



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

INSTITUTO DE CIENCIAS

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“Estudio del abatimiento de emisiones en motores de gas natural y biogás catalizada por Pt/ZrO₂”

PRESENTA:

IQ. MARÍA FERNANDA ROSALES RIOS

TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS

ASESOR DE TESIS:

DRA. GRISELDA CORRO HERNÁNDEZ

Puebla, Pue. Febrero 2021

Contenido

INTRODUCCIÓN	6
HIPÓTESIS.....	8
OBJETIVOS GENERALES.....	9
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	10
1.1Contaminación atmosférica	10
1.1.1Causas.....	10
1.1.2Efectos en la salud	12
1.1.3Efectos al medio ambiente.....	13
1.1.4Efectos al suelo y agua.....	13
1.2Gas Natural.....	14
1.2.1Clasificación del Gas natural	16
1.2.2Reservas de gas natural.....	17
1.2.3Biogás.....	20
1.2.4Vehículos de Gas Natural (VGN)	21
1.3Oxidación de metano	22
1.3.1Catalizadores de Paladio	23
1.3.2Catalizadores de Platino (Pt).....	25
1.4Desactivación de catalizadores	28
1.4.1Sinterización del metal.....	28
1.4.2Sinterización del soporte.....	29
1.4.3Envenenamiento por Azufre	30
CAPITULO II METODOLOGÍA.....	32
2.1Preparación del catalizador	32
2.2Caracterización de catalizadores por sus propiedades fisicoquímicas	32
2.2.1Caracterización por espectroscopía FTIR	32
2.2.2Caracterización de los catalizadores por UV-Vis.....	34
2.2.3.... Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia Foelectrónica de Rayos-X	35
2.2.4Caracterización de los catalizadores por HRTEM	36
2.2.5Área superficial BET	37
2.3Características del sistema de reacción	38

2.3.1 Cromatografía de Gases	39
2.4 Reacciones Químicas de prueba	40
2.4.1 Reacción de oxidación de metano	41
2.4.2 Investigación del impacto del SO ₂ en el flujo gaseoso en la reacción estudiada.	42
CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
3.1 Caracterización del catalizador	44
3.1.1 Análisis de superficie	44
3.1.2 Caracterización FTIR de los catalizadores	44
3.1.3 Caracterización UV-Vis del catalizador	46
3.1.4 Caracterización XPS de los catalizadores	47
3.1.5 Análisis HR-TEM de los catalizadores	50
3.2 Oxidación de metano en el catalizador 1%Pt/ZrO ₂	53
3.3 Reacciones de SO ₂ sobre el catalizador 1% Pt / ZrO ₂ durante la oxidación del metano.....	57
3.4 Consideraciones mecánicas de la oxidación de metano sobre 1%Pt/ZrO ₂	60
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES	66
BIBLIOGRAFÍA	68

Índice de Figuras

Figura 1 Emisiones Nacionales de contaminantes por diferentes fuentes [4].....	11
Figura 2 Diagrama esquemático de la clasificación del gas natural	9
Figura 3 Población Mundial 1950-2050	18
Figura 4 Distribución de Reservas de Gas Natural 2019	19
Figura 5 Proceso de Producción de biogás.....	20
Figura 6 Fases del óxido de zirconio.....	24
Figura 7 Catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a) Pt disperso en un soporte de γ -Al ₂ O ₃ de gran área superficial, b) Diagrama conceptual de sinterización de Pt en el soporte	29
Figura 8 Catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a) Pt disperso en un soporte de γ -Al ₂ O ₃ de gran área superficial, b) Diagrama conceptual de sinterización del soporte	30
Figura 9 Catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a) Pt disperso en un soporte de γ -Al ₂ O ₃ de gran área superficial, b) Diagrama que muestra el envenenamiento selectivo de los sitios catalíticos.....	31
Figura 10 Espectrofotómetro de Transformada de Fourier (FTIR).....	33
Figura 11 Celda de sólidos del espectrofotómetro FTIR	33
Figura 12 Espectrofotómetro UV-vis de reflectancia difusa.....	34
Figura 13 Espectrómetro fotoelectrónico de Rayos-X.....	35
Figura 14 Microscopio electrónico de Transmisión JEM 2100F	36
Figura 15 Sorptómetro Belsorp Mini II	37
Figura 16 Reactor tubular de lecho fijo.....	38
Figura 17 Cromatógrafo de gases Shimadzu modelo GC 14B	40
Figura 18 Sistema de Reacción para oxidación de metano.....	41
Figura 19 Espectros FTIR del catalizador de Pt / ZrO ₂ al 1% fresco y del catalizador utilizado en el ciclo de oxidación del metano en ausencia y presencia de SO ₂	45
Figura 20 Espectro de absorción de A) 1%Pt/ZrO ₂ fresco, B) 1%Pt/ZrO ₂ después de ciclos de oxidación de metano , C) 1%Pt/ZrO ₂ después de ciclos de oxidación de metano en presencia de SO ₂ , D) ZrO ₂ fresca y E) ZrO ₂ después de ciclos de oxidación de metano en presencia de SO ₂	47
Figura 21 Espectros XPS de nivel de núcleo de Pt 4f _{7/2} del catalizador de Pt / ZrO ₂ al 1% después de su uso en 6 ciclos de oxidación de metano (a) en ausencia y (b) en presencia de SO ₂	49
Figura 22 Imágenes TEM típicas del catalizador de Pt / ZrO ₂ al 1% (a) después de 6 ciclos de oxidación de metano, (b) después de 6 ciclos de oxidación de metano en presencia de SO ₂ . Imágenes HRTEM (c) después de 6 ciclos de oxidación de metano, (d) después de 6 ciclos de oxidación de metano en presencia de SO ₂	52
Figura 23 Histogramas de distribución de tamaño y ajustes gaussianos correspondientes para las partículas de Pt formadas en la superficie de ZrO ₂ (a) después de 6 ciclos de oxidación de metano, (b) después de 6 ciclos de oxidación de metano en presencia de SO ₂	53

Figura 24 Conversión de metano sobre el catalizador 1%Pt/ZrO ₂ en función de la temperatura de reacción, en ausencia de SO ₂	54
Figura 25 Conversión de metano sobre el catalizador 1%Pt/ZrO ₂ en función de la temperatura de reacción, en presencia de SO ₂	56
Figura 26 Conversión de SO ₂ sobre el catalizador de 1% Pt / ZrO ₂ a diferentes temperaturas durante la oxidación de CH ₄ sobre 1% Pt / ZrO ₂ en presencia de SO ₂	58
Figura 27 Modelos propuestos de sitios catalíticos Pt ²⁺ -Pt ⁴⁺ en la interfase platino-zirconia.	61
Figura 28 Modelos propuestos de sitios catalíticos en la interfase platino-zirconia.	62

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la problemática del cambio climático es una realidad alarmante que necesita de acciones inmediatas tanto de las grandes empresas generadoras de la mayor parte de la contaminación como de la población. Hoy en día, la gran mayoría de actividades diarias, requieren de algún tipo de transporte, los cuales circulan impulsados por motores de combustión de carburantes fósiles. En este proceso, expulsan gases y partículas contaminantes.

A causa del calentamiento global, se han estudiado soluciones que requieren transportes automotores sostenibles. Una de las alternativas que está siendo estudiada es el empleo de motores de combustión en condiciones pobres. Las condiciones de pobreza o de riqueza de combustible están definidas por el valor de λ que es la relación de aire/combustible en la que se lleva a cabo la combustión en el motor.

$$\lambda = \frac{\text{Peso real de aire consumido } kg}{\text{Peso de combustible consumido } kg}$$

Por lo tanto, las condiciones pobres de combustión significan que la relación aire/combustible es mayor que la relación estequiométrica ideal. Estas condiciones ofrecen una alternativa importante a los motores de gasolina convencionales, debido a su eficiencia. Esto es debido a que la combustión de carburante se lleva a cabo a baja temperatura con exceso de oxígeno y a la utilización de gas natural.

El gas natural se encuentra en grandes cantidades en la naturaleza. Esto podría asegurar el abasto constante para su uso en motores de combustión interna. Aunado al gas natural, se tiene el biogás que es una fuente renovable generada por la fermentación de la biomasa.

El gas natural y el biogás tienen como componente principal al metano, este último ha sido considerado en los últimos años como una fuente de energía alternativa, ya que contiene niveles bajos de contaminantes de azufre y la cantidad de CO₂ producida es relativamente pequeña en comparación con otros combustibles.

El principal desafío de emplear metano es que para que se lleve a cabo la combustión completa de este, se necesitan temperaturas arriba de los 500°C. Los motores no alcanzan una temperatura tan alta, lo que genera la liberación de moléculas de metano no quemado al medio ambiente, contribuyendo al calentamiento global.

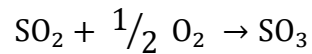
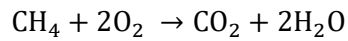
Para evitar emisión de metano residual durante la combustión del gas natural se requiere el diseño de catalizadores de poscombustión que ayuden a efectuar la completa oxidación del metano a la salida del motor a temperaturas bajas (<500°C). Por otro lado, los catalizadores de poscombustión están expuestos a concentraciones variables de azufre presente en los gases de escape, que afectan su actividad y la conversión total de metano.

Por lo tanto, con este trabajo se buscará investigar los procesos catalíticos para la eliminación de emisiones de metano generadas durante la combustión del gas natural y biogás, mediante un catalizador que mejore la conversión, disminuya la temperatura de oxidación de metano y sea resistente al azufre. De esta manera, se pretende contribuir al abatimiento de la contaminación atmosférica.

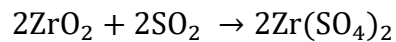
HIPÓTESIS

Premisas:

1. Platino es un metal que presenta alta actividad en oxidación de CH₄ y de SO₂:



2. El gas de combustión de motores a gas natural o biogás contiene CH₄ y SO₂.
3. Durante la oxidación de estos gases en la superficie de Pt, debido a que la oxidación de CH₄ se lleva a cabo en los mismos sitios que la oxidación de SO₂, se establece una competencia entre CH₄ y SO₂ por ocupar dichos sitios.
4. El ZrO₂ conteniendo sitios superficiales ácidos, puede reaccionar con SO₂ formando sulfatos de zirconio.



Por lo tanto:

Un catalizador de Pt depositado en ZrO₂ puede ser muy activo en la oxidación de la mezcla de CH₄ y SO₂ ya que, ZrO₂ adsorbería SO₂, disminuyendo su concentración en los sitios activos de la superficie de Pt los cuales quedarían disponibles para la adsorción y oxidación de CH₄.

OBJETIVOS GENERALES

1. Construir un sistema catalítico de poscombustión para la eliminación de emisiones de CH_4 generadas por motores de combustión interna que funcionan con gas natural o biogás.
2. Determinar el mecanismo de oxidación del sistema catalítico de las emisiones de la combustión de metano, en presencia y ausencia de compuestos azufrados.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir un sistema catalítico activo en la oxidación de metano y resistente a la desactivación por envenenamiento de compuestos azufrados.
- Explicar la manera en la que CH_4 es activado por la presencia de platino en el sistema catalítico y estudiar el efecto del semiconductor usado como soporte, en particular sus propiedades catalíticas durante la oxidación de metano.
- Analizar por medio de las espectroscopias FTIR, UV-Vis y XPS las muestras de los catalizadores preparados, antes y después de las distintas reacciones.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 Contaminación atmosférica

La emisión de contaminantes del aire es causada por diferentes procesos antropogénicos que pueden clasificarse en diferentes fuentes como los motores de tráfico, industria, plantas de energía, comercio y combustible doméstico. En países más industrializados, las emisiones de hidrocarburos no quemados, SO_x , NO_x , NO , CO y CO_2 van en aumento, afectando principalmente la calidad del aire y contribuyendo fuertemente al efecto invernadero [1].

El sector energético es uno de los principales pilares económicos del mundo, pero también es una de las principales fuentes de emisiones contaminantes a la atmósfera, resultantes de la actividad humana, principalmente la combustión de combustibles fósiles [2].

1.1.1 Causas

Las actividades cotidianas y productivas son fuentes principales de emisiones contaminantes, en México en el año 2018, el 79% de contaminantes emitidos son por fuentes antropogénicas, esto significa que son efectos producidos por las actividades humanas. Los contaminantes emitidos en mayor proporción por fuentes antropogénicas son el monóxido de carbono (CO ; 33 millones de toneladas; 70% del total), los compuestos orgánicos volátiles (COV ; 6.03 millones de toneladas; 13%), los óxidos de nitrógeno (NO_x ; 3.2 millones de toneladas; 7%) y el dióxido de azufre (SO_2 ; 2.2 millones de toneladas; 5%). Al resto de los contaminantes corresponde a un porcentaje igual o menor al 2% en todos los casos [3].

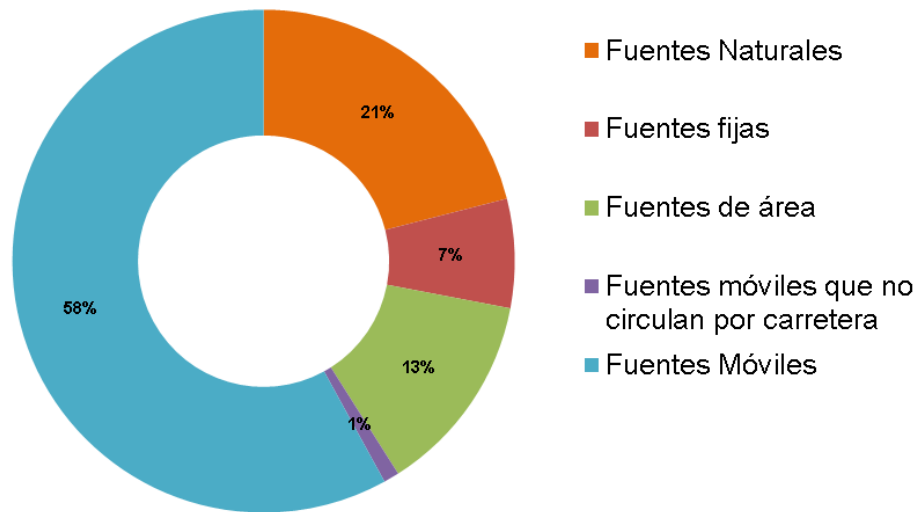


Figura 1 Emisiones Nacionales de contaminantes por diferentes fuentes [3].

En la **Figura 1** se observa la proporción porcentual de las emisiones nacionales generadas por diferentes fuentes. Del 79% de fuentes antropogénicas, el 58% es causada por fuentes móviles, esto debido al uso excesivo de combustibles fósiles. La contaminación atmosférica producida por los motores de combustión interna ha crecido de manera importante en los últimos años. Esto es debido a:

1. El aumento del número de motores vehiculares que ha pasado de 28 millones en el año 2016 a 30 millones en 2017, solo en México [4].
2. EL aumento de industrias que utilizan combustibles fósiles para la generación de energía.
3. La mala calidad de los combustibles.
4. La falta de mantenimiento de los motores.

Esta realidad ha creado la urgente necesidad de encontrar soluciones sostenidas a largo plazo para disminuir, transformar y evitar la generación de contaminantes en la atmósfera [5,6].

1.1.2 Efectos en la salud

Se ha determinado que más de 8 personas por cada 10, que viven en áreas urbanizadas en el mundo, respiran aire con concentraciones que exceden las directrices de la OMS (Organización Mundial de la Salud). El resultado son millones de muertes prematuras cada año y un costo alto a la economía global. [¡Error! Marcador no definido.].

En México los casos de problemas respiratorios agudos, como neumonía, asma, cáncer, enfermedades cardiovasculares, van en aumento y afectan a los sectores más vulnerables de la población (niños, adultos mayores y personas de escasos recursos).

Algunos problemas de salud específicos relacionados por la contaminación de SO_x , NO_x , CH_4 (hidrocarburos no quemados) y CO_x , se muestran en la [Tabla 1](#).

Tabla 1 Efectos a la salud de algunos contaminantes presentes en el aire [7]

Contaminante	Efectos a la salud
NO_x	Agrava las enfermedades pulmonares que conducen a síntomas respiratorios, ingresos hospitalarios y visitas a urgencias; incrementa la susceptibilidad a la infección respiratoria.
SO_x	Agrava el asma, lo que provoca sibilancias, opresión en el pecho y dificultad para respirar, aumento de ingresos hospitalarios y visitas a urgencias; niveles muy altos pueden causar síntomas respiratorios en personas sin enfermedad pulmonar.
CO_x	Reduce la cantidad de oxígeno que llega a los órganos y tejidos del cuerpo; agrava enfermedades cardíacas, resultando en dolor en el pecho y otros síntomas.
CH_4 (Hidrocarburos no quemados)	Irritación a las vías respiratorias, complicaciones en casos de asma, dolor y ardor de pecho, alteraciones en el sistema inmunológico y a largo plazo daño en pulmones.

1.1.3 Efectos al medio ambiente

Los efectos al medio ambiente son alarmantes, una de las principales consecuencias de la contaminación atmosférica es el calentamiento global y el cambio climático, que trae serios efectos a los ecosistemas como son: la cadena alimenticia de las especies, el derretimiento de los polos, extinción de animales por daños a su hábitat y las altas concentraciones de sustancias tóxicas y contaminantes a los que son expuestos, trayendo como consecuencia problemas en su reproductibilidad así como en su tiempo de vida [7].

1.1.4 Efectos al suelo y agua

Uno de los fenómenos a los que más contribuye la alta cantidad de contaminantes expulsados a la atmósfera es la lluvia ácida, la cual puede ser por deposiciones húmedas, como lo son la lluvia, aguanieve o la niebla, cuya acidez es mucho mayor que la normal, o por deposición que se produce cuando los gases y las partículas de polvo se vuelven más ácidos, a causa de las cantidades de ácido nítrico y sulfúrico [8]. Esto ocasiona la acidificación del suelo, se ha reportado que en los últimos años el rendimiento de los cultivos y la productividad de los alimentos ha disminuido, debido a un efecto de infertilidad en los suelos [9].

Según un estudio realizado, un estimado de 0.8 Tmol / año y 2.7 Tmol / año de azufre reactivo y nitrógeno respectivamente se depositan en la atmósfera en las regiones costeras y de mar abierto, alterando la alcalinidad de estos, afectando a millones de especies marinas [10].

Para concluir en la [Tabla 2](#) se muestran varias relaciones entre las sustancias contaminantes, óxido de azufre y óxido de nitrógeno, en problemas ambientales, principalmente en el agua [11].

Tabla 2 Relación entre el dióxido de azufre y el óxido de nitrógeno con varios problemas ambientales

Problemas	Relaciones con NO_x, SO_x y CH₄
Eutroficación Costera	Nitrógeno agregado al agua costera debido a la deposición atmosférica
Mercurio	La acumulación de mercurio en los peces ha aumentado debido a la deposición ácida de los NO _x y SO _x
Visibilidad	Aerosoles presentes en la atmósfera reducen la visibilidad y la vista.
Cambio Climático	El óxido nitroso es un gas que contribuye al efecto invernadero y el CH ₄ es un potente gas de efecto invernadero.
Formación de ozono	metano favorece la formación de O ₃ a nivel de suelo, que contribuye a la formación de smog.
Ozono troposférico	Las emisiones de óxidos de nitrógeno y azufre ayudan a la formación de ozono.

1.2 Gas Natural

El gas natural es un combustible fósil que se encuentra en yacimientos de petróleo y reservorios naturales. Se extiende a gases y líquidos de las formaciones de esquisto desarrolladas recientemente, así como al gas producido a partir de fuentes biológicas (biogás) [12].

El gas natural se encuentra en grandes cantidades en la naturaleza. Esto podría asegurar el abasto constante para su uso en motores de combustión interna. Aunado al gas natural, se tiene el

biogás que es una fuente renovable generado por la fermentación de biomasa [13]. Tanto en el gas natural como en el biogás, el componente principal es el metano. El biogás ha sido considerado en los últimos años como una fuente de energía alternativa, ya que contiene niveles bajos de contaminantes de azufre y las cantidades de CO₂, SO_x, NO_x y el material particulado producido durante su combustión es relativamente pequeño en comparación con otros combustibles. Sin embargo, la combustión incompleta da como resultado altas emisiones de CH₄, el cual contribuye fuertemente al efecto invernadero [¡Error! Marcador no definido.].

El gas natural ha sido de gran interés como combustible para motores de automóviles, debido a la gran eficiencia que muestra (altas eficiencias de combustible alcanzadas), debido a su alta relación H:C, y como consecuencia a la producción de una menor cantidad de CO₂; bajo costo y una reactividad fotoquímica extremadamente baja, reduciendo las emisiones contaminantes en el arranque del motor [14,15,16].

El gas natural está formando en un 93% de metano, el otro 5% consta de trazas de otros hidrocarburos e impurezas, como agua y compuestos azufrados, en la [Tabla 3](#) se puede observar la composición en volumen del gas natural. El metano es el hidrocarburo más difícil de oxidar, requiriendo altas temperaturas en comparación con otros alcanos [17,18,19].

Tabla 3 Composición del gas natural por volumen

Especies	Contenido
Metano	92%
Etano	3%
Propano	0.7%
Butano	0.02%
Pentano	0.1%
Dióxido de Carbono	0.6%
Nitrógeno	3%
Compuestos azufrados	0.53%

A diferencia del petróleo, el gas natural no requiere de plantas de refinación para procesarlo y obtener productos comerciales. Las impurezas que pueda contener el gas natural son fácilmente separadas por procesos físicos relativamente sencillos, dependiendo del tipo de gas que se obtenga, siendo de mayor interés el que se obtiene por la degradación de biomasa y aquel que se encuentra en reservorios naturales [20].

Es importante saber las diferentes composiciones químicas y fuentes de obtención que puede tener el gas natural para saber las diferentes características tanto físicas como químicas, para que su uso sea más eficiente y la tecnología involucrada en el procesamiento sea la adecuada para el abastecimiento de naciones industrializadas en el mundo. Sin embargo, es necesario idear nuevas formas de obtención de este combustible, ya que, en los últimos años, ha atraído la atención como forma alternativa de energía, lo que ha generado una sobre explotación de este combustible y desabasto en algunas regiones [¡Error! Marcador no definido.].

1.2.1 Clasificación del Gas natural

La clasificación de las fuentes de obtención del gas natural está basada en las técnicas para su producción u obtención, y en su composición química (Figura 2) De acuerdo con las clasificaciones del Sistema de Gestión de Recursos Petroleros (PRMS), dependiendo la técnica de obtención, el gas puede estar clasificado en convencional, (aquel que está asociado con el petróleo crudo o contiene poco o nada de petróleo crudo) y no convencionales (los cuales requieren procesos más elaborados para su extracción). En cuanto a su composición química, el gas natural puede clasificarse en función de su contenido en hidrocarburos, siendo el gas seco el que presenta mayor contenido de metano (>96% vol) con cantidades pequeñas o nulas de otros hidrocarburos y el gas húmedo con 10% en volumen de hidrocarburos de cadena más larga [21].

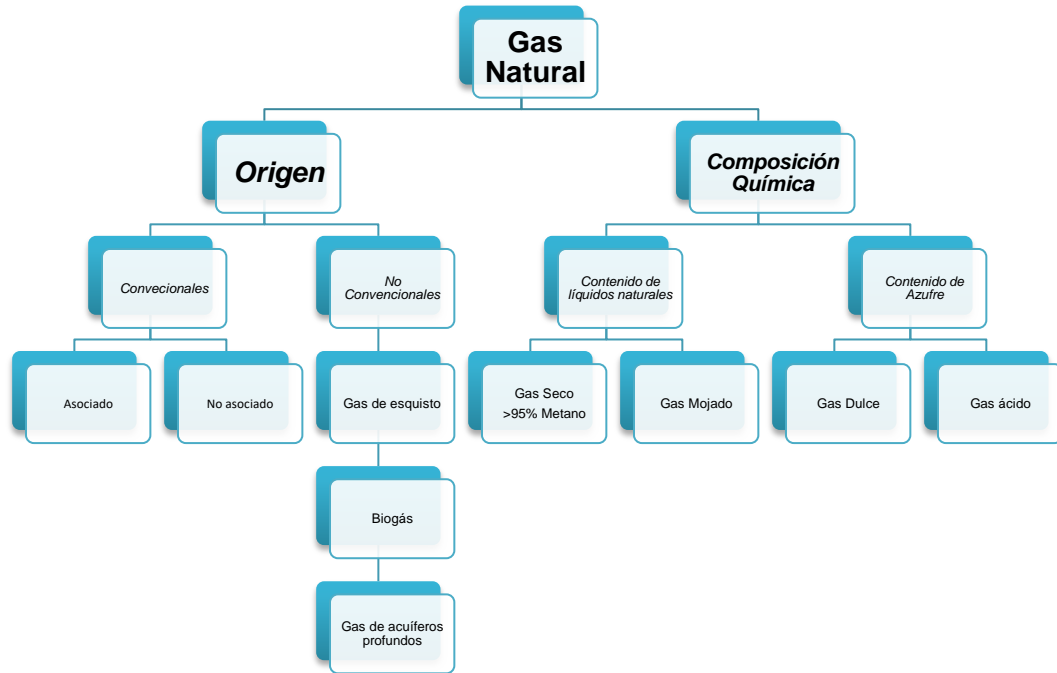


Figura 2 Diagrama esquemático de la clasificación del gas natural

1.2.2 Reservas de gas natural

El petróleo en el mundo se agota paulatinamente debido a la alta demanda de combustibles fósiles, provocada por el aumento de población de los últimos años, además de las mejoras en la calidad de vida de las personas. Se puede ver en la [Figura 3](#) que la población mundial ha aumentado de manera constante durante las últimas 5 décadas. Como resultado, el consumo total de energía ha crecido aproximadamente un 36% durante los últimos 15 años, por lo que una de las soluciones al problema es la búsqueda de fuentes de energía alternas, como el gas natural [22,23].

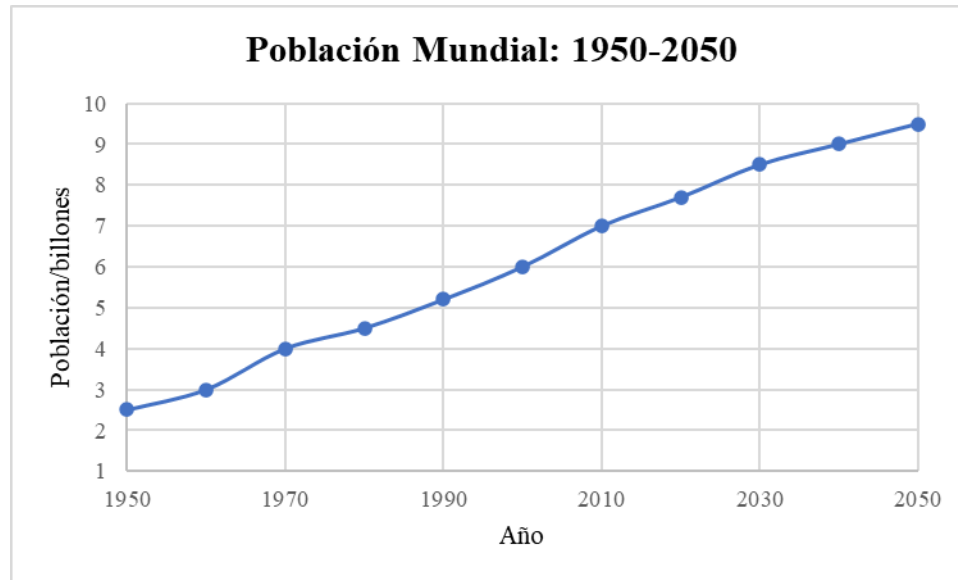


Figura 3 Población Mundial 1950-2050

Este gas es muy abundante en el mundo, y se tienen grandes reservas, principalmente los países del medio oriente como se muestra en la [Figura 4](#). Las reservas mundiales probadas de gas aumentaron en 1.7 trillones de m^3 , a 198,8 trillones de m^3 en 2019. China (2 trillones de m^3) y Azerbaiyán (0,7 trillones de m^3) proporcionaron los mayores incrementos, aunque parcialmente compensado por una caída de 1,3 trillones de m^3 en las reservas de Indonesia. Rusia (38 trillones de m^3), Irán (32 trillones de m^3) y Qatar (24,7 trillones de m^3) son los países con mayores reservas [22].

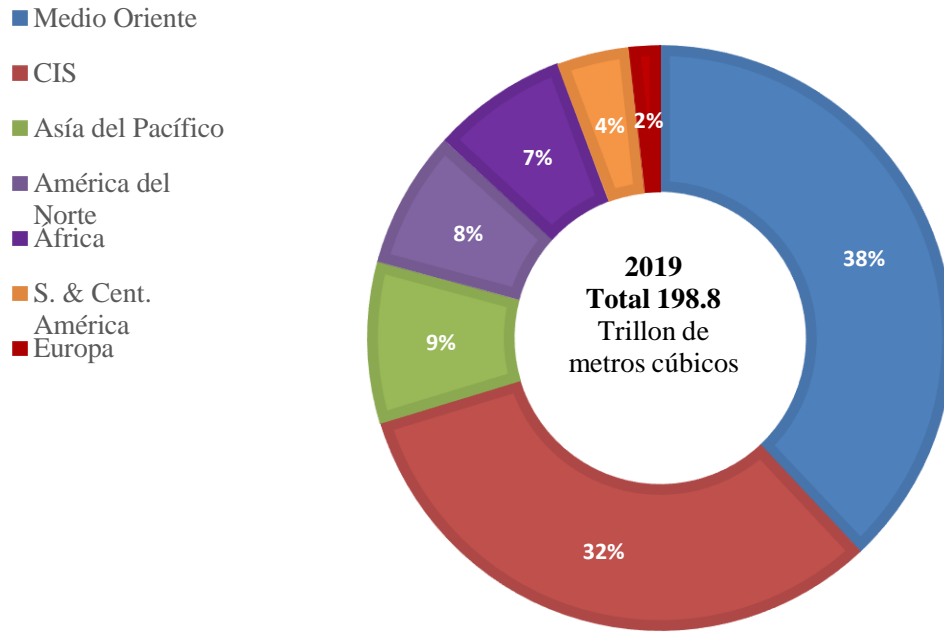


Figura 4 Distribución de Reservas de Gas Natural 2019

A pesar de las reservas mundiales que existen se están buscando nuevas formas más sustentables de obtener este combustible, es por eso que se encuentran en estudio otras formas alternativas como el biogás, las tecnologías nuevas y en evolución están permitiendo que este gas se recolecte para aumentar el suministro de gas natural, especialmente la producción de gas a partir de fuentes de biomasa [**Error! Marcador no definido.**].

1.2.3 Biogás

El biogás generalmente se refiere a un gas biocombustible producido por digestión anaeróbica con organismos anaeróbicos, como se muestra en la [Figura 5](#), que digieren material dentro de un sistema cerrado o fermentación de materia orgánica biodegradable como por ejemplo [¡Error! Marcador no definido.]:

- Madera y desechos de procesamiento de madera
- Cultivos agrícolas y materiales de desecho
- Desechos de alimentos, jardín y madera en la basura
- Estiércol animal y aguas residuales humanas, que son todas potenciales fuentes de biogás

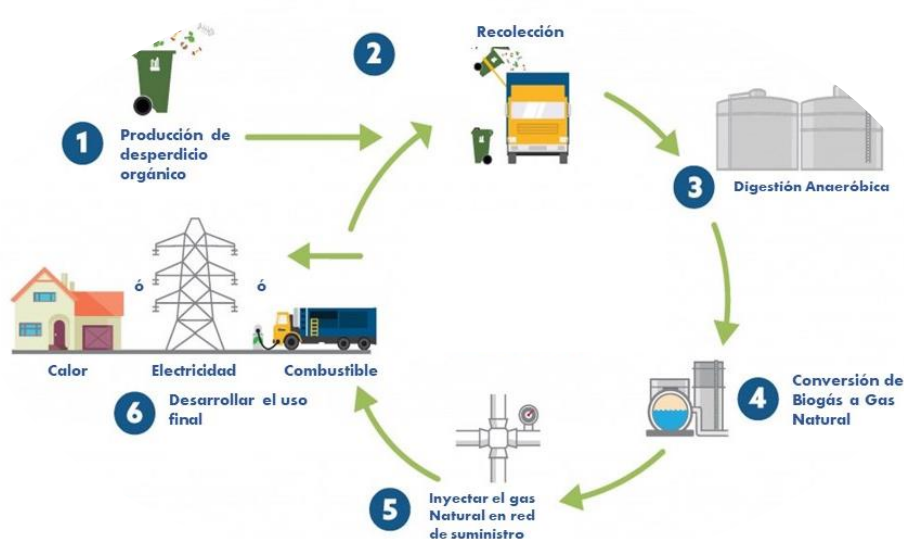


Figura 5 Proceso de Producción de biogás

Fuente: <https://www.toronto.ca/services-payments/recycling-organics-garbage/solid-waste-facilities/renewable-natural-gas/>

La composición primaria del biogás es una mezcla de metano y dióxido de carbono, pero existen variaciones en la composición, dependiendo la fuente de la cual se obtuvo, aproximadamente entre el 50-70% es metano (CH_4), 25-50% es dióxido de carbono (CO_2), 1-5% de hidrógeno (H_2), 0.3-3% de nitrógeno (N_2) y restos de ácido sulfhídrico (H_2S), estos compuestos

pueden ser separados mediante procesos de separación sencillos, o en el caso del dióxido de carbono ser capturado para otras aplicaciones [24].

Debido a que el biogás proviene de una fuente renovable de energía, tienen una mayor disponibilidad en comparación con otros combustibles fósiles como el petróleo o el gas natural, como se sabe las reservas de estos están limitadas a un rango de 40 a 60 años [22].

1.2.4 Vehículos de Gas Natural (VGN)

Se han estudiado soluciones que requieren transportes automotores sostenibles. Una de estas alternativas es el uso de motores de combustión en condiciones pobres que funcionen con gas natural (VGN) ya que ofrecen una alternativa importante a los motores diésel o de gasolina convencionales, debido a su alta eficiencia, esto es debido a que la combustión de carburante se lleva a cabo a baja temperatura con exceso de oxígeno y a la utilización de gas natural [25,26,23]. Los vehículos de gas natural son alternativas para resolver el problema de la contaminación por emisiones NO_x , SO_x y material particulado que, comparado con motores que trabajan con combustibles fósiles como la gasolina y el diésel, es mucho menor [27].

Sin embargo, el gran problema que presentan los motores que funcionan con gas natural, es la gran cantidad de metano no quemado que expulsan a la atmosfera. Ya que el metano es un potente gas de efecto invernadero, 28 veces más potente que el dióxido de carbono (CO_2), es de gran importancia reducir la cantidad de metano emitida a la atmosfera. Uno de los enfoques actuales es el uso de convertidores catalíticos en el escape de los motores, en los cuales la disminución de estas emisiones se lleva a cabo mediante oxidación catalítica [28,29].

Los retos de la oxidación catalítica para controlar las emisiones de metano de los NGV son difíciles, esto se debe a lo difícil que es conseguir las condiciones necesarias para la oxidación de metano, tan solo para que la reacción se lleve a cabo de manera espontánea se requieren temperaturas mayores a los 1000°C , los escapes de los NGV están a temperaturas de 400°C , ocasionando que la combustión completa sea desafiante, por otro lado en el escape se pueden

encontrar compuestos azufrados, causando el envenenamiento del catalizador, resultando en desactivación y reduciendo la conversión de metano [;Error! Marcador no definido.,26].

1.3 Oxidación de metano

La oxidación catalítica de metano es considerada una alternativa interesante debido a que las temperaturas necesarias son menores, ahorrando de esta forma energía y reduciendo el riesgo de la formación de NO_x .

Como es mencionado anteriormente algunos de los retos que implica la oxidación total de metano son la alta estabilidad de la molécula, junto a las condiciones específicas de la reacción como son [30]:

- Las bajas temperaturas a las cuales el catalizador tiene que operar, usualmente menos de $500\text{-}550^\circ\text{C}$
- Bajas concentraciones de metano (500-1000 ppm)
- Grandes cantidades de vapor de agua (10-15%) y CO_2 (15%)
- Exceso de oxígeno
- Presencia de SO_x (1ppm) y NO_x

Es por esto que en los últimos años ha sido tema de estudio, la búsqueda de catalizadores con una alta actividad a bajas temperaturas, con el fin de que sean aplicados a motores móviles y fijos, derivadas de la combustión utilizada para la generación de energía o vapor. Así como catalizadores que sean resistentes a los compuestos que ocasionan el envenenamiento del catalizador presentes en el escape.

El comportamiento del catalizador empleado para la oxidación de metano va a depender de diferentes factores, algunos de estos son: la fase activa, soporte, temperatura de calcinación, la sal precursora que se emplee y las condiciones de la misma reacción [31].

1.3.1 Catalizadores de Paladio

Los catalizadores soportados con paladio son ampliamente conocidos y estudiados por su alta actividad en combustión de metano y es muy aceptado que la fase más activa es PdO, la temperatura de descomposición a Pd⁰ es alrededor de los 650-850°C dependiendo de la presión parcial del oxígeno y la composición de la mezcla [32]. La presencia de PdO_x en numerosos estudios han sugerido que la completa oxidación de metano se lleva a cabo mediante un mecanismo de Mars Van Krevlen (MvK). De acuerdo con este mecanismo el paso determinante de la velocidad de reacción es la ruptura del enlace C-H del metano [33].

El paladio es el catalizador utilizado por excelencia, pues presenta grandes ventajas en comparación con otros metales, como lo son su bajo costo y alta actividad en la oxidación de metano. Sin embargo, a pesar de la excelente actividad de paladio para la oxidación de metano, este presenta una alta sensibilidad a compuestos azufrados presentes en los motores, ocasionando una desactivación del catalizador debido a la formación de sulfatos de paladio altamente estables., muchos estudios tanto computacionales como experimentales, apuntan a la alta tendencia de paladio para sulfatarse, en especial a la formación de sulfatos de paladio (PdSO₄) [34].

Para contrarrestar los efectos del azufre en los catalizadores de paladio, se han agregado otros metales nobles. El más utilizado y el que mejor resultados ha dado es el catalizador bimetálico Pt-Pd, debido a la efectividad que tiene en prevenir el crecimiento de partícula, resultando en menos sinterización del catalizador y una alta resistencia a los compuestos azufrados presentes, dos de las principales causas de disminución de la actividad en los catalizadores [35].

1.3.1.1 Catalizadores Pd/Al₂O₃

Uno de los soportes más utilizados para paladio es la alúmina Al₂O₃, principalmente en sus fases α (gamma) y γ (alfa), debido a la estabilidad química como física, así como la gran área superficial que tiene. Sin embargo, la alúmina no es estable a las temperaturas comúnmente

utilizadas para la oxidación de metano, ya que se favorece la sinterización del catalizador, por lo tanto la actividad catalítica disminuye [¡Error! Marcador no definido.]. Se ha demostrado que el paladio soportado en γ -alúmina tiene una alta actividad en comparación con otros catalizadores a base de platino u óxidos metálicos en ambientes ricos de oxígeno [36].

El soporte tiene un papel importante en cuanto al envenenamiento por azufre, ya que el soporte tiene una influencia los compuestos azufrados fácilmente son convertidos en SO_x y se absorben fuertemente en la superficie de las partículas PdO y como consecuencia una disminución en los sitios activos del catalizador perdiendo completamente su actividad para la oxidación de metano.

1.3.1.2 Catalizadores Pd/ZrO₂

El óxido de zirconio ha sido uno de los óxidos metálicos más utilizados como soporte para catalizadores, esto gracias a sus propiedades superficiales, como sus sitios ácidos y las vacancias de oxígeno que presenta, estas están en función de su estructura y fase en la que se encuentra el óxido de zirconio. El ZrO₂ monoclínico (m-ZrO₂) es térmicamente estable a temperaturas menores a los 1100°C [37]. La interacción entre el óxido de zirconio y el metal con el que es impregnado depende de la fase de este. En la Figura 6 se pueden observar las diferentes fases en las que se encuentra el ZrO₂.

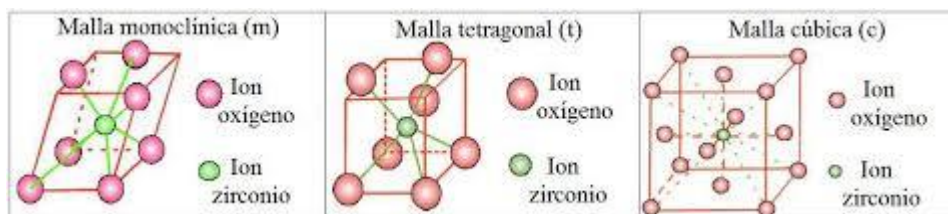


Figura 6 Fases del óxido de zirconio

Fuente: <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/18826/informe-proyecto-upc.pdf?sequence=1>

En los últimos años, varios estudios han demostrado que Paladio soportado en zirconio es más activo y estable que el soportado en alúmina, esto se atribuye a los intercambios de oxígeno entre ZrO_2 y PdO durante la combustión de metano y a las vacancias de oxígeno en la superficie de ZrO_2 [38].

Otra de las ventajas de este catalizador es la resistencia que ha mostrado a la desactivación en presencia de compuestos azufrados, esto es importante para su aplicación en vehículos que trabajen con gas natural, ya que como se menciona anteriormente, la presencia de azufre en el motor es uno de los principales retos en cuanto a la búsqueda de nuevos catalizadores.

1.3.1.3 Catalizadores Pd/OMx

Otros catalizadores han sido estudiados para la oxidación de metano, mostrando resultados prometedores, como por ejemplo los catalizadores Pd/ CeO_2 . El CeO_2 es un óxido que ayuda a la dispersión del metal, y usado como un aditivo en otros soportes aumenta la estabilidad térmica y tiene la capacidad de almacenar y liberar oxígeno, hidrógeno y azufre [39].

Soportes como SiO_2 han demostrado una sulfatación más lenta en comparación con la Al_2O_3 [¡Error! Marcador no definido.]. Se han reportado catalizadores de Pd soportados en TiO_2-SiO_2 los cuales mostraron una mayor resistencia al azufre y una alta actividad para la oxidación de metano [¡Error! Marcador no definido.].

1.3.2 Catalizadores de Platino (Pt)

Los catalizadores de Pt han demostrado ser catalizadores prometedores, y mejores que los catalizadores de Pd para la oxidación de metano, con una actividad mejor, una mayor resistencia al azufre y una completa oxidación de metano a bajas temperaturas. Además la actividad de Pt depende de la composición de la mezcla de gases, por ejemplo, la oxidación de metano en Pt/Al_2O_3

es inhibida en exceso de oxígeno [25]. Las propiedades de platino en la oxidación completa de metano aun no son tan estudiadas en comparación con las de otros metales nobles.

El grado de oxidación de la superficie de Pt sería un factor clave en el comportamiento catalítico, siendo una superficie de platino menos oxidada más activa en comparación con una superficie más oxidada. Sobre este fundamento, se espera que operar en condiciones ricas en metano se reduzca el grado de oxidación de la superficie de Pt [40].

Otra de las ventajas de este catalizador es la resistencia que ha mostrado a la desactivación en presencia de compuestos azufrados, esto ha sido de gran importancia para su aplicación en vehículos con motor que trabajen con gas natural, ya que como se menciona anteriormente, la presencia de azufre en el motor es uno de los principales retos en cuanto a la búsqueda de nuevos catalizadores. A diferencia de los catalizadores con Pd, que han mostrado evidencia de formar sulfatos de paladio (PdSO_4) muy estables en la superficie del catalizador, no existe evidencia de formación de PtSO_4 incluso en condiciones altamente oxidantes y sulfatantes [25, **¡Error! Marcador no definido.**].

1.3.2.1 Catalizadores Pt/ Al_2O_3

Los catalizadores soportados en alúmina ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) son de los más atractivos en oxidación de metano, ya que presenta una actividad y conversión importante en el intervalo de 25-600°C en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La combustión total de metano en el catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ha mostrado una gran sensibilidad a la estructura en la que se encuentra Pt. Por lo tanto, los estudios exhaustivos sobre la estructura a escala atómica y las propiedades de los sitios catalíticamente activos de los catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ parecen ser un desafío [41]. Datos experimentales han proporcionado una idea de la estructura de las especies de PtO_x que sugieren sobre la interacción entre el Pt y la alúmina, particularmente entre los iones Pt que son anclados a las vacancias de cationes que existen en la superficie de Al_2O_3 . [42].

A pesar de los resultados mostrados por Pd/Al₂O₃ existen catalizadores que muestran una mayor actividad a temperaturas menores y otras ventajas en comparación con este catalizador, estos se mencionaran más adelante.

1.3.2.2 Catalizadores Pt/ZrO₂

El óxido de zirconio no ha sido tan estudiado como soporte en catalizadores empleados para la oxidación total de metano en comparación con otros. Recientemente ha generado gran interés debido a las propiedades que tiene, por ejemplo, la estabilidad térmica, actividad en la combustión de metano y una alta resistencia a compuestos con azufre en comparación con Pd/ZrO₂. Actualmente se ha informado que Pt /ZrO₂ tiene una actividad superior en presencia de SO₂ en comparación con Pt/γ-Al₂O₃. También se ha visto que con la adición de otros metales a Pt /ZrO₂, como Iridio (Ir), Paladio (Pd), Rodio (Rh), entre otros, mejoró la actividad a bajas temperaturas y suprimió la desactivación en presencia de SO₂, ésto debido a que a pesar de que el Pt se encuentra en un estado altamente oxidado, la adición de alguno de estos metales nobles estabiliza a Pt [26,43].

Por otra parte, la ZrO₂ tiende a soportar el Pt en estados altamente oxidados y dispersos en comparación con otros soportes utilizados para Pt. Se ha informado que el ZrO₂ tiende a soportar el Pt en estados altamente oxidados y dispersos de manera más efectiva que la Al₂O₃ [44].

1.3.2.3 Catalizadores de Pt/OM_x

La actividad de Pt en la oxidación total de metano es dependiente del material del soporte en el que se encuentre y las interacciones de este con Pt tanto en ausencia como en presencia de azufre. El catalizador Pt/SiO₂ tiende a la oxidación competitiva de SO₂ y CH₄, lo que no lo hace tan activo ni en ausencia ni presencia de azufre, en el caso de Pt/CeO₂ la formación de especies

sulfatadas lleva a un aumento instantáneo en la conversión de metano a temperaturas entre un intervalo de 300-450°C, en condiciones de exceso de oxígeno lo que ha demostrado que el que el SO₂ puede promover la oxidación total de metano en estas condiciones, [43,45].

1.4 Desactivación de catalizadores

Es importante entender los modos de desactivación o envenenamiento de los catalizadores para poder desarrollar materiales que resistan diferentes condiciones y métodos de regeneración, ya que las aplicaciones en el sector automotor, principalmente los productores de vehículos que funcionan a base de gas natural (VGN) necesitan de soluciones para la mejora y el cuidado de las emisiones que estos expulsan al ambiente.

A continuación, se dará una breve explicación de algunos de los principales mecanismos o causas de desactivación en los catalizadores.

1.4.1 Sinterización del metal

Es común que una especie catalítica altamente dispersa experimente crecimiento a cristales de mayor tamaño y definidos como consecuencia de su alta relación superficie-volumen, lo que ocasiona que muchos sitios activos desaparezcan. Con menos sitios que participan en la reacción, el efecto térmico provoca que los cristales, en un inicio bien dispersos sobre la superficie del soporte, experimenten un crecimiento por inducción térmica como se observa en la [Figura 7](#), ocasionando que el número de sitios catalíticos en la superficie y la actividad del catalizador disminuyan.

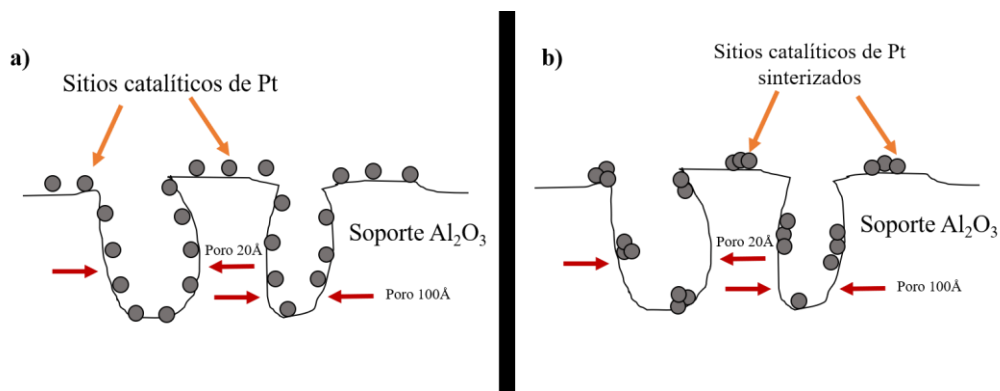


Figura 7 Catalizador de Pt/ Al_2O_3 a) Pt disperso en un soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de gran área superficial, b) Diagrama conceptual de sinterización de Pt en el soporte

1.4.2 Sinterización del soporte

La sinterización del soporte es básicamente la pérdida de área superficial del soporte, debido a la transformación en su estructura (Figura 8), los poros se contraen y los cristales de metal quedan “enterrados” en él, haciendo más difícil o casi imposible la difusión del reactivo, lo que ocasiona un decremento en su actividad o en su desactivación total.

Un ejemplo es el caso de la Al_2O_3 , como se sabe la alúmina se puede encontrar en diferentes fases, algunas porosas como la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y otras no porosas como la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que es la fase más estable de alúmina. La alúmina a altas temperaturas se convierte a su fase de bohemita, disminuyendo considerablemente el área superficial del catalizador [46].

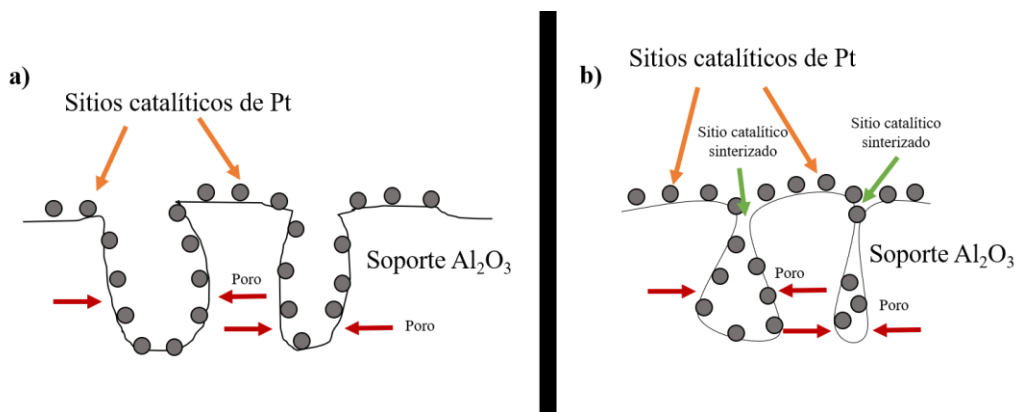


Figura 8 Catalizador de Pt/ Al_2O_3 a) Pt disperso en un soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de gran área superficial, b) Diagrama conceptual de sinterización del soporte

1.4.3 Envenenamiento por Azufre

Una de las principales aplicaciones de los catalizadores es el tratamiento de los gases de poscombustión, por lo tanto, están expuestos a concentraciones variables de azufre presente en los gases de escape, que afectan su actividad y la conversión total de metano, este es uno de los problemas a resolver en el sector automotor, encontrar el catalizador que sea eficiente en estas condiciones.

La actividad del catalizador se ve reducida gradualmente cuando un compuesto no deseado, como componentes dañinos del combustible y lubricante, entre otras impurezas que se acumulan en la superficie del catalizador y lentamente lo envenenan. El envenenamiento se define como la pérdida de actividad catalítica debido a la quimisorción de impurezas en los sitios activos del catalizador como se puede observar en la [Figura 9](#) [47].

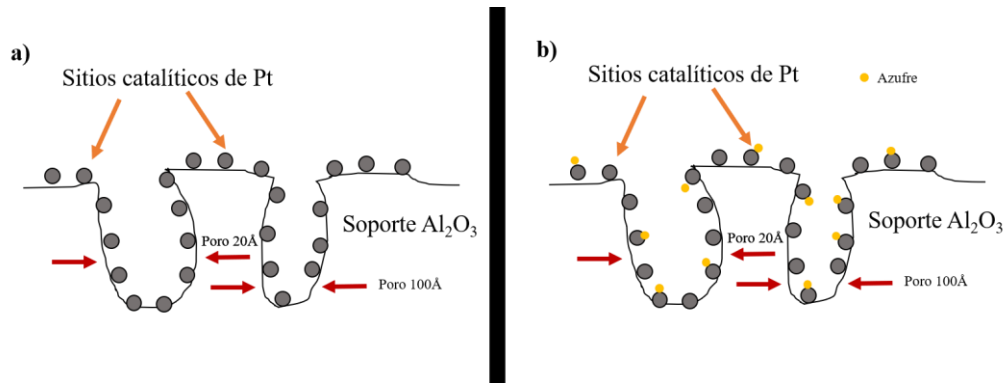


Figura 9 Catalizador de Pt/Al₂O₃ a) Pt disperso en un soporte de γ -Al₂O₃ de gran área superficial, b) Diagrama que muestra el envenenamiento selectivo de los sitios catalíticos

CAPITULO II METODOLOGÍA

2.1 Preparación del catalizador

El soporte usado es polvo comercial ZrO_2 (Sigma-Aldrich, 99.99%) para preparar un catalizador de platino soportado. El catalizador fue preparado por impregnación (interacciones electrostáticas) en polvo de ZrO_2 en una solución acuosa de ácido hexacloroplatinico ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, Aldrich, 99.99%) de concentración apropiada para obtener una mezcla de 1wt%Pt/metal-óxido. La suspensión fue agitada magnéticamente a $60^\circ C$ hasta estar completamente seca. Una vez que estuviera completamente seca la muestra fue calcinada bajo un flujo de aire ($100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$), en una mufla Thermolyne con una rampa lineal de calentamiento de $10^\circ C\text{ min}^{-1}$ que fue utilizada para llegar a la temperatura de $500^\circ C$. Después se enfrió a temperatura ambiente, el catalizador fue designado como 1%Pt/ ZrO_2 y fue almacenado en condiciones secas.

2.2 Caracterización de catalizadores por sus propiedades fisicoquímicas

2.2.1 Caracterización por espectroscopía FTIR

La espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier se basa en el fundamento que la mayoría de las moléculas absorben la luz infrarroja y esta luz absorbida se emite en forma de energía, lo que ocasiona una vibración molecular, esta absorción es específica de los enlaces entre los átomos presentes en la molécula permite identificar a las moléculas a través de sus enlaces químicos.

Los catalizadores fueron caracterizados antes y después de la oxidación de metano por espectroscopia FTIR en el intervalo de frecuencias de 4000 a 600 cm^{-1} a temperatura ambiente usando un espectrofotómetro Bruker, modelo VERTEX 70 (Figura 10). La velocidad de barrido estándar es de 10 espectros/s con 4 cm^{-1} de resolución.

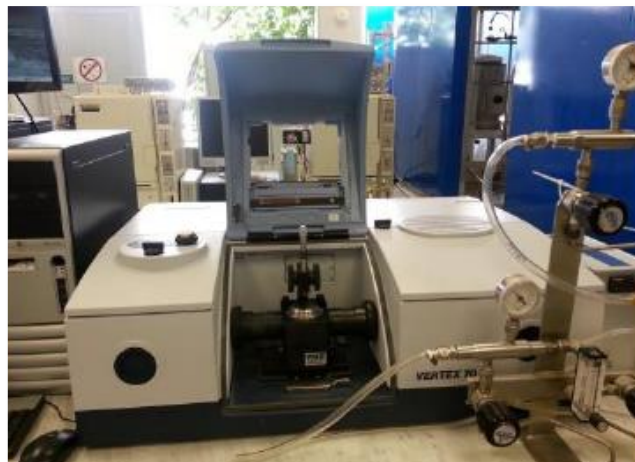


Figura 10 Espectrofotómetro de Transformada de Fourier (FTIR)

Las muestras de catalizador se hicieron mediante la técnica ATR, previamente pulverizadas sin tener ninguna dilución, se coloca en la celda de sólidos (Figura 11), donde se coloca 1 mg de catalizador mezclado con 99 mg de KBr seco.

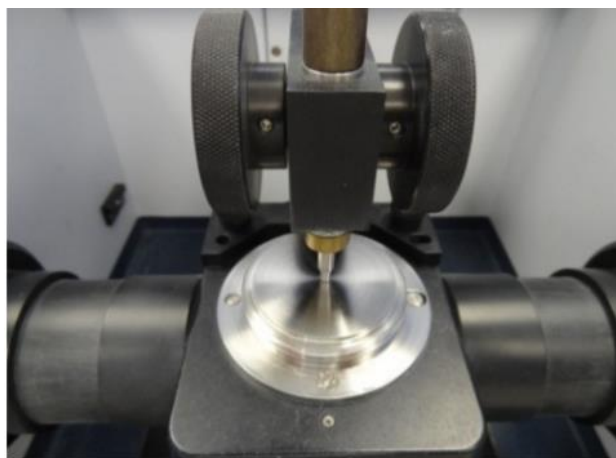


Figura 11 Celda de sólidos del espectrofotómetro FTIR

Los análisis FTIR fueron realizados en los catalizadores con el fin de demostrar la formación de sulfatos de los catalizadores que se usaron en los ciclos de oxidación de metano a 500°C, así como la formación de otros posibles productos en el transcurso de la reacción catalítica, con esta información también se puede saber más sobre el mecanismo de reacción.

2.2.2 Caracterización de los catalizadores por UV-Vis

Los catalizadores fueron analizados por espectrofotometría de UV-Vis antes y después de ser usados para la reacción de oxidación de metano en presencia y ausencia de azufre, con el fin de medir los estados de oxidación de los metales presentes en los catalizadores.

Los espectros de reflectancia difusa (DRS) de los catalizadores antes y después de los ciclos de oxidación de metano se midieron en discos prensados en seco utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-2450 (Figura 12) equipado con una esfera integradora y BaSO₄ como muestra de reflectancia estándar.



Figura 12 Espectrofotómetro UV-Vis de reflectancia difusa

2.2.3 Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

Los estudios de XPS proveerán información sobre las especies químicas activas que se encuentren en la superficie del catalizador. Los espectros de fotoelectrones de rayos X (XPS) se obtuvieron para los catalizadores de Pt/óxido de metal al 1% antes y después de ciclos de oxidación de metano, utilizando un espectrómetro electrónico Escalab 200R equipado con un analizador hemisférico (Figura 13), que funciona en modo de energía de paso constante. Se utilizó la emisión monocromática de $MgK\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV) del tubo de rayos X que funciona a 10 mA y 12 kV para registrar los espectros XPS de las muestras.

Las intensidades se estimaron calculando la integral de cada pico una vez sustraído el fondo, ajustando la curva experimental a las combinaciones de curvas Lorentzianas (80%) y Gaussianas (20%). Todas las energías de enlace están referidas a la línea de C 1s, 284.9 ± 0.2 eV.



Figura 13 Espectrómetro fotoelectrónico de Rayos-X

2.2.4 Caracterización de los catalizadores por HRTEM

Con la finalidad de estudiar la morfología de los catalizadores y como se distribuyeron las partículas de Pt en el soporte de ZrO_2 se hicieron análisis mediante Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Las imágenes obtenidas por HRTEM del catalizador 1%Pt/ ZrO_2 antes y después de los ciclos de oxidación de metano se obtuvieron en un microscopio JEOL, JEM-ARM200CF (Figura 14). Para su observación en el microscopio las muestras fueron preparadas dispersando el catalizador hecho polvo en etanol.

El histograma de distribución de tamaños de nanopartículas de platino se obtuvo midiendo el tamaño de 150 a 200 partículas en cada muestra. La distribución del tamaño de partícula fue determinada mediante un tratamiento estadístico.

Con esta técnica se pudo determinar el efecto térmico que generó la interacción del catalizador con los reactivos y los productos en función de la temperatura de oxidación.



Figura 14 Microscopio electrónico de Transmisión JEM 2100F

2.2.5 Área superficial BET

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 del catalizador fueron obtenidas usando un sorptómetro Belsorp Mini II (Figura 15). El área específica superficial (S_g) de las muestras fue determinada mediante sus fisorciones de N_2 a 77 K, utilizando análisis BET. Antes de registrar sus isothermas de adsorción-desorción, las muestras (0.5 g cada una) se desgasificaron a 400°C por 2 h. Después de enfriar a temperatura ambiente (25°C), las isothermas fueron registradas en un intervalo de presión de 0.0-0.6 kPa. Para determinar la adsorción de saturación, se aplicó la técnica de extrapolación inversa de la porción lineal de las isothermas a presión de equilibrio cero.



Figura 15 Sorptómetro Belsorp Mini II

2.3 Características del sistema de reacción

Las pruebas catalíticas se realizaron a 1 atm en un reactor tubular de cuarzo de lecho fluidizado con un diámetro interno de 10 mm ([Figura 16](#)), colocado dentro de un horno programable con un termopar tipo K montado internamente para medir la temperatura continuamente, las mediciones fueron realizadas en el intervalo de 25 a 500°C. La muestra del catalizador (200 mg) se depositó sobre una superficie semipermeable de cuarzo molido.



Figura 16 Reactor tubular de lecho fijo

Los gases de reacción fueron medidos mediante un flujómetro, previamente, antes de entrar al sistema reacción, con una velocidad de flujo de 100 ml min^{-1} , la composición de la mezcla de gases se muestra en la [Tabla 4](#).

Tabla 4 Composición de los gases de alimentación utilizados para las pruebas catalíticas sobre el catalizador 1% Pt / ZrO₂.

Reacción	Composición del gas (volumen %)			
	CH ₄	O ₂	SO ₂	N ₂
CH ₄ + O ₂	0.2	10	---	Balance
CH ₄ + O ₂ + SO ₂	0.2	10	0.02	Balance

2.3.1 Cromatografía de Gases

La cromatografía es una herramienta que se utiliza para separar, identificar y determinar componentes en mezclas. En cromatografía de gases (GC), la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte, y a diferencia de la mayoría de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna [48].

En este trabajo se utilizó la cromatografía de gases para medir la actividad de los catalizadores metálicos de Pt soportados en ZrO₂. El cromatógrafo de gases que se utilizó en este estudio es de la marca Shimadzu modelo GC 14B (Figura 17) el cual está equipado con una columna Porapak 80/100 y un detector de termoconductividad (TCD).



Figura 17 Cromatógrafo de gases Shimadzu modelo GC 14B

2.4 Reacciones Químicas de prueba

Los catalizadores preparados fueron caracterizados por su actividad catalítica en las reacciones que se describen en los incisos 2.4.1 y 2.4.2. Utilizando un sistema de pruebas como se muestra en la [Figura 18](#), este sistema comprenderá 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.

El proceso es el siguiente: primeramente, sale el flujo de gases proveniente de los tanques correspondientes de cada gas, estos son previamente medidos antes de entrar al reactor para llevar a cabo la reacción, una vez que el flujo de gas entra en contacto con la superficie del catalizador donde se lleva a cabo la reacción de oxidación de metano, mediante una manguera adaptada a la salida del reactor se hace pasar el flujo de gas al cromatógrafo donde se mide la concentración de los compuestos involucrados en la reacción.

Los análisis cuantitativo y cualitativo de la evolución de los reactivos y los productos de reacción se llevaron a cabo por cromatografía de gases y por espectroscopia FTIR.

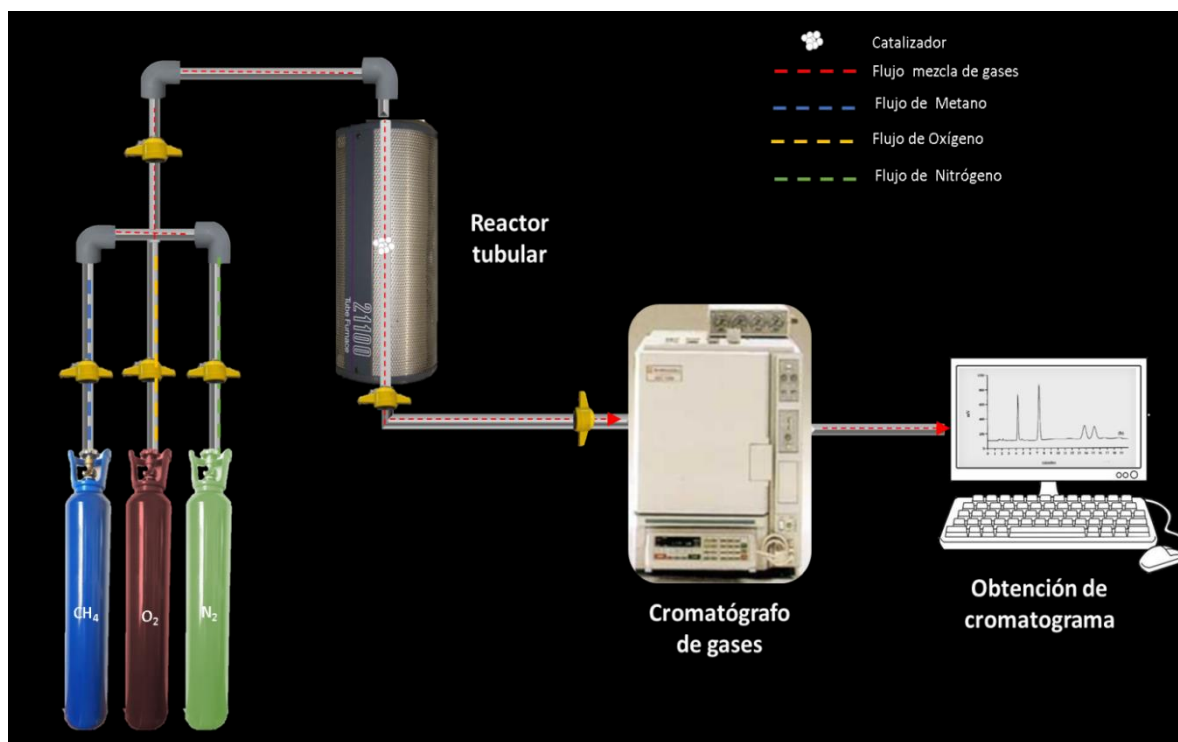
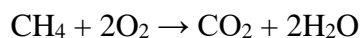


Figura 18 Sistema de Reacción para oxidación de metano

2.4.1 Reacción de oxidación de metano

Los catalizadores preparados fueron caracterizados por su actividad oxidante según la reacción propuesta a continuación:



El proceso de oxidación catalítica del CH₄ se estudió mediante el seguimiento de la evolución de la conversión de metano en función de la temperatura (curvas de “Light off”). La conversión fue calculada con la siguiente ecuación:

$$x = \frac{x_i - x_f}{x_i} * 100$$

Donde:

x = conversión total de metano %

x_i = concentración inicial de metano

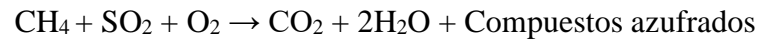
x_f = concentración final de metano

La oxidación catalítica de CH₄ se realizó en el intervalo de temperatura de 25 a 500 ° C, calentando los catalizadores a una velocidad de 2 ° C min⁻¹. Después de la prueba, las muestras se enfriaron a 25 ° C. Todo el proceso de oxidación del metano de 25 a 500 ° C se definió como un ciclo de reacción.

Los catalizadores se calentaron a una velocidad de 2 ° C min⁻¹ para permitir el tiempo suficiente para alcanzar un estado estable en cada una de las temperaturas de medición. Para verificar la estabilidad de los catalizadores, se realizaron 6 ciclos de reacción similares sobre la misma muestra de catalizador. Los perfiles de reacción en función de la temperatura nos permitieron determinar la temperatura a la que la conversión de metano alcanza el 10% (T₁₀), el 50% (T₅₀) y el 100% (T₁₀₀). La medida del % de conversión de metano se llevó a cabo cada 25°C y fue seguida por la evolución de la producción de CO₂ por cromatografía de gases.

2.4.2 Investigación del impacto del SO₂ en el flujo gaseoso en la reacción estudiada.

Con el fin de estudiar el efecto del azufre, la reacción descrita en el inciso 2.4.1 se estudió en presencia de SO₂ a temperaturas previamente seleccionadas. Las condiciones de la reacción, así como el sistema fue el mismo que en el inciso anterior. En la Tabla 4 se encuentra el flujo utilizado para esta reacción.



Los catalizadores usados, fueron caracterizados de la misma forma que los catalizadores usados en ausencia de azufre.

CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del catalizador

3.1.1 Análisis de superficie

El área superficial específica del catalizador fresco, esto quiere decir sin ser aun empleado en ninguna reacción, y usado fue estimada de sus isotermas de adsorción-desorción de N₂ presentadas en la [Tabla 5](#) se puede observar, el área específica superficial de los catalizadores no cambia significativamente después de uso en los ciclos de oxidación.

Tabla 5 Áreas específicas superficiales de los catalizadores estimadas de sus isotermas de adsorción-desorción de N₂ registrada a 77K

Catalizador	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)		
	Muestra fresca	Después de 6 ciclos de oxidación CH ₄ + O ₂	Después de ciclos 6 de oxidación CH ₄ + O ₂ + SO ₂
ZrO ₂	67	67	60
1%Pt/ ZrO ₂	57	54	52

3.1.2 Caracterización FTIR de los catalizadores

La Figura 19 presenta los espectros FTIR del catalizador fresco 1%Pt/ZrO₂, después de los ciclos de oxidación de metano, y después de los ciclos de oxidación de metano en presencia de SO₂. Todos los espectros presentaron una banda intensa en el intervalo de 850-650 cm⁻¹, con picos bien definidos alrededor de 748 cm⁻¹, correspondientes a la zirconia monoclinica [49,50]. En el espectro del catalizador usado en ciclos de oxidación de metano en presencia de SO₂, aparecen dos

bandas bien definidas entre 1400 y 1200 cm^{-1} . La banda cerca de los 1360 cm^{-1} corresponde al estiramiento de S=O, el cual indica la formación de sulfatos de zirconio en la muestra [51]. La aparición de la segunda banda alcanzó su punto máximo alrededor de 1230 cm^{-1} , esta se ha asociado con frecuencia a las especies de sulfato de superficie en zirconia sulfatada [49,50].

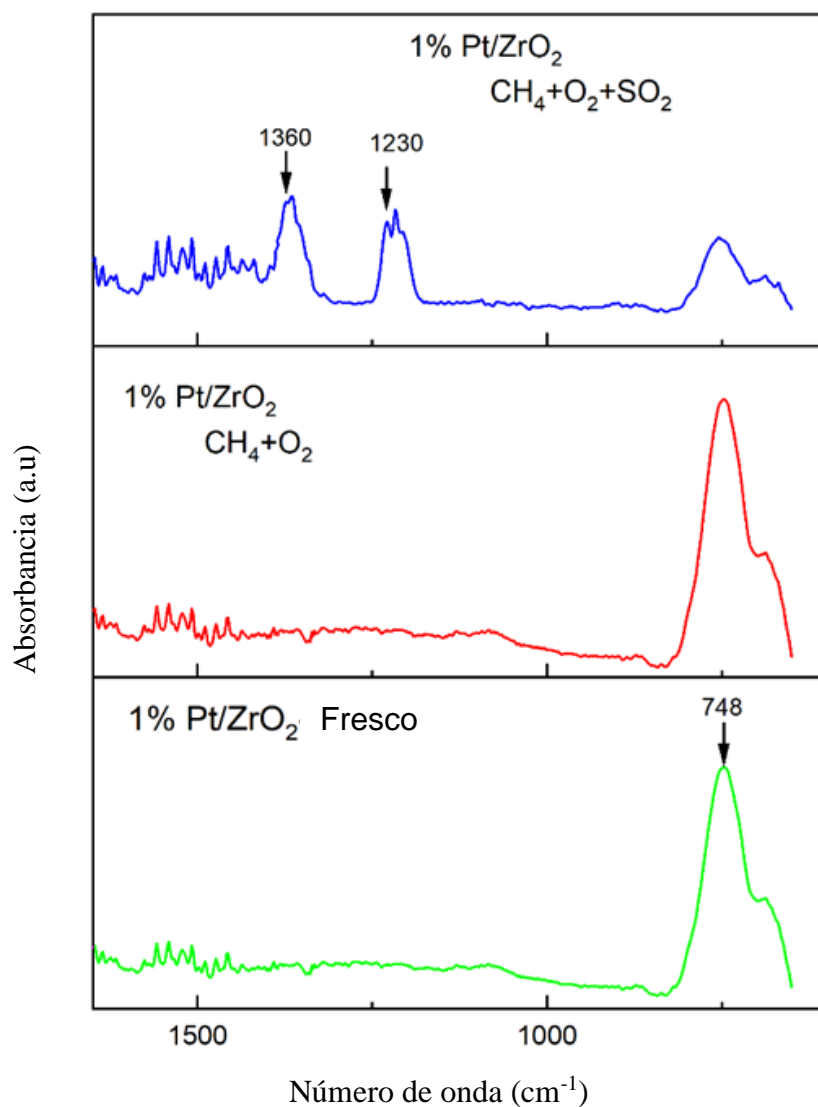


Figura 19 Espectros FTIR del catalizador de Pt / ZrO₂ al 1% fresco y del catalizador utilizado en el ciclo de oxidación del metano en ausencia y presencia de SO₂.

3.1.3 Caracterización UV-Vis del catalizador

La **Figura 20** presenta los espectros UV-Vis DRS del soporte ZrO_2 y del catalizador $1\% \text{Pt}/\text{ZrO}_2$ fresco, así como del catalizador después de la reacción de oxidación de metano. De acuerdo con el espectro de la zirconia monoclínica, la banda de absorción aparece alrededor de los 233nm y se asocia a la transferencia de carga de aniones a cationes ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$) en ZrO_2 [52,53]. El espectro de absorción del catalizador fresco $1\% \text{Pt}/\text{ZrO}_2$ reveló una señal intensa de absorción de mayor energía que se extiende entre 200 y 300 nm que se ha asignado a la superposición de las bandas de absorción asociadas a la transferencia de carga de aniones a los cationes ($\text{O}_2 - \text{Zr}^{4+}$) en ZrO_2 y la transferencia de carga de cloruro ligandos a platino en complejos de superficie de oxiclорuro [PtOxCl_y]. La banda ancha que se extiende entre 270 y 400 nm puede ser atribuida a las transiciones d-d en los compuestos del interior del sólido como lo son $\text{PtO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ [54].

Como se puede ver en la figura, el espectro de absorción del catalizador $1\% \text{Pt}/\text{ZrO}_2$, después de su uso en ciclos de oxidación, reveló las mismas señales de absorción que se detectaron en el catalizador fresco (antes de ser usado en ciclos de oxidación) en presencia y ausencia de SO_2 . Los resultados sugieren que los mismos estados electrónicos de los componentes del catalizador permanecen en el catalizador $1\% \text{Pt}/\text{ZrO}_2$ aun después de los seis ciclos de oxidación, lo cual podría explicar la alta estabilidad del catalizador durante los ciclos de oxidación de metano.

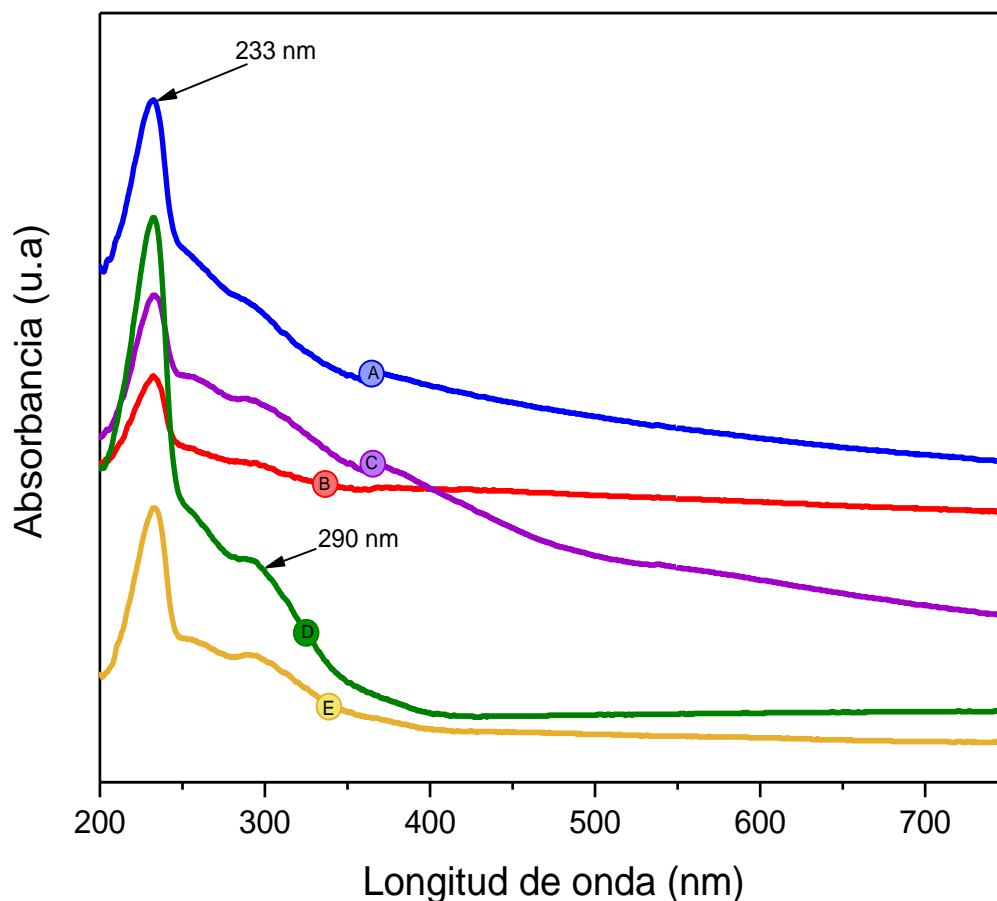


Figura 20 Espectro de absorción de A) 1%Pt/ZrO₂ fresco, B) 1%Pt/ZrO₂ después de ciclos de oxidación de metano, C) 1%Pt/ZrO₂ después de ciclos de oxidación de metano en presencia de SO₂, D) ZrO₂ fresca y E) ZrO₂ después de ciclos de oxidación de metano en presencia de SO₂.

3.1.4 Caracterización XPS de los catalizadores

Los análisis de XPS fueron llevados a cabo en el catalizador fresco 1%Pt/ZrO₂, después de su uso en los ciclos de oxidación de metano en presencia y ausencia de SO₂. Se estimaron los valores de la energía de enlace (Binding energy) de Pt $4f_{7/2}$, Zr $3d_{5/2}$, S $2p$, y porcentajes atómicos de las especies de Pt en diferentes estados de oxidación, los cuales son presentados en la Tabla 6.

Tabla 6 Valores de energía de enlace de los componentes y relaciones atómicas Pt / Zr y S / Zr en la superficie de los catalizadores antes (frescos), después de usarlos en 6 ciclos de oxidación de metano (usados) y después de usarlos en 6 ciclos de oxidación de metano en presencia de SO₂. El porcentaje del área del pico de los componentes Pt²⁺ y Pt⁴⁺ se presenta entre paréntesis.

Catalizador	Pt 4f _{7/2}	Zr 3d _{5/2}	S 2p	Relación Atómica	
	(eV)	(eV)	(eV)	Pt/Zr	S/Zr
1%Pt/ZrO ₂ (fresco)	73.1 (69) 75.2 (31)	182.2		0.141	---
1%Pt/ZrO ₂ (usado)	73.1 (69) 75.2 (31)	182.1		0.145	---
1%Pt/ZrO ₂ (usado, en presencia SO ₂)	72.9 (61) 75.0 (39)	182.5	168.8	0.140	0.041

La emisión Pt 4f_{7/2} reveló dos componentes localizados alrededor de 73.1 y 75.3 eV, correspondiente a los estados Pt²⁺ y Pt⁴⁺, respectivamente (Figura 21) [55]. Los espectros XPS estimaron una relación Pt/Zr en el catalizador fresco (Tabla) que indica que cerca del 14% de los átomos de zirconia en la superficie están cubiertos por especies de platino. Es interesante notar que después de seis ciclos de oxidación de metano en presencia y ausencia de SO₂ en la alimentación de la reacción, la posición de la banda de emisión Pt 4f_{7/2} permaneció casi igual. Este resultado indica una alta estabilidad de las especies de platino en la superficie durante los ciclos de oxidación. La relación atómica Pt/Zr se mantuvo casi igual después de los ciclos de oxidación de metano en presencia o ausencia de SO₂. Las relaciones atómicas Pt²⁺/Zr y Pt⁴⁺/Zr en la superficie del catalizador fresco y todos los usados considerando el % del área de los picos de los componentes Pt²⁺ y Pt⁴⁺, y las relaciones atómicas Pt / Zr medidas se presentan en la Tabla . En esta tabla, se puede observar la relación Pt²⁺ / Pt⁴⁺ estimada en la superficie del catalizador antes y después de los ciclos de oxidación. Estos valores muestran que después de los ciclos de oxidación del metano realizados en presencia o ausencia de SO₂, la relación Pt²⁺ / Pt⁴⁺ en la superficie del catalizador permaneció casi igual y, por lo tanto, el número de sitios catalíticos Pt²⁺ -Pt⁴⁺ en la superficie del catalizador.

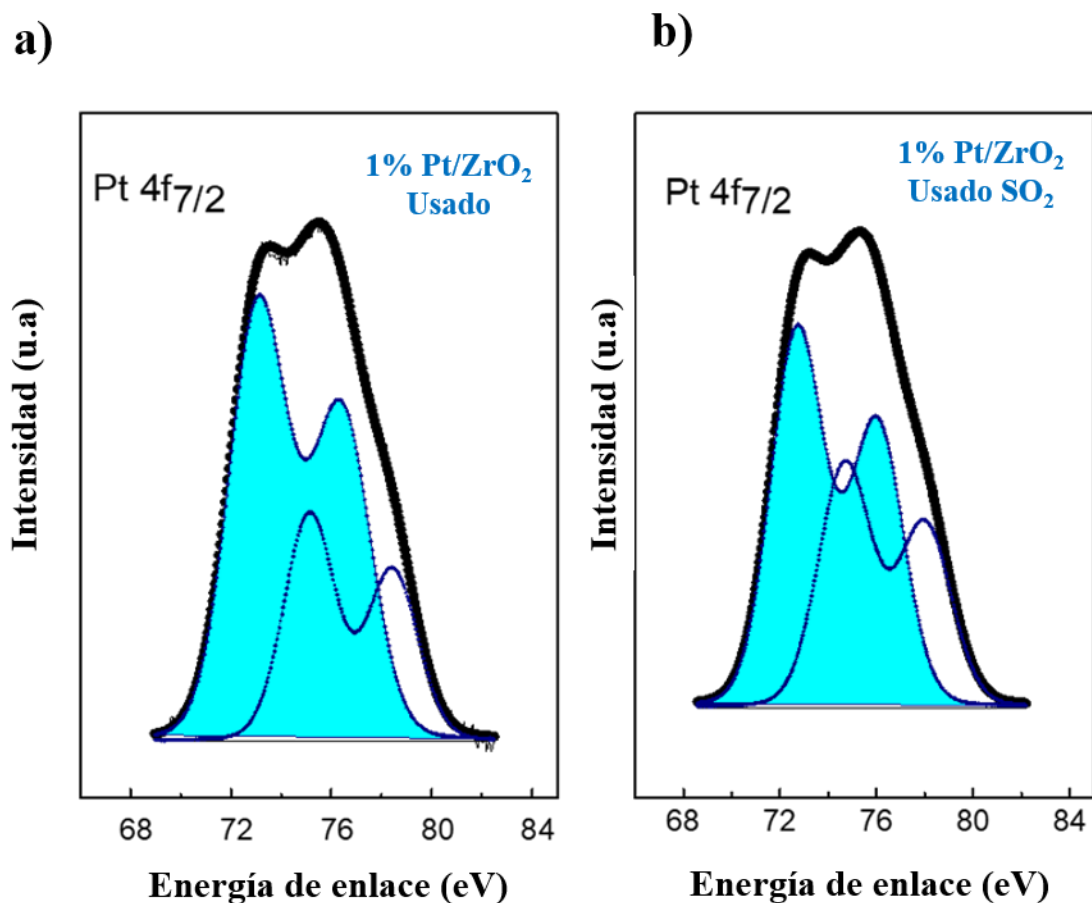


Figura 21 Espectros XPS de nivel de núcleo de Pt 4f_{7/2} del catalizador de Pt / ZrO₂ al 1% después de su uso en 6 ciclos de oxidación de metano (a) en ausencia y (b) en presencia de SO₂.

El espectro de XPS del catalizador 1%Pt/ZrO₂ después de 6 ciclos de oxidación mostró una sola banda de emisión de un solo componente Zr 3d_{5/2} localizada aproximadamente en 182.2 eV, el cual corresponde al estado Zr⁴⁺ [56,57]. Sin embargo, después de ciclos de oxidación de metano en presencia de SO₂, la señal se reveló con una energía de enlace ligeramente superior (182.5 eV), probablemente debido a la formación de sulfato de zirconio. Esta suposición está respaldada por los resultados de FTIR presentados en la Figura 19, que muestran la formación de sulfato de zirconio durante los ciclos de oxidación del metano en presencia de SO₂.

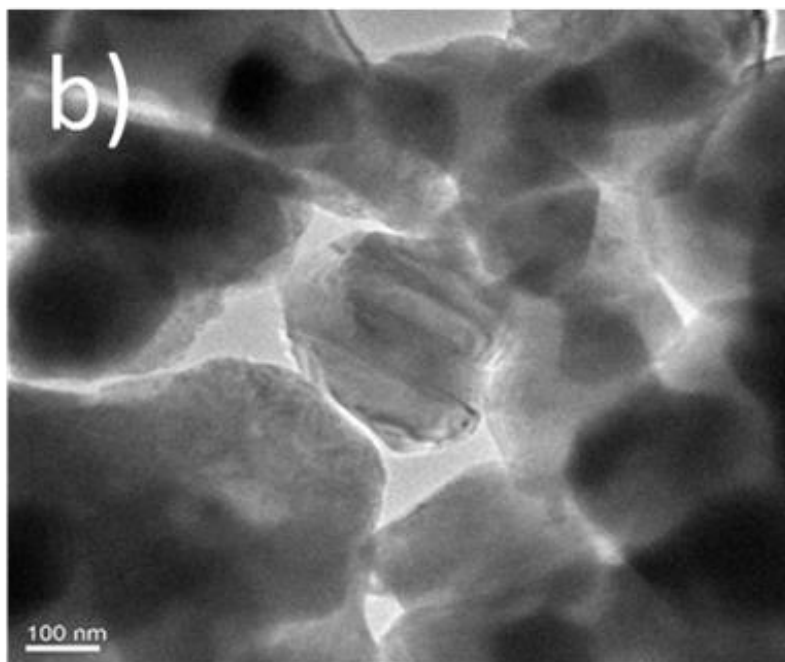
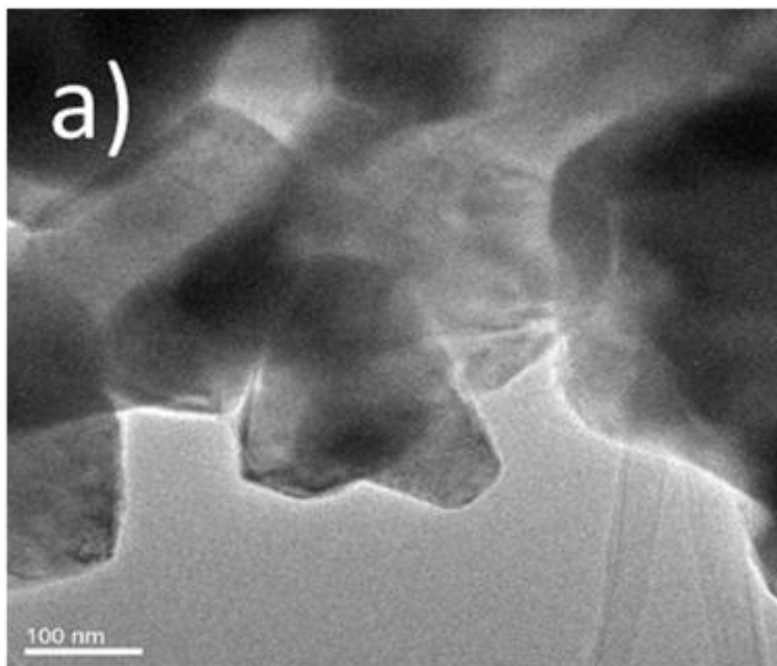
Tabla 7 Relación atómica Pt/Zr, Pt²⁺/Zr, Pt⁴⁺/Zr, and Pt²⁺/Pt⁴⁺ en la superficie de los catalizadores, estimada considerando el % del área de los picos de los componentes Pt²⁺ and Pt⁴⁺, y las relaciones atómicas Pt/Zr medidas.

Catalizador	Pt 4f _{7/2} (eV)	Pt ^x	Relación Atómica			
			Pt/Zr	Pt ²⁺ /Zr	Pt ⁴⁺ /Zr	Pt ²⁺ /Pt ⁴⁺
1%Pt/ZrO ₂ (fresco)	73.1 (69)	Pt ²⁺	0.148	0.100		2.12
	75.2 (31)	Pt ⁴⁺			0.047	
1%Pt/ZrO ₂ (usado)	73.1 (69)	Pt ²⁺	0.145	0.094		1.88
	75.2 (31)	Pt ⁴⁺			0.050	
1%Pt/ZrO ₂ (usado SO ₂)	72.7 (61)	Pt ²⁺	0.140	0.088		1.72
	74.7 (39)	Pt ⁴⁺			0.051	

3.1.5 Análisis HR-TEM de los catalizadores

La [Figura 22](#) muestra imágenes TEM típicas de alta y baja resolución del catalizador de Pt / ZrO₂ al 1% después de 6 ciclos de oxidación de metano en ausencia de SO₂. El tamaño de las partículas de platino formadas varió entre 1 y 2.5 nm, con un promedio de $\sim 1.61 \pm 0.45$ nm ([Figura 23](#)). Es interesante observar que el tamaño medio de las partículas de Pt en el catalizador aumentó

marginalmente ($\sim 1,8 \pm 0,59$ nm) después de 6 ciclos de oxidación de metano realizados en presencia de SO_2 .



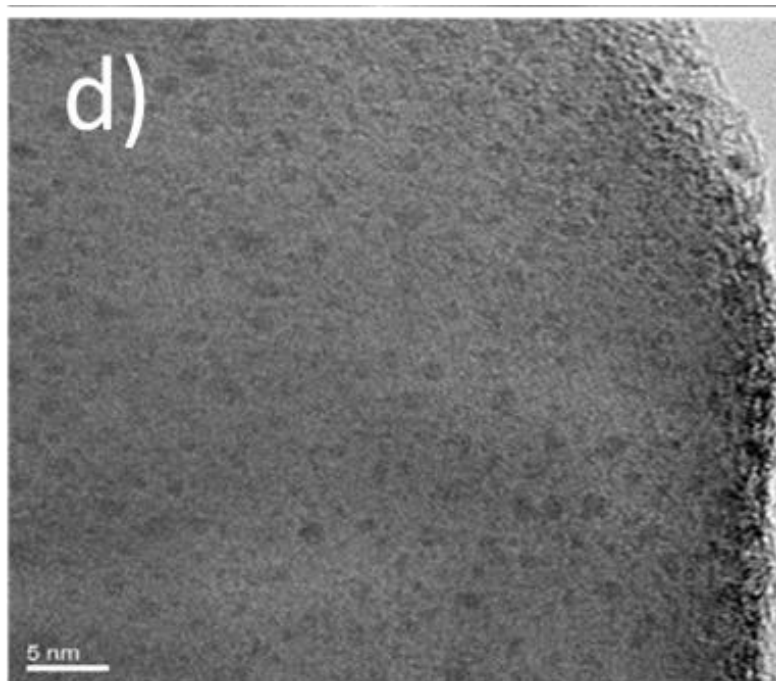
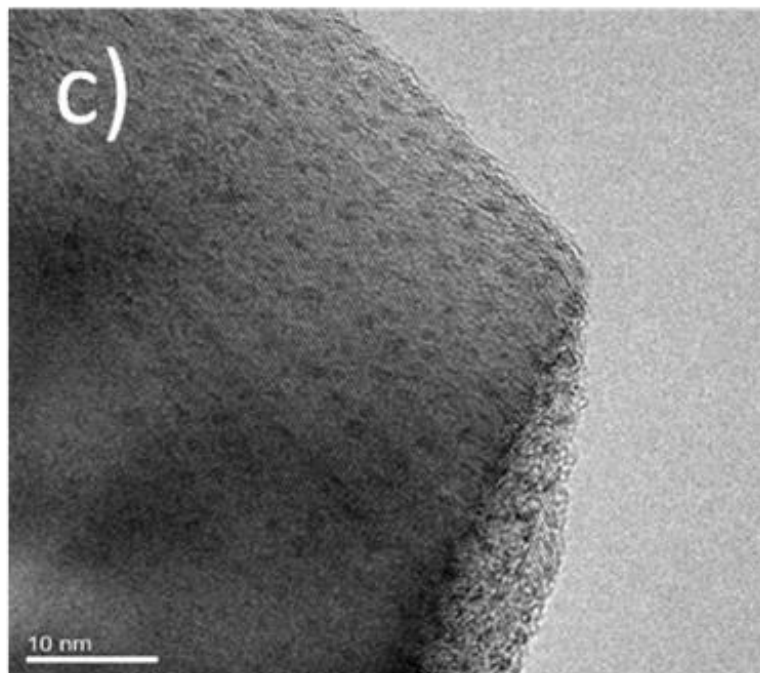


Figura 22 Imágenes TEM típicas del catalizador de Pt / ZrO₂ al 1% (a) después de 6 ciclos de oxidación de metano, (b) después de 6 ciclos de oxidación de metano en presencia de SO₂. Imágenes HRTEM (c) después de 6 ciclos de oxidación de metano, (d) después de 6 ciclos de oxidación de metano en presencia de SO₂.

Los resultados indican que las nanopartículas de Pt formadas sobre ZrO_2 permanecen estables, probablemente debido al efecto estabilizador del ZrO_2 frente a la sinterización en un ambiente oxidante, como ha sido observado para platino sobre sílice, promovido por óxido de zirconio [58].

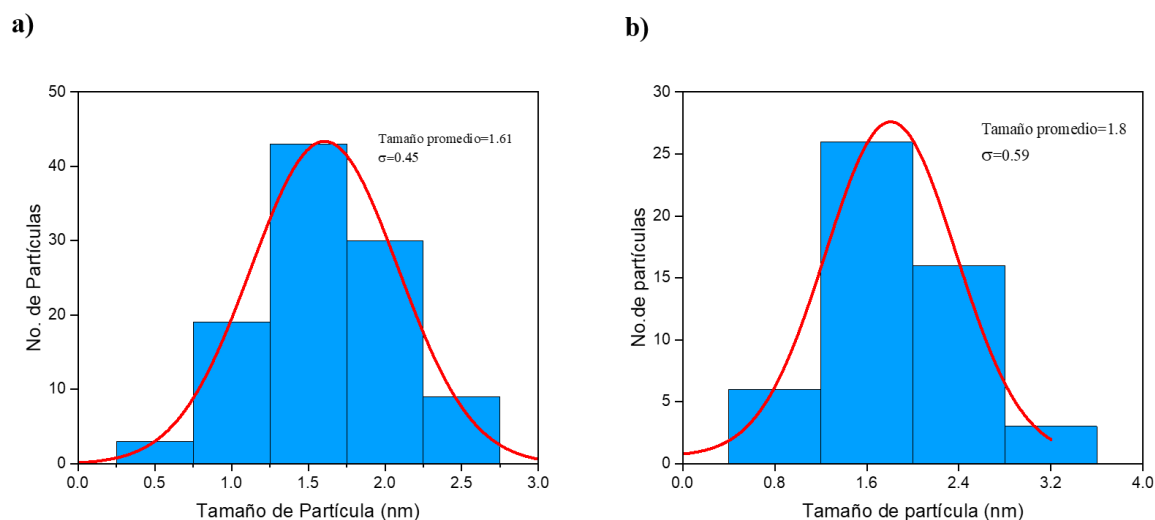


Figura 23 Histogramas de distribución de tamaño y ajustes gaussianos correspondientes para las partículas de Pt formadas en la superficie de ZrO_2 (a) después de 6 ciclos de oxidación de metano, (b) después de 6 ciclos de oxidación de metano en presencia de SO_2 .

3.2 Oxidación de metano en el catalizador 1%Pt/ ZrO_2

La evolución de la conversión de CH_4 con la temperatura de reacción, durante el primer, tercer y sexto ciclo de oxidación, realizado en ausencia de SO_2 , con el catalizador 1% Pt / ZrO_2 se presenta en la [Figura 24](#). La conversión de CH_4 fue alta para el catalizador de 1% Pt / ZrO_2 .

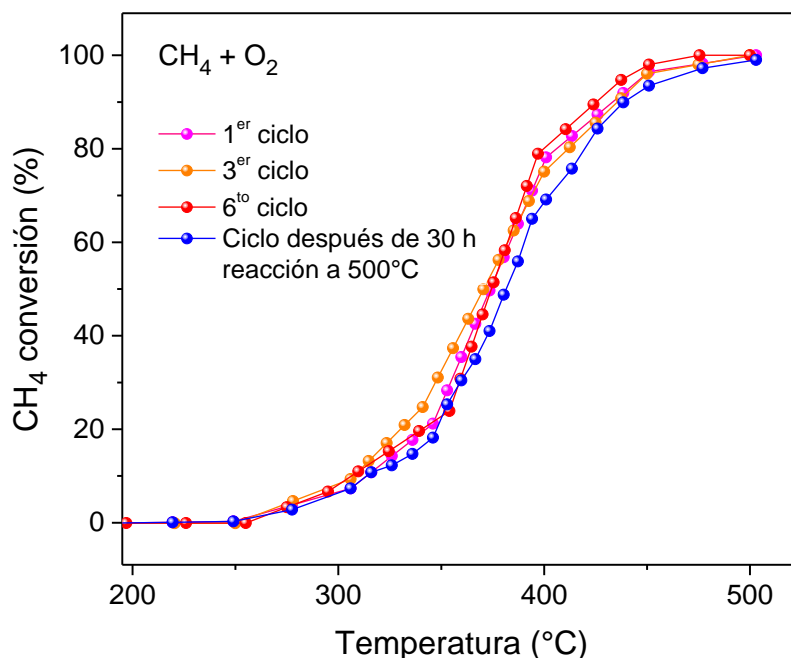


Figura 24 Conversión de metano sobre el catalizador 1%Pt/ZrO₂ en función de la temperatura de reacción, en ausencia de SO₂

Con los valores calculados a partir de las curvas de “light off” se construyó la [Tabla 8](#) que agrupa los valores de T₁₀, T₅₀ y T₁₀₀ obtenidos para la conversión de CH₄ en la reacción de CH₄-O₂. Como puede verse en la Tabla, las temperaturas de conversión de metano al 10% (T₁₀), 50% (T₅₀) y 100% (T₁₀₀) sobre el catalizador permanecieron casi iguales durante los seis ciclos de oxidación.

Para estudiar la estabilidad del catalizador 1%Pt/ZrO₂, después de 6 ciclos de oxidación de metano, el catalizador fue calentado a 500°C en el flujo de reacción (0.2% CH₄, 10% O₂) durante 30 h, después un ciclo adicional de la reacción fue realizado sobre la misma muestra. Los diferentes valores de T₅₀ estimados para los diferentes ciclos de oxidación de CH₄ se presentan en la [Tabla 8](#). Como se puede ver, los valores de T₅₀ para la oxidación de metano permanecieron casi constantes aun después de una exposición prolongada del catalizador al flujo de alimentación, lo que indica una alta estabilidad del catalizador 1%Pt/ZrO₂ para la reacción de oxidación de metano.

Tabla 8 Temperaturas al 10% de conversión (T_{10}), 50% de conversión (T_{50}), y 100% conversión (T_{100}) para oxidación de metano sobre el catalizador de 1% Pt / ZrO₂.

Reacción	Ciclo	Temperatura (°C)		
		T_{10}	T_{50}	T_{100}
CH ₄ +O ₂	1 ^{er}	312	369	497
	3 ^{er}	306	372	500
	6 ^{to}	305	374	486
	Después de 30 h reacción 500°C	312	380	500

La evolución de la conversión de CH₄ en función de la temperatura de reacción sobre el catalizador 1%Pt/ZrO₂, durante el 1^{er}, 3^{er} y 6^{to} ciclo de oxidación de metano, realizados en presencia de SO₂ se muestran en la Figura 25. Para el estudio del comportamiento del catalizador a la exposición de SO₂ a largo plazo, el catalizador utilizado en 6 ciclos de oxidación de metano en presencia de SO₂, se calentó a 500 ° C en el flujo de reacción (0,2% de CH₄, 10% de O₂ y 0,02% de SO₂) durante 30 horas más; después de lo cual se realizó un ciclo de reacción adicional de CH₄-O₂ en presencia de 0.02% SO₂. El valor de T_{50} estimado para los diferentes ciclos de oxidación de CH₄ se presentan en la [Tabla 9](#).

Tabla 9 Temperaturas de conversión del 10% (T_{10}), conversión del 50% (T_{50}) y conversión del 100% (T_{100}) para la oxidación de metano sobre el catalizador de 1% Pt / ZrO₂ en presencia de azufre.

Reacción	Ciclo	Temperatura (°C)		
		T_{10}	T_{50}	T_{100}
CH ₄ +O ₂ +SO ₂	1 ^{er}	299	374	485
	3 ^{er}	299	380	488
	6 ^{to}	311	393	500

Después de 30 h de reacción a 500°	310	395	505
------------------------------------	-----	-----	-----

Como se puede notar, los valores de la conversión de metano aumentan marginalmente durante los 6 primeros ciclos de oxidación de metano, indicando una ligera desactivación del catalizador. Sin embargo, la T₅₀ medida después de la exposición a largo tiempo del catalizador a la alimentación de reacción en presencia de SO₂ permaneció igual que la estimada para el sexto ciclo de oxidación, lo que indica que el catalizador ha alcanzado una actividad en estado estable después de 6 ciclos de oxidación y se estableció una tolerancia al azufre de larga duración.

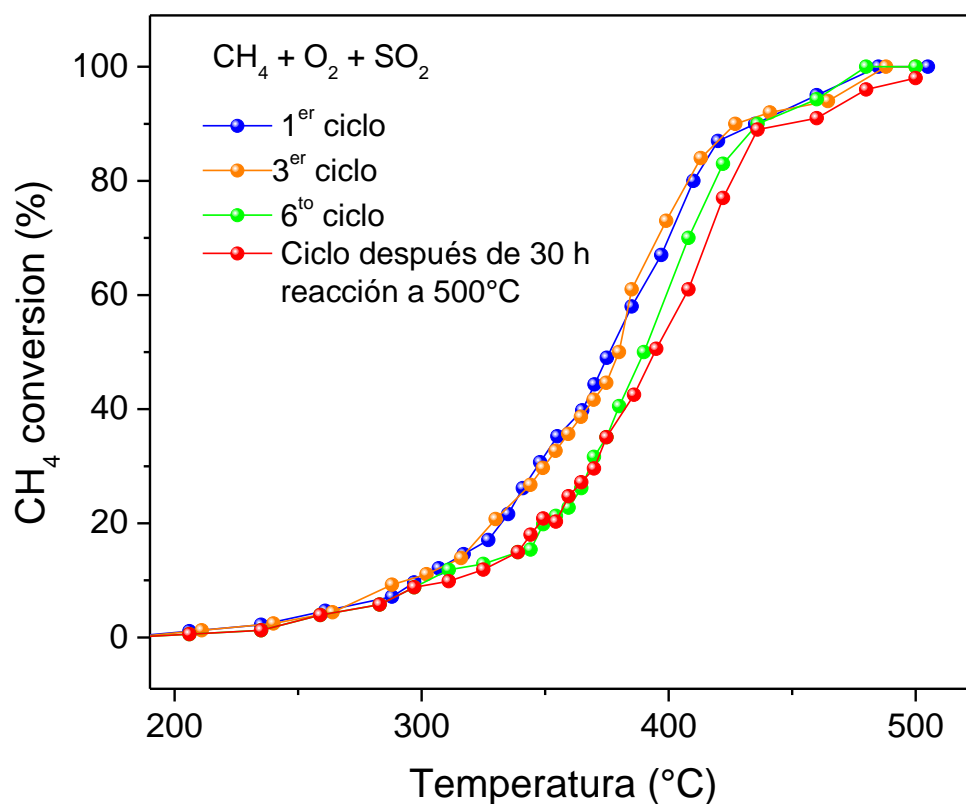
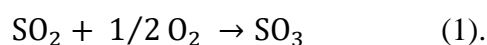


Figura 25 Conversión de metano sobre el catalizador 1%Pt/ZrO₂ en función de la temperatura de reacción, en presencia de SO₂

3.3 Reacciones de SO₂ sobre el catalizador 1% Pt / ZrO₂ durante la oxidación del metano

Durante las reacciones CH₄+SO₂+O₂ sobre el catalizador 1%Pt/ZrO₂, el SO₂ puede interactuar con otros reactivos y con el catalizador. Es bien sabido que la oxidación de SO₂ es catalizada por Pt a temperaturas mayores a 200°C, siguiendo la reacción [59,60]:



El SO₃ generado puede reaccionar con el soporte de ZrO₂ para formar ZrSO₄. Esta suposición se basa en los resultados obtenidos de los análisis XPS del catalizador 1%Pt/ZrO₂ después de los ciclos de oxidación de metano en presencia de SO₂, los cuales revelaron la formación de sulfatos en su superficie. Los espectros de FTIR de la muestra también revelaron absorción en las bandas correspondientes al sulfato de zirconio.

Ahora bien, el ZrO₂ reaccionará con el SO₃ (formando sulfato de zirconio) hasta que todos los sitios ZrO₂ se hayan convertido en ZrSO₄. En este momento la reacción entre ZrO₂ y SO₃ se detiene.

Para determinar las razones de la estabilidad de 1%Pt/ZrO₂ en la actividad de oxidación de metano en presencia de SO₂, se investigó la evolución de la conversión de SO₂ en función de la temperatura durante los ciclos de oxidación de metano. Los resultados se presentan en la [Figura 25](#). En la figura, se puede notar que la actividad del catalizador para la oxidación del SO₂ se incrementa durante los primeros ciclos de oxidación. La conversión más alta en función de la temperatura se alcanzó en el 6^{to} ciclo de oxidación. Después de la exposición a largo tiempo del catalizador a la alimentación de reacción de CH₄ + SO₂ + O₂, la evolución de la conversión de SO₂ con la temperatura permaneció casi igual que la obtenida en el sexto ciclo (antes de la exposición a largo tiempo del catalizador).

Los resultados sugieren que la actividad del catalizador para la oxidación del SO₂ es promovida por la generación de nuevos sitios catalíticos desarrollados sobre el catalizador 1% Pt /

ZrO₂ durante los primeros ciclos. Los nuevos sitios probablemente sean principalmente los sulfatos formados sobre la superficie de ZrO₂. Es bien sabido que Pt/ZrO₂ sulfatado (Pt/ZrO₂-SO₄⁻) presenta una acidez superficial más fuerte que un catalizador Pt/ZrO₂ no sulfatado [61]. La diferencia en la acidez superficial influye en las propiedades adsorción-desorción del catalizador, afectando su rendimiento. Las moléculas de SO₂ y SO₃ son ácidas. Es probable que la adsorción de estas moléculas sea más débil en Pt/ZrO₂-SO₄⁻ que en Pt/ZrO₂. El debilitamiento constante de la fuerza de adsorción de la molécula de SO₂ en Pt / ZrO₂-SO₄⁻ resultaría en un aumento constante de la actividad catalítica para la reacción (1) debido a una mayor movilidad de las moléculas de SO₂ en la superficie del catalizador. El proceso de oxidación de SO₂ habría continuado hasta que toda la superficie del catalizador estuviera cubierta por sulfatos de zirconio. A partir de entonces, el SO₃ formado por oxidación de SO₂ catalizada por Pt, sin encontrar un sitio catalítico libre para formar sulfatos, habría sido arrastrado hacia la salida del gas.

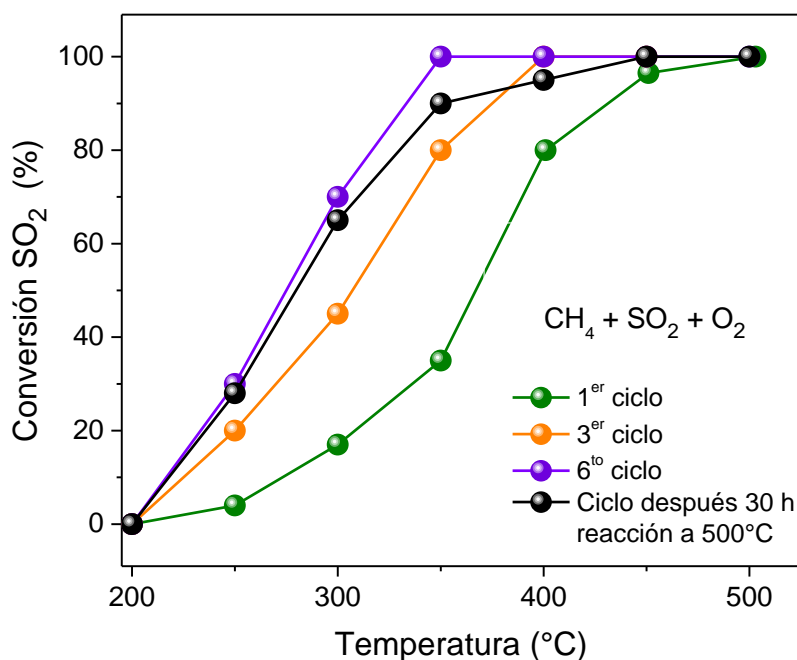


Figura 26 Conversión de SO₂ sobre el catalizador de 1% Pt / ZrO₂ a diferentes temperaturas durante la oxidación de CH₄ sobre 1% Pt / ZrO₂ en presencia de SO₂.

Es bien sabido que el SO_3 es un contaminante tóxico con fuertes efectos en la salud humana [62]. Para prevenir la emisión de este gas peligroso a la atmósfera, se puede colocar un sistema de reacción adicional que contenga preferiblemente ZrO_2 (o bien otro catalizador de óxido metálico activo como Al_2O_3 , BaO o CeO_2) en la corriente descendente que pueda adsorber y reaccionar con el SO_3 presente en la salida del gas, formando ZrSO_4 . Este sistema de reacción adicional (que contiene ZrO_2 , Al_2O_3 , BaO o CeO_2) también sería necesario para garantizar que otros excelentes sistemas catalíticos de oxidación de metano, como $\text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3$, no emitan SO_3 a la atmósfera. Este sistema debe reemplazarse periódicamente y el ZrSO_4 generado debe recuperarse para ser utilizado como catalizador para reacciones ácido / base [63].

Aunque la cuantificación del SO_3 generado no se llevó a cabo debido a las limitaciones del software cuantitativo Galactic GRAMS en el espectrómetro de gas FTIR, los espectros de absorción obtenidos durante los ciclos 3 al 6 y el ciclo de reacción después de la exposición prolongada del catalizador a la alimentación de reacción metano-oxígeno- SO_2 revelaron (resultados no mostrados) una señal alrededor de 1400 cm^{-1} , que aumentó de ciclo a ciclo. La señal (a 1400 cm^{-1}) se ha asignado con frecuencia al SO_3 en la bibliografía [64,65].

Los resultados obtenidos sugieren que el sulfato de zirconio formado sobre la superficie del catalizador no desactiva los sitios activos para la oxidación del metano y, por lo tanto, el SO_2 en la alimentación de reacción no tiene efecto de envenenamiento en la reacción de oxidación del metano en el intervalo de temperatura estudiado (Figura 25). Como se puede observar en la Tabla los valores de T_{10} , T_{50} y T_{100} obtenidos para la conversión de metano después de exposiciones prolongadas del catalizador al flujo de reacción en presencia de SO_2 son ligeramente más altos que los valores correspondientes obtenidos en ausencia de SO_2 , lo que indica una ligera desactivación del catalizador, que podría haber ocurrido debido a su sulfatación en presencia de SO_2 . Sin embargo, el tamaño medio de las partículas de Pt (Figura 22) también aumentó de 1,6 nm a 1,8 nm después de 6 ciclos de oxidación de metano realizados en presencia de SO_2 . Por lo tanto, la actividad del catalizador para oxidación de metano es marginalmente más baja después de una exposición prolongada a alta temperatura en presencia de SO_2 , y podría deberse al crecimiento inducido por la temperatura de las nanopartículas de Pt.

3.4 Consideraciones mecanísticas de la oxidación de metano sobre 1%Pt/ZrO₂.

En general, se ha propuesto que la oxidación de metano sigue el mecanismo de reducción-oxidación de Mars-van Krevelen, donde la etapa determinante de la velocidad es la abstracción del primer hidrógeno en la molécula adsorbida de metano [66,67]. Se ha considerado la posibilidad de una activación más eficiente del enlace C-H, a través de la polarización de la molécula de metano en la superficie de platino parcialmente cubierta por moléculas de oxígeno [**¡Error! Marcador no definido.**]. Por otra parte, se ha estudiado que la oxidación de metano sobre el catalizador 1%Pt/ γ -Al₂O₃ depende fuertemente del tamaño de las nanopartículas de Pt [6]. Si bien se observó la actividad máxima para partículas de Pt de tamaño promedio de ~ 2 nm, el catalizador contenía una cantidad comparable de especies de platino en diferentes estados de oxidación. La alta actividad de estos catalizadores soportados en Pt ha sido asociada al tamaño de partícula del Pt, su área, sus planos cristalográficos específicos y otros parámetros, sin embargo, los resultados indican una que la activación del enlace C-H sobre la superficie del platino se lleva a cabo en sitios bipolares Pt^x-Pt^y que pueden polarizar las moléculas de CH₄, disminuyendo la energía del enlace C-H.

En esta investigación, los estudios de XPS del catalizador 1%Pt/ZrO₂ usado para los ciclos de reacción con CH₄ + O₂, reveló la presencia de sitios catalíticos dipolares Pt²⁺-Pt⁴⁺ en su superficie. El número y la naturaleza de estos sitios dipolares permanecen constantes a pesar de las fuertes condiciones de oxidación y de las altas temperaturas de la reacción. Ciclos repetidos de la reacción, y la presencia de azufre en la alimentación, no tuvieron efectos significativos adversos en el rendimiento del catalizador.

Los estudios de XPS revelaron la presencia de 69% de especies de PtO, y 31% de PtO₂ (Tabla 7) en el catalizador 1%Pt/ZrO₂ después de efectuar 6 ciclos de oxidación de CH₄. Es importante notar que mientras que las partículas de Pt en el catalizador Pt/ZrO₂ del grupo de estudio de Ono [56] fueron de ~ 3 nm de tamaño, el tamaño promedio de las partículas de Pt en nuestro catalizador 1%Pt/ZrO₂ fueron de ~ 1.61 ± 0.45 nm, aun después de utilizar el catalizador en 6 ciclos de oxidación. Es bien sabido que las pequeñas nanopartículas de metal pueden presentar deficiencias electrónicas debido a las interacciones metal-soporte [68,69]. En nuestro catalizador no fue detectado Pt⁰, probablemente debido a el tamaño tan pequeño de las nanopartículas de Pt

formadas en la interfase Pt-ZrO₂, probablemente a causa de la transferencia electrónica de Pt (Pt⁰) al soporte ZrO₂, generando Pt²⁺ en la superficie y resultando en la formación de dipolos Pt²⁺-Pt⁴⁺. El mismo proceso de transferencia electrónica también genera sitios dipolares Pt²⁺-Zr⁴⁺ en la interfase de platino-zirconio (Figura 28).

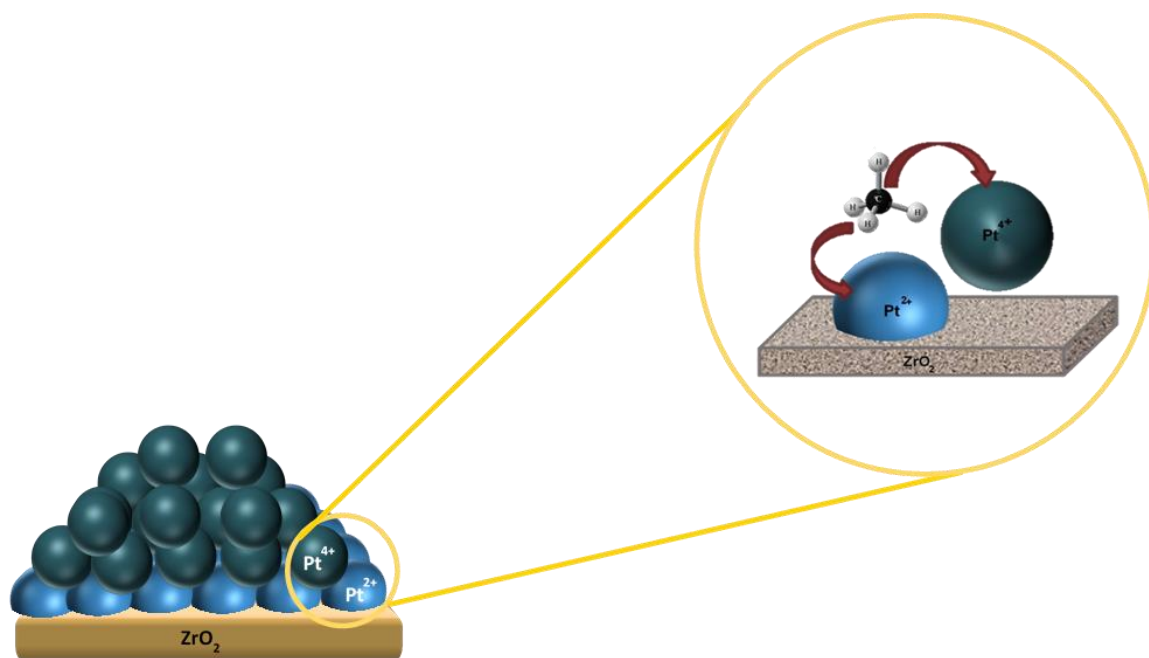


Figura 27 Modelos propuestos de sitios catalíticos Pt²⁺-Pt⁴⁺ en la interfase platino-zirconia.

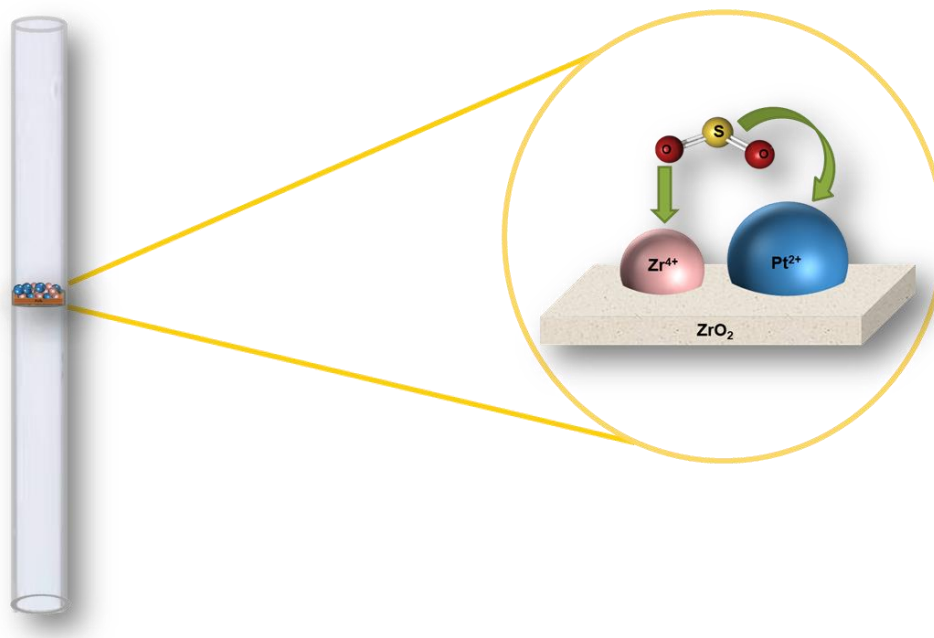


Figura 28 Modelos propuestos de sitios catalíticos en la interfase platino-zirconia.

Basado en estos hechos, proponemos dos modelos de sitios catalíticos en la superficie del catalizador. El primer modelo de sitio involucra sitios Pt²⁺ en la interfase Pt- ZrO₂ y sitios superficiales Pt⁴⁺ en cercana proximidad a Pt²⁺. El segundo modelo se construyó con sitios de Pt²⁺ y Zr⁴⁺ en la interfase de Pt- ZrO₂.

Los sitios catalíticos bifuncionales sugeridos (Pt²⁺-Pt⁴⁺ y Pt²⁺-Zr⁴⁺) pueden polarizar fuertemente a la molécula de CH₄, disminuyendo la energía de enlace de C-H y facilitando la abstracción del primer hidrógeno del metano adsorbido mediante una ruptura heterolítica del enlace C-H.

El potencial de un dipolo eléctrico (φ) puede ser calculado usando la relación:

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

donde q_1 y q_2 son las cargas correspondientes al 1^{er} y 2^{do} ion, respectivamente, separados por una distancia r [70], y ϵ_0 es la permitividad de vacío. En la Tabla , se enlistan, (considerando r como la

suma del radio iónico de las posibles especies cargadas en la superficie del catalizador) los valores estimados de los potenciales de los dipolos eléctricos.

Tabla 10 Potenciales dipolares eléctricos estimados para diferentes posibles sitios bifuncionales

Sitio catalítico	Radio Iónico (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⁺	Zr ⁴⁺			
Pt ⁰ -Pt ²⁺	177	94			271	2	0.0078
Pt ²⁺ -Pt ⁴⁺		94	76.5		170.5	2	0.0117
Pt ²⁺ -Zr ⁴⁺		94		73	167.0	2	0.0119
Pt ⁴⁺ -Zr ⁴⁺			76.5	73	149.5	0	0.0

Como se puede observar en la [Tabla 10](#), Pt²⁺-Zr⁴⁺ presentan un potencial dipolar eléctrico mayor que Pt²⁺-Pt⁴⁺. Por lo tanto, la probabilidad de que el CH₄ se polarice sería mayor en Pt²⁺-Zr⁴⁺ que en Pt²⁺-Pt⁴⁺.

Ahora bien, en las condiciones de la reacción CH₄-O₂ (exceso de oxígeno, 25-500°C), la superficie de platino debería estar completamente cubierta por moléculas de oxígeno de la atmósfera de reacción, previniendo la adsorción de CH₄. Sin embargo, el CH₄ está polarizado y adsorbido en los sitios dipolares Pt²⁺-Pt⁴⁺ y Pt²⁺-Zr⁴⁺. De hecho, la velocidad de adsorción de CH₄ en los sitios dipolares sería mucho más alta que la del O₂ debido a la polarizabilidad diferente de cero del metano [71]. Por otro lado, como las moléculas de oxígeno presentan una polarizabilidad igual a cero, su energía cinética no se verá afectada por el campo generado por los sitios dipolares. Consecuentemente, las moléculas de CH₄, presentando un momento dipolar eléctrico igual a 5.38

$\times 10^{-6}$ D, serán rápidamente atraídas a estos sitios y adsorbidas antes y más fuertemente que las moléculas de O_2 .

Como se puede ver en la [Figura 24](#), en la [Figura 25](#) y en las [Tablas 8&9](#), el catalizador 1%Pt/ZrO₂ no es desactivado por el envenenamiento de azufre durante la oxidación de metano en presencia de SO₂ en la reacción. Después de 6 ciclos de oxidación de metano, la actividad de la oxidación de metano permaneció casi igual. Adicionalmente, los resultados de XPS revelaron que durante los ciclos de oxidación de metano en presencia de SO₂, los sitios dipolares de platino Pt²⁺-Pt⁴⁺ permanecen sin ningún efecto. Este resultado indica que la velocidad de adsorción de las moléculas de CH₄ en estos sitios no debería verse afectada a pesar de la presencia de SO₂. No obstante, el SO₂, con un momento dipolar eléctrico de 1.633 D [49], mayor que el de CH₄, (5.38×10^{-6} D), debería haber sido fuertemente polarizado por los sitios dipolares Pt²⁺-Pt⁴⁺, y una velocidad de adsorción del SO₂ mayor que la del CH₄ debería haber tenido lugar. Como consecuencia, la velocidad de reacción de la oxidación de metano debería de haber disminuido. Sin embargo, este no fue el caso. Este resultado aparentemente contradictorio puede ser explicado considerando la presencia de los sitios dipolares Pt²⁺-Zr⁴⁺ en la superficie del catalizador, los cuales presentan un potencial eléctrico dipolar mayor que los sitios dipolares Pt²⁺-Pt⁴⁺. Además, la probabilidad de la polarización de SO₂ y consecuentemente la velocidad de adsorción podría ser mayor en Pt²⁺-Zr⁴⁺ que en Pt²⁺-Pt⁴⁺. El azufre adsorbido en los sitios dipolares Pt²⁺-Zr⁴⁺ puede seguir otras reacciones de oxidación permitidas por los parámetros termodinámicos del proceso, independientemente de las reacciones de CH₄ en la superficie del catalizador. Por consiguiente, la probabilidad de adsorción de CH₄ en sitios dipolares libres de Pt²⁺-Pt⁴⁺ no se vería afectada. En consecuencia, la actividad de oxidación del metano del catalizador 1% de Pt / ZrO₂ seguirá siendo la misma y continuará paralela al proceso de oxidación del SO₂ de forma independiente.

Es importante notar que el modelo dipolar presentado en la [Figura 27](#) y [Figura 28](#) para explicar la alta actividad catalítica del catalizador Pt/ZrO₂ para oxidación de metano puede explicar la alta actividad de los catalizadores de Pt en oxidación de metano reportados previamente [**¡Error! Marcador no definido.**-68]. Estos resultados sugieren que la presencia de especies de platino en la superficie en dos estados diferentes de oxidación es un factor clave para la alta actividad de los catalizadores de platino en la oxidación de metano.

Se debe considerar que si bien, la formación de iones de Pt en la superficie de un soporte semiconductor es determinada por el efecto de alineación energética entre el metal y el semiconductor, el estado de oxidación de catalizadores de Pt también es determinado por el tamaño de las partículas de Pt, orientación cristalográfica del soporte y condiciones de preparación del catalizador. La interacción posterior entre el CH₄ adsorbido con el oxígeno adsorbido en la superficie de la nanopartícula de platino daría como resultado la generación de moléculas de CO₂ y H₂O como productos finales.

Los resultados presentados en esta investigación indican que, la actividad de oxidación de metano y la desactivación por envenenamiento por azufre del catalizador de Pt soportado en un semiconductor pueden ajustarse controlando la naturaleza y las concentraciones relativas de todos los posibles sitios catalíticos dipolares en su superficie.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

1. El catalizador Platino-soportado en zirconia conteniendo nanopartículas de Pt < 2 nm puede ser preparado mediante un simple proceso de calcinación-impregnación.
2. La alta actividad de oxidación del metano y la estabilidad del catalizador de 1% Pt / ZrO₂ se explica considerando lo siguiente:
 - 2.1 La formación de sitios dipolares Pt²⁺-Pt⁴⁺ y Pt²⁺-Zr⁴⁺ altamente estables en la interfaz de soporte de platino. Los sitios Pt²⁺-Zr⁴⁺ presentan un potencial dipolo eléctrico más alto que los sitios Pt²⁺-Pt⁴⁺. Estos sitios dipolares polarizan fuertemente las moléculas de CH₄, debilitando la energía del enlace C-H y promoviendo la abstracción del primer hidrógeno de la molécula de metano adsorbida, que es el paso que determina la velocidad en el proceso de oxidación.
 - 2.2 Aun cuando la superficie del platino está completamente cubierta por moléculas de oxígeno en las condiciones de reacción de CH₄-O₂ (exceso de oxígeno y temperaturas entre 25°C y 500°C), lo que impediría la adsorción de CH₄, la velocidad de adsorción de CH₄ en los sitios dipolares es mucho mayor que la del O₂ debido a la polarización del metano y a la no polarizabilidad del O₂. En consecuencia, la oxidación del CH₄ se lleva a cabo a una temperatura relativamente baja, a pesar de la presencia de un exceso de oxígeno.
3. La alta estabilidad del catalizador durante la oxidación del CH₄ en presencia de SO₂ está asociada a dos factores:
 - 3.1 Debido al momento dipolar eléctrico mayor de las moléculas de SO₂ que de CH₄, estas se polarizan más fácilmente y se adsorben en sitios dipolares de la superficie del catalizador a una velocidad más alta.
 - 3.2 La mayoría de las moléculas de SO₂ polarizadas se adsorben en sitios dipolares Pt²⁺-Zr⁴⁺, mientras que las moléculas de CH₄ se adsorben en sitios dipolares Pt²⁺-Pt⁴⁺. Por lo tanto, las reacciones de oxidación de SO₂ y CH₄ en la superficie del catalizador ocurren de forma independiente, sin afectarse entre sí.

4. La alta actividad de oxidación del metano y la alta estabilidad del catalizador 1%Pt/ZrO₂ presentado en esta tesis muestran que el estado electrónico del platino y sus interacciones con el ZrO₂ son los factores clave en el proceso de oxidación del metano.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mayer, H. (1999). Air pollution in cities. *Atmospheric environment*, 33(24-25), 4029-4037.
- [2] <https://www.iea.org> (visitada el 13 de marzo de 2020).
- [3] <https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/cap5.html>, (visitada el 11 de febrero de 2020).
- [4] México INEGI Parque vehicular, Vehículos de motor registrados en circulación, https://www.inegi.org.mx/sistemas/olap/consulta/general_ver4/MDXQueryDatos.asp?#Regreso&c=13158.
- [5] Corro, G. (2002). Sulfur impact on diesel emission control-A review. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 75(1), 89-106.
- [6] <https://apps1.semarnat.gob.mx>. (visitada el 10 de febrero de 2020).
- [7] Manisalidis, I., Stavropoulou, E., Stavropoulou, A., Bezirtzoglou, E. (2020) Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A review. *Frontiers in Public Health*, 8(14).
- [8] Ashfaq A, Sharma P. (2012). Environmental effects of air pollution and application of engineered methods to combat the problem. *J Indust Pollut Control*. 29
- [9] Zuhara S, Isaifan R. (2018) The impact of criteria air pollutants on soil and water: a review. *Journal Environmental Science and Pollution Research*. 4(2), 278–284.
- [10] Burch, R., & Loader, P. K. (1994). Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane at low concentrations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 5(1-2), 149-164.
- [11] Deutschmann, O., & Grunwaldt, J. D. (2013). Abgasnachbehandlung in mobilen Systemen: stand der Technik, Herausforderungen und Perspektiven. *Chemie Ingenieur Technik*, 5(85), 595-617.
- [12] Khosrokhavar, R., Griffiths, S. & Wolf, K. (2014) Shale Gas Formations and Their Potential for Carbon Storage: Opportunities and Outlook. *Environmental Process*. 1, 595–611.
- [13] Kylhammar, L., Carlsson, P. A., & Skoglundh, M. (2011). Sulfur promoted low-temperature oxidation of methane over ceria supported platinum catalysts. *Journal of catalysis*, 284(1), 50-59.
- [14] Li, Z., Hoflund, G. B. (2003). A review on complete oxidation of methane at low temperatures. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12(3), 153-160.
- [15] Persson, K., Ersson, A., Jansson, K., Fierro, J. L. G., & Järås, S. G. (2006). Influence of molar ratio on Pd–Pt catalysts for methane combustion, *Journal of Catalysis*, 243(1), 14-24.
- [16] https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/500465/Prontuario_octubre_2019.pdf Visitada en Noviembre del 2019.
- [17] Burch, R., & Loader, P. K. (1994). Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane at low concentrations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 5(1-2), 149-164.
- [18] Wilburn, M. S., & Epling, W. S. (2017). SO₂ adsorption and desorption characteristics of Pd and Pt catalysts: Precious metal crystallite size dependence. *Applied Catalysis A: General*, 534, 85-93.
- [19] Faramawy, S.; Zaki, T., Sakr, A.A-E. (2016). Natural gas origin, composition, and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 34, 34-54.
- [20] Speight, J. G. (2018). *Natural gas: a basic handbook*. Gulf Professional Publishing.

- [21] Esposito, G., Frunzo, L., Liotta, F., Panico, A., Pirozzi, F., (2012). Bio-methane potential tests to measure the biogas production from the digestion and co digestion of complex organic substrates. *Open Environ. Eng. J.* 5, 1-8.
- [22] BP, Statistical Review of World Energy, 2019. <www.bp.com>.
- [23] Korakianitis, T., Namasivayam, A. M., & Crookes, R. J. (2011). Natural-gas fueled spark-ignition (SI) and compression-ignition (CI) engine performance and emissions. *Progress in energy and combustion science*, 37(1), 89-112.
- [24] Hotta, S.K., Sahoo, N., Mohanty, K., Kulkarni, V. (2020). Ignition timing and compression ratio as effective means for the improvement in the operating characteristics of a biogas fueled spark ignition engine. *Renewable Energy*.150, 854-867.
- [25] Corro, G., Torralba, R., Pal, U., Olivares-Xometl, O., & Fierro, J. L. G. (2019). Total Oxidation of Methane over Pt/Cr₂O₃ Catalyst at Low Temperature: Effect of Pt⁰-Pt^{x+} Dipoles at the Metal-Support Interface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(5), 2882-289.
- [26] Nassiri, H., EunLee, K., Hu, Y., Hayes, R.E., Scott, R.W., Semagina, N. (2017). Platinum Inhibits Low-Temperature Dry Lean Methane Combustion through Palladium Reduction in Pd-Pt/Al₂O₃: An In Situ X-ray Absorption Study. *ChemPhysChem*,18,238–244.
- [27] Gelin, P., Urfels, L., Primet, M., & Tena, E. (2003). Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: influence of water and sulphur containing compounds. *Catalysis Today*, 83(1-4), 45-57.
- [28] Corro, G., Cano, C., & Fierro, J. L. G. (2010). A study of Pt-Pd/γ-Al₂O₃ catalysts for methane oxidation resistant to deactivation by sulfur poisoning. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 315(1), 35-42.
- [29] Liu, Z. H., Yin, H., Dang, Z., & Liu, Y. (2014). Dissolved Methane: A Hurdle for Anaerobic Treatment of Municipal Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 48(2), 889-890.
- [30] Urfels, L., Gélín, P., Primet, M., & Tena, E. (2004). Complete oxidation of methane at low temperature over Pt catalysts supported on high surface area SnO₂. *Topics in catalysis*, 30(1-4), 427-432.
- [31] Escandon, L. S., Ordonez, S., Vega, A., & Diez, F. V. (2005). Oxidation of methane over palladium catalysts: effect of the support. *Chemosphere*, 58(1), 9-17.
- [32] Specchia, S., Finocchio, E., Busca, G., Palmisano, P., & Specchia, V. (2009). Surface chemistry and reactivity of ceria-zirconia-supported palladium oxide catalysts for natural gas combustion. *Journal of Catalenysis*, 263(1), 134-145.
- [33] Hayes, R. E., Kolaczkowski, S. T., Li, P. K., & Awdry, S. (2001). The palladium catalysed oxidation of methane: reaction kinetics and the effect of diffusion barriers. *Chemical Engineering Science*, 56(16), 4815-4835.
- [34] Sharma, H. N., Sharma, V., Mhadeshwar, A. B., & Ramprasad, R. (2015). Why Pt Survives but Pd Suffers From SO_x Poisoning?. *The journal of physical chemistry letters*, 6(7), 1140-1148.
- [35] Chen, J., Arandiyani, H., Gao, X., & Li, J. (2015). Recent advances in catalysts for methane combustion. *Catalysis Surveys from Asia*, 19(3), 140-171.
- [36] Lampert, J. K., Kazi, M. S., & Farrauto, R. J. (1997). Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 14(3-4), 211-223.

- [37] Wu, Y., Chen, J., Hu, W., Zhao, K., Qu, P., Shen, P., Chen, Y. (2019). Phase transformation and oxygen vacancies in Pd/ZrO₂ for complete methane oxidation under lean conditions. *Journal of Catalysis*, 377, 565–576.
- [38] Schwartz, W. R., & Pfefferle, L. D. (2012). Combustion of methane over palladium-based catalysts: support interactions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(15), 8571-8578.
- [39] Chrzan, M., Chlebda, D., Jodłowski, P., Salomon, E., Kołodziej, A., Gancarczyk, A., Łojewska, J. (2019). Towards methane combustion mechanism on metal oxides supported catalysts: ceria supported palladium catalysts. *Topics in Catalysis*, 62(1-4), 403-412.
- [40] Corro, G., Fierro, J. L. G., & C., O. V. (2005). Strong improvement on CH₄ oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Communications*, 6(4), 287–292.
- [41] Beck, I. E., Bukhtiyarov, V. I., Pakharukov, I. Y., Zaikovskiy, V. I., Kriventsov, V. V., & Parmon, V. N. (2009). Platinum nanoparticles on Al₂O₃: Correlation between the particle size and activity in total methane oxidation. *Journal of Catalysis*, 268(1), 60–67.
- [42] Pakharukova, V. P., Pakharukov, I. Y., Bukhtiyarov, V. I., & Parmon, V. N. (2014). Alumina-supported platinum catalysts: Local atomic structure and catalytic activity for complete methane oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 486, 12–18.
- [43] Johansson, S., Österlund, L., & Kasemo, B. (2001). CO Oxidation Bistability Diagrams for Pt/CeO_x and Pt/SiO₂ Model Catalysts Prepared by Electron-Beam Lithography. *Journal of Catalysis*, 201(2), 275–285.
- [44] Ohtsuka, H. (2011). The oxidation of methane at low temperatures over zirconia-supported Pd, Ir and Pt catalysts and deactivation by sulfur poisoning. *Catalysis letters*, 141(3), 413-419.
- [45] Bounechada, D., Fouladvand, S., Kylhammar, L., Pingel, T., Olsson, E., Skoglundh, M., Carlsson, P.-A. (2013). Mechanisms behind sulfur promoted oxidation of methane. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(22), 8648-8661.
- [46] Heck, R. M., Farrauto, R. J., & Gulati, S. T. (2016). *Catalytic air pollution control: commercial technology*. John Wiley & Sons.
- [47] Corro, G., Bañuelos, F., Vidal, E., Cebada S. Measurements of surface acidity of solid catalysts for free fatty acids. *Fuel* 2014; 115: 625-628.
- [48] McNair, H. M., Miller, J. M., & Snow, N. H. (2019). *Basic gas chromatography*. John Wiley & Sons.
- [49] Platero, E. E., Mentrui, M. P., Areán, C. O., & Zecchina, A. (1996). FTIR studies on the acidity of sulfated zirconia prepared by thermolysis of zirconium sulfate. *Journal of Catalysis*, 162(2), 268-276.
- [50] Nakamoto, K., Fujita, J., Tanaka, S., & Kobayashi, M. (1957). Infrared spectra of metallic complexes. IV. Comparison of the infrared spectra of unidentate and bidentate metallic complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 79(18), 4904-4908.
- [51] Larsen, G., Lotero, E., & Nability, M. (1996). Surfactant-assisted synthesis of mesoporous zirconia powders with high surface areas. *Journal of catalysis*, 164(1).
- [52] Ciuparu, D., Ensuque, A., Shafeev, G., & Bozon-Verduraz, F. (2000). Synthesis and apparent bandgap of nanophase zirconia. *Journal of materials science letters*, 19(11), 931-933.
- [53] Parida, K. M., & Mallick, S. (2007). Silicotungstic acid supported zirconia: An effective catalyst for esterification reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 275(1-2), 77-83.

- [54] Lietz, G., Lieske, H., Spindler, H., Hanke, W., & Völter, J. +. (1983). Reactions of platinum in oxygen-and hydrogen-treated Pt γ -Al₂O₃ catalysts: II. Ultraviolet-visible studies, sintering of platinum, and soluble platinum. *Journal of Catalysis*, 81(1), 17-25.
- [55] Briggs, D. (1990). Practical surface analysis. Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, 1, 151-152.
- [56] Ono, L. K., Yuan, B., Heinrich, H., & Cuenya, B. R. (2010). Formation and thermal stability of platinum oxides on size-selected platinum nanoparticles: support effects. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(50), 22119-22133.
- [57] Jurado, S. G., & Vera, C. R. (2015). Superficial effects and catalytic activity of ZrO₂-SO₄²⁻ as a function of the crystal structure. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 398, 325-335.
- [58] Deeba, M., Farrauto, R. J., & Lui, Y. K. (1995). Stabilization of platinum on silica promoted with lanthanum oxide and zirconium oxide. *Applied Catalysis A: General*, 124(2), 339-344.
- [59] Bond, G. C. (1962). *Catalysis by metals*. Academic Press.
- [60] Beck, D. D., & Sommers, J. W. (1995). Impact of sulfur on three-way catalysts: comparison of commercially produced Pd and Pt-Rh monoliths. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, 96, 721-748.
- [61] Tanabe, K. (Ed.). (1989). *Acid-base Catalysis: Proceedings of the International Symposium on Acid-base Catalysis, Sapporo, November 28-December 1, 1988 (Vol. 1)*. Wiley-VCH.
- [62] Kikuchi, R. (2001). Environmental management of sulfur trioxide emission: impact of SO₃ on human health. *Environmental management*, 27(6), 837-844.
- [63] Sulfur trioxide measurement technique for SCR units. Environment project No. 1885. October 2016. The Danish Environmental Protection Agency. Editor Fateev A and Calusen S. ISBN: 978-87-93529-18-2
- [64] Krakow, B., & Lord, R. C. (1966). Infrared Spectrum of Sulfur Trioxide. *The Journal of Chemical Physics*, 44(9), 3640-3640.
- [65] Doornkamp, C., & Ponc, V. (2000). The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 162(1-2), 19-32.
- [66] Fujimoto, K. I., Ribeiro, F. H., Avalos-Borja, M., & Iglesia, E. (1998). Structure and reactivity of PdO_x/ZrO₂ Catalysts for methane oxidation at low temperatures. *Journal of Catalysis*, 179(2), 431-442.
- [67] Burch, R., & Hayes, M. J. (1995). C - H bond activation in hydrocarbon oxidation on solid catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 100(1-3), 13-33.
- [68] Cargnello, M., Doan-Nguyen, V. V., Gordon, T. R., Diaz, R. E., Stach, E. A., Gorte, R. J., Murray, C. B. (2013). Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts. *Science*, 341(6147), 771-773.
- [69] Ozier, I. (1971). Ground-state electric dipole moment of methane. *Physical Review Letters*, 27(20), 1329.
- [70] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751-767.
- [71] Patel, D., Margolese, D., Dykea, T. R. (1979). Electric dipole moment of SO₂ in ground and excited vibrational states. *The Journal of Chemical Physics*, 70(6), 2740-2747.