

Síntesis de catalizadores basados en plata y óxido de cerio dispersos en alúmina para combustión catalítica de metano

Liceth Paola Aldana García y Karen Vanessa Mateus Calderón

Proyecto de grado para optar al título de Ingeniera Química

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Ph.D. en ingeniería química

Codirector

M.Sc. Mery Sheryll Hernández Maya

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2021

Agradecimientos

Al profesor Víctor Baldovino por darnos la oportunidad de realizar nuestra tesis de grado con uno de sus proyectos, brindándonos su guía y conocimiento.

A la Ingeniera Mery Hernández y al Ingeniero Edwing Velasco por brindarnos su apoyo, dedicación, conocimiento y confianza a lo largo de todo el proceso de aprendizaje.

A los laboratorios de DRX y GIMBA del parque tecnológico Guatiguará, por brindarnos sus servicios para el desarrollo del proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander y los docentes de la escuela de ingeniería química por la formación académica y profesional.

Contenido

	Pág.
Introducción	9
1. Estado del Arte	12
2. Objetivos	14
2.1 Objetivo general	14
2.2 Objetivos específicos	14
3. Metodología	15
3.1 Síntesis de catalizadores	16
3.2 Caracterización de materiales	17
3.3 Ensayos catalíticos	20
4. Resultados	21
4.1 Evaluación fisicoquímica y superficial de los materiales	21
4.2 Comportamiento catalítico de los materiales	30
4.3 Efecto de las propiedades fisicoquímicas y superficiales sobre la actividad catalítica de los materiales	32
5. Conclusiones	36
6. Recomendaciones	37
Referencias Bibliográficas	38
Apéndices	43

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Diagrama de la metodología	15
Figura 2. Esquema del proceso de síntesis para la impregnación secuencial de Ag-Ce/Al ₂ O ₃ .	16
Figura 3. Curvas de distribución de afinidad de protones para Al ₂ O ₃ antes y después de la impregnación de cerio y plata.	23
Figura 4. Resultados de los Perfiles termogravimétricos de los materiales	24
Figura 5. a) Isotermas de fisisorción de nitrógeno, b) tamaño de poro.	25
Figura 6. Patrones DRX de los catalizadores de Ag-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ con diferentes relaciones molares. (◇) Ag °, (*) CeO ₂ , (●) γ-Al ₂ O ₃ .	27
Figura 7. Perfiles de reducción programada de temperatura de los catalizadores.	29
Figura 8. Comportamiento catalítico de los catalizadores Ag-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ en la combustión de metano.	30
Figura 9. Selectividad en función de la conversión.	32
Figura 10. Gráfico de sinergia (■) Ce ₁ /Al ₂ O ₃ ; (▲) Ag ₁ /Al ₂ O ₃ ; (◆) Ag _{0.64} Ce _{0.36} /Al ₂ O ₃ ; (●) Ag _{0.43} Ce _{0.57} /Al ₂ O ₃ y (—) Ag _{0.21} Ce _{0.79} /Al ₂ O ₃ .	34
Figura 11. Esquema adaptado del mecanismo de reacción	35

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Características de soportes y catalizadores.	26

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Prueba de punto de carga	43

Resumen

Título: Síntesis de catalizadores basados en plata y óxido de cerio dispersos en alúmina para combustión catalítica de metano^{1*}.

Autor: Liceth Paola Aldana García, Karen Vanessa Mateus Calderón^{2**}.

Palabras claves: Catalizador soportado, sitio activo metálico, impregnación secuencial, oxidación de metano.

Descripción:

Se estudió el efecto de la relación molar de plata y cerio en catalizadores soportados en alúmina, sobre la conversión y selectividad en reacciones de combustión de metano. Para esto, se diseñó un método de síntesis de los catalizadores con etapas secuenciales de impregnación de Ce y Ag sobre alúmina y calcinación, que permitiera la determinación experimental de las condiciones de síntesis en cada etapa. En total se prepararon cinco catalizadores variando la fracción molar de Ag y Ce soportados en alúmina siendo estos: Ce_1/Al_2O_3 , Ag_1/Al_2O_3 , $Ag_{0.21}Ce_{0.79}/Al_2O_3$, $Ag_{0.43}Ce_{0.57}/Al_2O_3$ y $Ag_{0.64}Ce_{0.36}/Al_2O_3$. La caracterización se realizó mediante titulación potenciométrica para determinar grupos hidroxilos disponibles en superficie, análisis termogravimétrico (TGA) para conocer las condiciones del tratamiento térmico requerido, fisorción de N_2 para estimar el área superficial, difracción de rayos (XRD) para estudiar la estructura cristalina de Ag y Ce presente en los catalizadores y reducción a temperatura programada (H_2 -TPR) para conocer especies reducidas. Se observó que la conversión más alta se alcanza con el catalizador que presenta menor contenido de Ag y mayor contenido de Ce, con una conversión de metano de 61.6% y selectividad de CO_2 de 0.96. Teniendo en cuenta las caracterizaciones realizadas, se puede inferir que la actividad catalítica está directamente relacionada con la dispersión de Ag en CeO_2 .

^{1*} Trabajo de Grado

^{2**} Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ingeniero Químico, PhD. Codirector: Mery Sheryll Hernández Amaya, Ingeniera Química, MSc

Abstract

Title: Synthesis of catalysts based on silver and cerium oxide dispersed in alumina for catalytic combustion of methane^{3*}.

Author: Liceth Paola Aldana García, Karen Vanessa Mateus Calderón^{4**}.

Keywords: Supported catalyst, metallic active site, sequential impregnation, methane oxidation.

Description:

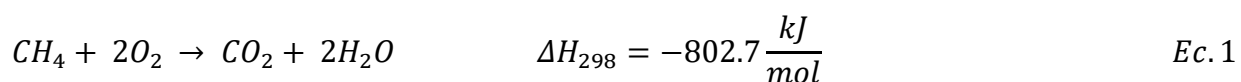
The effect of the molar ratio of silver and cerium in catalysts supported by alumina on the conversion and selectivity in methane combustion reactions was studied. For this, a method of synthesis of the catalysts was designed with sequential stages of impregnation of Ce and Ag on alumina and calcination, which would allow the experimental determination of the synthesis conditions in each stage. In total, five catalysts were prepared varying the molar fraction of Ag and Ce supported in alumina, these being: Ce1/Al₂O₃, Ag1/Al₂O₃, Ag_{0.21}Ce_{0.79}/Al₂O₃, Ag_{0.43}Ce_{0.57}/Al₂O₃ and Ag_{0.64}Ce_{0.36}/Al₂O₃. The characterization was carried out by potentiometric titration to determine hydroxyl groups available on the surface, thermogravimetric analysis (TGA) to know the conditions of the required heat treatment, N₂ physisorption to estimate the surface area, ray diffraction (XRD) to study the crystal structure of Ag and Ce present in the catalysts and reduction to programmed temperature (H₂-TPR) to know reduced species. It was observed that the highest conversion is achieved with the catalyst with lower Ag content and higher Ce content, with a methane conversion of 61.6% and CO₂ selectivity of 0.96. Taking into account the characterizations made, it can be inferred that the catalytic activity is directly related to the dispersion of Ag in CeO₂.

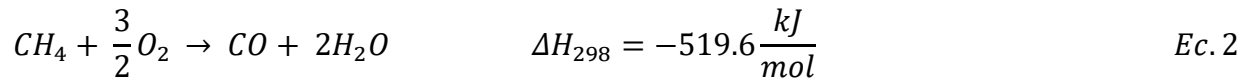
^{3*} Trabajo de Grado

^{4**} Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ingeniero Químico, PhD. Codirector: Mery Sheryll Hernández Amaya, Ingeniera Química, MSc

Introducción

Los procesos industriales asociados a la extracción y refinación del petróleo representan fuentes importantes de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV), en los que el metano (CH_4) generalmente se encuentra en mayor proporción. Uno de los mayores problemas ambientales asociados a este tipo de emisiones son el alto poder invernadero del CH_4 , que tiene un potencial de calentamiento global 25 veces mayor que el CO_2 (Gómez, De Ciencia, De, & Sánchez, 2007), y en general la alta toxicidad de los VOC. Como estrategia para reducir la carga contaminante de estas emisiones, en facilidades petroleras o refinerías se llevan a cabo procesos de combustión en antorcha a altas temperaturas ($\sim 1400^\circ\text{C}$) con el fin de transformar las corrientes de VOC residuales, en CO_2 y H_2O (Soltanieh, Zohrabian, Gholipour, & . Kalnay, 2016). A pesar de que este tipo de combustión es la más utilizada a nivel industrial por su bajo costo y sencillez tecnológica, su uso genera diversas consecuencias ambientales que pueden variar en función de la eficiencia de la combustión; en los procesos donde se alcanza la combustión completa [Ec. 1] y la conversión de los VOC es del 100 %, que no son la mayoría, las altas temperaturas y el uso de aire como comburente provocan la formación de óxidos de nitrógeno altamente tóxicos; en los procesos en los que no se alcanza la combustión completa [Ec. 2], se generan emisiones significativas de metano sin quemar, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, entre otros. A esto se suma la ventilación de metano al ambiente debido a fugas o a mal funcionamiento del sistema (Soltanieh, Zohrabian, Gholipour, & . Kalnay, 2016).





Una estrategia para sustituir los procesos tradicionales de quema en antorcha, es el desarrollo de procesos de combustión catalítica. Estos procesos utilizan una ruta de reacción de menor energía logrando aumentar el rendimiento de la combustión completa a menores temperaturas. De acuerdo con Krishnamurthy *et al.* (Krishnamurthy, Adebayo, Gelles, & Rownaghi, 2020), la combustión catalítica del metano provee una ruta alterna de reacción, que reduce la energía de activación de 100–200 $kJ\ mol^{-1}$ (combustión convencional) a 40–80 $kJ\ mol^{-1}$ (combustión catalítica), lo que conlleva a una temperatura de trabajo más baja (<600 °C). Así mismo, la ruta catalítica permite alcanzar emisiones contaminantes de NO_x relativamente bajas (~ 5 ppm) en comparación con la combustión convencional (150-200 ppm). (Krishnamurthy, Adebayo, Gelles, & Rownaghi, 2020)

La combustión catalítica de metano ha sido ampliamente investigada utilizando catalizadores basados en metales de transición, dentro de los cuales los metales nobles como paladio y platino se han catalogado como los más activos para esta reacción (Qi & et al., 2016). No obstante, estos metales presentan algunas desventajas como rápida desactivación y alto costo de síntesis. En vista de estos inconvenientes, se ha despertado un interés por el uso de otros metales nobles como Au y Ag debido a que han mostrado actividad catalítica y estabilidad en procesos de oxidación de hidrocarburos. Sin embargo, se ha reportado que tales características son fuertemente dependientes del tamaño de partícula de estos metales (Haruta, 1997). Ante esta restricción, una estrategia que permite obtener catalizadores de Au y Ag activos es su dispersión en soportes basados en óxidos metálicos que presenten características como movilidad y capacidad de almacenamiento de oxígeno. Entre la gran diversidad de estudios de distintos catalizadores formados por varios metales, el oro o la plata y el óxido de cerio tienen un comportamiento

singular; bajo ciertas condiciones de preparación, el óxido de cerio puede dispersar estos metales y oxidarlos parcialmente, lo que genera efectos interesantes en la actividad catalítica. (Colussi, Fornasiero, & Trovarelli, 2020). Otro aspecto de interés del uso del cerio, de acuerdo con evidencia reportada en los últimos años, es que en conjunto con otros metales genera efectos de sinergia entre sí, es decir, una cooperación entre los metales que mejora la actividad catalítica de cada metal por separado. Estudios hechos por Scirè *et al.* (Scirè & et al., 2009) demostraron que nanopartículas de Ag soportados en óxidos de titanio y cerio son activos en la oxidación completa de metanol. Estos autores atribuyeron la actividad de los materiales a la formación de nanopartículas de Ag, y expresaron la influencia del cerio en este comportamiento.

A partir de la anterior información, los materiales a base de Ag y Ce presentan un panorama prometedor en la preparación de catalizadores para procesos de combustión de hidrocarburos. No obstante, aún hay ciertos inconvenientes que anulan las posibilidades de un escalamiento a nivel industrial. Esto es, a pesar de tener un menor costo que el paladio y el platino, si tienen mayor costo que otros metales que también han exhibido potencial catalítico como el Mn, Fe entre otros. Así mismo, las síntesis que se han reportado son complejas y de alto costo. Una posible opción para aumentar el espectro de uso del Ce y Ag, es su dispersión en un soporte de bajo costo, alta área de superficie y resistencia mecánica. Un soporte catalítico muy utilizado es la alúmina, gracias a que posee alta área superficial de $\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$, que podría favorecer la dispersión de partículas metálicas y óxidos con distribuciones estrechas de tamaño de partícula (Pérez Osorio, Mendoza Hernández, & Flores Gómez, 2012).

En este contexto, si bien hay indicios de características catalíticas favorables de Ag y Ce para la reacción en cuestión, actualmente no se encuentran investigaciones sobre combustión de metano con catalizadores específicos de plata y cerio dispersos en alúmina. Teniendo en cuenta lo

anterior, el interés de este trabajo se centró en evaluar el comportamiento de los catalizadores basados en plata y óxido de cerio dispersos en alúmina, en reacciones de combustión de metano. Debido a las restricciones mencionadas para la actividad de estos catalizadores, las condiciones de cada etapa de síntesis se establecieron experimentalmente mediante caracterizaciones realizadas al tiempo con la evolución en la preparación del material.

1. Estado del Arte

En la revisión de la literatura hecha para este documento, no se encontraron investigaciones sobre combustión de metano con catalizadores sintetizados a base de plata y cerio u óxido de cerio sobre la alúmina, pero se sabe que el cerio es un promotor catalítico ampliamente utilizado para modificar las propiedades estructurales o electrónicas de los catalizadores (Pérez Osorio, Mendoza Hernández, & Flores Gómez, 2012). Este metal se ha utilizado en reacciones como reformado de CH_4 (Damaskinos, Vasiliades, & Efstathiou, 2019), oxidación de CO (Nikolaev, y otros, 2015) y reducción de NO_x (Boningari & et al., 2015), etc. La razón principal por la que el cerio es un promotor catalítico prometedor se basa en su papel único en la creación del par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ y la formación de vacantes lábiles de oxígeno (Qin, Li, Long, Yang, & Miao, 2020). Sin embargo, una de las principales desventajas asociadas con el cerio es su baja superficie específica y su pobre estabilidad térmica a altas temperaturas. Para superar estas limitaciones, el cerio se deposita normalmente sobre óxidos de gran superficie, como la alúmina. Se demostró que el cerio interactuaba fuertemente con la alúmina en el sistema Ce-Al y por tanto se mejoraba la estabilidad

térmica del cerio (Bonigari & et al., 2015). Además, los catalizadores soportados con óxidos mixtos de Ce-Al mostraron mayor dispersión del metal y capacidad de resistencia térmica que los soportados sobre alúmina pura (Damyanova, Perez, Schmal, & Bueno, 2002).

Lo anterior se ha utilizado en varias investigaciones para estudiar el efecto del CeO_2 en el rendimiento catalítico. HezhiLiu *et al.* (Liu, Zou, Wang, Lu, & Ding, 2012), realizaron la metanización de dióxido de carbono por hidrógeno sobre los catalizadores $\text{Ni-xCeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y solo CH_4 y CO como productos de reacción. En los resultados de la reacción se observó que la presencia de CeO_2 tuvo una influencia significativa en la conversión de CO_2 . En estos resultados, el catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sin CeO_2 mostró una conversión de CO_2 del 45,0%, sin embargo, al añadir el contenido de CeO_2 hasta el 2 % en peso, la conversión de CO_2 correspondiente aumentó rápidamente hasta el 71,0 %. La selectividad al CH_4 en el catalizador $\text{Ni}_2\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue superior al 99,0% con una conversión de dióxido de carbono del 71,0%. Jinghuan *et al.* (Chen, Shi, & Li, 2011) prepararon catalizadores de CoCrO_2 modificados con diferentes contenidos de Ce mediante el método de coprecipitación, para la combustión del metano. Las pruebas catalíticas indican que todos los catalizadores muestran una selectividad del 100% hacia el CO_2 y que la sustitución de Cr por una cantidad apropiada de Ce promovió la actividad catalítica de los catalizadores. Así mismo, se han estudiado varios catalizadores de cerio para la oxidación del CO donde se encontró que, en el óxido de cerio, el oxígeno atómico estructural de las capas exteriores primarias de cerio se dirige al CO , mientras que el O_2 gaseoso llena los huecos formados en el óxido, siguiendo un mecanismo tipo MVK (Zeng. & et al., 2014). En este caso, el oxígeno se reemplaza a través del oxígeno reticular en el CeO_2 , entonces se podrían ver más reacciones de oxidación de CO que mejoran la asociación del oxígeno reticular (Zeng & et al., 2015).

En cuanto a la plata, Imamura *et al.* (Imamura, Yamada, & Utani, 2000) llevaron a cabo la oxidación de CO sobre óxido compuesto de plata/cerio preparado por coprecipitación y encontraron que, aunque la descomposición de Ag_2O se acelera al combinarse con CeO_2 , la actividad catalítica se mantiene en una reacción a baja temperatura como la oxidación del CO. Por tanto, la Ag metálica todavía tiene una alta actividad si se dispersa y estabiliza sobre la superficie del CeO_2 . El CeO_2 tiene el efecto de dispersar el metal Ag y evitar su agregación.

Con referencia a estos antecedentes se abre un panorama para seguir indagando en el comportamiento de dichos materiales para ser estudiados en reacciones catalíticas como la combustión de metano.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Analizar el comportamiento de los catalizadores basados en plata y óxido de cerio dispersos en alúmina para la reacción de combustión de metano.

2.2 Objetivos específicos

Desarrollar un método de síntesis de catalizadores $\text{Ag}_x\text{-Ce}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con diferente composición metálica.

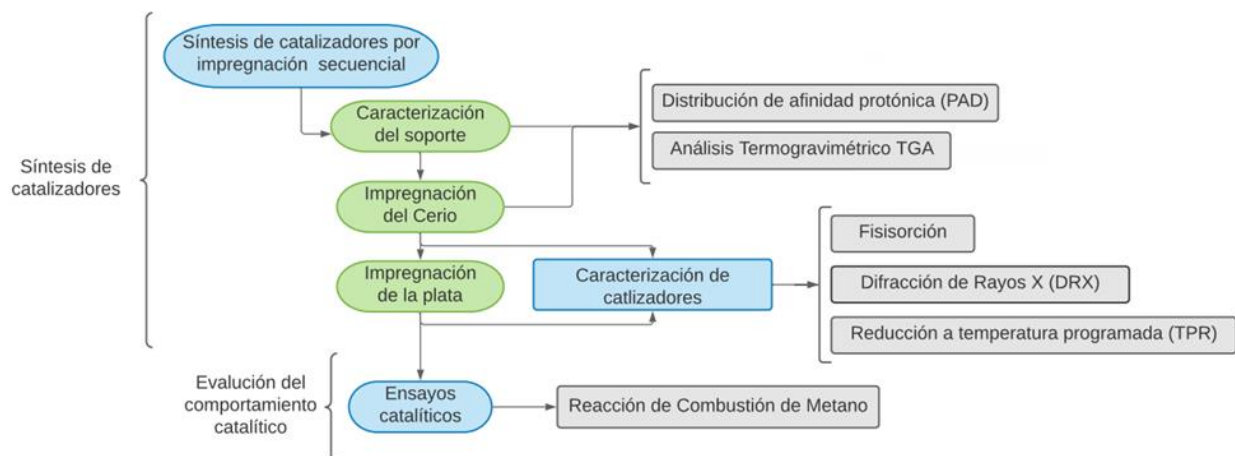
Evaluar el efecto de la variación de la composición metálica de catalizadores Ag_x-Ce_x/Al_2O_3 sobre la conversión y selectividad en reacciones de combustión del metano.

3. Metodología

En el siguiente diagrama se presenta la metodología implementada para llevar a cabo los objetivos propuestos en este proyecto.

Figura 1.

Diagrama de la metodología



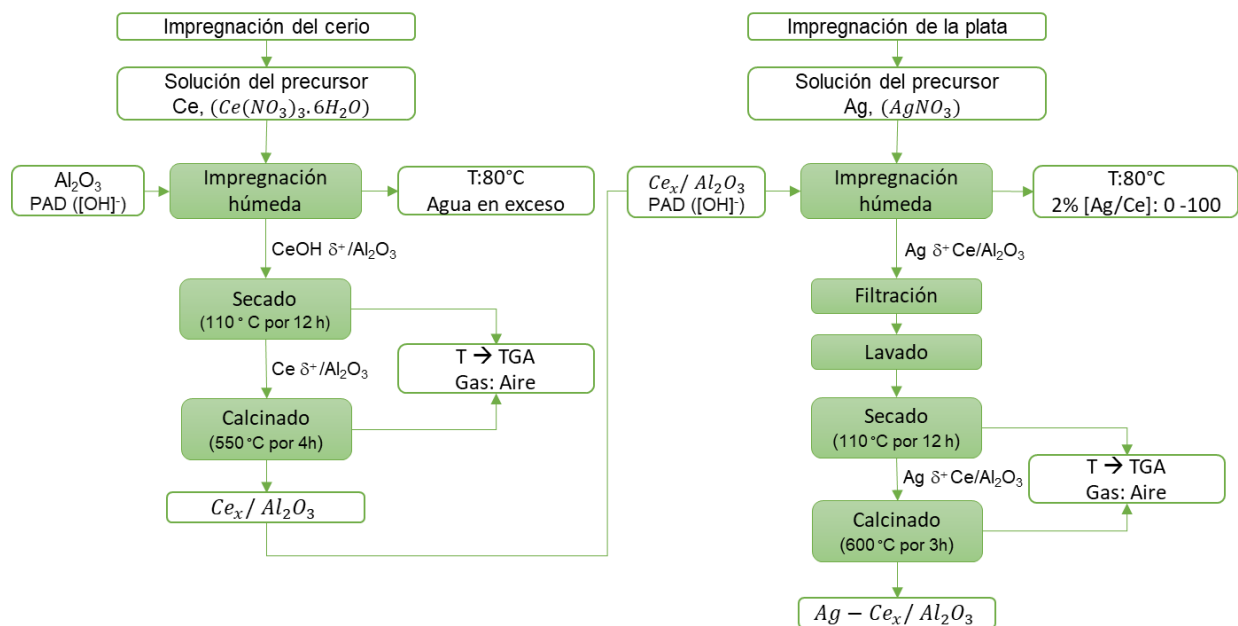
A continuación, se explica detalladamente la estructura de la metodología empleada en el desarrollo de la investigación.

3.1 Síntesis de catalizadores

Los catalizadores fueron sintetizados mediante impregnación secuencial de cerio y plata sobre un soporte de alúmina. Para esto, cierta cantidad de Al_2O_3 (Sasol al 99.9% pureza) se añadió a una solución concentrada a 7.0×10^{-3} M de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar al 99.5% de pureza) a 80°C por 5 h hasta retirar el exceso de solvente y obtener una textura viscosa. Posterior a esto, el material fue secado a 110°C por 12 h y calcinado a 550°C por 4 h. Al material calcinado luego se añadió a una solución de nitrato de plata (AgNO_3) concentrada a 9.0×10^{-3} M a 80°C por 3 h. Posteriormente se filtró y lavó la mezcla con agua tipo I, se secó a 110°C por 12 h, y se calcinó a 600°C por 3h usando una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. El diagrama de flujo de preparación de los catalizadores se muestra en la Figura 2

Figura 2.

Esquema del proceso de síntesis para la impregnación secuencial de Ag-Ce/ Al_2O_3 .



Se sintetizaron cinco catalizadores con 2% p/p de fase metálica entre Ag y Ce. La nomenclatura utilizada fue Ag_XCe_Y/Al_2O_3 donde (X) es la fracción molar de plata y (Y) la fracción molar de cerio. Los materiales sintetizados fueron: Ce_1/Al_2O_3 , $Ag_{0.21}Ce_{0.79}/Al_2O_3$, $Ag_{0.43}Ce_{0.57}/Al_2O_3$, $Ag_{0.64}Ce_{0.36}/Al_2O_3$, Ag_1/Al_2O_3 .

3.2 Caracterización de materiales

La distribución de afinidad protónica (PAD, por sus siglas en inglés) se determinó mediante pruebas de titulación potenciométrica en medio ácido y básico, para identificar los grupos hidroxilos presentes en la alúmina, se llevaron a cabo en un equipo LiteSizer 500 acoplado con un titulador automático Metrohm 867 manejado por el software TIAMO®. Para la prueba, se disolvieron 0.20 g de catalizador en una solución acuosa de $NaNO_3$ 0.1 M, la cual se mantuvo bajo agitación magnética constante. Para modificar el pH de la solución el titulador automático agregó volúmenes de 0.05 mL de soluciones de 0.05 M de HNO_3 o $NaOH$ hasta llegar a un pH final de 2.5 en medio ácido y 10.9 en medio básico. La cuantificación de los sitios OH se realizó mediante una descomposición de la curva de PAD utilizando el software Fityk® y la determinación de los tipos de sitios OH se hizo con base en el rango de pH (Pérez Martínez, Quiroga, Duarte, & Hurtado, 2011).

Para conocer las condiciones del tratamiento térmico requerido para la formación de óxidos y especies metálicas, se realizó análisis termogravimétricos (TGA, por sus siglas en inglés) bajo atmósfera de nitrógeno, por medio del equipo de marca TGA Instruments (modelo 5500 Discovery), adscrito al grupo de investigación en polímeros (GIP), en un intervalo entre (30 - 800°C) con una rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Tanto las curvas de titulación potenciométrica como el

análisis termogravimétrico se realizaron durante la síntesis con el fin de realizar el seguimiento experimental de las condiciones de impregnación y calcinación de los materiales. Una vez se obtuvieron los catalizadores, estos fueron caracterizados como se muestra a continuación:

La cantidad total de plata impregnada en los catalizadores se midió por espectroscopia de Absorción Atómica (AA). Para lo cual se realizó digestión ácida de 0.1 mg de cada catalizador con 12.5 mL de ácido nítrico (HNO_3) (Merck, 69%p/p) y con 37.5 mL de ácido clorhídrico (HCl) (Merck, 37%p/p) para disolver completamente los sólidos. Por último, se aforaron las diluciones a 50 mL con agua tipo I para conseguir la concentración deseada dentro de la curva de calibración del metal (Garcia, Silvestre, Nomura, & Rossi, 2015).

El área superficial de los catalizadores se estimó por fisorción con N_2 mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938) en un equipo 3-Flex (Micromeritics). Previo a la medición, las muestras se desgasificaron al vacío a 6 Kpa a 120°C durante 1 h y a 300°C durante 6 h. Seguido de esto, las isothermas de adsorción-desorción de N_2 fueron obtenidas a -196°C , en el rango de presión relativa (P/P_0) entre 0,0025 y ~0,9900 utilizando un tiempo de equilibrio de 10 s. Las distribuciones del tamaño de los poros y los volúmenes totales de poros se estimaron por el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Rouquerol, Llewellyn, & Rouquerol, 2007).

La estructura cristalina de los materiales se analizó por difracción de rayos X (DRX). Las mediciones se realizaron en un difractómetro de Rayos-X marca BRUKER serie D8 ADVANCE que utiliza radiación de cobre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), funcionando a 40 kV y 40 mA. El difractómetro estaba equipado con una rendija de Soller de 2.5° , ranura de divergencia de 0.6 mm, filtro de níquel de 0.02 mm, y un detector LynxEye. La identificación cualitativa de los

difractogramas se realizó mediante la comparación de los patrones observados con los reportados en la base de datos del software MATCH®.

El perfil de reducción de los materiales se evaluó mediante experimentos de reducción a temperatura programada, TPR por sus siglas en inglés, llevados a cabo en un microreactor de cuarzo de lecho fijo automatizado CATLAB - PCS módulo 1 tipo 303230 acoplado en línea a un espectrómetro de masas QGA (Hidden Analytical). El sistema de reacción está provisto de un microreactor tubular de lecho fijo de cuarzo de diámetro interno igual a 0.6 cm colocado dentro de un horno tubular de baja masa térmica controlado por un controlador Eurotherm conectado a un termopar tipo K centinela en el lecho (con compensación de unión fría, precisión $\pm 1^\circ\text{C}$ y respuesta 0,05 s). Los gases alimentados al reactor se controlan mediante reguladores de flujo másico térmicos independientes (Bronkhorst) con una precisión de $\pm 0.1\%$ de la escala completa a temperatura ambiente, repetibilidad $< \pm 0.04\%$ de la escala completa, una reducción de 1:150 y una sensibilidad a la temperatura de $< 0.02\%$ de la escala completa/ $^\circ\text{C}$. A la salida del reactor, una muestra de los productos de la reacción fluye hasta un capilar de cuarzo inerte de 2 m calentado a 200°C . El capilar conecta el reactor con el espectrómetro de masas que opera a ultra alto vacío (4.7×10^{-7} mbar) para el análisis en línea.

Antes del análisis, las muestras se trataron primero a 120°C y seguidamente a 300°C durante 1h con un flujo de argón de 20mL/min. Posteriormente, el reactor se enfrió a 50°C para introducir una mezcla de 5% vol de H_2 en Ar, y se llevó la temperatura hasta 900°C con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.3 Ensayos catalíticos

Las pruebas catalíticas se realizaron en el sistema de reacción automatizado CATLAB. Para esto, el reactor se cargó con 200 mg de catalizador. Previo a la reacción el catalizador se secó *in situ* a 120°C (5°C min⁻¹) durante 60 min con un flujo de argón a una velocidad espacial de 39000 mL g⁻¹ h⁻¹. A continuación, se alimentó con una mezcla de CH₄ (3 mL/min), O₂ (7.2 mL/min), He (2 mL/min) y Ar (57.8 mL/min), manteniendo la misma velocidad espacial y temperatura mencionada anteriormente durante 1 h. A estas condiciones de velocidad espacial, se analizó el comportamiento catalítico en experimentos de encendido (Light-off a 450, 500 y 550°C) y apagado térmico del reactor (Light-out a 500 y 450°C), con una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹ manteniéndose isotérmico en cada temperatura durante 2 h. Finalmente, después de la última zona isotérmica, la temperatura del sistema bajo 120°C (5 °C min⁻¹) y se mantuvo isotérmico por 1 h para cuantificar el alimento.

La adquisición de datos se realizó mediante el software CATLAB. Se siguieron las siguientes señales m/z: 40, 44, 32, 28, 18, 4 y 15, que se asociaron con los fragmentos principales de Ar, CO₂, O₂, CO, H₂O, He, y un fragmento menor de CH₄, respectivamente. Este último m/z se eligió por encima de la línea principal de m/z para el CH₄ en 15 para evitar el solapamiento con otras líneas como la de O₂. Antes de la prueba catalítica, se realizaron pruebas de calibración a 120°C. Estas pruebas consistieron en el análisis de mezclas gaseosas con composiciones conocidas alimentadas a través del reactor cargado para calcular los factores de sensibilidad. La cuantificación se realizó por medio del método de calibración estándar interno desarrollado por Velasco *et al.* (Velasco-Rozo, Ballesteros-Rueda, & Baldovino-Medrano, 2021). Para calcular las conversiones(X) se utilizó la Ec.3 y para selectividades(S) la Ec.4:

$$X = \frac{F^{\circ}CH_4 - F_{CH_4}}{F^{\circ}CH_4} \quad Ec. 3$$

$$S = \frac{F^{\circ}CO_2}{F^{\circ}CO_2 - F_{CO_2}} \quad Ec. 4$$

Donde F° hace referencia a el flujo entrada y F al flujo de salida.

4. Resultados

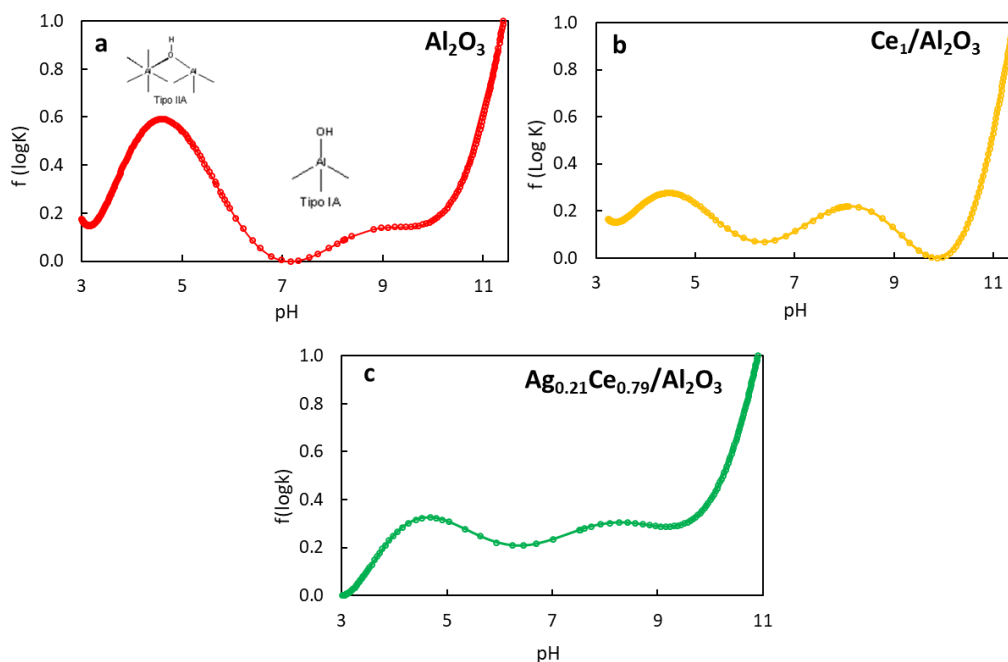
4.1 Evaluación fisicoquímica y superficial de los materiales

El estudio de los materiales se realizó, inicialmente, para entender la dinámica de la impregnación, primero las especies de Ce en Al_2O_3 , y posteriormente, la dispersión de las especies de Ag en las partículas de Ce soportadas. De acuerdo con Pérez (Pérez Martínez, Quiroga, Duarte, & Hurtado, 2011), la impregnación de esta naturaleza ocupa algunos sitios particulares del soporte especialmente hidroxilos. Para los catalizadores sintetizados en este trabajo, el seguimiento de los sitios disponibles previo a cada impregnación se realizó mediante el análisis de la distribución de afinidad protónica, tal como se muestra en la Figura 3. Se evidencia, para la alúmina (Figura 3a), que hay tres tipos de sitios disponibles OH de tipo: IIA, IA, IB. Estos sitios se diferencian por la geometría y el grado de acidez (Pérez Martínez, Quiroga, Duarte, & Hurtado, 2011). Los sitios tipo IIA (presentes en mayor cantidad ~ 7.05 mmolOH/g) se caracterizan por su coordinación doble con respectó a los grupos OH y coordinación tetraédrica de alguno de los cationes de Al^{+3} . Los sitios tipo I son de coordinación simple con respecto al OH, se dividen en IA y IB, y se diferencian por su coordinación ya sea tetraédrica u octaédrica de algunos de los cationes Al^{+3} (Pérez Martínez, Quiroga, Duarte, & Hurtado, 2011). En general se consideran sitios con acidez tipo Lewis.

Luego de la impregnación con cerio, se observaron cambios en la distribución de OH, como se muestra en la figura 2b. Se observa que la curva de pH en donde existían sitios de Al tipo II A disminuyó, lo cual se relacionó con que estos sitios fueron ocupados por especies iónicas del precursor de nitrato de cerio en solución, conteniendo este último, iones de cerio ($\text{Ce}(\text{OH})_2^+$). Además, se observó una contribución de grupos hidroxilos de cerio denotada por el cambio en la curva entre pH 7 – 9, entrando en coexistencia con los sitios tipo IA de Al (Luisetto, Tuti, Battocchio, Lo Mastro, & Sodo, 2015). A partir de la descomposición de las curvas PAD, se estimó una cuantificación aproximada de grupos hidroxilo por área superficial. La densidad de OH cambió de $\sim 7.05 \text{ OH/nm}^2$ para Al_2O_3 a 10.8 OH/nm^2 para $\text{Ce}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ indicando que el cerio aportó nuevos sitios OH. Los cambios en la densidad de OH antes y después de la impregnación de Ce sobre Al_2O_3 también se vieron reflejados en la disminución del PZC desde $\text{pH} \sim 7$ para la Al_2O_3 a $\text{pH} \sim 5.67$ para el $\text{Ce}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Anexo A). Finalmente, luego de la impregnación de Ag (Figura 3c) se obtuvo una tendencia en la curva similar a la distribución de OH observada para $\text{Ce}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, se evidenciaron cambios en la curva alrededor de $\text{pH} > 6$ asociados a la redistribución de grupos hidroxilos tanto de CeO_x como de Al_2O_3 debido a la deposición de Ag. Cuantitativamente, se estimó una disminución en la densidad de OH para $\text{Ag}_{0.21}\text{Ce}_{0.79}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hasta aprox. 3.2 OH/nm^2 .

Figura 3.

Curvas de distribución de afinidad de protones para Al_2O_3 antes y después de la impregnación de cerio y plata.

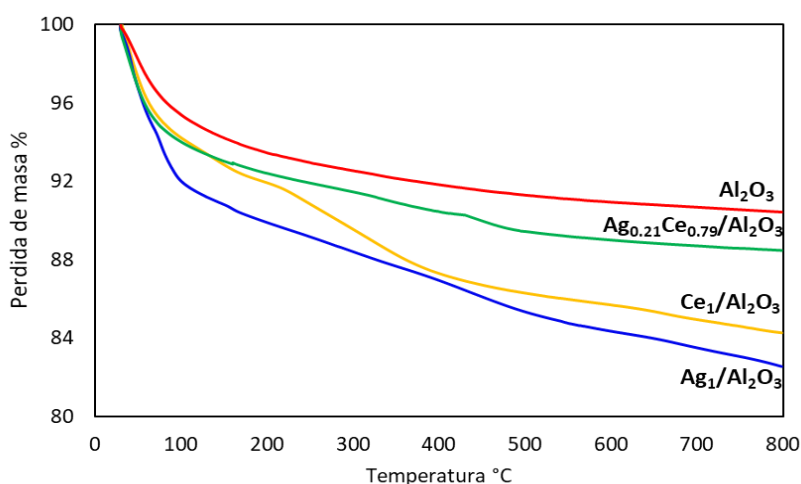


Tras la impregnación de cada precursor, la estabilización y formación de óxidos o especies metálicas se realizó mediante la calcinación de los materiales. La temperatura de formación de estos óxidos se determinó siguiendo la temperatura de la remoción de las especies metálicas hidroxiladas, mediante el análisis termogravimétrico de los materiales bajo flujo de aire, cuyos resultados se muestran en la Figura 4. Para todos los materiales analizados, entre 30 y 100 °C se observó una pérdida de peso inicial atribuible a la eliminación de agua absorbida. Para $\text{Ce}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$, se observa una segunda pérdida de peso entre 300 y 600°C asociada a la descomposición de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ en CeO_2 sobre alúmina (Carpenter, 2008). Para los catalizadores $\text{Ag}_{0.21}\text{Ce}_{0.79}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$, la segunda pérdida de peso se observa entre 350 y 550°C, 400 y 600°C,

respectivamente, la cual puede estar asociada con la liberación de oxígeno que probablemente se elimina de la superficie del CeO_2 en la interfase con la plata (Wang, y otros, 2021), a causa de la descomposición de las especies de óxido de plata como AgO , Ag_2O en especies de Ag en estado metálico (Sawatmongkhon & al., 2019).

Figura 4.

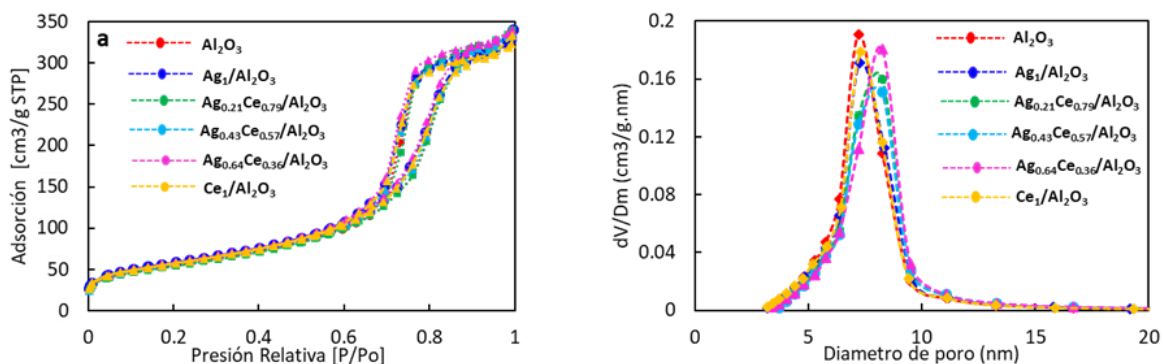
Resultados de los Perfiles termogravimétricos de los materiales



Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 , la distribución de tamaño de poros y el volumen de poros de los catalizadores se muestran en la figura 5. En general, todos los materiales al igual que la alúmina, mostraron el mismo tipo de isothermas tipo IVA con histéresis tipo H1 (Figura 5a), que son típicas de materiales mesoporosos con poros cilíndricos bien definidos según la clasificación IUPAC (Thommes & et al., 2015). En este caso, la adsorción inicial monocapa-multicapa en las paredes del mesoporo va seguida de la condensación de los poros y se acompaña de histéresis, que ocurre cuando el ancho de poro excede un cierto ancho crítico, lo cual, a su vez, depende del sistema de adsorción y de la temperatura (Thommes & et al., 2015).

Figura 5.

a) Isotermas de fisisorción de nitrógeno, b) tamaño de poro.



En la Figura 5b se muestran los resultados de distribución del tamaño de poro de los catalizadores. Se observaron dos tipos de distribuciones, una centrada en un diámetro de poro de 7.7 nm para los catalizadores Al_2O_3 , $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y otra centrada en 8 nm para $\text{Ag}_{0.21}\text{Ce}_{0.79}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}_{0.43}\text{Ce}_{0.57}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_{0.64}\text{Ce}_{0.36}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Debido a que los materiales que contienen ambas especies, Ag y Ce, cambian el perfil de tamaño de poro, es posible inferir que para estos materiales hay una mayor distribución de las especies depositadas en Al_2O_3 . A partir de las isotermas de fisisorción y distribuciones de tamaño de poro, se realizó el cálculo del área de superficie por el método BET, volumen promedio de poro y diámetro promedio de poro, los cuales se muestran en la Tabla 1. En general, el área superficial disminuyó tras la adición de las especies de Ce y Ag, en el siguiente orden: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ag}_1/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ce}_1/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ag}_{0.43}\text{Ce}_{0.57}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ag}_{0.21}\text{Ce}_{0.79}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ag}_{0.64}\text{Ce}_{0.36}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La disminución del área de superficie puede estar relacionada con la dispersión del Ce en Al_2O_3 , y la dispersión de Ag en $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$. De acuerdo con Kharlamova *et al.* (Kharlamova & et al., 2013), para los catalizadores de Ag con soporte de sílice modificados por óxidos de cerio, la deposición de óxidos de plata y cerio no conduce a un cambio significativo del área superficial específica y además el volumen de los poros y la distribución del

tamaño de los poros son similares a los del soporte, indicando indirectamente una distribución uniforme de plata y/o partículas de óxido de plata dispersas sobre la superficie del soporte.

Tabla 1.

Características de soportes y catalizadores.

Material	Área superficial BET (m²g⁻¹)	Volumen de poro (cm³)	Diámetro promedio de poro (nm)
Al ₂ O ₃	209.8	0.53	7.7
Ag ₁ /Al ₂ O ₃	205.1	0.51	7.5
Ce ₁ /Al ₂ O ₃	202.8	0.52	7.9
Ag _{0.21} Ce _{0.79} /Al ₂ O ₃	194.3	0.52	7.9
Ag _{0.43} Ce _{0.57} /Al ₂ O ₃	196.9	0.51	8.0
Ag _{0.64} Ce _{0.36} /Al ₂ O ₃	193.5	0.53	8.1

Para determinar la posible obstrucción de los poros a causa de la adición de los metales, se calculó el área superficial normalizada ($N_{SA_{BET}}$) de los catalizadores mediante la Ec.5:

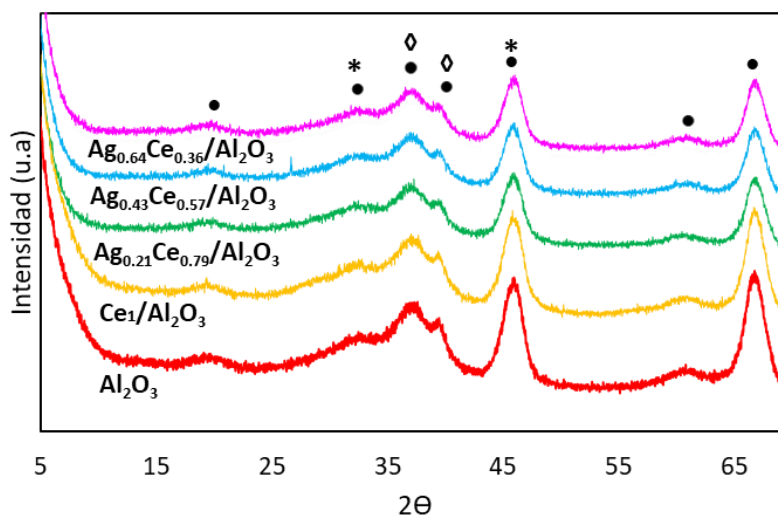
$$N_{SA_{BET}} = \frac{SA_{BET\ cats}}{(1 - X) * SA_{BET\ Al_2O_3}} \quad Ec. 5$$

Donde $SA_{BET\ cats}$ es la superficie BET de los catalizadores, y x es la fracción en peso de los metales (Ag + Ce). Se considera que los valores de $N_{SA_{BET}}$ cercanos a 1,0 corresponden a fases soportadas muy bien dispersas que no presentan bloqueo de poros debido a la deposición de nanopartículas. En este sentido, todos los materiales sintetizados presentaron valores $> 0,96$ indicando la ausencia de bloqueo de los poros tras la incorporación de los metales al soporte para las fracciones molares de metales.

La Figura 6. muestra los perfiles de difracción de los materiales. Se observó que todos los patrones DRX de los catalizadores exhibieron el mismo patrón de la alúmina, se evidencia atenuación en los picos que puede ser atribuida a CeO_2 , con picos de difracción observados en 30.39° , 46.59° , esta fase se presentó debido al tratamiento térmico que se le realizó a $550^\circ C$ (Kargar, Ghasemi, & Darroudi, 2015). Otras formas de Ag, como AgO y Ag_2O , no fueron detectadas por DRX. Según Aneggi *et al.* (Aneggi, Llorca, De Leitenburg, & Dolcetti, 2009), las partículas de Ag_2O formadas en Al_2O_3 y CeO_2 se pueden descomponer térmicamente en Ag metálico durante la calcinación a $600^\circ C$. En general, los picos característicos de Al_2O_3 presentaron una atenuación similar para los diferentes contenidos de Ag y Ce podría deberse a una mayor dispersión de Ag.

Figura 6.

Patrones DRX de los catalizadores de Ag-CeO₂/Al₂O₃ con diferentes relaciones molares. (◊) Ag⁰, (*) CeO₂, (●) γ -Al₂O₃.



La reducción a temperatura programada (TPR) de las especies oxigenadas de los materiales se evaluó mediante el seguimiento de la formación de agua, de acuerdo con la Ec.6 y Ec.7. Los perfiles de temperatura programada de los materiales (Figura 7) muestran para todos los materiales picos de reducción en el intervalo entre 200 y 900°C. Para $\text{Ag}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observaron contribuciones en la señal cercanas a 290, 400, 600 y 800°C. De acuerdo con Lian Yu *et al.* (Yu, y otros, 2018), estas contribuciones pueden estar asociadas con las especies AgO y Ag_2O . Para los materiales que contienen Ce, como $\text{Ce}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}_{0.64}\text{Ce}_{0.36}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}_{0.43}\text{Ce}_{0.57}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_{0.21}\text{Ce}_{0.79}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observan contribuciones a la señal de agua cercanas a 450, 600, 720 y 810 °C, las cuales pueden asociarse, de acuerdo con Luisetto *et al.* (Luisetto, Tuti, Battocchio, Lo Mastro, & Sodo, 2015), a las especies de CeO_2 , Ce_2O_3 , CeAlO_3 .

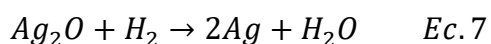
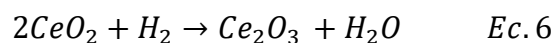
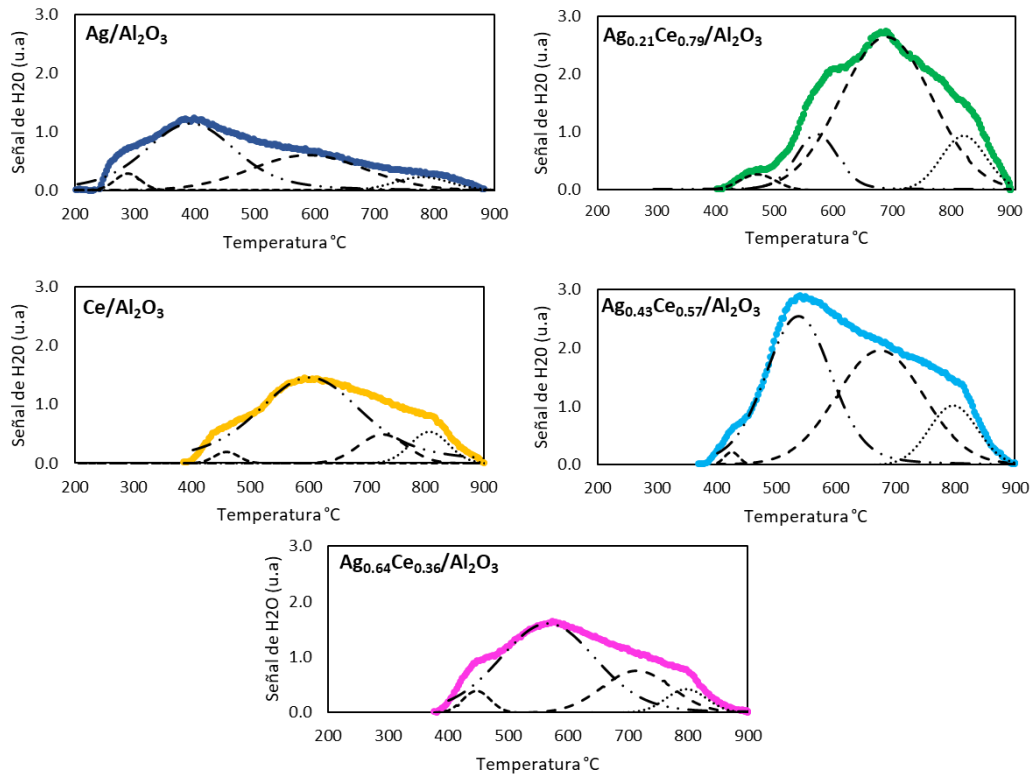


Figura 7.

Perfiles de reducción programada de temperatura de los catalizadores.



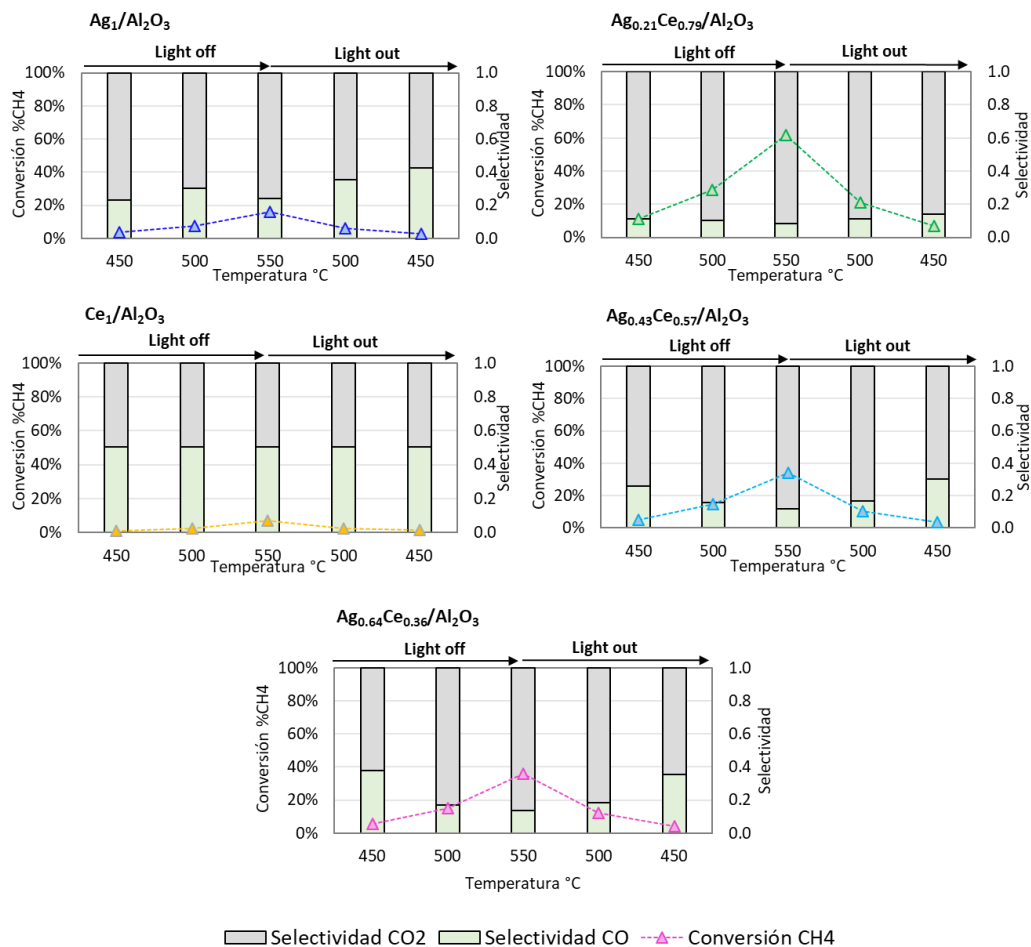
Por otra parte, el aumento en el contenido de Ce en los materiales compuestos por Ag y Ce, se relaciona con el aumento en la intensidad de las contribuciones observadas a mayor temperatura es decir los picos de intensidad de señal de agua se encuentran más a la derecha cuando aumenta el contenido de Ce ya que se necesitaría mayor energía para reducir las especies de Ce. Esto ha sido observado por Shyu *et al.* (Shyu, Weber, & Gandhi, 1988) y puede relacionarse con la reducción del CeO₂.

4.2 Comportamiento catalítico de los materiales

La Figura 8 presenta la conversión de metano y selectividad hacia el CO₂ y CO para cada temperatura de reacción; las barras representan el total de selectividad para todos los catalizadores en un ciclo de reacción light off (encendido) - light out (apagado) entre 450 a 550°C.

Figura 8.

Comportamiento catalítico de los catalizadores Ag-CeO₂/Al₂O₃ en la combustión de metano.

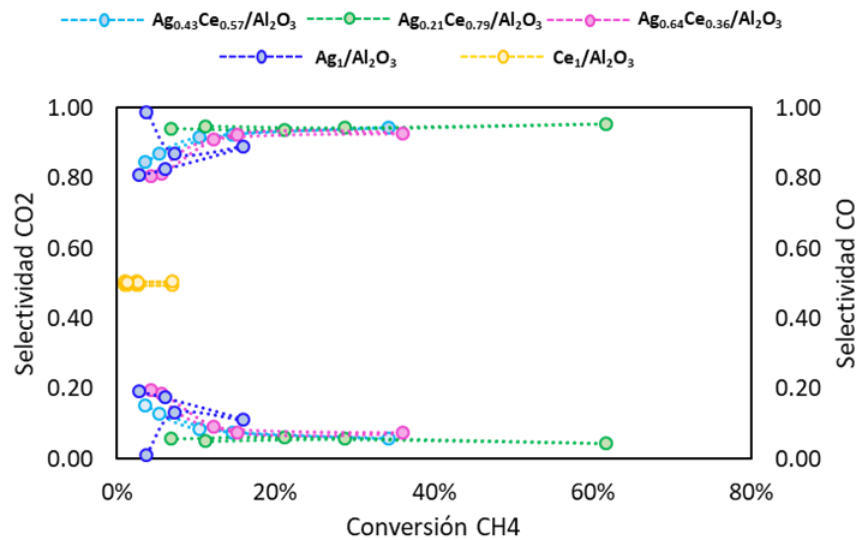


En la Figura 8 se observa que, en todos los casos, la mayor actividad se presentó en la temperatura más alta del ciclo de reacción. Así mismo, para todos los materiales la conversión observada fue inferior en el segmento light out que en el light off. La pérdida de actividad en el circuito light out, puede estar asociado con la estabilización de las fases de cerio o una reorganización de la plata en superficie. Por otra parte, la conversión alcanzada por los catalizadores se ordena de la siguiente forma: $\text{Ag}_{0.21}\text{Ce}_{0.79}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ag}_{0.64}\text{Ce}_{0.36}/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx \text{Ag}_{0.43}\text{Ce}_{0.57}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ag}_1/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ce}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ siendo los porcentajes de conversión 62%, 36%, 34%, 16%, 7% respectivamente. Se observa que la conversión más alta se alcanza con el catalizador que presenta menor contenido de Ag y mayor contenido de Ce. Resultados similares fueron obtenidos por Hwan *et al.* (Lee, Lee, Choung, Kim, & Lee, 2019) en reacciones de oxidación de monóxido de carbono, donde establece que contenidos <5% en peso permiten aumentar la actividad debido al mejoramiento de la dispersión.

En la Figura 9 se presenta la relación entre conversión y selectividad para cada catalizador. Se observa que la selectividad hacia CO tiende a aumentar a medida que la conversión disminuye. Este comportamiento puede relacionarse con una escasa movilidad de oxígeno, o una insuficiente capacidad de almacenamiento de oxígeno de las especies de Ce. Ahora bien, la considerable mayor selectividad hacia CO del catalizador $\text{Ce}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$, permite suponer que las especies de Ce formadas a las condiciones usadas en este trabajo no permitieron la formación de óxidos altamente activos en este catalizador monometálico para combustión de CH_4 .

Figura 9.

Selectividad en función de la conversión.



4.3 Efecto de las propiedades fisicoquímicas y superficiales sobre la actividad catalítica de los materiales

De acuerdo con los resultados de actividad catalítica es claro que la adición de Ag al Ce/Al₂O₃ tiene efectos significativos sobre la conversión y selectividad. Para establecer la existencia de efectos sinérgicos entre la plata y el cerio, la Figura 10 muestra la comparación de las conversiones teóricas y experimentales en función de los contenidos metálicos tal como lo reporta Baldovino-Medrano et al. (Baldovino-Medrano & et al., 2016). Se observa en todos los casos que los datos experimentales a las diferentes temperaturas se ubican en la zona superior de la gráfica indicando sinergia entre los metales. De acuerdo con esto, se puede inferir que la interacción sinérgica entre Ag y Ce contribuyó a la mayor actividad catalítica de los materiales (Yu, y otros, 2018). Algunos autores han resaltados el papel del cerio en catalizadores de plata;

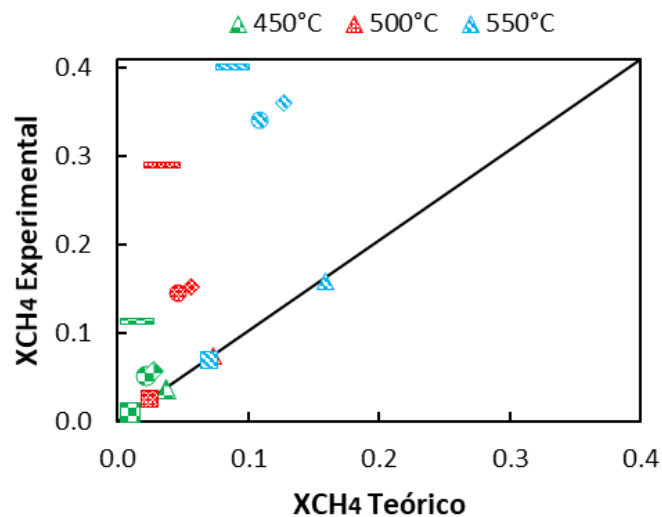
Kharlamova *et al.* (Kharlamova & et al., 2013) enuncian que la actividad de los catalizadores de plata soportados se ve fuertemente afectada por la naturaleza del soporte y que la existencia de un valor óptimo de carga de CeO_2 promueve la actividad de oxidación de catalizadores de Ag. Así mismo, estos autores mencionan que dicha actividad puede estar relacionada con la formación de diferentes estados de especies de Ag ya sean partículas de Ag metálicas con especies de oxígeno subsuperficiales, iones Ag^+ aislados, racimos de Ag_2O y $\text{Ag}^{\delta+}$ dispersos. De igual forma Imamura *et al.* (Imamura, Yamada, & Utani, 2000) se refieren a la acción del CeO_2 para controlar el estado de oxidación de la plata, donde mediante un análisis de TG-DTA para Ag (100) y Ag / Ce (90/10), el Ag_2O pierde su red de oxígeno a una temperatura menor en presencia de CeO_2 , esto se verificó con el TGA donde los materiales de Ag que contenían Ce presentaban una pérdida de peso a menor temperatura atribuible a la descomposición de Ag_2O .

En este trabajo se evidenció que las isotermas de adsorción- desorción de N_2 presentan el mismo perfil para todos los materiales, así como un área de superficie similar y área normalizada cercana a uno, indicando una alta dispersión de los materiales obtenidos. Además, mediante DRX se encontró que, al agregar Ce y Ag, no se identificaban difracciones correspondientes a estos metales debido a los picos intensos de Al_2O_3 , pero por la atenuación de ciertos picos podrían estar presentes tanto el CeO_2 y Ag. En los perfiles TPR se observó que, entre mayor cantidad de cerio en los catalizadores, la curva de reducción se desplaza a la derecha donde se necesita mayor energía para reducir el catalizador debido a que las partículas de plata están más dispersas hay menos posibilidad de retirar el oxígeno de CeO_2 (Luo, Yuan, & Zheng, 1998). En este sentido, el catalizador que presentó mayor actividad catalítica fue $\text{Ag}_{0.21}\text{Ce}_{0.79}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que acorde con lo expuesto anteriormente es el catalizador con mayor contenido de cerio, sugiriendo que dicha composición de metal podría ser la cantidad óptima para dispersar la Ag dentro de las

composiciones estudiadas. Esto concuerda con que los catalizadores basados en Ag han presentado mejor actividad catalítica cuando se tienen menores contenidos de este metal (Lee, Lee, Choung, Kim, & Lee, 2019). Estas dos características (mayor cantidad de cerio y menor cantidad de Ag) conducirían a las cargas óptimas para un catalizador de plata y óxido de cerio disperso en alúmina con alta actividad catalítica para combustión de metano.

Figura 10.

Gráfico de sinergia (■) Ce_1/Al_2O_3 ; (▲) Ag_1/Al_2O_3 ; (◆) $Ag_{0.64}Ce_{0.36}/Al_2O_3$; (●) $Ag_{0.43}Ce_{0.57}/Al_2O_3$ y (—) $Ag_{0.21}Ce_{0.79}/Al_2O_3$.

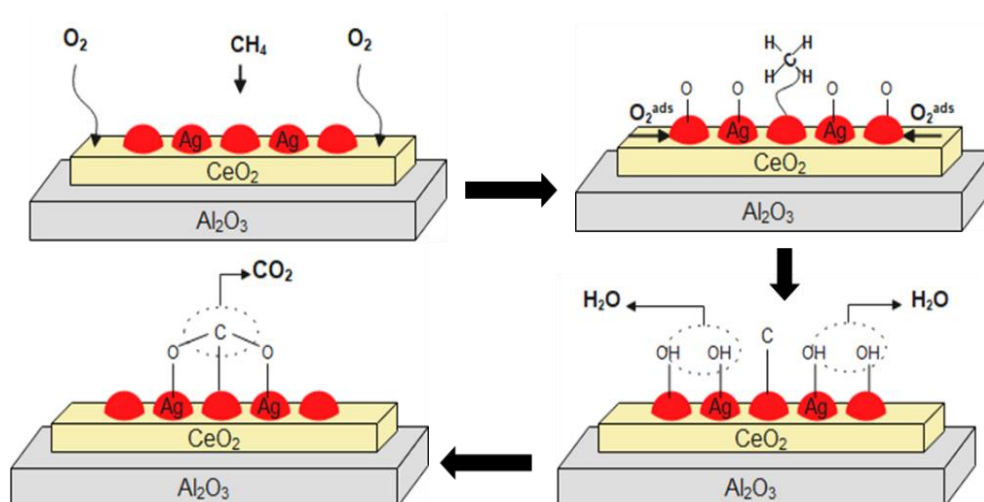


Debido a que las reacciones presentaron una combustión completa por su baja selectividad hacia CO, una posible representación de la reacción para el catalizador $Ag_{0.21}Ce_{0.79}/Al_2O_3$ puede ser la presentada en la Figura 11, la cual fue adaptada del mecanismo para combustión de metano para catalizadores de Pt y Pd (Qi & et al., 2016). En la Figura 11 se observa que los pasos de activación de metano son asistidos por dos O^* para formar CH_xO y OH^* . El O_2 no puede disociarse

directamente para formar $2O^*$, por lo que se absorbe como O_2 y luego se disocia en un sitio O^* , la tasa de combustión de metano en estos catalizadores depende débilmente del H_2O por lo que el producto puede desprenderse fácilmente de la superficie y finalmente se da la formación del producto principal CO_2 . Cabe resaltar que para el mecanismo propuesto el O_2 se absorbe sobre el CeO_2 llenando las vacancias de oxígeno estructural y le facilita el mismo a los sitios de Ag, donde la Ag se encarga de absorber el CH_4 , activarlo y posteriormente oxidarlo hasta CO_2 . En resumen, de acuerdo con los resultados se considera que el cerio tiene dos funciones: primero, dispersar la plata aumentando su disponibilidad en superficie y mejorando la interacción con el soporte; y segundo, servir como puente para transportar el oxígeno oxidando parcialmente la plata. La plata por su parte, adsorbe el metano hasta su activación y luego lo oxida hasta CO_2 o CO con el oxígeno aportado por el CeO_2 .

Figura 11.

Esquema adaptado del mecanismo de reacción



Nota. Tomado de: Qi, W. *et al.*, "Kinetic consequences of methane combustion on Pd, Pt and Pd-Pt catalysts," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 111, pp. 109834–109845, 2016, doi: 10.1039/c6ra21150j

5. Conclusiones

El método desarrollado por impregnación secuencial aplicado para la preparación de los catalizadores permitió la síntesis de catalizadores metálicos de Ag dispersa en CeO₂ soportado en alúmina. Los resultados catalíticos mostraron que la conversión alcanzada por estos catalizadores se ordena de la siguiente forma: Ce₁/Al₂O₃ < Ag₁/Al₂O₃ < Ag_{0.64}Ce_{0.36}/Al₂O₃ ≈ Ag_{0.43}Ce_{0.57}/Al₂O₃ < Ag_{0.21}Ce_{0.79}/Al₂O₃. Se encontró que la conversión más alta se alcanza con el catalizador que presenta menor contenido de Ag y mayor contenido de Ce con una conversión de metano de 61.6% y selectividad de CO₂ de 0.96; esta actividad catalítica está directamente relacionada con la dispersión de Ag, siendo el cerio el encargado de dispersar el metal y evitar la aglomeración. Finalmente, la relación entre plata y cerio mejora la selectividad hacia CO₂. Esto se comprobó con los resultados obtenidos por los catalizadores monometálicos que presentaron la menor conversión y mayor selectividad hacia CO. Esta disminución en la actividad puede relacionarse con una escasa movilidad de oxígeno, o una insuficiente capacidad de almacenamiento de oxígeno en los materiales monometálicos.

6. Recomendaciones

Estudiar las interacciones Ag y Ce mediante el seguimiento de la oxidación de la plata en diferentes condiciones de dispersión con el fin de determinar el papel de las interacciones metal soporte sobre la actividad catalítica.

Evaluar la actividad catalítica de los materiales Ag-Ce/Al₂O₃ en reacciones de oxidación parcial y total de mezclas de VOC representativas de los efluentes de la industria petroquímica.

Determinar la desactivación de los materiales Ag-Ce/Al₂O₃ en reacciones de combustión por presencia de compuestos nitrogenados o azufrados característicos de los efluentes de la industria petroquímica.

Referencias Bibliográficas

- Aneggi, E., Llorca, J., De Leitenburg, C., & Dolcetti, G. a. (2009). Soot combustion over silver-supported catalysts. *Appl. Catal. B Environ.*, *91* (1), 489–498. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.019>
- Baldovino-Medrano, V. G., & et al. (2016). Synergetic Behavior of TiO₂-Supported Pd(z)Pt(1-z) Catalysts in the Green Synthesis of Methyl Formate. *ChemCatChem* *8* (6), 1157–1166. doi:doi: 10.1002/cctc.201501211
- Boningari, T., & et al. (2015). Influence of elevated surface texture hydrated titania on Ce-doped Mn/TiO₂ catalysts for the low-temperature SCR of NO_x under oxygen-rich conditions. *J. Catal.*, vol. 325, 145–155. doi:10.1016/j.jcat.2015.03.002
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* *60* (2) Feb, 309–319. doi:doi: 10.1021/ja01269a023
- Carpenter, H. D. (2008). 18o CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 24 a 28 de Novembro de 2008., *Porto de Galinhas, PE, Brasil. 11646,*” no. 3, 11646–11654.
- Chen, J., Shi, W., & Li, J. (2011). Catalytic combustion of methane over cerium-doped cobalt chromite catalysts,. *Catal. Today* *175* (1), 216–222. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.061>
- Colussi, S., Fornasiero, P., & Trovarelli, A. (2020). Structure-activity relationship in Pd/CeO₂ methane oxidation catalysts. *Chinese J. Catal.*, *41* (6), 938–950. doi:doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63510-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63510-2)

- Damaskinos, C. M., Vasiliades, M. A., & Efstathiou, A. M. (2019). The effect of Ti⁴⁺ dopant in the 5 wt% Ni/Ce_{1-x}Ti_xO₂-Δ catalyst on the carbon pathways of dry reforming of methane studied by various transient and isotopic techniques. *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 579, no. April, 116–129. doi:10.1016/j.apcata.2019.04.02
- Damyanova, S., Perez, C. A., Schmal, M., & Bueno, J. M. (2002). Characterization of ceria-coated alumina carrier. *Appl. Catal. A Gen.* 234 (1–2), 271–282. doi:10.1016/S0926-860X(02)00233-8
- Garcia, M. A., Silvestre, D. M., Nomura, C. S., & Rossi, L. M. (2015). Determination of metal loading in heterogeneous catalyst by slurry sampling flame atomic absorption spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc.* 26 (2), 359–364. doi:10.5935/0103-5053.20140287
- Gómez, E., De Ciencia, G., De, R. J., & Sánchez, M. (2007). Combustión sin llama de gas natural sobre lecho fijo de óxido de magnesio. *Dyna* 74(151), 107–114.
- Haruta, M. (1997). Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal. Today*, 36 (1), 153–166. doi:https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8
- Imamura, S., Yamada, H., & Utani, K. (2000). Combustion activity of Ag/CeO₂ composite catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* 192 (2), 221–226. doi:https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00344-0
- Kargar, H., Ghasemi, F., & Darroudi, M. (2015). Bioorganic polymer-based synthesis of cerium oxide nanoparticles and their cell viability assays. *Ceram. Int.* 41 (1) Part B, 1589–1594. doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.095
- Kharlamova, T., & et al. (2013). Silica-supported silver catalysts modified by cerium/manganese oxides for total oxidation of formaldehyde. *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 467, 519–529. doi:doi:10.1016/j.apcata.2013.08.017

- Krishnamurthy, A., Adebayo, B., Gelles, T., & Rownaghi, A. R. (2020). Abatement of gaseous volatile organic compounds: A process perspective. *Catal. Today*, vol. 350, 100–119. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.069>
- Lee, J. H., Lee, S. H., Choung, J. W., Kim, C. H., & Lee, K. Y. (2019). Ag-incorporated macroporous CeO₂ catalysts for soot oxidation: Effects of Ag amount on the generation of active oxygen species. *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 246, no. January, 356–366. doi:[10.1016/j.apcatb.2019.01.064](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.064)
- Liu, H., Zou, X., Wang, X., Lu, X., & Ding, W. (2012). Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. *J. Nat. Gas Chem.*, 21 (6), 703–707. doi:[https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60422-2](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60422-2)
- Luisetto, I., Tuti, S., Battocchio, C., Lo Mastro, S., & Sodo, A. (2015). Ni/CeO₂–Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO₃ content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance. *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 500, 12–22. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.004>
- Luo, M., Yuan, X., & Zheng, X. (1998). Catalyst characterization and activity of Ag–Mn, Ag–Co and Ag–Ce composite oxides for oxidation of volatile organic compounds. *Appl. Catal. A Gen.* 175 (1), 121–129. doi:[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00210-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00210-5)
- Nikolaev, S. A., Golubina, E. V., Krotova, I. N., Shilina, M. I., Chistyakov, A. V., & Kriventsov, V. V. (2015). The effect of metal deposition order on the synergistic activity of Au–Cu and Au–Ce metal oxide catalysts for CO oxidation. *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 168–169, 303–312. doi:[10.1016/j.apcatb.2014.12.030](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.030)
- Pérez Martínez, D. J., Quiroga, G. A., Duarte, S. A., & Hurtado, A. C. (2011). Surface characterization of borated γ -alumina by using proton affinity distributions |

- Caracterización de la superficie de γ -alúminas modificadas con boro usando distribuciones de afinidad protónica. *Rev. Fac. Ing., No. 57*, 23–30.
- Pérez Osorio, G., Mendoza Hernández, J. C., & Flores Gómez, S. (2012). Estudio de la capacidad de adsorción de p-xileno en óxidos mixtos de Al-Ce-Zr. *Ra Ximhai*, 149–158. doi:10.35197/rx.08.02.e.2012.14.gp
- Qi, W., & et al. (2016). Kinetic consequences of methane combustion on Pd, Pt and Pd-Pt catalysts. *RSC Adv. 6 (111)*, 109834–109845. doi:doi: 10.1039/c6ra21150j
- Qin, S., Li, J., Long, J., Yang, X., & Miao, P. (2020). Promotion Effect of Cerium on Mo/Al₂O₃ Catalyst for Methanation. *Appl. Catal. A Gen., vol. 598*, 117559. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117559
- Rouquerol, J., Llewellyn, P., & Rouquerol, F. (2007). Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Stud. Surf. Sci. Catal., vol. 160*, 49–56. doi:doi: 10.1016/s0167-2991(07)80008-5
- Sawatmongkhon, B., & al., e. (2019). Catalytic oxidation of diesel particulate matter by using silver and ceria supported on alumina as the oxidation catalyst. *Appl. Catal. A Gen., vol. 574*, 33–40. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.01.020
- Scirè, S., & et al. (2009). Supported silver catalysts prepared by deposition in aqueous solution of Ag nanoparticles obtained through a photochemical approach. *Appl. Catal. A Gen. 367 (1)*, 138–145. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07
- Shyu, J. Z., Weber, W. H., & Gandhi, H. S. (1988). Surface characterization of alumina-supported ceria. *J. Phys. Chem., 92 (17)*, 4964–4970. doi:10.1021/j100328a029

- Soltanieh, M., Zohrabian, A., Gholipour, M. J., & Kalnay, E. (2016). A review of global gas flaring and venting and impact on the environment: Case study of Iran. *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 49, 488–509. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.02>
- Thommes, M., & et al. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87 (9–10), 1051–1069. doi:doi: 10.1515/pac-2014-1117
- Velasco-Rozo, E. A., Ballesteros-Rueda, L. M., & Baldovino-Medrano, V. G. (2021). A Method for the Accurate Quantification of Gas Streams by Online Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 32 (8), 2135–2143. doi:doi: 10.1021/jasms.1c00090.
- Wang, W., Liu, Y., Wang, L., Zhan, W., Guo, Y., & Guo, Y. (2021). Soot combustion over Ag catalysts supported on shape-controlled CeO₂. *Catal. Today*, vol. 376, 9–18. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.043>
- Yu, L., Peng, R., Chen, L., Fu, M., Wu, J., & Ye, D. (2018). Ag supported on CeO₂ with different morphologies for the catalytic oxidation of HCHO. *Chem. Eng. J.*, vol. 334, 2480–2487. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.121>
- Zeng, S., & et al. (2015). Multi-wall carbon nanotubes as support of copper–cerium composite for preferential oxidation of carbon monoxide. *J. Power Sources*, vol. 293, 1016–1023. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.115>
- Zeng., S., & et al. (2014). “Active sites over CuO/CeO₂ and inverse CeO₂/CuO catalysts for preferential CO oxidation. *J. Power Sources*, vol. 256, 301–311. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.098>

Apéndices

Apéndice A. Prueba de punto de carga

La prueba de punto de carga cero dio como resultado un valor de pH ~ 7.0 para la Al_2O_3 , como se muestra en la figura 2a. A valores de pH mayores a este la superficie de la Al_2O_3 se cargaría negativamente (desprotonación), caso contrario a valores de pH menores al PZC en donde la superficie de la Al_2O_3 se encontraría mayormente con carga positiva (protonación). Como guía de la formación de especies de Ce en función del pH, se tomó el diagrama de Pourbaix del mismo. Para la impregnación se utilizó una solución de nitrato de cerio con pH inicial de ~ 4.37 ; a este pH la superficie de la Al_2O_3 se cargaría positivamente, y de acuerdo con el diagrama de Pourbaix del CeO_2 , a dicho pH se forman especies de Ce con carga positiva. De esta manera, la impregnación se realizó por adsorción física o deposición de especies iónicas de cerio en forma de complejo acuoso ($\text{Ce}(\text{OH})_2^+$). De acuerdo con la teoría de la estructura de la interfase, estos cationes quedarían retenidos entre el plano uno y la superficie del soporte gracias a enlaces de hidrógeno coordinados entre la monocapa superficial formada por los átomos de oxígeno del óxido metálico.

Este también se encontraría cargado positivamente al impregnar la alúmina con cerio su condición de pH fue 5,67, en estas condiciones y conociendo el PZC de la alúmina, indicó que los iones cerio y alúmina se encontraban protonados, comprobando que no ocurrió un intercambio entre cargas, llevándose a cabo una impregnación húmeda convencional, donde se deposita el metal sobre el soporte de la alúmina.

Figura A.

Curvas de pH para el cálculo de punto de carga cero de a) Al_2O_3 y b) CeO_x/Al_2O_3 .

