

COMBUSTIÓN DE TOLUENO EN CATALIZADORES DE Pd Y Pt SOPORTADOS EN γ -Al₂O₃ Y γ -Al₂O₃-Ce

TOLUENE COMBUSTION ON Pd AND Pt CATALYSTS SUPPORTED ON γ -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃-Ce

J.M. Padilla^{1*}, G. del Angel², V. Bertin², A.J. Cortés-López¹, J.L.G. Fierro³ y M. Poisot¹

¹Universidad del Papaloapan, Instituto de Química Aplicada, Circuito Central 200, Parque Industrial, 68301, Tuxtepec, Oaxaca, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Depto. de Química, Área de Catálisis, 09340, México DF, México.

³Instituto de Catálisis Petroleoquímica. CSIC, Cantoblanco, 28049, Madrid, España.

Recibido 20 de Febrero de 2012; Aceptado 30 de Noviembre de 2012

Resumen

El presente trabajo reporta el estudio de la oxidación catalítica de tolueno (1400 ppm) en catalizadores de Pd y Pt soportados en alúmina promovida con 1 y 10% en peso de Ce. Los catalizadores se caracterizaron por: adsorción física de N₂ (BET), XRD, FTIR de piridina adsorbida, FTIR de la adsorción de CO, XPS y TPO. Los resultados mostraron disminución en el número de sitios ácidos con el contenido de cerio en el catalizador. Se observó una mayor dispersión en los catalizadores de Pd que en los de Pt. En los catalizadores de Pt sólo se detectaron especies de Pt⁰ mientras que en Pd se detectaron especies de Pd⁰ y Pd²⁺. En ambas series de catalizadores la combustión total se alcanzó a contenidos de 1% peso en Ce, catalizadores Pd/ACe1 y Pt/ACe1, a 300°C. En el caso del Pd la combustión de tolueno dependen de las propiedades redox óptimas (Ce³⁺/ Ce⁴⁺, Pd⁰/ Pd²⁺) por lo que resulta importante el tiempo de activación del catalizador. La combustión catalítica de tolueno en Pt se vio favorecida en una superficie reductora por un proceso de demetilación. El depósito de carbono en el catalizador disminuyó con el contenido de cerio en el catalizador debido a las propiedades redox del óxido de cerio.

Palabras clave: catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃-Ce, catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃-Ce, combustión de tolueno, XPS de Pd y Pt, depósito de carbón, especies redox.

Abstract

This work reports the study of the catalytic oxidation of toluene (1400 ppm) on Pd and Pt catalysts supported over alumina promoted with 1 and 10 wt% Ce. Catalysts were characterized by: physical adsorption N₂ (BET), XRD, UV-VIS, FTIR of adsorbed pyridine, FTIR of the CO adsorption, XPS and TPO. The results showed a decrease in the number of acid sites with the loading of Ce in the catalyst. It was observed higher dispersion on Pd than on Pt catalysts. For Pt catalysts only Pt⁰ species was detected while in palladium catalysts Pd⁰ and Pd²⁺ species were observed. For both series of catalysts total combustion was reached on the catalysts containing 1% of Ce, Pt/ACe1, and Pd/ACe1 catalysts, at 300°C. For Pd catalysts the maximum in activity depended on the redox optimal ratio (Ce³⁺ / Ce⁴⁺ and Pd⁰ / Pd²⁺) and the activation time for the catalyst was important. The catalytic combustion of toluene on Pt was favored on reduced surface through a process of demethylation. The depot of carbon on catalyst decreased with Ce contents due to redox properties of the cerium oxide.

Keywords: Pd/ γ -Al₂O₃-Ce, Pt/ γ -Al₂O₃-Ce, toluene combustion, XPS of Pd and Pt, depot of carbon, redox species.

*Autor para la correspondencia. E-mail: jmpf33@hotmail.com

1 Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son los principales contaminantes del aire ya sea a través de su naturaleza tóxica, maloliente o indirectamente como precursores del ozono y “smog”. Sus principales fuentes de emisión, según la US Environmental Protection Agency (US-EPA) son los vehículos de autotransporte, que contribuyen aproximadamente con un 40% de las emisiones (Patterson y col., 2000). El 60% restante proviene de las industrias donde son utilizados como solventes en la manufactura de compuestos orgánicos, pinturas, y combustibles. La destrucción térmica de COV ocurre a temperaturas iguales o mayores a 760°C por lo que la oxidación catalítica total es una alternativa, ya que ésta ocurre a temperaturas más bajas. Adicionalmente, la combustión catalítica de COV permite tener una reducción importante de las emisiones de NOx (Patterson y col., 2000; Papaefthimiou y col., 1998). En la literatura se encuentra reporta una variedad de catalizadores cuya actividad catalítica es atribuida al empleo de: a) metales nobles tales como Pt, Pd, Rh etc., b) soportes con mayor acidez, (Ishikawa y col., 1994; Harris y col., 1998), c) promotores como el cerio que en ciertos porcentajes favorece la dispersión del metal y evita la sinterización del catalizador (Yazawa y col., 1998). Así mismo, se ha mostrado (Yazawa y col., 1998; Morterra y col., 1996) que para tener una máxima combustión se necesita tener una relación M°/MOx óptima, que depende de tener la relación adecuada $S[O_2]/[nCOVs]$ donde n es el coeficiente estequiométrico (Patterson y col., 2000; Papaefthimiou y col., 1998; Harris y col., 1998; Yasawa y col., 1998; Morterra y col., 1996; Del Angel y col., 2005; Kim y col., 2005; Nefedov y col., 1999; Kim y col., 1974; Ishikawa y col., 1994; Fujimoto y col., 1998), así mismo la presencia de vapor de agua es un factor importante en la actividad catalítica como lo muestra Rebollar-Pérez y col., (2010). Por otro lado del Angel y col., (2008) reporta que la actividad catalítica de la γ -alúmina promovida con cerio durante la reacción de combustión de tolueno se ve favorecida con el incremento del porcentaje de cerio en la γ -alúmina.

El objetivo de la presente investigación es sintetizar catalizadores capaces de llevar a cabo la combustión total de tolueno a temperaturas menores a las reportadas en la literatura. Para esto se prepararon catalizadores de Pt y Pd soportados en γ -Al₂O₃-CeO₂, soportes obtenidos a partir de Boehmita y nitrato de cerio como precursores. Los contenidos de Ce fueron

de 1 y 10% con el fin de observar el comportamiento del catalizador en la combustión de tolueno a baja y alta concentración de Ce.

El objetivo de la presente investigación es Adicionar metales nobles como Pt y Pd soportados en γ -Al₂O₃-CeO₂ para conocer y comparar sus efectos en la combustión de tolueno en función de la naturaleza del metal noble.

2 Metodología

2.1 Preparación de los soportes γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃-Ce

La γ -Al₂O se obtuvo mediante la calcinación de la Boehmita Catapal-B (99.99 % de pureza) a 650°C en flujo de aire durante 24h un flujo de 3.6L/h (grado 5, Praxair) para obtener la fase γ -Al₂O₃.

Los soportes γ -Al₂O₃-Ce se prepararon a partir de la impregnación de la Boehmita Catapal-B (99.9% de pureza) con la cantidad adecuada de una solución acuosa de Ce(NO₃)₃·6H₂O (Stream 99.9%) para obtener 1 y 10% en peso nominal de Ce en el soporte. La mezcla se agitó en un rotavapor durante 3h, posteriormente se drenó toda el agua, la humedad remanente se eliminó calentando a 120°C durante 12h en una estufa. El sólido se calcinó a 650°C con aire durante 24h y flujo de 3.6L/h. Estos soportes se identificaron como: A (γ -Al₂O₃), ACe1 (γ -Al₂O₃ con 1% en peso de Ce) y ACe10 (γ -Al₂O₃ con 10% en peso de Ce).

2.2 Preparación de catalizadores Pt y Pd soportados alúmina y alúmina-Ce.

Los soportes A, ACe1 y ACe10 se impregnaron con una solución acuosa de H₂PtCl₆·6H₂O (99.9% Aldrich) o PdCl₂ (99.99% Aldrich) con la cantidad adecuada para obtener 0.5% en peso de Pt y de Pd en cada catalizador. En el caso de la solución de PdCl₂ se añadió HCl para disolver la sal precursora. La mezcla se dejó en agitación en un rotavapor por 3h y posteriormente se drenó toda el agua, la humedad remanente se eliminó calentando a 120°C durante 12h. Después se calcinó a 500°C durante 4h en de aire y posteriormente se redujo con hidrógeno (grado 5, Praxair) a 500°C por 4h ambos tratamientos se realizaron en un flujo de 3.6L/h.

2.3 Adsorción física de N_2 (BET)

El área específica fue calculada por el método BET y el diámetro de poro por el método BJH (Kim y col., 1974). Antes de la adsorción de N_2 la muestra fue desgasificada a 300°C en vacío (1×10^{-3} Torr) por 12h. Posteriormente la muestra fue puesta en el puerto de medición de un equipo Autosorb 3B para la determinación del área usando el programa Autosorb Multistation 1.20 de Quantachrome.

2.4 Difracción de DRX

Las fases cristalinas de los sólidos fueron determinadas por difracción de rayos X en un equipo SIEMENS D500 equipado con un ánodo de radiación $\text{Cu K}\alpha$ y un monocromador de grafito en un haz secundario. La intensidad fue medida en el rango de 2θ entre 2° y 70° . La determinación de los compuestos se hizo con referencia a las tarjetas 10-0425 y 04-0593 que corresponden a los patrones de difracción de CeO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.5 UV-vis

Los espectros de UV-VIS fueron obtenidos en un equipo de espectrofotometría Cary-III acoplado a una esfera de integración para estudios de reflectancia difusa. Se utilizó MgO como referencia ya que presenta un 100 % de reflectancia. La muestra fue molida en un matraz de ágata hasta tener un tamaño de grano fino de tal manera que se apelmace con facilidad en el portamuestras el cual se coloca en el equipo para su análisis el espectro de UV-Vis es registrado por el software en una computadora.

2.6 Espectroscopía FTIR de piridina adsorbida

El estudio de adsorción de piridina se llevó a cabo en un equipo Nexus. La adsorción se realizó *in situ* en un sistema de vidrio con ventanas de CaF_2 . Se hizo una pastilla de 30mg en peso la cual se limpió con vacío (1×10^{-4} Torr) a 300°C por 30min. La adsorción de piridina se llevó a cabo a temperatura ambiente posteriormente el exceso de piridina se eliminó con vacío. Finalmente, la piridina se desorbe con vacío y temperatura, registrándose espectros a diferentes temperaturas con el fin de conocer el número y fuerza de los sitios ácidos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$.

2.7 Espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS)

Los estudios de XPS se realizaron en un espectrómetro de electrones VG Escalab 200R equipado con un analizador hemisférico, cuyo modo de operación fue a paso de energía constante. La fuente de rayos X $\text{Mg K}\alpha$ ($h\nu = 1253.6\text{eV}$, $1\text{eV} = 1.603 \times 10^{-19}$ J) no-monocromática fue operada a 10mA y 12kV. Se empleó una computadora (digital Co) a PDP 11/04 para el registro y análisis de los espectros. Los catalizadores de Pt y Pd soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ fueron reducidos *in situ* en atmósfera de hidrógeno a 300°C durante 1h previo al análisis. Las intensidades de los picos fueron estimadas mediante el cálculo de la integral de cada pico (al cual previamente se eliminó un fondo en forma S). Ajustando el pico experimental a una combinación de curvas Lorentz/Gaussiana de proporciones variables. Las energías de amarre (EA) tomaron como referencia el pico C 1s cuya EA se fijó en 284.1eV.

2.8 Determinación de la dispersión metálica por espectroscopía FTIR de CO adsorbido (FTIR-CO)

El estudio por FTIR de adsorción de CO se realizó en un espectrofotómetro Nicolet modelo 170-SX FTIR. La muestra se pulverizó en un mortero de ágata y fue pastillada sin aglutinantes. La muestra se colocó en una porta muestras de acero inoxidable y éste en una celda de vidrio pyrex con ventanas de CaF_2 , que cuenta con termopares tipo K para medir la temperatura. La celda se colocó en un espectrofotómetro de IR (FTIR Nicolet modelo FX710). La celda se acopló a las líneas de vacío y de gases. La muestra se pretrató en vacío durante 0.5h (1×10^{-5} Torr) a una temperatura de 400°C . La adición de CO se realizó a una temperatura de 200°C hasta alcanzar una presión de 20Torr. Posteriormente se disminuyó la temperatura hasta la temperatura ambiente en atmósfera de CO. Cuando se alcanzó la temperatura ambiente, se evacuó el exceso de CO con vacío por 5min, después de este tiempo se tomó el espectro de FTIR.

2.9 TPO

Los perfiles de TPO se obtuvieron en un equipo CHEMBET-3000. Se colocan 10 mg de muestra en el reactor, a la cual se le hace pasar una mezcla de 5% O_2 /95%He con una velocidad de flujo de 10 mL/min. A una velocidad de calentamiento de 10

°C/min con una rampa de calentamiento que va de 25 a 500 °C. Finalmente se registro el perfil de oxidación para cada catalizador

3 Combustión catalítica del tolueno

El análisis de reactivos y productos se realizó en un cromatógrafo de gases Varian 3400 CX equipado con un detector de ionización de flama (FID) y un detector de conductividad térmica, válvulas de inyección automáticas, columnas PONA y J& W Scientific fase GSQAX de 30m x 0.53mm ID. Las columnas trabajaron en base a una rampa de calentamiento en el intervalo de 60°C a 250°C con una velocidad de calentamiento de 50°C/min, el flujo de la columna fue de 1mL/s de He. La combustión de tolueno se realizó utilizando 100mg de catalizador colocado en un reactor de lecho fijo de flujo continuo. El protocolo del experimento fue el siguiente: el catalizador fue activado haciendo pasar un flujo de aire de 5.4L/h a una temperatura de 500°C por 45min. A continuación, bajo las mismas condiciones se le hace fluir una mezcla de tolueno/aire con una concentración de 1400ppm del tolueno durante 15min. Posteriormente, bajo estas mismas condiciones de flujo, el catalizador es enfriado hasta una temperatura de 100°C. Temperatura en la que se inicia el estudio de la combustión catalítica de tolueno. El incremento de la temperatura de reacción fue de 2°C/min, hasta alcanzar la temperatura en la que se consigue la máxima combustión del tolueno.

4 Resultados y discusión

Los difractogramas de rayos X de las muestras A, ACe1 y ACe10 se muestran en la Fig. 1. En la muestra A se observan claramente los picos característicos de la γ -alúmina $\theta = 67.27, 45.86, 39.48$, en la muestra ACe1 únicamente se detectan los picos característicos de la γ -alúmina pero menos intensos debido a la presencia del cerio, el cual se encuentra muy disperso en la superficie del soporte. A mayores contenidos de cerio, muestra ACe10, los picos del óxido de cerio ($\theta = 56.327, 47.489, 28.549$) ya son observables, junto con los picos correspondientes a la alúmina. Los patrones de difracción indican solo la presencia de la γ -alúmina y del CeO_2 , no se observa la formación de aluminatos de cerio.

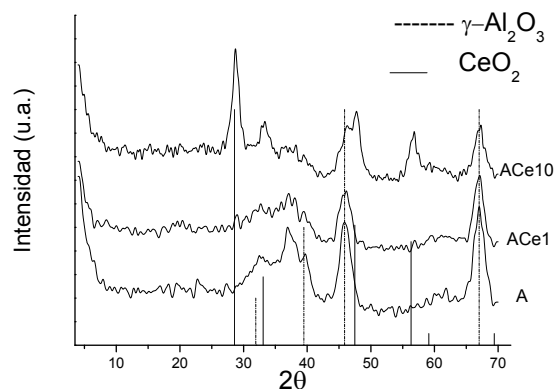


Fig. 1. Difractogramas de rayos-X de alúmina y alúmina modificada con cerio, calcinadas a 650 °C.

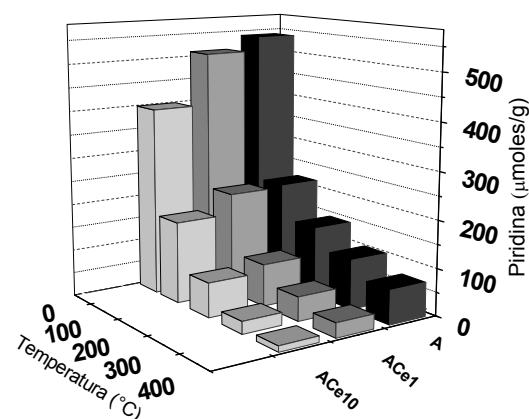


Fig. 2. Acidez total determinada por FTIR de piridina de los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ con 0, 1 y 10 % en peso de Ce.

En la Tabla 1 se reportan los valores del área específica BET de los soportes A, ACe1 y ACe10 así como el diámetro promedio de poro calculado por el método BJH. Los valores de las áreas y diámetro de poro para los soportes A y ACe1 son prácticamente los mismos. Para el catalizador ACe10 el área, así como el tamaño de poro varían ligeramente respecto a los soportes A y ACe1. La ligera disminución del área puede deberse al aumento de las especies cristalizadas de óxido de cerio que pueden estar tapando poros en la superficie de la alúmina. Los cristales de Ce estarían modificando la superficie de la alúmina lo que podría reflejarse en la actividad catalítica.

La adsorción de piridina seguida por espectroscopia FTIR en los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ mostraron únicamente la presencia de sitios ácidos Lewis (Emeis y col., 1993). La Fig. 2, reporta los $\mu\text{mol/g}$ de piridina adsorbida en función del

Tabla 1. Área específica y diámetro de poro para los soportes A, ACe1 y ACe10, calcinados a 650°C por 24 h.

Soporte	Área BET (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)
A	164	79
ACe1	163	75
ACe10	156	89

Tabla 2. Dispersión y tamaño de partícula del paladio en los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃ y Pd/ γ -Al₂O₃-Ce.

Catalizador	Pd (% en peso)	Dispersión (%)	Tamaño de partícula (Å)
Pd/A	0.51	85	12
Pd/ACe1	0.49	91	12
Pd/ACe10	0.50	68	16

Tabla 3. Dispersión y tamaño de partícula del platino en los catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt/ γ -Al₂O₃-Ce.

Catalizador	Pt (% en peso)	Dispersión (%)	Tamaño de partícula (Å)
Pt/A	0.51	52	20
Pt/ACe1	0.52	60	17
Pt/ACe10	0.49	45	23

contenido de cerio y de la temperatura. Como se puede observar el número de sitios ácidos disminuye con el contenido de cerio a mayor contenido de cerio menor acidez. Los sitios de mayor fuerza acida disminuyen con el contenido de cerio, esta disminución es más importante en los óxidos mixtos con mayor contenido de cerio (ACe10). La disminución en la acidez se debe, probablemente a que el óxido de cerio bloquea los sitios ácidos de la alúmina y como el óxido de cerio tiene propiedades básicas los materiales alúmina-Ce presentan un carácter básico con respecto a la alúmina.

En las tablas 2 y 3 se reportan los contenidos metálicos de Pt y de Pd determinados por absorción atómica, los valores obtenidos por esta técnica están de acuerdo al contenido nominal del 0.5% en peso.

El estudio por FTIR de la adsorción de CO se realizó con el fin de determinar la dispersión y el tamaño de partícula del Pt y Pd en los catalizadores. Las bandas de absorción de los espectros de infrarrojo del CO adsorbido en los átomos de superficies de Pt

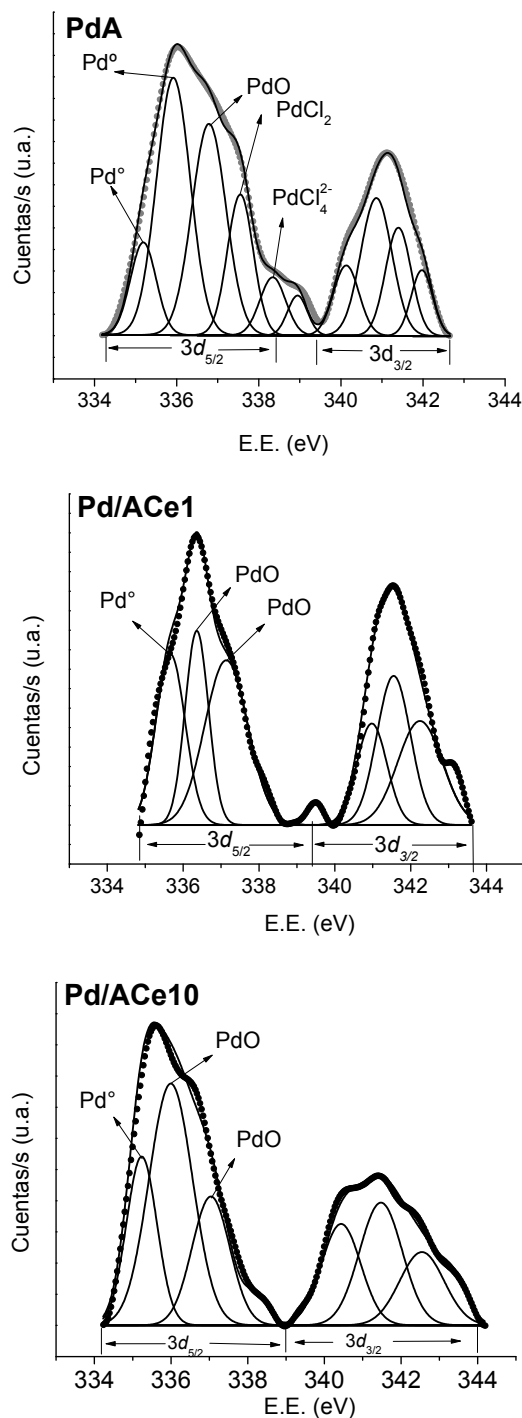


Fig. 3. Espectro de XPS del nivel 3d para los catalizadores de Pd/A, Pd/ACe1 y Pd/ACe10.

y Pd, así como la intensidad máxima de los picos de IR y los respectivos coeficientes de extinción molar

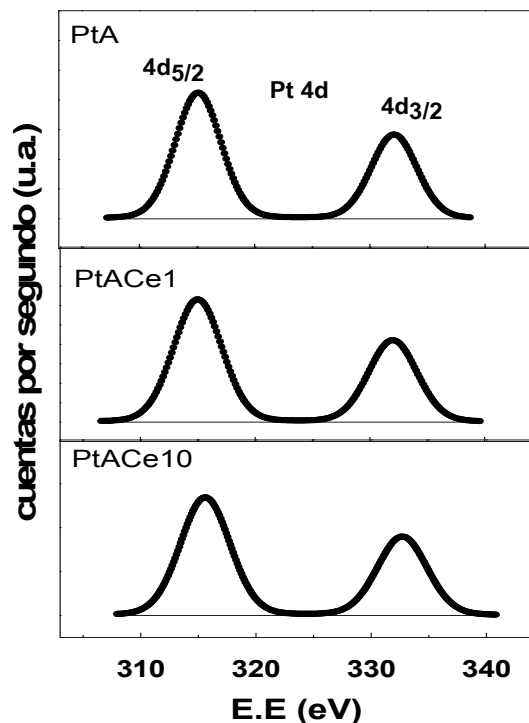


Fig. 4. Espectro de XPS del nivel 4d para los catalizadores de Pt/A, Pt/ACe1 y Pt/ACe10.

de ambos metales se emplearon en el cálculo de la dispersión. La metodología y cuantificación de las moléculas de CO adsorbidas en la superficie del metal se encuentran reportadas en otros artículos (Rose y col., 2002; Holmgren y col., 1999, Padilla, y col., 2008). Los valores de dispersión del Pd y Pt están reportados en las tablas 2 y 3 respectivamente. Los catalizadores de Pd presentan tamaños de partícula menor que los catalizadores de Pt. En el caso de Pd éste se dispersa más en los soportes alúmina y alúmina-Ce que el Pt, esto se debe probablemente a que la presencia de cloro en solución precursora del paladio (Zhang y Beard, 1999), por lo tanto el tamaño promedio de las partículas de paladio es más pequeño.

En las figs. 3 y 4 se muestran los espectros de XPS del nivel 3d para el paladio y 4d para el platino respectivamente. La deconvolución de los espectros de Pd en la región 3d se realizaron, tomando en cuenta la energía de amarre correspondiente al máximo de cada uno de los picos de la deconvolución (NIST; La Surface). Los catalizadores de paladio muestran un pico en el intervalo de energía 334.5-335.9eV correspondiente al paladio metálico y con respecto a las especies de Pd oxidadas se tiene que el catalizador Pd/A presenta los picos 337.8 y

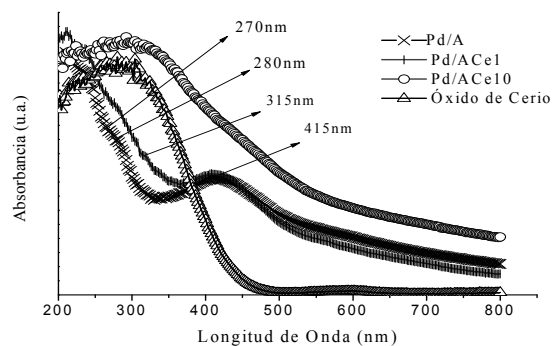


Fig. 5. Espectros de UV-VIS de reflectancia difusa de los catalizadores Pd/ACe al 0, 1 y 10 % en peso de cerio.

338.8eV los cuales son asignados a las especies PdCl_2 y PdCl_4^{2-} respectivamente (Simplicio y col., 2009). Los catalizador de Pd/ACe1 y Pd/ACe10 presentan un pico con una energía de amarre de 336.17 eV que corresponde a la especie PdO (Ishikawa y col., 1994; Fujimoto y col., 1998). En el caso de los catalizadores de platino los espectros de XPS muestran la presencia de un pico simétrico en el intervalo de 315-315.6eV correspondiente al Pt metálico (NIST; La Surface). Los espectros de XPS de las figs. 3 y 4 nos muestran que las especies presentes en los catalizadores de Paladio son Pd^0 , Pd^{2+} , mientras que en los catalizadores de platino solo aparece la especie Pt^0 .

Los resultados obtenidos por la técnica de UV-Vis de reflectancia difusa confirman la presencia de especies cloradas observadas por XPS, esto se puede ver en los espectros de absorción de UV-Vis en la Fig. 5, donde las bandas de absorción máxima que presentan Pd/A y Pd/ACe1 se les asignan los complejos PdCl_4^{2-} (280 nm), $\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})^{-3}$ (315 nm) y $\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ (415 nm) de acuerdo a la literatura (Mahata y col., 2000). Mientras que la banda a 415 nm es asociada a la especie PdO (Gaspar y col., 2000). En el caso del catalizador Pd/ACe10 la banda de absorción correspondiente al CeO_2 se suma a las bandas de absorción de las diferentes especies de paladio presentes. Todos los catalizadores presentaron absorción hasta los 800 nm, posiblemente esto se deba a la formación de plasmones.

4.1 Catalizadores de Pt y Pd frescos

Los productos de reacción de la combustión de tolueno fueron CO_2 y agua. La actividad catalítica

se evaluó como la conversión en función de la temperatura en el rango de temperatura de 100-300°C para los catalizadores de Pd y Pt soportados en alúmina modificada con óxido de cerio al 1 y 10% de Ce, los resultados están reportados en la Tabla 4. En el intervalo de temperatura de 100-150°C los catalizadores de Pd/A, Pd/ACe1 y Pd/ACe10 muestran baja actividad para la combustión de tolueno, esta es similar a la que presentan los soportes alúmina y alúmina con cerio a contenidos de 1 y 10% (del Angel y col., 2008) en la combustión de tolueno. En el caso de los catalizadores de Pd la activación de estos no se lleva a cabo a bajas temperaturas. Algunos autores han reportado que la presencia de sitios ácidos en el catalizador favorece la combustión de compuestos orgánicos como el benceno (Ishikawa y col., 1994), sin embargo, en el caso del tolueno a bajas temperaturas en los catalizadores de Pd sin cerio y con 1% de Ce (catalizadores con mayor contenido de sitios ácidos) la conversión es muy baja. Probablemente la adsorción del tolueno y/o el mecanismo de combustión del tolueno no se llevan a cabo de la misma manera que el benceno. La combustión de tolueno comienza a ser notoria a 200°C, en los catalizadores conteniendo cerio, sobre todo en el catalizador de alto contenido de cerio (10%), en este se obtiene una conversión de 32 %. A 250°C la conversión para los catalizadores de Pd/ACe1 y Pd/ACe10 alcanza valores de 68 y 59% y a 300°C la conversión es de 99 y 90 % respetivamente. El catalizador sin cerio presenta conversiones más bajas de 48 y 94 % a 250 y 300°C. Aun cuando el soporte alúmina-Ce presenta actividad para la combustión (del Angel y col.), la presencia del paladio en estos catalizadores tiene un papel activo en la combustión reduciendo la temperatura de

combustión total de manera importante. De acuerdo con estos resultados el catalizador Pd/ACe1 es el que presenta una conversión casi total (99 %) a 300°C. Como se puede ver el contenido de cerio óptimo para la máxima combustión es de 1%, esto coincide también con el menor tamaño de partícula de Pd en el catalizador Pd/ACe1, por lo tanto el metal y el soporte óxido de cerio se encuentran altamente dispersos en la alúmina, como se pudo comprobar por rayos X en el caso del óxido de cerio. El estudio por XPS de los catalizadores de Pd muestra la presencia de especies Pd⁰ y Pd²⁺. Estudios anteriores han confirmado que el máximo de actividad se encuentra cuando una relación óptima Pd⁰/ Pd²⁺ es alcanzada (Yazawa y col., Padilla y col., 2008). Aunado a esto el óxido de cerio estaría favoreciendo la oxidación del tolueno vía un suministro de oxígeno debido a su capacidad de liberar oxígeno por sus propiedades redox Ce⁴⁺/ Ce³⁺, esta promoción del óxido de cerio se favorece a altas temperaturas como ha sido reportado (Padilla y col., 2008).

Tabla 5. Conversión de 1400 ppm de Tolueno a CO₂ en catalizadores de Pd y Pt después de 20 h de reacción a 250°C.

Catalizador	Conversión a CO ₂ (%)		
	100 °C	200 °C	300 °C
Pd/A	0	0	48
Pd/ACe1	17	18	81
Pd/ACe10	40	57	100
Pt/A	0	0	37
Pt/ACe1	25	40	100
Pt/ACe10	10	27	100

Tabla 4. Conversión de 1400 ppm de tolueno a CO₂ en catalizadores de Pd y Pt frescos.

Catalizador	Conversión a CO ₂ (%)				
	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C
Pd/A	0	1	5	48	94
Pd/ACe1	5	6	17	68	99
Pd/ACe10	6	16	32	59	90
Pt/A	26	26	29	58	87
Pt/ACe1	35	36	38	60	95
Pt/ACe10	0	10	31	46	80

La conversión del tolueno en catalizadores frescos de Pt soportados en alúmina modificada con 1 y 10% de óxido de cerio se encuentra reportada en la Tabla 4. La conversión de tolueno en los catalizadores de Pt/A y Pt/ACe1 casi no varía en el intervalo de temperaturas de 100-200°C, estas conversiones se encuentran alrededor de 26-29 % y 35-38 % respectivamente. Comparando la dispersión de los catalizadores de Pd y Pt se encuentra que los catalizadores de Pt tienen menor dispersión que los de Pd, lo que podría ser la causa de estas diferencias. Por otro lado los resultados de XPS muestran que en todos los catalizadores de Pt solo se detectaron especies de Pt reducidas, en este caso se propone que el tolueno podría adsorberse en el Pt, seguido de un proceso de radicalización del metilo de la molécula de tolueno, llevándose a cabo el rompimiento del anillo aromático debido al ataque de los átomos de oxígeno disociado en la superficie metálica, en acuerdo con el mecanismo que ha sido propuesto (Okumura y col., 2003; Sánchez-Minero y col., 2010., Chen y col., 2008; Okumura y col., 1999; Leihong y col., 2007; Maldonado-Hódar y col., 2004). En el caso del catalizador Pt/ACe10 este no presenta actividad a 100°C aunque la conversión aumenta progresivamente con la temperatura de 150 y 200°C con conversiones de 10 y 31 %. Esto es debido probablemente a que la adsorción del reactante sobre la superficie reductora en que lleva a cabo la demetilación se ve afectada por el alto contenido de óxido de cerio. A la temperatura de 300°C los 3 catalizadores Pt/A, Pt/ACe1 y Pt/ACe10 presentan conversiones de 87, 95 y 80% observándose que el catalizador Pt/ACe1 con 1% de Ce presenta una mayor actividad, 95%, mientras que para Pt/A y Pt/ACe10 las conversiones son de 87 y 80% respectivamente. A estas temperaturas el efecto redox del óxido de cerio se podría estar manifestando, actuando como fuente de oxígeno para la reacción. Finalmente la actividad catalítica de los catalizadores de Pt y Pd es muy similar. Sin embargo se observó que en ambas series de catalizadores el contenido de 1% de cerio (Pd/ACe1 y Pt/ACe1) es el óptimo para tener una alta conversión de tolueno a CO₂ y agua.

4.2 Catalizadores de Pt y Pd después de 20 h de reacción

La oxidación total de tolueno en catalizadores de Pd y Pt después de 20h de reacción se reportan en la Tabla 5. Los catalizadores de Pd/A y Pt/A no presentaron actividad a temperaturas inferiores a 200°C, probablemente a estas condiciones los sitios

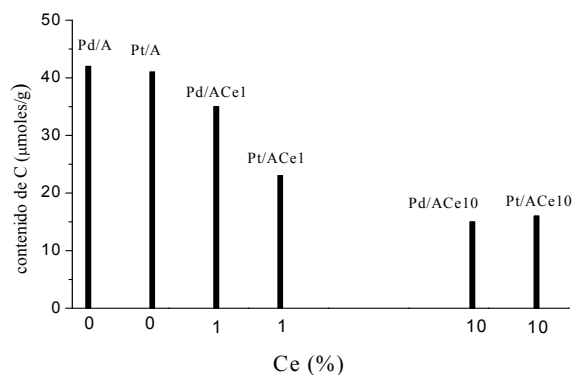


Fig. 6. Determinación del contenido de carbón en la superficie de los catalizadores de Pd y Pt soportados en A, ACe1 y ACe10 por TPO después de 20 h de reacción.

del metal de baja temperatura estén envenenados por la presencia de especies carbonaceas en ambos catalizadores. A un contenido de 1% de Ce, los catalizadores de Pt y Pd ya presentan actividad, aunque el Pt/ACe1 presenta una actividad ligeramente mayor.

A una temperatura de 300°C los catalizadores de Pd/A y Pt/A presentan actividad de 48 y 37% respectivamente. En este caso los sitios activos a mayor temperatura son los que están actuando. Los catalizadores de Pt y Pd conteniendo 1 y 10% de Ce presentaron una mayor actividad siendo los catalizadores de Pt los más activos, con una conversión total. Los catalizadores de Pd también presentan importante actividad siendo el Pd/ACe10 donde la conversión es total. A estas condiciones de temperatura se está favoreciendo que el óxido de cerio este actuando como una fuente de oxígeno ayudando a la combustión (del Angel y col., 2008, Padilla y col., 2008). Estos resultados muestran que en ambos catalizadores Pt y Pd soportados en Alúmina, promovida con cerio mejora las propiedades de oxidación del tolueno, aun después de 20h de reacción las propiedades oxidantes de estos catalizadores se mantienen.

4.3 Determinación del contenido de carbón en la superficie de los soportes y catalizadores

En la Fig. 6, se reportan los resultados del contenido de carbono (μmol/g de C) depositado en los catalizadores de Pt y Pd soportados en alúmina y alúmina-Ce

después de 20 h de la reacción de combustión en continuo, obtenidos a partir de los perfiles TPO. Se observa que el contenido de carbón depositado en el catalizador disminuye por la presencia de óxido de cerio, a mayor contenido de cerio menor es el contenido de carbón en el catalizador. Este resultado sigue la tendencia de disminución de la acidez de los catalizadores con el contenido de cerio. Un mayor contenido de sitios ácidos favorece mayor formación de carbono en el catalizador (del Angel y col., 2008). Como ya se ha mencionado las propiedades redox que presenta el cerio suministra oxígeno al medio de reacción permitiendo mantener una superficie catalítica más limpia en el catalizador pudiendo oxidar el carbón que se forma en la superficie del metal.

Conclusiones

Los catalizadores de Pt y Pd soportados en alúmina-Ce (1 y 10%), la cual fue preparada por impregnación de la boehmita con nitrato de cerio, fueron probados en la combustión de tolueno. Se observó que el número de sitios ácidos así como la fuerza de estos sitios disminuye con el contenido de cerio. Los catalizadores de Pd presentaron mayor dispersión que los catalizadores de Pt. Por XPS se detectaron especies de Pd⁰ y Pd²⁺ en los catalizadores de Pd mientras que en los catalizadores de Pt solo se detectaron especies de Pt⁰. La combustión de tolueno en los catalizadores de Pd y Pt se ve favorecida por la presencia del óxido de cerio. En ambos catalizadores la combustión total se alcanza a contenidos de 1% en Ce, Pd/ACe1 y Pt/ACe1 a 300°C. En el caso del Pd la combustión de tolueno dependen de las propiedades redox que tenga la superficie catalítica, por lo que resulta importante el tiempo de activación del catalizador el cual con lleva al sistema a conseguir una relación óptima entre los diferentes pares redox presentes (Ce³⁺/ Ce⁴⁺, Pd⁰/ Pd²⁺). Por otro lado, la combustión catalítica de tolueno en Pt se ve favorecida en una superficie reductora llevándose a cabo una demetilación a través de un proceso de radicalización del metilo de la molécula, seguido del rompimiento del anillo aromático por el ataque de átomos de oxígeno disociado en la superficie metálica. La presencia del óxido de cerio disminuye el depósito de carbono en el catalizador debido al suministro de oxígeno, a mayor contenido de cerio menor depósito de carbono en el catalizador.

Finalmente la combustión catalítica de tolueno sobre los catalizadores de Pt y Pd presenta una

actividad muy similar cuyas diferencias dependen de las propiedades intrínsecas del metal noble.

Agradecimientos

J.M. Padilla agradece a CONACYT por ser aceptado en el programa de retención Convocatoria: I0007-2010-01 Solicitud: 000000000149132 Modalidad: RB1 También Agradecemos al Programa de Mejoramiento del Profesorado (PROMEP) por el apoyo a la incorporación de Nuevos PTC con número de carta de liberación PROMEP/103.5/11/4818.

Nomenclatura

A	γ -Al ₂ O ₃
ACe1	γ -Al ₂ O ₃ con 1% en peso de Ce
ACe10	γ -Al ₂ O ₃ con 10% en peso de Ce
Pd/A	Pd/ γ -Al ₂ O ₃
Pd/ACe1	Pd/ γ -Al ₂ O ₃ con 1% en peso de Ce
Pd/ACe10	Pd/ γ -Al ₂ O ₃ con 10% en peso de Ce
BET	teoría Brauner-Emmett-Teller sobre la adsorción física de gases
COV	compuestos orgánicos volátiles
EE	energía de enlace
FID	flame ionization detector
FTIR	fourier transform infrared spectroscopy
MTBE	metil ter-butil éter
NIST	national institute of standards and technology
US-EPA	US environmental protection agency
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

Símbolos griegos

ν	coeficiente estequiométrico
γ	fase de la alúmina

Referencias

- Chen M., Ma Y., Li G. y Zheng X. (2008). Support effect, thermal stability, and structure feature of toluene combustion catalyst. *Catalysis Communications* 9, 990-994.
- Del Angel G., Guzman C., Bonilla A., Torres G. y Padilla J.M. (2005). Lanthanum effect on the textural and structural properties of γ -Al₂O₃ obtained from boehmite. *Materials Letters* 59, 499-502.
- Del Angel G., Padilla J.M., Cuauhtémoc I. y Navarrete J. (2008). Toluene combustion on γ -

- Al₂O₃-CeO₂ catalysts prepared from boehmite and cerium nitrate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281, 173-178.
- Emeis C.A. (1993). Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Catalysis* 141, 347-354.
- Fujimoto K., Ribeiro F.H., Avalos-Borja M. y Iglesia E. (1998). Structure and reactivity of PdO_x/ZrO₂ catalysts for methane oxidation at low temperatures. *Journal of Catalysis* 179, 431-442.
- Harris T.D. y Madix R.J., (1998). Alkene and arene combustion on Pd(111). *Journal of Catalysis* 178, 520-532.
- Holmgren A., Andersson B. y Duprez D. (1999). Interactions of CO with Pt/Ceria catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 22, 215-230.
- Ishikawa A., Komai S., Satsuma A., Hattori T. y Murakami Y. (1994). Solid superacid as the support of a platinum catalyst for low-temperature catalytic combustion. *Applied Catalysis A: General* 110, 61-66.
- Kim H.S., Kim T.W., Koh H.L., Lee S.H. y Min B.R. (2005). Complete benzene oxidation over Pt-Pd bimetal catalyst supported on γ -alumina: influence of Pt-Pd ratio on the catalytic activity. *Applied Catalysis A: General* 280, 125-131.
- Kim K.S., Gossmann A.F. y Winograd N. (1974). X-ray photoelectron spectroscopic studies of palladium oxides and the palladium-oxygen electrode. *Analytical Chemistry* 46, 197-200.
- La Surface: <http://www.lasurface.com>
- Leihong Z., Qingbao Z., Mengie L., Botao T. y Yunlong X. (2007). Toluene combustion over Pd-Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂. Directly washcoated monolithic catalysts. *Journal of Rare Earths* 25, 715-720.
- Maldonado-Hódar F.J., Moreno-Castilla C. y Pérez-Cadenas A.F. (2004). Catalytic combustion of toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels. *Applied Catalysis B: Environmental* 54, 217-224.
- Morterra C., Bolis V. y Magnacca G. (1996). Surface characterization of modified aluminas. Part 4.- Surface hydration and Lewis acidity of CeO₂-Al₂O₃ systems. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 92, 1991-1999.
- Nefedov V.I. (1999). Photoelectron elastic scattering effects in XPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 100, 1-15.
- NIST: <http://srdata.nist.gov/xps>
- Okumura K., Kobayashi T., Tanaka H. y Niwa M. (2003). Toluene combustion over palladium supported on various metal oxide supports. *Applied Catalysis B: Environmental* 44, 325-331.
- Okumura K., Tanaka H. y Niwa M. (1999). Influence of acid-base property of support on the toluene combustion activity of palladium. *Catalysis Letters* 58, 43-45.
- Padilla J.M., Del Angel G. y Navarrete J. (2008). Improved Pd/ γ -Al₂O₃-Ce catalysts for benzene combustion. *Catalysis Today* 133-135, 541-547.
- Papaefthimiou P., Ioannides T. y Verykios X.E. (1998). Performance of doped Pt/TiO₂ (W⁶⁺) catalysts for combustion of volatile organic compounds (VOCs). *Applied Catalysis B: Environmental* 15, 75-92.
- Patterson M.J., Angove D.E. y Cant N.W. (2000). The effect of carbon monoxide on the oxidation of four C₆ to C₈ hydrocarbons over platinum, palladium and rhodium. *Applied Catalysis B: Environmental* 26, 47-57.
- Rebollar-Pérez G., Carretier E. y Moulin P. (2010). Aplicaciones de la permeación de vapor: EL Tratamiento de compuestos orgánicos volátiles de origen antropogénico. *Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol. 9*, 67-77
- Rose M.K., Mitsui T., Dunphy J., Borg A., Ogletree D.F., Salmeron M. y Sautet P. (2002). Ordered structures of CO on Pd(111) studied by STM. *Surface Science* 512, 48-60.
- Simplicio L.M.T., Brandao S.T., Domingos D., Bozon-Verduraz F. y Sales E.A. (2009). Catalytic combustion of methane at high temperatures: Cerium effect on PdO/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 360, 2-7.

Sánchez-Minero F., Ramírez J., Cuevas-García R. y Ríos-Castillo J., (2010). Hidrogenación de naftaleno utilizando catalizadores NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x): Estudio cinético. *Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol. 9*, 151-158

Yazawa Y., Yoshida H., Takagi N., Komai S., Satsuma A. y Hattori T. (1998). Oxidation

state of palladium as a factor controlling catalytic activity of Pd/SiO₂-Al₂O₃ in propane combustion. *Applied Catalysis B: Environmental* 19, 261-266.

Zhang Z.C. y Beard B.C. (1999). Agglomeration of Pt particles in the presence of chlorides. *Applied Catalysis A: General* 188, 229-240.