

CIENCIA 21(1), 25 - 35, 2013
Maracaibo, Venezuela

Efecto del soporte sobre las propiedades texturales y catalíticas de catalizadores de Pd soportado

Annie Bastos, Dora Finol, Jonathan Méndez, Francisco Domínguez,
Douglas Rodríguez y Víctor Ferrer*

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

Recibido: 27-01-12 Aceptado: 28-01-13

Resumen

Se prepararon catalizadores de Pd soportado sobre SiO_2 , CeO_2 , $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ y $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ con cargas entre 0,1-1%p/p de Pd, utilizando la técnica de impregnación a humedad incipiente y empleando como precursores PdCl_2 y $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Los catalizadores fueron caracterizados por medio de fluorescencia de rayos X (XRF), área superficial, difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR), quimisorción de CO y capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC). La actividad catalítica se estudió mediante la reacción de oxidación de CH_4 . Los resultados de TPR y OSC reportaron un efecto importante del soporte sobre las propiedades redox del sistema, siendo estas favorecidas con la presencia del óxido mixto $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ y de la fase metálica. Los resultados de quimisorción de CO indicaron la presencia de partículas grandes de PdO relacionada con una baja relación CO/Pd, a excepción de la muestra 0,1%Pd/ CeO_2 que reportó la más alta relación CO/Pd (CO/Pd=0,94). Las temperaturas de *light off* reportadas indicaron que la reacción de oxidación de CH_4 se favorece con la presencia de partículas grandes de PdO, siendo el catalizador 0,5%Pd/ $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_x/\text{SiO}_2(\text{N})$ ($T_{\text{light off}}=335^\circ\text{C}$) el más activo.

Palabras clave: catalizadores de tres vías, TPR, OSC, oxidación de CH_4 .

Support on textural and catalytic properties effect of Pd-supported catalysts

Abstract

Pd catalysts supported on SiO_2 , CeO_2 , $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ were prepared with Pd content between 0.1-1%p/p, using the incipient wetness impregnation technique and PdCl_2 y $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ as precursors. The catalysts were characterized by X-ray fluorescence (XRF), surface area, X-ray diffraction (XRD), Temperature-programmed reduction (TPR), CO chemisorption and oxygen storage capacity (OSC). The catalytic activity was studied by CH_4 oxidation reaction. TPR and OSC results showed an important effect of the support on the redox properties of the system and such properties were favored with the presence of $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ mixed oxide and metallic phase. CO chemisorptions results indicated the presence of large PdO particles related with a low CO/Pd ratio, excepted 0.1%Pd/ CeO_2 sample, that reported the

* Autor para la correspondencia: vferrer@fing.luz.edu.ve

highest CO/Pd ratio (CO/Pd=0.94). The light off temperatures indicated that the CH₄ oxidation reaction was favored by the presence of large PdO particles, and 0.5%Pd/Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_x/SiO₂ catalyst was the most active (T_{Light off} = 335 °C).

Keywords: three-way catalysts, TPR, OSC, CH₄ oxidation.

Introducción

El catalizador de tres vías (TWC) desde su aparición en los años 90, ha sido considerado como el sistema de control de emisiones más eficaz para solventar la problemática de la combustión ineficiente del combustible en los vehículos (1). El TWC propicia y facilita la conversión simultánea del CO, HC y NO_x (2), su formulación clásica involucra un soporte de elevada área superficial, un promotor redox (CeO₂) y metales nobles (Pd, Pt, Rh) (3). Este catalizador está inmerso en un ambiente cambiante, producto de las constantes oscilaciones en la composición de los gases de escape. El CeO₂ permite atenuar estas oscilaciones debido a su capacidad de actuar como regulador de la presión de O₂, derivada de la facilidad de cambio del par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ (4). Su pobre estabilidad textural frente a tratamientos térmicos, sobre todo en condiciones reductoras (5), ha motivado al desarrollo de nuevas formulaciones basadas en CeO₂. El ZrO₂ se ha catalogado como el estabilizador térmico más eficaz para el CeO₂, sobre todo al formar una mezcla sólida de estos óxidos (6). El óxido mixto CeZr, por ser más refractario que el CeO₂ puro, pierde su área superficial en menor proporción a altas temperaturas, y además mejora sustancialmente la OSC en la mayor parte de su volumen por las vacantes de O₂ que fácilmente se forman dentro de toda su estructura (7). Esta mejora de la OSC promueve un aumento importante en la conversión de HC y CO en condiciones reductoras y de los NO_x en condiciones oxidantes. La resistencia de este óxido mixto ha propiciado el estudio de sus propiedades, empleándolo directamente como soporte de la fase activa (8). Sin embargo, la necesidad de analizar el comportamiento catalítico de este óxido mixto en condiciones que se ase-

mejen a su disposición real en el vehículo, ha motivado a soportarlo sobre un material de moderada área superficial. Yao y col. (9), al estudiar la estabilidad térmica del óxido mixto CeZr soportado sobre Al₂O₃ observaron que la inserción de Zr⁴⁺ a la red del CeO₂ fue lograda parcialmente, dado que parte del ZrO₂ se ancló sobre la Al₂O₃. Se ha reportado para estos sistemas que tratamientos térmicos severos, promueven la formación de fases mixtas tipo perovskita CeAlO₃, provocando una pérdida considerable de la OSC y la desactivación del catalizador (10). Con la finalidad de preservar las propiedades del óxido mixto CeZr expuestas anteriormente, la presente investigación propuso el uso de la sílice como soporte del óxido mixto dado su carácter de mayor inercia comparada con la alúmina (11). Se planteó como objetivo principal estudiar el efecto del soporte de SiO₂, CeO₂, CeO₂/SiO₂ y Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_x/SiO₂ sobre las propiedades texturales y actividad catalítica de catalizadores de Pd soportado, empleando cargas de 0,1; 0,5 y 1%p/p de Pd. El estudio del comportamiento catalítico se realizó a través de la reacción de oxidación de CH₄ en condiciones de alimentación estequiométrica (CH₄/O₂=1/2), desde temperatura ambiente hasta 700 °C. La caracterización de las muestras se realizó mediante la determinación del área superficial, fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR), quimisorción de CO y capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC).

Materiales y métodos

Preparación de los catalizadores

Los soportes SiO₂ (Fisher Scientific, 60-80 mesh) y CeO₂ (Aldrich, 99,995%) fueron calcinados a 700 °C por 4 h. El soporte

CeO₂/SiO₂ partió de la impregnación de la sílice con una solución acuosa de Ce(NO₃)₃·6H₂O 0,5 M (Alfa Aesar, 99,99%), en cantidades adecuadas para obtener un 16,7%p/p de CeO₂. El óxido mixto CeZr se preparó coimpregnando la sílice con una solución acuosa de Ce(NO₃)₃·6H₂O 0,3 M (Alfa Aesar, 99,99%) y ZrCl₄ 0,1 M (Across, 98%), mezclada en cantidades adecuadas para obtener una relación molar de Ce/Zr=70/30 y una composición de óxido mixto de 16,7%p/p en la muestra. Culminada la impregnación las muestras se calcinaron a 700 °C por 4 h obteniendo así los soportes: SiO₂ (Si), CeO₂/SiO₂ (Ce/Si) y Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_x/SiO₂ (CeZr/Si). Posteriormente, los soportes fueron impregnados con una solución acuosa de PdCl₂ 0,03 M (Aldrich, 99,9%) disuelto de HCl 0,1 M en cantidades adecuadas para obtener la carga nominal de 0,1 y 1%p/p de Pd en los soportes Si, Ce y Ce/Si, y 0,1; 0,5 y 1%p/p de Pd para el soporte CeZr/Si.

Adicionalmente, se preparó una muestra de referencia impregnando el soporte CeZr/Si con una solución de Pd(NO₃)₂·2H₂O 0,005 M (Aldrich, 99,9%) con la cantidad adecuada para obtener una carga de 0,5%p/p de Pd. Todas las impregnaciones se llevaron a cabo siguiendo el método de impregnación a humedad incipiente, realizando tres ciclos sucesivos de impregnación/secado, secando a 75 °C en aire entre ciclos. Finalmente, las muestras impregnadas con las sales de Pd fueron calcinadas a 500 °C por 2 h, obteniendo las muestras: 0,1%Pd/SiO₂ (0,1Pd/Si), 1%Pd/SiO₂ (1Pd/Si), 0,1%Pd/CeO₂ (0,1Pd/Ce), 1%Pd/CeO₂ (1Pd/Ce), 0,1%Pd/CeO₂/SiO₂ (0,1Pd/Ce/Si), 1%Pd/CeO₂/SiO₂ (1Pd/Ce/Si), 0,1%Pd/Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_x/SiO₂ (0,1Pd/CeZr/Si), 0,5%Pd/Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_x/SiO₂ (0,5Pd/CeZr/Si), 1%Pd/Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_x/SiO₂ (1Pd/CeZr/Si) y la muestra de referencia 0,5%Pd/Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_x/SiO₂ (0,5Pd/CeZr/Si(N)).

Área superficial

Se determinó en un equipo Micromeritics ASAP 2010, siguiendo el método BET y

empleando 100 mg de muestra previamente secados con aire sintético a 150 °C por 2 h a presión atmosférica.

Fluorescencia de rayos X

La composición química de las muestras se determinó en un espectrómetro SHIMADZU EDX-700HS, trabajando en base seca y alto vacío.

Difracción de rayos X

Para este análisis se empleó un difractómetro Bruker D8 Focus, operando con una radiación CuK α a 40 kV y 40 kA, una velocidad de barrido de 12° 2 θ min⁻¹ con un tamaño de paso de 0,02° y un tiempo por paso de 0,1 s. Con la finalidad de observar la posición del pico correspondiente al plano (111) del óxido mixto CeZr, se empleó una velocidad de barrido de 1,8° 2 θ min⁻¹ en un rango 2 θ desde 26 hasta 33°, con un tamaño de paso de 0,15° y un tiempo por paso de 5 s.

Reducción a temperatura programada

Los perfiles de TPR se registraron en una línea de reacción de acero inoxidable acoplada a un TCD. La muestra (100 mg) fue sometida a un pre-tratamiento de limpieza, que consistió en el calentamiento en un flujo de 30 mL min⁻¹ de O₂ (5%)/He (GIV) por 1 h a 550 °C. Luego la muestra se enfrió hasta 150 °C en el mismo flujo, para posteriormente cambiar a un flujo de 30 mL min⁻¹ de Ar (Praxair 99,999%) y enfriar hasta temperatura ambiente. Finalmente, se conmutó el flujo a una mezcla de H₂(5,22%)/Ar (Praxair, 30 mL min⁻¹) y se registró el perfil de TPR desde 25 hasta 850 °C, manteniendo el sistema isotérmico hasta que se restableció la señal inicial de consumo de H₂.

Para las muestras que contienen Pd la prueba de TPR inició desde -80 °C, enfriado con una trampa de isopropanol-N₂ líquido. El registro de consumo de H₂, se dividió en dos etapas de calentamiento, la primera se realizó de forma libre desde -80 hasta 25 °C, esperando a 25 °C la estabilización de la señal del detector, y la segunda se realizó de

forma controlada desde 25 hasta 850 °C (10 °C min⁻¹). El consumo de H₂ se calculó en base a los perfiles de reducción y la calibración del detector con CuO.

Quimisorción de CO

Se llevó a cabo en la misma línea de reacción empleada en la prueba de TPR. La muestra (100 mg) fue secada en un flujo de 30 mL min⁻¹ de Ar (Praxair, 99,999%) por 1 h a 120 °C. Luego, se redujo en flujo de H₂(95%)/Ar (Praxair, 30 mL min⁻¹) desde 120 hasta 400 °C (10 °C min⁻¹), dejándola a 400 °C por 1 h. A continuación, se bajó la temperatura hasta 300 °C en el mismo flujo de H₂ para conmutar a Ar, manteniéndola a esta temperatura por 30 min, para posteriormente ser enfriada hasta temperatura ambiente. Finalmente, se inyectaron pulsos de 2,41 μmol de CO en Ar hasta registrar áreas de inyección constantes. La cantidad de CO quimisorbido se expresó como la relación CO/Pd.

Capacidad de almacenamiento de O₂

Se realizó en la misma línea de reacción de la prueba de TPR. La muestra (50 mg) fue sometida al pre-tratamiento de limpieza descrito anteriormente, donde una vez culminado se bajó la temperatura hasta 500 °C donde el flujo se conmutó a 30 mL min⁻¹ de He (Praxair 99,999%) manteniéndolo por 30 min. Luego, se hizo pasar a través de la muestra un flujo de H₂(5,22%)/Ar (Praxair, 60 mL min⁻¹) por 1 min a 500 °C, para su posterior evacuación con He durante 15 min a la misma temperatura. Finalmente, se enviaron pulsos de 58,6 μL de O₂(5%)/He (GIV) al reactor a 150 °C, hasta que se observó constancia en las áreas de los pulsos de O₂.

Actividad catalítica

La reacción de oxidación de CH₄ se realizó en un reactor de cuarzo de lecho fijo empleando 50 mg de muestra. El reactor se alimentó con una corriente gaseosa de 186 mL min⁻¹ (velocidad espacial= 39470 h⁻¹) cons-

tituida por CH₄ (Matheson, 99,99%) y O₂(5%)/He (Praxair) mezclados en relación estequiométrica (CH₄/O₂=0,5). A la salida del reactor, se analizó la composición de CH₄ mediante un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500, con una columna capilar de tamiz molecular 5A y un detector FID. Esta prueba se llevó a cabo desde 25 hasta 700 °C, registrando la conversión cada 100 °C.

Resultados y discusión

Área superficial específica

La tabla 1 registra el área superficial específica de las muestras en estudio. El área de la sílice disminuyó con la adición de las sales de Ce, Zr y Pd, dado que los compuestos se incorporan en los poros del soporte, a excepción de las muestras de 0,1Pd/Si y 1Pd/Si que reportaron un área similar al soporte sílice. Para el CeO₂ se reportó un área (1,8 m² g⁻¹) similar a la obtenida por otros investigadores (12).

Fluorescencia de rayos X

La composición química de las muestras preparadas se reporta en la tabla 1. Las muestras Ce/Si y CeZr/Si registraron una composición del óxido cercana al valor nominal (16,7%). El contenido de Pd para todas las muestras fue cercano al valor nominal. A pesar que las sales empleadas en la preparación de las muestras están basadas en cloro, no se observó la presencia de este elemento en las mismas después de la calcinación.

Difracción de rayos X

Los patrones de XRD obtenidos para los soportes Ce/Si y CeZr/Si se ilustran en la figura 1. En ambos patrones de difracción se observó una señal amplia con un máximo a 21,7°, característica de la sílice (13). En el patrón de difracción de la muestra Ce/Si (figura 1a) se observó una señal intensa a 2θ igual a 28,8° correspondiente al plano (1 1 1) de la estructura tipo fluorita del CeO₂ (14), y

Tabla 1
Área superficial y composición química (%p/p) de las muestras

Muestra	Área (m ² g ⁻¹)	Pd	CeO ₂	ZrO ₂	SiO ₂
Si	261	-	-	-	100
Ce	1,8	-	100	-	-
Ce/Si	212	-	14,82	-	85,18
CeZr/Si	210	-	13,43	3,73	82,84
0,1Pd/Si	267	0,14	-	-	99,86
1 Pd/Si	258	0,96	-	-	99,04
0,1Pd/Ce	NR	0,09	99,91	-	-
1Pd/Ce	NR	0,76	99,24	-	-
0,1Pd/Ce/Si	222	0,08	14,82	-	85,10
1Pd/Ce/Si	227	0,89	14,82	-	84,29
0,1Pd/CeZr/Si	231	0,10	13,43	3,73	82,74
0,5Pd/CeZr/Si	223	0,50	13,43	3,73	82,34
1Pd/CeZr/Si	219	1,23	13,43	3,73	81,61
0,5Pd/CeZr/Si (N)	227	0,52	13,43	3,73	82,32

NR: No realizada.

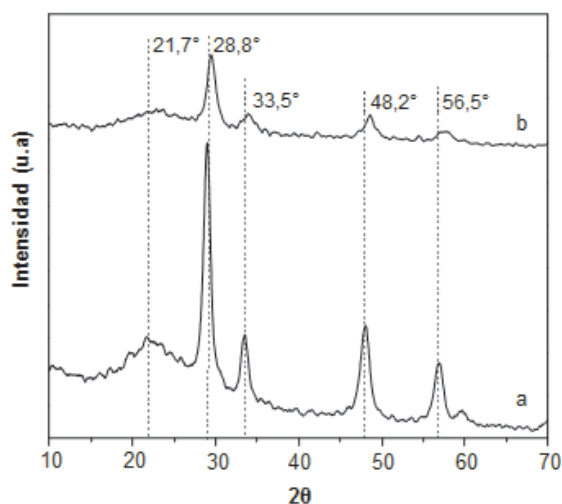


Figura 1. Difracción de rayos X para los soportes de Ce/Si (a) y CeZr/Si (b).

otras de menor intensidad alrededor de los 48,2° y 56,5°, atribuidas a los planos de reflexión (2 2 0) y (2 2 2) del CeO₂, respectivamente (14). Todas estas señales fueron ob-

servadas para la muestra CeZr/Si con una menor intensidad. Pruebas realizadas en el rango 2θ de 26 hasta 33°, permitieron observar el leve desplazamiento a ángulos mayores del pico de difracción de la muestra CeZr/Si respecto al máximo de la muestra de Ce/Si, indicando que el método de preparación permitió la formación del óxido mixto CeZr, dado que la incorporación del Zr a la red del CeO₂ ocasiona la modificación de su estructura cristalina (15). Los perfiles de XRD de las muestras que contienen Pd (figura no incluida), no mostraron la presencia de picos de difracción asignables a PdO, debido posiblemente a la baja carga de Pd empleada.

Reducción a temperatura programada

Los perfiles de TPR de los soportes se presentan en la figura 2, y en la tabla 2 se registra el consumo de H₂ experimental y teórico para todas las muestras. La sílice (figura 2a) mostró una señal poco intensa a los

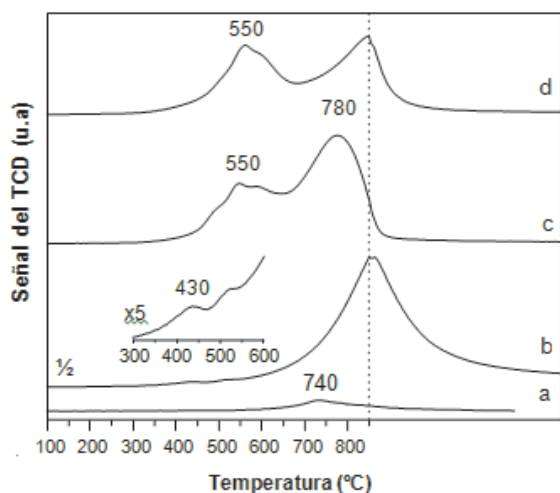


Figura 2. Consumo de H₂ registrado para las muestras (a) Si, (b) Ce, (c) Ce/Si y (d) CeZr/Si.

740 °C atribuida a la deshidroxilación del soporte (16). El CeO₂ mostró dos etapas de reducción a 430 y 850 °C (figura 2b). La muestra Ce/Si (figura 2c) reportó dos picos de reducción, con máximos a 550 y 780 °C. Las señales observadas alrededor de los 500 y 800 °C en las muestras de CeO₂ y Ce/Si, corresponden a la reducción del Ce⁴⁺ superficial y másico, respectivamente (17). Dado que el consumo B (200-850 °C) de la muestra Ce/Si es mayor al consumo teórico (tabla 2), podría estar ocurriendo la reducción de iones de Ce⁴⁺ junto con la deshidroxilación del soporte. El consumo de H₂ obtenido para la muestra de CeO₂ evidenció que a los 850 °C no se reduce todo el Ce⁴⁺ presente en la muestra (18). Al comparar el perfil de la muestra Ce/Si (figura 2c) con el óxido mixto CeZr/Si (figura 2e) se observó para este últi-

Tabla 2

Consumos de H₂, relación CO/Pd, valores de capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) y temperatura de *light off* (T_{light off}) de los catalizadores preparados

Muestra	Consumo A* (T<200°C) μmolH ₂ g ⁻¹	Consumo B* (200-850°C) μmolH ₂ g ⁻¹	Consumo Teórico		Relación CO/Pd	OSC (μmolO ₂ g ⁻¹)	T _{light off} (°C)
			PdO [□] μmolH ₂ g ⁻¹	CeO ₂ [□] μmolH ₂ g ⁻¹			
Si	-	69,6	-	-	-	-	- ^a
Ce	-	685,4	-	2905,3	-	2,8	- ^a
Ce/Si	-	473,0	-	430,4	-	2,5	- ^a
CeZr/Si	-	39,5	-	390,3	-	2,2	- ^a
0,1Pd/Si	10,5	74,0	13,2	-	0,05	0,3	- ^a
1Pd/Si	22,9	77,8	90,2	-	0,01	1,5	- ^a
0,1Pd/Ce	26,2	647,2	8,5	2902,6	0,94	8,2	355
1Pd/Ce	61,9	480,1	71,4	2883,2	0,11	6,0	415
0,1Pd/Ce/Si	100,9	464,4	7,5	430,4	0,35	25,0	595
1Pd/Ce/Si	55,6	552,6	83,7	430,4	0,20	36,3	395
0,1Pd/CeZr/Si	104,8	284,1	8,5	390,3	0,33	35,8	680
0,5Pd/CeZr/Si	64,7	313,9	47,0	390,3	0,26	60,9	470
1Pd/CeZr/Si	59,6	333,7	115,6	390,3	0,17	51,8	405
0,5Pd/CeZr/Si (N)	80,5	379,0	48,9	390,3	0,03	42,1	335

* Consumo teórico de H₂ calculado a través de los perfiles de TPR. [□] Consumo teórico para la reducción de PdO y CeO₂ calculados a partir de los datos de XRF y estequiometría PdO/H₂=1 y CeO₂/H₂=2. ^a No alcanzó la conversión de 50%

mo, que la temperatura máxima de la señal atribuida a la reducción del Ce^{4+} superficial, es igual a la temperatura de reducción en la muestra Ce/Si. Considerando que la única especie reducible entre los 300 y 650 °C es el CeO_2 , ya que la reducción del ZrO_2 puede ocurrir por encima de los 650 °C (15), se calculó la relación de área entre el consumo de H_2 de las muestra CeZr/Si y Ce/Si entre los 350 y 650 °C, correspondiente al Ce^{4+} superficial. La relación de área (1,2) indicó que en el sistema CeZr/Si se promueve una mayor reducción de Ce^{4+} a más baja temperatura (19). Para las muestras de Pd soportado, los perfiles de TPR se muestran con una doble escala (tiempo y temperatura), ya que desde -80 °C hasta los 25 °C no se logró controlar el incremento de temperatura. La muestra 0,1Pd/Si (figura 3a) mostró una señal a 70 °C, mientras que la muestra 1Pd/Si (figura 3b), registró un pico de reducción a baja temperatura y una señal negativa a 70 °C atribuida a la descomposición de la fase β -PdH_x (19). Las señales a $T < 100$ °C para ambos sistemas, corresponden a la reducción de partículas de PdO (20), mientras que las observadas por encima de los 600 °C y cuyo consumo de H_2 es similar al reportado para la sílice (ver tabla 2), corresponde a la deshidroxilación del soporte. Las muestras 0,1Pd/Ce (figura 3c) y 1Pd/Ce (figura 3d) reportaron a $T < 200$ °C picos de consumo de H_2 relacionados con la reducción de partículas de PdO de diferentes tamaños ($T < 25$ °C), y por encima de la temperatura ambiente, la reducción de especies de PdO (60 °C) junto con la descomposición de la fase β -PdH_x (70 °C). Asimismo, estas muestras registraron un comportamiento análogo a $T > 200$ °C (figura 3c-d), observándose una señal ancha que inició a 400 °C y que se extiende hasta alcanzar los 850 °C, relacionada con la reducción de Ce^{4+} másico. Los consumos de H_2 registrados para la muestra de 0,1Pd/Ce a $T < 200$ °C indicaron la reducción simultánea de especies de PdO y de Ce^{4+} (21). Por el contrario, la muestra de 1Pd/Ce presentó un consumo A (< 200 °C) de 61,9 $\mu\text{molH}_2 \text{ g}^{-1}$ (tabla 2) por debajo del teórico

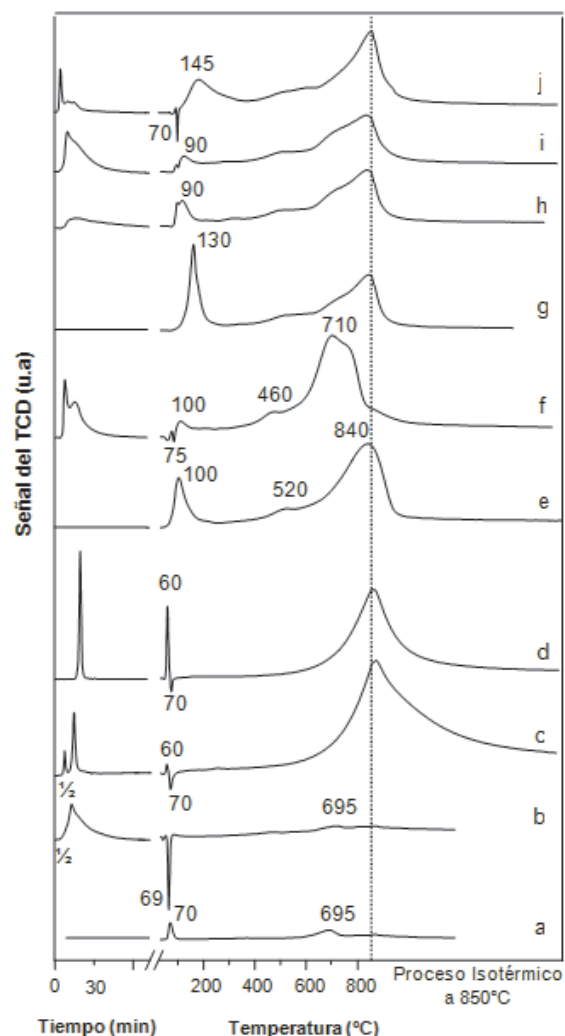


Figura 3. Consumo de H_2 registrado para las muestras (a) 0,1Pd/Si, (b) 1Pd/Si, (c) 0,1Pd/Ce, (d) 1Pd/Ce, (e) 0,1Pd/Ce/Si, (f) 1Pd/Ce/Si, (g) 0,1Pd/CeZr/Si, (h) 0,5Pd/CeZr/Si, (i) 1Pd/CeZr/Si, (j) 0,5Pd/CeZr/Si(N).

(71,4 $\mu\text{molH}_2 \text{ g}^{-1}$), lo que sugiere que a $T < 200$ °C sólo procede la reducción del PdO. La muestra 0,1Pd/Ce/Si (figura 3e) reportó una señal a 100 °C producto de la reducción simultánea de pequeñas partículas de PdO e iones Ce^{4+} superficial vía H_2 spillover (21), corroborándose con el registro de consumo de H_2 reportado. A $T > 200$ °C registró una señal de consumo ancha que inicia a los

250 °C y se extiende a temperaturas mayores alcanzando un máximo a 520 °C, relacionada con la reducción de Ce^{4+} superficial a menores temperaturas por el efecto promotor del Pd. Esta señal se solapa con otra más intensa a mayores temperaturas correspondiente a la reducción de CeO_2 másico. La muestra 1Pd/Ce/Si (figura 3f) presentó a bajas temperaturas una señal de reducción amplia, en la cual se observan dos máximos, que corresponden a la reducción de partículas grandes de PdO de diferentes tamaños. Alrededor de los 75 °C se observó la descomposición de la fase $\beta\text{-PdH}_x$ y a 100 °C la reducción de pequeñas partículas de PdO. Adicionalmente, se registró el efecto promotor del Pd sobre la reducción del CeO_2 vía H_2 spillover en la muestra 1Pd/Ce/Si, al promover el desplazamiento a más baja temperatura de las señales correspondientes a la reducción de CeO_2 superficial y másico, con respecto a las muestras Ce/Si (figura 3c) y 0,1Pd/Ce/Si (figura 3e). La muestra 0,1Pd/CeZr/Si (figura 3g) presentó una señal a 130 °C relacionada con la reducción de pequeñas partículas de PdO e iones Ce^{4+} superficial que se reducen vía H_2 spillover. Las muestras de 0,5 y 1Pd/CeZr/Si (figura 3h-i) mostraron una señal de reducción a baja temperatura relacionada con la reducción de partículas grandes de PdO, y a 70 °C la descomposición de la fase $\beta\text{-PdH}_x$, la cual es solapada con una señal a 90 °C relacionada con la reducción del PdO y Ce^{4+} superficial. A $T > 200$ °C todos los sistemas de Pd/CeZr/Si muestran una señal ancha que inicia alrededor de los 400 °C y se extiende a temperaturas mayores alcanzando un máximo a 850 °C, relacionada con la reducción de Ce^{4+} superficial y másico. La muestra de referencia 0,5Pd/CeZr/Si (N) (figura 3j) mostró un comportamiento similar al reportado por la muestra 0,5Pd/CeZr/Si.

Quimisorción de CO

Los valores de la relación CO/Pd se presentan en la tabla 2. Los soportes no quimisorben CO, por lo tanto, la quimisorción de CO que se registró corresponde sólo al

Pd. La baja relación CO/Pd reportada para los sistemas Pd/Si, se atribuye a la débil interacción metal-soporte que favorece la presencia de partículas grandes de PdO. La muestra 0,1Pd/Ce mostró una alta relación CO/Pd (0,94) la cual podría relacionarse con la adsorción de CO por parte del CeO_2 catalizada por el Pd, y/o atribuirse a la presencia de partículas pequeñas de PdO (figura 3c). Es posible pensar que este valor de la relación CO/Pd (0,94) este sobreestimado, ya que el CO podría actuar como un agente reductor fuerte (11) y promover la reducción de los iones Ce^{4+} a Ce^{3+} catalizada por el Pd. Los valores relativamente bajos de la relación CO/Pd registrados para los sistemas Pd/Ce/Si y Pd/CeZr/Si podrían estar relacionados con la interacción preferencial del Pd con el CeO_2 ó $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_x$ más que con la sílice (22). Las bajas relaciones CO/Pd reportadas se relacionan con la existencia de aglomerados de Pd (14), cuya presencia se evidenció a través de los perfiles de TPR (figura 3) al reportar señales de consumo a bajas temperaturas.

Capacidad de almacenamiento de O_2

Los valores de OSC se registran en la tabla 2. La sílice no reportó quimisorción de O_2 . Los valores similares de OSC de las muestras Ce, Ce/Si y CeZr/Si indican que la presencia de Zr no mejoró la OSC del CeO_2 soportado. La baja OSC del soporte CeZr/Si se puede atribuir al bajo contenido de Zr empleado en la formulación (23). Las muestras Pd/Ce/Si mostraron un aumento considerable de la OSC con respecto al sistema Pd/Si, ocasionado por la presencia de CeO_2 y de la fase metálica (17). El efecto favorable que ocasiona la presencia de Pd fue poco significativo para las muestras de 0,1 y 1Pd/Ce, reportando valores de OSC muy similares entre sí ($\sim 7 \mu\text{molO}_2 \text{ g}^{-1}$) y más bajos que los observados para las muestra de Pd/Ce/Si. Al comparar los valores de OSC de las muestras de Pd/Ce/Si y Pd/CeZr/Si (0,1 y 1%p/p) es posible observar el efecto promotor del Pd y óxido mixto, registrando un incremento de la OSC (24). El aumento

de la carga de Pd en las muestras soportadas sobre CeZr/Si provocó un incremento de la OSC (15), a excepción de la muestra 1Pd/CeZr/Si que registró una OSC ($51,8 \mu\text{molO}_2 \text{g}^{-1}$) ligeramente menor a la observada para la muestra de 0,5Pd/CeZr/Si ($60,9 \mu\text{molO}_2 \text{g}^{-1}$).

Actividad catalítica

Las figuras 4 y 5 muestran las curvas de conversión de CH_4 en función de la temperatura para los soportes y los catalizado-

res preparados, respectivamente. La tabla 2 reporta la temperatura *light off* ($T_{\text{light off}}$) correspondiente al 50% de conversión. Al hacer pasar la mezcla reactante CH_4/O_2 por el reactor sin catalizador, no se observó actividad a ninguna temperatura, indicando que las conversiones registradas para las muestras corresponden sólo a efectos del catalizador. Los soportes Ce, Ce/Si y CeZr/Si (figura 4) no mostraron actividad suficiente para alcanzar el 50% de conversión. No se observaron diferencias significativas en la actividad del CeO_2 por la incorporación de

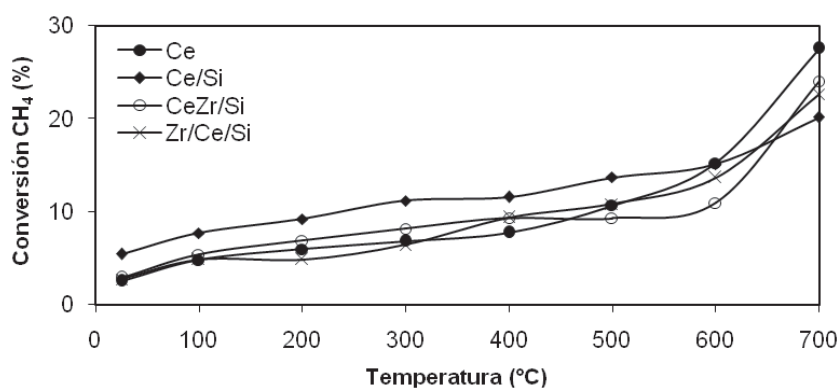


Figura 4. Curvas de % Conversión vs Temperatura para la oxidación de metano bajo condiciones estequiométricas ($\text{CH}_4/\text{O}_2=0,5$) para los soportes preparados.

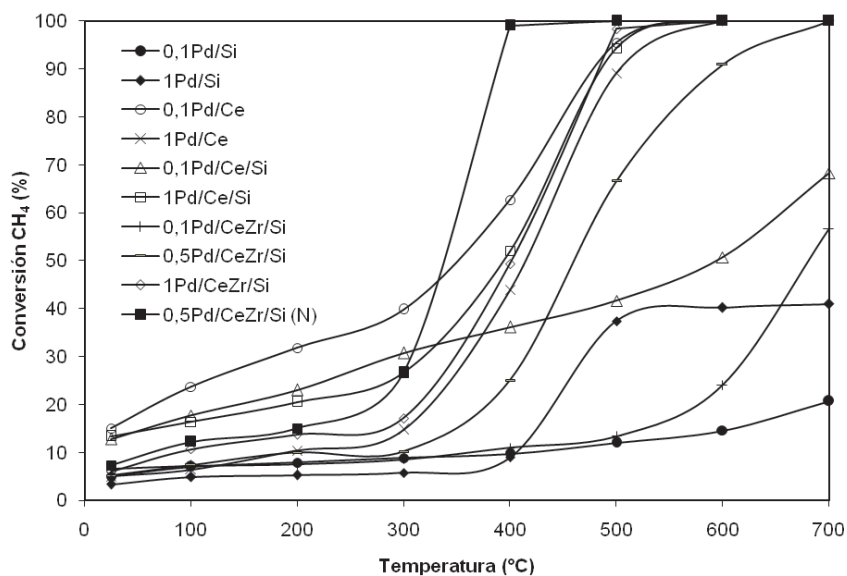


Figura 5. Curvas de % Conversión vs Temperatura para la oxidación de metano bajo condiciones estequiométricas ($\text{CH}_4/\text{O}_2=0,5$) para los catalizadores preparados.

Zr a su formulación ó al ser soportado sobre sílice (figura 4). El incremento de la carga de Pd (figura 5) promovió la disminución de la $T_{\text{light off}}$ de las muestras, a excepción de la muestra 0,1Pd/Ce. La muestra 0,5Pd/CeZr/Si(N) presentó el mejor comportamiento catalítico con una $T_{\text{light off}} = 335$ °C y alcanzando conversiones mayores a 90 % a temperaturas por encima de los 400 °C. Se ha reportado que las partículas grandes de PdO son la fase activa para la reacción de oxidación de metano (25). Por lo tanto, el comportamiento de la muestra 0,5Pd/CeZr/Si(N) se podría correlacionar con los estudios de TPR que indican la presencia de partículas grandes de PdO (figura 3j) y que además se complementa con los resultados de la relación CO/Pd (0,03) reportada para este sistema. Los estudios de OSC parecen no mostrar relación con la actividad de la muestra 0,5Pd/CeZr/Si(N), al registrar una OSC menor a la reportada para las muestras 0,5 y 0,1Pd/CeZr/Si, sugiriendo que la actividad para la oxidación de CH₄ está regida por la presencia de partículas grandes de PdO, más que por la facilidad de intercambio de O₂ del sistema. La alta actividad de la muestra de 0,1Pd/Ce ($T_{\text{light off}} = 355$ °C) podría ser atribuida a la presencia de partículas grandes de PdO (figura 3c). A pesar de que la relación CO/Pd obtenida para esta muestra indicó una alta dispersión y dada la alta actividad obtenida, la relación CO/Pd de 0,94 podría estar sobreestimada. Las muestras de 1Pd/Ce, 1Pd/Ce/Si y 1Pd/CeZr/Si presentaron temperaturas de *light off* similares, indicativo de que la fase presente en cada muestra tiene un comportamiento catalítico semejante, y que la actividad se favorece con altas cargas de Pd. Los perfiles de reducción (figuras 3d,f,i) y los valores de CO/Pd (tabla 2) reportados para estas muestras sugieren la presencia de partículas grandes de PdO, siendo posible establecer una conexión entre la dispersión y la actividad catalítica para las muestras con la misma carga de metal pero con un soporte distinto. Las muestras de 0,1Pd/Ce/Si y

0,1Pd/CeZr/Si reportaron una baja actividad catalítica producto de la presencia de partículas pequeñas de PdO (figura 3e,g) (25). Al comparar las muestras de 0,5Pd/CeZr/Si(N) y 0,5Pd/CeZr/Si se observa una diferencia de 135 °C en la $T_{\text{light off}}$, siendo la impregnada con PdCl₂ la menos activa. Este comportamiento podría explicarse dado que la muestra 0,5Pd/CeZr/Si(N) registró en las pruebas de TPR la presencia de partículas grandes de PdO, las cuales han sido establecidas como la fase activa para la reacción estudiada.

Conclusiones

Los patrones de XRD indicaron la formación del óxido mixto de CeZr soportado sobre sílice. Los perfiles de TPR reflejaron la mejora en la reducibilidad del CeO₂ por la incorporación del Zr en su red, al observar que se desplazó a más bajas temperaturas la reducción de las especies. Se reportaron valores de CO/Pd relativamente bajos para las muestras de Pd soportado, relacionadas con la presencia de partículas grandes de PdO. El bajo valor de OSC reportado para el soporte CeZr/Si, podría atribuirse al bajo contenido de Zr en la muestra. Los resultados de OSC y TPR permitieron observar el efecto del soporte sobre las propiedades redox del sistema, siendo estas favorecidas con la presencia del óxido mixto CeZr y del Pd. La reacción de oxidación de CH₄ se favorece con altas cargas de Pd, la cual se relaciona con una baja relación CO/Pd. El uso de la sal de Pd basada en nitrato promovió la presencia de partículas grandes de PdO, siendo el catalizador 0,5Pd/CeZr/Si(N) el más activo al reportar la menor temperatura de *light off* ($T_{\text{light off}} = 335$ °C).

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES) por el apoyo financiero prestado. Agradecemos al Instituto Zuliano de Investi-

gaciones Tecnológicas (INZIT) por el apoyo técnico en la realización de las pruebas de XRD.

Referencias bibliográficas

1. FAIZ A., WEAVER C., WALSH M. Air pollution from motor vehicles: standards and technologies for controlling emissions. The World Bank. Washington (USA). 63-80. 1996.
2. HECK R., FARRAUTO R. *Appl Catal A: Gen* 221(1-2): 443-457. 2001.
3. LUO M.F., ZHENG X.M. *Appl Catal A: Gen* 189(1): 15-21. 1999.
4. TROVARELLI A., LEITENBURG C., BOARO M., DOLCETTI G. *Catal Today* 50(2): 353-367. 1999.
5. BERNAL S., BOTANA F., CALVINO J., CAUQUI M., DOLCETTI G., JOCACHO A., PINTADO J., RODRÍGUEZ-IZQUIERDO J. *J Phys Chem* 97(16): 4118-4123. 1993.
6. YUE R., ZHOU Y., WANG X., ZHENG. *Appl Catal A: Gen* 295(1): 31-39. 2005.
7. DI MONTE R., FORNASIERO P., KAŠPAR J., RUMON P., GUBITOSA G., GRAZIANI M. *Appl Catal B: Environ* 24(3-4): 157-167. 2000.
8. LIOTTA L., MACALUSO A., LONGO A., PANTALEO G., MARTORANA A., DEGANELLO G. *Appl Catal A: Gen* 240(1-2): 295-307. 2003.
9. YAO M., BAIRD R., KUNZ F., HOOSTY T. *J Catal* 166(1): 67-74. 1997.
10. MIKI T., OGAWA T., HANEDA M., KAKUTAN., UENO A., MATSUURA S., SATO M. *Chem Lett* 17(4): 565-568. 1988.
11. SATTERFIELD C. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. Mc Graw Hill. New York (USA). 92-93. 1980.
12. RAO G., KAŠPAR J., MERIANI S., DI MONTE R., GRAZIANI M. *Catal Lett* 24(1): 107-112. 1994.
13. ÁGUILA G., GRACIA F., ARAYA P. *Appl Catal A: Gen* 343(1-2): 16-24. 2008.
14. DALEY R., CHRISTOU S., EFSTATHIOU A., ANDERSON J. *Appl Catal B: Environ* 60(1-2): 117-127. 2005.
15. FERRER V., FINOL D., RODRÍGUEZ D., DOMÍNGUEZ F., SOLANO R., ZÁRRAGA J., SANCHEZ J. *Catal Lett* 132(1-2): 292-298. 2009.
16. FENG A., MCCOY B., MUNIR Z., CAGLIOSTRO D. *J Colloid Interface Sci* 180(1): 276-284. 1996.
17. YAO H., YAO Y. *J Catal* 86(2): 254-265. 1984.
18. LIOTTA L., LONGO A., MACALUSO A., MARTORANA A., PANTALEO G., VENEZIA A., DEGANELLO G. *Appl Catal B: Environ* 48(2): 133-149. 2004.
19. BOUDART M., HWANG H. *J Catal* 39(1): 44-52. 1975.
20. KARSKI, S., WITONSKA, I., ROGOWSKI, J., GOŁUCHOWSKA, J. *J Mol Catal A: Chem* 240(1-2): 155-163. 2005.
21. FERRER V., FINOL D., RAMOS M. *Rev Téc Ing Univ Zulia* 34(2): 97-106. 2011.
22. IGLESIAS A., MARTÍNEZ A., HUNGRÍA A., ANDERSON J., CONESA J., SORIA J., FERNÁNDEZ M. *Appl Catal A: Gen* 259(2): 207-220. 2004.
23. VIDAL H., KAŠPAR J., PIJOLAT M., COLON G., BERNAL S., CORDÓN A., PERRICHON V., FALLY F. *Appl Catal B: Environ* 30(1-2): 75-85. 2001.
24. BOZO C., GUILHAUME N., HERMANN J. *J Catal* 203(2): 393-406. 2001.
25. CHOUDHARY T., BANERJEE S., CHOUDHARY V. *Appl Catal A: Gen* 234(1-2): 1-13. 2002.