



Caracterización química y actividad catalítica para la oxidación de metano de catalizadores de Pd soportados sobre Ce_{0,5}Zr_{0,5}/SiO₂

Diego Trujillo^{1*}, Fabiana Ramirez¹, Victor Ferrer¹, Dora Finol¹, Francisco Domínguez¹, Miguel Ramos²

¹Instituto de Superficies y Catálisis (INSUC), Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Av. 16 con calle 67, Código Postal 4003A, Maracaibo, Venezuela.

²Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas, Km. 15 carretera Vía a la Cañada, Apartado 331, Edo. Zulia-Venezuela.

(*) diegodtr_2@hotmail.com

Recibido: 14/10/2013

Revisado: 27/12/2013

Aceptado: 28/12/2013

Resumen

Se prepararon catalizadores de Pd soportado sobre SiO₂, CeO₂/SiO₂ y Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_x/SiO₂ con cargas entre 0,1-0,5% p/p de Pd. Los catalizadores fueron caracterizados mediante XRF, XRD, TPR, quimisorción de CO y espectroscopia de infrarrojo de CO adsorbido (FTIR-CO). Se estudió la reacción de oxidación de CH₄ en condiciones estequiométricas (CH₄/O₂=0,5) y reductoras (CH₄/O₂=1,5). Los resultados de TPR y FTIR-CO sugieren que existe una fuerte interacción del Pd con el Ce o CeZr. La baja relación CO/Pd indicó la presencia de partículas grandes de PdO, las cuales resultaron ser las más activas para la reacción en condiciones estequiométricas y reductoras.

Palabras clave: FTIR-CO; oxidación de CH₄; óxido mixto CeZr; Pd; TPR

Abstract

Pd catalysts supported on SiO₂, CeO₂/SiO₂ and Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_x/SiO₂ were prepared with Pd content between 0,1-0,5% p/p. Catalysts were characterized by XRF, XRD, TPR, CO chemisorptions and infrared spectroscopy of adsorbed CO (FTIR-CO). The CH₄ oxidation reaction was studied by at stoichiometric (CH₄/O₂=0,5) and reducing (CH₄/O₂=1,5) conditions. The results of TPR and FTIR-CO suggest a strong interaction of Pd with Ce or CeZr. The low values of CO/Pd ratio showed the presence of large PdO particles, which were the most active for the reaction in stoichiometric and reducing conditions.

Keywords: FTIR-CO, CH₄ oxidation, CeZr mixed oxide, Pd, TPR

Introducción

La combustión incompleta producida en los motores de los vehículos representa la principal fuente de emisiones de hidrocarburos no quemados (HC) y de productos intermedios de oxidación parcial, como el monóxido de carbono (CO). Además, los combustibles fósiles contienen cantidades variables de nitrógeno, los cuales durante la combustión, se convierten en óxidos de nitrógeno (NO_x)¹. La utilización de sistemas catalíticos, especialmente los llamados "Three Way Catalysts" (TWC), permiten la disminución de las emisiones contaminantes a niveles más tolerables, al transformar estas emisiones en componentes menos nocivos como dióxido de carbono (CO₂), nitrógeno (N₂) y vapor de agua (H₂O),

Estos catalizadores están conformados por sustancias químicamente activas, específicamente metales nobles (Pt, Pd y Rh), soportados sobre un compuesto cerámico que por lo general es γ -alúmina, el cual está recubierto por una capa

amortiguadora que lo protege de los golpes y por un promotor redox, como el óxido de cerio (CeO₂). Los metales nobles como el Pd y el Pt han sido reconocidos como la fase activa por excelencia para este tipo de reacciones, promoviendo una oxidación completa con una alta estabilidad y actividad^{1,2}. La utilización de CeO₂ como promotor redox provee mejoras considerables en los TWC al promover la dispersión de los metales nobles, la reacción de desplazamiento del gas de agua y su peculiar capacidad para almacenar oxígeno debido a su bajo potencial de reducción^{3,4}. Sin embargo, la ceria al exponerse a temperaturas por encima de los 900 °C, tiende a sinterizar y a perder su estructura porosa^{5,6}. Asimismo, la alúmina presente en estos catalizadores puede interactuar con el promotor redox, formando fases mixtas tipo perovskita (CeAlO₃) cuando es sometida a elevadas temperaturas y ambientes reductores, estabilizando los iones Ce³⁺, reduciendo su capacidad redox^{7,8}.

La incorporación de Zr a la red tipo fluorita del CeO₂ promueve una alta estabilidad térmica, particularmente cuando forma un óxido mixto con la ceria⁹. La incorporación de ZrO₂ en la lámina del dióxido de cerio, produce una solución sólida CexZr1-xO₂ con mejores propiedades redox y capacidad de almacenamiento de oxígeno (Oxygen storage capacity, OSC) que las reportadas para el dióxido de cerio puro¹⁰⁻¹²,

Se ha propuesto el uso de la sílice como soporte del óxido mixto de CeZr dado su carácter de mayor inercia comparada con la alúmina, lo que evitaría la pérdida del promotor redox por interacción con el soporte¹³. En esta investigación se estudió el efecto de los soportes SiO₂, CeO₂/SiO₂ y Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_x/SiO₂ sobre las propiedades estructurales y químicas, así como la actividad catalítica de catalizadores de Pd soportado para su posible aplicación en la depuración de los gases de combustión de los vehículos automotores. Se prepararon catalizadores de Pd con cargas de 0,1 y 0,5% p/p empleando como promotor redox el óxido mixto de CeZr con una composición molar 50% Ce y 50% Zr,

Parte experimental

Preparación de los catalizadores

El soporte SiO₂ (Fisher Scientific, 60-100 mesh) fue calcinado a 700°C por 4h. La sílice fue impregnada siguiendo el método de impregnación a humedad incipiente con soluciones acuosas de Ce(NO₃)₃·6H₂O 0,17M (Across, 99,5%) y ZrCl₄ 0,13M (Across, 98%) en cantidades adecuadas para obtener distintos soportes con una composición de 16,7% p/p de CeO₂, ZrO₂ o mezcla de ambos en relación molar Ce/Zr=1. Culminada la impregnación, las muestras se calcinaron a 700°C por 4h obteniéndose los soportes: SiO₂ (Si), CeO₂/SiO₂ (Ce/Si), ZrO₂/SiO₂ (Zr/Si) y Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_x/SiO₂ (CeZr/Si). Posteriormente, los soportes fueron impregnados con una solución acuosa de PdCl₂ 0,013M (Aldrich) en HCl 0,1M, en cantidades adecuadas para obtener las cargas nominales de 0,1 y 0,5 % p/p de Pd. Adicionalmente, con el propósito de estudiar el efecto de utilizar una sal precursora de Pd no clorada, se preparó una muestra de 0,5%Pd/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_x/SiO₂ empleando una solución de Pd(NO₃)₂·2H₂O 0,024 M (Alfa Aesar, 99,9%). Finalmente, las muestras impregnadas con sales de Pd fueron calcinadas a 500°C durante 2h, obteniéndose las muestras:

0,1%Pd/SiO₂ (0,1Pd/Si),

0,5%Pd/SiO₂ (0,5Pd/Si),

0,1%Pd/CeO₂/SiO₂ (0,1Pd/Ce/Si),

0,5%Pd/CeO₂/SiO₂ (0,5Pd/Ce/Si),

0,1%Pd/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_x/SiO₂ (0,5Pd/CeZr/Si),

0,5%Pd/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_x/SiO₂ (0,5Pd/CeZr/Si)

y la muestra de referencia preparada con Pd(NO₃)₂·2H₂O 0,5%Pd/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_x/SiO₂ (0,5Pd/CeZr/Si(N)),

Fluorescencia de rayos X (XRF),

Este análisis se realizó en un espectrómetro SHIMADZU EDX-700HS, trabajando en base seca y alto vacío,

Difracción de rayos X (XRD),

Se empleó un difractómetro Bruker D8 Focus, operando con una radiación CuK α a 40kV y 40mA ($\lambda=0,15406\text{nm}$), una velocidad de barrido de $0,92^\circ 2\theta \text{min}^{-1}$ con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y un tiempo por paso de 1,3s. Los difractogramas fueron registrados prensando las muestras en un portamuestra de dispersión. El tamaño de cristal (D_{XRD}) fue determinado usando el pico de difracción del plano (1 1 1) del CeO₂ y la ecuación de Scherrer⁷:

$$D_{\text{XRD}} = \frac{K\lambda}{FWHM(S) \times \cos(\theta)} \quad (1)$$

donde λ es la longitud de onda CuK α , θ el ángulo de difracción, K es el factor de forma de cristal y su valor es 1,0 y β el ancho a la altura media del pico de difracción (FWHM), determinado mediante la ecuación:

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad (2)$$

donde B es el FWHM relacionado con la muestra y b es el FWHM originado por el instrumento y calculado mediante la función instrumental del equipo de rayos X,

La determinación del parámetro de celda se calculó a partir de datos de difracción utilizando la ley de Bragg¹⁴:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (3)$$

donde n es un número entero, generalmente 1,0 y d_{hkl} es la distancia entre los planos de la red cristalina θ . De esta manera y asumiendo un sistema cúbico sencillo, es posible determinar el parámetro de celda (a_0):

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4)$$

En donde h, k y l corresponden al índice de Miller del plano en estudio, que en este caso sería el plano (1 1 1),

Reducción a temperatura programada (TPR)

Los perfiles de TPR fueron registrados en una línea de acero inoxidable acoplada a un TCD, 100mg de muestra fueron pretratados mediante un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 550°C ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) en un flujo de 30ml min^{-1} de una mezcla de O₂ (5%)/He durante 1h. Posteriormente, la muestra se enfrió hasta 150°C en el mismo flujo; para luego cambiar a un flujo de 30ml min^{-1} de Ar (99,999%), y llevarla hasta temperatura ambiente,

Luego el catalizador fue enfriado hasta -50°C , por medio de una trampa de isopropanol- N_2 líquido, Alcanzada dicha temperatura se conmutó el flujo a una mezcla de H_2 (5,22%)/Ar (30ml min^{-1}) y se removió la trampa fría, dando así inicio al registro de consumo de H_2 . En la primera etapa el calentamiento se realizó de forma libre desde temperatura sub-ambiente hasta 25°C y la segunda se realizó en forma controlada desde 25 hasta 850°C , con una rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. El consumo de H_2 se calculó con base en los perfiles de reducción y la calibración del detector con CuO ,

Quimisorción de CO

Se emplearon 100mg de muestra los cuales fueron secados en un flujo de 30ml min^{-1} de Ar durante 1h a 120°C . Seguidamente, la muestra fue reducida en flujo de 30ml min^{-1} de H_2 (95%)/Ar desde 120 hasta 400°C ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) manteniendo la temperatura a 400°C durante 1h. Finalizada la reducción, se disminuyó la temperatura hasta 300°C en el mismo flujo de H_2 (95%)/Ar y se conmutó a Ar manteniéndolo durante 30min para luego enfriar hasta temperatura ambiente. Seguidamente se enviaron los pulsos de CO ($2,41\mu\text{mol}$) al reactor, hasta no registrarse adsorción de CO. La cantidad de CO quimisorbido se expresó como la relación CO/Pd,

Espectroscopía de infrarrojo de CO adsorbido (FTIR-CO)

Para la prueba de FTIR de CO adsorbido se utilizaron 38mg de muestra en forma de pastilla, la cual fue sometida al mismo tratamiento descrito en la quimisorción de CO. Terminado el tratamiento, la pastilla se enfrió hasta temperatura ambiente, y se continuó evacuando en Ar durante 15min. Posteriormente se sometió a un flujo continuo de CO (30ml min^{-1}) a presión atmosférica durante 5 min. Nuevamente, se dejó en Ar durante 30min y se tomó el espectro, mediante un espectrofotómetro Shimadzu modelo IR Prestige-21 de un sólo haz, empleando el detector de alta sensibilidad MCT (Hg-Cd-Te) enfriado con N_2 líquido,

Actividad catalítica

La prueba de oxidación de metano fue llevada a cabo desde temperatura ambiente hasta los 700°C , 50mg de muestra fueron dispuestas en un reactor de cuarzo entre dos lechos de lana de cuarzo, y fue pretratada mediante un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 550°C ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) en un flujo de 30ml min^{-1} de una mezcla de O_2 (5%)/He durante 1h. Posteriormente, el reactor se alimentó con una mezcla de gases constituida por CH_4 (99,99%) y O_2 (5,5%)/He, en proporción estequiométrica ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 0,5$) o reductora ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1,5$). A la salida del reactor, se analizó la composición de CH_4 en la mezcla gaseosa mediante un cromatógrafo de gases Perkin Elmer

Clarus 500, utilizando el detector de ionización a la llama y una columna capilar de tamiz molecular 5A,

Resultados y discusión

La composición química de las muestras preparadas obtenidas mediante fluorescencia de rayos X se registra en la tabla 1,

Tabla 1: Composición química (% p/p) de las muestras,

Muestras	CeO ₂	ZrO ₂	Pd	SiO ₂
Ce/Si	14,16	-	-	85,84
Zr/Si	-	13,31	-	86,69
CeZr/Si	7,41	5,04	-	87,55
0,1Pd/Si	-	-	0,14	99,86
0,5Pd/Si	-	-	0,56	99,44
0,1Pd/Ce/Si	14,35	-	0,11	85,54
0,1Pd/CeZr/Si	7,2	4,71	0,09	88,00
0,5Pd/Ce/Si	12,62	-	0,42	86,96
0,5Pd/CeZr/Si	7,09	4,56	0,41	87,94
0,5Pd/CeZr/Si(N)	7,68	3,72	0,43	88,17

Se observa que para las muestras que contienen Ce, Zr y CeZr la composición total de estos óxidos se encontraron entre 12-14% p/p, valores ligeramente inferiores al 16,7% p/p formulado durante la impregnación de las muestras. En la preparación del óxido mixto se consideró una relación molar Ce/Zr = 1 (relación molar Ce/Zr = 1,5) correspondiente a la fórmula química $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_x$, considerando que todo el cerio y el zirconio adicionado forman parte del óxido mixto. En base a los resultados de XRF, se determinó la fórmula química experimental del óxido mixto preparado, obteniéndose la fórmula $\text{Ce}_{0,49}\text{Zr}_{0,51}$ que al compararse con la fórmula química obtenida a partir de los valores nominales, no presentan una diferencia marcada con respecto a éste,

Los patrones de difracción para los soportes preparados se muestran en la figura 1. En todos los patrones se observa la presencia de una señal amplia con máximo entre los 18 a $20^{\circ} 2\theta$, característica de la naturaleza amorfa de la sílice¹⁵. En el patrón de difracción de la muestra Ce/Si (figura 1b), se observó una señal intensa a $28,8^{\circ}$, correspondiente al plano (1 1 1) de la estructura tipo fluorita del CeO_2 ⁷ y dos señales de menor intensidad alrededor de los $48,2^{\circ}$ y $57,1^{\circ}$, atribuidas a los planos de reflexión (2 2 0) y (2 2 2) del CeO_2 , respectivamente¹⁶. Para el soporte de referencia Zr/Si (Figura 1c), se registraron señales de mayor intensidad a ángulos 2θ de $30,4$ y $50,5^{\circ}$, característicos de la zirconia¹⁷. Todas las señales características del CeO_2 fueron observadas en el patrón de difracción del óxido mixto de CeZr/Si (figura 1d) con una menor intensidad,

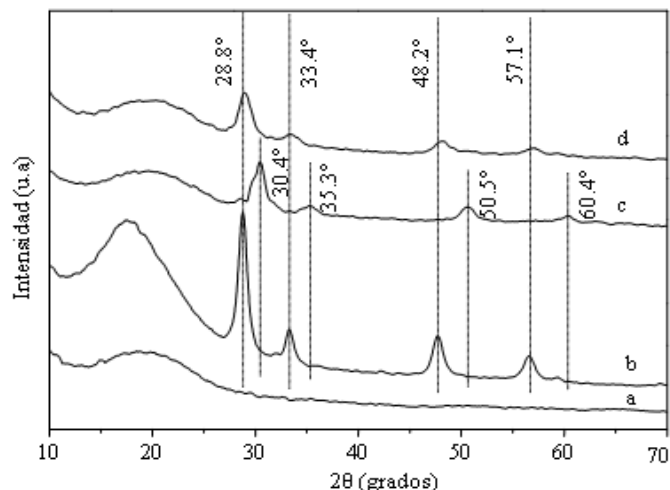


Fig. 1: Difractogramas de los soportes: Si (a), Ce/Si (b), Zr/Si (c) y CeZr/Si (d),

La figura 2 presenta un estudio más detallado del patrón de difracción para estas muestras, Se observa que la señal de difracción del CeZr/Si sufre un leve desplazamiento a ángulos mayores al compararlo con el reportado para la muestra de Ce/Si, En la Tabla 2 se presenta el parámetro de celda, distancia interplanar y tamaño de cristal correspondiente al plano (1 1 1) del CeO₂ para las muestras Ce/Si y CeZr/Si, Puede observarse como la incorporación de Zr a la red del cerio produce una leve disminución en la distancia interplanar, parámetro de celda y diámetro de partícula promedio con respecto a la muestra de ceria sin modificar, La diferencia en el diámetro de partícula reportado para estos soportes, estaría relacionado con el contenido de CeO₂ de las muestras, tal y como fue reportado por Damyanova y col,¹⁷ quienes estudiaron catalizadores de CeO₂-Al₂O₃ con diferentes cargas de CeO₂, Estos investigadores concluyeron que el tamaño de partícula de la fase cristalina depende de la carga de CeO₂ y la temperatura de calcinación, basándose en el hecho de que las muestras calcinadas a 773K revelan cristales de menor tamaño de CeO₂, Por otra parte, Reddy y col,¹⁸ prepararon muestras de CeO₂/SiO₂, Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/SiO₂, Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂/SiO₂ y Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/SiO₂ y las caracterizaron mediante difracción de rayos X, Los investigadores observaron un desplazamiento en la señal correspondiente al plano (1 1 1) del CeO₂ que incrementaba con el contenido de Zr, éste a su vez producía una disminución en el parámetro de celda de cada muestra con respecto al obtenido para el soporte CeO₂/SiO₂, tal y como reportan nuestros resultados, Los autores concluyeron que este comportamiento es debido a la distorsión de la red del CeO₂, producto de la sustitución de iones Ce⁴⁺ por iones Zr⁴⁺ dado su menor radio iónico (0,84Å para Zr⁴⁺ y 0,97Å para Ce⁴⁺), Dicho comportamiento, junto con la ausencia de señales características de la zirconia libre en dicha muestra, estaría indicando la formación del óxido mixto CeZr, debido a la inserción del Zr a la red del Ce¹⁹,

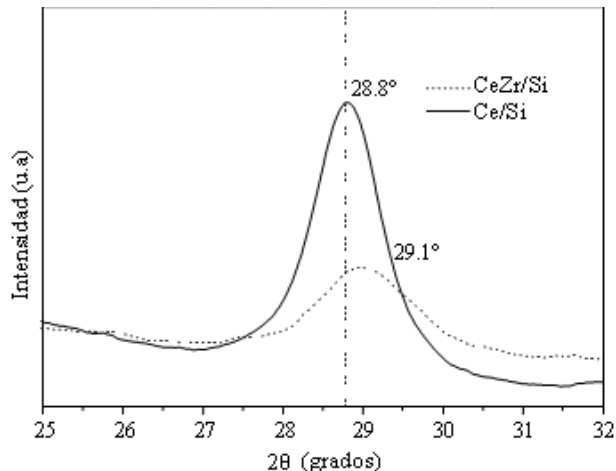


Fig. 2: Difractogramas en el rango 25-32 grados 2θ para los soportes de Ce/Si, CeZr/Si,

Tabla 2: Distancia interplanar (d_{111}), parámetro de celda (a_0) y diámetro de partícula promedio (D_{XRD}) correspondiente al plano (1 1 1) del CeO₂,

Muestra	d_{111} (Å)	a_0 (Å)	D_{XRD} (nm)
Ce/Si	3,1345	5,42	8,5
CeZr/Si	3,1059	5,37	6,3

Los perfiles de TPR de los soportes se muestran en la figura 3, y los consumos de H₂ teóricos y experimentales determinados en los ensayos TPR se recogen en la tabla 3, La sílice (figura 3a) presenta una señal poco intensa a los 737°C, atribuida a la deshidroxilación del soporte²⁰, La muestra Ce/Si (figura 3b) presenta una señal amplia que inicia aproximadamente a 350°C con máximos alrededor de los 590 y 777°C, correspondientes a la reducción de Ce⁴⁺ superficial y másico, respectivamente²¹, En el perfil de la muestra CeZr/Si (figura 3c) se observa que la señal atribuida a la reducción de Ce⁴⁺ superficial se desplaza a menores temperaturas, indicando que la incorporación del Zr a la formulación del CeO₂, promueve la reducción de esta especie a menores temperaturas²²,

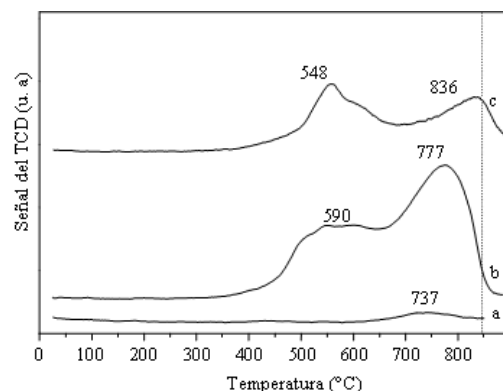


Fig. 3: Perfiles de TPR para los soportes: Si (a), Ce/Si (b) y CeZr/Si (c),

La muestra 0,1Pd/Si (figura 4a) presentó una señal de reducción muy débil a 64°C, mientras que para la muestra 0,5Pd/Si (figura 4b) se obtuvo una señal a 78°C. Las señales de reducción obtenidas a temperaturas menores a los 100°C, corresponden a la reducción de partículas de PdO, siendo las partículas más grandes las reducidas a menor temperatura^{3,23}. Para la muestra 0,1Pd/Si, la diferencia entre los consumos de H₂ teórico y experimental (tabla 3), correspondientes a la reducción total de PdO, podría sugerir que no todo el paladio se encuentra oxidado. Para la muestra 0,1Pd/Ce/Si (figura 4c) se observan señales de reducción con máximos a 150, 471 y 757°C. La señal a 150°C puede ser atribuida a la reducción de partículas pequeñas de PdO, junto con la reducción de iones Ce⁴⁺ superficiales. Tomando en cuenta que el consumo de H₂ a bajas temperaturas es superior al teórico de PdO para esta muestra, puede sugerirse que el Pd estaría catalizando la reducción de Ce⁴⁺ superficial a menores temperaturas vía H₂ spillover^{12,22}. La señal observada a 471°C está relacionada con la reducción de los iones Ce⁴⁺ superficiales, la cual se desplazó a más baja temperatura producto del efecto promotor del Pd, mientras que la señal a 757°C se atribuye a la reducción de los iones Ce⁴⁺ másicos. El perfil de la muestra 0,5Pd/Ce/Si (figura 4d) es similar al observado para la muestra 0,1Pd/Ce/Si, pero presenta una señal amplia de reducción a bajas temperaturas, con dos máximos (78 y 130°C) asociados a la reducción de partículas de PdO de distintos tamaños, junto a la reducción de iones Ce⁴⁺ superficiales. La muestra 0,1Pd/CeZr/Si (figura 4e) presenta una amplia señal de reducción con un máximo a 148°C, atribuida a la reducción simultánea de partículas pequeñas de PdO e iones Ce⁴⁺ superficiales reducidos vía H₂ spillover. Las muestras con mayor carga de Pd presentan un comportamiento muy similar para el consumo de H₂ a bajas temperaturas, asignada a la reducción de partículas de PdO de distinto tamaño. En el caso de la muestra de referencia 0,5Pd/CeZr/Si (N) (figura 4g), se presenta una señal de reducción a temperatura subambiente de mayor intensidad respecto a la muestra 0,5Pd/CeZr/Si (Figuras 4f), indicando que la sal precursora utilizada estaría promoviendo la presencia de partículas más grandes de PdO.

Todas las señales de reducción para las muestras de Pd soportadas presentan una pequeña depresión centrada aproximadamente a 70°C, Karski y col,²⁴ en el estudio del perfil de reducción de una muestra 5%Pd/SiO₂, reportaron dos picos solapados a bajas temperaturas en el rango de 25-100°C, atribuyendo la señal observada a 49°C a la desorción de la fase β-PdH_x formada durante la reducción de PdO débilmente enlazado, y la segunda señal a 55°C, fue atribuida a la reducción de PdO enlazado fuertemente al soporte. Asimismo, Ferrer²⁵, realizó pruebas de reducción a temperatura programada para el sistema Pd/Ce_{0,39}Zr_{0,61}O_x/SiO₂ con cargas de 0,5, 1 y 1,5 %p/p de Pd. Para estos

sistemas, reportó señales a temperaturas de 67 y 76°C, relacionadas con la reducción de partículas grandes de PdO y la descomposición de la fase β-PdH_x, respectivamente. Con la finalidad de observar esta última señal, se disminuyó la rampa de calentamiento empleada en el registro de consumo de H₂ de 10 a 5°C min⁻¹. Los resultados de esta prueba mostraron la señal de descomposición de la fase β-PdH_x, indicando entonces que la descomposición de la fase estaba solapada con la señal de reducción de PdO. Considerando lo reportado por estos investigadores, la ligera depresión observada en las muestras puede ser atribuida a la descomposición de la fase β-PdH_x, cuya señal estaría solapada junto a la señal de reducción de PdO.

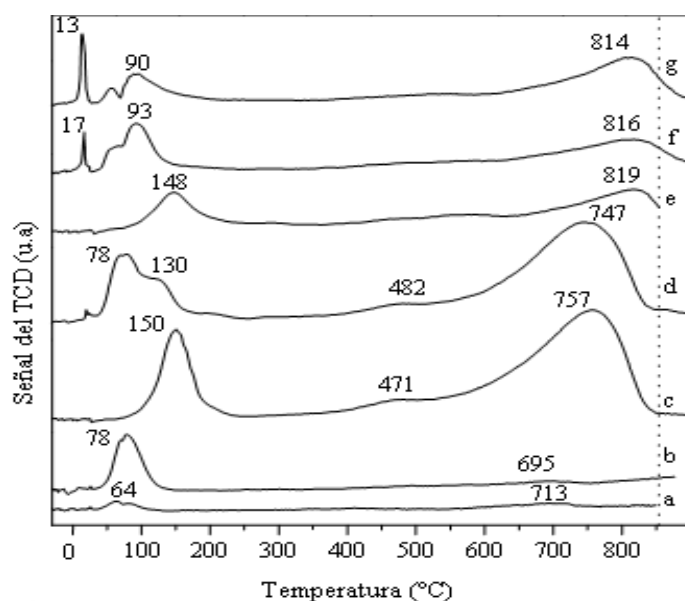


Fig. 4: Perfiles de TPR para las muestras: 0,1Pd/Si (a), 0,5Pd/Si (b), 0,1Pd/Ce/Si (c), 0,5Pd/Ce/Si (d), 0,1Pd/CeZr/Si (e), 0,5Pd/CeZr/Si (f) y 0,5Pd/CeZr/Si (N) (g).

Los valores de la relación CO/Pd son reportados en la tabla 3. Los soportes no registraron quimisorción de CO, por lo tanto la quimisorción de CO corresponde sólo al Pd. Las muestras con menor carga de Pd reportaron menor adsorción de CO respecto a las de mayor carga, a pesar de que los perfiles de TPR indicaron la presencia de partículas más pequeñas y mejor dispersas, lo cual sugiere un débil interacción del CO con el Pd presente. Las muestras soportadas sobre sílice reportaron las relaciones CO/Pd más bajas, atribuidas a la presencia de débiles interacciones metal-soporte, mientras que los valores de la relación CO de las muestras soportadas sobre Ce/Si o CeZr/Si podrían estar relacionados con la interacción preferencial del Pd con el CeO₂ o Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_x más que con la sílice²⁶. La diferencia en la relación de CO/Pd para las muestras de 0,5Pd/CeZr/Si y 0,5Pd/CeZr/Si (N), indican una baja dispersión para la muestra impregnada con la sal de Pd(NO₃)₂ en comparación con las muestras impregnadas con PdCl₂. Daley y col,¹⁶ estudiaron la influencia de los

tratamientos de oxiclación sobre el comportamiento redox en catalizadores de Pd-Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ y encontraron altas dispersiones cuando los catalizadores se preparaban a partir de PdCl₂ como sal precursora de Pd. Esta mejora en la dispersión se atribuyó a la interacción entre los grupos hidroxilos del soporte y los aniones de la sal precursora, mientras que las bajas dispersiones obtenidas se generaron cuando se utilizó Pd(NO₃)₂, la cual fue relacionada con la ausencia de dichas interacciones. Los perfiles de TPR de estas muestras (figuras 4f-g) indicaron la presencia de partículas grandes de PdO, resaltando la intensa señal a baja temperatura obtenida para la muestra 0,5Pd/CeZr/Si (N) comparada con los otros perfiles de TPR. Este resultado se correlaciona con los valores de CO/Pd reportados, dado que la presencia de partículas grandes o de aglomerados de PdO es consecuencia de una baja dispersión,

En la figura 5 se muestran los espectros IR de CO adsorbido para las muestras de Pd soportadas. La muestra 0,1Pd/Si (figura 5a) no presenta bandas de adsorción, mientras que en las muestras 0,1Pd/Ce/Si y 0,1Pd/CeZr/Si (figura 5c, 5e) se observan bandas de adsorción de menor intensidad respecto a sus análogas de mayor carga, lo que podría sugerir una débil interacción del CO con el Pd de estas muestras. La muestra 0,5Pd/Si (figura 5b) presenta bandas a 2087 y 1976cm⁻¹, correspondientes a la adsorción de CO en forma lineal y puente, respectivamente²⁷. Los espectros de las muestras 0,5Pd/Ce/Si y 0,5Pd/CeZr/Si (figura 5d,f) presentan bandas comunes a 2097 y 1976cm⁻¹, asignadas a la adsorción de CO en forma lineal y puente, respectivamente, junto a una nueva banda a 2151cm⁻¹, atribuida a la adsorción de CO sobre Pd²⁺²⁷.

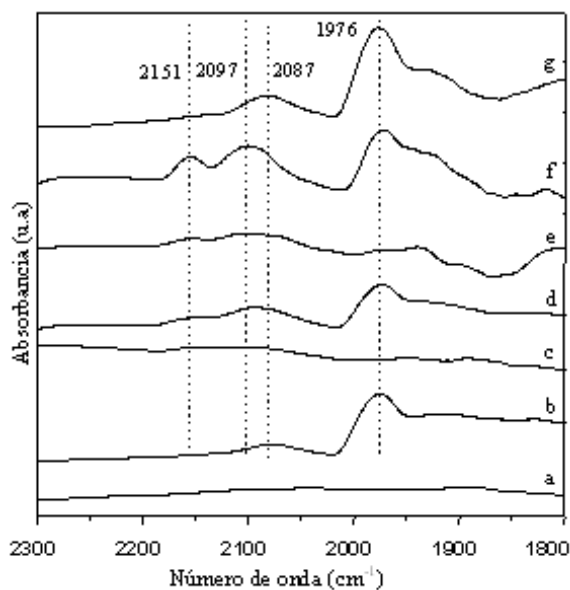


Fig. 5: Espectros de IR de CO adsorbido para las muestras: 0,1Pd/Si (a), 0,5Pd/Si (b), 0,1Pd/Ce/Si (c), 0,5Pd/Ce/Si (d), 0,1Pd/CeZr/Si (e), 0,5Pd/CeZr/Si (f) y 0,5Pd/CeZr/Si (N) (g),

La presencia de especies de Pd con un alto grado de oxidación puede atribuirse al efecto del CeO₂, que al interactuar con el Pd podría mantenerlo en un estado oxidado, mientras que el aumento en la intensidad de estas bandas para la muestra soportada sobre CeZr/Si, permite establecer que la presencia del óxido mixto favorece la formación de especies de PdO de naturaleza distinta a las observadas en las muestras soportadas sobre Ce/Si, al promover la presencia de especies Pd²⁺ en el sistema. La muestra 0,5Pd/CeZr/Si (N) (figura 5g) presenta las mismas bandas correspondientes a la adsorción de CO lineal (2087cm⁻¹) y puente (1976cm⁻¹). La diferencia en el comportamiento de esta muestra con respecto a las preparadas con PdCl₂, estaría indicando un efecto importante sobre la naturaleza de las especies de Pd presentes, en función de la sal de Pd empleada,

La figura 6 muestra las curvas de conversión de CH₄ en función de la temperatura para los soportes y los catalizadores preparados en condiciones estequiométricas y reductoras. La tabla 2 reporta la temperatura de light off (T_{light off}) correspondiente al 50% de conversión. En condiciones estequiométricas, los soportes Ce/Si y CeZr/Si (figura 6-1A) no mostraron actividad suficiente para alcanzar el 50% de conversión. La incorporación de Zr a la formulación no generó cambios importantes en la actividad catalítica de los soportes. La incorporación de Pd como fase activa introduce cambios notables en la actividad catalítica bajo condiciones estequiométricas para todos los soportes estudiados (figura 6-2A), específicamente para las muestras de Pd soportadas sobre Ce/Si y CeZr/Si. Para cada tipo de soporte, a excepción de las muestras soportadas sobre sílice, se presenta una disminución en la T_{light off} con el incremento en la carga de Pd (tabla 3), indicativo de que cargas mayores de Pd favorecen la actividad para la combustión de CH₄. La muestra 0,5Pd/CeZr/Si (N) presentó el mejor comportamiento catalítico reportando una T_{light off} = 358°C. Este comportamiento estaría asociado a la presencia de partículas grandes de PdO, tal y como lo corroboran los perfiles de TPR (figura 4g) y la relación CO/Pd (0,16) reportada para el sistema,

En condiciones ricas en CH₄, la muestra Ce/Si (figura 6-1B) presentó una disminución considerable de su actividad, mientras que la actividad de la muestra CeZr/Si se mantiene igual. Estos resultados sugieren que para el catalizador Ce/Si, el oxígeno presente en la mezcla de reacción juega un papel importante para la oxidación de CH₄, bajo un ambiente en donde su presencia es limitada. En condiciones reductoras (figura 6-2B), las muestras de Pd de mayor carga, a excepción de la soportada sobre Si, presentan una mejora sobre su actividad catalítica con respecto a sus análogas en condiciones estequiométricas. Las muestras 0,5Pd/Ce/Si y 0,5Pd/CeZr/Si mostraron una disminución en la T_{light off} de 24 y 89°C (tabla 3), respectivamente. Asimismo, para la muestra

0,5Pd/CeZr/Si (N) las $T_{\text{light off}}$ son prácticamente las mismas, independientemente de las condiciones de la alimentación utilizadas.

Garbowsky y col.²⁸, estudiaron la actividad catalítica de un catalizador (1,95%) Pd/Al₂O₃ bajo un ambiente reductor (CH₄/O₂ = 1) a 600°C. Estos investigadores observaron mejoras en la actividad catalítica promovida por un “efecto activador” sobre la muestra influenciado por la corriente de reactantes. Pruebas de microscopía electrónica revelaron un incremento en el tamaño de cristal de las partículas de Pd, así como mejoras en su cristalinidad. Los autores sugirieron que durante la combustión de CH₄ en condiciones reductoras, es posible que ocurra una reconstrucción de la fase metálica, incrementando el número de sitios activos. La muestra 0,1Pd/CeZr/Si presentó una disminución considerable sobre su actividad en condiciones reductoras al reportar un aumento en la $T_{\text{light off}}$ de 120°C, sugiriendo que aun bajo un ambiente reductor, donde puede favorecerse la formación de aglomerados de Pd, la baja carga de Pd tiene un efecto desfavorable en la oxidación de CH₄. La influencia de la corriente alimentada al catalizador sobre su actividad se hace más evidente en la muestra 0,5Pd/CeZr/Si, donde se reportó una disminución en la $T_{\text{light off}}$ de aproximadamente 100°C en condiciones reductoras comparada cuando se realizó la prueba en condiciones estequiométricas. Sin embargo, no

hubo un cambio apreciable en la actividad catalítica de la muestra 0,5Pd/CeZr/Si (N), registrándose solo una variación de 4°C en la $T_{\text{light off}}$. Comparando las curvas de conversión para las muestras 0,5Pd/CeZr/Si y 05Pd/CeZr/Si (N), parecen apoyar lo reportado por estos investigadores. Los resultados de quimisorción de CO reportaron una mejor dispersión del metal en las muestras preparadas con PdCl₂ como sal precursora. Por otra parte, los perfiles de TPR de la muestra preparada con Pd(NO₃)₂ reportaron la presencia de partículas grandes de PdO. Así, al hacer pasar una corriente reductora, rica en CH₄, se estaría promoviendo la formación de aglomerados de Pd más grandes similares al de las partículas de Pd presentes en la muestra 0,5Pd/CeZr/Si (N), tal y como refleja la semejanza registrada en las $T_{\text{light off}}$ para estas dos muestras en condiciones reductoras.

Otra hipótesis posible estaría relacionada con las reacciones que pueden ocurrir sobre las muestras bajo condiciones deficientes en oxígeno. En este sentido, Lyubovsky y col.²⁹ estudiaron la actividad catalítica de catalizadores de Pd soportado sobre Al₂O₃ para la combustión de metano en condiciones ricas y pobres en oxígeno. Estos autores observaron un aumento en la conversión de metano cuando la muestra era expuesta a un ambiente deficiente en oxígeno en comparación a aquella

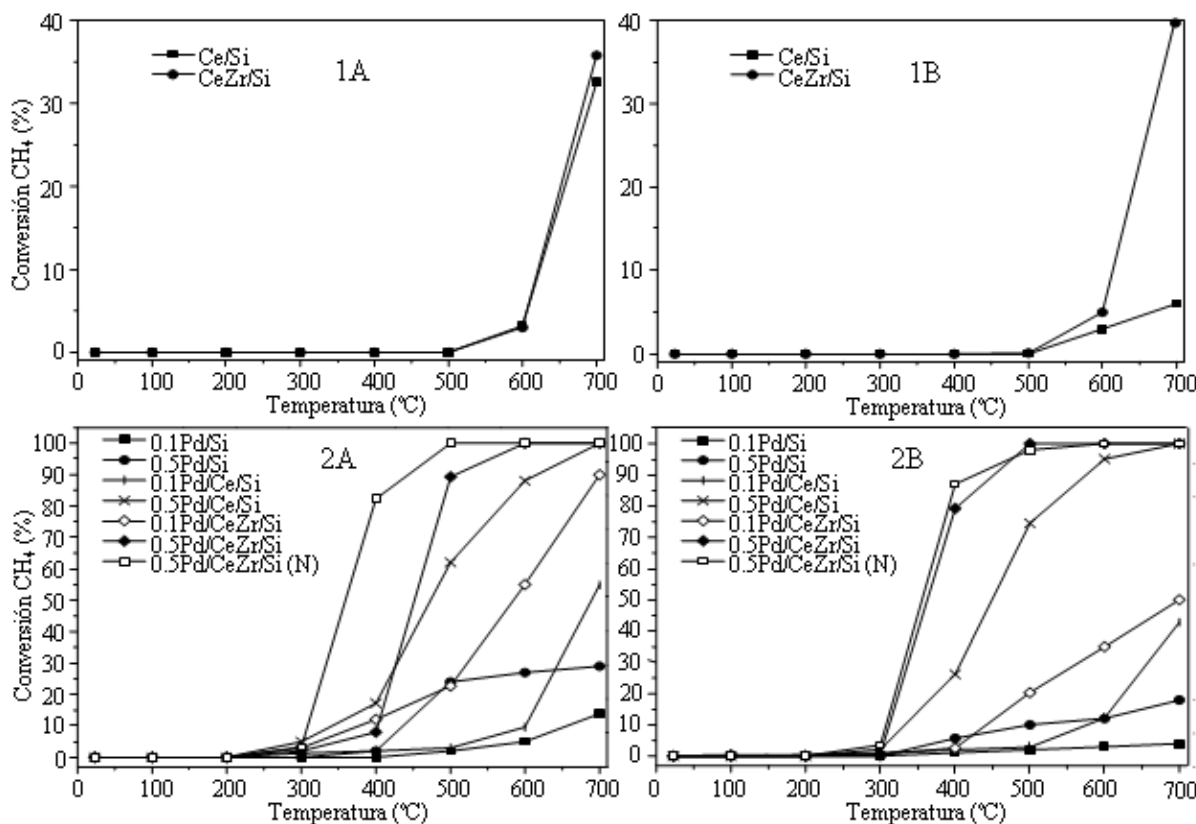


Fig. 6: Curvas de conversión de CH₄ vs temperatura bajo condiciones estequiométricas (A) (CH₄/O₂= 0,5) y reductoras (B) (CH₄/O₂= 1,5),

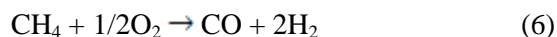
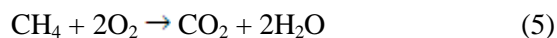
Tabla 3: Consumo de H₂, relación CO/Pd y temperatura de light off de los catalizadores preparados,

Muestra	Consumo I*	Consumo II*	Consumo teórico		Relación CO/Pd	T _{lightoff} (°C)	
	(T<200°C)	(200-850°C)	PdO ⁺	CeO ₂ ⁺		Relación CH ₄ /O ₂	
	μmol H ₂ g ⁻¹	μmol H ₂ g ⁻¹	μmol H ₂ g ⁻¹	μmol H ₂ g ⁻¹		0,5	1,5
Si	-	30,7	-	-	-	-	-
Ce/Si	-	407,3	-	411,3	-	-	-
CeZr/Si	-	214,5	-	215,3	-	-	-
0,1Pd/Si	5,7	0,1	13,1	-	0,04	-	-
0,5Pd/Si	52,6	2,8	52,6	-	0,07	-	-
0,1Pd/Ce/Si	113,2	315,9	10,3	416,9	0,18	680	-
0,5Pd/Ce/Si	123,9	279,5	39,5	365,8	0,22	472	448
0,1Pd/CeZr/Si	66,4	122,1	8,4	209,2	0,21	580	700
0,5Pd/CeZr/Si	75,1	122,1	38,5	205,9	0,33	450	361
0,5Pd/CeZr/Si (N)	57,9	129,7	40,4	223,1	0,16	358	354

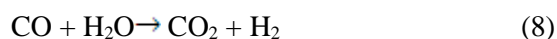
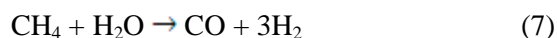
* Consumo de H₂ calculado a partir de los perfiles de TPR.

⁺ Consumo teórico para reducción de PdO y CeO₂ calculado a partir de los datos de XRF y estequiometría PdO/H₂=1 y CeO₂/H₂=2.

sometida a una corriente con mayor cantidad de oxígeno, el cual atribuyeron a la presencia de intermedios de CO e H₂ sobre la superficie del metal que resultarían ser más activos que el óxido de Pd. Los investigadores señalaron que, bajo condiciones ricas en combustibles, puede ocurrir tanto la oxidación total como parcial de metano, en donde la selectividad hacia esta última se vería favorecida con el aumento en la temperatura:



Por otra parte, Bounechada y col.³⁰ estudiaron la oxidación de metano en catalizadores de Pd-Rh/CeZr/Al₂O₃ mediante cambios periódicos de condiciones pobres y ricas en combustible en la corriente de alimentación. Los investigadores reportaron un aumento en la conversión de metano cuando ocurría el cambio de condiciones pobres a ricas en combustible, fenómeno que atribuyeron a la formación de productos de reformado de metano y de desplazamiento de gas de agua, favorecida por la presencia del óxido mixto de CeZr:



Considerando lo reportado por estos grupos de investigadores, no se descarta la posibilidad de que durante las pruebas de actividad catalítica, en las condiciones reductoras realizadas en esta investigación, estén ocurriendo reacciones paralelas a la oxidación total de metano, al observarse un aumento en la actividad catalítica bajo estas condiciones sólo para las muestras con la más alta carga de Pd y con presencia de Ce en su composición

(0,5Pd/Ce/Si y 0,5Pd/CeZr/Si), exceptuando el catalizador de 0,5Pd/CeZr/Si (N).

Conclusiones

Los resultados de XRD mostraron la formación del óxido mixto de CeZr. Los perfiles de TPR mostraron mejoras notables en la reducibilidad del CeO₂ por la incorporación de Zr en su red. Los valores de la relación CO/Pd fueron relativamente bajos, sugiriendo una baja dispersión del metal. Los espectros IR indicaron que la presencia de Ce modifica la naturaleza de las especies de Pd presentes, favorecida por la incorporación de Zr. La reacción de oxidación de CH₄ se favoreció con altas cargas de Pd, tanto en condiciones estequiométricas como reductoras. El catalizador 0,5Pd/CeZr/Si (N) mostró ser el más activo al reportar la más baja T_{light off} en ambas condiciones (T_{Light off} ≅ 355°C), que se correlacionó con la presencia de cristales grandes de PdO, reportados en las pruebas de TPR y quimisorción de CO.

Referencias

1. R Heck, R Farrauto. Automobile exhaust catalysts. **Appl. Catal. A: General**, **221(1-2)**, 443-457 (2001).
2. M Luo, X Zheng. Redox behaviour and catalytic properties of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂-supported palladium catalysts. **Appl. Catal. A: General**, **189(1)**, 15-21 (1999).
3. K Muto, N Katada, M Niwa. Complete oxidation of methane on supported palladium catalyst: Support effect. **Appl. Catal. A: General**, **134(2)**, 203-215 (1996).
4. M Yao, R Baird, F Kunz, T Hoosty. An XRD and TEM investigation of the structure of alumina-supported ceria-zirconia. **J. Catal.**, **166(1)**, 67-74 (1997).

5. A Trovarelli, C Leitenburg, M Boaro, G Dolcetti. The utilization of ceria in industrial catalysis. **Catal. Today**, **50(2)**, 353-367 (1999).
6. J González, M Gutiérrez, J Marc, J Botas, M González, G Blanchard. Contribution of cerium/zirconium mixed oxides to the activity of a new generation of TWC. **Appl. Catal. B: Environmental**, **22(3)**, 167-178 (1999).
7. S Damyanova, C Perez, M Schmal, J Bueno. Characterization of ceria-coated alumina carrier. **Appl. Catal. A: General**, **234(1-2)**, 271-282 (2002).
8. A Piras, A Trovarelli, G Dolcetti. Remarkable stabilization of transition alumina operated by ceria under reducing and redox conditions. **Appl. Catal. B: Environmental**, **28(2)**, L77-L81 (2000).
9. J Kašpar, P Fornasiero, M Graziani. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. **Catal. Today**, **50(2)**, 285-298 (1999).
10. J Kašpar, P Fornasiero, G Balducci, N Di Monte, N Hickey, B Sergio. Effect of ZrO₂ content on textural and structural properties of CeO₂-ZrO₂ solid solutions made by citrate complexation route. **Inorg. Chim. Act.**, **349(1)**, 217-226 (2003).
11. G Balducci, J Kašpar, P Fornasiero, M Graziani, M Saiful Islam, J Gale. Computer simulation studies of bulk reduction and oxygen migration in CeO₂-ZrO₂ solid solutions. **J. Phys. Chem. B**, **101(10)**, 1750-1753 (1997).
12. P Fornasiero, R Di Monte, G Ranga Rao, J Kašpar, S Meriani, A Trovarelli, M Graziani. Rh-Loaded CeO₂-ZrO₂ solid solutions as highly efficient oxygen exchangers: Dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural properties. **J. Catal.**, **151(1)**, 168-177 (1995).
13. C Satterfield. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. Mc Graw Hill. New York (USA), (1980).
14. C Hammond. *The basics of Crystallography and Difraccion*. Oxford University Press. Oxford (England) (2009).
15. G Águila, F Gracia, P Araya. CuO and CeO₂ catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂ and SiO₂ in the oxidation of CO at low temperatures. **Appl. Catal. A: General** **343(1-2)**, 16-24 (2008).
16. R Daley, S Christou, A Efstathiou, J Anderson. Influence of oxychlorination treatments on the redox and oxygen storage and release properties of thermally aged Pd-Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ model three-way catalysts. **Appl. Catal. B: Environmental**, **60(1-2)**, 117-127 (2005).
17. S Damyanova, B Pawelec, K Arishtirova, M Matínez Huerta, J Fierro. Study of the surface and redox properties of ceria-zirconia oxides. **Appl. Catal. A: General**, **337(1)**, 86-96 (2008).
18. B Reddy, P Saikia, P Bharali, L Katta, G Thrimurthulu. Highly dispersed ceria and ceria-zirconia nanocomposites over silica surface for catalytic applications. **Catal. Today**, **141(1-2)**, 109-114 (2009).
19. V Ferrer, D Finol, D Rodriguez, F Domínguez, R Solano, J Zárrega, J Sánchez. Chemical characterization and catalytic activity of Pd-supported catalysts on Ce_{0.39}Zr_{0.61}O_x/SiO₂. **Catal. Letters** **132(1-2)**, 292-298 (2009).
20. A Davydov. *Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides*. (First Edition. Jhon Wiley & Sons). New York (USA). 238-239 (1990).
21. M Boaro, M Vicario, C Leitenburg, G Dolcetti, A Trovarelli. The use of temperature-programmed and dynamic/transient methods in catalysis: Characterization of ceria-based model three-way catalyst. **Catal. Today**, **77(4)**, 407-417 (2003).
22. A Kozlov, D Kim, A Yezerets, P Andersen, H Kung, M Kung. Effect of preparation method and redox treatment on the reducibility and structure of supported ceria-zirconia mixed oxide. **J. Catal**, **209(2)**, 417-426. (2002).
23. D Finol, V Ferrer, A Moronta, J Sánchez, R Solano, S Bernal. Effect of reduction temperature on catalytic activity of Pd-supported catalyst. **Catal. Today**, **107-108**, 487-492 (2005).
24. S Karski, I Witonska, J Rogowski, J Goluchowska. Interaction between Pd and Ag on surface of silica. **J. Mol. Catal. A: Chemical**, **240 (1-2)**, 155-163 (2005).
25. V Ferrer. Estudio de catalizadores de paladio soportado sobre óxidos mixtos basados en cerio para su uso en catálisis ambiental. **Tesis Doctoral**. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela, p. 84, 99, 111, 132 (2010).
26. A Iglesias-Juez, A Martínez-Arias, A Hungría, J Anderson, J Conesa, J Soria, M Fernández García. Influence of the nature of the Ce-promoter on the behavior of Pd and Pd-Cr TWC systems. **Appl. Catal. A: General**, **259(2)**, 207-220 (2004).
27. R Monteiro, L Dieguez, M Schmal. The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. **Catal. Today**, **65(1)**, 77-89 (2001).
28. E Garbowski, C Feuni-Jantou, N Mouaddib, M Primet. Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina catalysts: Evidence for reconstruction of particles. **Appl. Catal. A: General**, **109(2)**, 277-291 (1994).
29. M Lyubovsky, L Smith, M Castaldi, H Karim, B Nentwick, S Etemad, R Lapiere, W Pfefferle. Catalytic combustion over platinum group catalysts: Fuel-lean versus fuel-rich operation. **Catal. Today**, **83(1-4)**, 71-84 (2003).
30. D Bounechada, G Groppi, P Forzatti, K Kallinen, T Kinnunen. Effect of periodic lean/rich switch on methane conversion over Ce-Zr promoted Pd-Rh/Al₂O₃ catalyst in exhausts of natural gas vehicles. **Appl. Catal. B: Environmental**, **119-120**, 91-99 (2012).