

Internet Electronic Journal*

Nanociencia et Moletrónica

Diciembre 2010, Vol. 8, N°2, pp. 1511 -1530

Un estudio por XPS del estado electrónico de las nanopartículas de Pt y de Pd en catalizadores Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ para la oxidación de metano

G. Corro*, C. Cano, R. Peña, V. Serkin, F. Bañuelos, A. Juárez, J.L.G. Fierro[&]

Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
4 Sur 104, Puebla 72000, **México**. *cs001380@siu.buap.mx

[&]Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, **España**

recibido: 28.08.2010

revisado: 15.09.2010

publicado: 31.12.10

Citation of the article;

G. Corro, C. Cano, R. Peña, V. Serkin, F. Bañuelos, A. Juárez, J.L.G. Fierro, Un estudio por XPS del estado electrónico de las nanopartículas de Pt y de Pd en catalizadores Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ para la oxidación de metano, Internet Electron J. Nanoc. Moletrón, 2010, Vol. 8, N°2, pp 1511-1530

Copyright © BUAP 2010

<http://www.revista-nanociencia.ece.buap.mx>

Un estudio por XPS del estado electrónico de las nanopartículas de Pt y de Pd en catalizadores Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ para la oxidación de metano

G. Corro*, C. Cano, R. Peña, V. Serkin, F. Bañuelos, A. Juárez, J.L.G. Fierro[&]

Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
4 Sur 104, Puebla 72000, **México**. *cs001380@siu.buap.mx

[&]Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, **España**

recibido: 16.10.09

revisado: 15.04.10

publicado: 31.07.10

Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón., 2010, Vol.8, N°2, pp 1511-1530

Resumen.

La oxidación catalítica de metano fue estudiada en catalizadores Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ calcinados y reducidos. El efecto de la pre-sulfatación también fue estudiado. La actividad de los catalizadores Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ calcinados disminuyó fuertemente al ser pre sulfatados. Sin embargo, la actividad catalítica de los catalizadores Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ reducidos, permaneció inalterada al ser pre sulfatados en presencia y en ausencia de SO₂ en el flujo de reacción.

Los análisis de XPS revelaron en los catalizadores reducidos-sulfatados Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ la presencia de especies metálicas de Pt(0) en la superficie de las nano partículas Pt-Pd. La velocidad de reacción del SO₂ presente en el flujo de reacción sería mayor en Pt(0) que en las especies de Pd en la superficie de las nanopartículas.

Palabras clave: nanopartículas Pt-Pd, catalizadores Pt-Pd, emisiones motores gas natural.

1. Introducción

La oxidación catalítica de metano en condiciones de riqueza de oxígeno ha sido muy estudiada recientemente. Una de las razones es el creciente interés en los vehículos de combustión que utilizan gas natural como combustible (VGN). Los motores de los VGN presentan ventajas con respecto a los motores diesel ya que producen menos NO_x y material particulado [1-3]. Sin embargo, los motores VGN generan grandes cantidades de metano no quemado en el escape. Es muy importante reducir la cantidad de metano emitida en la atmósfera, debido a que es un potente gas de efecto invernadero. Una forma de abatir las emisiones de metano es por medio de convertidores automotores en los cuales se lleva a cabo la oxidación catalítica.

Otra aplicación de la oxidación catalítica de metano es en los combustores de las turbinas de gas [4-5]. En estas turbinas, el combustible es quemado en el catalizador y no en la flama. De esta manera, la temperatura de combustión es reducida considerablemente y la formación térmica de NO_x disminuye. El gas natural es frecuentemente usado en las turbinas, siendo el componente principal el metano.

El catalizador más utilizado en estas aplicaciones es el de nanopartículas de paladio depositadas en distintos soportes [6-11]. Sin embargo, la actividad de estos catalizadores disminuye fuertemente con el tiempo de reacción debido al vapor de agua que genera la reacción y a la combustión de compuestos azufrados presentes en el gas natural [6-14].

Se han utilizado diferentes aditivos para mejorar la actividad de los catalizadores de nanopartículas de Pd. El más prometedor es platino, el cual mejora considerablemente la estabilidad de Pd [7,8-15]. Muchas investigaciones también muestran que la actividad de los catalizadores Pd-Pt es mayor que el catalizador monometálico [7,16-18]. Sin embargo, hasta la fecha, en nuestro conocimiento, no se ha reportado un catalizador de Pd o de Pt-Pd resistente a la desactivación por envenenamiento por azufre.

Diversos estudios de catalizadores bimetálicos para la oxidación de metano han sido realizados usando alúmina como soporte de las nanopartículas bimetálicas. Los catalizadores fueron en todos los casos preparados por impregnación de sales metálicas, secados y únicamente calcinados a distintas temperaturas [7-9,15-16,19-20], pero los catalizadores no fueron en ningún caso reducidos en hidrógeno a alta temperatura para obtener el catalizador final.

En investigaciones anteriores, de la oxidación de bajas concentraciones de metano en exceso de oxígeno, mostramos que la pre-sulfatación de un catalizador de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aumentó la actividad de oxidación con respecto al catalizador sin previa sulfatación. La pre-sulfatación se llevó a cabo sometiendo al catalizador reducido $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 500°C en flujo de $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ [21-22]. Los datos de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) revelaron la presencia de Pt (0) metálico y de Pt (IV) en la superficie de las nanopartículas metálicas del catalizador pre-sulfatado. Es bien conocido que la oxidación de SO_2 a SO_3 es catalizada por Pt a temperaturas mayores a 200°C [23-25].

El SO_3 puede reaccionar con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ formando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y esta reacción es catalizada por Pt [25-27]. La velocidad de la adsorción disociativa de SO_2 sería mayor en Pt (0) que en Pt (IV) debido a la mayor densidad electrónica en Pt (0), por lo tanto a la mayor interacción de los electrones de enlace de Pt con los orbitales de anti enlace de la molécula de SO_2 . Estos hechos sugieren que un catalizador reducido Pt-Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta sitios Pt (0) en la superficie de las nanopartículas bimetálicas en los cuales el SO_2 sería preferencialmente adsorbido y por lo tanto, la probabilidad de su adsorción en los sitios superficiales de Pd sería muy baja, ya que, es bien sabido que la actividad intrínseca de Pd es menor que la de Pt [28]. Como consecuencia, la actividad de los sitios superficiales de Pd en la oxidación de metano estaría protegida de la desactivación debida a la formación de sulfatos. Por lo tanto, el propósito de este estudio es investigar el funcionamiento de un catalizador reducido Pt-Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la oxidación de metano en presencia de SO_2 .

2. Parte experimental

2.1. Preparación de los catalizadores

El soporte usado fue la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Merck con tamaño medio de partícula de 0.063-0.200 mm (malla 70-230 ASTM), con un área superficial de 165.52 m^2/g , y un volumen de poro de 0.60 cm^3/g . Los catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd soportados en alúmina fueron preparados por impregnación usando soluciones acuosas de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, min. 99% pureza). Después de la impregnación, los catalizadores fueron secados a 120°C durante toda la noche y calcinados en flujo de aire durante 6 h a 500°C (catalizadores calcinados). Una parte de los catalizadores calcinados fue reducida en flujo de hidrógeno puro durante 8 h a 500°C (catalizadores reducidos). Una muestra de referencia de alúmina fue preparada de la misma manera. Una parte de los catalizadores calcinados y reducidos fue sulfatada. La sulfatación se llevó a cabo calentando las muestras a 500°C en flujo de aire (100 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) durante 4 h. La muestra (calcinada-sulfatada o reducida-sulfatada) fue enfriada a la temperatura ambiente.

Los microanálisis químicos del catalizador fueron determinados por espectroscopia de rayos-X (EDS), (NORAN) en conjunción con un microscopio electrónico de barrido (JEOL, modelo JSM-6300).

2.2. Medidas de accesibilidad metálica.

Las medidas de accesibilidad metálica de los catalizadores reducidos, fueron obtenidos método de quimisorción de H_2 a temperatura ambiente en un aparato volumétrico empleando el valor estequiométrico $(\text{H}/\text{Pt}+\text{Pd})_{\text{sup.}} = 1$. Las isothermas fueron obtenidas en el intervalo de 0-50 Torr (1 Torr = 1.33 mbar). El valor del número de moléculas de H_2 formando la mono capa, fue obtenido por extrapolación de la parte lineal de la isoterma

a la presión 0. Esta cantidad de moléculas de H₂ fue utilizada para calcular el número de átomos de Pt expuestos en las nanopartículas metálicas así como su dispersión D según la siguiente ecuación:

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

Pt_{sup} es el número de átomos de Pt expuestos,

Pt_{tot} es el número de átomos de Pt totales.

En el caso de los catalizadores calcinados, la medida de la dispersión metálica no se llevó a cabo debido a que la adsorción de H₂ debe ser efectuada en catalizadores reducidos. De manera similar, los catalizadores, calcinados-sulfatados y reducidos-sulfatados, la medida de la dispersión metálica no puede ser determinada, debido a que durante la preparación de la muestra se produce el H₂SO₄, el cual cambia los valores de la isoterma de adsorción de H₂ en la superficie de las nanopartículas metálicas.

2.3. Análisis por XPS

Los espectros XPS de los catalizadores 2%Pt/γ-Al₂O₃, 1%Pd/γ-Al₂O₃, y 2%Pt-1%Pd/γ-Al₂O₃ fueron obtenidos usando un espectrómetro foto electrónico equipado con un analizador hemisférico, operando en modo de paso de energía constante y una fuente de rayos-X monocromática MgKα ($h\nu = 1253.6$ eV, 1 eV = 1.603×10^{-19} J) a 10mA y 12kV.

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

2.4. Pruebas catalíticas.

Las pruebas catalíticas fueron llevadas a cabo en un reactor de cuarzo tubular (diámetro interno de 7 mm) de flujo continuo colocado en un horno programable. La temperatura del catalizador fue controlada por un termopar instalado internamente. Los gases de reacción fueron alimentados por flujómetros de masa independientes. Las medidas de la actividad catalítica se llevaron a cabo en un flujo de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ consistiendo de 2000 ppmV CH₄, 20 vol % de O₂, 50 ppmV SO₂, y balance N₂. La masa del catalizador fue de 200 mg. El flujo a la salida del reactor fue analizado utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu provisto de un detector de termo conductividad

(TCD). El cromatógrafo utilizó una columna Chromosorb 2000 para analizar la evolución de CH₄ y una columna 13X para separar O₂ y N₂. Antes de medir la actividad catalítica, cada muestra de catalizador fue tratada durante 4 horas en el flujo de reacción a 600°C. Las muestras fueron enfriadas a la temperatura ambiente y las medidas de los diferentes gases de reacción fueron realizadas aumentando la temperatura a una velocidad de 10°C·min⁻¹ de 25°C a 600°C. El proceso comprendiendo la oxidación de metano de 25-600°C es denominado un ciclo de reacción. La conversión de CH₄ fue calculada en base a la siguiente ecuación:

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

X_{ent} = la concentración de CH₄ a la entrada del reactor

X_{sal} = la concentración de CH₄ a la salida del reactor

Las curvas de reacción termo-programadas nos permiten determinar la temperatura a la cual se alcanza el 50% (T₅₀) y el 100% (T₁₀₀) de conversión de metano.

3. Resultados

3.1. Caracterización de los catalizadores

Los resultados de la caracterización de los catalizadores se reportan en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos de la caracterización de los catalizadores.

Catalizadores reducidos	Pt (% en peso)	Pd (% en peso)	Dispersión Pt+Pd (%)
2%Pt/γ-Al ₂ O ₃	2.1	---	40
1%Pd/γ-Al ₂ O ₃ ,	---	1.1	18
2%Pt-1%Pd/γ-Al ₂ O ₃	2.0	1.1	27

El método de quimisorción de H₂ no puede ser aplicado en la determinación de las dispersiones metálicas en los catalizadores calcinados. Las isothermas de H₂ se obtienen en superficies limpias después de un pre-tratamiento en H₂ puro. Los valores de dispersión metálica de los catalizadores después de la sulfatación no fueron determinados debido a que los muestras necesitan ser reducidas otra vez en atmósfera de H₂ a alta temperatura. Esta reducción conduce a la reducción de los sulfatos en H₂S, el cual desactiva los sitios activos de Pt.

3.2. Oxidación de metano

En la Tabla 2, se agrupan los valores de T_{50} and T_{100} de metano durante la reacción $\text{CH}_4\text{-O}_2$ en los catalizadores 2%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and 2%Pt-1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La muestra de referencia $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no presentó actividad alguna para la oxidación de metano en el intervalo de temperaturas estudiado.

Tabla 2. Temperaturas del 50% de conversión (T_{50}) y del 100% conversión (T_{100}) de metano en la reacción $\text{CH}_4\text{-O}_2$ en los catalizadores estudiados.

Catalizador	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)
Calcinados		
2%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	479	556
1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	373	450
2%Pt-1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	380	470
Calcinados-sulfatados		
2%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	520	600
1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	420	500
2%Pt-1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	435	520
Reducidos		
2%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	462	556
1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	360	424
2%Pt-1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	373	440
Reducidos-sulfatados		
2%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	420	500
1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	416	500
2%Pt-1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	387	475

3.2.1. 2%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En la Figura 1 se compara la evolución del % CH_4 durante la reacción $\text{CH}_4\text{-O}_2$ en función de la temperatura en el catalizador 2%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En esta figura y en la Tabla 2, se pueden observar los siguientes resultados:

- Los valores de T_{50} de metano en los catalizadores 2%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado y reducido son similares (479°C y 462°C respectivamente).

- La actividad catalítica del catalizador 2%Pt/ γ -Al₂O₃ reducido aumentó después de la sulfatación. Este aumento se ve reflejado en la disminución de la T₅₀ de metano (460°C en el catalizador reducido y 420°C en el catalizador reducido-sulfatado).
- La sulfatación del catalizador calcinado 2%Pt/ γ -Al₂O₃ provocó una fuerte disminución de su actividad en la reacción CH₄-O₂. La T₅₀ de metano determinada en el catalizador calcinado 2%Pt/ γ -Al₂O₃ fue de 479°C, mientras que en el catalizador calcinado-sulfatado fue de 520°C.

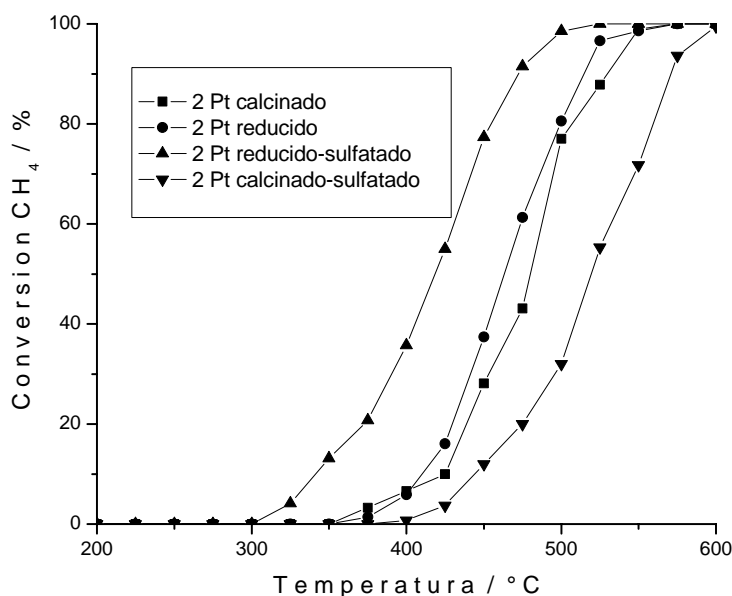


Figura 1. Conversión de metano en función de la temperatura en la reacción CH₄+O₂ en los catalizadores 2% Pt / γ -Al₂O₃.

3.2.2. 1%Pd/ γ -Al₂O₃

La Figura 2 muestra la evolución del % conversión de CH₄ en los catalizadores 1%Pd/ γ -Al₂O₃ en función de la temperatura del catalizador. En esta figura y en la Tabla 2, se puede observar lo siguiente:

- Los catalizadores 1%Pd/ γ -Al₂O₃ calcinado y 1%Pd/ γ -Al₂O₃ reducido presentan actividades similares en la reacción CH₄-O₂, (como en el caso de 2%Pt/ γ -Al₂O₃). Los valores de T₅₀ de metano observados son también similares para ambos catalizadores (370°C y 360°C).
- La sulfatación de los catalizadores 1%Pd/ γ -Al₂O₃ calcinado y 1%Pd/ γ -Al₂O₃ reducido condujo a una fuerte desactivación para la reacción CH₄-O₂. La Tabla 2 muestra valores de la T₅₀ de metano mayores en las muestras sulfatadas que en las no sulfatadas. Es evidente que se formaron nuevos sitios de Pd inactivos durante la sulfatación.

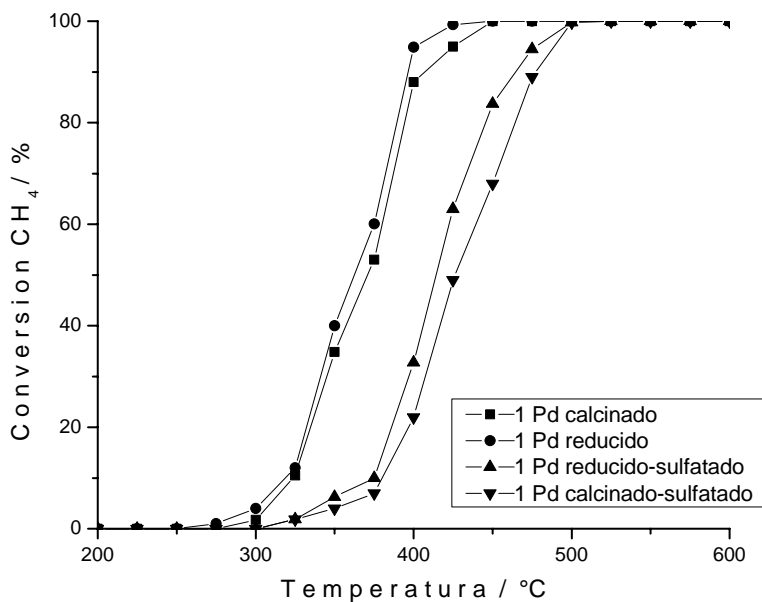


Figura 2. Conversión de metano en función de la temperatura en la reacción $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ en los catalizadores 1% Pd / γ - Al_2O_3 .

3.2.3. Catalizadores 2%Pt-1%Pd/ γ - Al_2O_3

Los resultados de la evolución del % de conversión de CH_4 en función de la temperatura para la reacción $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ en los catalizadores 2%Pt-1%Pd/ γ - Al_2O_3 están representados en la Figura 3. En esta figura y en la Tabla 2, se puede observar lo siguiente:

- Los valores de la T_{50} de metano en 2%Pt-1%Pd/ γ - Al_2O_3 calcinado y 2%Pt-1%Pd/ γ - Al_2O_3 reducido, son similares (380°C y 373°C respectivamente). En la Tabla 2 se puede observar que la actividad de estos catalizadores es similar a la actividad en la reacción $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ de los catalizadores monometálicos 1%Pd/ γ - Al_2O_3 calcinado y 1%Pd/ γ - Al_2O_3 reducido.
- La sulfatación del catalizador calcinado 2%Pt-1%Pd/ γ - Al_2O_3 provocó un fuerte aumento de la T_{50} de metano. Es importante notar en la Tabla 2, que la actividad del catalizador 2%Pt-1%Pd/ γ - Al_2O_3 calcinado-sulfatado es muy similar a la actividad del catalizador monometálico 1%Pd/ γ - Al_2O_3 calcinado-sulfatado.

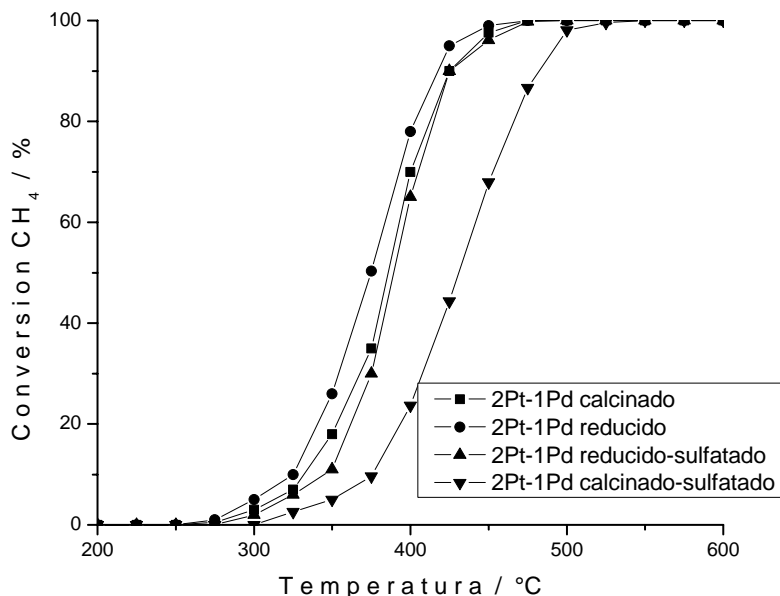


Figura 3. Conversión de metano en función de la temperatura en la reacción $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ en los catalizadores 2% Pt-1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.3. Espectroscopia foto electrónica de rayos-X (XPS).

Las energías de enlace de los electrones $\text{Pt}4d_{5/2}$ y $\text{Pd}3d_{5/2}$ y las relaciones de átomos superficiales determinados por XPS en los catalizadores estudiados, se reportan en las Tablas 3 y 4 respectivamente.

3.3.1. Catalizador 2%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La Figura 4 muestra los espectros XPS de los electrones $\text{Pt}4d_{5/2}$ del catalizador 2%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las energías de enlace de los electrones de los catalizadores de Pt calcinado, reducido y sulfatado se reportan en la Tabla 3. En esta tabla, los siguientes hechos pueden observarse:

- La energía de enlace de los electrones $\text{Pt}4d_{5/2}$ del catalizador 2%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado reveló un componente (317.2 eV) que muestra que Pt está presente solo como Pt (II) [29-33].
- La energía de enlace de los electrones $\text{Pt}4d_{5/2}$ reveló un componente en 317.2 eV y otro componente en 318.4 eV, el cual puede ser asociado con un aumento de un componente más oxidado de Pt (II).
- La energía de enlace de los electrones $\text{Pt}4d_{5/2}$ del catalizador 2%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reducido (315.2 eV), indica que Pt está presente como Pt(0). Un segundo componente de Pt se observa a energías de enlace mayores (318.0 eV) correspondiendo a especies oxidadas de Pt. Ahora bien, esta energía puede ser asignada a Pt (IV), como ha sido reportado anteriormente [30,31].

Para el catalizador 2%Pt/ γ -Al₂O₃ reducido-sulfatado, la energía de enlace de los electrones Pt4d_{5/2} reveló que Pt está presente como Pt (0) (315.4 eV). El componente de la energía de enlace en 318.5 eV puede ser asociado a un componente altamente oxidado de Pt (0).

Tabla 3. Energías de enlace (eV) de los electrones Pt 4d_{5/2}, Pd 3d_{5/2} y S 2p de los catalizadores estudiados. ^aEntre paréntesis están los porcentajes de los picos.

Catalizador	^a Pt 4d _{5/2}	Pd 3d _{5/2}	S 2p
2%Pt			
Calcinado	317.2 (100)		---
Calcinado-sulfatado	317.1 (65) 318.4 (35)		169.1
Reducido	315.4 (58) 318.0 (42)		---
Reducido-sulfatado	315.4 (52) 318.5 (42)		169.1
1%Pd			
Calcinado		337.0	169.1
Calcinado-sulfatado		337.5	---
Reducido		336.3	169.1
Reducido-sulfatado		337.5	---
2%Pt-1%Pd			
Calcinado	317.1	337.0	169.1
Calcinado-sulfatado	317.1 (60) 318.3 (40)	337.5	---
Reducido	315.4 (50) 318.0 (50)	336.3	169.1
Reducido-sulfatado	315.4 (52) 318.5 (48)	337.0	169.1

Tabla 4. Relaciones atómicas superficiales de los catalizadores.

Catalizador	Pt/Al	Pd/Al	S/Pt	S/Pd
2%Pt				
Calcinado	0.0038		---	

Calcinado-sulfatado	0.0020		0.82	
Reducido	0.0040		---	
Reducido-sulfatado	0.0028		1.03	
1%Pd				
Calcinado		0.0016		---
Calcinado-sulfatado		0.0012		0.23
Reducido		0.0018		---
Reducido-sulfatado		0.0015		0.23
2%Pt-1%Pd				
Calcinado	0.0036	0.0018		
Calcinado-sulfatado	0.0018	0.0012		
Reducido	0.0038	0.0019		
Reducido-sulfatado	0.0025	0.0013		

3.3.2. Catalizador 1%Pd/ γ -Al₂O₃.

La Figura 5 muestra los espectros XPS de los electrones de enlace Pd3d_{5/2} en el catalizador 1%Pd/ γ -Al₂O₃. En la Tabla 3, se pueden observar los valores de las energías de los electrones de enlace de los catalizadores de Pd calcinado, reducido y sulfatado. La energía de enlace de los electrones Pd3d_{5/2} de 1%Pd/ γ -Al₂O₃ calcinado mostró un valor de 337.0 eV. Este valor es demasiado alto para ser atribuido a PdO puro, el cual presenta un valor de 336.7 eV [34,35], indicando la posibilidad de una mezcla de Pd (IV) que presenta una señal en 337.5 [36,37].

La energía de enlace de los electrones Pd3d_{5/2} del catalizador 1%Pd/ γ -Al₂O₃ calcinado-sulfatado, reveló una señal en 337.5 eV correspondiente a la formación de SO₄²⁻. La sulfatación del catalizador 1%Pd/ γ -Al₂O₃ provocó un aumento en el grado de oxidación de Pd, como la muestra el aumento de la energía de enlace de los electrones Pd3d_{5/2} (de 337 eV a 337.5 eV), la cual puede asociarse a una especie de Pd oxidado, probablemente SO_x-PdO, como he sido propuesto con anterioridad [3,39]. La energía de enlace de los electrones Pd3d_{5/2} en el catalizador 1%Pd/ γ -Al₂O₃ reducido, indican que Pd está presente como Pd (II) (336.3 eV). El catalizador 1%Pd/ γ -Al₂O₃ reducido sulfatado mostró una señal en 337.5 eV, que indica, como en el caso del catalizador 1%Pd/ γ -Al₂O₃ calcinado-sulfatado, la presencia de especies SO_x-PdO [3,39].

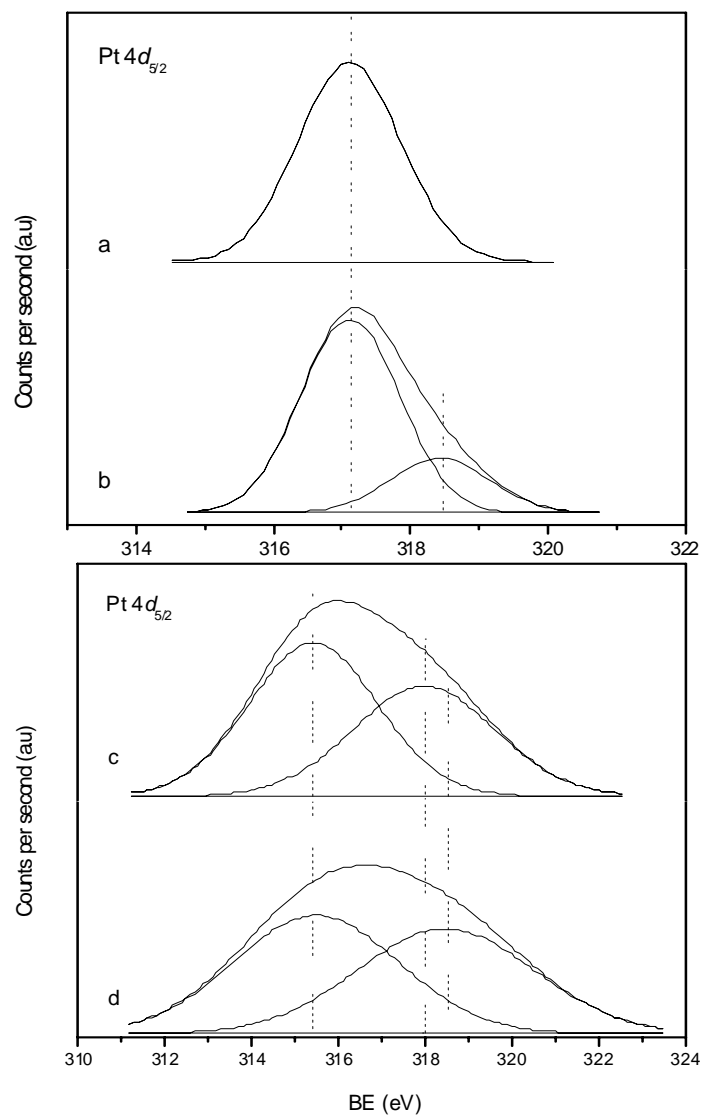


Figura 4. Espectros de los electrones Pt 4d_{5/2} en 2%Pt/ γ -Al₂O₃. (a): calcinado; (b): calcinado-reducido; (c): reducido; (d): reducido-sulfatado.

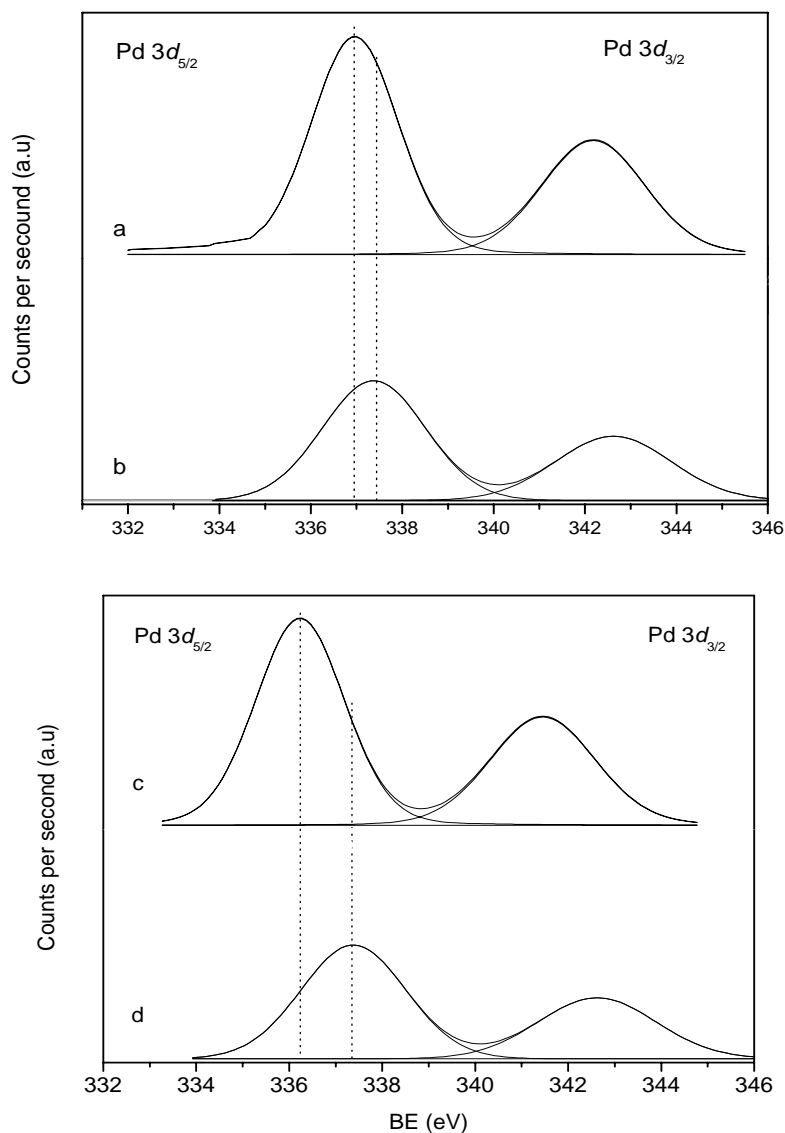


Figura 5. Espectros XPS de los electrones $Pd3d_{5/2}$ en $1\%Pd/\gamma-Al_2O_3$. (a): calcinado; (b): calcinado-reducido; (c): reducido; (d): reducido-sulfatado.

3.3.3. Catalizadores $2\%Pt-1\%Pd/\gamma-Al_2O_3$.

Los espectros de XPS de $Pt4d_{5/2}$ y de $Pd3d_{5/2}$ en el catalizador $2\%Pt-1\%Pd/\gamma-Al_2O_3$ se muestran en la Figura 6. Las energías de enlace de los electrones $Pt4d_{5/2}$ del catalizador $2\%Pt/\gamma-Al_2O_3$ se reportan en la Tabla 3. Estos valores indican lo siguiente:

- Las energías de enlace de los electrones $Pt4d_{5/2}$, observados en el catalizador bimetalico, independientemente del proceso de pre-tratamiento, indican que no hay cambios significativos con respecto a las energías de enlace de los electrones $Pt4d_{5/2}$ en el catalizador $2\%Pt/\gamma-Al_2O_3$.

- No se observaron cambios de las energías de enlace de los electrones $Pd3d_{5/2}$ determinadas en $1\%Pd/\gamma-Al_2O_3$ y en $2\%Pt-1\%Pd/\gamma-Al_2O_3$ calcinado, calcinado-sulfatado y reducido.
- Sin embargo, la energía de enlace de los electrones $Pd3d_{5/2}$ observada en el catalizador $2\%Pt-1\%Pd/\gamma-Al_2O_3$, reveló una señal en 337.0 eV, la cual, es menor que la energía de enlace de los electrones $Pd3d_{5/2}$ observada en el catalizador monometálico $1\%Pd/\gamma-Al_2O_3$ (337.5 eV). Este resultado sugiere que la cantidad de especies SO_x-PdO generadas durante la sulfatación es menor.

Las energías de enlace de los electrones $S2p_{3/2}$ (168.9 eV) revelaron que S está presente únicamente como S (VI) [29,38], por lo tanto, solo especies sulfato están presentes en el catalizador.

4. Discusión.

En este trabajo se investigó la posibilidad de obtener un catalizador de Pt-Pd el cual pudiera disminuir la desactivación de Pd debida a la presencia de compuestos azufrados en el flujo de reacción durante la oxidación de metano.

4.1. Catalizadores $2\%Pt/\gamma-Al_2O_3$

En la Figura 1, se puede observar la similitud de las evoluciones del % de conversión de CH_4 en la reacción de CH_4-O_2 en función de la temperatura en los catalizadores $2\%Pt/\gamma-Al_2O_3$ calcinado y $2\%Pt/\gamma-Al_2O_3$ reducido. Sin embargo, los análisis de XPS revelaron la presencia de Pt(II) en $2\%Pt/\gamma-Al_2O_3$ calcinado y la presencia de Pt (0) y Pt (IV) en $2\%Pt/\gamma-Al_2O_3$ reducido. Los diferentes estados electrónicos de Pt en cada catalizador deberían conducir a diferentes comportamientos catalíticos para la reacción CH_4-O_2 . Sin embargo no fue así. Estos resultados pueden ser explicados asumiendo que en condiciones de exceso de oxígeno, todos los sitios superficiales de las nanopartículas de Pt están fuertemente cubiertos de oxígeno, como fue propuesto en trabajos anteriores [39-41].

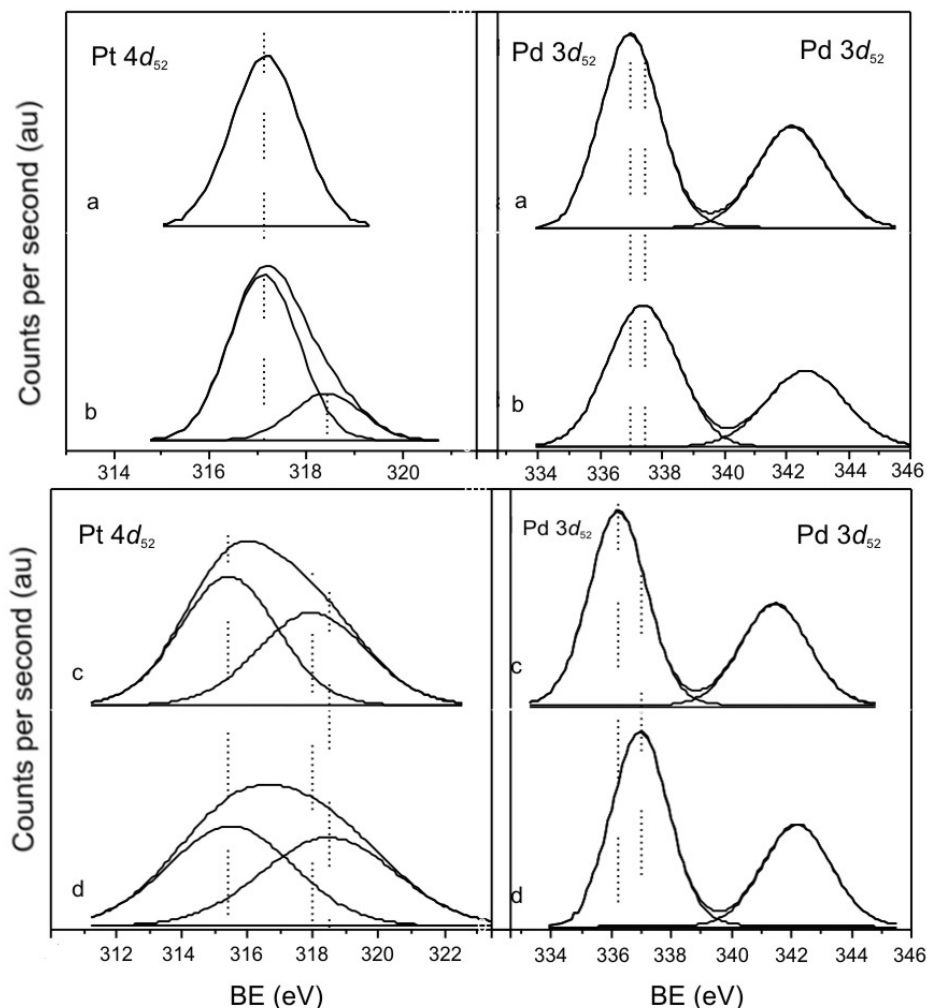


Figura 6. Espectros de los electrones Pt $4d_{5/2}$ y Pd $3d_{5/2}$ del catalizador bimetalico 2%Pt-1%Pd/ γ - Al_2O_3 . (a): calcinado; (b): calcinado-reducido; (c): reducido; (d): reducido-sulfatado.

La actividad catalítica de 2%Pt/ γ - Al_2O_3 reducido en la reacción CH_4 - O_2 fue aumentada por la sulfatación del catalizador. Estos resultados sugieren, (como fue mostrado en nuestros trabajos previos [21-22]), que la actividad de los sitios catalíticos para la CH_4 - O_2 fue promovida por la presencia de nuevos sitios compuestos por Pt (IV) y el SO_4^{2-} generados durante el proceso de sulfatación en la interface metal-soporte en el catalizador. Esta suposición está apoyada por los análisis de XPS (Tabla 3) que revelaron un componente de la energía de enlace de los electrones Pt $4d_{5/2}$ en 318.5 eV, el cual correspondería a especies de Pt interactuando con los grupos SO_4^{2-} en la interface metal-soporte.

Es importante señalar en la Tabla 4, que la sulfatación del catalizador CH_4 - O_2 provocó una disminución de la relación atómica superficial Pt/Al (0.004 en el catalizador 2%Pt/ γ - Al_2O_3 reducido y 0.0028 en el catalizador 2%Pt/ γ - Al_2O_3 reducido-sulfatado), por lo tanto, provocó una disminución del área superficial de las nanopartículas de Pt. Esta disminución debió haber generado una disminución de la actividad de Pt en la reacción

CH₄-O₂. Sin embargo esto no fue así. Estos resultados pueden explicarse asumiendo que el efecto promotor de los nuevos sitios generados durante la sulfatación del catalizador 2%Pt/ γ -Al₂O₃ reducido compensó ampliamente la pérdida del área superficial activa.

Por otra parte, el componente de la energía de enlace en 315.4 observada en el catalizador 2%Pt/ γ -Al₂O₃ reveló la presencia de Pt (0). Este resultado indica que la reducción a alta temperatura del catalizador, generó especies de Pt que permanecieron en su estado metálico a pesar del tratamiento de sulfatación.

La Figura 1 también muestra que la sulfatación del catalizador 2%Pt/ γ -Al₂O₃ provocó una fuerte desactivación de la actividad para la reacción CH₄-O₂. Este resultado puede ser explicado considerando un aumento del tamaño de las nanopartículas de Pt durante su exposición a una mezcla de SO₂ a alta temperatura como fue demostrado previamente [42-44]. El aumento del tamaño de las nanopartículas de Pt debió haber provocado una disminución de los átomos superficiales de Pt. Esta explicación está apoyada por las relaciones de átomos superficiales determinadas por XPS mostradas en la Tabla 4. En esta tabla se observa que la sulfatación del catalizador 2%Pt/ γ -Al₂O₃ calcinado resultó en una disminución de la relación atómica Pt/Al (0.0038 en 2%Pt/ γ -Al₂O₃ calcinado y 0.0020 en 2%Pt/ γ -Al₂O₃ calcinado-sulfatado).

4.2. Catalizador 1%Pd/ γ -Al₂O₃

Los análisis XPS revelaron la presencia de sólo Pd (II) en el catalizador 1%Pd/ γ -Al₂O₃ reducido y una mezcla de Pd (II) y Pd (IV) en el catalizador 1%Pd/ γ -Al₂O₃ calcinado. Sin embargo, la Figura 2 muestra que los catalizadores 1%Pd/ γ -Al₂O₃ calcinado y reducido, presentan actividades similares en la reacción CH₄-O₂. Esta similitud puede explicarse asumiendo que durante la reacción CH₄-O₂ en el catalizador 1%Pd/ γ -Al₂O₃ reducido, las especies Pd (IV) pudieron haberse generado debido a la presencia del exceso de oxígeno. Por lo tanto, durante la reacción, la superficie activa del catalizador 1%Pd/ γ -Al₂O₃ reducido debe ser similar a la superficie activa de 1%Pd/ γ -Al₂O₃ calcinado [3].

La desactivación del catalizador de paladio debido a la sulfatación, es un fenómeno muy conocido [1,3, 45-50] y adjudicado a la formación de especies de sulfato de paladio, las cuales no son activas en la reacción CH₄-O₂. La Figura 2 muestra que la sulfatación de los catalizadores 1%Pd/ γ -Al₂O₃ reducido o 1%Pd/ γ -Al₂O₃ calcinado resultó en una fuerte desactivación de los mismos. Es evidente que se formaron nuevos sitios de Pd durante la sulfatación. Estos sitios son probablemente especies SO_x-PdO, los cuales fueron puestos en evidencia por la señal en 337.5 eV de XPS.

4.3. Catalizadores 2%Pt-1%Pd/ γ -Al₂O₃

La Tabla 2 y las Figuras 2 y 3 mostraron que la actividad catalítica en la reacción $\text{CH}_4\text{-O}_2$ de los catalizadores 2%Pt-1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, calcinado, calcinado-sulfatado y reducido es similar a la actividad de los catalizadores 1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ monometálicos calcinado, calcinado-sulfatado y reducido respectivamente. Podría decirse que la actividad de los catalizadores bimetalicos es debida únicamente a la actividad de los sitios activos de Pd. Los resultados parecen mostrar que las especies de Pt no interactúan con las de Pd en la superficie del catalizador. Los resultados de XPS apoyan esta observación: las energías de enlace de los electrones $\text{Pt}4d_{5/2}$ en el catalizador 2%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y las energías de enlace de los electrones $\text{Pd}3d_{5/2}$ en 1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son similares a las energías de enlace de los electrones determinadas en 2%Pt-1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Un resultado interesante se observa en la Tabla 2 y en la Figura 3, las cuales muestran que la sulfatación del catalizador 2%Pt-1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reducido, provocó una desactivación muy ligera de la actividad catalítica en la reacción $\text{CH}_4\text{-O}_2$. Podría pensarse que la reducción del catalizador a alta temperatura en H_2 puro generó especies de Pt superficiales capaces de evitar la desactivación por azufre de las especies superficiales de Pd. Esta suposición está apoyada en las determinaciones obtenidas de XPS en 2%Pt-1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reducido-sulfatado, mostradas en la Tabla 3. En esta tabla se observa lo siguiente:

- Las energías de los electrones de enlace $\text{Pt}4d_{5/2}$ observadas en 2%Pt-1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reducido-sulfatado revelaron una señal en 315.4 eV correspondiente Pt(0). Ahora bien, se ha mostrado que la oxidación de SO_2 ocurre mediante su adsorción disociativa en Pt [25-27], por lo tanto, esta adsorción debe ser mayor en Pt (0) que en Pt(IV) debido a la mayor interacción electrónica de los electrones de enlace de Pt con el orbital de anti enlace de la molécula de SO_2 . Es importante notar que Pt (0) está presente sólo en los catalizadores reducidos.
- Las energías de los electrones de enlace $\text{Pd}3d_{5/2}$ observadas en 2%Pt-1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reducido-sulfatado en 337.0 eV, son menores que aquellas observadas en 1%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (337.5 eV). Este resultado sugiere que la cantidad de especies $\text{SO}_x\text{-PdO}$ generadas durante la sulfatación es menor.

Los resultados presentados sugieren que la reducción de un catalizador bimetalico Pt-Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en H_2 a alta temperatura es absolutamente necesaria para la generación de sitios Pt (0) en la superficie de las nanopartículas metálicas, las cuales son activas para la adsorción y la oxidación del SO_2 presente en el flujo de reacción de $\text{CH}_4\text{-O}_2$. En base al hecho que la actividad intrínseca de Pd es menor que la de Pt en las reacciones del SO_2 , se asume que la presencia de Pt (0) debe disminuir la probabilidad de las interacciones del SO_2 con las especies superficiales de Pd. Por lo tanto, la desactivación de Pd debe disminuir en la reacción $\text{CH}_4\text{-O}_2$.

Conclusiones

En este trabajo se investigó la posibilidad de obtener un catalizador Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ el cual fuera capaz de disminuir la desactivación de Pd debida a la presencia del SO₂ en el flujo de reacción durante la oxidación de metano.

Los resultados mostraron que los catalizadores 2%Pt-1%Pd/ γ -Al₂O₃ presentan una alta resistencia a la desactivación por envenenamiento por azufre. Los resultados se explican en base a las determinaciones por XPS que revelaron la presencia de sitios de Pt metálico en la superficie de las nanopartículas. Estos sitios de Pt disminuirían la probabilidad de las interacciones de SO₂ con las especies superficiales de Pd, y por lo tanto disminuirían la desactivación en la reacción de oxidación de metano.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo otorgado por FOMIX-CONACYT-Gobierno del Estado de Puebla (Proyectos 76981 y 130389), a SEP-PROMEP (Redes Temáticas, Aprovechamiento y Aplicaciones de la Energía Solar) y a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (BUAP).

Referencias

- [1] Gelin, P.; Urfels, L.; Primet, M. *Catal. Today* 83, 45 (2003).
- [2] Mowery, D.L.; Graboski, M.S.; Ohno, T.R.; McCormick, R.L. *Appl. Catal. B* 21, 157 (1999).
- [3] Lampert, J.K.; Kazi, M.S.; Farrauto, R.J. *Appl. Catal. B* 14, 211 (1997).
- [4] Pfefferle, W.C. *J. Energy* 2, 142 (1978).
- [5] Zwinkels, M.F.M.; Jaras, S.G.; Menon, P.G.; Griffin, T.A. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35, 319 (1993).
- [6] Ciuparu, D.; Lyubovsky, M.R.; Altman, L.D.; Pfefferle, L.D. *Catal. Rev.* 44, 593 (2002).
- [7] Narui, K.; Yata, H.; Furuta, K.; Nishida, A.; Kohtoku, Y., Matsuzaki, T. *Appl. Catal. A* 179, 165 (1999).
- [8] Ersson, A.; Kusar, H.; Carroni, R.; Griffin, T.; Jaras, S. *Catal. Today* 83, 265 (2003).
- [9] Persson, K.; Ersson, A.; Jansson, K.; Iverlund, N.; Jaras, J. *J. Catal.* 231, 139 (2005).
- [10] Ozawa, Y.; Tochiwara, Y.; Nagai, M.; Ami, S. *Chem. Eng. Sci.* 58, 671 (2003).
- [11] Roth, D.; Gelin, P.; Primet, M.; Tena, E.; *Appl. Catal. A* 203, 37 (2000).
- [12] Choudary, T.V.; Banerjee, S.; Choudary, V.R. *Appl. Catal. A* 234, 1 (2002).
- [13] Arosio, F.; Colussi, S.; Groppi, G.; Trovarelli, A. *Catal. Today* 117, 569 (2006).
- [14] Venezia, A.M.; Di Carlo, G.; Pantaleo, G.; Liotta, L.F.; Melaet, G.; Kruse, N. *Appl. Catal. B* 88, 430 (2009).
- [15] Ozawa, Y.; Tochiwara, A.; Watanabe, M.; Nagai, M.; Omi, S. *Appl. Catal. A* 259, 1 (2004).
- [16] Yamamoto, H.; Uchida, H. *Catal. Today* 45, 147 (1998).
- [17] Nomura, K.; Noro, K.; Nakamura, Y.; Yazawa, Y.; Yoshida, H.; Satsuma, A.; Hattori, T. *Catal. Lett.* 53, 167 (1998).
- [18] Pieck, C.L.; Vera, C.R.; Peirotti, E.M.; Yori, J.C. *Appl. Catal. A* 226, 281 (2002).
- [19] Deng, Y.; Nevell, T.G. *Catal. Today* 47, 279 (1999).
- [20] Persson, K.; Jansson, K.; Jarras, S.G. *J. Catal.* 245, 401 (2007).
- [21] Corro, G.; Cano, C.; Garcia Fierro, J.L. *J. Molec. Catal. A* 281, 179 (2008).
- [22] Corro, G.; Cano, C.; Garcia Fierro, J.L. *Cat. Comm.* 9, 2601 (2008).

-
- [23] Bond, G.C. *Catalysis by Metals*. Academic Press, London, (1962).
- [24] Godolets, G.I. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 15 (1983) 365.
- [25] Beck, D.D.; Kruger, M.H.; Monroe, D.R. SAE Paper 910844 (1991).
- [26] Kohler, U.; Wassmuth, H.W. *Surf. Sci.* 122, 491 (1982).
- [27] Ku, R.C.; Wynblatt, P. *Appl. Surf. Sci.* 8, 250 (1981).
- [28] Horiuchi, M.; Ikeda, Y.; Sato, K. Exhaust Gas Purification Catalyst, US Patent 5,000,929.
- [29] Briggs, D.; Seah, M.P. Eds. "Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", 2nd ed. Wiley, Chichester, UK, 1990.
- [30] Escard, J.; Pontvianne, B.; Chenebauz, M.T.; Cosyns, J. *Bull. Soc. Chim. France*, 11, 2400 (1075).
- [31] Guzzi, L.; Sarkany, A.; Koppány, Z. *Appl. Catal.* 120, L1 (1994).
- [32] Czarán, E.; Finster, J.; Schnabel, K.H. *Z. Anorg. Chem. B* 107, 4311 (2003).
- [33] Zsoldos, Z.; Guzzi, L.; *J. Phys. Chem.* 96, 23 (1992).
- [34] Kim, D.H.; Woo, S.I.; Lee, J.M.; Yang, O. *Catal. Lett.* 70, 35 (2000).
- [35] Otto, K.; Haak, L.P.; De Vries, J.E. *Appl. Catal. B* 1, 1 (1992).
- [36] Bi, Y.; Lu, G. *Appl. Catal. B* 41, 279 (2003).
- [37] Guimares, A.L.; Dieguez, L.C.; Schimai, M. *J. Phys. Chem. B* 107, 4311 (2003).
- [38] Wagner, C.D.; Riggs, W.M.; Davis, L.E.; Moulder, J.F. Eds. "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy" Perkin Elmer Corporation, USA, 1990.
- [39] Yao, Y.F.Y. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 5, 293 (1980).
- [40] Cullis, C.F.; Keene, D.E.; Trimm, D.L. *J. Catal.* 19, 864 (1970).
- [41] Garetto, T.F.; Apesteguía, C.R. *Catal. Today* 62, 189 (2000).
- [42] Chang, R.J.; Chang, S.L.; Lin, T.B. *J. Catal.* 169, 338 (2000).
- [43] Lee, A.F.; Wilson, K.; Lambert, R.M.; Hubbard, C.P.; Hurley, R.G.; McCabe, R.W.; Gandhi, H.S. *J. Catal.* 184, 491 (1999).
- [44] Hicks, R.F.; Qi, H.; Young, M.L.; Lee, G.G. *J. Catal.* 146, 277 (1994).
- [45] Mowery, D.L.; McCormick, M. *Appl. Catal. B* 34, 287 (2001).
- [46] Burch, R.; Crittle, D.J.; Southward, B.W.L.; Sullivan, J.A. *Catal. Lett.* 72, 153 (2001).
- [47] Jones, J.M.; Dupont, A.; Brydson, R.; Fullerton, D.J. *Catal. Today* 81, 589 (2001).
- [48] Meeyoo, V.; Trimm, D.L.; Cant, N.W. *Appl. Catal. B* 16, 105 (1998).
- [49] Ordonez, S.; Hurtado, P.; Sastre, H.; Diez, F.V. *Appl. Catal. A* 259, 41 (2004).
- [50] Deng, Y.; Novell, T.G.; Ewen, R.J.; Honeybourne, C.L.; Joles, M.G. *Appl. Catal. A* 101, 51 (1993).