

**OXIDACIÓN CATALÍTICA EN FASE LÍQUIDA DE METIL TER-BUTIL ÉTER  
(MTBE) UTILIZANDO CATALIZADORES DE Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: EFECTO  
DE LA ADICIÓN DE Sn Y Ce**

**CATALYTIC WET AIR OXIDATION OF METHYL TERT-BUTYL ETHER (MTBE)  
ON Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: EFFECT OF Sn AND Ce ADDITION**

I. Cuauhtémoc-López<sup>1</sup>, G. Del Angel-Montes\*<sup>1</sup>, G. Torres-Torres<sup>2</sup> y V. Bertin Mardel<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Laboratorio de Catálisis, Departamento de Química, DCBI, Av. San Rafael Atlixco No. 186, CP 09340, México DF, México.

<sup>2</sup> Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, DACB, Km.-1 carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez AP. 24, C.P. 86690, Cunduacán Tabasco.

Recibido 10 de Febrero 2006; Aceptado 12 de Mayo 2006

**Resumen**

Se evaluó la actividad y selectividad de los catalizadores de Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con la adición de Sn y Ce en la oxidación catalítica del metil ter-butil éter (MTBE) en fase líquida. La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr a 120 °C y 10 bares de presión de O<sub>2</sub>. Los catalizadores de RhSn soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce son más efectivos en la combustión de MTBE que el catalizador de Rh soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El incremento en el contenido de Ce, favorece la selectividad hacia CO<sub>2</sub>, debido a la formación de las especies Ce<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>M<sup>+</sup>, las cuales mejoran la capacidad de oxidación del catalizador. El catalizador RhSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce5 presentó la mejor selectividad hacia CO<sub>2</sub>.

*Palabras clave:* oxidación MTBE; catalizadores Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RhSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>.

**Abstract**

The activity and selectivity of Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts modified by the addition of Sn and Ce was evaluated for the oxidation of MTBE in the liquid phase. The reaction was carried out in a Parr reactor at 120 °C and 10 bars of O<sub>2</sub> pressure. RhSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was more active than Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The increment in the content of Ce, favors the selectivity toward CO<sub>2</sub>, this is explained by the formation Ce<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>M<sup>+</sup> species, which improve the capacity of oxidation of the catalyst. The catalyst RhSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce5 showed the best selectivity toward CO<sub>2</sub>.

*Keywords:* methyl-tert-butyl ether oxidation; Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RhSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce.

**1. Introducción**

El Metil Ter-butil éter (MTBE) se ha utilizado como compuesto oxigenante de la gasolina durante dos décadas (M. Anderson, 2000), eliminando el uso de la gasolina con plomo, para reducir la contaminación del aire y para incrementar el octanaje de ésta. Las características químicas de este aditivo de la gasolina han traído como consecuencia la contaminación del agua, superficial y subterránea, debido a las precipitaciones de lluvia y por las filtraciones de los depósitos de gasolineras. Hay muchos estudios sobre la presencia de este contaminante tanto en

ríos como en los mantos freáticos cercanos a gasolineras o a los lugares de fabricación de éste (M. Gillner, A. S. Nihlen, 1988) (C. Achten y col., 2001) (J. S. Brown y col., 2001). Tanto ha sido el interés por los problemas ambientales que presenta el MTBE, que inclusive existe un libro, editado por la organización mundial de la salud, concerniente a los problemas que ha ocasionado el uso excesivo de éste aditivo en las gasolinas, tanto en la salud como en el ambiente (M. Gillner, A. S. Nihlen, 1988). Una vez liberado al medio ambiente, el MTBE es bastante persistente debido a su estructura molecular, es decir, la presencia

\* Autor para la correspondencia: E-mail: gdam@xanum.uam.mx  
Tel: (55) 5804 4668, Fax: (55) 5804 4668

del grupo ter-butilo, inhibe su degradación bajo condiciones normales así como su biodegradación natural. Existen algunos métodos sencillos para remover al MTBE del agua, pero la desventaja de éstos es la formación de intermediarios tales como el formaldehído, compuesto cancerígeno, y su baja selectividad hacia  $\text{CO}_2$  (B. Kasprzyk-Hordern y col., 2004) (A. Safarzadeh-Amiri, 2001) (B. Neppoliana y col., 2002). En este contexto, existe un método de oxidación de contaminantes orgánicos conocido como Oxidación en Fase Líquida (Wet Air Oxidation), el cual es altamente selectivo hacia  $\text{CO}_2$  pero es muy costoso, debido a las condiciones a las cuales debe operar (generalmente entre  $200^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$  y 20-200 bar de presión). El uso de un catalizador puede reducir las condiciones de operación de este proceso, es por ello que se han hecho estudios básicos de muchos catalizadores y la literatura es muy vasta. Conocida en la actualidad como Oxidación Catalítica en Fase Líquida (OCFL, Catalytic Wet Air Oxidation), esta técnica de tratamiento ha mostrado ser una opción viable en la remoción de compuestos que son difíciles, o demasiado costosos de remover por otros métodos (V.S. Mishra y col., 1995). La OCFL es uno de los mejores procesos alternativos para el tratamiento de las aguas residuales cuando los procesos biológicos son ineficientes, debido a la toxicidad de los contaminantes o cuando estos contaminantes se encuentran en concentraciones demasiado bajas como para ser incinerados. La incineración es un tratamiento costoso y no rentable para efluentes con una concentración menor a 50 g/L en Demanda Química de Oxígeno, condición necesaria para que esta técnica de eliminación sea rentable (F. Delanoe, 1996). La OCFL es un proceso eficiente en el tratamiento de un amplio intervalo de contaminantes tales como, ácidos carboxílicos, fenol, polímeros, éteres, etc. Dependiendo de las condiciones (temperatura, presión), se pueden alcanzar dos objetivos diferentes: i) una mineralización total de los contaminantes a

$\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , y  $\text{H}_2\text{O}$  o ii) un incremento de la biodegradabilidad del contaminante al orientar la reacción hacia la formación de subproductos más fáciles de biodegradar. La reacción se puede llevar a cabo a presiones de 5 a 200 bares y temperaturas en el intervalo de 100 a  $320^\circ\text{C}$ , en presencia de catalizadores basados en óxidos o en metales nobles soportados. Los soportes utilizados comúnmente son alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ), entre otros. El Ce es adicionado por su capacidad para almacenar oxígeno, como resultado del cambio de valencia del Ce de IV a III, cambio que se vuelve cíclico en este compuesto y que le permite una transferencia de oxígeno hacia el sistema, lo cual provoca que en un medio oxidante se favorezca la reacción de oxidación. D. Kondarides y X. Verykios (D. I. Kondarides, X. E. Verykios, 1998) han mostrado que el aumento de la velocidad de reacción está relacionado con la capacidad del Ce para formar diferentes subóxidos estables de  $\text{CeO}_{2-x}$ . En algunos estudios básicos se ha demostrado que en el caso de un catalizador de  $\text{Ru/CeO}_2$  se necesitan sitios de rutenio altamente dispersos tanto en estado oxidado como reducido para la oxidación catalítica en fase líquida del ácido acético (S. Hosokawa y col., 2003). Es conocido también que el rodio se dispersa muy fácilmente (G. Del Angel y col., 1984), lo que lo hace candidato a ser estudiado como metal activo para la aplicación en este proceso. Por otro lado, también se ha reportado que la adición de Sn a catalizadores de  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  estabiliza al platino en estado oxidado por efecto de la interacción entre el Sn y lantano con el Pt (G. Del Angel y col., 2001). Es por ello que en el presente trabajo se presenta un estudio del efecto de la adición de Sn y Ce a catalizadores de  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La adición de Sn y Ce a los catalizadores de Rh se hizo con el fin de estabilizar al Rh en estado oxidado en presencia de  $\text{CeO}_x\text{-SnO}_x$  y así aumentar la dispersión del metal, condición indispensable que debe tener un catalizador para poder ser utilizado en este tipo de

reacciones. Las técnicas de caracterización fueron: Áreas específicas por BET, difracción de rayos X (XRD), Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), medidas de actividad y selectividad catalítica para la reacción de oxidación del MTBE.

## 2. Experimental

*Preparación de soportes.* Los materiales empleados como soportes en este estudio son  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce a diferentes contenidos de cerio. La  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvo de la calcinación en aire a 650 °C de la *Boehmita Catapal B*. Los soportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce se prepararon por impregnación de *Boehmita* con la cantidad necesaria de sal de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Strem Chemicals, 99.9%) diluida en agua destilada para obtener 1, 5, 10 y 20% en peso de Ce. Estos números se incluyen en el nombre del catalizador obtenido:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce1,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce5, etc.

*Preparación de catalizadores.* Como referencia, se preparó el catalizador Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método de impregnación de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con una solución acuosa de RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (Strem Chemicals) para obtener 1% de Rh en peso. Los catalizadores de Rh-Sn se prepararon por el método de co-impregnación de los soportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce con RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O y SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (Baker 99.9%) para obtener una concentración de 1% en peso de Rh y 1% en peso de Sn (Tabla 1).

### 2.1. Caracterización.

*Difracción de Rayos X.* Las mediciones de difracción de rayos X se realizaron sobre los soportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce para determinar las fases de la alúmina obtenidas, después del tratamiento térmico a 650 °C. Los patrones de difracción de las muestras se obtuvieron con un difractor SIEMENS D500 con ánodo de Cu y monocromador de haz secundario con sistema computarizado. La determinación del compuesto se hizo con

referencia a las tarjetas 10-0425, 43-1002 que corresponden a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y cerianita (CeO<sub>2</sub>) respectivamente.

*Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.* Los análisis de XPS se llevaron a cabo en un espectrómetro THERMO VG ESCALAB 250, equipado con un ánodo de aluminio (de 1486.8 eV) y sistema monocromador de rayos X. La fuente de rayos X fue de 15 KV y 7.5 mA, Para corregir el efecto de carga en el espectro de rayos X, todas las energías de enlace fueron referidas a la línea de carbón C 1s a 284.6 eV. Las muestras ya reducidas se colocaron en una película delgada de indio y entonces se procedió a su análisis.

*Área específica BET.* La determinación del área superficial específica se llevó a cabo en un equipo Micromeritics ASAP-2000. Las muestras se desgasificaron previamente con un vacío de 10<sup>-3</sup> a 400 °C por 2 h antes de las medidas de adsorción.

*Medidas de actividad y selectividad.* Los experimentos se realizaron en un reactor Parr de 300 mL (Fig.1) construido de acero inoxidable para evitar la corrosión provocada por los intermediarios de reacción. Este reactor consta de un controlador de temperatura el cual mantiene constante la temperatura de reacción. Como fuente oxidante se emplea O<sub>2</sub> a 10 bares de presión. La temperatura de reacción fue de 120 °C. Se emplean 150 mL de solución acuosa de MTBE con una concentración de 235 ppm y la carga empleada de catalizador fue de 1g/L. Con el fin de evitar el contacto de la solución con las paredes del reactor los 150 mL de la solución de MTBE (235 ppm) y 150 mg de catalizador se colocaron en un vaso de vidrio. Las pruebas se realizaron durante 1 hora y las muestras se analizaron con un cromatógrafo, equipado con detector FID y una columna capilar (DB-WAX 30 m x 0.53 mm id, 1.0  $\mu$ m). Con la finalidad de llevar a cabo el balance de carbono, se hicieron mediciones de carbono orgánico total (COT) utilizando el equipo 5000TOC Shimadzu analyzer. El pH se midió con un Conductronic PC-45 y la selectividad hacia

CO<sub>2</sub> se calculó usando la siguiente relación (S. Lin y col., 2003):

$$SCO_2 = \frac{X_{COT}}{X_{MTBE}} 100\%$$

donde  $X_{COT}$  = fracción de carbono orgánico total y  $X_{MTBE}$  = fracción de MTBE.

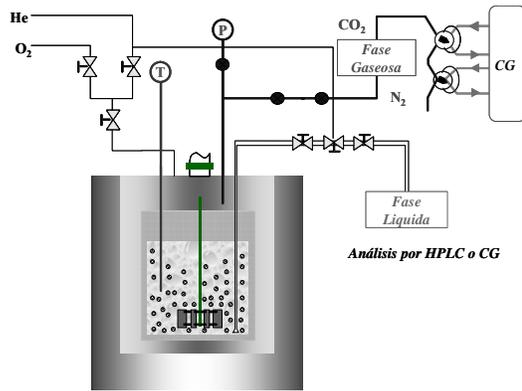


Fig 1. Esquema del reactor Parr.

### 3. Resultados y discusión

Los valores de áreas BET (Tabla 1) muestran que la adición de Ce a la alúmina produce una disminución del área específica; esta disminución es más apreciable en soportes con alto contenido de cerio (20 % de Ce). Es posible que el cerio a altos contenidos forme conglomerados de Ce que pueden bloquear los poros del soporte produciéndose una disminución en el área.

Los resultados de difracción de rayos X (Fig. 2), revelan que la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se formó después del tratamiento térmico de la

*Boehmita*. Con la adición de 1% de cerio a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> únicamente aparecen las señales correspondientes a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que puede indicar que el Ce se encuentra muy disperso en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y no detectable por RDX. Cuando se adiciona 5% de Ce se empiezan a observar las señales correspondientes al CeO<sub>2</sub> además de las de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A contenidos de 10 y 20 % de Ce las señales del CeO<sub>2</sub> son más importantes (y se traslapan con los de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que los picos característicos de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto podría interpretarse como una segregación del CeO<sub>2</sub> o bien como una formación de conglomerados de CeO<sub>2</sub>.

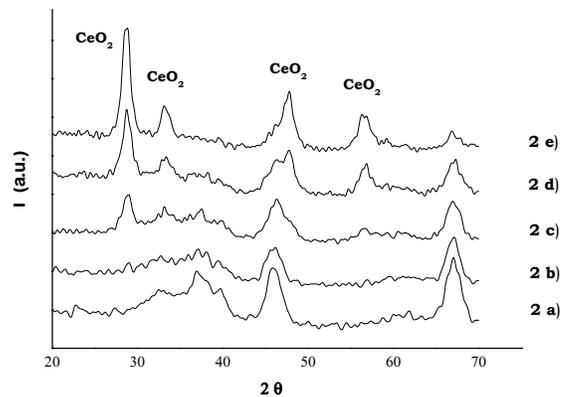


Fig 2. Patrón de difracción de los soportes: a)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>1 c)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>5 d)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>10 e)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>20.

Tabla 1. Área específica del soporte, % de Conversión de MTBE y Carbono Orgánico Total (% COT) después de 1 h de reacción.

Catalizador	Ce (Peso)	Área m <sup>2</sup> /g	Conversión MTBE (%)	(%) COT Abatimiento
Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	266.4	80	50
RhSn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	266.4	88	61
RhSn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce1	1	232.4	79	59
RhSn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce5	5	205.5	81	65
RhSn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce10	10	171.7	81	63
RhSn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce20	20	139.2	78	61

En la Fig. 3 se muestra el espectro de XPS del nivel Rh 3d para el catalizador RhSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce1. La deconvolución de los picos muestra 2 componentes, uno correspondiente al Rh metálico y otro al Rh oxidado. La energía de enlace de 304 eV corresponde al Rh<sup>0</sup> mientras que el pico correspondiente a una energía de enlace de 308 eV asociado a Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, asimismo se observa un pico correspondiente al RhCl<sub>3</sub>, que proviene de la sal precursora, utilizada para la preparación del catalizador.

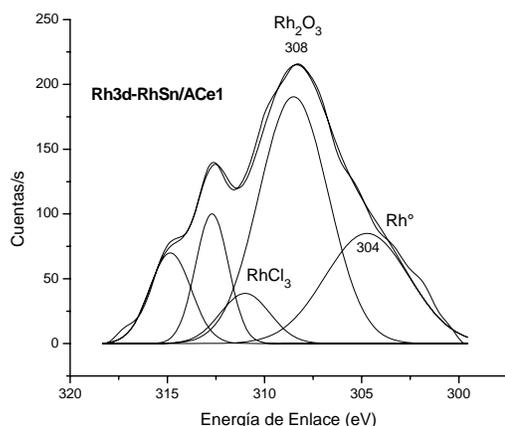


Fig 3. Espectro de XPS para el Catalizador de RhSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ce1.

Los resultados de la oxidación catalítica en fase líquida de MTBE en los catalizadores de Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RhSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y RhSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce a diferentes contenidos de Ce están reportados en la Tabla 1. Aquí se presentan los parámetros globales tales como conversión (%) de MTBE, COT (%), obtenidos después de una hora de reacción para cada catalizador. Los resultados

muestran un ligero aumento en la conversión de MTBE cuando se adiciona el Sn al catalizador de Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, la adición de Sn a los catalizadores con Ce, no dio como resultado mejora en la actividad del catalizador después de 1 hora de reacción. Por otro lado, se obtiene un mejor abatimiento del COT con la adición de Sn, el Ce no parece tener efecto. El catalizador Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce5 presenta un valor de 65% contra un 50% del monometálico de Rh en alúmina. Estas diferencias entre el abatimiento del COT y la conversión de MTBE indican la producción de ciertos compuestos intermediarios que se producen en el transcurso de la oxidación del MTBE, tales como el alcohol ter-butílico (ATB), uno de los principales subproductos de la degradación del MTBE.

La selectividad hacia CO<sub>2</sub> (Tabla 2) del catalizador Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se incrementa de 65 a 70% con la adición de Sn. La presencia del Sn crea algunos sitios que favorecen la oxidación del MTBE como el Rh<sup>3+</sup>, identificado por XPS, que se traduce por un incremento en la formación de CO<sub>2</sub>, reacción también conocida como mineralización. En los catalizadores RhSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce se obtienen mejores selectividades a CO<sub>2</sub>, llegando a un 80% en el catalizador con 5% de Ce. Podemos entonces asegurar que tenemos sitios del Rh en la superficie del catalizador en distintas fases, reducida, oxidada y clorada que están

Tabla 2. Balance de Carbono, % de Selectividad a CO<sub>2</sub> (%SCO<sub>2</sub>) y pH después de 1 h de reacción.

Catalizador	#CR <sub>COT</sub>	#C <sub>MTBE</sub>	#C <sub>INTERMEDIARIOS</sub>	%SCO <sub>2</sub>	pH
Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70.5	28.2	42.3	65	4.95
RhSn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55.0	16.9	38.1	70	5.70
RhSn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce1	57.8	29.6	28.2	76	5.31
RhSn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce5	49.4	26.8	22.6	80	5.12
RhSn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce10	52.2	26.8	25.4	78	5.13
RhSn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce20	55.0	31.0	24.0	78	4.75

# CR<sub>COT</sub> número de carbonos totales restantes en la fase líquida (ppm)

# C<sub>MTBE</sub> número de carbonos restantes, correspondientes al MTBE (ppm)

# C<sub>INTERMEDIARIOS</sub> número de carbonos, correspondientes a los intermediarios (ppm)

altamente dispersas (según resultados obtenidos por HRTEM, no presentados aquí) que interactúan con el Ce en la superficie para dar lugar al puente  $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Rh}^+$  (D. I. Kondarides, X. E. Verykios, 1998) (G. Del Angel y col., 2001) considerado como sitio activo para la combustión, mejorando así la selectividad hacia  $\text{CO}_2$ .

En el caso de la actividad catalítica se observa que disminuye a cierta cantidad de Ce, lo que se explica debido a la desactivación de los sitios activos de Rh por la presencia de agregados de Ce en la superficie, así vemos que si bien la presencia de Ce mejora la capacidad de mineralización, un exceso de éste provoca una caída en la actividad catalítica. Se podría concluir entonces que solo se necesitan cantidades pequeñas de Ce que van entre 1 al 5 % y que más allá de este porcentaje se forman agregados que boquean los sitios metálicos. Se sabe que la presencia de tierras raras (Ce) en el soporte de los catalizadores incrementa la oxidación, característica que resulta de la capacidad del Ce para cambiar de valencia de un estado IV a III ( $\text{CeO}_2$  y  $\text{CeO}_{2-x}$ ) (Z.L. Zhang y col., 1996, G. Del Angel y col., 2001), funcionando como una fuente de oxígeno para la reacción de oxidación. Las diferencias en los valores de pH (Tabla 2), de uno a otro catalizador, nos indican la existencia de diferentes intermediarios que se producen en el transcurso de la oxidación del compuesto orgánico. El tipo de intermediarios que se producen va a depender del catalizador empleado. El número de intermediarios disminuye para los catalizadores con 1 y 5% de Ce indicando una oxidación más completa, lo cual se refleja en la selectividad hacia  $\text{CO}_2$ , Tabla 2. El balance de carbono se realiza a partir de los resultados de COT y de la conversión en MTBE. Como se conoce la cantidad de carbón inicial del MTBE presente en la solución, se puede calcular la cantidad de carbono a un tiempo t de acuerdo al % de conversión, cantidad que se resta a la cantidad de COT obtenida. La

cantidad de carbono restante se atribuye a los intermediarios formados a lo largo de la reacción. Los resultados obtenidos se presentan también en la Tabla 2. Se observa que la presencia de Sn contribuye al abatimiento del carbono orgánico total así como a la disminución del número de intermediarios que se producen durante la oxidación de MTBE. Lo mismo ocurre con el contenido de Ce, que origina una disminución adicional a la producida por la adición de Sn, obteniéndose un valor mínimo en el catalizador con 5% de Ce, lo que se ve reflejado en la selectividad hacia  $\text{CO}_2$ .

La oxidación catalítica del MTBE, ha mostrado que estos materiales son catalizadores prometedores para la oxidación catalítica en fase líquida de contaminantes orgánicos ya que se tiene una buena conversión de MTBE y una buena selectividad hacia  $\text{CO}_2$ .

## Conclusión

La DRX revela que a altos contenidos de Ce, pueden formarse cúmulos de Ce bloqueando sitios lo que disminuye el área específica. Los análisis de XPS mostraron Rh en estado reducido y oxidado y una cierta cantidad de  $\text{RhCl}_3$ . La adición de Sn mejora la actividad del catalizador  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , producto de la formación de sitios activos de  $\text{Rh}^0$  y  $\text{Rh}^{3+}$  dispersos en la superficie del catalizador. La adición de cerio a catalizadores bimetálicos de  $\text{RhSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no presenta efecto en la actividad (% combustión de MTBE) pero si en la selectividad a  $\text{CO}_2$  debido a la formación de sitios  $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-M}^+$ . Se concluye que la cantidad óptima de Ce para la oxidación de MTBE no debe sobrepasar 5% en peso.

## Agradecimientos

Expresamos nuestro agradecimiento a CONACYT por el proyecto SEP-CONACYT-2004-C01-46689 e I. Cuauhtémoc agradece a CONACYT por la beca de Posgrado.

## Referencias

- Achten, C., Kolb A. y Uttmann, W. P. (2001). Methyl tert-butyl ether (MTBE) in urban and rural precipitation in Germany. *Atmospheric Environment* 35, 6337–6345.
- Anderson, M. (2000). Removal of MTBE and Other Organic Contaminants from Water by Sorption to High Silica Zeolites. *Environmental Science and Technology* 34(4), 725-727
- Brown, J. S., Bay, S. M, Greenstein, D. J. y Ray, W. (2001). Concentrations of Methyl-Tert-Butyl Ether (MTBE) in Inputs and Receiving Waters of Southern California. *Marine Pollution Bulletin* 42(10), 957-966
- Delanoe, F. (1996). Tesis de Doctorado, Université de Poitiers, Francia, p. 5.
- Del Angel, G., Bonilla, A., Navarrete, J., Figueroa, E. G. y Fierro, J. L. G. (2001). The Inhibiting Effect of Lanthanum on the Formation of Benzene over PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Reforming Catalysts. *Journal of Catalysis* 203, 257-263.
- Del Angel, G., Coq, B., Dutartre, R. y Figueras, F. (1984). The influence of particle size and support on the catalytic properties of rhodium for hydrogenolysis of hexanes and methylcyclopentane. *Journal of Catalysis* 87, 27-35.
- Kondarides, D.I. y Verykios, X.E. (1998). Effect of Chlorine on the Chemisorptive Properties of Rh/CeO<sub>2</sub> Catalysts Studied by XPS and Temperature Programmed Desorption Techniques. *Journal of Catalysis* 174, 52-64
- Gillner, M. y Nihlen, A. S. (1988). Methyl tertiary-Butyl Ether, Environmental Health Criteria. *World Health Organization*, Geneva 190-199.
- Hosokawa, S., Kanai, H., Utani, K., Taniguchi, Yo-I., Saito, Y. y Imamura, S. (2003). State of Ru on CeO<sub>2</sub> and its catalytic activity in the wet oxidation of acetic acid. *Applied Catalysis B: Environmental* 45, 181-187.
- Kasprzyk-Hordern, B., Andrzejewski, P, Dabrowska, A., Czaczyk, K. y Nawrocki, J. (2004). MTBE, DIPE, ETBE and TAME degradation in water using perfluorinated phases as catalysts for ozonation process. *Applied Catalysis B: Environmental* 51, 51-66.
- Lin, S., Chang, D.J., Wang, Ch.H. y Chen, Ch. (2003). Catalytic wet air oxidation of phenol by CeO<sub>2</sub> catalyst—effect of reaction conditions. *Water Research* 37, 793-800.
- Mishra, V.S., Mahajani, V.V. y Joshi, J.B. (1995). Wet Air Oxidation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 34, 2-48
- Neppolian, B., Junga, H., Choi, H., Lee, J. y Kang, J-W. (2002). Sonolytic degradation of methyl tert-butyl ether: the role of coupled fenton process and persulphate ion. *Water Research* 36, 4699-4708.
- Safarzadeh-Amiri, A. (2001). O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Treatment of Methyl-Tert-Butyl Ether (Mtbe) in Contaminated Waters. *Water Research* 35 (15), 3706–3714.
- Zhang, Z.L., Tsipouriari, V.A. y Efstathiou, A.M. (1996). Reforming of Methane with Carbon Dioxide to Synthesis Gas over Supported Rhodium Catalysts: I. Effects of Support and Metal Crystallite Size on Reaction Activity and Deactivation Characteristics. *Journal of Catalysis* 158, 51-63.