

Internet Electronic Journal Nanociencia et Moletrónica

Octubre 2003, Vol. 1; N°1, págs. 10-19

Nuevos catalizadores nanoestructurados aplicables en la Catálisis Ambiental

Grisel Corro, Odilón Vázquez, Fortino Bañuelos

ICBUAP. E-mail: cs001380@siu.buap.mx
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
14 Sur 6301 72570 Puebla, Puebla

recibido: Julio 20, 2003

revisado: Julio 28, 2003

publicado: Octubre 16, 2003

Citation of the article:

Grisel Corro, Odilón Vázquez, Fortino Bañuelos “Nuevos catalizadores Nanoestructurados aplicables en la Catálisis Ambiental”, Internet Electrón. J. Nanocs. Moletrón. 2003, 1(1), 10-19:

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

Nuevos catalizadores nanoestructurados aplicables en la Catálisis Ambiental

Grisel Corro, Odilón Vázquez, Fortino Bañuelos

ICBUAP. E-mail: cs001380@siu.buap.mx
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
14 Sur 6301 72570 Puebla, Puebla

recibido: Julio 20, 2003

revisado: Julio 28, 2003

publicado: Octubre 16, 2003

Internet Electron. J. Nanocs. Moletrón. 2003, 1(1), pags. 10-19

Resumen:

Se investigó la naturaleza de las nanopartículas de platino en el catalizador 1%Pt/ γ -Al₂O₃ sulfatado y no sulfatado en la combustión de propano, que es un hidrocarburo difícilmente oxidable durante el control vehicular catalítico. Se encontró que el catalizador sulfatado presenta mayor actividad catalítica para la combustión de propano que el mismo catalizador sin sulfatar. Los resultados proporcionados por la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X demostró un aumento en la formación de especies de Pt altamente oxidadas en el catalizador 1%Pt/ γ -Al₂O₃ sulfatado, lo que sugiere que el efecto promocional en la combustión de propano es debida a la interacción de los sulfatos superficiales de la alúmina con las especies de Pt altamente oxidado. Las especies de platino altamente oxidadas se encuentran en las aristas y en los vértices de las nanopartículas metálicas y pueden ser adscritas como Pt⁴.

1. Introducción

Con el reciente advenimiento de la nanotecnología, la investigación y el desarrollo de los catalizadores nanoestructurados ha ganado una importancia sin precedentes. Se han descubierto, a gran velocidad, nuevos materiales y nuevas aplicaciones en catálisis. Simultáneamente, está surgiendo la innovación de nuevos instrumentos para la fabricación, manipulación, caracterización y evaluación de estos materiales.

Los catalizadores nanoestructurados han modificado su superficie, por medio de técnicas tales como injerto o traba de especies orgánicas u organometálicas, o a través de diversos procesos de depósito de material catalítico incluyendo el depósito eléctrico, electrolítico, depósito en fase vapor o simple adsorción.

Los materiales con sistemas de poros regulares (zeolitas, metalofosfatos, materiales periódicos mesoporosos, orgánicos nanoporosos y materiales organometálicos) pertenecen también a la familia de los materiales nanoestructurados. Todos estos materiales son de primera importancia en catálisis.

Una de las áreas de investigación más importantes de nuestra sociedad actual y futura es la catálisis ambiental. La investigación en catálisis ambiental está teniendo una transición del abatimiento de contaminantes a la prevención de la emisión de contaminantes. La investigación de las celdas de combustión y de la combustión catalítica, que prometen generación de energía con emisiones ultra-bajas está en estudio en todo el mundo. Durante esta fase de transición, la tecnología catalítica para el abatimiento de la contaminación seguirá siendo perfeccionada para su utilización. Las emisiones generadas por los motores de combustión interna seguirán siendo el punto principal para las nuevas tecnologías que mejoren la economía de los combustibles y disminuyan las emisiones causantes del efecto invernadero (por ejemplo: metano, CO₂). Los motores de combustión interna funcionando en condiciones de pobreza de combustible (*lean-burn*), prometen grandes progresos en la economía de los combustibles, sin embargo, los problemas del abatimiento de los óxidos de nitrógeno (NO_x) y del envenenamiento del catalizador por la presencia del bióxido de azufre en el gas de escape vehicular permanecen sin solución

La catálisis comprende la aceleración de una reacción por una sustancia que no se consume durante la dicha reacción. La mayor parte de reacciones catalíticas industriales se lleva a cabo sobre superficies activas sólidas. Las reacciones catalíticas van desde la hidrogenación de hidrocarburos hasta el abatimiento de emisiones contaminantes de los escapes vehiculares.

Los requerimientos para que un catalizador funcione en medios extremadamente hostiles, tales como el escape vehicular, han hecho que se construyan materiales que nunca se habían desarrollado antes [1]. Durante los últimos años del siglo XX, se inició el uso de los monolitos cerámicos y metálicos utilizados como soporte para la fase activa catalítica (*wash-coat*). Los monolitos permiten altas conversiones de contaminantes a altas concentraciones en el escape vehicular. El material activo catalítico está constituido, en general, por un soporte de alta área superficial como la alúmina en la cual, se deposita por adsorción química metales nobles [2-5].

Los metales preciosos utilizados en el catalizador moderno tres vías, son básicamente platino y rodio combinados o no con Pd. Estos metales son depositados en alúmina. El proceso es tal, que el catalizador final contiene partículas metálicas entre 1 y 10 nanómetros. El funcionamiento del catalizador depende crucialmente del tamaño de las nanopartículas metálicas. En la Figura 1 se ha representado el comportamiento de un catalizador Pt/Al₂O₃ en función del tamaño de sus nanopartículas metálicas. Se observa, que a menor tamaño las nanopartículas metálicas presentan un comportamiento específico, que genera efectos determinados que no se ajustan al comportamiento clásico de las grandes partículas de Pt. Este fenómeno puede ser explicado considerando que los electrones confinados en un espacio pequeño están restringidos a tener energías particulares correspondientes a ondas estacionarias de su movimiento a través de la partícula.

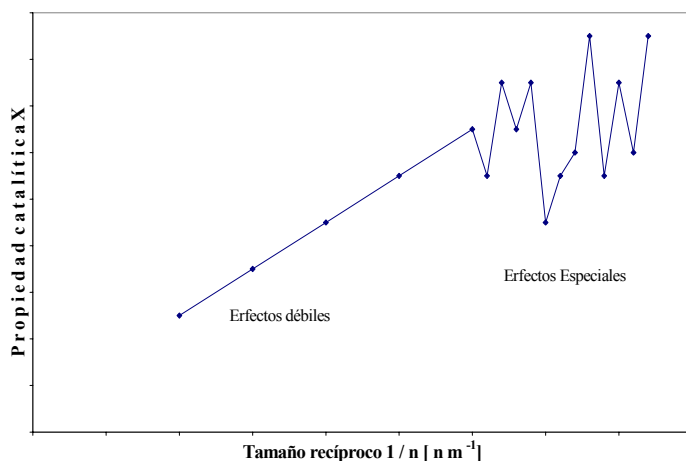


Figura 1. Dependencia de las propiedades catalíticas X(n) de Pt/Al₂O₃ en función del tamaño recíproco (1/n) de las nanopartículas de platino depositadas [6].

Las reacciones catalíticas de poscombustión automotriz que se llevan a cabo en los convertidores catalíticos vehiculares son las siguientes: (i) reacciones de oxidación de los hidrocarburos no quemados y del monóxido de carbono (CO). (ii) reacciones de reducción de los óxidos de nitrógeno (NO_x). Estas reacciones son fuertemente inhibidas por la presencia del SO₂ presente en el flujo gaseoso del escape vehicular. El bióxido de azufre (SO₂) es generado durante la combustión de los compuestos azufrados presentes en los combustibles fósiles y genera efectos de desactivación de las nanopartículas de metales nobles (Pt, Pd, Rh, etc.) en la mayoría de las reacciones catalíticas.

Sin embargo, el bióxido de azufre presente en el flujo reaccionante, incrementa la combustión de propano Pt/Al₂O₃ cuando el catalizador presenta tamaños de partícula de Pt entre 2 a 5 nanómetros [4, 7]. Este fenómeno no se presenta cuando el tamaño de partícula de platino es mayor a 5 nanómetros.

En este trabajo, se preparó un catalizador de Pt/ γ -Al₂O₃ con un tamaño de partícula de 3.3 nanómetros. Este catalizador fue estudiado durante la reacción de combustión de propano a temperatura programada. Una parte del mismo catalizador fue sulfatado y estudiado durante la misma reacción. Los catalizadores sulfatado y no sulfatado fueron caracterizados por medio de las espectroscopias infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y foto electrónica de rayos X (XPS) y por su actividad catalítica en la oxidación de propano. El efecto promocional de la sulfatación de Pt/ γ -Al₂O₃ en la combustión de propano es explicado por la presencia de especies de Pt altamente oxidadas en la interfase de la nanopartícula metálica y el soporte. Este efecto promocional resulta mayor a medida que la relación: átomos Pt en la superficie de las nanopartículas / átomos Pt en las aristas y en los vértices de las nanopartículas es cercana a 1.

2. Parte Experimental

Preparación de los catalizadores.

El soporte utilizado fue γ -Al₂O₃ (Merck, tamaño de partícula 0.063-0.200 mm (70-230 ASTM)). El catalizador de 1%Pt soportado en alúmina fue preparado por impregnación de la sal metálica H₂PtCl₆ · 6H₂O (Merck, min. 98% pureza). El catalizador fue calcinado y reducido en flujo de hidrógeno a 500 °C. Una muestra del catalizador reducido fue sulfatado en un flujo de SO₂ y O₂ durante 10 horas. Otra muestra del catalizador reducido fue oxidado por segunda vez en O₂ durante 10 horas. Esta última muestra se denominó *1%Pt/ γ -Al₂O₃ oxidado*.

Medida de la accesibilidad metálica.

Las medidas de accesibilidad de platino del catalizador reducido fueron obtenidas por el método de adsorción de hidrógeno a temperatura ambiente en un aparato volumétrico usando una estequiometría de (H/Pt)_{superficie} = 1. Se obtuvo un valor de dispersión de Pt de 30%. La dispersión D de Pt se define como el número de átomos de Pt en la superficie/número de átomos de Pt totales. El tamaño medio de las nanopartículas n se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$n = \frac{100}{\%D} \text{nanómetros}$$

la cual nos proporciona un tamaño medio de nanopartículas de platino de 3.3 nanómetros. El análisis químico del catalizador fue determinado por medio de la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS), (NORAN) llevado a cabo en combinación con un microscopio (JEOL, modelo JSM-6300). Se determinó para 1%Pt/ γ -Al₂O₃, un contenido en peso en Pt de 0.88 %. En la muestra sulfatada se determinó un contenido en peso de azufre de 1.58 %.

Estudio FTIR

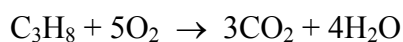
Para este estudio, los espectros fueron registrados a temperatura ambiente utilizando un Nicolet Magna-IRTM 750 con una resolución de 10 cm⁻¹.

Determinaciones XPS

Para este estudio se utilizó un VG Escalab 200R equipado con un analizador hemisférico operando con una fuente de rayos X MgK α ($h\nu = 1253.6$ eV, 1 eV = 1.603 x 10⁻¹⁹ J) operando a 10 mA y 12 kV.

Determinación de la actividad catalítica en la combustión de propano

Las pruebas catalíticas de la reacción:



fueron llevadas a cabo utilizando un reactor de cuarzo tubular. Las determinaciones fueron realizadas usando una velocidad de flujo $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ consistente de 2.5 vol % C_3H_8 , 15 vol % of O_2 , y He en balance. Los gases (C_3H_8 , O_2 y CO_2) fueron analizados por medio de un cromatógrafo de gases Shimadzu a la entrada y salida del reactor.

3. Resultados

3.1 Combustión de Propano

En la Figura 2 se muestra el efecto en la sulfatación en la reacción de $\text{C}_3\text{H}_8\text{-O}_2$ en 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En esta figura se muestra que el proceso de sulfatación conduce a un incremento en la actividad catalítica para esta reacción. La temperatura requerida para alcanzar el 50% de conversión de propano (light-off) es 210°C en 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulfatado y 260°C en el catalizador no sulfatado (Tabla 1). En esta figura se observa claramente el efecto de la segunda oxidación del catalizador 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la reacción $\text{C}_3\text{H}_8\text{-O}_2$. No se detectó cambio alguno en la actividad catalítica en la reacción de combustión de propano en 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oxidado con respecto a la muestra fresca del catalizador 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este resultado revela que el aumento de la actividad catalítica en la combustión de propano observada en la muestra sulfatada de 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, no es debida al tratamiento del catalizador en oxígeno.

Tabla 1. Datos de la caracterización de los catalizadores y de la temperatura a la cual se obtiene 50% de conversión de C_3H_8 en los catalizadores 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulfatado y no sulfatado.

Catalizador	Pt (%en peso)	Cl (% en peso)	S (% en peso)	Temperatura 50 % conversión C_3H_8 /(°C)
1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no sulfatado	0.88	1.1	--	270
1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oxidado	0.88	1.1	--	270
1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulfatado	0.88	1.1	1.58	210

3.2 Estudios de FTIR

La Figura 3 muestra los espectros FTIR obtenidos del catalizador 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no sulfatado (espectro A) y del catalizador 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulfatado (espectro B). El espectro B muestra una banda de absorción en 1160 cm^{-1} la cual es atribuida al sulfato de alúmina, que genera una banda intensa de absorción en el $1200\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ [8-11].

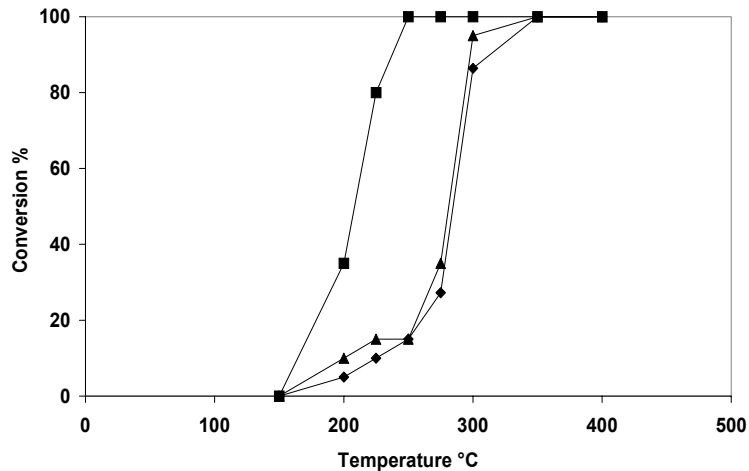


Figure 2. Efecto de la sulfatación en la reacción de combustión de propano. % conversión de C_3H_8 en función de la temperatura en: (◆): 1%Pt/ γ - Al_2O_3 ; no sulfatado (◻): 1%Pt/ γ - Al_2O_3 oxidado; (▲): 1%Pt/ γ - Al_2O_3 sulfatado. Flujo: 2.5 % C_3H_8 ; 15 % O_2 ; balance He.

Tabla 2

Energías de enlace (eV) de los electrones Pt $4d_{5/2}$ en los catalizadores de Pt sulfatado, no sulfatado y oxidado. Entre paréntesis están las proporciones en % de los picos.

Catalizador	Al 2p	Pt $4d_{5/2}$	S 2p
1%Pt/ γ - Al_2O_3 no sulfatado	74.5	315.3 (56) 318.0 (44)	-
1%Pt/ γ - Al_2O_3 oxidado	74.5	317.2 (100)	-
1%Pt/ γ - Al_2O_3 sulfatado	74.5	315.4 (51) 318.5 (49)	168.9

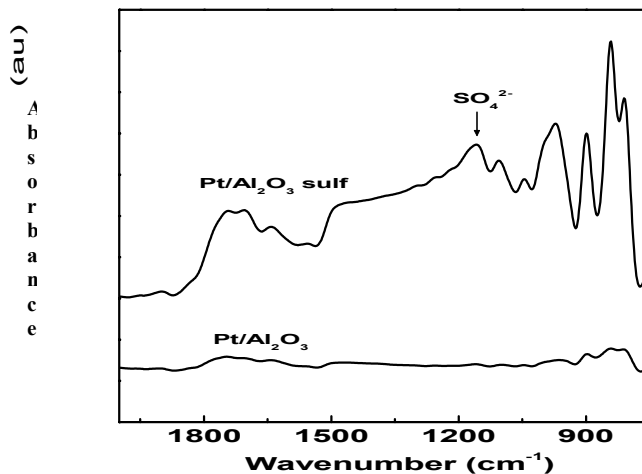


Figura 3. Espectros FTIR obtenidos de los catalizadores 1%Pt/ γ - Al_2O_3 sulfatado y no sulfatado. Absorbancia en función del número de onda (cm^{-1}).

3.3 Estudio de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X

En la Tabla 2 y en las Figuras 4, 5 y 6, se muestran las energías de enlace de las capas electrónicas de los componentes de los catalizadores de Pt sulfatado, no sulfatado y oxidado.

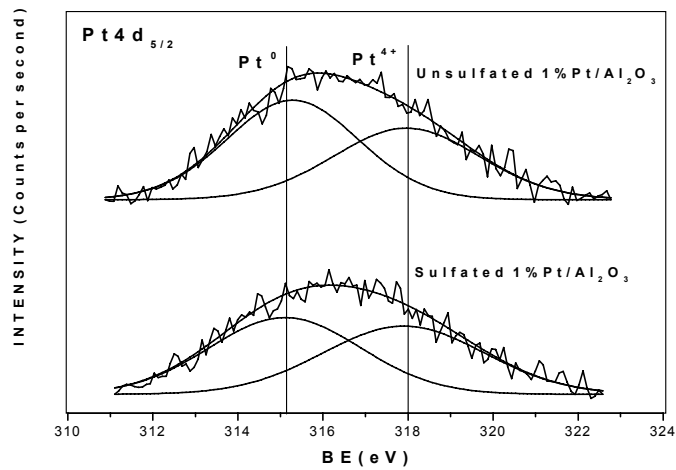


Figura 4. Espectro de la capa electrónica Pt 4d_{5/2} de los catalizadores 1%Pt/ γ -Al₂O₃ sulfatado y no sulfatado.

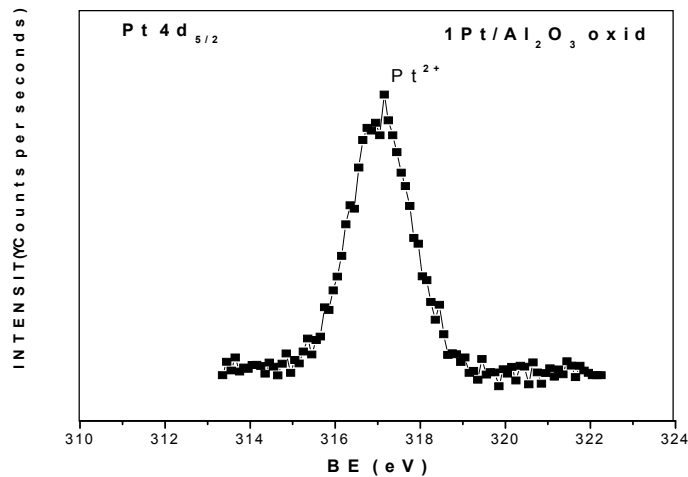


Figura 5. Espectro de la capa electrónica Pt 4d_{5/2} del catalizador 1%Pt/ γ -Al₂O₃ oxidado.

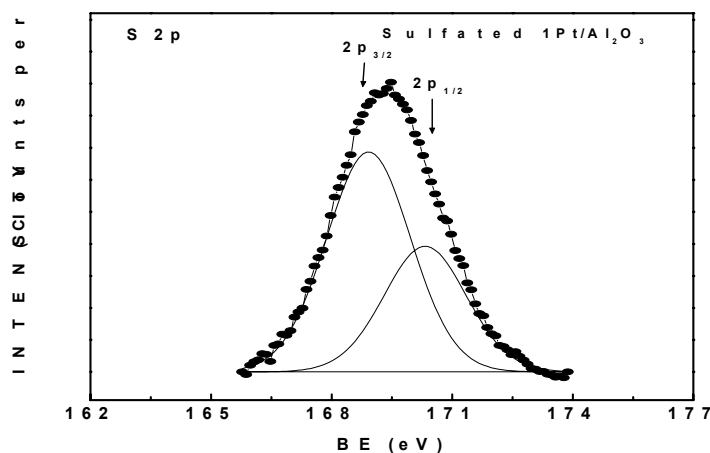


Figura 6. Espectro de la capa electrónica S 2p del catalizador 1%Pt/ γ -Al₂O₃ sulfatado.

4. Discusión

El espectro B de la Figura 3 obtenido por FTIR sugiere que la banda de absorción obtenida a 1160 cm⁻¹ en el catalizador 1%Pt-/ γ -Al₂O₃ sulfatado puede ser debida a los sulfatos formados en la alúmina durante el tratamiento de sulfatación del catalizador.

El efecto promocional de la sulfatación en la actividad del catalizador 1%Pt/ γ -Al₂O₃ en la combustión de propano, puede ser explicado en base a un modelo generado por los resultados obtenidos por XPS y FTIR y que se explica a continuación.

La energía de enlace de la capa electrónica de platino Pt 4d_{5/2} del catalizador 1%Pt-/ γ -Al₂O₃ dió evidencia de la presencia de Pt en un estado de oxidación mayor en la muestra sulfatada que en las muestras no sulfatada y oxidada [12-18]. Las especies de Pt altamente oxidado se generaron durante la sulfatación. El azufre S^{δ+} de las especies (SO₄²⁻) que se encuentran en proximidad con las orillas de las partículas de Pt deben atraer la densidad electrónica de la partícula de Pt, confiriéndole una carga parcial positiva importante. Una nueva nanopartícula se generaría y un nuevo sitio catalítico se formaría compuesto de una parte adyacente catiónica (partícula de Pt oxidada) y una parte adyacente catiónica (SO₄²⁻) la cual facilitaría el rompimiento heterolítico inicial del enlace C-H [19].

5. Conclusiones

Los estudios FTIR demostraron que un catalizador 1%Pt/ γ -Al₂O₃ expuesto a un flujo de SO₂ + O₂ a 500°C, conduce a la formación de sulfatos superficiales. La espectroscopía fotoelectrónica XPS reveló en el catalizador 1%Pt/ γ -Al₂O₃ sulfatado, la formación de especies de Pt en la superficie de la nanopartícula metálica altamente oxidadas.

El incremento en la proporción de especies de Pt oxidado en 1%Pt/ γ -Al₂O₃ sulfatado con respecto a la muestra no sulfatada puede ser debida a la polarización de estos átomos en las aristas y vértices de la nanopartícula de Pt producida por los sulfatos de la alúmina. La interacción de los sulfatos superficiales con las especies de Pt oxidado en las oillas de las nanopartículas de Pt conducirá al aumento en la actividad en la combustión de propano.

Agradecimientos

CONACYT (proyecto 35237-U), DEGUSSA CATALYST S.A. de C.V. y Vicerrectoría de Investigación y estudios de postgrado BUAP.

Referencias

- [1] H.C. Yao, H.K. Stepien, H.S. Gandhi, *J. Catal.*, 67 (1981) 231.
- [2] C.P. Hubbard, K. Otto, H.S. Gandhi, K.Y.S. Ng, *J. Catal.*, 144 (1993) 484.
- [3] K. Wilson, C. Hardcare, R.M. Lambert, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 13755.
- [4] R. Burch, E. Halpin, M. Hayes, J.A. Sullivan, *Appl. Catal. B*, 19 (1998) 199.
- [5] A.F. Lee, K. Wilson, R.M. Lambert, C.P. Hubbard, R.G. Hurley, H.S. Gandhi, *J. Catal.*, 184 (1999) 491.
- [6] J. Jortner, "Cluster Size Effects", *Zeitschrift für Physik D*, 24 (1992) 247.
- [7] M. Skoglundh, A. Ljungqvist, M. Peterson, E. Fridell, N. Cruise, O. Augustsson, E. Jobson, *Appl. Catal.*, B, 30 (2001) 315.
- [8] P. Bazin, O. Saur, J.C. Lavalley, G. Blanchard, *Appl. Catal. B*, 13 (1997) 265.
- [9] M.B. Mitchell, V.N. Sheinker, M.G. White, *J. Phys. Chem.* 100, (1996) 7550.
- [10] C.C. Chang, *J. Catal.*, 53 (1978) 374.
- [11] A. Amberntsson, B. Westerberg, P. Engstrom, E. Fridell, M. Skoglundh, in "Catalyst Deactivation" (B. Delmon and G.F. Froment, Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 126, p. 317. Elsevier, Amsterdam, 1999.
- [12] D. Briggs, M.P. Seah, Eds., "Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", 2nd ed. Wiley, Chichester, UK, 1990.
- [13] J. Escard, B. Pontvianne, M.T. Chenebaux, J. Cosyns, *Bull. Soc. Chim. France*, 11 (1975) 2400.
- [14] Guzzi, A. Sarkany and Z. Koppány, *Appl. Catal.* 120 (1994) L1.
- [15] E. Czaran, J. Finster, K.H. Schnabel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 443 (1978) 175.
- [16] Z. Zsoldos, L. Guzzi, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 23.
- [17] C.D. Wagner, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15 (1978) 518.
- [18] C.D. Wagner, J.A. Taylor, *J. Electron Spectrosc. Related Phenomena*, 20 (1980) 83.
- [19] V.R. Choudhary, V.H. Rane, *J. Catal.* 130 (1991) 411.