

Internet Electronic Journal*

Nanociencia et Moletrónica

Diciembre 2006, Vol. 4, N°3, pp. 845-854

Dependencia de la actividad catalítica de los catalizadores Pd/Al₂O₃ del estado electrónico de las nanopartículas de Pd: Estudio por XPS

G. Corro*, **O. Vázquez-Cuchillo**², **C. Cano**, **M. Azomoza**³

Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
4 sur 104, 72000, Puebla, MEXICO

² Facultad de Ingeniería Química

³ Universidad Autónoma Metropolitana-I, México DF

*e-mail: cs001380@siu.buap.mx

recibido: 27 Agosto 2006

revisado: 11 Septiembre 2006

publicado: 15 de Noviembre de 2006

Citation of the article:

G. Corro, O. Vázquez-Cuchillo, C. Cano, M. Azomoza: Dependencia de la actividad catalítica de los catalizadores Pd/Al₂O₃ del estado electrónico de las nanopartículas de Pd: Estudio por XPS, Internet Electrón. J. Nanocs. Moletrón. 2006, Vol. 4, N° 3, pp. 845-854

copyright © BUAP 2006

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

Dependencia de la actividad catalítica de los catalizadores Pd/Al₂O₃ del estado electrónico de las nanopartículas de Pd: Estudio por XPS

G. Corro*, O. Vázquez-Cuchillo², C.Cano, M. Azomoza³

Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
4 sur 104, 72000, Puebla, MEXICO

² Facultad de Ingeniería Química

³ Universidad Autónoma Metropolitana-I, México DF

*e-mail: cs001380@siu.buap.mx

recibido: 27 de Agosto 2006

revisado: 11 de Septiembre 2006

publicado: 15 de Noviembre de 2006

Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón. 2006, Vol. 4, No.3, pags. 845-854

Resumen

Se investigó la actividad catalítica de Pd/Al₂O₃ en la eliminación de CH₄ emitido por los motores funcionando con gas natural. Los catalizadores Pd/Al₂O₃ fueron modificados por la adición de estaño y por la formación de SO_x-PdO. Los análisis de XPS revelaron que el estaño y las especies SO_x generaron un aumento en el grado de oxidación de paladio en PdO, lo cual generó a su vez una disminución de la capacidad de paladio de ceder el oxígeno para reaccionar con CH₄ y producir CO₂ y H₂O. Estos resultados muestran que es posible la construcción de un catalizador de Pd funcional por medio del control de su grado de oxidación.

PALABRAS CLAVE: Catalizadores Pd, eliminación CH₄, gas natural, motores de gas natural.

1 Introducción

El gas natural representa una fuente de energía alterna en aplicaciones futuras para automóviles y camiones de carga pesada. Comparados con los vehículos funcionando con combustibles tradicionales (gasolina, diesel), los vehículos que funcionan con gas natural (VGN) generan menos daños ambientales. Los VGN funcionan con altas relaciones de aire/combustible (típicamente 20), por lo tanto la combustión resulta más fría que la de los motores de gasolina. Esto da como consecuencia que la concentración de los óxidos de nitrógeno (NO_x que se producen a altas temperaturas), sean menores en el escape de los VGN que en el de los vehículos que funcionan con gasolina. La relación carbón/hidrógeno de los componentes del gas natural es menor que la de los combustibles tradicionales, por lo cual, su combustión genera cantidades menores de CO_2 .

El contaminante principal emitido por la combustión del gas natural es el metano (CH_4) no quemado [1]. CH_4 es un potente gas de invernadero, el cual tiene un potencial de calentamiento global 21 veces mayor que el bióxido de carbono (CO_2) a velocidades de emisión equivalentes y una vida media en la atmósfera de 20 años [2]. Por estas razones, se están aplicando limitaciones severas en la emisión del CH_4 [3].

Los motores funcionando con gas natural operan con relaciones de masa de aire/combustible de 20 a 27. Bajo estas condiciones de extrema riqueza de oxígeno, el uso de un catalizador de oxidación para el control de las emisiones de metano de los VGN es muy difícil debido a: (i) temperaturas de operación bajas; (ii) presencia de vapor de agua (10-15%); (iii) exceso de oxígeno y (iv) muy bajas concentraciones de CH_4 (500-1000 ppmV). Bajo tales condiciones, se ha reconocido que los catalizadores de paladio depositados en alúmina ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) son los más activos para la oxidación de CH_4 [3-5]. Estudios anteriores han demostrado que en estos catalizadores, los sitios activos son los óxidos de paladio (PdO). Sin embargo, los compuestos conteniendo azufre presentes en el gas de escape de los VGN son inhibidores potentes de la oxidación de metano por PdO , debido a la formación de especies PdSO_4 las cuales son muy estables [5-11]. Deng y col. [12] y Lampert y col. [1] mostraron que después de exponer a los catalizadores de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en un flujo de aire con 1% de ácido sulfhídrico (H_2S), aumentaba la energía de enlace de los electrones de valencia $\text{Pd}3d_{5/2}$. Estos autores explicaron la desactivación del PdO por la formación de sulfatos, los cuales provocaban una disminución de la quimisorción de CH_4 en los sitios PdO sulfatados.

En esta investigación, se estudia la actividad catalítica de catalizadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la oxidación de CH_4 y el efecto de la presencia de SO_2 en el flujo de reacción. Con el fin de variar el estado electrónico de Pd en el catalizador y de estudiar el efecto de dicha variación en la oxidación de metano, los catalizadores de Pd fueron modificados por la adición de Sn. Los catalizadores fueron caracterizados por las energías de enlace de los electrones de valencia $\text{Pd}3d_{5/2}$ por medio de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

2 Experimental

2.1. Preparación de los catalizadores

El soporte usado fue γ -Al₂O₃ Merck con un tamaño de grano de 0.063-0.200mm. Antes de utilización, el soporte fue calcinado durante 6 horas a 600°C en aire. Los catalizadores de Pd y Pd-Sn fueron preparados por el método de la impregnación usando SnCl₄·5H₂O (Alfa/Johnson Matthey) and PdCl₂ (Merck, min. 98% de pureza) como sales precursoras de Sn y de Pd en medio ácido (0.1 M HCl). La mezcla fue secada a 120°C durante 12 horas en aire. El catalizador así preparado fue calcinado en aire a 500°C durante 6 horas y reducido en hidrógeno puro a 500°C durante 8 horas. La Tabla 1 muestra las características de los catalizadores investigados. Los microanálisis químicos de los catalizadores fueron llevados a cabo por medio de la espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva (EDS), (NORAN) en conjunción con un microscopio electrónico de barrido (JEOL, modelo JSM-6300). Los contenidos elementales se reportan en la Tabla 1.

Las medidas de accesibilidad de paladio en los catalizadores reducidos, fueron obtenidos por el método de quimisorción a temperatura ambiente en un aparato volumétrico empleando el valor estequiométrico (CO/Pd)_{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 CO formando la monocapa, fue obtenido por extrapolación de la parte lineal de la isoterma a la presión 0. Esta cantidad de moléculas de CO fue utilizada para calcular el número de átomos de Pd expuestos en las nanopartículas metálicas así como su dispersión D según la siguiente ecuación:

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

at Pd_{sup} es el número de átomos de Pd expuestos
at Pd_{tot} es el número de átomos de Pd totales

El tamaño medio de las nanopartículas de paladio Φ fue calculado según la siguiente ecuación:

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

Los valores de D y de Φ se enlistan en la Tabla 1, donde se observan valores comparables para el catalizador monometálico de Pd y bimetálico Pd-Sn.

2.2. Análisis por XPS

Los espectros de los catalizadores 2%Pd/ γ -Al₂O₃ y 2%Pd-1%Sn/ γ -Al₂O₃ obtenidos por espectroscopia foto electrónica de rayos-X fueron obtenidos usando un espectrómetro foto electrónico equipado con un analizador hemisférico, operando en modo de paso de energía constante y una fuente de rayos-X monocromática MgK α ($h\nu = 1253.6$ 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 Lorentziana/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.

2.3. Estudios de la actividad catalítica

Las pruebas catalíticas fueron llevadas a cabo en un reactor de cuarzo tubular (diámetro interno de 7 mm) de flujo continuo colocado en un horno programable. La temperatura del catalizador fue controlada por un termopar instalado internamente. Los gases de reacción fueron alimentados por flujómetros de masa independientes. Las medidas de la actividad catalítica se llevaron a cabo en un flujo de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ consistiendo de 2 % CH₄, 15 % de O₂, en presencia o en ausencia de 50 ppm de SO₂ y balance He. 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 termoconductividad (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 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ de 25°C a 600°C. La conversión de CH₄ fue calculada en base a la siguiente ecuación:

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

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

X_{sal} = la concentration of CH₄ a la salida del reactor

3 Resultados

3.1. Caracterización de los catalizadores

Los resultados de la caracterización de los catalizadores se resumen en la Tabla 1. En esta tabla se observan valores comparables de la dispersión de Pd para los catalizadores mono y bimetalicos.

Tabla 1: Datos de la caracterización de los catalizadores

Catalizador γ -Al ₂ O ₃	Pd (% peso)	Dispersión Pd	Φ Pd (10 ⁻¹⁰ m)	Sn (% peso)	Cl (% peso)
2%Pd	2.1	0.29	34	---	1.0
2%Pd-1%Sn	2.0	0.29	34	1.1	0.99

3.2. Oxidación de CH₄

Para comparar las actividades catalíticas de los diferentes catalizadores, se recurre al concepto de temperatura de disparo o *light-off*₅₀. Esta temperatura es a la cual se obtiene el 50% de conversión de un reactivo. En la Tabla 2 se reportan las temperaturas de disparo de la conversión de CH₄ en la reacción CH₄-O₂ y CH₄-SO₂-O₂ llevadas a cabo en los catalizadores 2%Pd/ γ -Al₂O₃ y 2%Pd-1%Sn/ γ -Al₂O₃.

Tabla 2: Temperaturas de 50% de conversión de CH₄ en los catalizadores estudiados

Catalyst	Reacción	Temperatura de 50% conversión de CH ₄
2%Pd/ γ -Al ₂ O ₃	CH ₄ -O ₂	420°C
2%Pd/ γ -Al ₂ O ₃	CH ₄ -SO ₂ -O ₂	465°C
2%Pd-1%Sn/ γ -Al ₂ O ₃	CH ₄ -O ₂	484°C
2%Pd-1%Sn/ γ -Al ₂ O ₃	CH ₄ -SO ₂ -O ₂	490°C

La γ -Al₂O₃ no presentó actividad catalítica en la oxidación de metano en el intervalo de temperaturas estudiado.

En la Figura 1, se compara la evolución del % de conversión de CH₄ durante las reacciones CH₄-O₂ y CH₄-SO₂-O₂ en función de la temperatura en los catalizadores estudiados.

Como ha sido reportado [18-24], la presencia de SO₂ en el flujo de reacción conduce a una disminución de la actividad de Pd soportado en la oxidación de metano. En el catalizador 2%Pd/ γ -Al₂O₃ la temperatura requerida para obtener 50% de conversión de metano es de 420°C en ausencia de SO₂. Sin embargo en presencia de SO₂, esta temperatura es de 465°C, como se indica en la Tabla 2.

La adición de Sn al catalizador 2%Pd/ γ -Al₂O₃, dio como resultado también una disminución de la actividad de Pd en la reacción CH₄-O₂ como se puede observar en la Figura 1. En

2%Pd-1%Sn/ γ -Al₂O₃, la temperatura requerida para obtener 50% de conversión de metano es de 484°C. Cuando además SO₂ está presente en la reacción CH₄-O₂, se observó una desactivación adicional a la generada por Sn en 2%Pd/ γ -Al₂O₃ como se reporta en la Tabla 2, la temperatura para obtener 50 % de conversión de metano fue de 490°C.

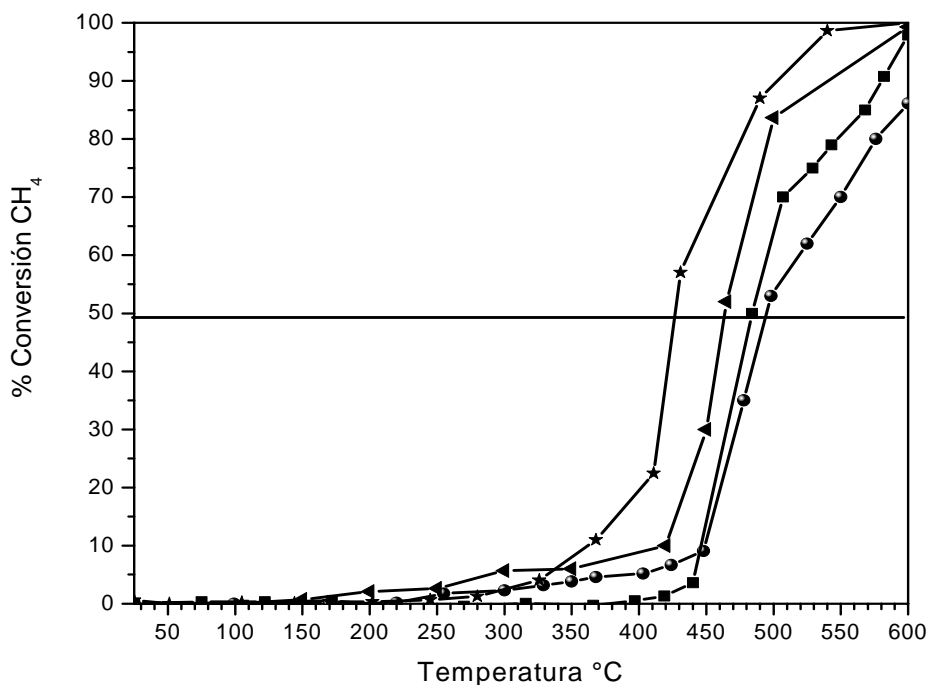


Figura 1: Evolución del % Conversión CH₄ en función de la temperatura. (★):2%Pd/ γ -Al₂O₃ en CH₄-O₂; (▲):2%Pd/ γ -Al₂O₃ en CH₄-SO₂-O₂; (■):2%Pd-1%Sn/ γ -Al₂O₃ en CH₄-O₂; (◆):2%Pd-1%Sn/ γ -Al₂O₃ en CH₄-SO₂-O₂

3.3. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

La Tabla 3 muestra los valores determinados por XPS de las energías de enlace de los electrones de valencia de los componentes de los catalizadores después de las pruebas catalíticas efectuadas. Después de la reacción CH₄-O₂, la energía de enlace Pd3d_{5/2} en el catalizador monometálico 2%Pd/ γ -Al₂O₃ (336.2 eV) indica que Pd está presente como PdO [13-14]. La adición de Sn a 2%Pd/ γ -Al₂O₃ generó un aumento en el grado de oxidación de Pd como lo muestra el incremento del valor de la energía de enlace Pd3d_{5/2} (337.0 eV).

Tabla 3: Energías de enlace (eV) de los electrones de Valencia de los catalizadores 2%Pd/ γ -Al₂O₃ y 2%Pd-1%Sn/ γ -Al₂O₃ después de las reacciones CH₄-O₂ y CH₄-SO₂-O₂

Catalizador	Después de la reacción	Sn 3d _{5/2}	Pd 4d _{5/2}	S 2p
2%Pd / γ -Al ₂ O ₃	CH ₄ -O ₂	---	336.3	---
2%Pd / γ -Al ₂ O ₃	CH ₄ -SO ₂ -O ₂	---	336.7	169.1
2%Pd-1%Sn/ γ -Al ₂ O ₃	CH ₄ -O ₂	486.9	337.0	---
2%Pd-1%Sn/ γ -Al ₂ O ₃	CH ₄ -SO ₂ -O ₂	487.0	337.2	169.0

La presencia de SO₂ en el flujo de reacción resultó en un aumento del grado de oxidación de Pd en 2%Pd/ γ -Al₂O₃. Esto fue puesto en evidencia por el aumento de la energía de enlace Pd3d_{5/2}, lo cual puede ser asociado a un estado oxidado de Pd probablemente como un sulfato de la forma SO_x-PdO, como fue propuesto por Lampert y col. [1] y por Deng y col. [12]. La Tabla 3 muestra que la energía de enlace Pd3d_{5/2} en el catalizador bimetalico 2%Pd-1%Sn/ γ -Al₂O₃ (337.2 eV), aumenta después de la reacción CH₄-SO₂-O₂, indicando un aumento aún mayor del grado de oxidación de Pd comparado con el catalizador 2%Pd/ γ -Al₂O₃ también después de la reacción CH₄-SO₂-O₂.

Después de la reacción CH₄-SO₂-O₂ en los catalizadores mono y bimetalico, la energía de enlace de los electrones S2p_{3/2} (169.1 eV) reveló que S está presente únicamente como S⁶⁺, por lo tanto, solo especies sulfato están presentes en el catalizador.

4 Discusión

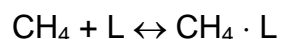
Existen varios trabajos de investigación acerca de la utilización de catalizadores basados en paladio para el abatimiento de hidrocarburos no quemados del escape de motores de gas natural y para la combustión catalítica. Cuando estos catalizadores son aplicados al abatimiento de emisiones de los VGN, la actividad de Pd en la oxidación de los hidrocarburos es alta. Sin embargo, su actividad en la oxidación de metano disminuye rápidamente [1,4,9,11,15-17].

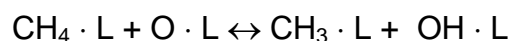
Una posible causa de la desactivación del catalizador es el crecimiento de las nanopartículas de paladio durante las altas temperaturas y en presencia de agua (síntesis hidro-térmica). Otra causa posible es el depósito de residuos hidrocarbonados que enmascaran a las nanopartículas de Pd impidiendo el acceso de las moléculas de reactivos a la superficie del metal. Y una tercera causa posible es el envenenamiento de los sitios de Pd activos por envenenamiento por el SO₂ presente en el gas de escape de los motores de los VGN. El SO₂ presente, proviene de la oxidación de compuestos azufrados que contiene normalmente el gas natural.

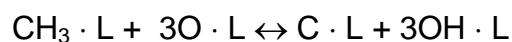
La Figura 1 muestra que la presencia del SO_2 conduce a una desactivación importante en la actividad de oxidación de CH_4 en los catalizadores $2\% \text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La transformación de los sitios activos PdO en los sitios poco activos $\text{SO}_x\text{-PdO}$, revelados por los análisis XPS, es la explicación más lógica de la disminución de la actividad en la oxidación de CH_4 de nuestros catalizadores. La Figura 1 muestra que la adición de Sn también generó una desactivación del catalizador $2\% \text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en las reacciones $\text{CH}_4\text{-O}_2$ y $\text{CH}_4\text{-SO}_2\text{-O}_2$. Los resultados obtenidos en esta investigación revelan lo siguiente: (i) la formación de especies $\text{SO}_x\text{-PdO}$ durante la reacción $\text{CH}_4\text{-SO}_2\text{-O}_2$ y la adición de Sn, condujeron a un incremento en el grado de oxidación de Pd en $2\% \text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (ii) La actividad del catalizador $2\% \text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la oxidación de metano disminuyó con el aumento del grado de oxidación de Pd.

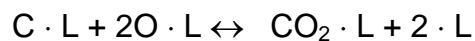
Ahora bien, Farrauto y col [18] y Mueller y col. [19] propusieron un mecanismo de oxidación de metano basado en el esquema de oxidación-reducción de Mars-van-Kravelen, es decir:

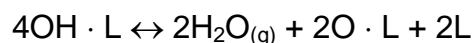
$$K_1$$

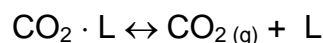

$$K_2$$


$$K$$


$$K_3$$


$$K_4$$


$$K_5$$


$$K_6$$


donde K_i son constantes de equilibrio de reacción y L es un sitio activo (PdO). Este sitio debe proveer átomos de oxígeno a las especies adsorbidas CH_xL .

La desactivación de PdO por las especies SO_4^{2-} y SnO puede ser debido al aumento del grado de oxidación de Pd que retendrá al oxígeno más fuertemente y por consecuencia, este oxígeno estará menos disponible para oxidar a las especies adsorbidas CH_xL .

Conclusiones

Los resultados presentados en esta investigación muestran que el SO_2 presente en el flujo gaseoso, reacciona con PdO formando especies sulfato SO_4^{2-} . La reacción del sulfato con PdO resulta en un aumento del grado de oxidación de Pd. La adición de Sn al catalizador

2%Pd/ γ -Al₂O₃ también generó un aumento en el grado de oxidación de Pd. Por lo tanto, la desactivación de PdO en la oxidación de metano es debida al incremento de la fuerza de enlace Pd-O que provoca una disminución de la disponibilidad de los átomos de oxígeno de PdO para la oxidación de las especies adsorbidas CH_xL.

Agradecimientos

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

Referencias

- [1] Lampert, J.K., Kazi, M.S., Farrauto, R.J., Appl. Catal. B. 14 (1997) 211.
- [2] Stodolsky, F., Stantini, D.J., Chemtech. (October 1993) 54.
- [3] Gelin, P., Primet, M., Appl. Catal. B: Environ. 39 (2002) 1.
- [4] Mowery, D.L., Garbosky, M., Ohno, T.R., McCormick, R., Appl. Catal. B: Environ. 21 (1999) 157.
- [5] Mowery, D.L., McCormick, M., Appl. Catal. B: Environ. 34 (2001) 287.
- [6] J.K. Lampert, M.S. Kazi, R.J. Farrauto, SAE 961971 (1996) 15.
- [7] P- Gelin, L. Urfels, M. Primet, E. Tena, Catal. Today 83 (2003) 45.
- [8] R. Burch, D.J. Crittle, B.W.L. Southward, J.A. Sullivan, Catal. Lett. 72 (2001) 153.
- [9] J.M. Jones, A. Dupont, R. Brydson, D.J. Fullerton, Catal. Today 81 (2003) 589.
- [10] V. Meeyoo, D.L. Trimm, N.W. Cant, Appl. Catal. B: Environ. 16 (1998) 105.
- [11] S. Ordonez, P. Hurtado, H. Sastre, F.V. Diez, Appl. Catal. A: Gen. 259 (2004) 41.
- [12] Y. Deng, T.G. Novell, R.J. Ewwen, C.L. Honeybourne, M.G. Jones, Appl. Catal. A: Gen. 101 (1993) 125.
- [13] D. Briggs, M.P. Seah, Eds. "Practical Surface analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", 2nd ed. Wiley, Chichester, UK, 1990.
- [14] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder Eds. "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy" Perkin-Elmer Corporation, USA. 1990.
- [15] P. Gélín, L. Urfels, M. Primet, E. Tena, Catal. Today 83 (2003) 45.
- [16] Z. Paal, K. Matusek, M. Muhler, Appl. Catal. A. 149 (1997) 113.
- [17] J.R. Chang, S.L. Chang, T.B. Lin, J. Catal. 169 (1997) 338.
- [18] R.J. Farrauto, M.C. Hobson, T. Kennelly, E.M. Waterman, Appl. Catal. A 81 (1992) 227.
- [19] C.A. Mueller, M. Maciejewski, R.A. Koepfel, A. Baiker, J. Catal. 166 (1997) 36.