI: 10.1021/bk-1989-0411.ch019.
- (130) Wang, X.; Yu, H.; Hua, D.; Zhou, S. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 7294-7302. DOI: 10.1021/jp309548v.
- (131) Escard, J.; Pontvianne B.; Chenebaux, M.T.; Cosyns J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975, 2400.
- (132) Zsoldos, Z.; Guzzi, L. *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 23, 9393-9400. DOI: 10.1021/j100202a061.
- (133) Guzzi, L.; Sa'rká'ny, A.; Koppa'ny, Zs. *Appl. Cat. A: Gen.* 1994, 120, L1-L5. DOI: 10.1016/0926-860X(94)80329-3.
- (134) Ahmadi, M.; Mistry, H.; Roldan Cuenya, B. *Tailoring the Catalytic Properties of Metal Nanoparticles via Support Interactions. J. Phys. Chem Lett.* 2016, 7, 3519-3533. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b01198.
- (135) Cargnello, M.; Doan-Nguyen, V. V. T.; Gordon, T. R.; Diaz, R. E.; Stach, E. A.; Gorte, R. J.; Fornasiero, P.; Murray, C. B. *Catalysts. Science* 2013, 341, 771-773. DOI: 10.1126/science.1240148.
- (136) Cabrera, N.; Mott, N. F. *Theory of the oxidation of metals. Rep. Prog. Phys.* 1949, 12, 163. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/12/1/308>.
- (137) Gupta, G.; Iqbal, P.; Yin, F.; Liu, J.; Palmer, R. E.; Sharma, S.; Leung, K. C.-F.; Mendes, P. M. *Langmuir* 2015, 31, 6917-6923. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b01410
- (138) Ozier, I. *Ground-State Electric Dipole Moment of Methane. Phys. Rev. Lett.* 1971, 27 1329-1335. DOI: 10.1103/PhysRevLett.27.1329.
- (139) Anderson, J.R. *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, London, 1975-296.