

# Internet Electronic Journal\*

## Nanociencia et Moletrónica

Noviembre 2007, Vol. 5, N°2, pp. 993-1006

### **Efecto de los nanotubos de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en la actividad del catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ durante la eliminación de $\text{CH}_4$ del escape de vehículos de gas natural**

**G. Corro\*, C. Cano, E. Ayala, V. Serkin**

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla  
Instituto de Ciencias,  
4 Sur 104, 72000 Puebla, MEXICO  
Correspondencia al autor:  
E-mail: [cs001380@siu.buap.mx](mailto:cs001380@siu.buap.mx)

recibido: 03. 08. 07

revisado: 15.08.07

publicado: 30.11.07

Citation of the article: G. Corro, C. Cano, E. Ayala, V. Serkin, Efecto de los nanotubos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la actividad del catalizador  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  durante la eliminación de  $\text{CH}_4$  del escape de vehículos de gas natural, Internet Electron. J. Nanocs. Moletrón. 2007, Vol. 5, N° 2, pp 993-1006

copyright ©BUAP 2007

## Efecto de los nanotubos de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en la actividad del catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ durante la eliminación de $\text{CH}_4$ del escape de vehículos de gas natural

G. Corro\*, C. Cano, E. Ayala, V. Serkin

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla  
Instituto de Ciencias,  
4 Sur 104, 72000 Puebla, MEXICO  
Correspondencia al autor:  
E-mail: [cs001380@siu.buap.mx](mailto:cs001380@siu.buap.mx)

recibido: 03.08.07

revisado: 15.08.07

publicado: 30.11.07

---

*Internet Electron. J. Nanocs. Moletrón., Vol. 5, N° 2, pp. 993-1006*

### Resumen

Se estudió la reacción de eliminación de  $\text{CH}_4$  de las emisiones de motores trabajando con gas natural. Este estudio se llevó a cabo en catalizadores de platino depositado en nanotubos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La reacción fue estudiada por medio de la técnica de la oxidación térmica programada (OTP). En este estudio se observó que la sulfatación del catalizador generó un incremento en la velocidad de oxidación de  $\text{CH}_4$ . Las curvas de la evolución de la reacción  $\text{CH}_4 - \text{O}_2$  en función de la temperatura, muestran que en el catalizador sulfatado  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la etapa química y la etapa de difusión de poros del proceso catalítico transcurrieron más rápidamente que en el catalizador no sulfatado  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Los resultados son explicados en base a los análisis de XPS que revelaron en  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sulfatado, la presencia de especies de Pt en un estado más oxidado que en  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no sulfatado. Por otro lado, las micrografías de SEM mostraron que los nanotubos de alúmina estallaron durante la sulfatación, generando un incremento en la accesibilidad de los reactivos hacia los centros activos de Pt, lo que explica la aceleración de la etapa de difusión de poros.

PALABRAS CLAVE: Oxidación de metano, emisiones gas natural, catalizadores Pt, nanotubos de alúmina.

## 1. Introducción

El gas natural representa una fuente de energía alterna en aplicaciones futuras para automóviles y camiones de carga pesada. Comparados con los vehículos funcionando con combustibles tradicionales (gasolina, diesel), los vehículos que funcionan con gas natural (VGN) generan menos daños ambientales, debido a que producen cantidades muy débiles de hollín (material articulado). Los VGN funcionan con altas relaciones de aire/combustible (típicamente 20), por lo tanto la combustión resulta más fría que la de los motores de gasolina. Esto da como consecuencia que la concentración de los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) que se producen a altas temperaturas, sean menores en el escape de los VGN que en el de los vehículos que funcionan con gasolina. La relación carbón/hidrógeno de los componentes del gas natural es menor que la de los combustibles tradicionales, por lo cual, su combustión genera cantidades menores de  $\text{CO}_2$ . Los motores de gas natural trabajan en condiciones de exceso de oxígeno. Esto permite aumentar la eficiencia del motor. Sin embargo, en estas condiciones, se emiten cantidades de metano no quemado ( $\text{CH}_4$ ), que es un gas de potente efecto invernadero. Por esta razón, se están aplicando limitaciones severas en las emisiones del  $\text{CH}_4$  [1]. Para no exceder estas limitaciones, se debe colocar un convertidor catalítico a la salida del escape del motor. Dicho convertidor está diseñado para lograr el abatimiento de las emisiones de metano por medio de la combustión catalítica. Sin embargo existen dificultades muy serias para lograr el abatimiento total de  $\text{CH}_4$  a la salida del motor. La alta estabilidad de la molécula de  $\text{CH}_4$  y las condiciones de exceso de oxígeno en las que funciona el motor, hacen que no exista un sistema eficiente para reducir o eliminar las emisiones de los vehículos funcionando con gas natural (VGN).

La oxidación completa de metano puede ser llevada a cabo en metales nobles u óxidos de metales de transición [2-5]. Se sabe que los catalizadores de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  son los más activos para la oxidación de  $\text{CH}_4$  [1,6-14], pero son desactivados por el agua y los compuestos azufrados presentes en el escape. La actividad de los catalizadores de Pt en la oxidación de  $\text{CH}_4$  ha sido menos estudiada que la de los catalizadores de Pd. Se ha demostrado que Pt presenta una actividad muy baja para la oxidación de metano, pero los catalizadores de Pt son más resistentes a la desactivación por envenenamiento por azufre que los catalizadores de Pd [6,10]. En estudios recientes se demostró que la adición de Pt a un catalizador de Pd, mejoraba la resistencia de Pd a la desactivación [15-16].

Ahora bien, en investigaciones recientes [17,18], demostramos que la sulfatación de un catalizador de  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  genera un incremento en la velocidad de oxidación de  $\text{CH}_4$ . Este incremento se produce en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

Con el fin de dar una explicación sólida a nuestros resultados, los catalizadores preparados fueron caracterizados por los estados de los electrones de valencia de  $\text{Pt}4d_{5/2}$  por medio de la espectroscopia foto electrónica de rayos X (XPS). Asimismo los catalizadores fueron caracterizados por su estructura física por medio de la microscopia electrónica de transmisión (TEM). En este trabajo se presenta la relación encontrada entre la actividad de los catalizadores con:

- El estado electrónico de Pt
- La estructura física de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## 2. Experimental

### 2.1. Preparación de los catalizadores

El soporte usado fue  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Merck con un tamaño de grano de 0.063-0.200mm. Antes de utilización, el soporte fue calcinado durante 6 horas a 600°C en aire. Los catalizadores de Pt fueron preparados por el método de la impregnación usando H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (Merck, min. 98% de pureza) como sal precursora en medio ácido (0.1 M HCl). La mezcla fue secada a 120°C durante 12 horas en aire. El catalizador así preparado fue calcinado en aire a 500°C durante 6 horas y reducido en hidrógeno puro a 500°C durante 8 horas. Se preparó de la misma manera, una referencia de alúmina, utilizando únicamente ácido clorhídrico diluido.

Una parte del catalizador fue sulfatada. La sulfatación se llevó a cabo en presencia de 50 ppm SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub> (100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>) durante 10 horas.

### 2.2. Caracterización de los catalizadores

#### *Microanálisis químico*

Los microanálisis químicos de los catalizadores fueron llevados a cabo por medio de la espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva (EDS), (NORAN) en conjunción con un microscopio electrónico de barrido (JEOL, modelo JSM-6300).

#### *Dispersión de Pt*

Las medidas de accesibilidad de platino en los catalizadores reducidos, fueron obtenidos por el método de quimisorción de H<sub>2</sub> a temperatura ambiente en un aparato volumétrico empleando el valor estequiométrico (H/Pt)<sub>sup.</sub> = 1. Las isothermas fueron obtenidas en el intervalo de 0-50 Torr (1 Torr = 1.33 mbar). El valor del número de moléculas de H<sub>2</sub> formando la monocapa, fue obtenido por extrapolación de la parte lineal de la isoterma a la presión 0. Esta cantidad de moléculas de H<sub>2</sub> fue utilizada para calcular el número de átomos de Pt expuestos en las nanopartículas metálicas así como su dispersión D según la siguiente ecuación:

$$D = \frac{atPt_{sup}}{atPt_{tot}}$$

at Pt<sub>sup</sub> es el número de átomos de Pt expuestos

at Pt<sub>tot</sub> es el número de átomos de Pt totales

El tamaño medio de las nanopartículas de platino  $\Phi$  fue calculado según la siguiente ecuación:

$$\Phi = \frac{10}{D}$$

Los valores de D y de  $\Phi$  se enlistan en la Tabla 1. En el caso del catalizador 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfatado la medida de la dispersión metálica no puede ser determinada, debido a que durante la preparación de la muestra se produce el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el cual cambia los valores de la isoterma de adsorción de H<sub>2</sub> en la superficie de Pt.

### *Análisis por XPS*

Los espectros de los catalizadores 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfatado y 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no sulfatado obtenidos por espectroscopia foto electrónica de rayos-X fueron obtenidos usando un espectrómetro foto electrónico equipado con un analizador hemisférico, operando en modo de paso de energía constante y una fuente de rayos-X monocromática MgK $\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  eV,  $1 \text{ eV} = 1.603 \times 10^{-19} \text{ J}$ ) a 10mA y 12kV.

Las regiones de energía de los fotoelectrones de interés fueron escaneados un cierto número de veces para obtener buenos valores de la relación señal/ruido. Las intensidades de los picos fueron estimadas determinando la integral de cada pico, restando la señal de fondo (background) y ajustando el pico experimental a las líneas Lorenziana/Gaussiana (80%L/20%G). Las energías de enlace (BE) fueron referidas a la señal Al2p, cuyo valor de BE se fijó a 74.5 eV. Usando esta referencia, los valores BE de la señal de C 1s generada por las trazas de carbón apareció en 284.9 eV.

### *Análisis por microscopia de transmisión electrónica*

Los micrografías obtenidas de los catalizadores preparados fueron obtenidos por medio del microscopio de transmisión electrónica Zeiss (EM-910) con una resolución de 0.34 nm.

## 2.3. Estudios de la actividad catalítica

Las pruebas catalíticas fueron llevadas a cabo en un reactor de cuarzo tubular (diámetro interno de 7 mm) de flujo continuo colocado en un horno programable. La temperatura del catalizador fue controlada por un termopar instalado internamente. Los gases de reacción fueron alimentados por flujómetros de masa independientes. Las medidas de la actividad catalítica se llevaron a cabo en un flujo de  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  consistiendo de 2000 ppmV CH<sub>4</sub>, 20 vol % de O<sub>2</sub>, 50 ppmV SO<sub>2</sub>, y balance N<sub>2</sub>. La masa del catalizador fue de 200 mg. El flujo a la salida del reactor fue analizado utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu provisto de un detector de termo conductividad (TCD). El cromatógrafo utilizó una columna Chromosorb 2000 para analizar la evolución de CH<sub>4</sub> y una columna 13X para separar O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Antes de medir la actividad catalítica, cada muestra de catalizador fue tratada durante 4 horas en el flujo de reacción a 600°C. Las muestras fueron enfriadas a la temperatura ambiente y las medidas de los diferentes gases de reacción fueron realizadas aumentando la temperatura a una velocidad de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  de 25°C a 600°C. La conversión de CH<sub>4</sub> fue calculada en base a la siguiente ecuación:

$$\text{conversion}(\%) = \frac{(X_{\text{ent}} - X_{\text{sal}})}{X_{\text{ent}}} 100$$

X<sub>ent</sub> = la concentración de CH<sub>4</sub> a la entrada del reactor

X<sub>sal</sub> = la concentración de CH<sub>4</sub> a la salida del reactor

## 3. Resultados

### 3.1. Caracterización de los catalizadores

La Tabla 1 muestra las características de los catalizadores investigados.

Tabla 1. Datos de la caracterización de los catalizadores

Catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pt (% peso)	Dispersión Pt	$\Phi$ Pt ( $10^{-10}$ m)	S (% peso)	Cl (% peso)
1%Pt	1.1	0.36	27	---	1.0
1%Pt sulfatado	1.1	---	---	1.8	0.99

### 3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

La Tabla 2 muestra los valores determinados por XPS de las energías de enlace de los electrones de valencia  $\text{Pt}4d_{5/2}$  de los catalizadores 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sulfatado y 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no sulfatado.

La energía de enlace  $\text{Pt}4d_{5/2}$  en el catalizador 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no sulfatado, indica que Pt está presente en la forma de  $\text{Pt}^0$  (315.3 eV). Se observa un segundo componente de Pt a energías de enlace mayores (317.9 eV), el cual corresponde a una especie de Pt más oxidada, tal vez en la forma de puentes Pt-Cl-Al [19]. Ahora bien, se ha reportado [20-21] que la especie  $\text{PtO}_2$  genera un componente de la energía de enlace de los electrones  $\text{Pt}4d_{5/2}$  de 318 eV, el cual puede ser asignado a  $\text{Pt}^{4+}$ . En el catalizador 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sulfatado, la energía de enlace de los electrones  $\text{Pt}4d_{5/2}$  reveló un componente con mayor energía (318.5 eV), el cual puede ser asociado con un aumento del estado de oxidación de Pt con respecto al componente  $\text{Pt}^0$ , es decir puede ser asociado con  $\text{Pt}^{4+}$ . En la tabla 3 se observa, que en el catalizador 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sulfatado la energía de enlace de los electrones  $\text{S}2p_{3/2}$  (169.1 eV) reveló que S está presente como  $\text{S}^{6+}$  [22-23], por lo tanto, únicamente se encuentran presentes especies sulfato en el catalizador.

Tabla 2. Energías de enlace (eV) de los electrones de valencia de los catalizadores 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sulfatado. Entre los paréntesis se indica el porcentaje de la señal.

Catalizador	Pt $4d_{5/2}$	S $2p$
1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	315.3 (56)	---
	317.9 (44)	
1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulfatado	315.4 (51)	169.1
	318.5 (49)	

Las Figuras 1 y 2 muestran las micrografías obtenidas por TEM de los catalizadores 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no sulfatado y 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sulfatado respectivamente.

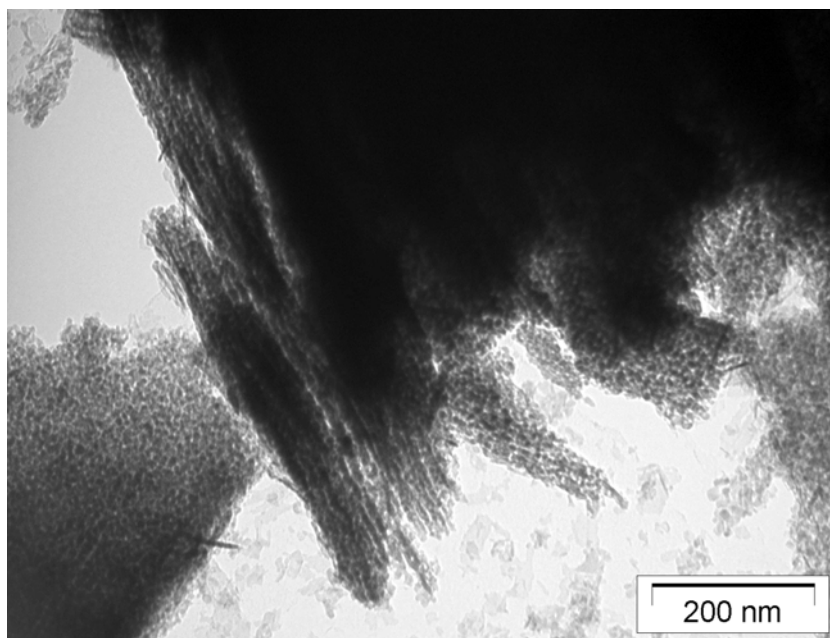


Figura 1. Micrografía de transmisión electrónica (TEM) del catalizador 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no sulfatado.

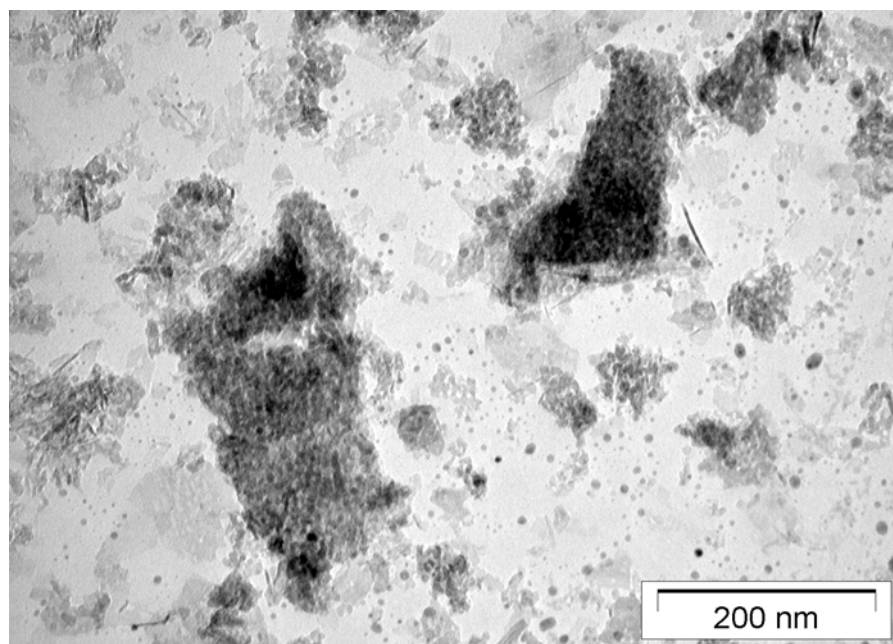


Figura 2. Micrografía de transmisión electrónica (TEM) del catalizador 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfatado.

### 3.3. Oxidación de CH<sub>4</sub>

Para comparar las actividades catalíticas de los diferentes catalizadores, se recurre al concepto de temperatura de *light-off*<sub>x</sub>. Esta temperatura es a la cual se obtiene el X% de conversión de un reactivo.

La  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no presentó actividad catalítica en la oxidación de metano en el intervalo de temperaturas estudiado.

En la Tabla 2 se reportan las temperaturas de *light-off*<sub>50</sub> y de *light-off*<sub>100</sub> de la conversión de CH<sub>4</sub> en la reacción CH<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> llevadas a cabo en los catalizadores 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfatado. En esta tabla, se puede observar que las temperaturas de *light-off*<sub>50</sub> y de *light-off*<sub>100</sub> para la oxidación de CH<sub>4</sub>, son menores cuando la reacción se lleva a cabo en el catalizador 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfatado.

Tabla 2. Temperaturas de de *light-off*<sub>50</sub> y de *light-off*<sub>100</sub> de la oxidación de CH<sub>4</sub> en los catalizadores estudiados.

Catalyst	<i>light-off</i> <sub>50</sub> de CH <sub>4</sub>	<i>light-off</i> <sub>100</sub> de CH <sub>4</sub>
1%Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	480°C	> 600°C
1%Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sulfatado	440°C	550°C

En la Figura 3, se compara la evolución del % de conversión de CH<sub>4</sub> durante la reacción CH<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> en función de la temperatura en los catalizadores estudiados.

En esta figura se puede observar que la sulfatación del catalizador 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> condujo a un incremento en la velocidad de oxidación de CH<sub>4</sub> en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Es decir, que a una temperatura dada, el catalizador 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfatado produce mayores conversiones de CH<sub>4</sub> que el catalizador 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no sulfatado.



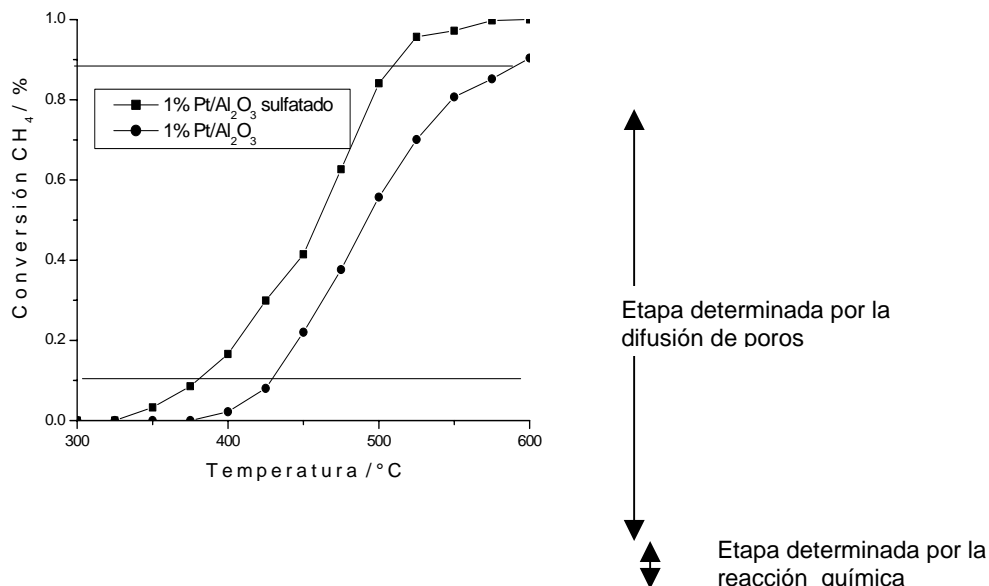


Figura 3. Efecto de la sulfatación en la conversión de CH<sub>4</sub> en función de la temperatura.

Es importante notar en la Figura 3 que en el caso de 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfatado, se obtiene un *light-off*<sub>100</sub> de 550°C, sin embargo en el caso de 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no sulfatado, esta temperatura es > 600°C.

#### 4. Discusión

Es bien sabido que la oxidación catalítica de un hidrocarburo gaseoso, es un proceso que consta de 5 etapas:

- Difusión de masa de los reactivos hacia el catalizador.
- Difusión de poros de los reactivos.
- Reacción química en la superficie del catalizador (adsorción de reactivos, reacción, desorción de productos).
- Difusión de poros de los productos.
- Difusión de masas de los productos en la fase gas.

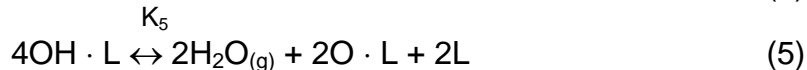
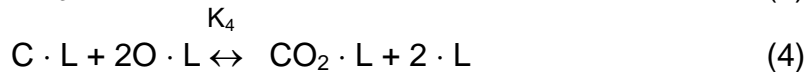
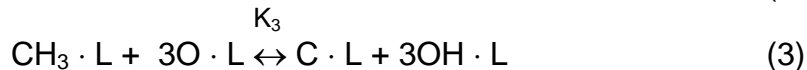
A bajas temperaturas, la reacción química (la cual depende exponencialmente de la temperatura) es la etapa determinante de la velocidad de reacción. Sin embargo a mayores temperaturas, es la difusión de poros que determina la velocidad global del proceso [24].

La Figura 3 muestra el efecto promocional de la sulfatación del catalizador 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la oxidación catalítica de CH<sub>4</sub>.

- A bajas temperaturas (% de conversión de CH<sub>4</sub> < 10) el efecto promocional se observa en la etapa en la cual, la reacción química determina la velocidad de la reacción.
- A mayores temperaturas (% de conversión de CH<sub>4</sub> > 10), el efecto promocional se observa, en la etapa del proceso en la cual, la difusión de poros determina la velocidad de reacción.

*Efecto promocional de la sulfatación de 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la etapa química de la oxidación de CH<sub>4</sub>.*

Burch et al. [25] y Garetto et al. [26] propusieron un mecanismo de oxidación de metano basado en el esquema de oxidación-reducción de Mars-van-Kravelen, es decir:



Donde  $K_i$  son constantes de equilibrio de cada etapa de la reacción y L es un sitio activo superficial de Pt en el catalizador. En este mecanismo, la etapa limitante de la reacción es la abstracción de un átomo de H de la molécula de CH<sub>4</sub>.

Para explicar el efecto promocional de la sulfatación en la etapa química del proceso, se recurre a los resultados obtenidos del análisis XPS. Estos análisis revelaron que la energía de enlace de los electrones del nivel Pt4d<sub>5/2</sub> de los átomos de platino en el catalizador 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfatado es mayor que en el catalizador 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no sulfatado, es decir que en el catalizador sulfatado existen especies de Pt en un estado más oxidado que en el catalizador no sulfatado. Estas especies de Pt altamente oxidado se generaron probablemente durante la sulfatación. Ahora bien, es sabido que durante este proceso, en los catalizadores Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se generan sitios nuevos formados por SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en la interfase de Pt y la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [27,28]. Estos sulfatos inducirían una deficiencia electrónica a Pt generando especies Pt<sup>4+</sup> (como lo demuestran los resultados XPS en la Tabla 3). Los nuevos sitios catalíticos consistirían de una parte catiónica adyacente (formada por las especies oxidadas de platino: Pt<sup>4+</sup>) y una parte aniónica (formada por las especies SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y esto facilitaría la activación del enlace C-H, la cual es el paso determinante de la etapa química, como lo muestra la Figura 4.

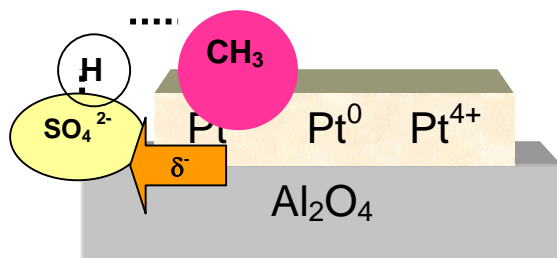


Figura 4. Esquema del efecto promocional de la sulfatación en la etapa química de la oxidación de  $\text{CH}_4$  en  $1\% \text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sulfatado

Estos resultados están de acuerdo con trabajos anteriores que sugieren que los tratamientos a alta temperatura con  $\text{SO}_2$  dan como resultado una promoción fuerte de la actividad catalítica de los catalizadores  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [25-29] en la oxidación de hidrocarburos lineares.

#### *Efecto promocional de la sulfatación de $1\% \text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la etapa de difusión de poros de la oxidación de $\text{CH}_4$ .*

Para explicar el efecto promocional de la sulfatación en la etapa de difusión de poros del proceso, se recurre a las micrografías obtenidas del catalizador por la microscopía electrónica de transmisión (TEM), mostradas en las Figuras 1 y 2.

En la Figura 1 se muestra la estructura del catalizador  $1\% \text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no sulfatado. Es importante notar, en esta figura, la existencia de nanotubos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Las partículas metálicas de Pt se encuentran dispersas en toda la extensión de la superficie de la alúmina, por lo tanto, también dentro de los nanotubos. La velocidad de difusión de los reactivos  $\text{CH}_4$  y  $\text{O}_2$  disminuye debido a la barrera de energía potencial que las moléculas deben sobrepasar para acceder a los sitios metálicos superficiales de Pt a través de dichos nanotubos [24]. Esta disminución de velocidad de difusión resulta en un aumento en la temperatura de *light-off*<sub>50</sub> y de *light-off*<sub>100</sub> de la oxidación de  $\text{CH}_4$  en  $1\% \text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no sulfatado con respecto al catalizador  $1\% \text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sulfatado (Figura 3).

En la Figura 2 se muestra la estructura del catalizador  $1\% \text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sulfatado. En esta figura se observa claramente que la estructura de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , no muestra la presencia de nanotubos. Este resultado permite suponer que durante el proceso de la sulfatación del catalizador (a  $500^\circ\text{C}$ , en presencia de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ ), la estructura de los nanotubos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , fue destruida, dejando a las partículas de Pt, (que se encontraban dentro de los nanotubos), libres y accesibles a la interacción con las moléculas de los reactivos  $\text{CH}_4$  y  $\text{O}_2$ . Por consiguiente, la velocidad de difusión de poros de las moléculas aumenta y las temperaturas de *light-off*<sub>50</sub> y de *light-off*<sub>100</sub> de la oxidación de  $\text{CH}_4$  disminuyen.

## 5. Conclusiones

Este trabajo permitió explicar el efecto de promoción de la sulfatación de un catalizador de  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la velocidad de oxidación de  $\text{CH}_4$ .

- Los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores por los estados energéticos de los electrones de valencia de  $\text{Pt}4d_{5/2}$  revelaron que la formación de sulfatos en el catalizador genera nuevos sitios catalíticos, los cuales generan una

polarización de la molécula de CH<sub>4</sub>, lo cual facilita la ruptura del enlace C-H. Esto resulta en un aumento de la velocidad de la etapa química del proceso catalítico de la oxidación de CH<sub>4</sub>.

- Las micrografías obtenidas por microscopia de transmisión electrónica, mostraron que la sulfatación de un catalizador Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destruye la estructura de nanotubos de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta destrucción aumenta la accesibilidad de las moléculas de CH<sub>4</sub> y de O<sub>2</sub>, a los sitios catalíticos dando como resultado un aumento en la velocidad de difusión de poros del catalizador.
- Los resultados obtenidos sugieren que un catalizador sulfatado podría ser parte de la solución al problema del abatimiento de contaminantes generados por motores funcionando con gas natural.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT-SEMARNAT (proyecto 2002-COL-0212), a la empresa DEGUSSA CATALYST de MEXICO S.A. de C.V. y a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Postgrado (BUAP) por su valiosa ayuda.

### Referencias

- [1] J.K. Lampert, M.S. Kazi, R.J. Farrauto, Appl. Catal. B. 14 (1997) 211.
- [2] F. Stodolsky, D.J. Stantini, Chemtech. (October 1993) 54.
- [3] P. Gelin, M. Primet, Appl. Catal. B: Environ. 39 (2002) 1.
- [4] D.L. Mowery, M. Garbosky, T.R. Ohno, R. McCormick, Appl- Catal. B: Environ. 21 (1999) 157.
- [5] D.L. Mowery, M. McCormick, Appl. Catal. B. Environ. 34 (2001) 287.
- [6] J.K. Lampert, M.S. Kazi, R.J. Farrauto, SAE 961971 (1996) 15.
- [7] P- Gelin, L. Urfels, M. Primet, E. Tena, Catal. Today 83 (2003) 45.
- [8] R. Burch, D.J. Crittle, B.W.L. Southward, J.A. Sullivan, Catal. Lett. 72 (2001) 153.
- [9] J.M. Jones, A. Dupont, R. Brydson, D.J. Fullerton, Catal. Today 81 (2003) 589.
- [10] V. Meeyoo, D.L. Trimm, N.W. Cant, Appl. Catal. B: Environ. 16 (1998) 105.
- [11] S. Ordonez, P. Hurtado, H. Sastre, F.V. Diez, Appl. Catal. A: Gen. 259 (2004) 41.
- [12] Y. Deng, T.G. Novell, R.J. Ewwen, C.L. Honeybourne, M.G. Jones, Appl. Catal. A: Gen. 101 (1993) 125.
- [13] D. Briggs, M.P. Seah, Eds. "Practical Surface analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", 2<sup>nd</sup> ed. Wiley, Chichester, UK, 1990.
- [14] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder Eds. "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy" Perkin-Elmer Corporation, USA.1990.
- [15] P. Gélín, L. Urfels, M. Primet, E. Tena, Catal. Today 83 (2003) 45.
- [16] Z. Paal, K. Matusek, M. Muhler, Appl. Catal. A. 149 (1997) 113.
- [17] G. Corro, O. Vazquez, J.L.G. Fierro, Topics in Catal. 42 (2007) 47.
- [18] G. Corro, J.L.G. Fierro, O. Vazquez, Cat. Comm. 6 (2005) 287.
- [19] D. Briggs, M.P. Seah, Eds., "Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", 2<sup>nd</sup> ed. Wiley, Chichester, UK, 1990.
- [20] J. Escard, B. Pontvianne, M.T. Chenebaux, J. Cosyns, Bull. Soc. Chim. France, 11 (1975) 2400.
- [21] L. Gucci, A. Sarkany and Z. Koppany, Appl. Catal. 120 (1994) L1.
- [22] E. Czaran, J. Finster, K.H. Schnabel, Z. Anorg. Allg. Chem., 443 (1978) 175.

- [23] Z. Zsoldos, L. Guzzi, J. Phys. Chem., 96 (1992) 23.
- [24] R.M. Heck, R.J. Farrauto, Eds., "Catalytic Air Pollution Control". 2<sup>nd</sup> ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 2000.
- [25] R. Burch, D.J. Crittle and M.J. Hayes. Catal. Today 47 (1999) 229.
- [26] T.F. Garetto and C.R. Apesteguía, Catal. Today 62, (2000) 189.
- [27] R. Burch, E. Halpin, M. Hayes, K. Ruth, J.A. Sullivan, Appl. Catal. B, 19 (1998) 199.
- [28] G. Corro, J.L.G. Fierro, O. Vazquez, Catal. Comm. 4 (2003) 371.

