



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de Doctor en Química, en el campo de la catálisis heterogénea.

---

# **Reformado de metanol para la producción de hidrógeno sobre catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub>-ZnO**

---

**Por Lic. Celina Elsa Barrios**

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC),  
dependiente de la Universidad Nacional del Litoral y del  
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

**Director de Tesis: Dr. Adrian Lionel Bonivardi**

**Codirector de Tesis: Dr. Miguel Ángel Baltanás**

**2013**

Para mis padres Elsa y Miguel,  
mis hermanos Paula y Nacho  
y para Chelo.

## **Agradecimientos**

A los Dres. Adrian L. Bonivardi y Miguel A. Baltanás por brindarme su tiempo y conocimiento durante todos estos años de trabajo,

A INTEC y CONICET, por el apoyo institucional-financiero,

Al Dr. Raúl E. Bolmaro por las arduas discusiones y las medidas de XRD,

Al Mg. Ing. Dante L. Chiavassa, por su soporte técnico y personal,

Al Dr. Sebastián E. Collins principalmente por su aporte en los seminarios internos,

Al Lic. Carlos Morosini por su desinteresado apoyo durante las síntesis,

Al Dr. Rodolfo Zanella-Specia por permitirme el acceso al microscopio electrónico,

Al personal de apoyo de CONICET Hugo, Pedro, Titino y Ramón,

A mis compañeros: Agustín, Alejo, Dana, Esteban, Gisela, Julia, Marta, Pamela y Sandra,

A mis queridos amigos y amigas: Belén, Ibis, Julián, Laura, Mariela, Marina, Silvina, Sol, Ricardo,

A Marcelo por estar a mi lado y bancarme en todas,

A mi familia, por contenerme en cada una de las instancias recorridas,

Y finalmente quisiera agradecer a todo aquél que de alguna u otra manera me acompañó en este crecimiento profesional y personal.

CinCeriamente...

GRACIAS!!

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>Capítulo I: Introducción general</b>	<b>Pág.</b>
1.1 Contexto y generalidades sobre el reformado de metanol	1
1.2 Catalizadores y soportes	5
1.2.1 Catalizadores basados en cobre	5
1.2.2 Catalizadores basados en paladio	11
1.3 Motivación de la tesis y objetivos	19
1.4 Consideraciones particulares sobre los sistemas bimetálicos Pd-Zn y Pd-M	22
1.5 Consideraciones particulares sobre las etapas de la reacción SRM	32
1.6 Referencias	39
<b>Capítulo II: Síntesis y caracterización estructural de los soportes</b>	
2.1 Introducción	53
2.2 Experimental	57
2.2.1 Reactivos	57
2.2.2 Síntesis	57
2.2.3 Caracterización	59
2.3 Resultados y discusión	61
2.3.1 Método OC	61
2.3.2 Método CC	70
2.3.3 Caracterización de los soportes (cristalinidad, superficie específica y porosidad)	79
2.4 Sumario	93
2.5 Referencias	94
<b>Capítulo III: Caracterización de Pd soportado por quimisorción de CO</b>	
3.1 Introducción	97

3.2	Experimental	102
3.2.1	Reactivos	102
3.2.2	Materiales	102
3.2.3	Sortometría	103
3.2.4	Adsorción estática de CO y CO <sub>2</sub>	103
3.2.5	Adsorción dinámica de CO	104
3.2.6	Determinación de la fracción metálica expuesta (FE) de Pd	106
3.2.7	Microscopía electrónica	108
3.3	Resultados y discusión	109
3.3.1	Sobre la función metálica	109
3.3.1.1	Adsorción estática de CO	109
3.3.1.2	Adsorción dinámica de CO (TPA-CO)	128
3.3.2	Sobre la función soporte	137
3.3.2.1	Especies carbonato	137
3.3.3	Determinación de la fracción metálica expuesta (FE) mediante la quimisorción de CO en presencia de CO <sub>2</sub>	155
3.4	Sumario	161
3.5	Referencias	163

**Capítulo IV: Evaluación de catalizadores de Pd soportado en óxidos de cinc y cerio frente a la reacción de reformado de metanol con vapor de agua (SRM)**

4.1	Introducción	170
4.2	Experimental	176
4.2.1	Materiales	176
4.2.2	Equipamiento	176
4.2.3	Experiencias de desempeño catalítico	177
4.2.4	Gases y reactivos	180
4.3	Reformado de metanol con vapor de agua	180
4.3.1	Resultados	180

4.3.1.1	Experiencias de desempeño catalítico	180
4.3.1.2	Experiencias de estabilidad	196
4.3.2	Discusión	198
4.4	Estudio de la descomposición de metanol	203
4.4.1	Resultados y discusión	203
4.5	Sumario	207
4.6	Referencias	208

**Capítulo V: Estudio FTIR sobre los catalizadores de Pd soportado en óxidos de cinc y cerio en condiciones de SRM**

5.1	Introducción	213
5.2	Experimental	216
5.2.1	Experimentos FTIR	216
5.2.2	Gases y reactivos	217
5.3	Resultados	217
5.3.1	Adsorción y descomposición de metanol	217
5.3.1.1	Soportes	217
5.3.1.2	Catalizadores	243
5.3.2	Adsorción y descomposición de metanol y agua	260
5.3.2.1	Soportes	260
5.3.2.2	Catalizadores	271
5.3.3	Reformado de metanol con vapor de agua en condiciones <i>in situ</i>	283
5.4	Discusión	293
5.5	Referencias	312

**Capítulo VI: Conclusiones y perspectivas futuras** 320

**Anexo 1** 327

**Anexo 2** 336

---

## Resumen

Se prepararon catalizadores de paladio soportado en óxidos de cinc y de cerio, aptos para la reacción de reformado de metanol (SRM). Así, se sintetizaron soportes de ZnO-CeO<sub>2</sub> (*composites*) con relaciones atómicas Zn/Ce = 0.5, 1 y 2, que se obtuvieron a partir de la descomposición a 723 K en aire de precursores preparados por tres métodos: i) co-precipitación con oxalatos en una emulsión 1-hexanol-agua, ii) co-precipitación con carbonatos en medio acuoso (designados ZnO-CeO<sub>2</sub>) y iii) impregnación a humedad incipiente de nitrato de cinc sobre CeO<sub>2</sub> (ZnO/CeO<sub>2</sub>). Óxidos puros de cinc y cerio se prepararon por los métodos i y ii. Todos los soportes presentaron S<sub>BET</sub> en el rango de los macro-mesoporos. El paladio fue adicionado a los soportes por impregnación a humedad incipiente hasta un máximo del 2% p/p.

Los resultados de evaluación del desempeño catalítico indicaron que 1) Pd/CeO<sub>2</sub> resultó activo para la reacción de descomposición de metanol (DM) a bajas temperaturas y moderadamente activo para la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) a T > 523 K, 2) Pd/ZnO resultó activo y selectivo para SRM 3) los catalizadores de Pd soportado en *composites* fueron más activos que Pd/ZnO y presentaron selectividades a CO<sub>2</sub> entre 60 – 75 % (y rendimientos a H<sub>2</sub> > 60%). En particular, se destacó que los soportes obtenidos por ii resultaron más selectivos que los provenientes del método i. El análisis de difracción de rayos X (XRD) indicó una mayor proporción de amorfia en los primeros, posiblemente logrando un mayor cubrimiento de la ceria y/o una mejor interacción entre el Pd y el ZnO. Al mismo tiempo, los catalizadores ternarios, Pd/ZnO-

CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> fueron más estables que Pd/ZnO, lo que sugiere que la ceria le confirió estabilidad al sistema Pd-ZnO.

Se empleó FTIR *in situ* para estudiar las superficies del soporte y de la función metálica utilizando CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>OH como moléculas sondas. Asimismo, se estudió la evolución de las diferentes especies superficiales adsorbidas sobre los catalizadores mediante experiencias SRM *in situ*, medidas por FTIR.

Las experiencias de quimisorción de CO sobre paladio mostraron la “aislación” de los sitios paladio superficiales (CO adsorbido en forma lineal, CO<sub>L</sub>) cada vez que el cinc estuvo presente en la formulación de los catalizadores reducidos a T > 523 K, sugiriendo ante la ausencia de las bandas correspondientes a CO adsorbido en forma puenteada y múltiplemente coordinado (CO<sub>B+H</sub>), la formación de superficies bimetálicas Pd-Zn. Sin embargo, el tiempo y la temperatura de exposición a CO revelaron una marcada reestructuración superficial de esas partículas (bi)metálicas.

La adsorción y descomposición de metanol sobre los catalizadores mostró un patrón secuencial de descomposición de especies superficiales adsorbidas: metóxidos, formiatos y carbonatos de diferentes coordinaciones. Por quimisorción de estimó el cubrimiento relativo de ZnO superficial, siendo 40 y 15% para Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> respectivamente. Los metóxidos y formiato tipo I (monocoordinados) fueron los más reactivos.

En los experimentos de SRM *in situ*, seguidos por FTIR, se siguió la evolución de las bandas CO<sub>L</sub> y CO<sub>B+H</sub>. Así, la generación de CO quimisorbido develó la naturaleza de la superficie de las partículas (bi)metálicas durante SRM *in situ*. Es posible afirmar que los sitios de paladio se encuentran aislados en los catalizadores del tipo Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>, sugiriendo esto la formación de partículas bimetálicas Pd-Zn *durante* SRM. Así, la ausencia de *ensembles* superficiales de Pd inhibe reacción de descomposición de metanol en los sistemas que contienen Pd y ZnO.

El conjunto de observaciones realizadas permitió sugerir un esquema global (bi)funcional para la reacción de SRM, sobre los catalizadores ternarios, con reacciones laterales moduladas por interacciones complejas entre Pd-ZnO y Pd-CeO<sub>2</sub> vinculadas a la formación de partículas bimetálicas (moderando la DM) y por el contenido de CeO<sub>2</sub> superficial (promoviendo la reacción reversa del gas de síntesis, RWGS).



---

# I. Introducción general

## 1.1 Contexto y generalidades sobre el reformado de metanol

El creciente aumento de la demanda mundial de energía es uno de los factores principales de crecimiento en los niveles de emisión de CO<sub>2</sub>, con efectos adversos sobre el ambiente [1]. Así, como el mundo se desarrolla y las reservas de combustibles fósiles se extinguen, hay un requerimiento urgente de nuevas fuentes de energía sustentables.

Los sistemas de conversión de energía basados en celdas de combustible del tipo membranas poliméricas (PEM) han ido ganando importancia en diversas aplicaciones, por ejemplo en los vehículos eléctricos, como una alternativa a los motores de combustión interna, debido a que las primeras son más limpias y mucho más eficientes, y en dispositivos *wire-less* donde la portabilidad, sumada a la autosuficiencia, son factores determinantes del éxito en este tipo de aplicaciones [2]. Así, en lugar del uso directo de H<sub>2</sub>, es razonable considerar “portadores intermediarios” o “vectores” de H<sub>2</sub>, tales como alcoholes e hidrocarburos. En este sentido, el hidrógeno se considera una solución atractiva como vector de energía renovable y limpia, particularmente en el uso de PEM para aplicaciones en fuentes móviles o estacionarias [2]. Todo ello ha motivado el desarrollo de investigaciones sobre nuevas fuentes de combustibles para la producción y purificación de H<sub>2</sub> *in situ*.

La producción de hidrógeno se puede realizar a través de diferentes vías, principalmente electrolíticas, o bien mediante el reformado de hidrocarburos (gas de síntesis, gasolina), alcoholes, etc. [2].

---

Mediante el proceso de reformado, los combustibles líquidos se convierten en un gas rico en hidrógeno, pero que contiene trazas de contaminantes tales como CO o NH<sub>3</sub>. En particular, el CO puede causar una extensiva pérdida de la actividad de la celda. Esto se debe a que el CO se adsorbe fuertemente sobre la superficie del ánodo de Pt de la membrana, bloqueando los sitios de adsorción para el H<sub>2</sub>, evitando la reacción de disociación-oxidación del gas. Para minimizar la contaminación de CO en la celda de combustible se emplea una serie de reactores purificadores del gas.

Frente a los hidrocarburos, los alcoholes (particularmente metanol y etanol) tienen la ventaja de no formar coque [1,2]. Además, estos líquidos pueden ser fácilmente transportados por medio de la infraestructura existente para la distribución de combustibles líquidos y tienen menos limitaciones respecto a la seguridad requerida para el transporte y almacenamiento de H<sub>2</sub> gaseoso [3].

Si bien el etanol goza del privilegio de ser obtenido a partir de recursos renovables frente al metanol (que se obtiene mayoritariamente a partir de gas de síntesis proveniente del gas natural), es necesario y oportuno señalar que a la hora de implementar una tecnología basada en un portador líquido en particular, deben ser analizados diferentes factores, como por ejemplo:

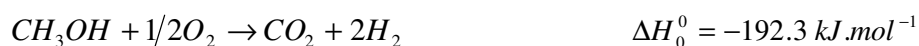
- i) Consumo de agua: se busca reducir la recirculación del agua con la que normalmente se retroalimenta al reactor de reformado y al de water gas shift, para disminuir el gasto de energía en la vaporización.
- ii) Temperatura de operación de reformador: para disminuir costos, energía empleada y problemas con los materiales de construcción, se intenta trabajar a bajas temperaturas (en el caso de reformado de metanol la temperatura de operación es aproximadamente la mitad que cuando se emplea etanol).
- iii) Generación de subproductos: se procura evitar la producción de metano (por las pérdidas de hidrógeno), coque (por el envenenamiento del catalizador de reformado), y reducir la formación de CO (por el envenenamiento del ánodo de Pt de la PEM). En este aspecto el reformado de metanol resulta más benévolo que el de etanol.

Así, la mejor solución desde el punto de vista energético requiere resolver un problema complejo, que incluye más variables que las enunciadas y combinaciones (a veces intrincadas) entre ellas. Por lo tanto el reformado catalítico de metanol, a través de procesos básicos que garanticen la liberación eficaz de hidrógeno sobre catalizadores heterogéneos, puede avizorarse como una alternativa real a ser aplicada a fuentes

móviles y otros dispositivos electrónicos operados con pilas de combustibles, al menos en un escenario energético que se prevé multifacético durante el presente siglo [2,3].

Para la producción de  $H_2$  a partir de metanol existen tres procesos básicos (descontando la descomposición directa del alcohol, que produce principalmente CO por lo que no se considera un proceso tecnológicamente viable) [4]. Estos procesos son:

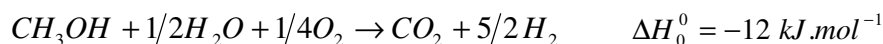
- i. Oxidación parcial de metanol (POM), p. ej. refs. [3-14]



- ii. Reformado de metanol con vapor de agua (SRM), p. ej. refs. [4,6,13,15-29]



- iii. Reformado oxidativo de metanol (OSRM), p. ej. refs. [3,6,16,19,20,30-37]



Los procesos de POM y OSRM son exotérmicos y no requieren complejas unidades de calentamiento externo, pero sí requieren unidades de separación de oxígeno, que el SRM no necesita [2]. Por ello, uno de los procesos más promisorios para la producción de  $H_2$ , desde el punto de vista de su aplicabilidad, es el SRM.

Sin embargo, además de la reacción global de SRM se considera que ocurren simultáneamente otras dos reacciones en el reactor de reformado, a saber:

- iv. Descomposición de metanol (DM)



- v. Desplazamiento de gas de agua ('water gas shift': WGS)



La reacción iv junto con la reacción reversa de v (RWGS), son las responsables de la

---

producción de CO en el sistema. Considerando además que la reacción de descomposición de metanol es endotérmica, o sea que se ve favorecida termodinámicamente a mayores temperaturas, esto indica, en principio, que el rango de temperatura de trabajo para operar el reformador debe ser acotado.

Como se mencionó previamente, la concentración de CO debe ser minimizada para las aplicaciones en celdas de combustible, debido a que se envenena el ánodo de platino. Para realizar esta minimización, se suele emplear un proceso de purificación de la corriente de H<sub>2</sub>, utilizando uno o dos reactores de WGS que operan a alta (673 K) o baja (523 K) temperatura y un reactor adicional de oxidación parcial de CO (operado en el rango de temperaturas 393–523 K) para reducir finalmente a 20 ppm la concentración de CO [2]. Estos procesos suman complejidad y costo al proceso de reformado de metanol, evidenciándose por lo tanto un marcado interés en el desarrollo de catalizadores altamente selectivos, que minimicen la producción de CO [1-3].

Una ventaja significativa que presenta el SRM, es que el reformado del alcohol para producir H<sub>2</sub> requiere bajas temperaturas (423-623 K), comparado con otros combustibles (etanol, propanol, gasolina cuyas temperaturas de reformado son >773 K), debido a que no tiene enlaces C-C.

Finalmente, no sólo resulta importante que se reduzca la cantidad de CO generada sino también que se disminuya el tamaño de todo el sistema, principalmente para su empleo en fuentes móviles tales como dispositivos *wire-less*, automóviles, y otros.

Como se estableció anteriormente, la baja temperatura de conversión de metanol por reformado con vapor resulta importante para la selección del catalizador, así como también para la selección de los sistemas de calentamiento y aislación, buscando generar sistemas de menores tamaños y más eficientes. Generalmente, en la actualidad los reformadores de metanol son reactores catalíticos de lecho fijo que sufren problemas de rendimientos bajos debido a la presencia de puntos fríos en el lecho catalítico. Desde hace pocos años, se han desarrollado componentes microestructurados [6,38-40] (tamaño unitario menor a 1 mm) que han recibido considerable interés en el procesamiento de combustibles debido a sus ventajas comparativas respecto de los reactores convencionales. Estas ventajas están asociadas al aumento de la relación superficie-volumen, la reducción del tamaño de los equipos, el aumento de la transferencia de masa y la mejora en la transferencia de calor, lo que favorece las condiciones isotérmicas.

## 1.2 Catalizadores y soportes

Frecuentemente se suele emplear la clasificación de Palo y col. [2] que divide a los catalizadores comúnmente empleados en la reacción de SRM, según la función metálica, en dos tipos: aquellos basados metales de transición del cuarto período (Fe, Cu, Ni) y los basados en metales nobles (Pt, Rh, Pd). Sin embargo, en esta tesis de tesis sólo se analizarán los trabajos de los catalizadores basados en cobre y paladio, debido a que han demostrado ser los más relevantes para el estudio del proceso de SRM.

### 1.2.1 Catalizadores basados en cobre

Tradicionalmente se han empleado catalizadores de Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [41-43] para SRM, como consecuencia de su masivo empleo en la síntesis de metanol. Para obtener catalizadores altamente activos en SRM se observó que los catalizadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debían presentar altas dispersiones y pequeños tamaños de las partículas de cobre [41-43]. El uso de alúmina en estos sistemas se adjudica a sus altos valores de superficie específica y se cree que también facilita la dispersión de las partículas de Cu y disminuye su sinterizado [43]. Sin embargo, en estas formulaciones la selectividad a CO<sub>2</sub> se reduce, debido a la formación de dimetiléter como consecuencia de las características ácidas de la alúmina [11,44]. Por otro lado, han sido registrados efectos promocionales adjudicados a la adición de ZnO sobre catalizadores de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para SRM. Así por ejemplo Huang y col. [42] consideran que el ZnO cumple el rol de soporte textural para facilitar la segregación de Cu, que es altamente susceptible al sinterizado. Asimismo, como se verá más adelante, otros autores han sugerido diversas funciones del ZnO sobre catalizadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Las formulaciones de catalizadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son las que actualmente se comercializan y numerosos autores las han empleado como material de referencia. Las características texturales y las composiciones de los catalizadores varían según el proveedor, pero suelen tener altos valores de superficie específica (100-500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menor al 20%p/p nominal y alta carga nominal de cobre (hasta 50 %p/p). En la Tabla 1.1 se indican las condiciones de reacción empleadas para SRM de los principales trabajos sobre catalizadores basados en Cu. En la misma se puede destacar que no se observa una uniformidad de criterios acerca de los parámetros empleados (relación de reactivos en la alimentación, rango de temperaturas de pre-

tratamiento y de reacción, etc.) para la evaluación de los rendimientos de SRM.

Liu y col. [26] fueron los primeros en reportar efectos favorables en la utilización de  $\text{CeO}_2$  para la producción de  $\text{H}_2$  por SRM, comparando catalizadores de  $\text{Cu/CeO}_2$ ,  $\text{Cu/ZnO}$ ,  $\text{Cu/Zn(Al)O}_x$  y  $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ .

Estos autores encontraron una mayor actividad en los catalizadores de  $\text{Cu/CeO}_2$  (conversión de metanol,  $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 90\%$ ) frente a los que contenían la fase Cu sobre óxidos de Zn ( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 67\%$ ), Al ( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 21.5\%$ ) o combinaciones de Al/Zn ( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 58.4\%$ ), a 533 K. Estos valores de actividad se atribuyeron tanto a una alta dispersión de las partículas de  $\text{Cu}^0$  ( $101.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$  superficial) como a una alta interacción metal-soporte, y se sugirió que el soporte ( $\text{CeO}_2$ ) estabiliza las especies  $\text{Cu}^+$ . En esas experiencias, la selectividad a  $\text{CO}_2$  encontrada tuvo siempre valores mayores al 97%.

Por otro lado, Zhang y col. [25] destacaron que la incorporación de 20 %p/p de  $\text{CeO}_2$  sobre un catalizador de  $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$  (con aprox. 20 %p/p Cu), produjo una mejora en la estabilidad. En ese estudio, el catalizador sin  $\text{CeO}_2$  presentaba un decaimiento de la conversión de metanol de 7% luego de 100 h, mientras que en el catalizador que contenía  $\text{CeO}_2$  la conversión de metanol decayó un 3% durante las primeras 20 h y posteriormente dicha conversión se mantuvo constante ( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 93\%$ , a 523 K) [25]. Inicialmente estos catalizadores presentaron selectividades a CO de 0.14 mol%; sin embargo los autores no especificaron si estos valores se modificaban durante el test de estabilidad. La mejora en la estabilidad y actividad en condiciones de SRM de los catalizadores de  $\text{Cu/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se atribuyó a los menores tamaños de cristalitas de  $\text{Cu}^0$ , observados por difracción de rayos X (XRD) en los catalizadores agotados, y a un posible efecto sinérgico del  $\text{Cu}^0$  con el  $\text{CeO}_2$ .

Tabla 1.1. Resultados de actividad catalítica para la reacción de SRM llevada a cabo a 1 atm, sobre catalizadores basados en cobre.

Catalizador	T (K)	Relación H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH (molar)	SV** (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	Pretratamiento	Conversión de CH <sub>3</sub> OH (%)*	Selectividad a CO (% molar)*	Producción de H <sub>2</sub> (μmol.s <sup>-1</sup> .gcat <sup>-1</sup> )*	Ref.
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	503-755	1.13	109.1	-	90 (623)	5 (623)		[46]
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	493-573	1-1.8	3-15 <sup>a</sup>	10%H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 513 K, 2h, β = 5 K.min <sup>-1</sup>	32-95 (523)	0.8 (523)	160-330 (523)	[45, 47]
Cu/CeO <sub>2</sub>	493-533	1	5000	10%H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 623 K, 1h	54 (513)	0.7 (513)	80 (513)	[26]
Cu/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	453-553	1	3.28 <sup>c</sup>	5%H <sub>2</sub> /Ar, 573 K, 3h, 80 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> , β = 1 K.min <sup>-1</sup>	95.5 (523)	0.14 (523)	82 (523)	[25]
Cu/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	473-673	1.1	60000	2%H <sub>2</sub> /Ar, 723 K, 2h, β = 10 K.min <sup>-1</sup>	18 (523)	n.d.***	20 (523)	[44]
Cu/CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	473-523	0.3	16380		75 (523)	<0.1 (523)	0.032 (523)	[48]
Cu/ZrO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	503-573	1	186 <sup>d</sup>	H <sub>2</sub> O-MetOH 4.2cm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> , 523 K, 16 h	20 (523)	~0.05 (523)	-	[49]
Cu/CeO <sub>2</sub>	513-593	1.5	14000	20%H <sub>2</sub> /He, 673 K, 0.5h	36.5 (513)	0.8 (513)	8.9 (513)	[35a]
Cu/MnO					83.6 (513)	2.1 (513)		[35b]
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	473-573	1.1	14.1 <sup>b</sup>	10%H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 573 K, 2h	67.1	0.2	-	[39]
Cu/ZnO/SiO <sub>2</sub>	573	1.5	21200	15%H <sub>2</sub> /Ar, 523 K, 58 ml.min <sup>-1</sup> , 1h	78 (573)	0.6 (573)	-	[51]

\*: Entre paréntesis se indica la temperatura, en grados Kelvin, a la cual se obtuvo cada valor; \*\*: Velocidad espacial;\*\*\*: No detectado

<sup>a</sup> kg<sub>catalizador</sub>.s<sup>-1</sup>.mol<sub>MetOH</sub><sup>-1</sup>; <sup>b</sup> g<sub>feed</sub>.h<sup>-1</sup>.g<sub>catalizador</sub><sup>-1</sup>; <sup>c</sup> h<sup>-1</sup>; <sup>d</sup> cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.g<sub>CuO</sub><sup>-1</sup>

En adición a las experiencias antes descritas, se identifican coincidencias entre varios autores [25,45,51] al proponer que la ceria permite obtener catalizadores de Cu/CeO<sub>2</sub> más estables debido a que este óxido aumenta la estabilidad térmica frente al sinterizado de las partículas de Cu<sup>0</sup>.

Por su parte Turco y col. [44] también evaluaron recientemente catalizadores de Cu/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (con valores nominales de 6.6 %p/p Cu y 13.8 % p/p Ce) para las reacciones de OSRM y SRM (ver condiciones de reacción en Tabla 1.1). La actividad no resultó diferente a la de otros catalizadores de Cu/Ce/Al ya citados [25,26,45,51].

Sin embargo, más allá del aparente beneficio de la estabilidad otorgado por la ceria, los catalizadores aquí evaluados resultaron menos activos que el tradicional de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, atribuyéndose esto a la ausencia de ZnO. Es sabido que el ZnO es un promotor efectivo de los catalizadores basados en Cu, tanto para la síntesis como para el reformado de metanol. Se han postulado diferentes funciones respecto al efecto del ZnO en los catalizadores tradicionales, entre ellas: estabilización de Cu<sup>+</sup> debido a la formación de un óxido mixto de Cu/Zn [52], formación de una aleación superficial de CuZn [53], aumento del desorden y/o microtensiones en las partículas de Cu [54] o efectos de spillover de H [55] en condiciones de reacción. Entonces, teniendo en cuenta estos reportes previos, es posible considerar que tanto la incorporación de CeO<sub>2</sub> como de ZnO, podrían resultar beneficiosas para la estabilidad y actividad de los catalizadores basados en cobre.

Cabe señalar, por otro lado, que se ha estudiado también el empleo de catalizadores de cobre soportados sobre ZrO<sub>2</sub> [56], así como sistemas oxídicos que incluyen ZrO<sub>2</sub> junto con CeO<sub>2</sub> [42,48,49], evaluándose los rendimientos catalíticos en SRM en estos materiales (Tabla 1.1). Por ejemplo, Oguchi y col. [48] reportaron que la adición de circonia en proporciones entre 10-15 %p/p sobre catalizadores de CuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (80 %p/p CuO) produjo una conversión de metanol del 81%, con un aumento de la producción de H<sub>2</sub> de aproximadamente un 45% respecto de los materiales sin ZrO<sub>2</sub>, a 498 K. Matsalir y col. [49] estudiaron catalizadores de Cu/ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> con S<sub>BET</sub> entre 80-100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, preparados empleando un "template" o plantilla orgánica (poliestireno no funcionalizado, XAD-16). Estos autores reportaron que al cabo de 5 días de operación continua, las conversiones de metanol (normalizadas por masa de CuO) alcanzaban valores constantes (5% < X<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> < 18%), a excepción del catalizador con baja proporción (5 %p/p) de Cu, que continuó desactivándose. La escasa estabilidad térmica de este material se relacionó con la



---

presencia de partículas de Cu de menor tamaño, que resultaron ser más susceptibles al sinterizado en condiciones de reacción, respecto de los de las otras preparaciones. Los valores de conversión de metanol no se correlacionaron linealmente con el área superficial expuesta de Cu. Según las condiciones experimentales empleadas en ese reporte, las muestras con contenidos de Cu entre el 5-15 %p/p resultaron selectivas a CO<sub>2</sub> ( $p_{CO} = 0.2-0.5$  %vol,  $P_{total} = 10^5$  Pa).

Papavasiliou y col. estudiaron la reacción de SRM empleando catalizadores basados en Cu/CeO<sub>2</sub> [35a] y Cu/MnO [35b] sintetizados mediante el método de combustión empleando urea-nitrato como combustible-oxidante (relación molar urea/nitrato variable, desde el valor estequiométrico -2.38- hasta 5.5 molar), a 553 K. Los materiales que contenían MnO resultaron ser más activos, pero menos selectivos, respecto de los catalizadores basados en CeO<sub>2</sub> con cantidades iniciales de Cu similares (0.15 %p/p Cu/CeO<sub>2</sub> y 0.2 %p/p Cu/MnO, ver condiciones de reacción en la Tabla 1.1). Para idénticas condiciones de operación, los valores de conversión de metanol y selectividad a CO para Cu/CeO<sub>2</sub> y Cu/MnO fueron de  $X_{CH_3OH} = 91\%$  vs  $100\%$  y  $S_{CO} = 2.1\%$  vs.  $5.7\%$ , respectivamente. Los autores de este trabajo atribuyeron la alta actividad encontrada a la formación de una fase espinela de MnO, pese a que este material resultó menos selectivo a CO<sub>2</sub> que el Cu/CeO<sub>2</sub>. Estos autores no reportaron estudios de estabilidad, sin embargo. Nuevamente, se refleja en estos trabajos la diversidad de catalizadores y condiciones empleadas para la reacción de SRM, con resultados poco comparables entre sí.

Por otro lado, buscando desacoplar los efectos entre los diferentes óxidos soportes, Huang y col. [39] evaluaron catalizadores de CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un amplio rango de concentraciones para el estudio de SRM. Los catalizadores se obtuvieron mediante coprecipitación de los precursores (nitratos) con carbonato de sodio como agente precipitante. Las actividades y selectividades se compararon con un catalizador comercial (Nissan-Girdler G66B; CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30/60/10 %p/p), cuya composición se empleó como referencia. Estos autores indicaron que, de las diferentes formulaciones planteadas (reemplazando hasta un 30% de ZnO por ZrO<sub>2</sub>), los mejores valores de conversión y selectividad (e.g. a 523 K,  $X_{CH_3OH} = 79.4\%$  y  $S_{CO} = 0.57$ ) correspondieron a los catalizadores que contenían entre 10-20% p/p ZrO<sub>2</sub> y adjudicaron este comportamiento al incremento de la reducibilidad de CuO (evaluado por experiencias de reducción a temperatura programada en H<sub>2</sub>, TPR-H<sub>2</sub>) junto con el aumento de la interacción Cu-Zn también encontrada (menor dispersión de CuO y ZnO, evaluada por DRX). Por su parte,

---

cuando se evaluó la presencia de  $\text{CeO}_2$  (en el rango de 3-30 %p/p), se observó que se inhibía la reducibilidad y la interacción entre el Cu y el soporte, produciéndose una disminución en la actividad de SRM y en la selectividad a CO (p. ej., para el catalizador de  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  30/30/30/10 se obtuvieron valores de  $X_{\text{CH}_3\text{OH}}= 60.2\%$  y  $S_{\text{CO}}= 0.31\%$ , a 523 K) en las condiciones de operación propuestas (ver Tabla 1.1, [39]). El mismo efecto se registró cuando, a concentración fija de CuO (30 %p/p), se evaluaron cambios en la proporción de la alúmina entre 5 y 40 %p/p. Los autores observaron que un aumento en la cantidad de alúmina dificultaba la reducción del CuO, disminuyendo tanto la dispersión de Cu, como la interacción entre el CuO y el ZnO.

En contraposición a los datos presentados por Huang y col. [39], Patel y Pant [45,47] indicaron que el  $\text{CeO}_2$  promueve la reacción de SRM, obteniendo valores de  $X_{\text{CH}_3\text{OH}}= 90\%$  y  $S_{\text{CO}}= 0.06$  mol% a 533 K (ver condiciones en Tabla 1.1) en catalizadores de  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  con una composición molar de 9.5/4.5/3/83 mol%. Estos autores argumentaron que el aumento de la actividad catalítica para SRM, respecto de los catalizadores de  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (10/5/85 y 15/5/80 mol%) se debía a dos razones: por un lado al empleo de precursores multicomponentes, que generaron partículas metálicas con alta dispersión sobre la superficie de los óxidos soportes luego de las sucesivas calcinaciones y/o reducciones y, por otro, a la presencia de  $\text{CeO}_2$  que influyó sobre el tamaño de los cristales de Cu (menores tamaños), modificando (aumentando) la dispersión.

Del análisis de estos trabajos se destaca que los catalizadores que incluyen ZnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{CeO}_2$  presentan alta variabilidad de resultados, sin poder evidenciarse un consenso entre los autores para explicar los valores de actividad y selectividad encontrados. Aparentemente el empleo de  $\text{CeO}_2$  produce una mejora en la estabilidad de la reacción de SRM, explicada cualitativamente por la capacidad de almacenar oxígeno de este óxido, pero aún quedan interrogantes acerca del papel que juegan las interacciones entre el  $\text{CeO}_2$  y los demás componentes de los catalizadores.

Del análisis, en cambio, de los trabajos que emplean una matriz inerte (como por ejemplo  $\text{SiO}_2$ ) en lugar de otros óxidos soporte 'activos', buscando maximizar el efecto entre el Cu y el Zn, se destaca el trabajo de Matsumura y col. [51] quienes evaluaron la interacción CuO-ZnO sobre sílice. Al estudiar por DRX su catalizador reducido en  $\text{H}_2$ , observaron la coexistencia de partículas de  $\text{Cu}^0$  grandes (~31-39 nm) y pequeñas (~4-7 nm), siendo estas últimas oxidadas a  $\text{Cu}_2\text{O}$  durante la reacción de SRM. Asimismo observaron que el

---

ZnO se encontraba altamente disperso sobre la SiO<sub>2</sub>. Estos autores propusieron que en el mejor de sus catalizadores sintetizados (5/30/65 %p/p de ZnO/Cu/SiO<sub>2</sub>, respectivamente, obtenido por impregnaciones sucesivas de los nitratos de cobre y cinc) el ZnO interactúa con las partículas de Cu<sup>0</sup> estabilizando las especies Cu<sup>+</sup> formadas durante la reacción, resultando ello en una supresión de la selectividad a CO del 50%, respecto del material sin ZnO, a 573 K. En este caso, en particular, propusieron que el exceso de ZnO produjo una disminución de la RWGS, por lo que aumentaba entonces la selectividad a CO<sub>2</sub>.

No obstante lo dicho, debido a las frecuentes desventajas que han presentado los catalizadores basados en cobre, principalmente debido a que se desactivan, son pirofóricos y sinterizan a temperaturas mayores a 553 K, se ha procurado modificar enteramente las formulaciones para superar tales inconvenientes, desarrollando por ejemplo nuevos catalizadores basados en metales del grupo VIII, de los cuales el paladio ha sido el metal que con más frecuencia se ha empleado para tal fin.

### 1.2.2 Catalizadores basados en paladio

Los metales preciosos soportados (Pd, Pt, Rh) han demostrado ser activos para la conversión de metanol, pero no selectivos para la SRM [4-6,46]. Entre ellos sobresalen notoriamente los basados en paladio. En particular, los catalizadores que contienen sólo la fase Pd metálica exhiben baja selectividad a CO<sub>2</sub> [5] debido a que en condiciones de reacción se ve favorecida la formación de CO por descomposición de metanol (DM) y/o la reacción reversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS). Sin embargo, otros estudios han mostrado que si el paladio se encuentra adecuadamente combinado con otros metales, sus propiedades catalíticas se modifican radicalmente, como se verá a continuación.

Los catalizadores mayormente estudiados dentro de este último grupo han sido los basados en Pd y ZnO. Iwasa y col. [19,57] fueron los primeros en comparar una serie de catalizadores de Pd soportado sobre una gran variedad de óxidos (ZnO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>) y carbón, modificados con Zn. Los ensayos de SRM sobre estos materiales (P= 1atm, T= 433-623 K, 10%vol CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH =1 molar, SV= 60.000-6000 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>) mostraron que la incorporación de cinc en las formulaciones inducía un notable aumento de la selectividad a CO<sub>2</sub> y una mayor velocidad de producción de H<sub>2</sub>. Esta mejora en el rendimiento catalítico fue atribuida a la formación de una

---

aleación PdZn luego del pretratamiento de reducción a 573 K. La presencia de esa aleación en los materiales (con cargas nominales de 10 %p/p Pd) fue revelada por experimentos de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS) y reducción a temperatura programada (TPR) [57-59].

Desde entonces, los sistemas catalíticos basados en la formación de una aleación PdZn han sido consistentemente considerados como muy promisorios para el SRM, debido a que sistemáticamente presentan elevados valores de actividad y selectividad a CO<sub>2</sub> [19,17, 60-64]. En la Tabla 1.2 se muestran las condiciones empleadas para evaluar la reacción de SRM en los trabajos más relevantes realizados con catalizadores basados en Pd.

Según estos trabajos previos, una estrategia muy promisoriosa sería la incorporación de Pd sobre ZnO [60-62]. Siguiendo estas ideas, Datye y col. [62] investigaron el efecto del pretratamiento de catalizadores de Pd/ZnO (2 %p/p Pd) sobre la reacción de SRM, controlando así la cantidad de Pd asociado con Zn, entre el 25 y el 100%. Estos autores observaron que la selectividad se incrementaba a medida que aumentaba el porcentaje de paladio aleado con cinc (detectado por microscopía electrónica y cuantificado por refinamiento Rietveld sobre difractogramas por XRD). Sin embargo, la presencia de partículas de Pd<sup>o</sup> no produjo un efecto detrimental en la selectividad del catalizador. Se encontró que los catalizadores que contenían también la fase Pd<sup>o</sup> presentaron una selectividad a CO<sub>2</sub> comparable a la registrada sobre los catalizadores donde todo el Pd se encontraba aleado con el Zn (p. ej. en condiciones de isoconversión  $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 67\%$ , se observaron  $S_{\text{CO}_2} = 93\%$  y  $96\%$  respectivamente). Estos autores atribuyeron la alta selectividad a CO<sub>2</sub> exhibida sobre los catalizadores que contenían partículas de Pd monometálico sobre ZnO, a que el SRM procede sobre sitios interfaciales entre el Pd y el ZnO. Asimismo, los autores destacaron que pequeñas partículas de PdZn (< 2 nm) promovían la generación de CO, atribuyendo esto a que, durante la reacción de SRM ocurría preferentemente la reacción de RWGS sobre dichas partículas [65].

Posteriormente, el mismo grupo estudió el efecto del tamaño de partícula de PdZn en la reacción de RWGS. Así, se encontró una relación directa entre la velocidad referida al número de sitios catalíticamente activos ('turn over frequency', TOF) -para este caso se consideró como sitio activo las partículas bimetalicas del PdZn- y el tamaño de las mismas, indicando que menores partículas de PdZn daban una mayor velocidad de formación de CO [67].

Tabla 1.2. Condiciones de reacción para SRM, llevada a cabo a P=1 atm, sobre catalizadores basados en paladio y cinc.

Catalizador	T (K)	Relación H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH (molar)	SV** (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	Pretratamiento	Conversión de CH <sub>3</sub> OH (%)*	Selectividad a CO <sub>2</sub> (%)*	Ref.
Pd/ZnO (10%p/p Pd)	433-623	1	6000-60000	20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 773 K, 2h, β= 5 K. min <sup>-1</sup> y luego 4%H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 773 K, 1.5h, β= 5 K.min <sup>-1</sup>	55 (493)	99.2 (493)	[19]
Pd/ZnO (4,8,9,16.7 %p/p Pd)	498-673	1.77	18000- 144000 <sup>a</sup>	10%H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 623 K	40 (523)	94 (523)	[60]
Pd-Zn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Pd/Zn= 0.38)	517-577	1.8	12840 <sup>a</sup>	10%H <sub>2</sub> /Ar, 673 K, 2h	85 (538)	82 (538)	[65]
Pd/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8.8%p/p Pd)	523	1.1	2964	H <sub>2</sub> , 673, 2h vs. sin pretratamiento	94.7(523)	97.1 (523)	[63]
Pd/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2-20%p/p Pd)	473-573	2	16810	He, RT, 2h, 2 l.min <sup>-1</sup> y luego 1%H <sub>2</sub> /Ar, 773 K, 5h, 2 l.min <sup>-1</sup> , β= 4 K.min <sup>-1</sup>	45(558) <sup>d</sup>	70 (558) <sup>d</sup>	[64]
Pd/ZnO/Al (37.3%p/p Pd, 62.7%p/p Zn)	523-673	1		H <sub>2</sub> , 773K, 3h, 100 ml.min <sup>-1</sup> , ó O <sub>2</sub> 773 K, 2h, 50 ml.min <sup>-1</sup> .	78.6 (623)	93 (623)	[38]
Pd-Zn/SBA-15 (Pd 0.5-5.5%p/p Pd/Zn= 0.66)	513-573	1.12	1500	H <sub>2</sub> 673K, 4h, 40ml.min <sup>-1</sup>	68 (573)	82 (573)	[72]
Pd/ZnO (2%p/p Pd)	373-673	1.4	12000 y 24000 <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> 673 K, 1h	98 (528)	95 (528)	[17]

Tabla 1.2. (Cont.)

Pd/ZnO (2%p/p Pd)	403-523	1	18000	H <sub>2</sub> 623 K, 30 ml.min <sup>-1</sup> , 2h, β= 10 K.min <sup>-1</sup>	100 (523)	98 (523)	[73]
Pd/ZnO (15%p/p Pd)	523	1.1	36-109 <sup>c</sup>	Diferentes pretratamientos, en H <sub>2</sub> ó He 423-673 K	67 (523) <sup>e</sup>	93 (523) <sup>e</sup>	[62]
Pd/ZnO y Pd/CeO <sub>2</sub> (2-10%p/p Pd)	398-823	1	5450 <sup>a</sup>	5%H <sub>2</sub> /Ar, 473 K, 1h, 20 ml.min <sup>-1</sup> , enfría en corriente de He	<15 (503) <sup>f</sup>	60 (503) <sup>f</sup>	[71]

\*: Entre paréntesis se indica la temperatura, en grados Kelvin, a la cual se obtuvieron los valores consignados; \*\*: Velocidad espacial

<sup>a</sup> h<sup>-1</sup>; <sup>b</sup> h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>; <sup>c</sup> kg.s.g<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

<sup>d</sup>: 1%p/p. Pd/ZnO, <sup>e</sup>: Corresponde al valor de S<sub>CO2</sub>% del catalizador calcinado 623 K y reducido a 523 K, en H<sub>2</sub>; <sup>f</sup>: 2 %p/p Pd/ZnO.

Asimismo, registraron que el empleo de mayores temperaturas de reducción (hasta 673 K) no producía deterioros en la selectividad a CO<sub>2</sub> o en la conversión [65].

En base al conjunto de experiencias realizadas sobre Pd/ZnO, este grupo propuso que la reacción de SRM se encuentra asistida por el soporte de ZnO [62]. En este sentido, desarrollaron trabajos donde emplearon partículas PdZn no soportadas empleando el método de aerosol (44-48 nm, 1-10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) -tratando de evitar la presencia de ZnO segregado [69]- y experiencias donde modificaron la estructura del ZnO usado de soporte [70].

Como se puede apreciar en todos los trabajos citados anteriormente se destaca la importancia de la presencia de ZnO en los catalizadores para obtener altos rendimientos en el SRM, y se sugiere fuertemente que el ZnO es capaz de producir modificaciones electrónicas y/o geométricas del Pd, ya sea formando una aleación o modificando las interacciones Pd-ZnO como sitio intersticial.

En este punto conviene destacar que, comúnmente, el ZnO presenta bajos valores de superficie específica (entre 1-10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) y que debido a esto no suele emplearse como soporte puro, sino que se adiciona a un material de mayor superficie, por medio de diferentes técnicas.

Así, los catalizadores basados en paladio y cinc soportados simultáneamente sobre materiales mesoporosos tales como alúmina [38,40,63-65], sílice [72] o carbón [17] también han sido extensamente estudiados.

Entre los sistemas soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se destaca el trabajo de Dagle y col. [65], quienes estudiaron catalizadores de Pd-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos mediante impregnación por humedad incipiente a 333 K, de una solución acuosa de precursores Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, con cargas constantes de Pd y Zn del 25% p/p (relaciones molares de Pd/Zn variables en el rango de 0.25-0.76) sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (230 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>) para el estudio de las reacciones de WGS, SRM y RWGS. Durante la evaluación del desempeño catalítico para SRM, se detectaron menores selectividades a CO que los valores calculados para el equilibrio termodinámico en el rango de temperaturas estudiadas (517-577 K) y para las relaciones agua-metanol empleadas (H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH = 1-1.8 molar) manteniendo constantes los demás parámetros (T= 503 K, GHSV= 12840 h<sup>-1</sup>, presión parcial de CH<sub>3</sub>OH= 0.21 atm).

Estos resultados fueron consistentes con reportes previos del mismo grupo sobre catalizadores de Pd/ZnO [61], donde se detectaron niveles de CO lejanos del equilibrio

---

termodinámico asumiendo que la reacción reversa de WGS (RWGS) no estaba presente durante la reacción de reformado de metanol sobre sus catalizadores. Sin embargo, en este mismo reporte, estos catalizadores resultaron altamente activos para la WGS, proponiéndose entonces dicha reacción como el camino principal de generación de CO<sub>2</sub>.

Por otro lado, como detectaron que la conversión de metanol no se modificaba con el cambio de la relación agua-metanol inyectada, se sugirió que el efecto de la presión parcial de H<sub>2</sub>O era despreciable en la expresión de la velocidad de reacción.

Sobre esta base, Conant y col. [63] continuaron los estudios sobre catalizadores de Pd-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (con relación molar Pd/Zn= 0.38) preparados de la misma forma que los de Dagle y col. [65]. Este trabajo se destaca porque son los primeros autores que plantean la hipótesis de que una aleación PdZn se forma en condiciones de reacción, sin necesidad de pretratamiento, debido a que estos catalizadores de Pd-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin pretratamiento y luego de 4 h de reacción presentaban buena actividad ( $X_{\text{CH}_3\text{OH}}= 95\%$ ) y selectividad a CO<sub>2</sub> ( $S_{\text{CO}_2}= 97\%$ ), comparables a los catalizadores que sí habían sido expuestos previamente a H<sub>2</sub> a 673 K.

Por su parte, Pfeiffer y col. [40] estudiaron la reacción de SRM sobre reactores microestructurados suponiendo que la formación de aleaciones PdZn constituye el sitio activo para esta reacción. En este trabajo, la 'fase activa' se incorporó por *washcoating* sobre un sustrato de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mediante dos experiencias: i) dispersión del ZnO en la alúmina e incorporación de Pd(AcO)<sub>2</sub> (1%p/p Pd) y ii) pre-impregnación del Pd sobre el ZnO y posterior dispersión sobre la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En ambos casos se obtuvieron catalizadores con capas homogéneas. Luego de un pretratamiento que aseguró la formación de una aleación PdZn, en ambos materiales, el catalizador post-impregnado presentó mayor actividad para SRM, pero poco selectivo a CO<sub>2</sub> y de menor estabilidad. Los autores adjudicaron las diferencias observadas al hecho de que en este último material existía una fase Pd<sup>0</sup>, remanente sobre el aluminio y -por lo tanto- responsable de una mayor concentración de CO a la salida del reactor.

Otro ejemplo donde se emplearon reactores microestructurados de Pd-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> corresponde a las experiencias realizadas por Fukuhara y col. [38]. Estos autores propusieron un sistema para la reacción de SRM que consiste en producir el catalizador mediante *electroless deposition* sobre un sustrato de aluminio de forma laminar, lo que permitía un eficiente intercambio de calor entre las capas enchapadas (*plated layers*) con



---

el catalizador de Pd-Zn. Los autores indicaron que los agentes reductores empleados dejaban residuos superficiales (boro y/o fósforo) que afectaron las propiedades catalíticas. Cabe destacar que estos catalizadores únicamente fueron secados en aire, a temperatura ambiente, luego de la síntesis. Posteriormente, realizaron pretratamientos reductivos en H<sub>2</sub> (773 K, 3 h, 100 ml.min<sup>-1</sup>) u oxidantes en O<sub>2</sub> (773 K, 2 h, 50 ml.min<sup>-1</sup>) y/o una reducción en H<sub>2</sub> seguida por oxidación en el rango de temperaturas de 573-773 K, con el objeto de descomponer los precursores y formar una aleación PdZn *in situ*. El pretratamiento que mostró la mejor actividad y selectividad a CO<sub>2</sub> consistió en una reducción en H<sub>2</sub> (773 K, 3 h, 100 ml.min<sup>-1</sup>) y subsiguiente oxidación en aire a 673 K.

Ahora bien, cuando evaluaron la estabilidad frente a SRM de un catalizador laminar de PdZn obtenido por este método, empleando trimetilaminoborano como agente reductor, se observó que: i) se necesitaron las primeras 2 h para estabilizar el material; ii) el catalizador resultó estable durante las siguientes 20 h, con una leve desactivación posterior (variación de la conversión de metanol en un ~10% durante 75 min) con S<sub>CO2</sub> del 100%, y iii) luego de un tratamiento oxidativo a 673 K (1 h) se alcanzaron conversiones de metanol del 100%, superiores a las iniciales, que se mantuvieron durante 47 h. Sin embargo, el 100% de selectividad a CO<sub>2</sub> se recobró recién al finalizar este período.

Este material se comparó luego con un catalizador de Cu-Fe/Zn laminar obtenido por el mismo método (*electroless deposition*), el que resultó inestable.

Se han llevado a cabo también algunos intentos para desarrollar formulaciones con partículas de PdZn de alta dispersión y tamaño controlado, utilizando soportes con poros uniformes y de naturaleza neutra. Eswaramoorthi y col. [72] han formulado catalizadores de Pd-Zn/SBA-15 (S<sub>BET</sub>= 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, diámetro de poro = 10.3 nm, volumen de poro = 1.85 cm<sup>3</sup>. g<sup>-1</sup>) variando ampliamente los contenidos de Pd y Zn, depositados por impregnación. Los resultados obtenidos con estos catalizadores indicaron que si se reducen a 673 K (H<sub>2</sub>, 4 h) las partículas de Pd se transforman por el agregado de Zn, formando una aleación y/o por modificación del soporte [72]. Asimismo, se encontró que al cabo de 5 h la conversión de metanol en los catalizadores Pd-Zn (4.5 p/p% Pd y 6.75 p/p% Zn)/SBA-15 evaluados para la SRM (ver condiciones Tabla 1.2) disminuía un 10 % al mismo tiempo que la selectividad a CO aumentaba un 8%. A efectos de establecer criterios de comparación, los autores evaluaron por XRD las intensidades de los picos de una aleación PdZn de los catalizadores frescos y agotados indicando que la aleación

permanecía intacta luego de 5 h de reacción (esta técnica, desde luego, solo permite ponderar la presencia de estructuras volumétricas, no superficiales).

En cuanto a los catalizadores de Pd soportado sobre carbón, se destaca el trabajo realizado por Suwa y col. [17] quienes compararon catalizadores basados en Zn-Pd/C y Pd/ZnO para las reacciones de SRM y DM. Las medidas de conversión de metanol (valores iniciales de  $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 70\%$ ) y selectividad a  $\text{CO}_2$  ( $S_{\text{CO}_2} = 100\%$ ) durante SRM resultaron similares. Sin embargo, la muestra Zn-Pd/C, exhibió mayor estabilidad que Pd/ZnO. Una posible explicación a este fenómeno se atribuyó a que el exceso de ZnO que no se encuentra aleado, forma  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - hidroxicarbonato de cinc- en condiciones de reacción (detectado por XRD en los catalizadores agotados, *ex-situ*), disminuyendo la *performance* del catalizador por cubrimiento de las partículas de PdZn con dicho compuesto.

Ranganathan y col. [71], en un estudio de reformado de metanol sobre paladio soportado en ceria y óxido de cinc, observaron que si bien su catalizador de 2 %p/p Pd/CeO<sub>2</sub> resultó más activo que el de 2 %p/p Pd/ZnO (evaluando la velocidad de consumo de metanol,  $r_{\text{CH}_3\text{OH}} = 43$  vs.  $20 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivamente) la selectividad a  $\text{CO}_2$  fue considerablemente superior sobre este último catalizador (sobre Pd/ZnO  $S_{\text{CO}_2} = 60\%$ , versus  $S_{\text{CO}_2} = 10\%$ , en Pd/CeO<sub>2</sub> a  $T = 503 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ , relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH} = 1$  molar, GHSV (basado en el flujo de metanol) =  $5420 \text{ h}^{-1}$ ), en materiales pre-reducidos a  $473 \text{ K}$ . Debido a las condiciones empleadas en el pretratamiento indicado, podría descartarse la formación inicial de una aleación PdZn en los catalizadores de Pd/ZnO. Esta diferencia en el comportamiento catalítico se atribuyó a la distinta basicidad-acidez de los soportes. Los autores postularon que la mayor densidad de sitios superficiales básicos era la responsable de la mayor selectividad a CO, mientras que una mayor concentración superficial de sitios ácidos sería la responsable de un incremento en la producción de  $\text{CO}_2$  a expensas de CO. Sobre ambos tipos de catalizadores se midió la velocidad de consumo de metanol y la selectividad a  $\text{CO}_2$ , realizando pretratamientos a diferentes temperaturas (rango de temperatura:  $473\text{-}673 \text{ K}$ ) evaluados en las condiciones descriptas en la Tabla 1.2. En Pd/CeO<sub>2</sub>, la velocidad de consumo de metanol disminuyó al emplearse mayores temperaturas de reducción, pero la selectividad a  $\text{CO}_2$  permaneció constante ( $S_{\text{CO}_2} = 10\%$ ). En cambio, bajo las mismas condiciones, mayores temperaturas de reducción no modificaron la velocidad de consumo de metanol en Pd/ZnO, aunque aumentó

---

significativamente la selectividad a CO<sub>2</sub> (alcanzando el valor de 100%) en el catalizador pre-reducido a 673 K.

A excepción de este último trabajo junto con los reportados por el grupo de Datye y col., los demás trabajos analizados en esta sección enfatizan la necesidad de generar una aleación PdZn como condición clave para que los catalizadores presenten altas actividades y selectividades a CO<sub>2</sub> para SRM.

Así es que en los últimos años se ha generado mucha información en ciencias de superficies, modelado computacional y estudios experimentales con técnicas espectroscópicas avanzadas para determinar la generación, estabilidad y reactividad de partículas bimetálicas PdZn, debido a que se considera a los dominios PdZn como el único sitio activo donde el SRM se produce. Sin embargo, los últimos reportes parecen indicar una congruencia en la necesidad de la presencia de la fase ZnO durante el SRM [74]. Estas observaciones se discutirán en detalle durante las etapas planteadas para SRM sobre las aleaciones PdZn.

### **1.3 Motivación de la tesis y objetivos**

En base a lo indicado anteriormente, el énfasis de esta tesis tiene como meta el estudio de las características superficiales de sistemas basados en paladio soportado sobre cerio - cinc que determinan el comportamiento catalítico frente a la reacción de reformado de metanol con vapor de agua (SRM). Para ello se decidió explorar la partícula (bi)metálica y el soporte asumiendo que la interacción Pd-ZnO es un factor clave, pero no exclusivo, para la selectividad hacia CO<sub>2</sub>. Asimismo, se utilizaron los óxidos puros como referencia, para intentar comprender la química catalítica tratando de evitar la complejidad de los sistemas compuestos.

Este trabajo de investigación pretende contribuir al conocimiento de los factores que determinan el desempeño catalítico de SRM en sistemas Pd-ZnO, desacoplando factores. En particular, sobre los soportes se buscó generar diferente grado de interacción entre el CeO<sub>2</sub> y el ZnO y correlacionar las características másicas y superficiales con los resultados de desempeño catalítico para SRM. Respecto de la partícula (bi)metálica se aplicó intensivamente la técnica de espectroscopia infrarroja (FTIR), empleando

---

quimisorción de moléculas sonda (CO) y en condiciones de SRM *in situ*, para develar sus características superficiales.

Con los diferentes materiales sintetizados se persigue desacoplar las funciones catalíticas, es decir, estudiar el rol de cada uno de sus constituyentes por separado y en sus diferentes combinaciones para comprender las características esenciales de su presencia/participación, en particular la presencia de CeO<sub>2</sub> y su interacción con el ZnO, que les permiten operar de manera estable en condiciones de bajas temperaturas (inferiores a 623 K) y con alta selectividad a CO<sub>2</sub>, dos características que los clásicos sistemas basados en Cu-Zn no poseen.

Asimismo se propone cotejar las diferentes interacciones entre el paladio y el soporte (sistema Zn-Ce-O) a fin de determinar la importancia de la/s interfase/s (bi)metal-soporte como sitio activo bifuncional, sumado a la formación de una aleación PdZn producida *ex profeso*, como factores claves que modulen la actividad y selectividad en la reacción de SRM.

De las diferentes consideraciones mencionadas anteriormente se plantea la factibilidad de correlacionar la estructura y composición superficial con la reactividad de los catalizadores a partir de un enfoque molecular-superficial (detallado tanto como sea posible) que permita generalizarlo a otros sistemas catalíticos y, eventualmente, establecer las bases racionales para el diseño de nuevos materiales aptos para el proceso de SRM.

### 1.3.1 Metodología

Para llevar adelante los objetivos de esta tesis se propusieron realizar las siguientes etapas (cuyo desarrollo en detalle se consigna en los capítulos siguientes):

- Preparación y caracterización de los soportes

Se prepararon los soportes empleando métodos de síntesis que permitieran obtener materiales con diferentes tipos de interacción ZnO-CeO<sub>2</sub> y de composición de Zn variable en un amplio rango de relaciones atómicas (Zn/Ce = 0.5, 1 y 2 at./at.).

Los materiales anteriores se sometieron a tratamientos térmicos (e.g., calcinación en atmósfera controlada) para asegurar la estabilidad de los mismos bajo condiciones de reacción.

Asimismo se estudió la descomposición de los precursores de los materiales empleando diferentes técnicas tales como TG/DSC, XRD, TPO-MS y TPO-FTIR.

- Preparación y caracterización de los catalizadores

Se incorporó la función metálica (Pd) por impregnación por humedad incipiente de una sal de paladio que no dejase aniones residuales.

Se determinaron las fracciones metálicas expuestas de Pd por métodos quimisorptivos selectivos (adsorción escalón de molécula sonda CO, bajo flujo de CO<sub>2</sub>).

- Evaluación del desempeño catalítico

Se determinaron los parámetros de actividad, selectividad y estabilidad a presión atmosférica para el SRM sobre el conjunto de materiales sintetizados, modificando variables operativas en un amplio rango –compatible con escalas económicas de proceso. Se exploraron rangos de temperaturas adecuados para lograr diferentes grados de conversión de metanol (entre 398 y 623 K). Se evaluó la reacción de DM sobre un conjunto de catalizadores seleccionados.

- Caracterización superficial

Sobre un conjunto seleccionado de catalizadores y soportes, se evaluó la quimisorción de CO y/o CO<sub>2</sub> para determinar la composición y la estructura de la superficie (función metálica y soporte) y del seno (*'bulk'*) de la(s) fases, mediante el empleo intensivo de FTIR, utilizando diferentes temperaturas de reducción. Asimismo se corroboró dicha información mediante microscopía electrónica de alta resolución.

- Detección e identificación de fragmentos moleculares superficiales (intermediarios y/o espectadores)

Mediante el empleo de moléculas sondas (CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>), se realizaron estudios de adsorción, descomposición y reacción superficial a temperatura programada (TPA, TPD y TPRS) por FTIR en modo transmisión. Asimismo, se realizaron experiencias de SRM *in situ* evaluando la superficie de los catalizadores por FTIR en modo transmisión, sobre un conjunto seleccionado de los mismos, con el fin de contribuir a dilucidar las etapas de reacción involucradas en SRM.

Ahora bien, como se mencionó anteriormente resulta primordial interiorizarse respecto de las características esperables en las partículas bimetálicas o aleaciones PdZn, a fin de correlacionar los datos experimentales con los mecanismos propuestos. Por ello, a continuación se introduce al lector sobre los antecedentes respecto de las partículas bimetálicas PdZn (y Pd-M) y sobre los mecanismos de reacción planteados para el reformado de metanol con vapor de agua, reportados en la bibliografía.

#### 1.4 Consideraciones particulares sobre los sistemas bimetálicos Pd-Zn y Pd-M

Por definición, se entiende por aleación a *“cualquier sistema metálico conteniendo dos o más componentes, independientemente de la intimidad de mezcla o la manera precisa en que sus átomos están dispuestos”* [59]. Claramente, las aleaciones pueden estar formadas por un metal y un no metal (por ejemplo Pd con B o Si) o dos metales formando una serie continua de soluciones sólidas sobre todo el rango de concentración, como por ejemplo PdAg [59]. Por otro lado, los compuestos intermetálicos también son aleaciones, pero presentan una estructura cristalina definida, diferente a la de los materiales constituyentes, que reduce la movilidad de los átomos, presentando una mayor estabilidad, mayor temperatura de fusión y menor densidad [59,75]. Sin embargo, los compuestos intermetálicos presentan por lo general una pobre resistencia a la fractura, debido a su compleja estructura cristalina [59].

Por su parte, se podría establecer a priori el tipo de sistema de aleación que se formará, evaluando la entalpía de mezcla entre los dos elementos constituyentes. Cuando la entalpía de mezcla es negativa o presenta un valor pequeño positivo, se producirá una perturbación mutua de las estructuras electrónicas debido a la formación de una aleación. Cuanto más positiva se vuelva la diferencia de entalpía de mezcla, el compuesto se volverá más ordenado, hasta finalmente llegar a componer un intermetálico de estequiometría fija, tal como en el caso de los sistemas de Pt-Sn o Pt-Zr. Cuando el cambio de entalpía en la formación de un compuesto es muy grande, se obtienen compuestos tales como óxidos y sulfuros, donde ya ha ocurrido una transferencia de electrones entre los componentes constitutivos [59].

La Figura 1.1 muestra el diagrama de fases experimental del sistema Pd-Zn, reportado en la literatura [76]. Asimismo, la Tabla 1.3 reporta información cristalográfica de las aleaciones PdZn. Las líneas de punto en la Figura 1.1 significan que hay incertidumbre acerca de la posición exacta de estos bordes de fase. En el diagrama se observa que el enfriamiento a composición constante de un líquido constituido por Pd y Zn con composición mayor a 13 %p/p Zn puede dar lugar a la formación de aleaciones paladio-cinc de diferentes composiciones. La más importante y termodinámicamente más estable, corresponde a la fase  $\beta_1$ -PdZn, que se produce en el rango de 27-44 %p/p Zn [76] a temperaturas superiores a 473 K y presión atmosférica. Generalmente, cuando se hace referencia a una aleación PdZn, esto se corresponde con la fase estable  $\beta_1$  (binaria 1:1).

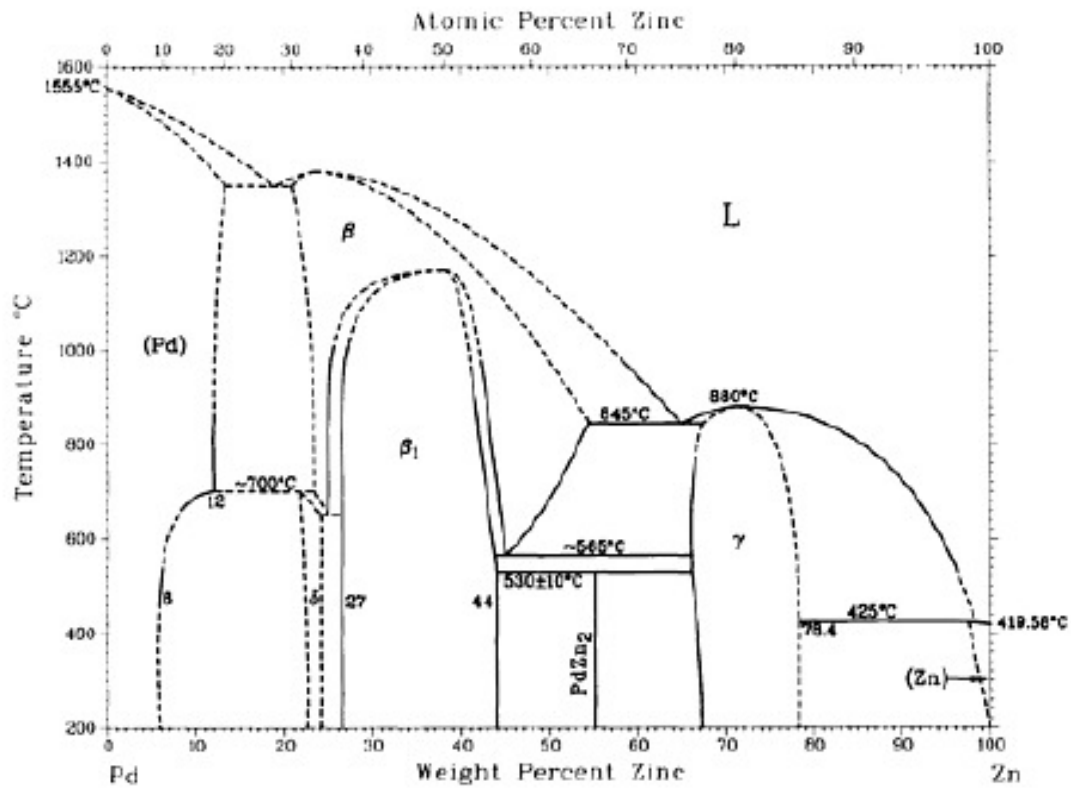


Figura 1.1. Diagrama de fases experimental para las aleaciones Pd-Zn [76]

Tabla 1.3. Información cristalográfica de las aleaciones Pd-Zn [76].

Pd-Zn crystallographic data

Phase	Composition, wt% Zn	Pearson symbol	Space group
(Pd)	0 to 13	$cF4$	$Fm\bar{3}m$
$\delta$	$\sim 23$	$oP12$	$Pnma$
$\beta$	21 to 53	$cP2$	$Pm\bar{3}m$
$\beta_1$	27 to 44	$tP4$	$P4/mmm$
$PdZn_2$	55.2	$oC48$	$Cmmm$
$\gamma$	66 to 78.4	$cI52$	$I\bar{4}3m$
(Zn)	? to 100	$hP2$	$P6_3/mmc$

---

Como lo indica la Tabla 1.3, la aleación  $\beta_1$ -PdZn cristaliza en una estructura tetragonal  $L_{10}$  (del tipo AuCu), y pertenece al grupo espacial  $P4/mmm$ , exhibiendo planos principales del tipo PdZn(111) y PdZn(100), de mayor estabilidad y compuesta por 50% de átomos de Zn [77]. Recientemente, se llevaron a cabo estudios, empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT), que correlacionan la estructura electrónica entre catalizadores basados en PdZn y Cu, que producen similares rendimientos catalíticos para SRM, revelándose una notable similitud electrónica entre las fases Cu y PdZn [78-80]. Estos estudios reportaron que la superficie (111) de la aleación  $\beta_1$ -PdZn exhibe un perfil de densidad de estados electrónicos que semeja al Cu metálico y proponen que ésta podría ser la razón de la similitud de sus comportamientos catalíticos [79]. Además, estos autores concluyeron que el cobre metálico sufre desactivación irreversible (resultado de la pérdida de área superficial debido al proceso de sinterizado de las partículas de Cu<sup>0</sup>), mientras que el catalizador que presenta la fase PdZn se puede regenerar fácilmente, convirtiéndose en una alternativa viable para producir catalizadores que presenten buenos desempeños para el SRM, tal como lo reportaron anteriormente diversos grupos [79-82] y se señalara en la sección anterior.

Un aspecto clave para comprender las peculiaridades catalíticas de las partículas bimetalicas de Pd y Zn es la determinación de la composición superficial, que generalmente no se corresponde con la de la masa completa del material o *bulk*. Como la catálisis heterogénea es un proceso que ocurre en dicha superficie, uno de los fenómenos frecuentemente investigados en catalizadores bimetalicos es la segregación de un metal hacia la superficie. El enriquecimiento superficial de un elemento u otro en soluciones sólidas se ve favorecido dependiendo de la energía de la red de la aleación, las caras cristalinas expuestas, el tamaño de los átomos y la atmósfera a la que se expone [59].

Rodríguez [58] reportó que para el caso de las aleaciones PdZn generadas por deposición química de vapor sobre un sustrato de Ru(001) e independientemente del orden empleado en la deposición, se evidenciaba un enriquecimiento superficial de Zn en las partículas bimetalicas (empleando XPS). Este autor indicó que el proceso de segregación de Zn hacia la superficie se encuentra favorecido debido a que existe una gran diferencia en la energía libre superficial entre el Zn (0.936 J.m<sup>-2</sup>) y el Pd (2.043 J.m<sup>-2</sup>).

En particular, en una aleación binaria AB, segrega usualmente el componente con menor energía superficial por unidad de área. Sin embargo si la formación de una aleación es



---

muy exotérmica, esta tendencia para la segregación superficial puede ser superada. Estudios empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT) mostraron que la formación de una aleación Pd:Zn= 1:1 es un proceso exotérmico [83]. En las superficies investigadas la rugosidad disminuye con el aumento de la concentración de Zn superficial. Además se encontró que en films PdZn(111) enriquecidos en uno de ambos componentes la segregación de dicho componente puede volverse energéticamente favorable. Los cálculos muestran que la difusión de Pd depositado sobre ZnO (0001) en el *bulk* da lugar a la segregación de Zn sobre la superficie como proceso energéticamente favorable, de acuerdo con lo hallado experimentalmente por Rodríguez [58]. Además, se encontró que en films de composición Pd:Zn = 1:1, la segregación superficial se veía impedida por la mayor fuerza del enlace PdZn [83].

Gabasch y col. [81] propusieron estudios sobre superficies modelo de Zn/Pd(111), dedicados a comprender la estabilidad de una aleación PdZn superficial en estos materiales. Dichos autores observaron que bajo vacío, a temperaturas superiores de 650 K, el Zn difunde en el *bulk* de Pd(111) y que a partir de 780 K se inicia el enriquecimiento superficial con Zn. La alta volatilidad del Zn (la temperatura de fusión del Zn<sup>o</sup> es de 693 K) es un desafío adicional en estos sistemas, debido a que pueden ocurrir fenómenos de transporte de masa durante el flujo de reactivos [81]. Teniendo en cuenta lo mencionado con anterioridad, resulta importante para la aplicación en catálisis, conocer la estabilidad de las partículas bimetalicas de Pd-Zn formadas, debido a que esto limita fuertemente las condiciones de operación de cualquier proceso que pretenda emplearlas.

Se ha observado la formación de partículas bimetalicas PdZn tanto en atmósfera de H<sub>2</sub> como en condiciones de reacción del SRM. Estudios de TPR junto con XRD, EXAFS y XPS han corroborado la formación de una aleación PdZn a temperaturas superiores a 573 K, tal como se mencionó previamente [8,57-59]. Asimismo, la aislación de sitios Pd se puede detectar por espectroscopia infrarroja mediante la quimisorción selectiva de CO empleada como molécula sonda. Un ejemplo de aplicación de esta técnica fue reportada por Jeroro y col. [66] quienes observaron solamente la presencia de sitios Pd-CO lineales, luego de un tratamiento reductor a altas temperaturas (H<sub>2</sub>, 773 K) sobre Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (relación Pd/Zn= 0.38 molar). Mientras que si aplicaban un tratamiento reductor a temperatura ambiente (H<sub>2</sub>, 298 K) las especies principales eran Pd-CO puenteadas. Asimismo emplearon monocristales de Pd(111) que contenían Zn depositado sobre dicha

---

superficie para experimentos de difracción de electrones de baja energía (LEED), espectroscopia alta resolución de pérdida de energía de electrones (HREELS) y desorción a temperatura programada (TPD) de CO.

Empleando cálculos teóricos, Neyman y col. [84] estudiaron la adsorción de CO sobre *clusters* de Pd<sub>140-n</sub>Zn<sub>n</sub> (n= 0, 8, 24, 32), variando el número de átomos de Zn y su ubicación, relacionando la influencia de estas modificaciones sobre la estructura electrónica y la estabilidad. En ese estudio se concluyó que los átomos de Zn se ubican preferencialmente en la superficie y que cada átomo de Zn desestabilizaba la energía cohesiva del *cluster* en aproximadamente -1 eV. La energía de adsorción de CO se manifestó en un debilitamiento del enlace adsorbato–sustrato, cuando los átomos de Zn se encontraban ubicados en la capa superficial de estos *clusters*. Estos autores no encontraron correlación entre las energías de adsorción calculadas y las frecuencias vibracionales de CO medidas, atribuyendo ello a que las primeras corresponden a características globales de los sistemas de adsorción mientras que las frecuencias vibracionales se deben a efectos locales.

En particular, Föttinger y col. [85] estudiaron la reacción de SRM sobre catalizadores de 7.5 %p/p Pd/ZnO empleando EXAFS *in situ* y demostraron que tanto en condiciones de reacción (a 623 K) como en los tratamientos reductivos a la misma temperatura se produce una aleación de PdZn. Sin embargo, cuando se expuso las partículas aleadas a una atmósfera oxidante, se observó que se rompe la aleación generándose ZnO y Pd<sup>0</sup> sobre las mismas.

Este mismo grupo combinó posteriormente cálculos teóricos (DFT) y datos experimentales (TPD-CO, PM-IRAS), los que evidenciaron reestructuración de los átomos de paladio y cinc en aleaciones PdZn superficiales sobre Pd(111) en presencia de CO a 100 K.

Teniendo en cuenta que estos trabajos liminares, ya sean estudios teóricos, de ciencia de superficies, o los netamente experimentales sobre materiales porosos, destacan principalmente a la aleación PdZn como clave para explicar la selectividad y actividad encontrada en SRM, motivó a diversos autores a intentar desacoplar factores estudiando la influencia de la partícula bimetálica PdZn (principalmente tamaño y composición) y del soporte sobre la performance de proceso observada. Así, con el fin de controlar el tamaño y la morfología de las partículas de PdZn resultantes se han propuesto mecanismos de

---

síntesis de partículas bimetálicas no soportadas, empleando diferentes precursores y posterior tratamiento reductivo. Zadesenets y col. [86] sintetizaron complejos de sales dobles aminadas de Pd y oxalatos de Zn que, luego de un tratamiento de reducción ( $H_2$ , 773 K, 1h,  $\beta = 5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) o bien un tratamiento térmico en atmósfera inerte (He, 773 K, 1h,  $\beta = 5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ), dieron lugar a la formación partículas bimetálicas PdZn de entre 11 y 24 nm de diámetro. Takachenko y col. [87] sintetizaron un complejo heterobinuclear de carboxilatos de Pd–Zn que bajo condiciones reductivas (5–10 % $H_2$ /Ar, T= 523 K) formaron partículas bimetálicas de una aleación PdZn de tamaño uniforme ( $25 \pm 5 \text{ nm}$ ). Asimismo se han reportado métodos de síntesis que emplean etil cinc ( $Zn(C_2H_5)_2$  [88] y tris(dibencilidienacetona) dipaladio(0),  $Pd_2(C_{17}H_{14}O)_3$  como precursores. El producto final de esta síntesis, fruto de la reacción del precursor de paladio con  $Et_2Zn$ , mantuvo la morfología definida por el precursor de paladio. Se obtuvo una red interconectada de partículas de PdZn que crecieron hasta 30 nm. Los datos de XRD, TEM, SAED y EDS confirmaron colectivamente que la transformación química conservaba la morfología nanocrystalina de Pd (estructura fcc) en una estructura correspondiente a la de  $\beta_1$ -PdZn.

Asimismo, se reportó el empleo del método por aerosol para la síntesis de partículas de PdZn (no soportadas) y evaluación de su desempeño catalítico frente a SRM [69]. En este trabajo la caracterización de las partículas de PdZn por XPS (*ex situ*, a temperatura ambiente) indicó que el polvo tenía una composición homogénea, presentando 2-3 monocapas de ZnO en la superficie.

La generación de este aerosol permitió la creación de pequeñas gotas que contenían los precursores (nitratos de los cationes metálicos) que posteriormente generaron las partículas bimetálicas de composición uniforme (por XRD se determinó la presencia de la aleación PdZn 1:1 con tamaños entre 44-48 nm), en contraposición a los métodos de obtención tradicionales (p. ej., co-impregnaciones), que pueden dar lugar a inhomogeneidades en el sistema.

Ahora bien, cuando se producen catalizadores bimetálicos *soportados*, no es trivial la forma en que se generan esas partículas ni como se depositan o generan sobre el soporte, porque su síntesis involucra generar interacciones entre las partículas bimetálicas (o el precursor bimetálico ya producido) con las del soporte o bien interacciones *in situ* [89,90]. Teniendo en cuenta esto, se pueden clasificar las técnicas de deposición de partículas bimetálicas en selectivas (cuando la interacción entre el metal y

el co-metal es más fuerte que con el soporte) [38,64] o no selectivas (cuando la interacción entre el metal y el co-metal es débil durante el proceso de deposición) [19,11, 60-65,71]. Alternativamente se puede emplear también la deposición de complejos heterobinucleares como los previamente descritos [86,88].

A continuación se discutirán las principales estrategias de síntesis empleadas para la obtención de partículas bimetalicas de PdZn unidas selectivamente a un sustrato. Una estrategia de síntesis para obtener catalizadores de interacción Pd-Zn controlada se conoce como *electroless deposition*. Esta estrategia se define como un proceso autocatalítico de deposición de un metal en ausencia de una fuente externa de corriente [89]. Con esta técnica se obtienen materiales con los cubrimientos deseados por la reducción química de un ión metálico o su complejo sobre un sustrato, de forma controlada. Los electrones requeridos para la reducción son otorgados por un agente reductor y la reacción anódica/catódica se realiza sobre el sustrato [89]. Como se mencionara anteriormente, Fukuhara y col. [38] utilizaron esta estrategia de *electroless deposition* para preparar partículas de PdZn controladas sobre un sustrato de aluminio laminar, utilizando trimetilaminaborano [TMAB o  $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$ ], fosfito monoácido de sodio ( $\text{NaHPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) e hipofosfito diácido de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) como agentes reductores. El paladio presenta un potencial de reducción de  $E^\circ_{\text{Pd}/\text{Pd}^{2+}} = +0.951 \text{ V}$ , indicando que sus iones son extremadamente fáciles de reducir y como consecuencia tratarán de permanecer en estado metálico. Por su parte, el Zn tiene un potencial estándar de electrodo de  $E^\circ_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0.76 \text{ V}$ , valor que se encuentra entre los potenciales de reducción del aluminio (III) ( $E^\circ_{\text{Al}/\text{Al}^{3+}} = -1.7\text{V}$ ) y del paladio (II). Teniendo en cuenta los valores de potenciales de los cationes involucrados se esperaba que la combinación del enchapado con Zn y Pd resultase en un método apropiado para la adhesión de ambos metales sobre el sustrato. Los tamaños de las partículas bimetalicas de PdZn soportadas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , luego de haber sido reducidas a 773 K y oxidadas a dos temperaturas (573 y 673 K) fueron de 27 a 59 nm, respectivamente. Estos valores se calcularon empleando la ecuación de Scherrer sobre las señales observadas por XRD (*ex situ*), correspondientes a los planos (111) de una aleación PdZn(1:1). Sin embargo, el aumento del tamaño de las partículas bimetalicas debido al empleo de mayores temperaturas de oxidación, no modificó las propiedades catalíticas de los catalizadores evaluados.

Por su parte, Agrell y col. [11] utilizaron una microemulsión para generar partículas de Pd

---

soportadas sobre ZnO, con cargas nominales entre 2 y 5 %p/p Pd. Dichos autores redujeron un precursor de paladio(II),  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ , en una solución acuosa empleando hidracina, formando una microemulsión en ciclohexano con nonilfenoxilato como agente estabilizante. Una vez que se formaron las partículas suspendidas de Pd metálico se desestabilizó la emulsión por el agregado de tetrahidrofurano, permitiendo que se depositaran sobre el ZnO. Luego los catalizadores se lavaron con etanol, se secaron a temperatura ambiente y finalmente calcinaron en aire a 623 K durante 3.5 h. El tamaño de las partículas de PdO obtenidas se registró por microscopía de transmisión electrónica, resultando entre 10 y 20 nm. Estos catalizadores fueron testeados para OSRM. Los autores sostienen que el desempeño del catalizador no sólo depende de la atmósfera gaseosa sino también del tamaño de las partículas de Pd, siendo las responsables de la baja selectividad a  $\text{CO}_2$  (20%) comparada con la de los catalizadores convencionales obtenidos por impregnación de Pd/ZnO. Asimismo, estos autores indicaron que la formación de la aleación PdZn se favorece a altas dispersiones metálicas –promoviendo tanto la oxidación de CO como la WGS- y sugieren entonces que existe un tamaño de partícula óptimo (entre 2 y 10 nm) que favorece la producción de  $\text{H}_2$  con mínimas cantidades de CO [11].

Otro esfuerzo por maximizar la interacción PdZn ha sido presentado en un trabajo de Lenarda y col. [64]. Estos autores impregnaron alúmina mesoporosa ( $338 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $V_p = 0.43 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $d_p = 4.7 \text{ nm}$ ) con  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$  en etanol, alcanzando cargas entre el 2 y 20 %p/p Pd. Al material seco (323 K, 1h) suspendido en éter etílico se le adicionó  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$  disuelto en el mismo solvente, bajo atmósfera inerte (Ar). El catalizador resultante luego de una reducción a 773 K (20 h) presentó partículas bimetalicas de PdZn de un tamaño promedio de 3 nm. Sin embargo, tanto los resultados de XPS como de adsorción de CO medida por espectroscopia infrarroja revelaron que una parte del paladio no se encontraba formando una aleación con el cinc. Estos catalizadores fueron testeados para la reacción de OSRM entre 523 y 623 K. Los autores adjudicaron la baja selectividad a  $\text{CO}_2$  -de sólo 60%- encontrada a 623 K, a la presencia de partículas de  $\text{Pd}^0$  responsables de favorecer la reacción de descomposición de metanol.

De las consideraciones antes mencionadas surge como inquietud preguntarse si la modificación sustancial registrada en la actividad catalítica de los catalizadores que presentaron la formación de una aleación PdZn se podría obtener también con otras

aleaciones del tipo Pd-M, considerando al sitio Pd aislado como clave, independientemente de cual fuese el metal con el que estuviere aleado.

Teniendo en cuenta esto, resulta conveniente destacar los trabajos donde se han estudiado las interfases Pd-M como moduladores de la selectividad y actividad en el proceso de SRM. Iwasa y col. en sus trabajos iniciales sobre SRM [19] encontraron que si se está en presencia de metales capaces de formar aleaciones tales como Pd-Cd, Pd-Zn, Pd-In o Pd-Ga, las selectividades y actividades resultaban similares a Pd/ZnO, en valores cercanos o superiores al 90%. Adicionalmente, los materiales que contenían aleaciones Pd-Zn y Pd-Ga exhibieron la mayor velocidad de producción de H<sub>2</sub> [19]. Recientemente Men y col. [91] estudiaron la reacción de SRM empleando catalizadores basados en Pd-In soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, empleando un reactor microestructurado. Los catalizadores de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sin la presencia de Pd, mostraron ser activos ( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 31\%$ ) y selectivos ( $S_{\text{CO}_2} = 95\%$ ) para SRM, a 698 K (P= 1 atm, relación CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O de alimentación= 1.5 molar, flujo total= 30 ml.min<sup>-1</sup>, libre de gas *carrier*). Asimismo, estudiaron el efecto de la carga de Pd, destacando que los catalizadores que contenían una relación Pd/In= 1.3 molar resultaban ser los más activos ( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 90\%$ ) y selectivos a CO<sub>2</sub> ( $S_{\text{CO}} = 0.3\%$ ), presentando los mejores valores de desempeño de toda la serie de relaciones molares Pd/In estudiadas (rango Pd/In = 2.6-0.46 molar). Los autores indicaron que la formación de CO provenía de la RWGS y sugirieron que el rol del óxido de indio es el de otorgar centros activos básicos en la vecindad de las partículas de Pd para dar lugar a la formación de una aleación PdIn y así evitar la segregación de Pd durante las condiciones altamente reductoras del reformado de metanol. Asimismo estos autores destacaron que la función catalítica del Pd, que gobierna la descomposición de metanol durante la SRM, se encontraba ampliamente modificada debido al contacto del Pd con el In sugiriendo, entonces, que la fase activa para SRM es el Pd en íntimo contacto con In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que presumiblemente formó una aleación PdIn en condiciones de reacción. Basados en sus resultados concluyeron que la fase aleada PdIn se formaba bajo condiciones de reacción sin necesidad de realizar un pretratamiento reductor. Cabe destacar que en ese trabajo los autores no realizaron una caracterización fisicoquímica detallada de los catalizadores (sólo midieron los difractogramas XRD *ex situ* de los materiales pre y post- reacción).

Por su parte, Lorentz y col. estudiaron catalizadores de Pd sobre In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [92], Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [93], SnO<sub>2</sub> y GeO<sub>2</sub> [94] empleando tanto catalizadores en polvo impregnados como

---

catalizadores modelo de película delgada, o “*thin films*” (sobre sustratos de NaCl(001)), para la reacción de SRM. Estos autores realizaron exhaustivos análisis, empleando técnicas de microscopía electrónica de alta resolución (por transmisión y barrido) y difracción de rayos X para caracterizar los catalizadores, empleando pretratamientos reductivos u oxidativos-reductivos, a diferentes temperaturas, para correlacionar esta información con los valores de actividad y selectividad para SRM.

Para los catalizadores en polvo de Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el empleo de temperaturas de reducción bajas (473 y 573 K) produjo principalmente CO<sub>2</sub> como producto principal. A mayores temperaturas de reducción (673 K) se encontró que el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encapsulaba las partículas bimetalicas PdIn, suprimiendo la formación de CO<sub>2</sub> y produciendo un perfil en la curva de formación de CO<sub>2</sub> muy similar al de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro. El In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultó el más complejo de los tres sistemas oxidicos estudiados, ya que puede formar la aleación durante la deposición química, que se rompe luego del pretratamiento oxidativo.

Además, encontraron que al evaluar la actividad para SRM de catalizadores de Pd/GeO<sub>2</sub> en polvo, reducidos en el rango de 373-673 K, se observaba únicamente la formación de CO a T > 530 K, sugiriendo que la formación de partículas bimetalicas Pd<sub>2</sub>Ge dirigía la reacción hacia la descomposición de metanol [94].

Cuando se analizaron los catalizadores en polvo de Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [93], empleando temperaturas de reducción entre 523 y 773 K, se observó un aumento en la formación de CO<sub>2</sub>. Por el contrario, los catalizadores modelo, reducidos a 673 K presentaron desactivación y pérdida de selectividad a CO<sub>2</sub>. Los autores atribuyeron este comportamiento al encapsulamiento de las partículas activas (bimetalicas) con especies móviles de GaO<sub>x</sub>, que inhibían la regeneración oxidativa. Este comportamiento no se registró en los catalizadores en polvo.

Esta diferencia en las selectividades y actividades se atribuyó a las diferentes áreas de contacto en la interfase (bi)metal-óxido. Entonces, los autores se centraron en la necesidad de generar un sitio activo bimetalico como factor clave para obtener catalizadores altamente activos y selectivos en SRM, extendiendo el estudio a la serie isoelectrónica del Ga<sup>3+</sup> e In<sup>3+</sup>, respectivamente, con SnO<sub>2</sub> y GeO<sub>2</sub>.

Ahora bien, al analizar el comportamiento de Pd/SnO<sub>2</sub>, pre-reducido en el rango de 373-673 K, encontraron que la descomposición de metanol era preponderante, (presuntivamente porque dejaban expuesta la superficie de Pd). El SnO<sub>2</sub> presenta

actividad a la descomposición de metanol y no produce  $\text{CO}_2$ .

Lorentz y col. [94] encontraron también una fuerte desactivación de los catalizadores en polvo de  $\text{Pd}/\text{SnO}_2$  pre-reducidos a 573 K, evidenciándose por XRD las fases  $\text{Pd}_3\text{Sn}_2$  (principal) y una fracción correspondiente a  $\text{Pd}_2\text{Sn}$ . La reducción 673 K produjo una mayor desactivación. Los autores lo atribuyeron a dos posibles factores: uno a que se vio suprimida la adsorción y disociación de metanol sobre el Pd-Sn y otro a que se produjo Sn metálico, responsable de la selectividad a CO encontrada.

En nuestro grupo de trabajo se ha venido estudiando y destacando la importancia de contar con un sinergismo bifuncional entre el Pd (como donante de hidrógeno atómico) y el  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (estabilizando los intermediarios de reacción) para la síntesis de metanol a partir de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  [95-97]. Entonces, no sólo resulta importante e interesante considerar la formación de una aleación (o aislamiento del sitio Pd) sino también la interfase (bi)metal-soporte, asumiendo que puede existir una sinergia similar a la de PdGa en los catalizadores de PdZn, para la reacción de SRM.

### 1.5 Consideraciones particulares sobre las etapas de la reacción SRM

El mecanismo de reacción para SRM ha sido extensivamente estudiado y discutido para catalizadores basados en Cu pero con discrepancias, aún hoy, acerca de cual camino de reacción es el que representa más adecuadamente los resultados observados. En un primer momento se propuso que la producción de  $\text{H}_2$  provenía de la descomposición de metanol junto con la reacción de desplazamiento de gas de agua (ecuaciones iv y v). Dejando de lado este simple esquema molecular que no explicaba todos los datos experimentales, Takezawa e Iwasa [19] sugirieron incorporar una etapa que involucra la formación de formiato de metilo como intermediario, ya que este compuesto fue detectado en la fase gaseosa para condiciones de alimentación con alta relación molar metanol/ $\text{H}_2\text{O}$ . Por otro lado, Jiang y col. [98] fueron los que inicialmente propusieron un mecanismo de reacción empleando una expresión de la velocidad de reacción del tipo Langmuir-Hinshelwood, basado en un único tipo de sitio activo. Estos autores sugirieron que la reacción reversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS) es la responsable de la formación de CO y justificaron termodinámicamente la ausencia de la reacción de descomposición de metanol.

Posteriormente, Peppley y col. [99] plantearon un modelo cinético más completo para



---

catalizadores basados en cobre, donde no se distingue si el camino de reacción ocurre vía los intermediarios formiato de metilo o dioxometileno. Además postularon la presencia de dos tipos de sitios activos: uno para adsorción de compuestos oxigenados, y otro para la adsorción de hidrógeno. En ese trabajo emplearon espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFT) para la detección de reactivos, productos e intermediarios. Cabe destacar que ni en el trabajo de Jiang y col. [98] ni en el de Peppley y col. [99] se consideró el efecto del *spillover* de hidrógeno en sus modelos.

Basándose en las propuestas anteriores, Frank y col. [50] presentaron un ciclo catalítico para la reacción de SRM sobre catalizadores basados en  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ , compilando varios de los mecanismos propuestos en la literatura. Dicho ciclo catalítico se muestra en la Figura 1.2 y asume que el hidrógeno se adsorbe sobre los sitios activos B ( $S_B$ ), mientras que el resto de los intermediarios se adsorben sobre los sitios activos A ( $S_A$ ). El ciclo se inicia con la adsorción disociativa de metanol sobre la superficie del catalizador, dando lugar a hidrógeno y grupos metoxi, los que pierden a su vez hidrógeno para dar formaldehído adsorbido. Esta última especie puede reaccionar con oxhidrilos superficiales o con los grupos metoxi. En el primer caso se produce el intermediario dioxometileno, el que posteriormente se descompone liberando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  vía el intermediario formiato. En el segundo caso, se genera formiato de metilo, que luego puede descomponerse debido al ataque de grupos hidroxilos superficiales para formar grupos metoxi y formiato, especies que entran a los ciclos catalíticos mencionados. Frank y col. [50] propusieron que sobre catalizadores de  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu/SiO}_2$  y  $\text{Cu/ZrO}_2/\text{CeO}_2$  la etapa limitante corresponde a la deshidrogenación de los grupos metoxi, concluyendo que los pasos elementales que ocurren sobre las superficies de los catalizadores de cobre durante SRM son similares e independientes del soporte y del catalizador.

En ese trabajo se indica que el cubrimiento superficial mayoritario sobre todos los catalizadores -medidos por FTIR- correspondía a los grupos metoxi y formiato; los intermediarios formaldehído, dioxometileno y formiato de metilo no fueron observados. La especie formiato de metilo apareció únicamente en el espectro de productos en condiciones de alta concentración de metanol. Por ello, se postuló un cambio en el camino de reacción desde el dioxometileno hacia la ruta del formiato de metilo dependiente del contenido de agua en la alimentación, el que permitía explicar la aparición de formiato de metilo en condiciones de exceso de metanol o defecto de agua



Posteriormente, y siguiendo la misma lógica termodinámica, diversos autores [19, 43-48, 71] excluyeron la reacción de WGS en el mecanismo de reacción de SRM y propusieron un camino de reacción similar a los de los catalizadores basados en cobre, asumiendo que el formaldehído adsorbido es el intermediario clave para la reacción de SRM.

Inicialmente, Takezawa e Iwasa [19,57] sugirieron que la adición de Zn al Pd en catalizadores del tipo Zn-Pd/ZnO altera la configuración del enlace de este intermediario “clave”, aldehído adsorbido sobre paladio, modificando su reactividad para explicar así la mayor actividad y selectividad cuando se está en presencia de una aleación PdZn, PdGa o PdIn. Las formas de enlace del formaldehído sobre superficies de Pd y PdZn(1:1) propuestas se indican en la Figura 1.3. Así, se indica que sobre la superficie de una aleación de PdZn(1:1) o sobre Cu, el CH<sub>2</sub>O se adsorbe en una configuración  $\eta^1(\text{O})$ ; es decir, donde el grupo carbonilo se encuentra perpendicular a la superficie, con el átomo de oxígeno interactuando con la superficie del metal (Figura 1.3a). Por otro lado, se propuso que sobre la superficie de Pd puro, el CH<sub>2</sub>O se absorbe en una configuración  $\eta^2(\text{CO})$ , en la cual el grupo carbonilo de encuentra paralelo a la superficie y tanto el átomo de C como el de O se encuentran enlazados al metal (Figura 1.3b).

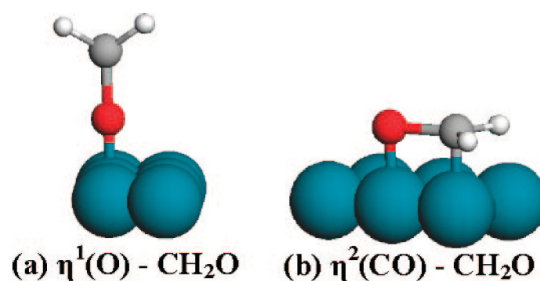


Figura 1.3. Modelos de adsorción de formaldehído: (a) tipo  $\eta^1(\text{O})\text{-CH}_2\text{O}$ , sobre una superficie de PdZn(111) y (b) tipo  $\eta^2(\text{C,O})\text{-CH}_2\text{O}$ , sobre una superficie de Pd(111) [66].

No obstante, Jerero y Vohs [66] encontraron posteriormente por HREELS (espectroscopia de pérdida de energía de electrones de alta resolución) ambas formas de formaldehído coexistiendo luego de la adsorción de formaldehído sobre una superficie de Pd-Zn, en el rango de temperaturas de 150-200 K, estudio a través del cual se observó una tendencia hacia la estructura  $\eta^1(\text{O})$  a altas cargas de Zn sobre Pd(111).

Estudios teóricos [78,81-83] acerca de la descomposición de formaldehído sobre la

superficie de diferentes planos cristalográficos de PdZn, Cu y Pd indicaron que: (i) la deshidrogenación de formaldehído sobre Pd(111) está cinética y termodinámicamente favorecida, dando como resultado la generación de CO y (ii) en las otras superficies estudiadas, PdZn(111), PdZn(221) y Cu(111), el aumento de la selectividad a CO<sub>2</sub> en la reacción de SRM se debe a la mayor dificultad de extracción del H del CH<sub>2</sub>O, etapa que se considera limitante, debido a que presentó la mayor barrera energética [78].

En la bibliografía se encuentran diversos trabajos que realizan cálculos teóricos de la adsorción de moléculas sonda, principalmente metanol (metóxidos), formaldehído [78,79,80,100-102], hidrógeno [78,80,101], agua [102] y monóxido de carbono [78,101], sobre superficies modelo de PdZn. Estos estudios, si bien no pueden representar a los catalizadores bajo condiciones de reacción, pueden ayudar a la comprensión de los fenómenos que ocurren en tales superficies y serán oportunamente empleados para racionalizar los resultados experimentales de esta tesis.

Ranganathan y col. [71] evaluaron catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO en condiciones tales que no aseguran la formación inicial de una aleación PdZn y atribuyeron a las características ácido-base del soporte la selectividad a CO<sub>2</sub> en SRM. Sugirieron que los soportes ácidos favorecen la producción de formiatos mientras que los básicos favorecen la descomposición del aldehído, según el esquema de la Figura 1.4.

Las investigaciones donde se ha destacado el rol preponderante de la formación de una aleación entre el paladio y el cinc han enfatizado que la elevada selectividad hacia CO<sub>2</sub> está intrínsecamente relacionada a la formación de esta aleación; en otras palabras, a la presencia de sitios paladio metálicos superficiales aislados.

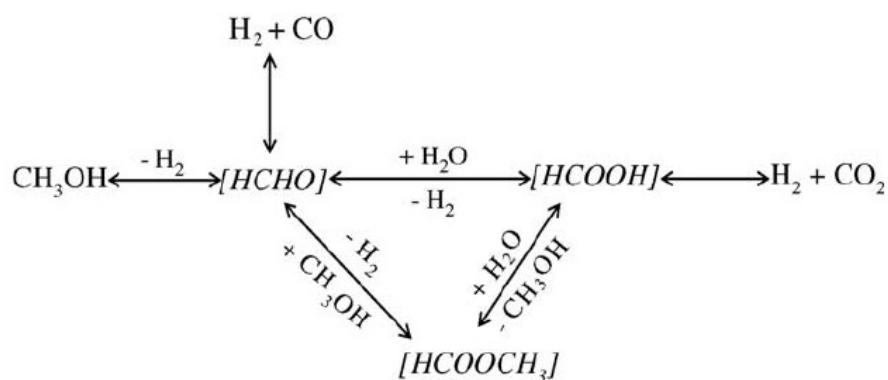


Figura 1.4. Esquema propuesto por Ranganathan y col. para la reacción de SRM sobre catalizadores de Pd/ZnO y Pd/CeO<sub>2</sub> [71].

---

A nivel experimental, Rameshan y col. [103,104] han reportado recientemente resultados de ciencia de superficies en aleaciones PdZn modelo, sobre muestras Pd(111) y Pd policristalino, con el objetivo de esclarecer la correlación entre selectividad catalítica, coordinación sobre y cerca de la superficie (efecto ligando) y composición superficial (efecto de conjunto o unión –‘ensemble’-). En dicho estudio, los autores indicaron que la aleación PdZn presentó diferentes superficies; una en forma de monocapa (aleación en 2D), que produce esencialmente CO e H<sub>2</sub>, y otra, en multicapas (cuatro o más capas de aleación PdZn(1:1)), selectiva a CO<sub>2</sub>. Estos tipos de aleaciones exhibieron diferentes corrugaciones –o rugosidades superficiales- y estructuras electrónicas a las que se las consideró responsables de la modulación de la selectividad a CO<sub>2</sub>/CO.

La aleación multicapas (e.g., cinco capas de PdZn (1:1)), selectiva a CO<sub>2</sub>, mostró una menor densidad de estados cercana al nivel de Fermi y una superficie de PdZn exhibiendo una corrugación enriquecida en Zn (del tipo Zn *up*/Pd *down*). Por otro lado, reportaron que la aleación PdZn en multicapas se transforma en monocapa a temperaturas mayores de 573 K, sugiriendo a dicha temperatura como límite de estabilidad térmica/termoquímica para formar aleaciones PdZn(1:1) en multicapas selectivas a CO<sub>2</sub> en condiciones de reacción, tanto sobre Pd(111) o en Pd policristalino.

Rameshan et al [103,104], al igual que los trabajos de Iwasa, sostienen que un esquema de reacción para el SRM producido mediante la deshidrogenación completa del metanol a CO y posterior conversión a CO<sub>2</sub> por WGS, no sería aplicable para los sistemas de aleaciones PdZn. Proponen que el formaldehído es un intermediario clave hacia CO<sub>2</sub>, al menos hasta los 573 K.

Estos trabajos están focalizados en el rol central que cumple la partícula bimetálica PdZn independizándose de los efectos que puede cumplir el soporte empleado. La importancia de la presencia de ZnO en el aumento de la formación de CO<sub>2</sub> ha sido demostrada inicialmente por Bera y Vohs [105], quienes encontraron evidencia que un camino para la oxidación de CO a CO<sub>2</sub> sobre Pd/ZnO(0001) y PdZn/ZnO(0001) involucraba la donación de oxígeno por parte del ZnO. Asimismo, en ambos materiales la descomposición de metanol y/o formaldehído a CO resultó preponderante cuando se suprimió la influencia de los bordes de fase metal-óxido. Sin embargo, Lim y col. [79] han considerado que este proceso ocurre preferentemente sobre los defectos de superficie, presentes en las aleaciones PdZn.

---

De todas estas observaciones se destaca que no existe todavía acuerdo entre los diferentes grupos de investigación para describir un camino de reacción para la descomposición y/o transformación de estos compuestos oxigenados en superficies PdZn.

Durante la pasada década, un notable esfuerzo ha sido llevado a cabo por nuestro grupo de trabajo para comprender el origen del notable rendimiento del sistema paladio-galia para la hidrogenación selectiva de CO<sub>2</sub> a metanol. Mediante el empleo XPS y FTIR *in situ* se reportó la presencia partículas bimetálicas Pd-Ga sobre catalizadores de Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [95,96]. Se encontró que el rol de estas partículas en el mecanismo de reacción de síntesis de metanol fue el mismo que en Pd puro: disociar y difundir los H sobre la galia, donde el CO<sub>2</sub> fue hidrogenado por pasos hacia metanol.

Inicialmente, Bonivardi y col. [107] mostraron que la adición de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (como promotor) a un catalizador de (2 %p/p) Pd/SiO<sub>2</sub> aumentó la velocidad de producción de CH<sub>3</sub>OH en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> en condiciones convencionales de proceso (523 K, 3 MPa, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3) comparada con Pd/SiO<sub>2</sub>. Al mismo tiempo la selectividad a metanol aumentó por encima del 70%, comparada con el escaso 10% encontrado en el catalizador sin promover. Más adelante, fueron realizados estudios detallados vinculando la interacción de los reactivos y productos con la estructura química a fin de proponer un mecanismo de reacción coherente con dichos sistemas [108-113]. Se mostró que los intermediarios de reacción, quimisorbidos sobre la galia, fueron sucesivamente hidrogenados de (bi)carbonatos a formiatos (mono, bidentados y puenteados), metilénbisoxi y metóxidos para dar metanol, mientras que el hidrógeno era provisto vía spillover desde las partículas de paladio metálicas. Los mismos intermediarios fueron identificados durante la descomposición de metanol en los polimorfos de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [96]. En un siguiente trabajo, empleando mezclas mecánicas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> se mostró que el hidrógeno atómico era generado sobre las partículas de Pd soportadas en sílice, difundiendo luego hacia las partículas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportadas, donde las especies carbonáceas eran posteriormente hidrogenadas [113] Estos resultados indicaron (como ya había sido evidenciado en las experiencias de FTIR *in situ*), que el catalizador Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd/SiO<sub>2</sub> trabaja como un verdadero sistema bifuncional, para la síntesis de metanol.

Recientemente, se ha corroborado el mecanismo propuesto, evaluado estos catalizadores de Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la reacción reversa de WGS [97] empleando espectroscopia de

---

excitación modulada (MES) de concentración, en combinación con la técnica de detección sensible de fase (PSD). Esta modulación fue empleada para monitorear la interfaz gas-sólido con medidas DRIFT *in operando*. La metodología MES permite la detección espectroscópica selectiva y sensible al comportamiento dinámico de las especies involucradas directamente en la reacción. En ese estudio se corrobora un mecanismo bifuncional para la reacción de RWGS, donde el H<sub>2</sub> se quimisorbe disociativamente sobre los cationes galio, generando especies superficiales Ga-H, que pueden hidrogenar los grupos carbonatos formados por la adsorción de CO<sub>2</sub> hacia grupos formiatos con diferente coordinación (monodentado, bidentado y puenteado). El paso de hidrogenación resultó más eficiente cuando las partículas metálicas estaban presentes, debido a la mayor concentración de hidrógeno atómico superficial (H<sub>s</sub>) *vía* un mecanismo de spillover. Se sugiere además en dicho trabajo que el intermediario formiato monodentado es el más reactivo, mientras que resultan ser más estables las especies dicoordinadas y puenteadas.

La metodología MES-FTIR ha sido empleada recientemente para el estudio de la reacción de SRM sobre catalizadores de Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>2</sub>Ga/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [106]. En estos estudios se observó que la presencia de formiatos adsorbidos se encontraba facilitada sobre aquellos catalizadores que habían sido reducidos a temperaturas elevadas (673 K), es decir en aquellas superficies que presentaron un compuesto intermetálico Pd<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub> sobre el Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos autores proponen un mecanismo donde los metóxidos estables (bidentados y puenteados) se convierten en metóxidos monodentados, debido a la presencia de agua. Estos, a su vez, reaccionan tanto con los metóxidos adsorbidos, para dar formiato de metilo, como con los grupos OH provistos por el H<sub>2</sub>O, para generar CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> a través de intermediarios formiato/acido fórmico adsorbido. Se asume que la reacción con los OH es rápida, dando lugar a una menor concentración de los intermediarios m-HCOO en condiciones de SRM. En ese mecanismo también se supone que es poco probable que el formiato de metilo sea un intermediario en la reacción de SRM hacia CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Junto con estudios recientes de XPS *in situ* sobre superficies modelos de Pd:Ga(1:1), este trabajo enfatizó que el soporte de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> juega un papel primordial en SRM, tal como fuera reportado en años anteriores por Collins y col. [95,96] para la síntesis de metanol.

Todo lo antedicho lleva a la conclusión de que los mecanismos por los que se lleva a cabo la reacción de SRM en catalizadores de paladio modificados con cinc aún no están claros,

dejando expuesta la necesidad de conocer más acerca de los mismos para poder diseñar racionalmente estos catalizadores. Aunque se observó una posible congruencia en los resultados precedentes, que indican que la formación de una aleación PdZn es necesaria para modular la selectividad en la reacción de SRM, el debate sobre los sitios activos y en particular sobre el rol del soporte como participante de un posible mecanismo bifuncional aún no ha sido propuesto ni develado. Esto pone en evidencia la necesidad de obtener información más robusta que vincule la reactividad con la estructura de los catalizadores tanto en sus fases metálicas como oxídicas (y en lo posible con las estructuras superficiales observables por *vía* espectroscópica). Sólo así se podrá construir una descripción detallada del proceso de transformación de reactivos a productos para la reacción de SRM.



---

## 1.6 Referencias

- [1] S. Sá, H. Silva, L. Brandao, J. M. Sousa, A. Mendes; "Catalysts for methanol steam reforming- A review", *Appl. Catal., B*, 99 (2010) 43-57.
- [2] R. Palo, R. A. Dagle, J. D. Holladay; "Methanol steam reforming for hydrogen production", *Chem. Rev.*, 107 (2007) 3992-4021.
- [3] L. P. L. Carrette, K. A. Friedrich, M. Huber, U. Stimming; "Improvement of CO tolerance of proton exchange membrane (PEM) fuel cells by a pulsing technique", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 320-324.
- [4] A. Kulprathipanja, J. L. Falconer; "Partial oxidation of methanol for hydrogen production using ITO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle catalysts", *Appl. Catal., A*, 261 (2004) 77-86.
- [5] M. Harold, B. Nair, G. Kolios; "Hydrogen generation in a Pd membrane fuel processor: Assessment of methanol-based reaction systems", *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003) 2551-2571.
- [6] C. Horny, L. Kiwi-Minsker, A. Renken; "Micro-structured string-reactor for autothermal production of hydrogen", *Chem. Eng. Sci.*, 101 (2004) 3-9.
- [7] B. E. Traxel, K. L. Hohn; "Partial oxidation of methanol at millisecond contact times", *Appl. Catal., A*, 244 (2003) 129-140.
- [8] M. L. Cubeiro, J. L. G. Fierro; "Partial oxidation of methanol over supported palladium catalysts", *Appl. Catal., A*, 168 (1998) 307-322.
- [9] R. M. Navarro, M. A. Peña, J. L. G. Fierro; "Product of hydrogen by partial oxidation of methanol over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Influence of the initial state of the catalyst on the start-up behaviour of the reformer", *J. Catal.*, 212 (2002) 112-118.
- [10] J. Agrell, K. Hasselbo, K. Jansson, S. G. Järas, M. Boutonnet; "Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over Cu/ZnO catalysts prepared by microemulsion technique", *Appl. Catal., A*, 211 (2001) 239-250.

- 
- [11] J. Agrell, G. Germani, S. G. Järas, M. Boutonnet; "Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over ZnO-supported palladium catalysts prepared by microemulsion technique", *Appl. Catal., A*, 242 (2003) 233-245.
- [12] J. Agrell, M. Boutonnet, J. L. G. Fierro; "Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts: Part II. Catalytic activity and reaction pathways", *Appl. Catal., A: General*, 253 (2003) 213-223.
- [13] J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, I. Melián-Cabrera, R. N. Navarro, J. L. G. Fierro; "Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Catal.*, 219 (2003) 389-403.
- [14] Z. Wang, J. Xi, W. Wang, G. Lu; "Selective production of hydrogen by partial oxidation of methanol over Cu/Cr Catalysts", *J. Mol. Catal., A*, 191 (2003) 123-134.
- [15] K. Faungnawakij, R. Kikuchi, K. Eguchi; "Thermodynamic evaluation of methanol steam reforming for hydrogen production", *J. Power Sources*, 161 (2006) 87-94.
- [16] B. Lindström, J. Agrell, L. J. Petterson; "Combining methanol reforming for hydrogen generation over monolithic catalysts", *Chem. Eng. Sci.*, 93 (2003) 91-101.
- [17] Y. Suwa, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori; "Comparative study between Zn-Pd/C and Pd/ZnO catalysts for steam reforming of methanol *Appl. Catal., A*, 267 (2004) 9-16.
- [18] G. -G. Park, D. J. Seo, S. -H. Park, Y. -G. Yoon, C. -S. Kim, W. -L. Yoon; "Development of microchannel methanol steam reformer", *Chem. Eng. Sci.*, 101 (2004) 87-92.
- [19] a- N. Iwasa, T. Mayanagi, W. Nomura, M. Arai, N. Takezawa; "Effect of Zn addition to supported Pd catalysts in the steam reforming of methanol", *Appl. Catal. A.*, 248 (2003) 153-160; b- N. Iwasa, M. Yoshikawa, W. Nomura, M. Arai; "Transformation of methanol in the presence of steam and oxygen over ZnO- supported transition metal catalysts under steam reforming conditions", *Appl. Catal., A*, 292 (2005) 215-222; c- N. Takezawa, N. Iwasa; "Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals", *Catal. Today*, 36 (1997) 45-56.

- 
- [20] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli; "FTIR study of methanol decomposition on gold catalyst for fuel cells", *J. Power Sources*, 118 (2003) 304-310.
- [21] P. Reuse, A. Renken, K. Hass-Santo, O. Görke, K. Schubert; "Hydrogen production for fuel cell application in an autothermal micro-channel reactor", *Chem. Eng. J.*, 101 (2004) 133-141.
- [22] T. Miyao, M. Yamauchi, S. Naito; "Liquid phase methanol reforming with water over silica cupported Pt-Ru catalysts", *Catal. Today*, 87 (2003) 227-235.
- [23] P. H. Matter, D. J. Braden, U. S. Ozkan; "Steam reforming of methanol to H<sub>2</sub> over nonreduced Zr-containing CuO/ZnO catalysts", *J. Catal.*, 223 (2004) 340-351.
- [24] R. Buxbaum, H. Lei; "Power output and load following in a fuel cell fueled by membrane reactor hydrogen", *J. Power Sources*, 123 (2003) 43-47.
- [25] X. R. Zhang, P. Shi; "Production of hydrogen by steam reforming of methanol on CeO<sub>2</sub> promoted Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *J. Mol. Catal., A*, 194 (2003) 99-105.
- [26] Y. Liu, T. Hayakawa, K. Suzuki, S. Hamakawa; "Production of hydrogen by steam reforming of methanol over Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts derived from Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub> precursors", *Catal. Commun.*, 2 (2001) 195-200.
- [27] X. R. Zhang, P. Shi, J. Zhao, M. Zhao, C. Liu; "Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of methanol on Cu/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Fuel Process. Technol.*, 83 (2003) 183-192.
- [28] S. Ito, Y. Suwa, S. Kondo, S. Kameako, K. Tomishige, K. Kunimori; "Steam reforming of methanol over Pt-Zn alloy catalyst supported on carbon black", *Catal. Commun.*, 4 (2003) 499-503.
- [29] J. Bravo, A. Karim, T. Conant, G. P. Lopez, A. Datye; "Wall coating of a CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanol steam reforming catalyst for micro-channel reformers", *Chem. Eng. J.*, 101 (2004) 113-121.
- [30] B. Lindström, L. J. Petterson; "Development of a methanol fuelled reformer for fuel cell applications", *J. Power Sources*, 118 (2003) 71-78.

- 
- [31] F. Raimondi, K. Geissler, J. Wambach, A. Wokaun; "Hydrogen production by methanol reforming: Post-reaction characterization of a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by XPS and TPD", *Surf. Sci.*, 189 (2002) 59-71.
- [32] a- S. Liu, K. Takahashi, M. Ayabe; "Hydrogen production by oxidative methanol reforming on Pd/ZnO catalyst: Effects of Pd loading", *Catal. Today*, 87 (2003) 247-253; b- S. Liu, K. Takahashi, K. Uematsu, M. Ayabe; "Hydrogen production by oxidative methanol reforming on Pd/ZnO", *Appl. Catal. A.*, 283 (2005) 125-135.
- [33] S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, M. P. Kapoor, T. Osaki, F. Ohashi; "Oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts for the selective production of hydrogen for fuel cells: Catalyst characterization and performance evaluation", *J. Catal.*, 194 (2000) 373-384.
- [34] M. Turco, G. Bagnasco, U. Costantino, F. Marmottini, T. Montanari, G. Ramis, G. Busca; "Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol. I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from a hydrotalcite-like LDH precursor", *J. Catal.*, 228 (2004) 43-55.
- [35] J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides; "Production of hydrogen via combined steam reforming of methanol over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts", *Catal. Commun.*, 5 (2004) 231-235.
- [36] S. T. Yong, K. Hidajat, S. Kawi; "Reaction study of auto thermal steam reforming of methanol to hydrogen using a novel nano CuZnAl-catalyst", *J. Power Sources*, 131 (2004) 91-95.
- [37] T. L. Reitz, S. Ahmed, M. Krumpelt, R. Kumar, H. H. Kung; "Characterization of CuO/ZnO under oxidizing conditions for the oxidative methanol reforming reaction", *J. Mol. Catal., A*, 162 (2000) 275-285.
- [38] C. Fukuhara, Y. Kamata, A. Igarashi; "Catalytic performance of plate-type Pd/Zn-based catalysts for steam reforming of methanol, prepared by electroless plating", *Appl. Catal., A*, 330 (2007) 108-116.
- [39] G. Huang, B. J. Liaw, C. J. Jhang, Y. Z. Chen; "Steam reforming of methanol over CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Appl. Catal., A*, 358 (2009) 7-12.

- 
- [40] P. Pfeifer, K. Schubert, M. A. Liauw, G. Emig; "PdZn catalysts prepared by washcoating microstructured reactors", *Appl. Catal., A: General*, 270 (2004) 165-175.
- [41] B. Lindstrom, L. Pettersson; "Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications", *Int. J. Hydrogen Energy*, 26 (2001) 923-933.
- [42] X. Huang, L. Ma, M. Wainwright; "The influence of Cr, Zn and Co additives on the performance of skeletal copper catalysts for methanol synthesis and related reactions", *Appl. Catal., A*, 257 (2004) 235-243.
- [43] V. Agrell, S. Patel, K. K. Pant; "H<sub>2</sub> production by steam reforming of methanol over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Transient deactivation kinetics modeling", *Appl. Catal., A: General*, 279 (2005) 155-164.
- [44] M. Turco, C. Cammarano, G. Bagnasco, E. Moretti, L. Storaro, A. Talón, M. Lenarda; "Oxidative methanol steam reforming on a highly dispersed CuO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by a single-step method", *Appl. Catal., B*, 91 (2009) 101-107.
- [45] S. Patel, K. K. Pant; "Selective production of hydrogen via oxidative steam reforming of methanol using Cu-Zn-Ce-Al oxide catalysts", *Chem. Eng. Sci.*, 62 (2007) 5436-5443.
- [46] G. Busca, T. Montanari, C. Resini, G. Ramis, U. Constantino; "Hydrogen from alcohols: IR and flow reactor studies", *Catal. Today*, 143 (2009) 2-8.
- [47] S. Patel, K. K. Pant; "Activity and stability enhancement of copper-alumina catalysts using cerium and zinc promoters for the selective production of hydrogen via steam reforming of methanol", *J. Power Sources*, 159 (2006) 139-143.
- [48] H. Oguchi, T. Nishiguchi, T. Matsumoto, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, S. Imamura; "Steam reforming of methanol over Cu/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts", *Appl. Catal., A*, 281 (2005) 69-73.
- [49] A. Mastalir, B. Frank, A. Szzybalski, H. Soerijanto, A. Deshpande, N. Niederberger, R. Schomäcker, R. Schlögl, T. Ressler; "Steam reforming of methanol over Cu/ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts: A kinetic study", *J. Catal.*, 230 (2005) 464-475.

- 
- [50] B. Frank, F. C. Jentoft, H. Soerijanto, J. Kröhnert, R. Schögl, R. Schomäcker; "Steam reforming of methanol over copper-containing catalysts: Influence of support material on microkinetics", *J. Catal.*, 246 (2007) 177-192.
- [51] Y. Matsumura, H. Ishibe; "Suppression of CO by-production in steam reforming of methanol by addition of zinc oxide to silica-supported copper catalyst", *J. Catal.*, 268 (2009) 282-289.
- [52] A. A. Kahssin, V. V. Pelipenko, T. P. Minyukova, V. J. Zaikovskii, D. I. Kochubey, T. M. Yurieva; "Planar defect of the nano-structured zinc oxide as the site for stabilization of the copper active species in Cu/ZnO catalysts", *Catal. Today*, 112 (2006) 143-147.
- [53] E. D. Batyrev, J. C. Van Den Heuvel, J. Beckers, W. P. A. Jansen, H. L. Castricum; "The effect of the reduction temperature on the structure of Cu/ZnO/SiO<sub>2</sub> catalysts for methanol synthesis", *J. Catal.*, 229 (2005) 136-143.
- [54] M. M. Günter, T. Ressler, R. E. Jentoft, B. Bems; "Redox behavior of copper oxide/zinc oxide catalysts in the steam reforming of methanol studied by in situ X-ray diffraction and absorption spectroscopy", *J. Catal.*, 203 (2001) 133-149.
- [55] R. Burch, S. E. Golunski, M. S. Spencer; "The role of hydrogen in methanol synthesis over copper catalysts", *Catal. Lett.*, 5 (1990) 55-60.
- [56] A. Szzybalsky, F. Girgsdies, A. Rabis, Y. Wang, M. Niederberger, T. Ressler; "In situ investigations of structure-activity relationships of a Cu/ZrO<sub>2</sub> catalyst for the steam reforming of methanol", *J. Catal.*, 233 (2005) 297-307.
- [57] N. Iwasa, N. Ogawa, S. Masuda, N. Takezawa; "Selective PdZn alloy formation in the reduction of Pd/ZnO catalysts", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 1451-1455.
- [58] J. A. Rodriguez; "Interactions in bimetallic bonding: Electronic and chemical properties of PdZn surfaces", *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 5758-5764.
- [59] Z. Zsoldos, A. Sarkany, L. Gucci; "XPS Evidence of alloying in Pd/ZnO catalysts", *J. Catal.*, 145 (1994) 235-238.
- [60] Y. Chin, H. R. Dagle, J. Hu, A. C. Dohnalkova, Y. Wang; "Steam reforming of methanol over highly active Pd/ZnO catalyst", *Catal. Today*, 77 (2002) 79-88.

- 
- [61] Y. H. Chin, Y. Wang, R. A. Dagle, X. S. Li; "Methanol steam reforming over Pd/ZnO: Catalyst preparation and pretreatment studies", *Fuel Process Technol.*, 83 (2003) 193-201.
- [62] A. Karim, T. Conant, A. Datye; "The role of PdZn alloy formation and particle size on the selectivity for steam reforming of methanol", *J. Catal.*, 243 (2006) 420-427.
- [63] T. Conant, A. M. Karim, V. Lebarbier, Y. Wang, F. Girgsdies, R. Schlögl, A. Datye; "Stability of bimetallic Pd-Zn catalysts for the steam reforming of methanol", *J. Catal.*, 257 (2008) 64-70.
- [64] M. Lenarda, E. Moretti, L. Storaro, P. Patrono, F. Pinzari, E. Rodriguez-Castellón, S. Jiménez-López, G. Busca, E. Finocchio, T. Montanari, E. Frattini; "Finely dispersed Pd-Zn catalyst supported on an organized mesoporous alumina for hydrogen production by methanol steam reforming", *Appl. Catal., A*, 312 (2006) 220-228.
- [65] R. A. Dagle, Y. H. Chin, Y. Wang; "The effects of PdZn crystallite size on methanol steam reforming", *Top. Catal.*, 46 (2007) 358-362.
- [66] E. Jerero, J. M. Vohs; "Zn modification of the reactivity of Pd(111) toward methanol and formaldehyde", *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 10199-10207.
- [67] V. Lebarbier, R. A. Dagle, A. Datye, Y. Wang; "The effect of PdZn particle size on reverse-water-gas-shift reaction", *Appl. Catal., A*, 379 (2010) 3-6.
- [68] V. Lebarbier, R. A. Dagle, T. Conant, J. M. Vohs, A. Datye, Y. Wang; "CO/FTIR spectroscopic characterization of Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol steam reforming", *Catal. Lett.*, 122 (2008) 223-227.
- [69] B. Halevi, E. J. Peterson, A. DeLaRiva, E. Jerero, V. M. Lebarbier, Y. Wang, J. M. Vohs, B. Kiefer, E. Kunkes, M. Havecker, M. Behrens, R. Schlögl, A. K. Datye; "Aerosol-derived bimetallic alloy powders: Bridging the gap", *J. Phys. Chem. C.*, 114 (2010) 17181-17190.
- [70] A. M. Karim, T. Conant, A. Datye; "Controlling ZnO morphology for improved methanol steam reforming reactivity", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 5584-5590.

- 
- [71] E. S. Ranganathan, S. K. Bej, L. T. Thompson; "Methanol steam reforming over Pd/ZnO and Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts", *Appl. Catal., A: General*, 289 (2005) 153-162.
- [72] I. Eswaramoorthi, A. K. Dalai; "A comparative study on the performance of mesoporous SBA-15 supported Pd-Zn catalysts in partial oxidation and steam reforming of methanol for hydrogen production", *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 2580-2590.
- [73] X. Guangwei, L. Laitao, L. Changquan, Y. Xiaomao; "Synthesis of mesoporous ZnO (m-ZnO) and catalytic performance of the Pd/m-ZnO catalyst for methanol steam reforming", *Energy and Fuels*, 23 (2009) 1342-1346.
- [74] M. Friedrich, D. Teschner, A. Knop-Gericke, M. Armbrüster, "Influence of bulk composition of the intermetallic compound ZnPd on surface composition and methanol steam reforming properties", *J. Catal.*, 285 (2012) 41-47.
- [75] V. Ponc, G. C. Bond, "Catalysis by metals and alloys", *Stud. Surf. Sci. Vol. 95* (1998).
- [76] ASM International, Alloy Phase Diagram, Ed. Hugh Baker (1992) Vol. 3, USA.
- [77] E. J. Peterson, B. Halevi, B. Kiefer, M. N. Spilde, A. K. Datye, J. Peterson, L. Daemen, A. Llobet, H. Nakotte; "Aerosol synthesis and Rietveld analysis of tetragonal ( $\beta_1$ ) PdZn", *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) 1463-1470.
- [78] Z. X. Chen, K. M. Neyman, K. H. Lim, N. Rösch; "CH<sub>3</sub>O decomposition on PdZn(111), Pd(111), and Cu(111). A theoretical study", *Langmuir*, 20 (2004) 8068-8077.
- [79] K. H. Lim, Z. X. Chen, K. N. Neyman, N. Rösch; "Comparative theoretical study of formaldehyde decomposition on PdZn, Cu, and Pd surfaces", *J. Phys. Chem., B*, 110 (2006) 14890-14897.
- [80] I. V. Yudanov, A. V. Matveev, K. M. Neyman, N. Rösch; "How the C-O bond breaks during methanol decomposition on nanocrystallites of palladium catalysts", *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 9342-9352.



- 
- [81] H. Gabasch, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, S. Penner, B. Jenewein, K. Hayed, B. Klötzer; "Zn adsorption on Pd(111): ZnO and PdZn alloy formation", *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 11391-11398.
- [82] S. Penner, B. Jenewein, H. Gabasch, B. Klötzer, D. Wang, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, K. Hayek; "Growth and structural stability of well-ordered PdZn alloy nanoparticles", *J. Catal.*, 241 (2006) 14-19.
- [83] Z. X. Chen, K. M. Neyman, N. Rösch; "Theoretical study of segregation of Zn and Pd in Pd-Zn alloys", *Surf. Sci.*, 548 (2004) 291-300.
- [84] K. M. Neyman, R. Sahnoun, C. Inntam, S. Hengrasmee, N. Rosch; "Computational study of model Pd-Zn nanoclusters and their adsorption complexes with CO molecules", *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 5424-5430.
- [85] K. Föttinger, J. A. Van Bokhoven, M. Nachtegaal, G. Rupprechter; "Dynamic structure of a working methanol steam reforming catalyst: In situ quick-EXAFS on Pd/ZnO nanoparticles", *J. Phys. Chem. Lett.*, 2 (2011) 428-433.
- [86] A. Zadesenets, E. Y. Filatov, K. V. Yusenko, Y. V. Schubin, S.V. Korenev, I. A. Baidina; "Double complex salts of Pt and Pd amines with Zn and Ni oxalates - promising precursors of nanosized alloys" *Inorg. Chim. Acta*, 361 (2008) 199-207.
- [87] O. Tkachenko, A. Y. Stakheev, L. M. Kustov, I. V. Mashkovsky, M. Van der Berg, W. Grünert, N. Y. Kozitsyna, Z. V. Dobrokhotova, V. I. Zhilov, S. E. Nefedov, M. N. Vargaftik, I. I. Moiseev; "An easy way to Pd-Zn nanoalloy with defined composition from a heterobimetallic Pd( $\mu$ -OOCMe)<sub>2</sub>Zn(OH)<sub>2</sub> complex as evidenced by XAFS and XRD", *Cat. Lett.*, 112 (2006) 155-161.
- [88] R. E. Cable, R. E. Schaak; "Solution synthesis of nanocrystalline M-Zn (M = Pd, Au, Cu) intermetallic compounds via chemical conversion of metal nanoparticle precursors", *Chem. Mater.*, 19 (2007) 4098-4104.
- [89] C. R. K. Rao, D. C. Trivedi; "Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications", *Coord. Chem. Rev.*, 249 (2005) 613-631.
- [90] V. Meille; "Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces", *Appl. Catal., A*, 315 (2006) 1-17.

- 
- [91] Y. Men, G. Kolb, R. Zapf, M. O'Connell, A. Ziogas; "Methanol steam reforming over bimetallic Pd–In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in a microstructured reactor", *Appl. Catal., A*, 380 (2010) 15-20.
- [92] H. Lorentz, S. Turner, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Klötzer, C. Rameshan, K. Pfaller, S. Penner; "Pd–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interaction due to reduction in hydrogen: Consequences for methanol steam reforming", *Appl. Catal., A*, 374 (2010) 180-188.
- [93] H. Lorentz, S. Penner, W. Jochum, C. Rameshan, B. Klötzer; "Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanol steam reforming catalysts: Part II. Catalytic selectivity", *Appl. Catal., A*, 358 (2009) 203-210.
- [94] H. Lorentz, Q. Zhao, S. Turner, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Klötzer, C. Rameshan, K. Pfaller, J. Konzett, S. Penner; "Origin of different deactivation of Pd/SnO<sub>2</sub> and Pd/GeO<sub>2</sub> catalysts in methanol dehydrogenation and reforming: A comparative study", *Appl. Catal., A*, 381 (2010) 242-252.
- [95] D. L. Chiavassa, S. E. Collins, A. L. Bonivardi, M. A. Baltanás; "Methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> using Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Pd/silica catalysts: Kinetic modeling", *Chem. Eng. J.*, 150 (2009) 204-212.
- [96] S. E. Collins, J. J. Delgado, C. Mira, J. J. Calvino, S. Bernal, D. L. Chiavassa, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; "The role of Pd-Ga bimetallic particles in the bifunctional mechanism of selective methanol synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation on a Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *J. Catal.*, 292 (2012) 90-98.
- [97] A. Aguirre, S. E. Collins; "Selective detection of reaction intermediates using concentration-modulation excitation DRIFT spectroscopy", *Catal. Today* (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.08.020>, in press
- [98] C. J. Jiang, D. L. Trimm, M. S. Wainwright, N. W. Cant; "Kinetic mechanism for the reaction between methanol and water over a Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Appl. Catal., A*, 97 (1993) 145-158.
- [99] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, R. F. Mann; "Methanol–steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model", *Appl. Catal., A*, 179 (1999) 31-49.

- 
- [100] Y. Huang, Z. -X. Chen; "Density functional investigations of methanol dehydrogenation on Pd-Zn Surface Alloy", *Langmuir*, 26 (2010) 10796-10802.
- [101] Z. -X. Chen, K. H. Lim, K. Neyman, K. Rösch; "Density functional study of methoxide decomposition on PdZn(100)", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6 (2004) 4499-4504.
- [102] G. K. Smith, S. Lin, W. Lai, A. Datye, D. Xie, H. Guo; "Initial steps in methanol steam reforming on PdZn and ZnO surfaces: Density functional theory studies", *Surf. Sci.*, 605 (2011) 750-759.
- [103] C. Rameshan, C. Weilach, W. Stadlmayr, S. Penner, H. Lorenz, M. Hävecker, R. Blume, T. Rocha, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Zemlyanov, N. Memmel, G. Rupprechter, B. Klötzer; "Steam reforming of methanol on PdZn near-surface alloys on Pd(111) and Pd foil studied by in-situ XPS, LEIS and PM-IRAS", *J. Catal.*, 276 (2010) 101-113.
- [104] C. Rameshan, W. Stadlmayr, C. Weilach, S. Penner, H. Lorenz, M. Hävecker, R. Blume, T. Rocha, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Zemlyanov, N. Memmel, G. Rupprechter, B. Klötzer; "Subsurface-controlled CO<sub>2</sub> selectivity of PdZn near-surface alloys in H<sub>2</sub> generation by methanol steam reforming", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 3224-3227.
- [105] P. Bera and J. M. Vohs; "Reaction of CH<sub>3</sub>OH on Pd/ZnO(0001) and PdZn/ZnO(0001) model catalysts", *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 7049-7057.
- [106] A. Hanghfer, D. Ferri, K. Föttinger, G. Rupprechter; "Who is doing the job? Unraveling the role of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in methanol steam reforming on Pd<sub>2</sub>Ga/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *ACS Catal.*, 2 (2012) 2305-2315.
- [107] A. L. Bonivardi, D. L. Chiavassa, C.A. Querini, M. A. Baltanás; "Enhancement of the catalytic performance to methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> by gallium addition to palladium/silica catalysts", *Stud. Surf. Sci.*, 130 (2000) 3747-3752.
- [108] S. E. Collins, M. A. Baltanás, J. L. García Fierro, A. L. Bonivardi; "Gallium-hydrogen bond formation on gallium and gallium-palladium silica-supported catalysts", *J. Catal.*, 211(2002) 252-264.

- 
- [109] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; “Hydrogen chemisorption on gallium oxide polymorphs”, *Langmuir*, 21 (2005) 962–970.
- [110] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; “Infrared spectroscopic study of the carbon dioxide adsorption on the surface of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorphs”, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 5498–5507.
- [111] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; “An infrared study of the intermediates of methanol synthesis from carbon dioxide over Pd/β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *J. Catal.*, 226 (2004) 410–421.
- [112] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; “Mechanism of the decomposition of adsorbed methanol over a Pd/α,β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, *App. Catal., A*, 295 (2005) 126-133.
- [113] S. E. Collins, D. L. Chiavassa, A. L. Bonivardi, M. A. Baltanás; “Hydrogen spillover in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>”, *Catal. Lett.*, 103 (2005) 83-88.

---

## II. Síntesis y caracterización estructural de los soportes

### 2.1 Introducción

Independientemente de los materiales utilizados para disponer la función metálica necesaria para llevar a cabo la reacción de interés y/o de la (eventual) aleación generada por éstos, resulta importante describir las características e interacciones con los soportes no convencionales que están siendo empleados recientemente por diversos autores [14-16]. En particular se analizan aquí los sistemas oxídicos Zn-Ce, debido a que existen indicios de que cumplen otras funciones además de su rol estructural. Al respecto, se describen a continuación distintos métodos de preparación tanto de los óxidos individuales de estos sistemas oxídicos como de sus compuestos.

El cerio exhibe dos estados de oxidación, Ce(III) y Ce(IV), y puede formar fácilmente óxidos de composición intermedia en el rango de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ . La estequiometría final del material resulta fuertemente dependiente de la temperatura y la presión parcial de  $\text{O}_2$  de la atmósfera sobrepuesta. El dióxido de cerio,  $\text{CeO}_2$ , cristaliza en una estructura tipo fluorita (fcc, perteneciente al grupo espacial  $F_{m3m}$ ). En esta estructura cada catión de cerio se encuentra coordinado con ocho vecinos cercanos equivalentes -oxígenos aniónicos- en los vértices del cubo. A su vez, cada anión está coordinado tetraédricamente con cuatro cationes  $\text{Ce}^{4+}$  [1].

El óxido de cerio ha sido sujeto de muchas investigaciones recientes en una gran variedad de reacciones, incluyendo la de SRM. La importancia de este material se asocia a la capacidad de almacenar oxígeno en la estructura cristalina y la posibilidad de transferir rápidamente los oxígenos masivos (*bulk*) a su superficie en condiciones tanto oxidantes como reductoras [1]. Los métodos tradicionales de preparación, tales como precipitación/descomposición, han permitido obtener  $\text{CeO}_2$  con superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) de  $200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , por ejemplo, utilizando  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  como agente

precipitante bajo agitación a temperatura ambiente [2]. En este último estudio se indicó que el tamaño de partícula final y la superficie específica del  $\text{CeO}_2$  resultan fuertemente dependientes de la concentración inicial de cerio en solución. Empleando concentraciones iniciales de  $\text{Ce(III)}$  menores o iguales a 0.02 M, la superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) de los materiales calcinados resultantes se mantuvo constante, mientras que a partir de soluciones más concentradas de dicho catión el valor de  $S_{\text{BET}}$  decayó abruptamente luego del mismo proceso de calcinación [2].

Por su parte, el ZnO tipo wurtzita es un semiconductor del tipo n (*'band gap'* = 3.35 eV) de muy baja superficie específica ( $1\text{-}10\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) que ha sido empleado en una variedad de dispositivos opto-electrónicos y que se sintetiza generalmente a partir de técnicas cerámicas. Se han desarrollado hoy en día métodos que permiten aumentar la superficie específica de este óxido para extender las aplicaciones para su uso como catalizadores [3] o sensores de gases [4]. En cuanto a la preparación de ZnO con superficie específica mayor que los óxidos comerciales para su empleo en catálisis se destaca el reciente trabajo de Guangwei y col. [3], quienes ensayaron un método de síntesis hidrotérmica utilizando un polímero surfactante (Pluronic F-127, nombre genérico poloxamer 407) como molécula plantilla, obteniendo así ZnO mesoporoso. Este material, producto de la estabilización realizada mediante calentamiento en aire estático a 623 K (2h), presentó una  $S_{\text{BET}} = 125\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  y un volumen de poro =  $0.31\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ . Sin embargo, los autores no realizaron ensayos para establecer si había quedado algún residuo superficial del surfactante empleado.

Por su parte, He y col. [5] propusieron un método alternativo y novedoso para la obtención de microesferas nanoestructuradas de  $\text{ZnO-CeO}_2$  a partir de la generación de una microemulsión libre de surfactantes. En este método, el agente precipitante (dimetiloxalato o DMO) se encuentra disuelto en un alcohol (1-hexanol) parcialmente soluble en agua. Al incorporar la fase orgánica a una solución acuosa agitada vigorosamente (que contiene los cationes del metal) se produce una emulsión. Dichos autores sugieren que la hidrólisis con el agente precipitante se produce *in situ* en la interfase orgánica-acuosa, donde crecen los cristales insolubles de oxalato del catión. Posteriormente, por calcinación de estas sales precipitadas en flujo de aire a 1023 K (1h) se obtuvieron óxidos compuestos (*'composites'*) de  $\text{ZnO-CeO}_2$ , con un diámetro promedio de partícula  $3.8\text{ }\mu\text{m}$  y una  $S_{\text{BET}} = 94\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Empleando el mismo método, este grupo reportó también la síntesis de  $\text{CuO}$  [6],  $\text{CeO}_2$  [7] y  $\text{ZnO}$  [8] bajo condiciones experimentales similares, pero poco detalladas.

Otra alternativa para combinar Zn y Ce es la formación de soluciones sólidas sustitucionales, lo cual no puede ocurrir en todo el rango de composición y depende

fuertemente del método de preparación empleado. Para el caso de los sistemas ZnO-CeO<sub>2</sub>, ha sido reportada la formación de soluciones sólidas del tipo Ce<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub> (x<sub>Zn</sub>= 0 - 0.561) empleando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante de los cationes Ce<sup>3+</sup> en la mezcla de reacción (pH= 6; 333 K) [9-11]. Estos materiales se han utilizado como protectores de rayos UV. La inserción de cationes pequeños como Mg<sup>2+</sup> (radio iónico= 0.72 Å) o Zn<sup>2+</sup> (radio iónico= 0.68 Å) en posiciones intersticiales de la red de CeO<sub>2</sub>, conduce generalmente a un sistema de soluciones sólidas no equilibradas, como ha sido descrito en detalle para el caso de los sistemas MgO-CeO<sub>2</sub> [12], por lo que su empleo es limitado.

Usando otra estrategia, Mishra y col. [13] obtuvieron óxidos compuestos ZnO y CeO<sub>2</sub> luego de descomponer en aire (823 K, 3h) los precursores -citratos amorfos de Ce y Zn- embebidos en una matriz de ácido cítrico, que operaba como agente dispersante. Los estudios estructurales de dichos óxidos compuestos indicaron la presencia de fases oxídicas individuales conjuntamente con soluciones sólidas de no-equilibrio en un limitado rango de composiciones. Los óxidos compuestos contenían sitios Ce(III) y Ce (IV) de baja coordinación. Asimismo, estos autores no descartaron la posibilidad de que existiese una solución sólida intersticial en las regiones de los bordes de grano, debida a la difusión de algunos iones Zn<sup>2+</sup> hacia la red de CeO<sub>2</sub> [13]. Estos materiales se emplearon como catalizadores para la reacción de deshidrogenación de ciclohexanol y la reacción de transferencia de H<sub>2</sub> entre ciclohexanona con 2-propanol, a 275 K, WHSV= 9.9 h<sup>-1</sup>.

Los ejemplos antes mencionados corresponden a diferentes propuestas para generar soluciones sólidas u óxidos compuestos de CeO<sub>2</sub> y ZnO que no necesariamente se corresponden con aplicaciones en catálisis heterogénea donde, generalmente, son requeridos moderados o elevados valores de superficie específica. Por consiguiente, además de plantear como objetivo primario la obtención de materiales con una superficie específica moderada, en el presente trabajo de tesis se consideró necesario emplear un método de síntesis cuyos "residuos" fuesen fácilmente eliminables, lo cual acotó fuertemente las propuestas disponibles a seleccionar. Este condicionamiento, no obstante, resulta imprescindible para establecer bases racionales que vinculen la morfología/estructura de los soportes con el desempeño catalítico.

El empleo tanto de carbonato de amonio como agente precipitante como de dimetiloxalato -bajo condiciones controladas-, aparece así como una opción válida para preparar óxidos ZnO-CeO<sub>2</sub> como materiales catalíticos con características estructurales acordes para el proceso de interés que al mismo tiempo permitan explorar -sin interferencias espurias- las posibles diferentes interacciones entre el cinc y el cerio y analizar su impacto como soportes del metal activo sobre la reacción de

SRM. Por consiguiente, y como se ilustrara en la Introducción, es de esperar que catalizadores que contienen  $\text{CeO}_2$  como soporte de una fase metálica tal como Cu [14] o Pd [15] sean estables en las condiciones de proceso propias de esta reacción.

Ahora bien, cuando se analizan estudios anteriores que involucran la incorporación de la función metálica sobre  $\text{CeO}_2$  y/o ZnO se observa que existen pocos trabajos exhaustivos sobre el particular. Ranganathan y col. [16] estudiaron la reacción de SRM sobre catalizadores de Pd/ $\text{CeO}_2$  y Pd/ZnO en condiciones tales que la aleación Pd-Zn no se detectaba, adjudicando la alta selectividad a  $\text{CO}_2$  encontrada a variaciones de la acidez del soporte. Más recientemente, se registró una patente [17] adonde se sintetizaron materiales que contienen Pd, Y, Zn, Ce y Zr en su formulación- en relaciones variables- y cuya composición principal es Pd-ZnO- $\text{CeO}_2$ . En esta patente se reporta que algunos de estos catalizadores estudiados para la reacción de SRM fueron capaces de convertir hasta un 60% de metanol, con selectividades a  $\text{CO}_2$  superiores al 95% entre 473 y 573 K si contenían itrio en la preparación (relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH} = 1$  molar,  $P = 1$  atm,  $\text{GHSV} = 20.000 \text{ h}^{-1}$ ).

Finalmente, en la literatura abierta se registra un reciente trabajo sobre SRM de Zhang y Farrauto [18], quienes estudiaron la estabilidad térmica y el efecto de la presencia de  $\text{CO}_2$ , CO y  $\text{O}_2$  previo a la incorporación de la mezcla reaccionante (metanol-agua), sobre algunos catalizadores obtenidos según la patente antes mencionada. Empero, en dicho trabajo los autores no aclararon cuál es la composición exacta del óxido utilizado como soporte del catalizador. Como fuese, los resultados más importantes indicaron que durante las primeras 600 h la conversión de metanol disminuye sólo un 30% y que los valores de selectividad a  $\text{CO}_2$  evaluados a 673 K ( $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH} = 1.04$  molar,  $P = 1$  atm,  $\text{GHSV} = 66.000 \text{ h}^{-1}$ ) se mantienen entre un 80 y 90%. La desactivación de estos materiales, provocada por la incorporación deliberada de  $\text{CO}_2$  y CO, se adjudicó a la formación de compuestos carbonáceos sobre las superficies activas de Pd y PdZn, capaces de causar una pérdida de la actividad, pero no (sustantivamente) de la selectividad. Por otro lado, los autores destacaron también que los materiales recobraron su actividad inicial mediante un tratamiento de oxidación en aire entre 673 y 873 K.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, Zhang y Farrauto [18] sugirieron que en condiciones de operación del SRM se forma gradualmente una aleación PdZn, considerada como condición necesaria para obtener altas selectividades y actividades. Asimismo, indicaron que la superficie del catalizador se enriquece en Zn debido al *spillover* de hidrogeno desde el Pd, dando lugar a la reducción ulterior de ZnO y la migración de Zn desde el soporte.



Las observaciones previas permiten postular que no sólo la formación de la aleación PdZn parece resultar deseable sino que también la interacción entre Ce(Zn)O del soporte puede jugar un rol esencial para obtener materiales activos, selectivos y estables en la producción de hidrógeno por el SRM.

Con el objeto de explorar las hipótesis previas sobre bases racionales, se reportan aquí los resultados correspondientes a la preparación y caracterización de soportes basados en CeO<sub>2</sub> y ZnO, libres de impurezas, sobre los cuales se incorporará la función metálica para así contribuir a una mayor comprensión de la reacción de SRM.

## 2.2 Experimental

Se sintetizaron soportes puros de cerio, cinc y soportes con relaciones atómicas Zn/Ce variables (0.5, 1 y 2), siguiendo dos rutas de síntesis denominadas: OC (co-precipitación con oxalatos) y CC (co-precipitación con carbonatos), con posterior secado y descomposición por calcinación en cada caso. Los materiales obtenidos se nombraron indicando el método de preparación (OC y CC, respectivamente), catión(es) metálico(s) y/o relación atómica Zn/Ce (Ce; Zn; Zn/Ce) y tratamientos posteriores de secado (D) y calcinación (C). Así, por ejemplo, CC-ZnCe2DC representa el soporte obtenido por precipitación con carbonatos para una relación atómica Zn/Ce igual a 2, posteriormente secada y calcinada.

Asimismo, se preparó un tercer tipo de soportes, denominado OI, que corresponde a la incorporación de ZnO por impregnación por humedad incipiente sobre CeO<sub>2</sub>, como se detalla más adelante.

### 2.2.1 Reactivos

Se utilizaron Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.99 %p/p Ce), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.999 %p/p Zn), dimetiloxalato (99 %) y 1-hexanol (98 %), provistos por Aldrich y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (acs) de Sigma-Aldrich. Se empleó agua tridestilada (18 MΩ) y gases de alta pureza para las diferentes etapas del proceso: N<sub>2</sub> 99.999%, O<sub>2</sub> 99.999%, O<sub>2</sub>(5%)/He 99.999% y CO<sub>2</sub> 99.9%, en todos los casos.

### 2.2.2 Síntesis

#### *Método OC*

Se prepararon soluciones acuosas de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y/o Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O tanto de los

cationes individuales como adicionando las sales para dar las relaciones atómicas Zn/Ce deseadas, manteniendo siempre una concentración final en cationes metálicos constante e igual a 0.04 M. A cada solución acuosa se agregó luego una solución 0.34 M de dimetiloxalato (DMO) en 1-hexanol bajo agitación vigorosa (1000 rpm), a 313 K. En todas las experiencias se trabajó con una relación H<sub>2</sub>O/1-hexanol igual a 2.5 v/v y una relación molar de DMO/(Ce<sup>3+</sup> + Zn<sup>2+</sup>) igual a 3.2; el volumen final de cada preparación fue de aproximadamente 1000 ml. La emulsión formada se mantuvo a 313 K durante 1 h, bajo agitación. Luego se incrementó la temperatura (1 K min<sup>-1</sup>) hasta 333 K, manteniéndose a esta última temperatura durante 2 h, sin agitación.

#### *Método CC*

Una solución 0.02 M de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y/o Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (1200 ml) se agitó a 600 rpm durante 1 h, siempre bajo burbujeo de CO<sub>2</sub> (30 ml min<sup>-1</sup>). Luego se adicionó gota a gota una solución 0.75 M de carbonato de amonio registrando simultáneamente la evolución del pH durante cada experiencia. La adición de agente precipitante finalizó al llegarse a un pH final de 7-7.5.

Los sólidos precipitados por cualquiera de los métodos mencionados se filtraron sobre membranas de nylon (0.2 μm) y se lavaron 10 veces con porciones de 10 ml de H<sub>2</sub>O. Luego, los precursores húmedos se secaron en estufa de vacío a 323 K durante 30 h. Los materiales secos fueron calcinados en un reactor de vidrio a 723 K durante 4 h (3 K min<sup>-1</sup>) bajo flujo de O<sub>2</sub>(20%)/N<sub>2</sub> (W/F= 10<sup>-3</sup> g h ml<sup>-1</sup>). Los materiales calcinados se almacenaron en desecador para posterior incorporación de la función metálica. Los rendimientos de ambos métodos de síntesis fueron superiores al 95%, según lo determinado por absorción atómica por llama.

#### *Método OI*

Se incorporó por humedad incipiente al CeO<sub>2</sub> obtenido por precipitación con oxalato, ex-OC (S<sub>BET</sub>= 67 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, V<sub>p</sub>= 0.1 cm<sup>3</sup><sub>STP</sub>.g<sup>-1</sup>), una solución acuosa de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, para obtener cubrimientos de ZnO de 0.42 y 1.2 de monocapa teórica (3.5 %p/p y 11 %p/p de ZnO, respectivamente). En el Anexo 1 se indican los cálculos empleados para obtener estos cubrimientos. Ambos materiales fueron luego secados en vacío (393 K, 4h) y posteriormente calcinados con flujo pasante de O<sub>2</sub> (20%)/N<sub>2</sub>, de 298 a 673 K, con una rampa de β= 3 K min<sup>-1</sup> y mantenidos a 673 K durante 2h.

### 2.2.3 Caracterización

Para estudiar la descomposición de los precursores secos se emplearon las siguientes técnicas:

#### *Termogravimetría (TG) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*

Se utilizaron equipos marca Mettler-Toledo TG/SDTA modelo 851e y DSC modelo 821e. Se pesaron aproximadamente 2.5 mg de cada muestra en crisoles de aluminio con tapa perforada y la descomposición se estudió en régimen dinámico ( $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ ), bajo flujo de  $\text{O}_2(20\%)/\text{N}_2$  ( $100 \text{ ml NTP.min}^{-1}$ ), en los rangos de 298-973 K (TG) y 298-723 K (DSC).

#### *Difracción de Rayos X*

Se estudiaron los materiales secos a 323 K (A), descompuestos a 473 K (B) y calcinados en aire a 723 K (C). Se empleó un difractómetro Shimadzu modelo XD-D1, con radiación  $\text{CuK}\alpha$ , a 30 kV y 40 mA, utilizando una velocidad de barrido de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . Se realizó además un barrido lento a  $0.125^\circ \text{ min}^{-1}$  entre  $26\text{-}31^\circ$  ( $2\theta$ ) - es decir, sobre la familia del plano (111) del  $\text{CeO}_2$  - en los materiales calcinados OC-CeDC y CC-CeDC (i.e.,  $\text{CeO}_2$  puro a partir de oxalato y carbonato, respectivamente), y OC-ZnCe1DC y CC-ZnCe1DC (i.e., mezcla de óxidos de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , también a partir de oxalato y carbonato, respectivamente).

Asimismo, y con el objeto de obtener información cristalográfica más detallada, se midieron materiales calcinados en un difractómetro Panalytical MPD equipado con ánodo de Cu, lente de rayos X, detector gaseoso de Xe, monocromador de grafito y placas paralelas de Soller en el haz saliente. La geometría resultante es de haz paralelo, lo que disminuye el ancho de pico instrumental, así como la sensibilidad a la posición y/o rugosidad de la muestra. Las mediciones se efectuaron por medio de la suma de las líneas  $\text{K}\alpha_{1,2}$ , con rendijas vertical y horizontal subtendiendo un área de haz de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ , en barridos continuos con tiempo de integración de 5 segundos por paso de  $0.02^\circ$  en el rango de  $20^\circ < 2\theta < 105^\circ$ .

Previamente se efectuó la caracterización del ancho de pico instrumental mediante la medición de un difractograma sobre una muestra estándar de Si provista por Panalytical, con un barrido de 7 segundos por paso de  $0.01^\circ$ .

Los análisis fueron efectuados por la técnica de Rietveld, tal como ha sido implementada en el programa MAUD (L. Lutterotti, Trento, Italia,

[www.ing.unitn.it/~maud/facts.html](http://www.ing.unitn.it/~maud/facts.html)), utilizando la caracterización de ancho de pico instrumental para determinar los coeficientes de Cagliotti y, a posteriori, los correspondientes tamaños de dominios. Las micro-deformaciones fueron en todos los casos despreciables, con valores inferiores a  $10^{-4}$ .

#### *Oxidación a temperatura programada-espectrometría de masas (TPO-MS).*

Se colocaron aproximadamente 50 mg de muestra diluida con cuarzo (17 %p/p) entre lechos de lana de vidrio, en un reactor tubular de acero inoxidable recubierto internamente con vidrio Pyrex. La temperatura se incrementó de 298 a 723 K ( $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$ ) bajo flujo de  $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$  ( $50 \text{ ml}_{\text{NTP}} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Los gases de salida fueron analizados mediante un espectrómetro de masas Balzers QMG-421, empleando un detector SEM. Se evaluaron las señales de  $m/e = 44, 32, 28$  y  $18$  correspondientes a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente. Las trazas de  $m/e = 28$  fueron corregidas por la fragmentación del  $\text{CO}_2$ .

#### *Oxidación a temperatura programada-espectroscopia infrarroja (TPO-IR)*

Se prepararon pastillas de 13 mm de diámetro, diluidas (17 %p/p) con KBr seco (393 K, 3h), prensadas a 2 ton. Se empleó una celda para IR de vidrio Pyrex calefaccionada, con ventanas de NaCl refrigeradas con agua, adosada a un sistema ('*manifold*') evacuable de flujo de gases. La temperatura de la celda se varió entre 298 y 723 K ( $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$ ) siempre bajo flujo de  $\text{O}_2(20\%)/\text{N}_2$  ( $50 \text{ ml min}^{-1}$ ). Se registraron los espectros de transmisión en un equipo FTIR Nicolet Magna IR 550 Serie II, con detector MCT-A (resolución  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 64 scan por espectro). Se usó una suma de funciones Lorentzianas y Gaussianas para resolver el solapamiento de bandas.

#### *Sortometría*

Se obtuvieron isotermas de sorción de  $\text{N}_2$  líquido a 77 K con un equipo Micromeritics modelo ASAP 2000. Previamente, las muestras calcinadas fueron desgasadas bajo vacío dinámico (presión base =  $1,33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ ) a 393 K durante aprox. 4 h. La superficie específica de cada material se determinó mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller ( $S_{\text{BET}}$ ) en el rango de  $P/P_0 = 0.05-0.3$  y la distribución de tamaño de poros se calculó usando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) empleando la rama de adsorción.

## 2.3 Resultados y Discusión

### 2.3.1 Método OC

#### *Evoluciones másicas, calóricas y de estructura cristalina de los precursores*

La Figura 2.1 muestra los resultados de los ensayos de TG y DSC sobre las muestras precipitadas con aniones oxalato. Los difractogramas de las estructuras cristalinas de las muestras secas a 323 K (A), descompuestas a 473 K (B) y calcinadas en aire a 723 K (C) se exhiben en la Figura 2.2.

Para la sal seca de óxido de cerio puro (OC-CeD) se observan dos evoluciones másicas en los rangos de 350-410 K (-17 %p/p) y 550-660 K (-53 %p/p), respectivamente (Figura 2.1). Las pérdidas de peso que se indican entre paréntesis son absolutas y por lo tanto corresponden a la diferencia respecto los valores iniciales. La correspondiente curva de DSC indica un pico endotérmico (390 K) y otro exotérmico (625 K), en congruencia con las pérdidas de masa mencionadas.

La primera evolución se puede atribuir a la liberación de agua de cristalización de  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , con  $n \sim 6$ .

El difractograma del  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aquí obtenido no concuerda con los reportados en la bibliografía para otros tipos de oxalatos de cerio (sin hidratar, JCPDS 40-570; nonahidratado, JCPDS 14-710; y decahidratado, JCPDS 20-268), como era de esperarse. Los picos localizados a  $2\theta$  (intensidad relativa %) para este compuesto son: 18.3 (100%); 38.7 (22%); 29.1 (21%); 48.1 (11%).

Luego de perder el agua de cristalización a 473 K, la sal hexahidratada da lugar a oxalato de cerio amorfo (ver región B en la Figura 2.2), el que se descompone a 625 K mediante un proceso exotérmico (Figura 2.1) para dar  $\text{CeO}_2$  con estructura cúbica (JCPDS 4-593), según se aprecia en el difractograma de la región C (Figura 2.2).

Para la sal seca de cinc puro (OC-ZnD) también se observan evoluciones másicas y calóricas congruentes, en dos regiones de temperatura. En el rango de baja temperatura (375-440 K) se registró una pérdida de peso de -18 %p/p, mientras que la pérdida absoluta fue -58 %p/p en la región de alta temperatura (625-690 K), siendo ambos procesos endotérmicos (picos a 410 y 673 K, respectivamente).

La muestra OC-ZnD presentó un difractograma típico de la fase  $\alpha\text{-ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS 25-1029), transformándose a 473 K en el de la fase  $\beta\text{-ZnC}_2\text{O}_4$  (JCPDS 37-718) (ver Figura 2.2, región B). De ahí que la primera evolución másica y calórica pueda asignarse, sin ambigüedad, a la pérdida de agua de hidratación del oxalato de cinc dihidratado.

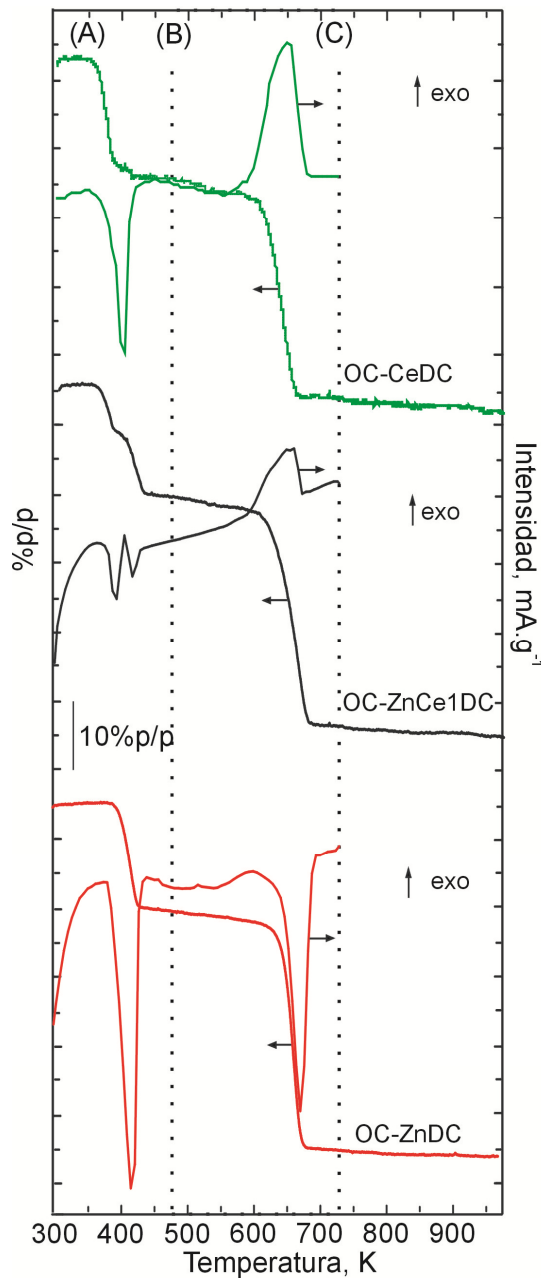


Figura 2.1. TG/DSC de los materiales OC-CeD (—), OC-ZnCe1D (—), y OC-ZnD (—).

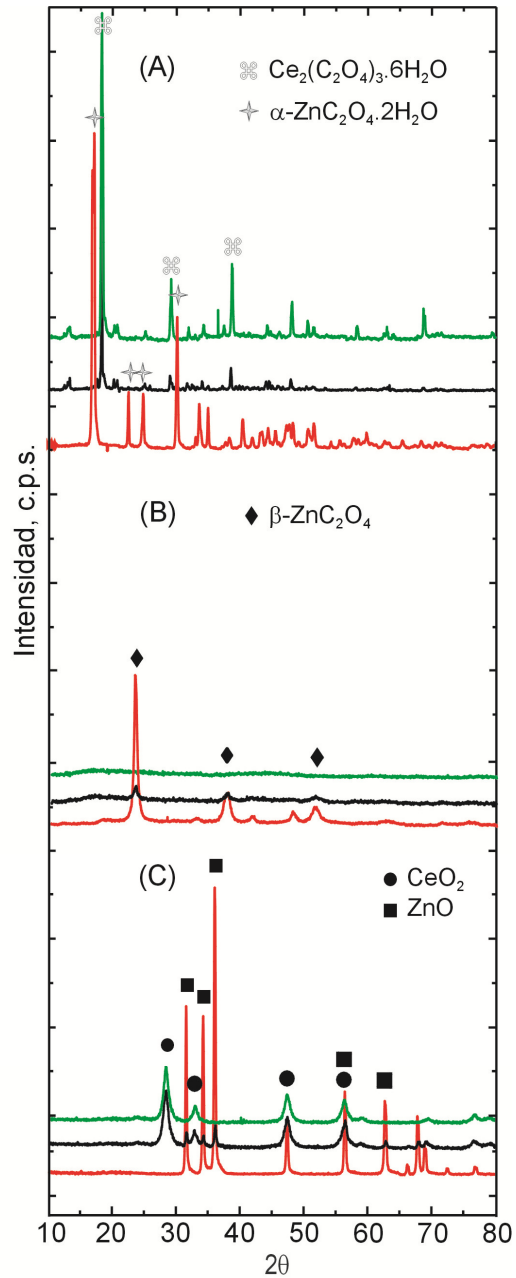


Figura 2.2. Difractogramas de los materiales OC-CeD(—), OC-ZnCe1D(—), y OC-ZnD(—): secos a 323 K (A), descompuestos a 473 K (B) y calcinados a 723 K (C).

Finalmente, la descomposición del oxalato de cinc en aire a 723 K condujo a la formación de ZnO con estructura tipo wurzita (JCPDS 5-664), como se muestra en el difractograma de la región C en la Figura 2.2.

Los resultados correspondientes a las evoluciones térmicas por parte de la sal compuesta seca de cinc y cerio con relación atómica Zn/Ce = 1 (OC-ZnCe1D) se muestran también en las Figuras 2.1 y 2.2. Dos procesos endotérmicos consecutivos, con pérdidas de masa observadas a 390 y 410 K, son congruentes con la deshidratación/descomposición de los oxalatos metálicos de  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  respectivamente. El difractograma de la región A en la Figura 2.2 evidencia claramente que la sal de cerio precipitada es  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , mientras que no se detecta ningún pico perteneciente al  $\alpha\text{-ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en dicha zona, lo que sugiere que este último oxalato se encuentra en estado amorfo o finamente dividido antes de la descomposición/calcinación.

La descomposición a 473 K de la mezcla de oxalatos hidratados condujo a un material deshidratado altamente amorfo, en el que se aprecia solamente la presencia de la fase  $\beta\text{-ZnC}_2\text{O}_4$ , con picos de muy baja intensidad (ver región B en la Figura 2.2).

El posterior calentamiento de la mezcla de oxalatos deshidratados produjo una señal DSC exotérmica de menor cuantía que la correspondiente al oxalato de cerio puro, no solo por su menor cantidad en el material compuesto sino también porque la descomposición del oxalato de cinc -que ocurre simultáneamente- es un proceso endotérmico (ver Figura 2.1).

Por su parte, el difractograma de la muestra OC-ZnCe1DC, es decir el material calcinado a 723 K (región C en la Figura 2.2), evidenció claramente los picos de difracción correspondientes a  $\text{CeO}_2$  (estructura tipo fluorita), siendo los picos de ZnO (wurzita) de una intensidad al menos 5 veces inferior a la esperable para una mezcla mecánica de los materiales OC-CeDC y OC-ZnDC, preparada con iguales proporciones atómicas.

En la Tabla 2.1 se comparan las pérdidas de peso teórica y experimental para los soportes estudiados, evidenciándose grandes similitudes entre ambas.

Tabla 2.1. Evolución de las pérdidas de peso teóricas y experimentales registradas para los compuestos propuestos.

Material	T <sub>max</sub> (K)	Pérdidas de peso (% p/p)	
		teórica	experimental
OC-CeD	396	16.6	17
	628	52.7	53
OC-ZnCe1D	370	10	8
	414	17	17
	653	51	52
OC-ZnD	413	19	18
	663	57	58

#### *Evolución de los productos gaseosos (TPO-MS)*

En la Figura 2.3 se muestra la evolución de las señales correspondientes a la liberación de H<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub> y al consumo de O<sub>2</sub>.

En primer lugar, se observa que la liberación de agua (m/e = 18) se produce a T < 450 K en los tres materiales considerados. En particular, y en concordancia con los resultados de TG y DSC, la muestra con relación atómica metálica intermedia (Zn/Ce = 1) mostró dos picos de liberación de agua, correspondientes a la deshidratación secuencial de los oxalatos de cerio y cinc, respectivamente.

La inspección de las señales m/e = 44 y m/e = 28 (CO<sub>2</sub> y CO) mostró que la muestra OC-CeD sólo evolucionó con liberación de CO<sub>2</sub>, mientras que en el caso de la muestra OC-ZnD se observó liberación de CO conjuntamente con la de CO<sub>2</sub>, con intensidades equivalentes.

La muestra compuesta presentó una liberación de CO<sub>2</sub> aproximadamente cuatro veces mayor a la de CO. La descomposición de los oxalatos, mediante la liberación de CO y CO<sub>2</sub> a T > 550 K, se ve acompañada por un consumo de O<sub>2</sub>, responsable de la oxidación del Ce<sup>3+</sup> a Ce<sup>4+</sup> (ver traza de OC-CeD para m/e = 32 la Figura 2.3).



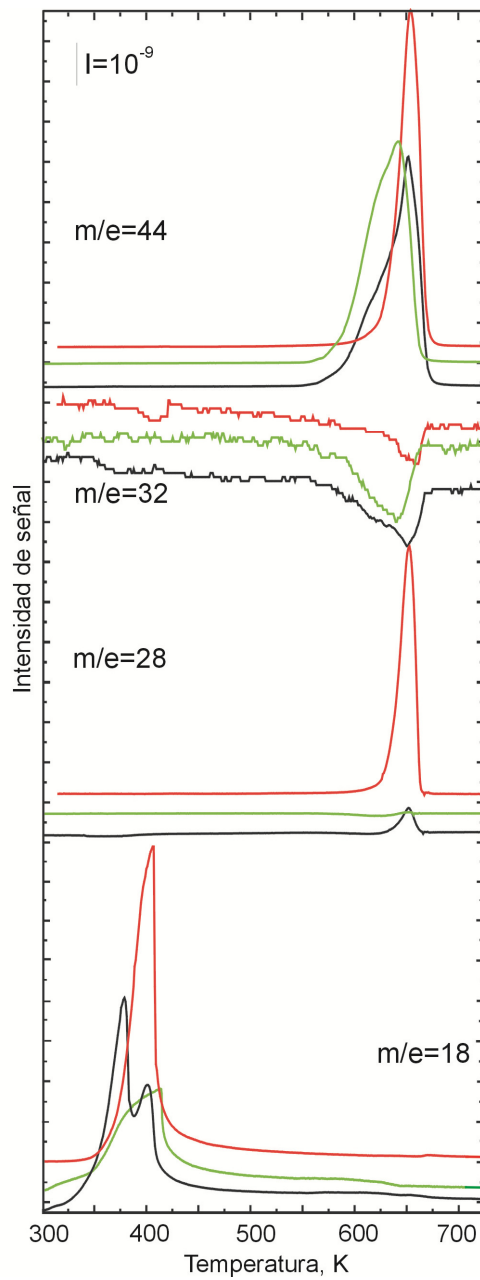


Figura 2.3. TPO-MS de los materiales OC-CeD (—), OC-ZnCe1D (—), y OC-ZnD (—).

En el caso de la muestra OC-ZnCe1D también se observó consumo de O<sub>2</sub> debido a la oxidación a CeO<sub>2</sub>. En esta muestra en particular no puede descartarse que parte de dicho consumo se debiese a la oxidación de CO. Una prueba de que ello es que la señal de m/e = 28 que se esperaba (la mitad de la señal encontrada en OC-Zn, normalizando por masa) resultó ser -en cambio- aproximadamente 4 veces menor que en el soporte OC-Zn puro. La incorporación de oxígeno al material compuesto, facilitada quizá por la presencia del óxido de cerio, parece ser la causa más probable de esta fuerte disminución de la señal de CO.

#### *Evolución molecular de los precursores (TPO-IR)*

Los espectros IR de las muestras secas se observan en la Figura 2.4, presentando las bandas características de los aniones oxalato y de la molécula de agua, tanto para las sales de Ce<sup>3+</sup> como las de Zn<sup>2+</sup> o las compuestas. Las señales a 1364(m)/1368(vs), 1464(m)/1470(m), 1605(vs)/1603(vs) y 1639 (vs)/1720(vs) cm<sup>-1</sup> son asignadas al estiramiento asimétrico  $\nu_{as}$ , del ión C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>=</sup> en las sales de cerio/cinc, respectivamente, mientras que la señal a 1313(vs) cm<sup>-1</sup> se asigna al estiramiento simétrico  $\nu_s$  de dicho anión [19,20]. Por su parte, las bandas a 1630(w) y ~3410(vs) cm<sup>-1</sup> se atribuyen a la deformación,  $\delta$  y estiramiento,  $\nu$ , de los enlaces OH del agua de cristalización. Entre paréntesis se indican las intensidades esperables en bibliografía, siendo vs: muy intenso; m: moderada, y w: débil.

Como muestran los espectros adquiridos al calentar los materiales bajo flujo de oxígeno en helio, a medida que aumenta la temperatura las especies oxalato se van descomponiendo, sin detectarse ninguna formación de especies carbonatos, dejando los óxidos libres de estos aniones. Según estudios de descomposición del ión oxalato realizados también sobre matrices de KBr, por FTIR, el paso determinante de la velocidad de la reacción de descomposición se atribuye a la disociación del ion oxalato en dos radicales aniónicos CO<sub>2</sub><sup>=</sup> [19].

La Figura 2.5 muestra la evolución térmica de la intensidad integrada de las señales de estiramiento correspondientes a las especies C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>=</sup> -  $\nu_s + \nu_{as}$ , a 1313 y ~1365 cm<sup>-1</sup>, respectivamente ya que la otras bandas  $\nu_{as}$  se solapan con el  $\delta$ (OH) del agua- y la de los enlaces oxhidrilo [ $\nu$ (OH)] de este conjunto de soportes, tipo OC.

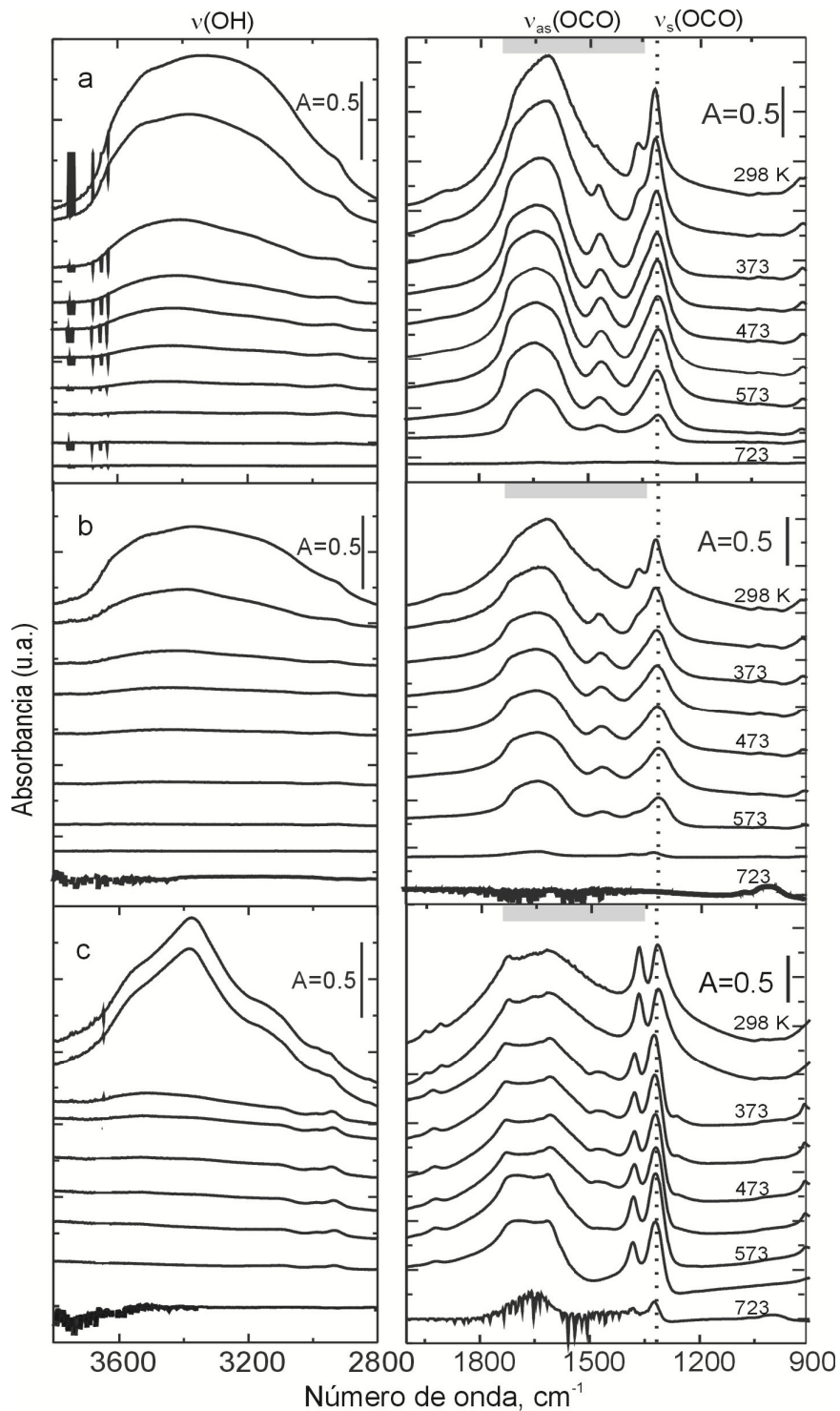


Figura 2.4. Evolución espectral de las regiones  $3800\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  y  $2000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  con la temperatura en aire, para las sales obtenidas empleando el método OC: a) OC-CeD, b) OC-ZnCe1D y c) OC-ZnD.

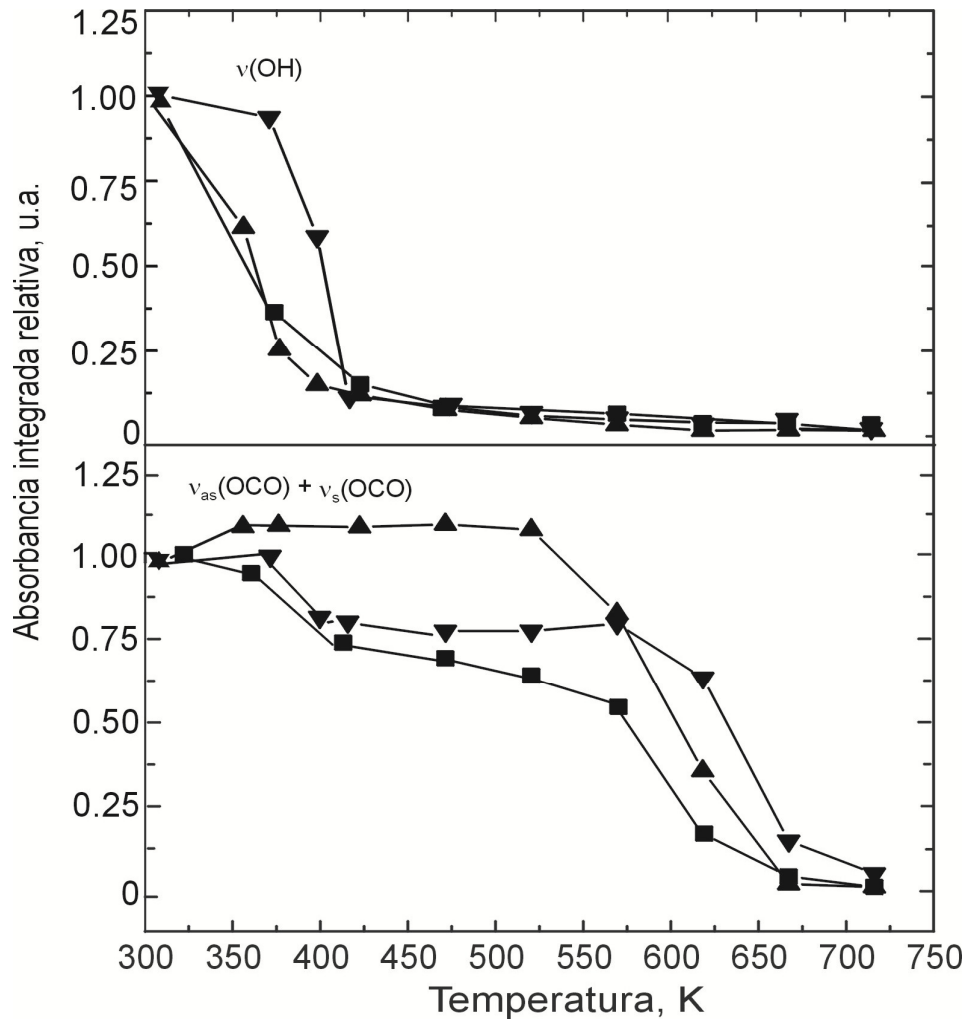


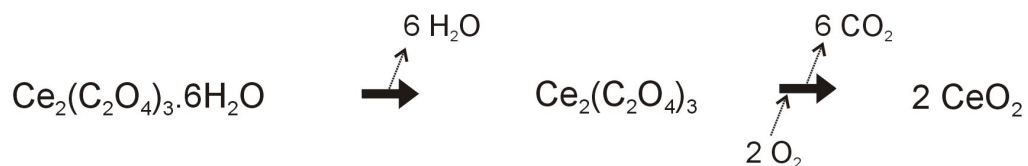
Figura 2.5. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las señales de estiramiento de las bandas de oxhidrilos  $\nu(\text{OH})$  y oxalatos [ $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) + \nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ,  $1365$  y  $1313 \text{ cm}^{-1}$ ] de las muestras de los materiales OC-CeD ( $\blacktriangle$ ), OC-ZnCe1D ( $\blacksquare$ ), y OC-ZnD ( $\blacktriangledown$ ), durante las experiencias de oxidación a temperatura programada (TPO-IR). Se tomó como referencia el área de cada señal a 300 K, antes del inicio de la rampa de temperatura.

La desaparición de la señal  $\nu(\text{OH})$  indica la pérdida del agua de cristalización de los oxalatos metálicos en el rango de 350-410 K, mientras que los aniones oxalato se descomponen a temperaturas superiores a los 550 K. También se puede observar en la Figura 2.5 que ambas descomposiciones ocurren a una temperatura algo superior para las muestras que contienen  $\text{Zn}^{2+}$  en su formulación. En otras palabras, es claro que ambas trazas vibracionales de los componentes moleculares de los sólidos OC-CeD, OC-ZnD y OC-ZnCe1D imitan y son concordantes con las evoluciones térmicas observadas en los experimentos de TG y DSC, y la evolución de los productos gaseosos registrados por TPO-MS.

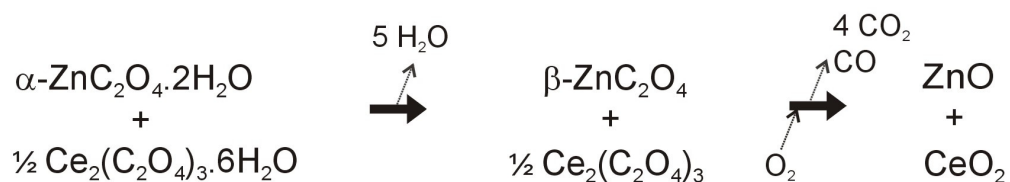
#### *Reacciones de descomposición de oxalatos de cinc y cerio*

Producto del análisis y correlación de las diferentes evoluciones estudiadas, se propone a continuación que la descomposición en atmósfera oxidante de los materiales sintetizados por el método OC puede ser representada mediante las siguientes ecuaciones:

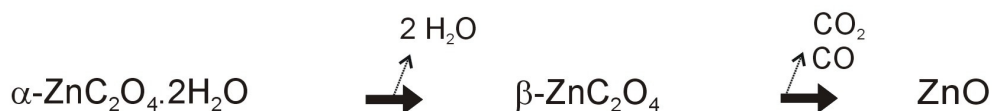
#### **OC-CeD**



#### **OC-ZnCe1D**



#### **OC-ZnD**



### 2.3.2. Método CC

#### *Evoluciones másicas, calóricas y de estructura cristalina de los precursores*

Las trazas de TG y DSC de las muestras preparadas por precipitación con aniones carbonato se muestran en la Figura 2.6, en tanto que la Figura 2.7 exhibe los cambios de la estructura cristalina de los materiales secados a 323 K (A), descompuestos a 473 K (B) y calcinados, en aire, a 723 K (C).

Para la sal seca de cerio puro (CC-CeD) se observa una primer pérdida de peso en el rango de 310-473 K (-18 %p/p) seguida de otra entre 500 y 600 K (pérdida absoluta total = -40 %p/p). Aquí también, como en el caso de los materiales sintetizados por el método OC, se informan las pérdidas porcentuales de peso tomando como referencia el peso inicial de la muestra. La correspondiente curva de DSC indica que dichas evoluciones másicas se corresponden, en el primer caso, con tres procesos endotérmicos solapados (354, 371 y 428 K) y en el segundo caso, con un proceso también endotérmico (~ 550 K). La reducción de masa medida a  $T < 450$  K se asigna a la pérdida endotérmica, en etapas sucesivas, del agua de cristalización de  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  con  $n \sim 6$ , en acuerdo con su difractograma, el cual se muestra en la región A de la Figura 2.7 (JCPDS 30-295). Luego de la pérdida de agua y por encima de 475 K la sal resultante,  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  amorfo, se descompone en atmósfera oxidante mediante un proceso global endotérmico (Figura 2.6) dando como producto final  $\text{CeO}_2$  con estructura cúbica tipo fluorita (ver regiones B y C en la Figura 2.7).

Por su parte, la sal seca de cinc puro (CC-ZnD) presentó un difractograma con posiciones e intensidades relativas de picos que pueden indicar tanto la presencia de  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ , hidrocincita (JCPDS 14-256), como de  $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (JCPDS 11-287). La posible presencia de este último compuesto quedó desenfatisada luego de analizar la evolución de las señales correspondientes a  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  durante las experiencias de TPO-MS, como se discutirá más adelante.

Este hidroxicarbonato de cinc permanece prácticamente inalterado hasta aprox. 460 K y evidencia una única etapa de descomposición endotérmica, a ~ 510 K, con una pérdida de masa de -21 %p/p en el rango de 465-540 K (Figura 2.6) que lleva a la obtención de ZnO con estructura hexagonal tipo wurzita (ver región C de los espectros XRD mostrados en la Figura 2.7).

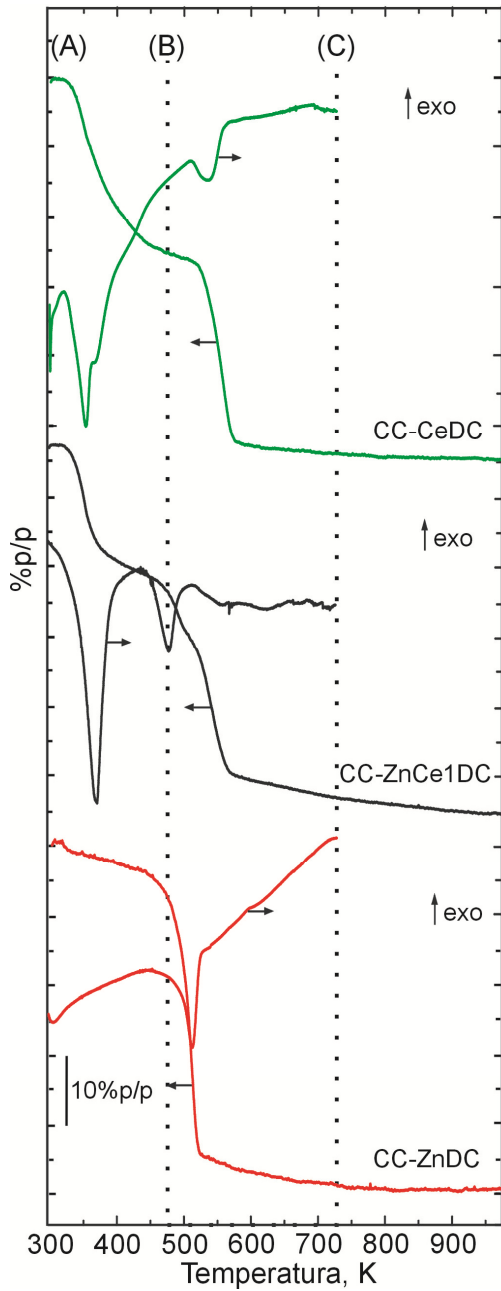


Figura 2.6. TG/DSC de los materiales CC-CeD (—), CC-ZnCe1D (—), y CC-ZnD (—).

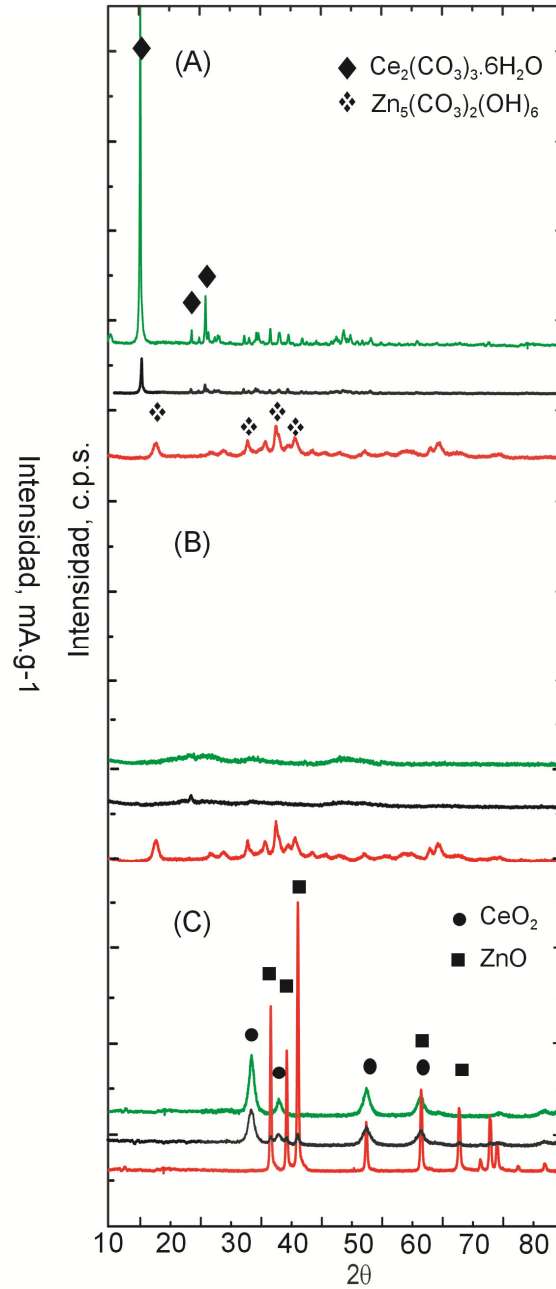


Figura 2.7. Difractogramas de los materiales CC-CeD (—), CC-ZnCe1D (—), y CC-ZnD (—), secos a 323 K (A), descompuestos a 473 K (B) y calcinados a 723 K (C).

A diferencia de lo indicado por los materiales puros, la muestra seca compuesta, CC-ZnCe1D, presentó un difractograma donde sólo se detectaron los picos correspondientes al carbonato de cerio hexahidratado, por lo que se anticipa que la sal de cinc ya se encuentra dispersa o amorfa en una matriz de carbonato de cerio. La Figura 2.6 revela que este material compuesto sufre tres transformaciones térmicas de su masa: la primera en el rango 300-375 K (-11 %p/p) y las dos subsiguientes en el rango de 430-600 K (-18 %p/p y -35 %p/p respectivamente). La traza DSC indica, consistentemente con lo anterior, dos picos endotérmicos claramente definidos a 370 y 470 K, y una banda ancha entre 510 y 650 K, también endotérmica pero de desarrollo suave.

La evolución endotérmica inicial se asigna a la deshidratación del  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  la que, a diferencia de la sal pura (CC-CeD), se produce en este caso aparentemente en una única etapa, y a una temperatura intermedia (382 K) entre los tres picos solapados mostrados en la traza DSC de CC-CeD. Es posible, entonces, que el entorno de la sal hidratada de cerio haya sido modificado por finas partículas de la sal de cinc.

La siguiente transformación térmica de CC-ZnCe1D es consistente con la transformación del hidroxicarbonato de cinc ya que, como se verá más adelante, se liberan en esta zona parte de los carbonatos y agua (TPO-IR y TPO-MS). El resultado de la descomposición a 473 K durante 1 h da un material amorfo (ver región B en la Figura 2.7). Finalmente, la descomposición oxidativa posterior en un rango amplio de temperatura sugiere que la pérdida de carbonatos de esta muestra produjo un material sustantivamente diferente respecto del obtenido por la simple adición (mezcla mecánica) de las sales secas de cinc y cerio puros. Así, el material resultante, luego de calcinar a 723 K la sal compuesta de cinc y cerio coprecipitada a partir de carbonatos, mostró los picos de difracción correspondiente a  $\text{CeO}_2$  (tipo fluorita) y picos, muy débiles, correspondiente a ZnO (tipo wurzita), con relaciones de intensidad de picos muy distintas a las esperables para una mezcla mecánica equivalente de los óxidos puros. Esto sugiere que en el material binario (compuesto) proveniente de ambos carbonatos el ZnO se encuentra en forma mucho más amorfa que en las muestras preparadas por el método OC. Es probable que en el caso de la muestra de óxidos compuestos obtenidos por el método CC se hayan modificado los procesos de nucleación y crecimiento del ZnO *durante* la descomposición del hidroxicarbonato de cerio, conduciendo así a la formación de partículas de ZnO más pequeñas y/o amorfas que en el caso del método OC.



La Tabla 2.2 indica los valores de pérdida de peso experimental y teórica para los materiales sintetizados mediante el método CC, en atmósfera oxidante, mostrando nuevamente una buena concordancia entre sí.

Tabla 2.2. Evolución de las pérdidas de peso teóricas y experimentales registradas para los compuestos propuestos.

Material	T <sub>max</sub> (K)	Pérdidas de peso (%p/p)	
		Teórica	experimental
CC-CeD	373	19	18
	550	39.4	40
CC-ZnCe1D	350	13.7	11
	488	21	18
	540	35.6	35
CC-ZnD	505	25.8	21

#### *Evolución de los productos gaseosos (TPO-MS)*

La Figura 2.8 muestra la evolución de las señales de MS correspondientes a la liberación de H<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub>, y el consumo de O<sub>2</sub> durante el calentamiento de los materiales secos bajo atmósfera oxidante.

Las trazas de evolución de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> detectadas para todos los materiales sustentan las asignaciones previamente efectuados en los experimentos de TG y DSC. Es decir: (i) en la muestra CC-CeD los tres picos sucesivos de agua a 340 (hombro), 358 y 415 K corresponden a la deshidratación secuencial por pasos del Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, y la posterior liberación de CO<sub>2</sub> a aprox. 550 K indica la descomposición del carbonato; (ii) el hidroxicarbonato de cinc se deshidroxila/descompone en una sola etapa perdiendo conjuntamente H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> a 510 K, y (iii) el material compuesto CC-ZnCe1D da lugar primero a la evolución del agua de cristalización del carbonato de cerio, en una etapa localizada a ~ 350 K y, posteriormente, a la deshidroxilación y pérdida de agua del hidroxicarbonato de cinc coprecipitado (~ 493 K) produciéndose, finalmente, la descomposición del carbonato de cerio a CeO<sub>2</sub> (evolución de CO<sub>2</sub> a 545 K).

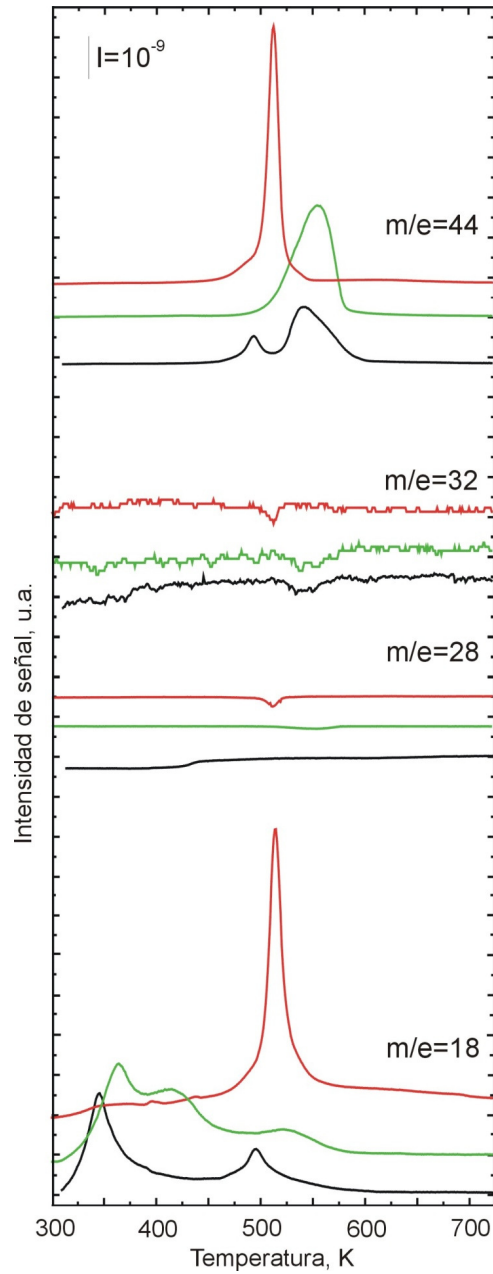


Figura 2.8. TPO-MS de los materiales CC-CeD (—), CC-ZnCe1D (—), y CC-ZnD (—).

En la evolución de la muestra de CC-Zn, la relación entre la intensidad de señales de  $m/e = 44$  y  $m/e = 18$  correspondientes a la evolución de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , fue consistente a la relación  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 0.66$ , esperada para la descomposición del  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ , descartándose así la presencia del compuesto  $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  cuya relación  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  sería tan solo de 0.25.

La menor temperatura del pico de máxima evolución de  $\text{CO}_2$  para los carbonatos de cinc respecto de los de cerio ( $\sim 30$  K) indica que los primeros son menos estables que los segundos. En particular, la muestra CC-ZnCe1D, evidencia una forma compleja de la traza de  $\text{CO}_2$ , donde claramente se observan dos picos correspondientes a etapas sucesivas de descomposición de los carbonatos de cada catión metálico (el primero de ellos asignable al carbonato de Zn). Las particularidades observadas tanto para las trazas de  $\text{H}_2\text{O}$  como de  $\text{CO}_2$  (evoluciones en etapas sucesivas y corrimientos a menores temperaturas) en el caso de la muestra compuesta de cinc y cerio, respecto de los materiales puros (CC-CeD y CC-ZnD), sustentan o sugieren la presencia de un íntimo contacto entre las sales para el caso del material compuesto.

Por último, se observó un leve consumo de  $\text{O}_2$  a 540 K durante la descomposición del  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  deshidratado (ver  $m/e = 32$  en la Figura 2.8), corroborando la oxidación a  $\text{CeO}_2$  mediante la liberación de 3 moles de  $\text{CO}_2$ . En la muestra de hidroxicarbonato de cinc, el tratamiento térmico de descomposición no indicó ningún consumo de  $\text{O}_2$ . Por su parte, la muestra de CC-ZnCe1D, presentó un consumo de  $\text{O}_2$  leve debido a la oxidación del  $\text{Ce}^{3+}$ . No se observó ninguna evolución de la señal de CO sobre ninguno de los materiales CC, indicando que la descomposición de los hidroxicarbonatos se produce únicamente liberando  $\text{CO}_2$  y agua.

#### *Evolución molecular de los precursores (TPO-IR)*

Los espectros IR de los precursores CC-CeD, CC-ZnCe1DC y CC-ZnD sometidos al secado y calcinación *in situ* se muestran en la Figura 2.9. En la misma se observan bandas localizadas a 1080, 1330, 1370 y 1488  $\text{cm}^{-1}$ , características de los grupos  $\text{CO}_3^-$  en la muestra CC-CeD. La primera señal se asigna al estiramiento simétrico ( $\nu_s$ ) y las siguientes restantes al estiramiento asimétrico ( $\nu_{as}$ ) de los enlaces C-O del anión carbonato [21].

La banda a 1640  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a la vibración de deformación de los grupos OH ( $\delta$ ) del agua de hidratación del  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , la que se ve acompañada por una ancha banda entre 2700-3700  $\text{cm}^{-1}$  debida al modo  $\nu(\text{OH})$ .

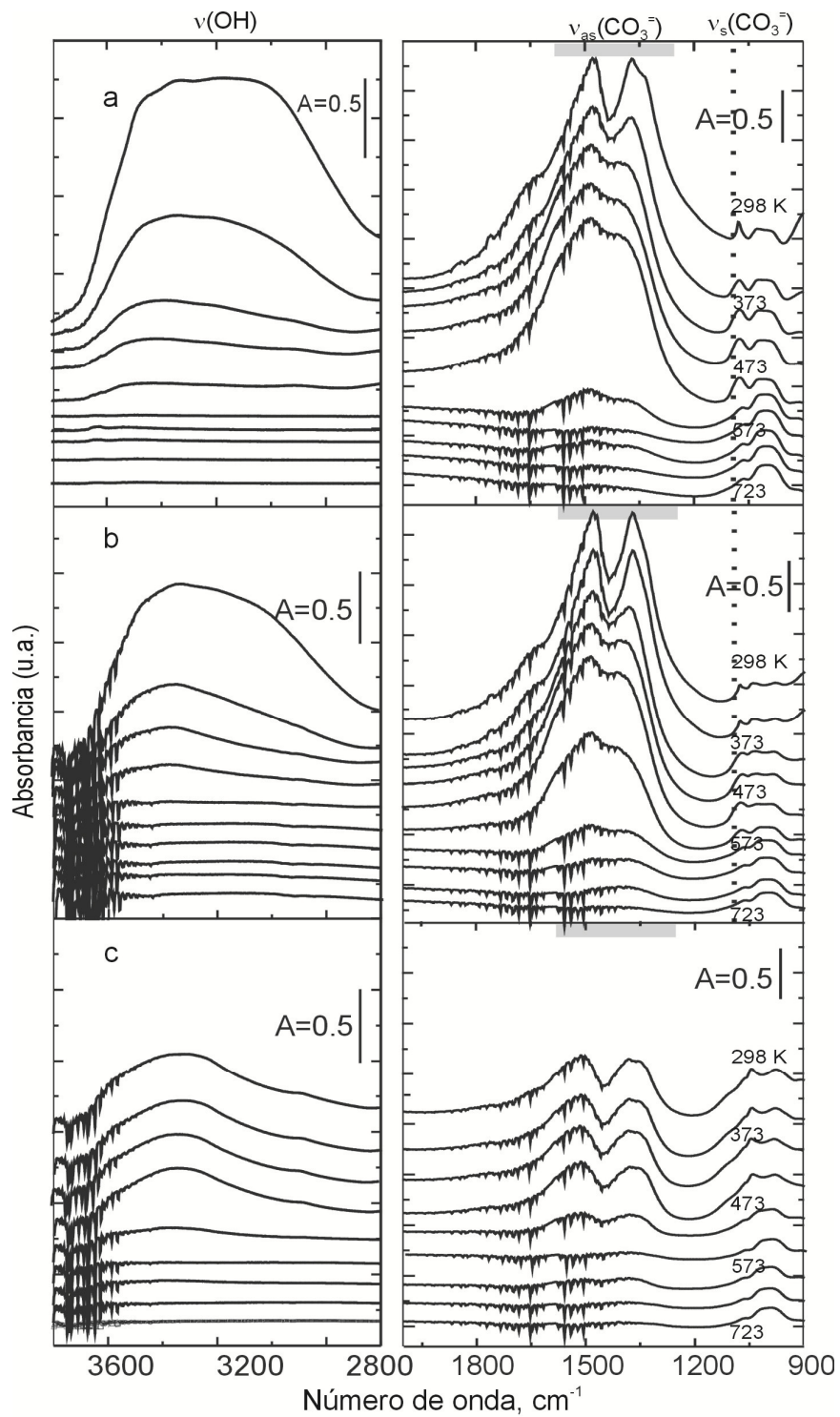


Figura 2.9. Evolución espectral de las regiones  $3800\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  y  $2000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  con la temperatura en aire, para las sales obtenidas empleando el método CC: a) CC-CeD, b) CC-ZnCe1D y c) CC-ZnD.

Para la muestra CC-ZnD (Figura 2.9) los espectros IR presentaron bandas a 1048, 1347, 1380 y 1520  $\text{cm}^{-1}$ , típicas de los grupos  $\text{CO}_3^-$ . Recientemente, Hales y Frost [22] realizaron una caracterización vibracional detallada de hidrocincita  $[\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2]$  y smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ). A partir de este estudio se asignó la vibración a 1048  $\text{cm}^{-1}$  al modo  $\nu_1$ , es decir, estiramiento simétrico  $\nu_s(\text{CO}_3^-)$ .

Las bandas en 1347, 1380 y 1560  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron al modo  $\nu_3$ , o estiramiento asimétrico de grupos carbonato [ $\nu_{as}(\text{CO}_3^-)$ ]. Nuevamente, el pico a 1630  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la deformación de los grupos OH ( $\delta$ ) del hidroxicarbonato de cinc, con su modo de estiramiento ( $\nu$ ) en la región de 2700-3700  $\text{cm}^{-1}$ .

El material compuesto de cinc y cerio seco con relación atómica Zn/Ce = 1 (CC-ZnCe1D) presentó un espectro infrarrojo más cercano al de la muestra CC-CeD que al de CC-ZnD. Para la muestra compuesta, esto es coherente con las relaciones de especies  $\text{CO}_3^-$  y OH por catión cerio (III) esperada en  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CO}_3^-/\text{Ce}^{3+} = 3/2$  y  $\text{OH}/\text{Ce}^{3+} = 6$ , respectivamente) respecto de dichas relaciones por catión cinc(II) en la hidrocincita ( $\text{CO}_3^-/\text{Zn}^{2+} = 2/5$  y  $\text{OH}/\text{Zn}^{2+} = 6/5$ , respectivamente). En otras palabras, en el material compuesto (Zn/Ce = 1 at./at.) cada catión cerio(III) aporta 3.75 y 5 veces más especies carbonatos y oxidrilos que cada catión cinc(II), y si asumimos coeficientes de absorción similares para los grupos carbonatos y los enlaces OH, las características espectrales del material compuesto son dominadas por el carbonato de cerio.

La evolución térmica de las señales infrarrojas integradas de los grupos  $\text{CO}_3^-$  y OH se muestra en la Figura 2.10. Es notoria la mímica de estas trazas con las observaciones precedentes en TG, DSC y TPO-MS.

Se verifica aquí que la descomposición de  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hasta 473 K conduce al carbonato, primero, y que éste se descompone luego, por encima de 550 K. En el caso de la hidrocincita,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ , la liberación de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  se produce en forma simultánea alrededor de 510 K.

Finalmente para el material compuesto de carbonato de cerio y cinc, las evoluciones térmicas se asemejan a las de  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  más que a las de  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ , lo que es esperable debido a que ésta es una mezcla equimolar en Zn y Ce (Zn/Ce = 1 at/at) y el desarrollo térmico espectral es dominado por el carbonato de cerio como se explicó con anterioridad.

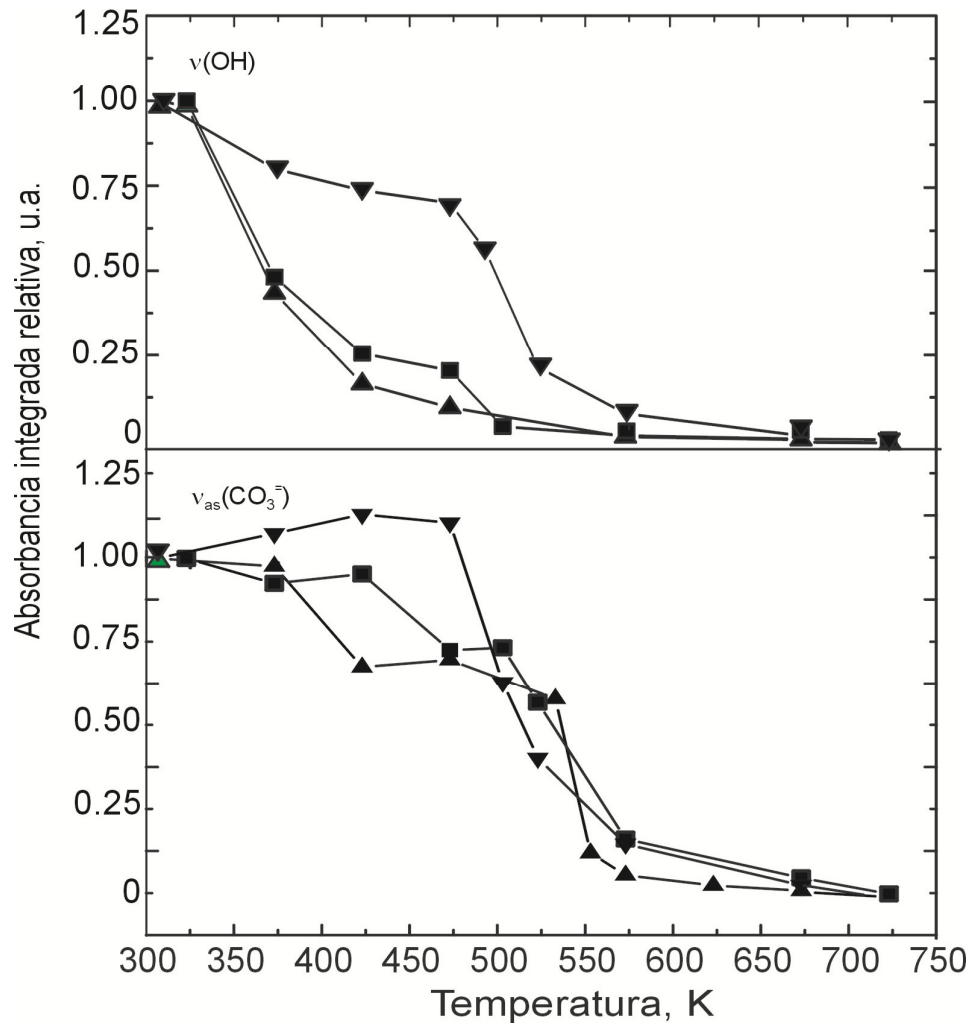
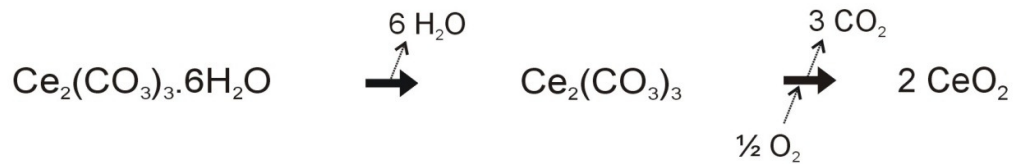
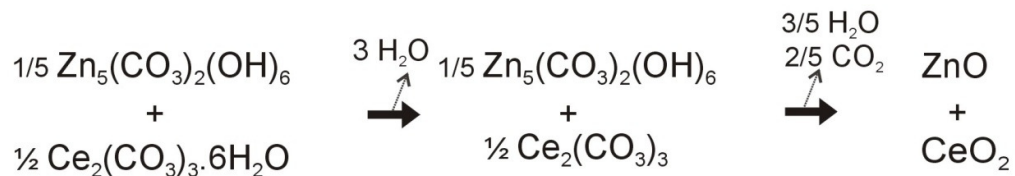


Figura 2.10. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las señales de estiramiento de las bandas de oxhidrilos [ $\nu(\text{OH})$ ] y carbonatos [ $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3^=)$ ] de las muestras de los materiales CC-CeD (▲), CC-ZnCe1D (■), y CC-ZnD (▼), durante las experiencias de oxidación a temperatura programada (TPO-IR). Se tomó como referencia el área de cada señal a 300 K, antes del inicio de la rampa de temperatura.

*Reacciones de descomposición de carbonatos*

Así, del análisis y cuantificación de los materiales obtenidos mediante el método CC, se tiene que los materiales en atmósfera oxidante se descomponen según las ecuaciones siguientes:

**CC-CeD****CC-ZnCe1D****CC-ZnD****2.3.3 Caracterización de los soportes (cristalinidad, superficie específica y porosidad)**

En esta sección se detallan algunas de las propiedades morfológicas y estructurales de los materiales oxídicos, ya calcinados para su posterior empleo como soportes.

*Difracción de rayos X*

Las observaciones realizadas en el estudio de la descomposición de los precursores habilitan postular que el método CC, en mayor medida que el método OC, permite obtener *nanocomposites* granulados de ZnO-CeO<sub>2</sub> en donde el ZnO se encuentra en íntimo contacto, con mayor amorfia y probablemente muy disperso, con los cristalitas

nanométricos de ceria. Para corroborar esta hipótesis se realizó un estudio estructural más refinado por XRD para develar los tamaños de los cristales y la proporción de amorfia en los materiales. La difracción de rayos X provee una caracterización de partículas considerando dominios difractantes (o cristalitos) en el rango de los 2-200 nm. El análisis del ensanchamiento de las bandas de difracción ha sido generalmente restringido al estudio de un limitado número de reflexiones  $hkl$  debido al problema de superposición de picos. Sin embargo, con el desarrollo de técnicas de ajuste que modelan todo el rango de difracción de polvos incluyendo mayor número de reflexiones, los difractogramas pueden ser interpretados en términos de la microestructura de los materiales.

En las Figuras 2.11 y 2.12 se muestran los difractogramas obtenidos de los materiales calcinados a 723 K (2 h) obtenidos mediante los métodos OC y CC para todas las composiciones estudiadas, con alta estadística. Los mismos presentaron los picos característicos de los óxidos individuales  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , sin evidencia de la formación de una fase compuesta, como se explica a continuación.

La incorporación de cationes aliovalentes ( $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ ) en la estructura cristalina cúbica del  $\text{CeO}_2$  se puede estimar a través de la Ley de Vegard [1]. La misma establece que existe una relación lineal entre la concentración de soluto y el parámetro de la red cúbica cuando se incorpora a la misma un catión formando una solución sólida [24]. En otras palabras, de incorporarse un catión en la red de fluorita, los picos de difracción modifican su posición en  $2\theta$ ; al mismo tiempo que disminuyen su intensidad. Los insertos de las Figuras 2.11 y 2.12 muestran el pico XRD correspondiente a la difracción de la familia de planos (111) del  $\text{CeO}_2$  para todos los materiales calcinados a 723 K que contienen ceria en su formulación, es decir, el pico de difracción más intenso y el comúnmente empleado para aplicar la Ley de Vegard. Resulta claro que ni la posición ni la intensidad de dicho pico se vieron modificadas con la incorporación de cinc en los óxidos, de donde se puede concluir que no se detectó la incorporación de cationes  $\text{Zn}^{2+}$  en la red de la ceria.

El estudio de los tamaños de cristales se realizó mediante el empleo de un software de refinamiento de los parámetros de red (MAUD). El ensanchamiento de banda fue explorado en detalle siguiendo los métodos de evaluación de tamaño y deformación de los planos cristalinos con un método de ajuste empleado a lo largo de todo el patrón de difracción de los polvos. El programa MAUD utiliza un ajuste empleando las herramientas del método de refinamiento Rietveld y Williamson-Hall para el cálculo de los tamaños de cristal en cada *nanocomposite* de óxidos de cinc y cerio.



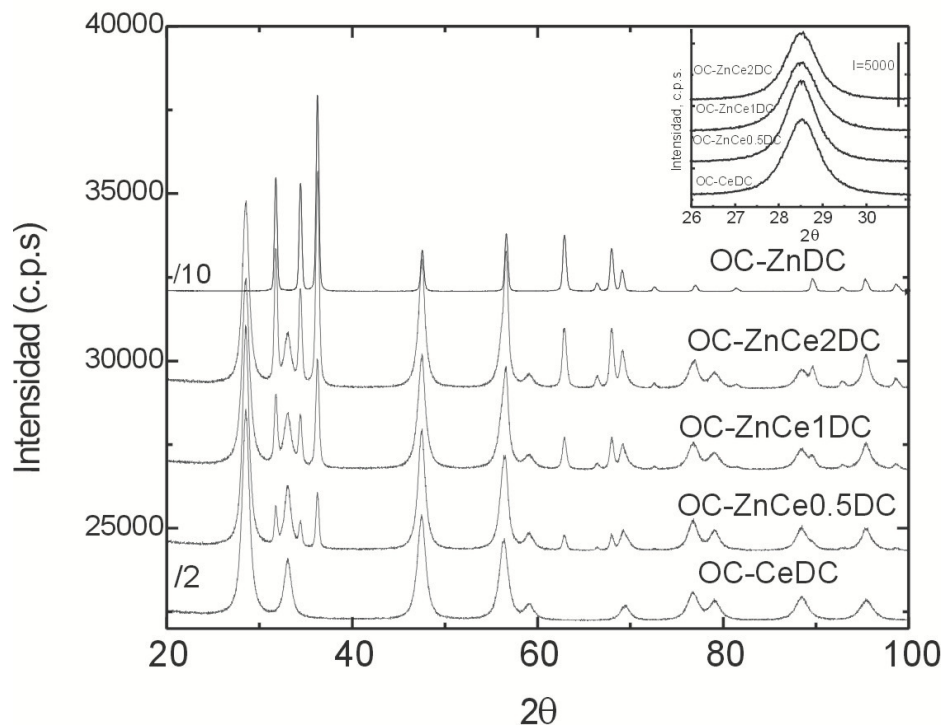


Figura 2.11. Difractogramas de los soportes obtenidos mediante el método OC, calcinados a 723 K.

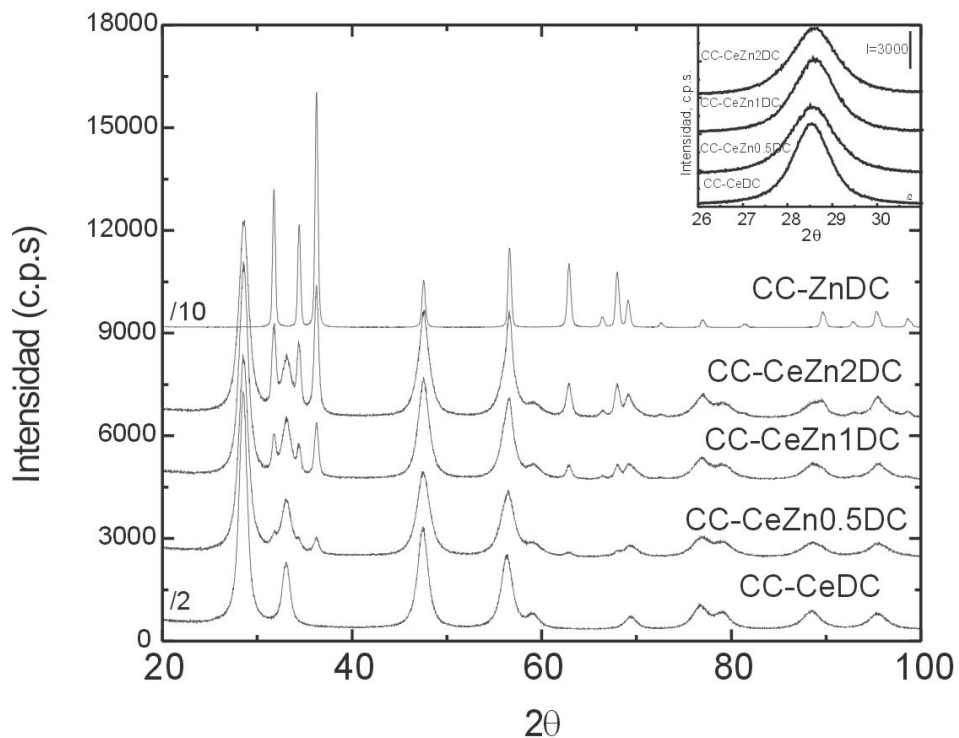


Figura 2.12. Difractogramas de los soportes obtenidos mediante el método CC, calcinados a 723 K.

---

El método Rietveld consiste en realizar el ajuste por cuadrados mínimos de los parámetros de red en los difractogramas obtenidos. Las gráficas de Williamson-Hall consisten en un método para deconvolucionar y separar los factores de ensanchamiento de pico por tamaño y por deformación calculando el ancho de pico en función de  $2\theta$ , considerando todo el espectro [28].

El ensanchamiento por tamaño se debe a que, por causa del pequeño tamaño de una región particular, la radiación se difracta incoherentemente [29]. Se sabe que en materiales policristalinos un gran número de granos con diferentes posiciones relativas y orientaciones, causa variaciones en la diferencia de fases entre la onda dispersada por un grano y los rayos X dispersados por los otros. Este efecto puede tomar cualquier valor entre  $0-2\pi$ , con igual probabilidad. La intensidad total dispersada por todos los granos es la suma de las intensidades individuales dispersadas en cada grano cristalino. En términos de tamaño de grano y deformación, el ensanchamiento de pico de difracción presenta dos componentes: una con contribución por tamaño, que refleja el tamaño de los granos y una contribución por deformación que representa los desplazamientos atómicos relativos dentro del grano cristalino. En este trabajo sólo se evaluará el tamaño de los cristales, porque las microdeformaciones fueron despreciables.

En la Figura 2.13 se muestran los valores de los tamaños de los cristales obtenidos luego de ajustar los parámetros de la red cristalina para el ZnO y CeO<sub>2</sub> empleando el programa MAUD.

Los óxidos resultantes de la descomposición de los precursores de coprecipitación con cinc, empleando tanto carbonatos como oxalatos, produjeron cristales de CeO<sub>2</sub> de tamaño similar (de alrededor de 12.3 nm), independientemente de la presencia o no de ZnO en la preparación. Ahora bien, cuando se analiza el tamaño de cristal de los óxidos de cinc puros se observó que los soportes de ZnO provenientes de oxalatos (ex-OC) presentaron un tamaño de cristal de 88 nm mientras que los provenientes de carbonatos (ex-CC) mostraron un tamaño algo menor, 77 nm.

La incorporación de cinc al óxido de cerio, en cambio, produjo cristales de ZnO mucho más pequeños. En particular, los cristales de ZnO encontrados en los materiales obtenidos por coprecipitación con oxalatos (mezclas ex-OC) fueron de 40-65 nm, mientras que los diámetros obtenidos cuando se empleó el método de los carbonatos (mezclas ex-CC) estuvieron en el rango de 30-36 nm. Nuevamente, los óxidos compuestos obtenidos a partir de carbonatos arrojaron valores de tamaños de cristales de ZnO menores a aquellos provenientes de oxalatos.

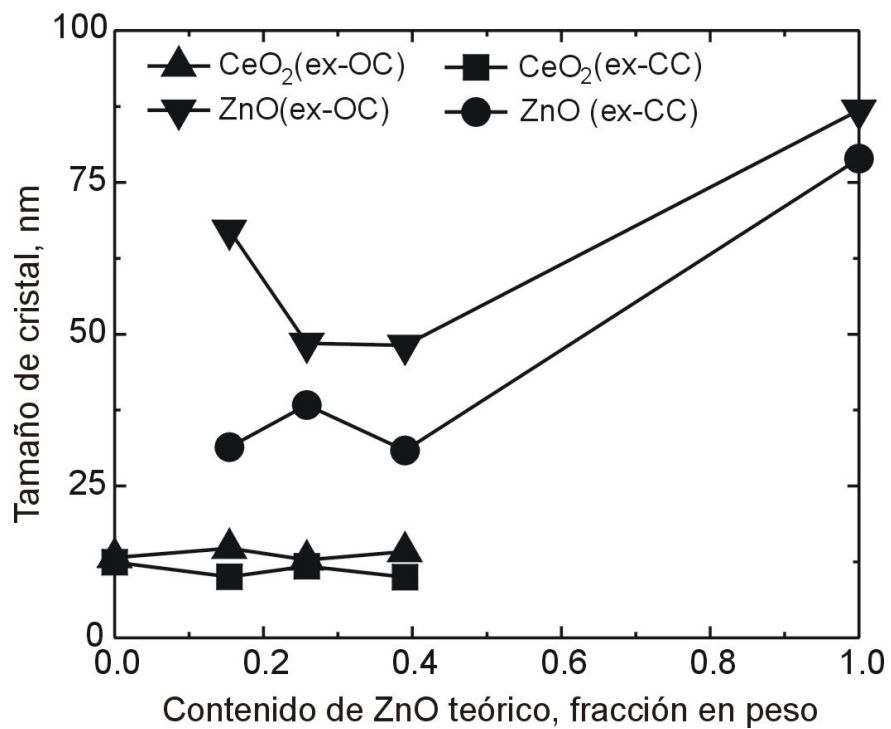


Figura 2.13. Tamaños de cristales de ZnO y CeO<sub>2</sub> en los soportes sintetizados variando el contenido de ZnO, obtenidos a partir del refinamiento mediante el empleo del programa MAUD.

Como referencia, se evaluaron los tamaños de cristales de una mezcla mecánica de los óxidos de cinc y cerio (ex-oxalatos), en proporción Zn/Ce = 1 at/at. (MM ex-OC). Los tamaños de los cristales de CeO<sub>2</sub> y ZnO en esta muestra fueron comparables con los encontrados en los óxidos puros (13.5 y 96 nm, respectivamente), como era de esperar.

Es sabido que en el caso de cristales desordenados o amorfos, el tratamiento térmico de los materiales produce que los cristales se ordenen y mejoren la calidad cristalina. Para tal fin, se analizó el efecto de crecimiento cristalino mediante la calcinación de los óxidos preparados a 1173 K, en mufla, durante 4 h. En la Tabla 2.3 se reportan los tamaños de granos cristalinos de CeO<sub>2</sub> y de ZnO de los materiales calcinados a 723 y 1173 K, evidenciando un aumento luego del tratamiento térmico a altas temperaturas, lo que es esperable. Los valores obtenidos indicaron un crecimiento cristalino de 15 veces para los cristales de CeO<sub>2</sub> y 2-3 veces para los cristales de ZnO re-calcinados (1173 K) respecto de los materiales calcinados (723 K). Otra vez, la mezcla mecánica (MM ex-OC) re-calcinada presentó valores de los cristales semejantes a los de los óxidos puros calcinados a 1173 K que la componen (140 vs. 160 nm para CeO<sub>2</sub> y 190 vs. 199 nm para ZnO, respectivamente). Esto indica que los cristales de CeO<sub>2</sub> en los óxidos compuestos, tanto en los ex-OC como en los ex-CC, son notoriamente más 'inestables' que los de ZnO, ya que estos últimos se modificaron en menor medida luego de la excursión térmica a alta temperatura.

En la Figura 2.14, se muestra la gráfica de fracción en peso de ZnO cristalino experimental vs. la fracción en peso de ZnO teórica, en los materiales evaluados luego de los tratamientos térmicos a 723 y 1173 K respectivamente. Los valores experimentales corresponden al ajuste realizado con el programa MAUD.

En particular, los valores encontrados mostraron que: i) la mezcla mecánica calcinada y re-calcinada se ubicó sobre la línea recta subtendida entre los materiales puros, ii) los materiales ex-CC calcinados a 723 K presentaron menores valores de la fracción en peso del ZnO cristalino respecto de la fracción en peso teórica y la calcinación de estos materiales a altas temperaturas produjo un acercamiento hacia los valores teóricos, iii) los materiales ex-OC calcinados a 723 K presentaron fracciones de ZnO cristalinas más cercanas a los valores teóricos y, finalmente iv) el tratamiento de calcinación a 1173 K, produjo que las curvas correspondientes a ex-CC y ex-OC, tiendan a localizarse a menores valores que los esperados, indicando que alcanzaron igual grado de cristalinidad de ZnO. Más aún, como la fracción en peso cristalina de ZnO se relaciona con la fracción en peso cristalina de CeO<sub>2</sub>, si los soportes ex-CC crecen (y los ex-OC decrecen) en su valor de cristalinidad de ZnO con el aumento de

Tabla 2.3. Evolución del tamaño de cristalitas de ZnO y CeO<sub>2</sub> con el tratamiento térmico.

Soporte	Calcinación a 723 K		Calcinación a 1173 K	
	Tamaño de los cristales (nm)		Tamaño de los cristales (nm)	
	CeO <sub>2</sub>	ZnO	CeO <sub>2</sub>	ZnO
CC-Ce	12.4	-	-	-
CC-ZnCe05	10.1	31.4	121.7	110.5
CC-ZnCe1	11.7	38.4	100.2	117.4
CC- ZnCe 2	10	30.9	95.1	127.7
CC-Zn	-	78.9	-	-
	-			
OC-Ce	13.2	-	158.9	-
OC- ZnCe05	14.7	67.1	137.3	141.5
OC- ZnCe1	12.8	48.5	136.0	131.0
OC- ZnCe2	14.2	48.2	143.4	160.5
OC-Zn	-	87	-	198.8
MM ex-OC <sup>a</sup>	13.6	96.1	139.5	189.2
OI-ZnCe0.4	14.3	-	-	-
OI-ZnCe1	14.1	100	-	-

<sup>a</sup> Mezcla mecánica de CeO<sub>2</sub> y ZnO (ex-OC) con proporciones Zn/Ce= 1 at./at.

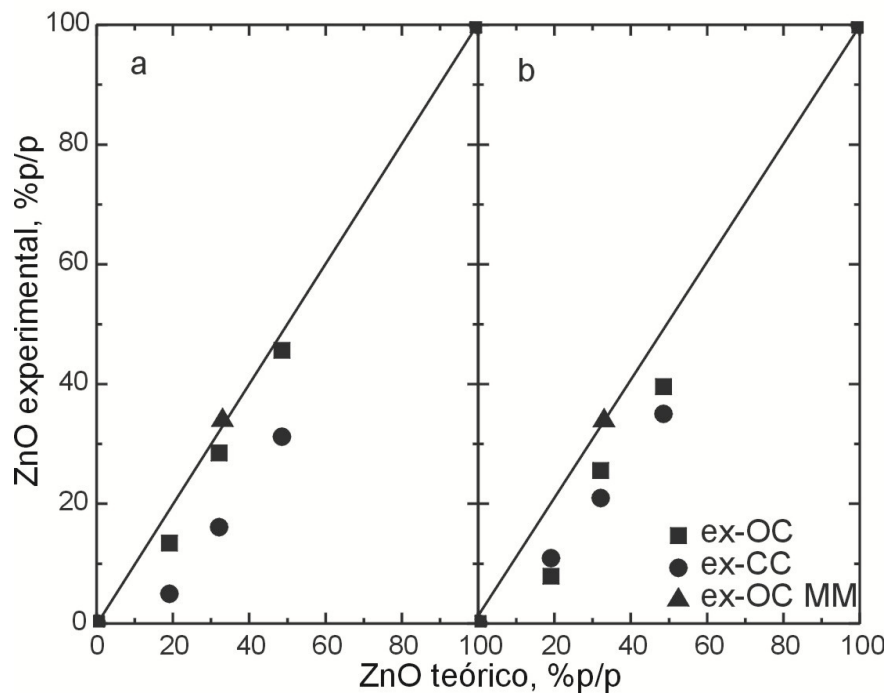


Figura 2.14. Relaciones teórica vs. experimental de porcentaje en peso cristalino de ZnO obtenidas luego del refinamiento con MAUD: a) soportes calcinados a 723 K y b) soportes calcinados a 1173 K.

---

la temperatura del tratamiento térmico, esto podría indicar que el proceso de calcinación a 1173 K produjo probablemente el aumento de la cristalinidad de las partículas de  $\text{CeO}_2$ , presentando mayor crecimiento relativo. Para los materiales calcinados a 1173 K las relaciones de amorfía-cristalinidad en ZnO y  $\text{CeO}_2$  se estabilizaron en valores levemente inferiores de los esperados teóricamente.

Esta hipótesis planteó que si se hubiese empleado una temperatura superior de calcinación, probablemente ambos materiales presentarían dominios cuyas fracciones en peso se correspondan a una línea recta, acorde a la mezcla mecánica evaluada.

Asimismo, de la observación anterior se podría sugerir que los materiales ex-CC a 723 K presentaron mayor amorfía de ZnO que los correspondientes ex-OC.

Un cálculo aproximado estima que los ZnO provenientes de la coprecipitación con carbonatos contendrían al menos entre el 35-75 % de amorfía mientras que los provenientes de OC, un 6-30 %, correspondientes a la diferencia entre la línea recta estimada y los valores medidos en la Figura 2.14.

El programa emplea como la referencia un cristal de Si medido previamente, del cual se obtienen los parámetros para realizar los ajustes en el programa MAUD. Es por esta razón que sólo se puede obtener un grado de cristalinidad relativa a los óxidos empleados.

Las muestras que provienen de la coprecipitación con carbonatos presentaron un mayor grado de amorfía del ZnO, en particular, en la muestra con menor proporción de cinc; el óxido se encontró en gran parte amorfo y por lo tanto probablemente en la superficie (~75%). En particular, cuando se tiene una partícula superficial, hay cierta proporción del material que se encuentra en estado amorfo debido a la rugosidad de la superficie. En el caso de tamaño de grano muy pequeño o de material amorfo, las líneas que se obtienen en el difractograma son tan anchas que resulta imposible distinguirlas del *background* durante el refinamiento.

Estas observaciones tuvieron impacto directo cuando se correlacionó la porción cristalina de ZnO con la actividad de los catalizadores preparados, como se verá en el Capítulo IV.

El proceso de recalcinación de las muestras ex-CC evidenció rotundamente esta observación: todos los puntos de las muestras de nanocomposites de  $\text{CeO}_2$ -ZnO recalcinadas (dejando ~ 35% de amorfía), se desplazaron hacia una línea recta, evidenciando un mayor grado de cristalinidad del ZnO.

Todo lo anterior sugiere que mediante la descomposición de los materiales obtenidos por coprecipitación tanto con oxalatos como con carbonatos se pueden obtener óxidos nanocompuestos (*nanocomposites*) granulados de ZnO- $\text{CeO}_2$  donde el ZnO y el  $\text{CeO}_2$

se encuentran finamente divididos. En particular el método de preparación con carbonatos generó materiales de tamaño de cristal algo más pequeño, y ZnO más disperso, más amorfo y probablemente sobre el óxido de cerio (esta hipótesis podría corroborarse empleando XPS o, mejor aún, ISS). Se espera que esto tenga un impacto sobre el rendimiento catalítico para SRM.

Finalmente, se analizó la microestructura de las muestras obtenidas por impregnación del ZnO sobre el CeO<sub>2</sub> puro ex-OC. En el material denominado OI-ZnCe0.4DC, con menor cantidad de ZnO (3.5 %p/p ZnO), no se obtuvo ninguna señal correspondiente a la difracción de los planos de ZnO. En cambio, en la preparación OI-ZnCe1DC (que contenía un 11% de ZnO) se apreciaron dominios cristalinos, en el rango de 100 nm. En ambas muestras se obtuvieron tamaños de cristales de CeO<sub>2</sub> de 14 nm. En estos materiales no se estudió el crecimiento cristalino por tratamiento térmico.

### *Sortometría*

Las Figuras 2.15, 2.16 y 2.17 muestran las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K para cada uno de los materiales sintetizados en este trabajo: óxidos puros de cinc y cerio, óxidos compuestos obtenidos por coprecipitación con oxalatos y carbonatos y óxido de cerio impregnado con Zn(NO<sub>3</sub>)·6H<sub>2</sub>O, todos ellos calcinados a 723 K.

Cualitativamente se puede concluir que todos estos materiales presentaron isothermas del Tipo II, características de sólidos no porosos o macroporosos. Este tipo de isoterma reversible es representativo de una adsorción sin restricciones monocapa-multicapa [25]. Los diámetros de poros encontrados en todas las muestras oxídicas corresponden a materiales con diámetros de poros entre los 20-500 Å [25].

En particular, las muestras sintetizadas mediante los métodos OC y OI (Figuras 2.15 y 2.17), mostraron ciclos de histéresis, la que está asociada a la condensación capilar que ocurre en los mesoporos.

Aunque las causas últimas que producen el efecto histéresis no estén completamente entendidas a la fecha, las formas de las isothermas asociadas con la histéresis a menudo han sido identificadas con estructuras de poros específicas [25]. Es ampliamente conocido que los ciclos de histéresis en las medidas de sorción sobre sólidos mesoporosos tienen origen en dos mecanismos.



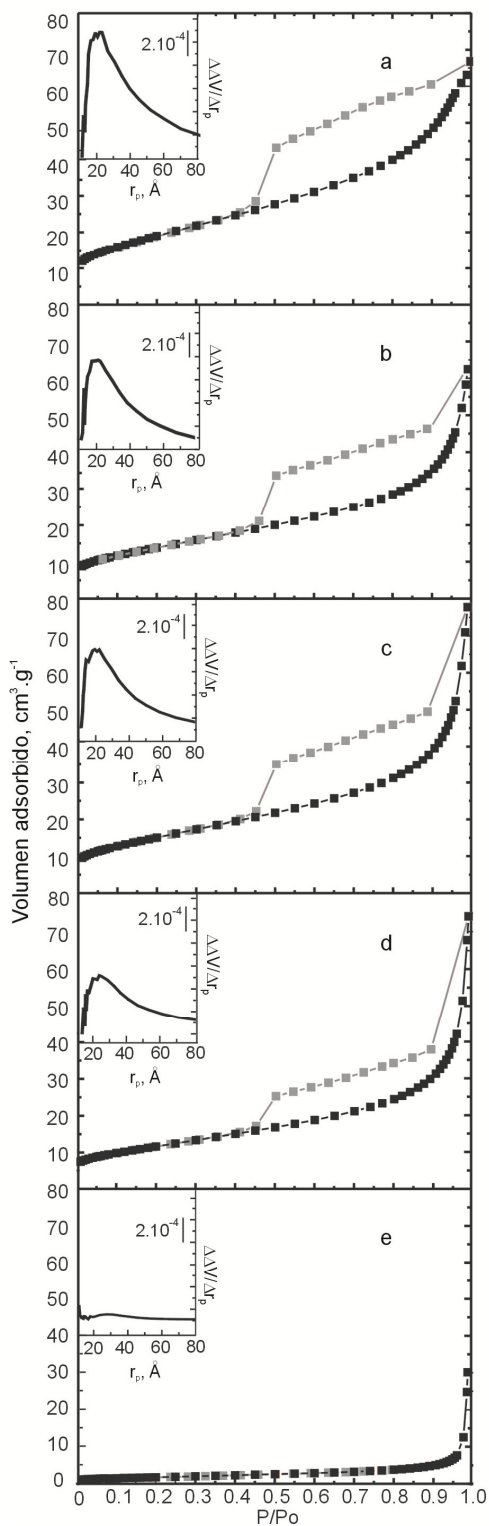


Figura 2.15. Isothermas de adsorción de LN<sub>2</sub> a 77 K, en los soportes OC a) OC-CeO<sub>2</sub>DC, b) OC-ZnCe05DC, c) OC-ZnCe1DC, d) OC-ZnCe2DC, e) OC-ZnODC.

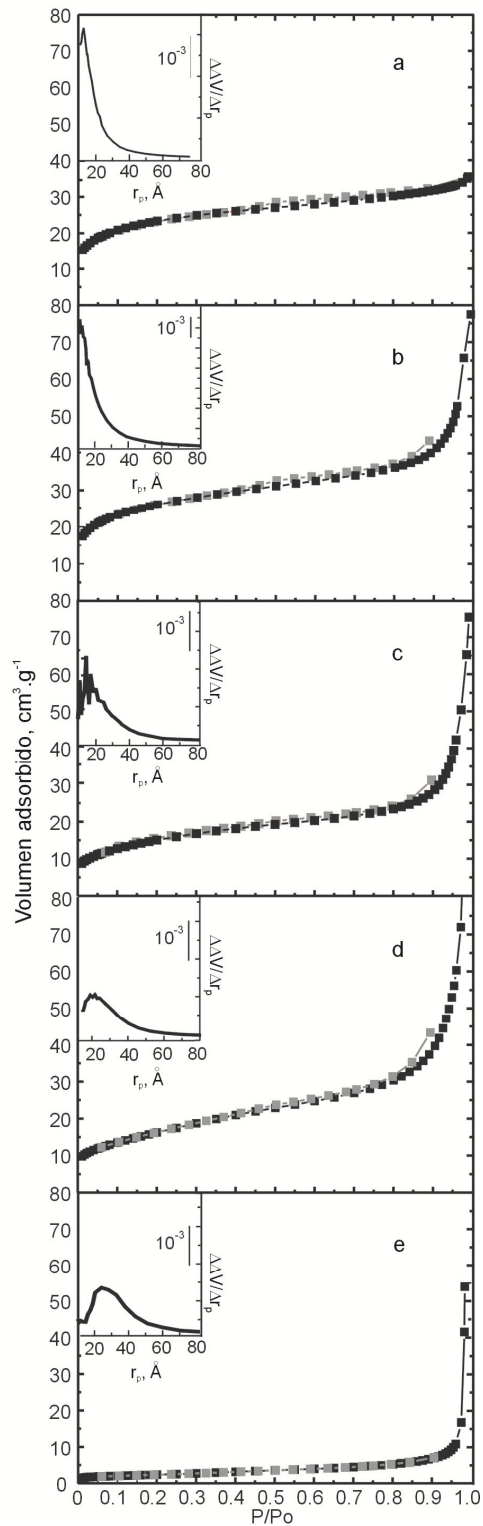


Figura 2.16. Isothermas de adsorción de LN<sub>2</sub> a 77 K, en los soportes CC. a) CC-CeO<sub>2</sub>DC, b) CC-ZnCe05DC, c) CC-ZnCe1DC, d) CC-ZnCe2DC, e) CC-ZnODC.

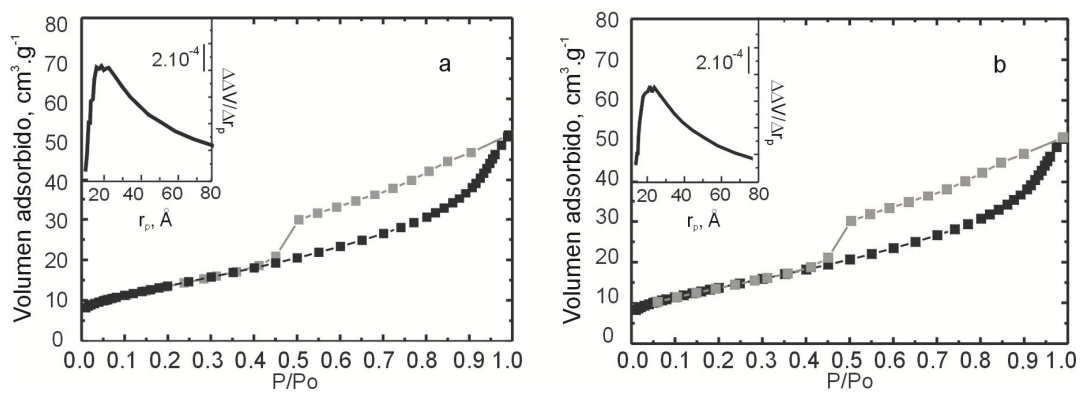


Figura 2.17. Isothermas de adsorción de LN<sub>2</sub> a 77 K, en los soportes OI a) OI-ZnCe04DC y b) OI-ZnCe1DC.

El primero, denominado 'mecanismo de poro único', puede considerarse puramente termodinámico y es debido a la formación del menisco líquido (fase metaestable). Este mecanismo está caracterizado por una caída abrupta del volumen sorbido en la rama de desorción. El segundo mecanismo es más complejo y se presenta como resultado de la interconectividad entre los poros, generando ciclos de histéresis menos pronunciados que en el caso anterior.

Así, en el caso de las muestras OC, predomina el sistema de poro único, mientras que en las muestras CC se observan ciclos de histéresis con pendientes suaves, las que posiblemente estén constituidas por una red de poros interconectados. Cabe destacar que en las muestras de ZnO, tanto OC como CC, y en las muestras compuestas con mayor cantidad de ZnO, es decir CC-ZnCe2DC y CC-ZnCe1DC no fue posible realizar una asignación morfológica en base a los criterios antedichos debido que no se observaron ciclos de histéresis.

En la Tabla 2.4 se presentan los resultados obtenidos del cálculo de áreas específicas empleando el método de la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller ( $S_{\text{BET}}$ ). A partir de las isotermas, se determinó la distribución de tamaños de poros, el volumen de poro y el diámetro promedio de poro utilizando los datos de la rama de adsorción de cada una.

En general, los tamaños de poro indicaron óxidos con características meso-macro porosas y congruentes con los resultados encontrados en XRD, presentando volúmenes de poro entre  $0.04$  y  $0.18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Cabe destacar, además, que las superficies específicas de los óxidos compuestos obtenidos mediante los métodos OC y CC, respectivamente, decrecen desde  $67$  y  $83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  en el cerio puro hasta  $40$  y  $58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  con la incorporación progresiva de cinc en la formulación (máxima relación atómica empleada:  $\text{Zn/Ce} = 2 \text{ at./at.}$ ).

En general, las  $S_{\text{BET}}$  de los ZnO comerciales presentan valores entre  $1$ - $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Los óxidos de cinc puros de alta superficie específica presentan una pobre estabilidad térmica. Audebrand y col. [27] realizaron un estudio detallado de las propiedades microestructurales de polvos nanocristalinos de ZnO, producidos por descomposición térmica de cuatro precursores diferentes (entre ellos la hidrocincita y el oxalato de cinc). Estos autores demostraron que con el aumento de la temperatura, se produjo un aumento del tamaño de cristalito y a su vez una modificación de la relación de aspecto de forma (razón diámetro-altura) dependiente de la naturaleza del precursor empleado. Los valores de superficie específica de ZnO reportados en dicho trabajo, independientemente del precursor empleado, fueron bajos y disminuyeron drásticamente con la temperatura.

Tabla 2.4. Propiedades morfológicas de los materiales estudiados.

Material	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{p}}^{\text{b}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$d_{\text{p}}^{\text{c}}$ (nm)	$d_{\text{p}}\text{ZnO}^{\text{d}}$ (nm)		$d_{\text{p}}\text{CeO}_2^{\text{d}}$ (nm)	
				A	B	A	B
OC-CeDC	67	0.10	6	-	-	13.2	158.9
OC-ZnCe05DC	49	0.09	8	67.1	141.5	14.7	137.3
OC-ZnCe1DC	53	0.11	9	48.5	131	12.8	136
OC-ZnCe2DC	40	0.11	10	48.2	160.5	14.2	143.3
OC-ZnDC	6	0.04	29	87	198.8	-	-
CC-CeDC	83	0.05	4	-	-	12.4	-
CC-ZnCe05DC	63	0.05	14.3	31.4	110.5	10.1	121.7
CC-ZnCe1DC	54	0.10	12	38.4	117.4	11.7	100.2
CC-ZnCe2DC	58	0.18	16	30.9	127.7	10	95.1
CC-ZnDC	8	0.06	38	78.9	-	-	-
OI-ZnCe0.4DC	52	0.08	6	-	-	-	-
OI-ZnCe1DC	48	0.08	6	100	-	-	-

<sup>a</sup> Superficie específica BET ( $\text{LN}_2$ ).

<sup>b</sup> Volumen de poro.

<sup>c</sup> Diámetro de poro empleando el método Barrett- Joyner- Halenda (BJH).

<sup>d</sup> Tamaño de partícula cristalina de ZnO y  $\text{CeO}_2$  medidos por XRD, empleando MAUD para el refinamiento de los datos.

A: Calcinado a 723 K; B: Calcinado a 1173 K

Por ejemplo, para los ZnO provenientes de la descomposición de hidrocincita a 733 K se registraron valores de  $18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , mientras que a 998 K registraron valores de  $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Así, teniendo en cuenta los resultados de las características morfológicas de los precursores (soportes) catalíticos sintetizados (materiales de áreas específicas de igual rango, con diámetros de poro suficientes como para minimizar efectos difusivos intrapartícula, etc.), se espera que el grado de intimidad logrado entre el  $\text{CeO}_2$  y el ZnO en las formulaciones compuestas permita contrastar los (eventuales) desempeños catalíticos disímiles sobre una base racional, una vez que se incorpora la función metálica proporcionada por el paladio.

## 2.4 Sumario

Se estudió la síntesis de  $\text{CeO}_2$ , ZnO y materiales compuestos ( $\text{ZnO-CeO}_2$ ) preparados en un amplio rango de relaciones atómicas Zn/Ce (0.5, 1 y 2) por dos métodos de coprecipitación usando diferentes agentes precipitantes: dimetiloxalato en medio orgánico y carbonato de amonio en medio acuoso.

Las sales obtenidas y su descomposición térmica en atmósfera oxidante fueron exhaustivamente caracterizadas por TG, DSC, XRD, TPO-MS y TPO-IR. Esta caracterización permitió establecer las ecuaciones de descomposición de cada una de las series para dar finalmente los precursores/soportes catalíticos deseados.

Partiendo de oxalato o carbonato y luego de las transformaciones térmicas, estas sales conducen, en el caso de los materiales compuestos, a la formación de *nanocomposites* de  $\text{ZnO-CeO}_2$  finamente granulados, postulándose que el ZnO se encuentra en parte amorfo y en la superficie -en íntimo contacto- con los nanocristales de  $\text{CeO}_2$ , al menos para la serie CC.

Adicionalmente se preparó una dupla de soportes donde el ZnO se incorporó por impregnación sobre  $\text{CeO}_2$  (ex-OC), con valores de cubrimiento de ZnO iguales a 0.4 y 1 de monocapa teórica.

Finalmente, la caracterización morfológica de los diferentes óxidos sintetizados indicó que por ser todos ellos mesoporosos y poseer superficies específicas similares (si bien moderadas tan solo), su empleo conjunto como soportes permitirá racionalizar fundadamente los desempeños catalíticos encontrados en el reformado de metanol para la producción de hidrógeno.

---

## 2.5 Referencias

- [1] A. Trovarelli; "Catalysis by ceria and related catalysts", Catalytic Science Series- Vol. 2 Imperial College Press, Londres (2002).
- [2] L. A. Bruce, M. Hoang, A. E. Hughes, T. W. Turney; "Surface area control during the synthesis and reduction of high area ceria catalyst supports", Appl. Catal., A, 134 (1996) 351-362.
- [3] X. Guangwei, L. Laitao, L. Changguan, Y. Xiaomao; "Synthesis of mesoporous ZnO (m-ZnO) and catalytic performance of the Pd/m-ZnO catalyst for methanol steam reforming", Energ. Fuels, 23 (2009) 1342-1346.
- [4] D. Musić, M. Dragcević, Maljković, S. Popović; "Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide", Mater. Chem. Phys., 347 (2002) 1-2, 324-332.
- [5] Y. He; "A novel solid-stabilized emulsion approach to CuO nanostructured microspheres", Mater. Res. Bull., 42 (2007) 190-195.
- [6] Y. He; "Nanostructured CeO<sub>2</sub> microspheres synthesized by a novel surfactant-free emulsion", Powder Technol., 155 (2005) 1-4.
- [7] Y. He; "Preparation of polyaniline/nano-ZnO composites via a novel Pickering emulsion route", Powder Technol., 47 (2004) 59-63.
- [8] Y. He, X. Yu, T. Li, L. Yan, B. Yang; "Preparation of CeO<sub>2</sub>/ZnO nanostructured microspheres and their catalytic properties", Powder Technol., 166 (2006) 72-76.
- [9] R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, T. Sato; "Synthesis and UV-shielding properties of ZnO- and CaO-doped CeO<sub>2</sub> via soft solution chemical process", Solid State Ionics, 151 (2002) 235-241.
- [10] R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, T. Sato; "UV-shielding properties of zinc oxide-doped ceria fine powders derived via soft solution chemical routes", Mater. Chem. Phys., 75 (2002) 39-44.
- [11] S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, K. Tahira, S. Yoshida, R. Li, S. Yin, T. Sato; "Synthesis and UV-shielding properties of metal oxide doped ceria via soft solution chemical processes", Int. J. Inorg. Mater., 3 (2001) 1003-1008.

- 
- [12] S. Sato, K. Koizumi, F. Nozaki; "Ortho-selective methylation of phenol catalyzed by CeO<sub>2</sub>-MgO prepared by citrate process", *J. Catal.*, 178 (1998) 264-274.
- [13] B. G. Mishra, G. Ranga Rao; "Promoting effect of ceria on the physicochemical and catalytic properties of CeO<sub>2</sub>-ZnO composite oxide catalysts", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 243 (2006) 204-213.
- [14] X. Zhang, P. Shi; "Production of hydrogen by steam reforming of methanol on CeO<sub>2</sub> promoted Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *J. Mol. Catal. A*, 194 (2003) 99-105.
- [15] R. A. Dagle, Y. H. Chin, Y. Wang; "The effects of PdZn crystallite size on methanol steam reforming", *Top. Catal.*, 46 (2007) 358-362.
- [16] E. S. Ranganathan, S. K. Bej, L. T. Thompson; "Methanol steam reforming over Pd/ZnO and Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts", *Appl. Catal., A*, 289 (2005) 153-162.
- [17] C. Castellano, Y. Liu, A. Moini, G. S. Koermer, R. J. Farrauto; U.S. Pat. 7,569,511B2 August 4, (2009).
- [18] Q. Zhang, R. J. Farrauto; "A PdZn catalyst supported on stabilized ceria for stoichiometric methanol steam reforming and hydrogen production", *Appl. Catal., A*, 395 (2011) 64-70.
- [19] K. O. Hartman, I. C. Hisatsune; "The kinetics of oxalate ion pyrolysis in a potassium bromide matrix", *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 392- 396.
- [20] J. Fujita, A. E. Martell, K. Nakamoto; "Infrared spectra of metal chelate compounds. VI. A normal coordinate treatment of oxalato metal complexes", *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 324-331.
- [21] J. A. Goldsmith, S. D. Ross; "Factors affecting the infrared spectra of some planar anions with D<sub>3h</sub> symmetry- III. The spectra of rare-earth carbonates and their thermal decomposition products", *Spectrochim. Acta, Part A*, 23 (1967) 1909-1915.
- [22] M. C. Hales, R. L. Frost; "Synthesis and vibrational spectroscopic characterisation of synthetic hydrozincite and smithsonite", *Polyhedron*, 26 (2007) 4955-4962.
- [23] M. Castellano, E. Matijević; "Uniform colloidal zinc compounds of various morphologies", *Chem. Mater.*, 1 (1989) 78-82.

- 
- [24] D. J. Kim; "Lattice parameters, ionic conductivities, and solubility limits in fluorite-structure  $\text{MO}_2$  oxide ( $M = \text{Hf}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Th}^{4+}, \text{U}^{4+}$ ) solid solutions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 1415-1421.
- [25] K. S. W. Sign, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska; "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603-619.
- [26] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1991-1992, 72<sup>nd</sup> Edition, USA, 1991.
- [27] N. Auderbrand, J. P. Auffrédic, D. Louër; "X-ray diffraction study of the early stages of the growth of nanoscale zinc oxide crystallites obtained from thermal decomposition of four precursors. General concepts on precursor-dependent microstructural properties", *Chem. Mater.*, 10 (1998) 2450-2461.
- [28] R. A. Young; "The Rietveld Method" International Union of Crystallography, Oxford Science Publications (1995) New York, USA.
- [29] A.J. Guinier; "Imperfection of crystal lattices as investigated by the study of X-ray diffuse scattering", *Proc. Phys. Soc.*, 57 (1945) 310-324.



---

## III. Caracterización de Pd soportado por quimisorción de CO

### 3.1 Introducción

Los estudios espectroscópicos de adsorción de moléculas sonda no son únicamente de gran importancia para el entendimiento de mecanismos de reacción, sino que también otorgan información acerca de la estructura y propiedades de la superficie de los catalizadores. Frecuentemente se emplea la adsorción de moléculas sonda precisamente para caracterizar las propiedades ácido-base o redox de tales superficies. Por FTIR se sabe que la coordinación de la molécula de CO con sitios catiónicos desplaza a mayores valores la frecuencia de estiramiento  $\nu(\text{CO})$  respecto de la molécula gaseosa ( $2143 \text{ cm}^{-1}$ ), permitiendo así la evaluación de la fuerza de los sitios ácidos de Lewis [1]. Asimismo, el monóxido de carbono también ha sido ampliamente utilizado como molécula sonda para inferir 'en forma directa' acerca de la formación de aleaciones superficiales de Pd con otros metales que no quimisorben CO o, al menos, para detectar sitios de Pd "aislados" (es decir, distanciados geométricamente). Para tal fin se ha empleado espectroscopia infrarroja (IR) en el estudio de la quimisorción de CO, donde la sola presencia de la banda de estiramiento del CO adsorbido linealmente ( $\text{CO}_L$ ), o la ausencia de la/s banda/s de CO di-coordinado ( $\text{CO}_B$ ), o múltiplemente coordinado ( $\text{CO}_H$ ), se consideran como un revelador de la aislación superficial de átomos de Pd. Estas estrategias, vinculadas con otras técnicas (XPS, EXAFS, HRTEM), han sido empleadas para el estudio de aleaciones sobre monocristales y metales no soportados (Au-Pd [2], Ag-Pd [3], Pt-Pd [4], Pd-Ga [5,6] y Pd-

---

Zn [7]), como así también sobre catalizadores de Pd soportado [9-11]. En particular, Lebarbier y col. [7,8] analizaron el efecto de diferentes atmósferas gaseosas (oxidante, reductora y de reacción –SRM-) sobre catalizadores de Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleando espectroscopia IR para el estudio de la adsorción de CO como molécula sonda. Estos resultados fueron interpretados a la luz de la formación de una aleación PdZn.

Resulta entonces razonable esperar que el estudio de la adsorción CO por IR in situ sea capaz de revelar algunos indicios sobre la eventual presencia y naturaleza de superficies (bi)metálicas en los catalizadores donde el Pd esté soportado sobre los materiales obtenidos en el capítulo anterior (ZnO (-) CeO<sub>2</sub>), para lograr un conocimiento más profundo del sistema y su posible impacto en la reacción de SRM.

Los óxidos de cinc y cerio han sido ampliamente estudiados con espectroscopia IR empleando moléculas sonda tales como metanol [12], CO [13], CO<sub>2</sub> [1] y NO [14]. Recientemente Penkova y col. [13] han reportado un estudio de quimisorción de CO empleando FTIR sobre el efecto del dopaje de Zn en la estructura del cerio. Estos autores propusieron que la adsorción consecutiva de CO a 100 K, producía modificaciones irreversibles en la superficie resultando en la aglomeración de los cationes de cinc, siendo esto un aspecto clave en el proceso de oxidación de CO.

Previamente, en el Capítulo anterior se estableció que no se observó la formación de una solución sólida de Ce-Zn en los soportes aquí evaluados, por lo que se espera que la incorporación de ZnO en la matriz de CeO<sub>2</sub> no modifique las propiedades de las redes individuales (por ejemplo, vacancias de oxígeno en la red del CeO<sub>2</sub> por adición de iones Zn en la red del óxido de cerio).

Además, y debido a que el CO<sub>2</sub> es un producto de la reacción de SRM que interacciona fuertemente tanto con el CeO<sub>2</sub> como con el ZnO formando carbonatos [15-20], se decidió también evaluar el efecto de la preadsorción de CO<sub>2</sub> sobre la quimisorción del CO en la fase metálica. Como se verá más adelante, la sorción de CO<sub>2</sub> ha sido también capaz de develar, junto con resultados de XRD del capítulo anterior, aspectos conformacionales cualitativos de los diferentes soportes.

Por consiguiente, y con el objeto de comprender cuales son las características esenciales que hacen destacables los catalizadores basados en el sistema binario Pd-Zn, se decidió explorar los materiales mediante el empleo de CO/CO<sub>2</sub> como reveladores superficiales.

---

Las complicaciones de los catalizadores bimetálicos resultan de la complejidad estructural de las aleaciones, generando grados de libertad adicionales sensibles al entorno tales como segregación superficial y arreglos geométricos específicos de los componentes de metal sobre las superficies.

La dispersión metálica, mejor descrita como fracción metálica expuesta (FE), es un parámetro crucial de los catalizadores metálicos, dado que generalmente se puede correlacionar con el sitio activo de la reacción de interés.

En el caso de metales puros, la determinación de la dispersión o fracción metálica expuesta se puede inferir a partir de medidas del tamaño de las partículas metálicas. Generalmente, como métodos directos, suelen emplearse microscopias electrónicas -de transmisión o barrido- (TEM o HRTEM, SEM-HAADF, etc.), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD) o bien dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS). Sin embargo, estas poderosas técnicas no pueden ser aplicadas universalmente a todos los catalizadores, requieren análisis cuidadosamente detallados y en general examinan los catalizadores en ausencia de gases reactivos que pueden inducir reconstrucciones de la superficie metálica [21].

Cuando se forman partículas bimetálicas la situación es más compleja, en tanto que las medidas de distribución de tamaño de partículas por técnicas no selectivas (tales como HRTEM, contraste Z, HAADF), suelen ser laboriosas y complicadas en su interpretación y análisis, lo que no permite inferir con exactitud la fracción metálica expuesta de un metal en particular.

Por otro lado, cabe cuestionarse qué significa -y qué impacto tiene en la determinación de los sitios activos en una reacción- la dispersión de un dado metal en una partícula bimetálica que depende de su entorno.

Todo esto indica la necesidad de emplear técnicas de medición de la FE selectivas hacia Pd.

Frecuentemente se emplean técnicas físicas y químicas para la caracterización de partículas bimetálicas [22-27]. Al respecto, Rodríguez [22] estudió la interacción de la molécula de CO sobre aleaciones PdZn empleando espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y ensayos de desorción a temperatura programada (TPD) en films de PdZn soportados sobre Ru(001). Se observó que las superficies de PdZn ricas en Zn presentaban valores de energía de enlace de Pd-CO entre 12-16 kcal.mol<sup>-1</sup> menores que aquellos valores encontrados en superficies de Pd puras. Estos resultados indicaron que

---

las perturbaciones electrónicas inducidas por Zn sobre la superficie de Pd metálico reducían la habilidad de quimisorber CO del Pd, por debilitamiento de las interacciones del enlace Pd(4d)–CO(2 $\pi^*$ ). Asimismo, se indicó que el Zn no adsorbe CO a 100 K o temperaturas superiores [13]. Considerando estas observaciones, se esperan diferencias en los procesos de quimisorción de CO sobre las partículas de Pd aleadas y no.

Por su parte, Föttinger y col. [26] realizaron experiencias *in-situ* de QEXAFS en condiciones de reacción de SRM sobre nanopartículas de Pd (7.5 %p/p) impregnado sobre ZnO (aprox. 2-3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). En las mismas se corroboró que tanto en condiciones reductoras (H<sub>2</sub>, 623 K) como de reacción SRM se formaba la aleación de afuera hacia adentro, mientras que en condiciones oxidativas (O<sub>2</sub>, 573 K), la aleación se rompía, para dar ZnO y Pd<sup>0</sup>. Las nanopartículas de PdZn mostraron adaptación dinámica al entorno reactivo, por lo que estos cambios presentaban reversibilidad.

De lo anterior, resulta razonable considerar técnicas que permitan cuantificar la fracción metálica expuesta mediante el empleo, por ejemplo, de moléculas sonda que se quimisorban selectivamente sobre sitios de interés. Para el caso de metales nobles se emplean frecuentemente H<sub>2</sub> y/o CO. Estos procedimientos han sido cuidadosamente revisados por Bernal y col. [28] en metales nobles depositados sobre óxido de cerio ('ceria') u óxidos mixtos basados en ceria.

En el caso de la quimisorción de H<sub>2</sub>, la presencia del fenómeno de *spillover* de H desde el Pd hacia el soporte, aún a temperatura ambiente, representa el mayor inconveniente. Por ejemplo, las experiencias de quimisorción de H<sub>2</sub> sobre Pd/CeO<sub>2</sub> realizadas por Bernal y col. [28] indicaron que grandes cantidades de H<sub>2</sub> pueden ser transferidas al CeO<sub>2</sub> aún a 298 K. En consecuencia, la relación H<sub>3</sub>/Pd (átomos de H adsorbidos superficialmente por átomos de Pd totales) determinada en experimentos convencionales de quimisorción sobreestima la dispersión metálica [28,29,30]. Por otro lado, Lavalley y col. [31] reportaron que el H<sub>2</sub> se quimisorbe disociativamente sobre el ZnO a 100 y a 300 K, generando una complicación adicional para la determinación de la fracción metálica expuesta de Pd por quimisorción de H<sub>2</sub>, sobre los materiales que contienen ZnO.

Sin embargo y pese a ello se han realizado estudios sobre partículas de PdZn, donde se intentó minimizar el efecto de *spillover* de hidrógeno desde el Pd hacia el soporte, realizando las determinaciones a bajas temperaturas (e.g.: 191 K) [32,33]. También, algunos trabajos han reportado la quimisorción de H<sub>2</sub> a 'altas temperaturas' (373 K) [10,11,34]. Estas propuestas no arrojan datos concluyentes para la selección de una

---

temperatura óptima que asegure la eliminación completa del efecto de *spillover* desde partículas de Pd.

Por su parte, la interpretación de los datos de quimisorción de CO, tal como en el caso del H<sub>2</sub>, no se encuentra libre de complicaciones. Además de los problemas relacionados con la estequiometría de adsorción sobre el metal, se sabe que la ceria puede quimisorber grandes cantidades de CO [28,35] y que la cantidad quimisorbida es sensible al estado de oxidación del cerio, cuyo grado es generalmente desconocido.

Holmgren y col. [36,37] reportaron que la formación de especies carbonatos sobre la superficie del soporte de CeO<sub>2</sub> era suprimida disminuyendo la temperatura de adsorción del CO a 195 K.

Takeguchi y col. [38] evaluaron la fracción metálica expuesta sobre sus catalizadores pretratados de Pt, Pd y Rh (1-5 %p/p) soportados en CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>, Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante pulsos de CO. El tratamiento previo consistió en una reducción a altas temperaturas - (5%) H<sub>2</sub>/Ar, 673 K- y posterior dosificación secuencial de O<sub>2</sub> – CO<sub>2</sub> – He – (5%) H<sub>2</sub> /Ar – He, a temperatura ambiente. Según los autores, el pretratamiento de adsorción de CO<sub>2</sub> suprimió la adsorción de CO sobre la superficie de CeO<sub>2</sub>, pudiéndose de esta forma determinar la cantidad de CO adsorbida selectivamente sobre el Pt.

Considerando estos trabajos previos y debido al amplio desarrollo de catalizadores basados en cerio, queda claro que debe establecerse un apropiado y cuidadoso protocolo de tratamiento para que las medidas de fracción metálica expuesta resulten reproducibles y ‘reales’ respecto de lo que se quiere medir, en este caso Pd superficial.

En suma, los antecedentes bibliográficos indican que los métodos de quimisorción de H<sub>2</sub> y CO tradicionales deben ser adaptados para la determinación del número de sitios Pd superficiales en las partículas bimetálicas PdZn soportadas en materiales que contienen CeO<sub>2</sub> [28] y que, entonces, la elección de un método que permita la determinación de la FE en esos sistemas catalíticos no es trivial. Para ello, en este capítulo se medirá la fracción metálica expuesta empleando un procedimiento adaptado a los resultados del estudio de la adsorción de CO<sub>2</sub>.

## 3.2 Experimental

### 3.2.1 Reactivos

Los gases empleados, He (INDURA, 99.999%), N<sub>2</sub> (INDURA, 99.999%), H<sub>2</sub> (INDURA 99.999%), CO (AGA grado investigación, 99,99%) y CO<sub>2</sub> (AGA, 99,996%), fueron purificados empleando trampas de MnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y tamiz molecular (3Å Fisher Co.) para eliminar las impurezas de oxígeno y agua, respectivamente. Asimismo se emplearon mezclas patrón de CO(1%)/He y CO<sub>2</sub>(1%)/He provistas por AGA (calidad 99.999 %) sin purificación ulterior.

### 3.2.2 Materiales

La incorporación de paladio sobre los soportes de las series CC y OC cuyas características morfológicas se detallan en el Capítulo II (Tabla 2.4, pag. 92), se realizó por impregnación a humedad incipiente, incorporando 2 %p/p de Pd con una solución de Pd(AcO)<sub>2</sub> (Sigma Chemical, 99.97% Pd) en acetona. Los precursores húmedos fueron secados en vacío a 333 K por 2 h y luego calcinados bajo flujo de O<sub>2</sub> (20%)/N<sub>2</sub> (100 cm<sup>3</sup><sub>NTP</sub> min<sup>-1</sup>) en un reactor de vidrio, calentando desde 298 a 673 K (2 h) a β= 3 K min<sup>-1</sup> para obtener el óxido de paladio disperso en la superficie de los óxidos. Todos los materiales sintetizados se molieron y tamizaron (reteniendo la fracción entre 80-40 mesh) y se almacenaron en desecador.

En particular sobre los soportes OI [obtenidos por impregnación de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O sobre CeO<sub>2</sub> ex-OC y calcinado posterior en flujo pasante de O<sub>2</sub>(20%)/N<sub>2</sub> de 298 a 673 K con una rampa de 3 K min<sup>-1</sup> y mantenimiento a 673 K, 2h] se adicionó 1 %p/p de Pd para evaluar el efecto de la modificación del contenido de Pd sobre preparaciones que contenían una cantidad de ZnO superficial establecida.

En el presente Capítulo se emplean solo aquellos catalizadores que resultaron más promisorios durante su evaluación en condiciones de SRM (Capítulo IV, Figs. 4.6 - 4.9, pag. 181-183). Es decir, aquéllos en los cuales el Pd se depositó sobre los soportes CC-ZnCe05 y OI-ZnCe04, que a partir de ahora se indicarán como Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> [para el material co-precipitado con relación Zn/Ce= 0.5 (ex-CC) con una carga de 2 %p/p de Pd] y como Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> [para indicar el material obtenido por impregnación del ZnO sobre CeO<sub>2</sub>, con 1 %p/p Pd], respectivamente. Asimismo, se evaluaron los materiales con

---

paladio depositado sobre los óxidos puros, Pd/CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO cuyos soportes provienen de la co-precipitación con carbonatos (ex-CC), conteniendo 2 %p/p de Pd en cada caso.

### 3.2.3 Sortometría

Previamente a la medición de la superficie específica, los catalizadores se redujeron y pasivaron *ex situ*. El pretratamiento reductor consistió en hacer pasar un flujo de H<sub>2</sub> (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) hasta 623 K ( $\beta = 2$  K.min<sup>-1</sup>) sobre una alícuota (0.250 g) del catalizador seco (en estufa a 373 K, 2 h), manteniéndose 1 h a esta temperatura con posterior enfriamiento en flujo de He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>). Una vez alcanzada la temperatura ambiente se barrió con N<sub>2</sub> (INDURA, 99,998%, 10 ppm O<sub>2</sub>) a 150 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> durante 1 h y posteriormente se incrementó la concentración de oxígeno hasta 50 ppm mediante la incorporación de 1 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> de una mezcla patrón de O<sub>2</sub>(1%) /He a la corriente de N<sub>2</sub>, manteniéndose esta condición durante 45 min. Luego los catalizadores fueron expuestos a la atmósfera. Los catalizadores así reducidos y pasivados se guardaron en desecador antes de las medidas de superficie específica.

Se obtuvieron isothermas de sorción de N<sub>2</sub> líquido a 77 K con un equipo Micromeritics modelo ASAP 2000. Las muestras calcinadas, reducidas y pasivadas fueron desgasadas bajo vacío dinámico (presión base =  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Pa) a 393 K durante aprox. 4 h. La superficie específica de cada material se determinó mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (S<sub>BET</sub>) en el rango de P/P<sub>0</sub> = 0.05 – 0.3 y la distribución de tamaño de poros se calculó usando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) empleando la rama de adsorción.

### 3.2.4 Adsorción estática de CO y CO<sub>2</sub>

La adsorción de CO y CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente se estudió por espectroscopia infrarroja (IR) empleando un espectrofotómetro Magna Nicolet 550 serie II con detector MCT-A, en el modo de transmisión. Pastillas autosoportadas (aprox. 30 mg, 4 ton.cm<sup>-2</sup>) se colocaron en una celda de IR de transmitancia calefaccionada, con ventanas de NaCl refrigeradas con agua. Dicha celda se conectó a un *manifold* para la manipulación de gases y vacío (presión de base =  $1.33 \cdot 10^{-4}$  Pa). Los espectros se adquirieron cada 2 min promediando 100 barridos (resolución = 4 cm<sup>-1</sup>) y se normalizaron por el peso de la pastilla.

Antes de las medidas de adsorción, los catalizadores fueron pretratados *in situ* bajo flujo de  $H_2$  ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) calentando desde 298 K hasta la temperatura de reducción (423, 473, 523 y 623 K en cada caso) a  $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , y se mantuvieron a esta última temperatura durante 1 h. Luego los catalizadores fueron evacuados a 623 K (30 min) y se enfriaron hasta temperatura ambiente (RT). Los soportes recibieron el mismo tipo de tratamiento, pero fueron pre-reducidos sólo a la más alta temperatura de trabajo (623 K). Luego se emplearon dos protocolos para el estudio de la adsorción estática de CO y  $CO_2$  a 298 K.

En el primer caso (protocolo A) se adsorbió CO sobre los materiales pre-reducidos a diferentes temperaturas, y posteriormente se analizó el efecto de la re-adsorción de CO sobre dichos materiales previa limpieza mediante evacuación y calentamiento. La secuencia experimental fue: i) adsorción de CO a 10 y 50 Torr (10 min, 298 K), ii) vacío (5 min, 298 K), iii) calentamiento bajo vacío hasta 623 K (30 min,  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ), iv) enfriamiento bajo vacío hasta 298 K, y v) (re)adsorción de CO idem i). Se estudiaron muestras individuales para cada temperatura de pre-reducción.

En el segundo caso (protocolo B), se estudió la adsorción de  $CO_2$  y a continuación se evaluó el efecto de la pre-adsorción de  $CO_2$  sobre la adsorción de CO evacuando previamente la celda. Los pasos secuenciales fueron: i) adsorción de  $CO_2$  a 10, 50, 70 y 100 Torr (10 min, 298 K), ii) evacuación (30 min, 298 K), y iii) adsorción de CO a 10 y 50 Torr (10 min, 298 K). Esquemas simplificados de los protocolos experimentales empleando como temperatura de reducción 623 K se indican en las Figuras 3.1 y 3.2.

### 3.2.5 Adsorción dinámica de CO

Los catalizadores que se estudiaron mediante estos experimentos fueron Pd/CeO<sub>2</sub>, Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>. La muestra de Pd/ZnO no se consideró debido a que el material soporte presentó la baja superficie específica, exhibiendo muy baja sensibilidad de señal FTIR en la quimisorción de CO en las muestras reducidas a 623 K. Se espera que la dispersión de Pd en este material sea baja, debido a la elevada relación carga metálica/superficie (2% p/p Pd dispersos en  $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  de soporte) y al empleo de un método tradicional de deposición (impregnación a humedad incipiente).

Para estudiar la adsorción dinámica de CO se empleó un único protocolo utilizando temperatura programada (TPA-CO). Los materiales fueron previamente reducidos *in situ* bajo flujo de  $H_2$  ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) calentando desde 298 K hasta 623 K ( $\beta = 3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ), y se mantuvieron a esta última temperatura durante 1 h.



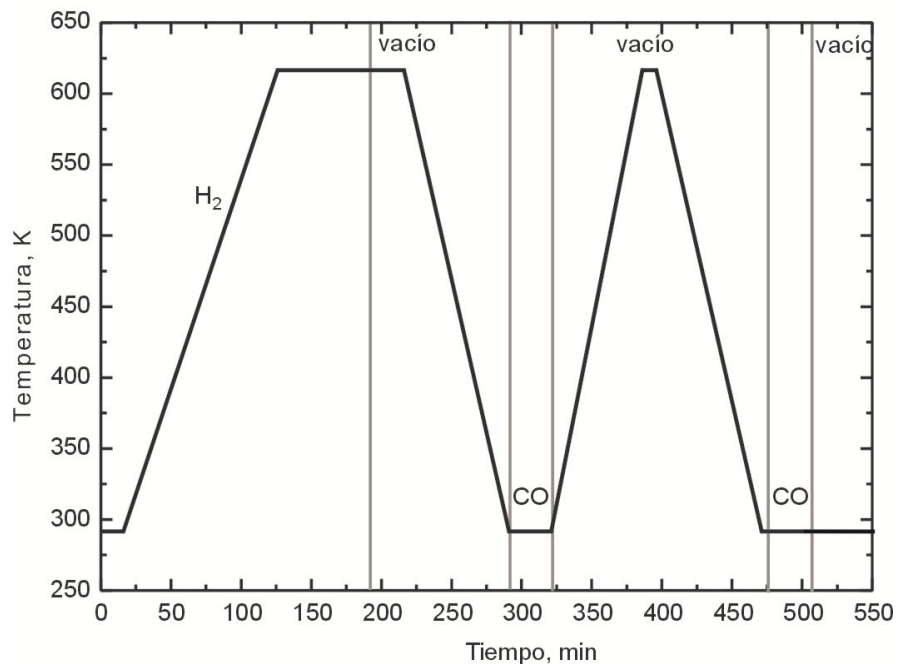


Figura 3.1. Esquema simplificado temperatura vs. tiempo de las experiencias de adsorción estática de CO, según el protocolo A: Adsorción de CO (10-50 Torr). La temperatura de reducción mostrada (623 K) es indicativa. Se realizaron experiencias adicionales pre-reduciendo a 423, 473 y 523 K y con una única adsorción de CO.

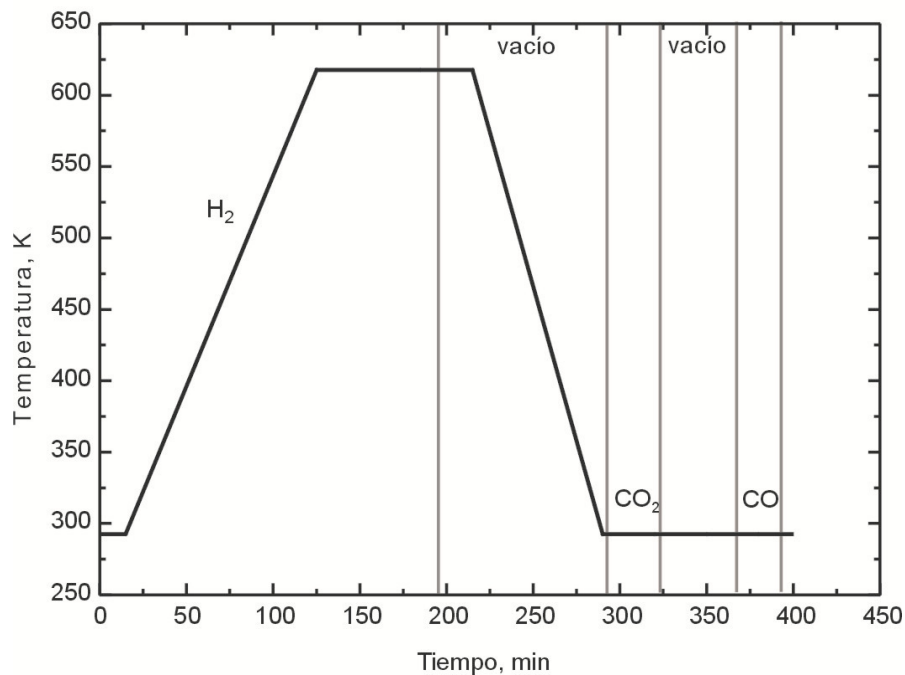


Figura 3.2. Esquema simplificado temperatura vs. tiempo de las experiencias de adsorción estática de CO según el protocolo B: Adsorción de CO<sub>2</sub> (10-50-70-100 Torr)/evacuación/CO (10-50 Torr) a RT.

---

Luego, los catalizadores reducidos fueron evacuados a 623 K (30 min) y enfriados bajo vacío hasta temperatura ambiente (RT). Posteriormente fueron expuestos a un flujo de CO(1%) /He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) a 298 K y calentados hasta 623 K a  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . En la Figura 3.3 se indica un esquema del tratamiento experimental.

Los espectros registrados en los incisos 3.2.4 y 3.2.5 se procesaron deconvolucionando las señales de interés, empleando funciones Lorentzianas para ajustar las bandas superpuestas y medir las áreas y/o intensidades de los picos.

A todos los espectros que se muestran en las diferentes figuras se les ha sustraído el *background* que corresponde a cada pastilla del material reducido, luego de ser evacuado y enfriado a 298 K.

La elección de las presiones de CO empleadas (10 y 50 Torr) se debió a que en las condiciones en las que se evaluó el desempeño catalítico en la reacción de SRM de estos materiales los mismos estuvieron expuestos a presiones parciales de monóxido de carbono dentro de dicho rango. Por ejemplo, si para las condiciones de trabajo empleadas en la evaluación catalítica se tuviera una selectividad a CO del 10%, esto correspondería a una presión parcial de CO igual a 7.6 Torr en el lecho catalítico (Capítulo IV).

### 3.2.6 Determinación de la fracción expuesta (FE) de Pd

Como se indicó en la introducción del presente capítulo, la determinación de la FE no resulta sencilla en sistemas que contienen  $\text{CeO}_2$ . Para tal fin se diseñó y elaboró un dispositivo para la determinación de FE empleando la quimisorción de CO por conmutación desde una corriente sin el adsorbato, teniendo en cuenta los resultados de las experiencias previas de adsorción de CO y  $\text{CO}_2$ .

Las medidas de adsorción de CO se realizaron a temperatura ambiente utilizando un reactor tubular de acero inoxidable (diámetro interno 3.5 mm), recubierto internamente con vidrio, empleando un detector de conductividad térmica (TCD).

Se utilizaron 50 o 100 mg de cada catalizador, diluido con cuarzo molido ( $80 < \text{mesh} < 40$ ) al 33 %p/p. Las muestras evaluadas (Pd/ZnO, Pd/ $\text{CeO}_2$ , Pd/ZnO- $\text{CeO}_2$ , Pd/ZnO/ $\text{CeO}_2$ ), junto con un blanco comparativo de Pd (2 %p/p)/ $\text{SiO}_2$  [Davison G-59,  $S_g = 250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ] fueron pretratadas *in situ* bajo flujo de  $\text{H}_2$  ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) de RT hasta la temperatura de reducción (623, 523, 473, 423 K) y se mantuvo 1 h a dicha temperatura.

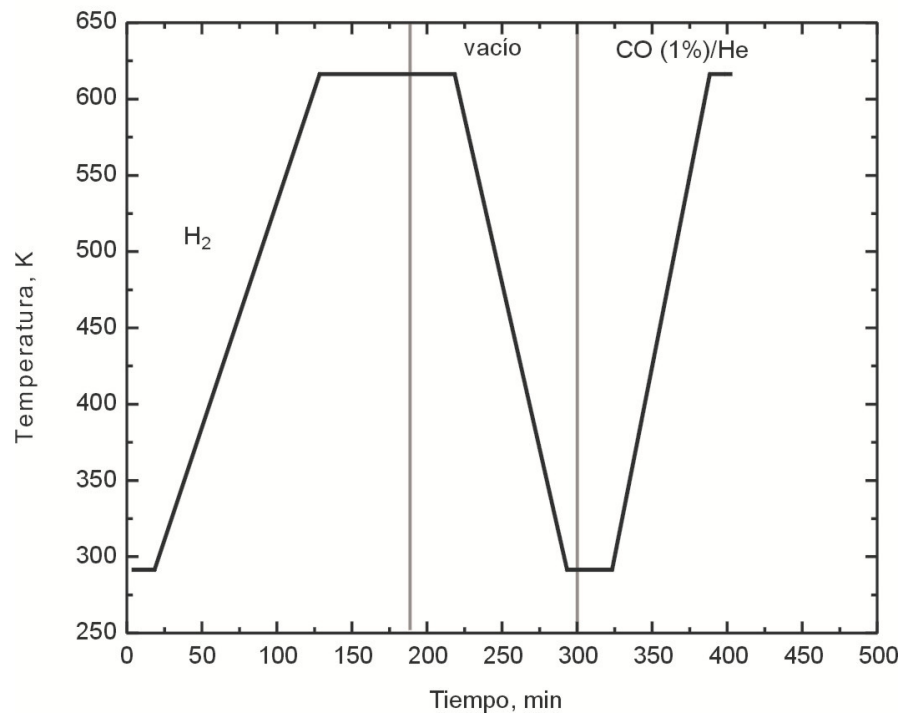


Figura 3.3. Esquema simplificado temperatura vs. tiempo de las experiencias de adsorción dinámica de CO (1%)/He.

Posteriormente se barrió con He a 623 K, 30 min, y se enfrió hasta temperatura ambiente. A continuación se saturó la superficie del soporte con una corriente de CO<sub>2</sub>(1%)/He durante 1 h (20 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) y se estableció el cero del detector.

El escalón de introducción de CO se realizó inyectando una corriente, previamente estabilizada, que contenía 1 ml.min<sup>-1</sup> de CO(1%)/He adicional. Las composiciones finales resultaron CO(0.047%)/CO<sub>2</sub>(0.95%)/He (21 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>), que pasaron por el reactor y posteriormente al detector (TCD).

La presión parcial de CO<sub>2</sub> durante la etapa de saturación fue de 8.4 Torr, mientras que durante el escalón de adsorción las presiones parciales de CO<sub>2</sub> y CO fueron de 7.9 y 0.4 Torr respectivamente. La presión parcial de CO<sub>2</sub> se escogió de manera tal que permitiera la saturación completa de los soportes. La presión parcial de CO se determinó en función de los moles de Pd de las muestras, considerando que se pudiesen observar cambios en las conductividades de los gases a la salida del reactor, respecto de los valores de la corriente de saturación y que la medida se realizase en tiempos razonables.

Las experiencias empleando blancos (soportes de cerio-cinc, SiO<sub>2</sub>, cuarzo molido, CeO<sub>2</sub>) mostraron una diferencia de señales (-1.2 mV) que se correspondió al cambio de conductividad debido a la introducción de la corriente ternaria CO(0.047%)/CO<sub>2</sub>(0.97%)/He al sistema respecto de la conductividad al circular el carrier CO<sub>2</sub>(1%)/He. Se confirmó además la ausencia de diferencias apreciables en la señal al cambiar el caudal de la corriente de CO<sub>2</sub>(1%)/He de 20 a 21 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>.

La cantidad de CO adsorbida se midió en base al lapso transcurrido entre la conmutación a la mezcla ternaria y el tiempo de irrupción del escalón de CO en la salida, multiplicando el caudal molar de CO alimentado al reactor por dicho lapso. La fracción metálica expuesta se calculó asumiendo una relación estequiométrica CO:Pd<sub>s</sub> de 1:1 molar (Pd<sub>s</sub>= paladio superficial).

### 3.2.7 Microscopía electrónica

Las imágenes HRTEM se obtuvieron en un microscopio de barrido electrónico STEM (JEOL, modelo JEM-2010 FasTEM) equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter) y microscopía de campo oscuro anular de amplio ángulo (por sus siglas en inglés, HAADF) o contraste Z. Los materiales fueron depositados sobre un portamuestras de Cu, mediante dispersión de una suspensión de los mismos en etanol.

Las muestras fueron pretratadas en flujo de H<sub>2</sub> (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) hasta 423 ó 623 K ( $\beta = 2$  K.min<sup>-1</sup>), manteniéndose 1 h a esta temperatura. Posteriormente se inyectó un flujo de He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) a 623 K, 15 min, y se procedió a enfriar el sistema en He. Una vez alcanzada la temperatura ambiente se barrió con N<sub>2</sub> (INDURA, 99,998%, 10 ppm O<sub>2</sub>) a 150 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> durante 1 h y posteriormente se incrementó la concentración hasta 50 ppm mediante la incorporación de 1 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> de una mezcla patrón de O<sub>2</sub>(1%)/He a la corriente de N<sub>2</sub>, manteniéndose esta condición durante 45 min. Luego los catalizadores fueron expuestos a la atmósfera. Los catalizadores así reducidos y pasivados se guardaron en desecador antes de colocarlos en el microscopio.

Asimismo se tomaron imágenes HRTEM y de HAADF sobre muestras de Pd/SiO<sub>2</sub>, Pd/CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO sin tratamiento reductivo, es decir muestras calcinadas a 673 K.

### 3.3 Resultados y discusión

#### 3.3.1 Sobre la función metálica

##### 3.3.1.1 Adsorción estática de CO

El CO se adsorbe sobre sitios Pd superficiales dando origen a diferentes bandas de IR correspondientes al estiramiento del enlace C-O [ $\nu(\text{CO})$ ], además de la formación parcial de especies (bi)carbonatos sobre el soporte (*vide infra* sección 3.4.2, Figs. 3.21 y 3.22), en concentraciones claramente inferiores a las observadas cuando se empleó CO<sub>2</sub> (*idem*, sección 3.4.2, Figuras. 3.19 y 3.20), como se indicará más adelante.

Dependiendo del tipo de enlace que la molécula forma con la superficie del metal, el CO se puede adsorber en forma monocordinada o lineal (L), dicordinada o puenteada (B) y/o triplemente coordinada o en sitios "hollow" (H). A grandes rasgos, los números de onda típicos del  $\nu(\text{CO})$  sobre Pd para las diferentes especies se localizan en:  $\nu(\text{CO}_L) > 2000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1900 < \nu(\text{CO}_B) < 2000 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{CO}_H) < 1890 \text{ cm}^{-1}$  [17-21,39-42]. A su vez, las bandas observables correspondientes a CO<sub>L</sub> y CO<sub>B</sub> suelen interpretarse –en cada caso- como debidas a la suma de dos bandas: una banda a aproximadamente 2080-2060 cm<sup>-1</sup> más otra a 2050-2040 cm<sup>-1</sup> (de aquí en más L<sub>II</sub> y L<sub>III</sub>, respectivamente), y una a 1995-1970 cm<sup>-1</sup> junto con otra a 1950-1900 cm<sup>-1</sup> (de ahora en más B<sub>I</sub> y B<sub>II</sub>, respectivamente).

La Figura 3.4 muestra los espectros IR en la región de 2300-1700 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la quimisorción de CO sobre los catalizadores prereducidos a 623 K (protocolo A, etapa i).

Sobre el  $\text{CeO}_2$ , el Pd desarrolló las bandas típicas de  $\text{CO}_L$  y  $\text{CO}_B$ . Incluso, a medida que se aumentó el tiempo de exposición a 10 Torr, o a presiones superiores (50 Torr, 10 min), se pudo apreciar un incremento del área correspondiente a especies  $\text{CO}_B$  y la aparición de  $\text{CO}_H$ , hechos que se asignan a la reestructuración de las partículas de paladio originada por la fuerte interacción entre el adsorbato y el metal [39].

En términos del modelo de Blyholder para la quimisorción de CO sobre superficies metálicas [41], un enlace M–CO implica un enlace dador  $\sigma$  del tipo  $\text{M} \leftarrow \text{CO}$  con una retrodonación de electrones de los orbitales  $d$  del metal al orbital molecular  $\text{CO } 2\pi^*$ , lo que reduce la constante de fuerza del enlace C–O. Este simple modelo, junto con abundante información espectroscópica de ciencia de superficies, ha permitido interpretar muchos de los resultados reportados en la bibliografía respecto de las bandas L, B y H. Quizás una de las contribuciones más destacadas de los últimos tiempos es la de Lear y col. para Pd soportado con diferentes grados de dispersión sobre alúmina [21]. En el caso particular de las especies  $\text{CO}_L$ , estos autores propusieron que para Pd altamente disperso la banda IR se origina en la adsorción de CO en esquinas ( $\sim 2080 \text{ cm}^{-1}$ ) y bordes de planos (111)/(111) y (111)/(100) ( $\sim 2050 \text{ cm}^{-1}$ ). Esta asignación se podría aplicar también a la quimisorción de CO sobre las partículas de Pd soportadas sobre  $\text{CeO}_2$ .

Al exponer el catalizador Pd/ZnO a CO, sin embargo, se formaron principalmente especies  $\text{CO}_L$  (espectro registrado inmediatamente después de realizada la introducción de CO,  $t= 0 \text{ min}$ ); aunque, nuevamente, con el aumento del tiempo de exposición ( $t= 10 \text{ min}$ ) y presión ( $p_{\text{CO}}= 50 \text{ Torr}$ ), la banda atribuida a especies  $\text{CO}_B$  también se hizo presente, si bien en menores proporciones que en el caso de Pd/ $\text{CeO}_2$  y también con menor intensidad respecto de  $\text{CO}_L$ . Para los materiales compuestos, tanto Pd/ZnO/ $\text{CeO}_2$  como Pd/ZnO- $\text{CeO}_2$ , se observó al exponer las muestras a CO ( $p_{\text{CO}}= 10 \text{ Torr}$ ,  $t= 0 \text{ min}$ ) que prácticamente sólo la banda L se desarrollaba inicialmente.

Experiencias de reducción a temperatura programada con  $\text{H}_2$  de PdO soportado sobre óxido de cinc han indicado que por encima de 548 K es posible formar una aleación de Pd-Zn [7-11,26,27,43,44] y que en tal caso los sitios L prevalecen sobre los B, llegando incluso a desaparecer estos últimos cuando los átomos de Pd metálico se encuentran completamente aislados [7,39].

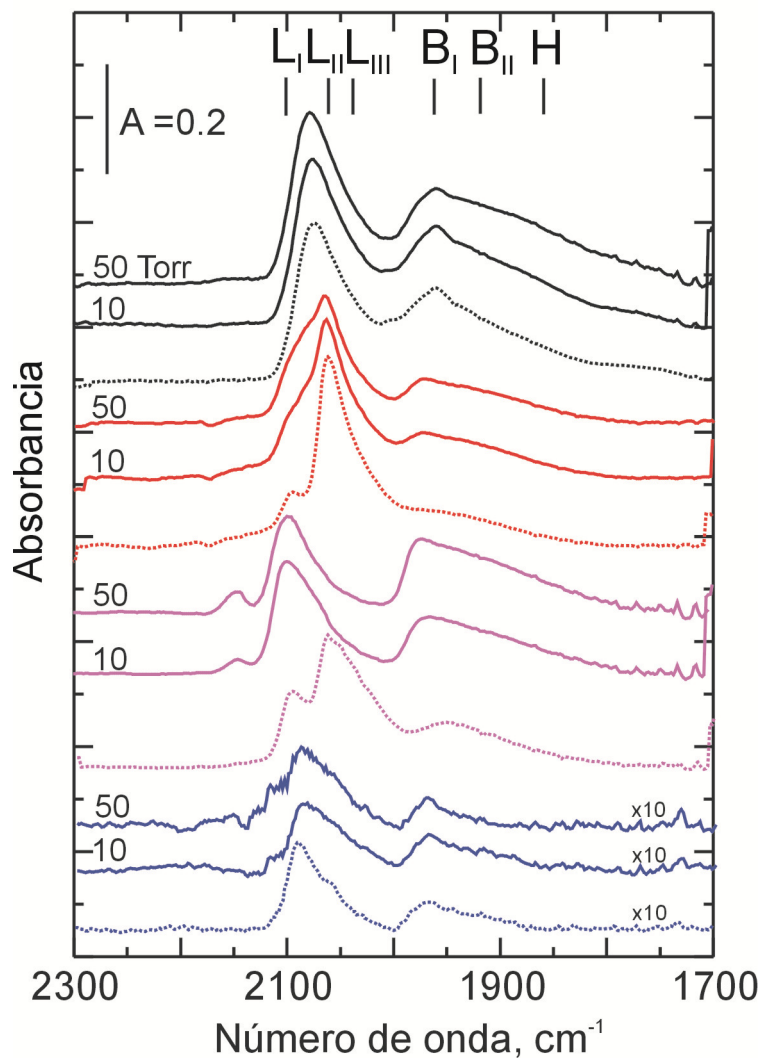


Figura 3.4. Adsorción estática de CO sobre los catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub>, Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO prereducidos a 623 K. Los trazos de puntos corresponden a t = 0 min, las líneas enteras a t = 10 min.

---

Por otro lado, en estudios recientes de ciencia de superficie realizados por Weilach y col. [23], se combinaron cálculos empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT) con datos experimentales de desorción de CO a temperatura programada (TPD-CO) y espectroscopia de absorción infrarroja de reflexión, modulada por polarización (PM-IRAS, *'polarization-modulated infrared reflection absorption spectroscopy'*) a 100 K. Estos autores propusieron la formación de aleaciones de PdZn sobre Pd(111) con un arreglo en zigzag superficial, obteniéndose las conformaciones más estables en la mayor concentración de CO evaluada ( $0.5 \text{ ML} = 7.65 \times 10^{-16} \text{ átomos.cm}^{-2}$ ) y con un espesor superficial de una monocapa. La frecuencia vibracional y la energía de adsorción calculadas para el CO adsorbido sobre estos arreglos fueron de  $2070 \text{ cm}^{-1}$  y  $0.95 \text{ eV}$  respectivamente. Asimismo, consideraron la formación de una aleación PdZn en un arreglo de átomos de Pd y Zn en filas, cuya frecuencia vibracional se calculó en  $2035 \text{ cm}^{-1}$  para altas dosis de CO ( $0.5 \text{ ML}$ ).

En base a los resultados experimentales, que indicaban un corrimiento de la banda de  $\text{CO}_L$ , propusieron entonces que en presencia de CO sobre la superficie de la aleación PdZn(1:1) cambiaba de conformación estructural, de en fila a zigzag, sin modificación alguna de la estructura electrónica. Durante sus experiencias de adsorción de CO a 100 K, sobre PdZn/Pd(111) no se registró la presencia de las bandas  $\text{CO}_B$ , por lo que únicamente se atribuyó el cambio de las señales al cambio de conformación de fila a zigzag y no debido a una reconstrucción de la superficie en la dirección "z" (hacia la fase gas).

Conocer el verdadero origen de estas bandas sobre los catalizadores en polvo no es trivial, debido a la complejidad del sistema PdZn, pudiéndose por ejemplo producir cambios en composición y distribución de la aleación con la temperatura, la fase gas, el tiempo de exposición, etc.. Quizá el CO como revelador de la superficie metálica no sea la molécula sonda mas adecuada, debido a su ubicuidad. Pese a esto, como se verá más adelante, para los catalizadores en estudio sirvió para generar una imagen del proceso que ocurrió sobre las partículas de Pd cuando están siendo empleados durante la reacción de SRM (Capítulo V).

Considerando este trabajo de Weilach y col., sobre los materiales que contienen cinc se podría atribuir la banda en  $2070 \text{ cm}^{-1}$  ( $L_{II}$ ) a CO quimisorbido sobre una aleación PdZn(111) en zig-zag, mientras que la señal que aparece en  $2035 \text{ cm}^{-1}$  (designada  $L_{III}$ ) se correspondería a la aleación PdZn(111) en forma de filas, o convencional.



---

La aparición de una nueva banda asignada a  $\text{CO}_L$  a aproximadamente  $2100\text{ cm}^{-1}$  (designada  $L_i$ ) se presentó solamente cada vez que el cinc formaba parte de la formulación de los catalizadores. Para la temperatura de pre-reducción de 623 K, esta banda estuvo presente desde el inicio de la quimisorción de CO sobre el catalizador Pd/ZnO, pero en el caso de las muestras Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> fue notable su desarrollo con el tiempo de exposición y la presión de CO (Figura 3.4).

Las bandas reportadas en trabajos donde se estudia la quimisorción de CO sobre Pd/SiO<sub>2</sub> [39], se corresponden con las aquí reportadas sobre Pd/CeO<sub>2</sub>. Es decir, en materiales donde no se forman bimetálicos con el Pd, no se observa la generación de bandas de  $L_i$  a  $2100\text{ cm}^{-1}$ . De esta forma el CO funcionaría como *detector* de las partículas de Pd aisladas.

Esta banda ( $L_i$ ), estaría indicando un mayor fortalecimiento del enlace C–O probablemente ocasionado por una menor retrodonación de electrones al orbital molecular  $\text{CO } 2\pi^*$ . Una imagen consistente con esta línea argumental es la presencia de átomos de Pd embebidos en una matriz de cinc o del soporte, los que se encontrarían en una situación más deficitaria de electrones  $d$  que aquellos de las esquinas sobre una matriz de puro paladio ('aislación superficial de Pd'). Otra alternativa es la quimisorción compartida de  $\text{CO}_L$  con  $\text{CO}_B$  según lo reportado por Gelin y col. [42].

La congruencia con nuestros resultados de Pd soportado en óxidos que contienen ZnO es obvia, y sugiere que sobre los catalizadores *nanocomposite* de ZnO-CeO<sub>2</sub> se ha formado una aleación Pd-Zn. No obstante, mayores tiempos de exposición a CO, y/o mayores presiones, indujeron cambios morfológicos sobre las partículas metálicas, como lo revela el surgimiento de las bandas B: En otras palabras, ante la presencia de CO en fase gas, el Pd se segrega superficialmente a temperatura ambiente.

En la Figura 3.5, por otro lado, se observa el efecto del empleo de una menor temperatura de reducción (423 K) sobre la adsorción de CO (para las  $p_{\text{CO}} = 10$  y 50 Torr) sobre los catalizadores. Se apreció también una evolución de las señales  $\nu(\text{CO})$  con el tiempo de exposición a CO.

En la muestra de Pd/CeO<sub>2</sub> pre-reducida a 423 K las señales atribuidas a  $\text{CO}_L$  no se vieron modificadas (ni en intensidad ni en posición) por la presión o el tiempo de exposición a CO. Se observó sin embargo la generación de especies  $\text{CO}_H$  indicando segregación superficial del Pd con ambos factores estudiados (presión y tiempo).

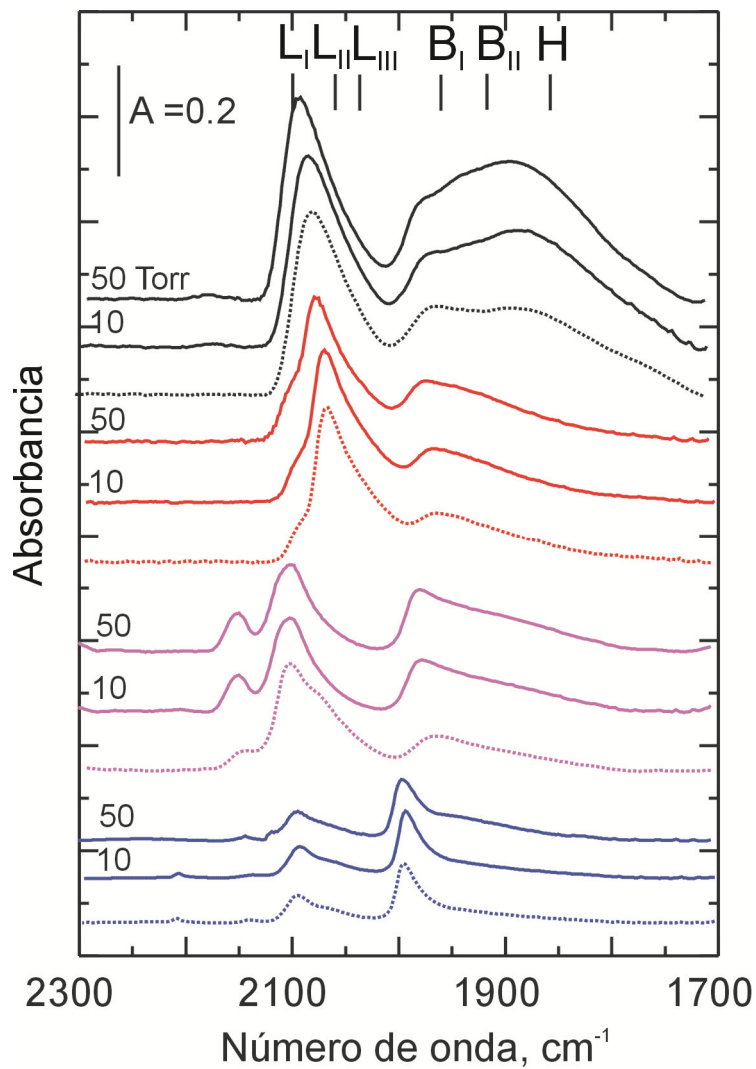


Figura 3.5. Adsorción estática de CO sobre los catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub>, Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO prereducidos a 423 K. Los trazos de puntos corresponden a t= 0 min, las líneas enteras a t= 10 min.

Para Pd/ZnO, en particular, se observó que las señales correspondientes a las quimisorciones puenteadas ( $\text{CO}_B$ ) eran mayores que las asignadas a las bandas L permaneciendo sin modificar durante los 10 min de exposición a 10 Torr (Figura 3.5). Esto podría sugerir que una gran proporción de partículas de  $\text{Pd}^0$  no fueron aisladas mediante la formación del bimetálico PdZn, cuando se empleó la temperatura de reducción más baja (423 K). Sobre los catalizadores *composites* se observó un comportamiento cualitativamente similar al encontrado en Pd/ZnO. Probablemente, y pese a las diferencias en las cantidades de Pd y ZnO, el empleo de 423 K como temperatura de reducción no fue suficiente para aislar el Pd.

En la Figura 3.6 se comparan los espectros registrados empleando diferentes temperaturas de reducción a  $p_{\text{CO}} = 10$  Torr y 0 min. Como observación general puede apreciarse que el área total de CO quimisorbido sobre las muestras que contienen ZnO, disminuyó al aumentar la temperatura de reducción excepto a 623 K, cuando aumentó levemente de valor respecto de dicha tendencia. De suyo, no solo se observó un aumento del área total, sino también la mayor preponderancia de la banda  $L_1$ , CO quimisorbido linealmente en sitios Pd aislados. Esto resultó particularmente evidente en la muestra de Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>.

En la Tabla 3.1 se encuentran los valores de áreas integradas asignadas a las bandas L, B y H registradas durante las quimisorciones de CO (a  $p_{\text{CO}} = 10$  Torr en  $t = 0$  min y  $t = 10$  min) habiendo realizado las pre-reducciones a diferentes temperaturas: 423, 473, 523, 573, 623 K (protocolo A), o bien reduciendo a 623 K con posterior pre-adsorción de CO<sub>2</sub> y evacuado (protocolo B), como se discutirá posteriormente.

Los valores de las áreas integradas en función de la temperatura de reducción para cada material se muestran en la Figura 3.7. En la misma se observa que los valores reportados para Pd/CeO<sub>2</sub> fueron excepcionalmente altos respecto de los del resto de los catalizadores evaluados. Esta diferencia se discutirá analizando las relaciones  $\Sigma L / \Sigma(B+H)$ , pero cabe destacar que en todo el rango de temperaturas de reducción empleadas las bandas B siempre fueron mayores que las bandas L en Pd/CeO<sub>2</sub>. Por su parte, en los catalizadores *composites* se observa (además de la preponderancia de las bandas  $L_1$  ya destacada anteriormente) que a partir de 500 K la diferencia en áreas entre las bandas B y L es mayor, prevaleciendo las bandas L por sobre las B.

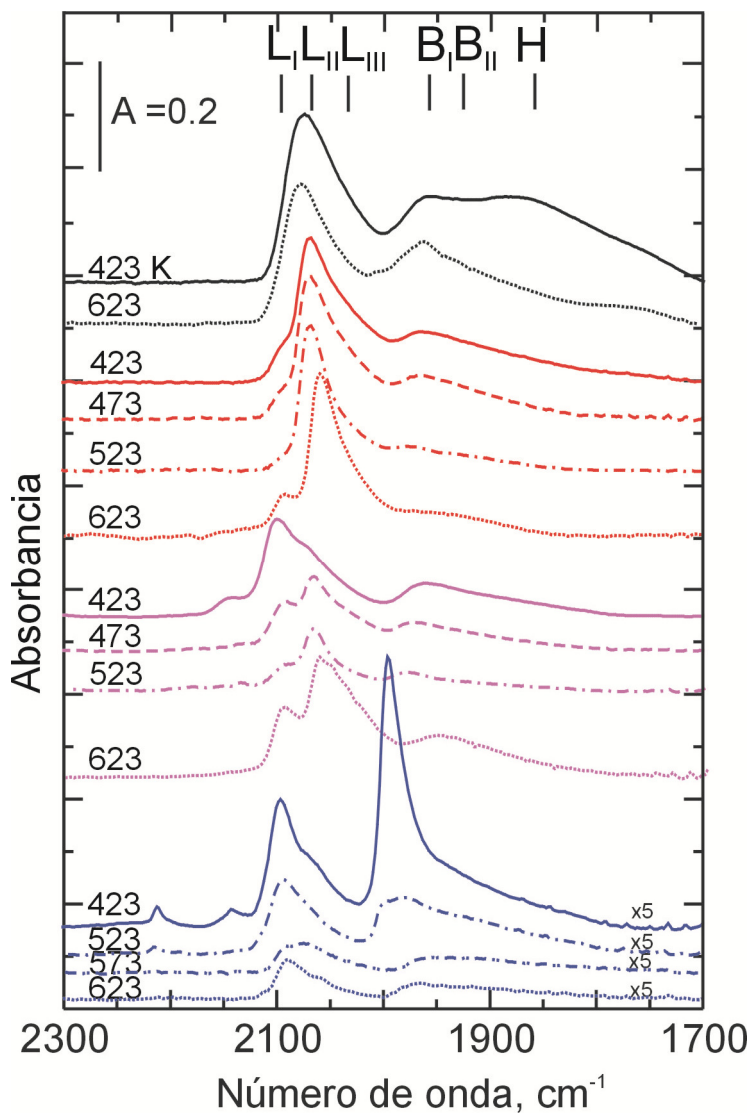


Figura 3.6. Adsorción estática de CO (10 Torr, 0 min) sobre los catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub>, Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO prereducidos a diferentes temperaturas, como se indica en la figura.

Tabla 3.1. Áreas integradas de las bandas de absorción infrarroja luego de la adsorción de CO -10 Torr- a t= 0 min y (t= 10 min).

Material	Pretrat. (K)	Región L			Región B			$\Sigma(B+H)$	$\Sigma(L+B+H)$	$\Sigma L/\Sigma(B+H)$	$\Sigma L/\Sigma(L+B+H)$	
		L <sub>I</sub> 2098 cm <sup>-1</sup>	L <sub>II</sub> 2070 cm <sup>-1</sup>	L <sub>III</sub> 2045 cm <sup>-1</sup>	$\Sigma L$	B <sub>I</sub> 1970 cm <sup>-1</sup>	B <sub>II</sub> 1900 cm <sup>-1</sup>					H 1830 cm <sup>-1</sup>
Pd/CeO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , 423		12.7 (14.4)	15.1 (14.4)	27.8 (28.8)	15.4 (15.3)	26.6 (33.6)	16.2 (23)	58.2 (71.9)	86 (101)	0.48 (0.4)	0.32 (0.28)
	H <sub>2</sub> , 623	-	8.8 (9.3)	8 (9.3)	16.8 (18.6)	14.9 (12.8)	4.1 (7)	- (2.2)	19 (22)	36 (41)	0.88 (0.84)	0.47 (0.46)
	H <sub>2</sub> , 623*	-	12.3 (13.6)	12 (13.3)	24.3 (26.9)	3.6 (4.4)	8.7 (15.2)	15.6 (26.4)	27.9 (46)	52 (73)	0.87 (0.6)	0.46 (0.37)
Pd/ZnO- CeO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , 423	0.06 (0.16)	9.5 (10.4)	10.5 (9.2)	20.1 (19.7)	6.5 (3.9)	8.5 (17.6)	-	15 (21.5)	35.1 (41.2)	1.3 (0.9)	0.57 (0.48)
	H <sub>2</sub> , 473	- (0.06)	8.9 (9.9)	10.1 (8.9)	19 (18.9)	8.1 (7.3)	9.4 (11.4)	-	17.5 (18.7)	36.5 (37.6)	1.1 (1)	0.52 (0.5)
	H <sub>2</sub> , 523	-	8.9 (10.2)	6.2 (5.1)	15.1 (15.3)	3.3 (3.9)	3.2 (10)	-	6.5 (14)	21.6 (29.3)	2.3 (1.1)	0.7 (0.52)
	H <sub>2</sub> , 623	0.62 (1.35)	10.7 (14.5)	8.2 (1.7)	19.5 (17.5)	2.2 (3.7)	3.7 (4.4)	-	5.9 (8.1)	25.4 (25.6)	3.3 (2.2)	0.76 (0.68)
	H <sub>2</sub> , 623*	2.3 (2.1)	3.5 (3.4)	1.9 (3.1)	7.7 (8.7)	1.8 (3.2)	4.3 (7)	-	6.1 (10.2)	13.8 (18.9)	1.3 (0.8)	0.56 (0.46)
Pd/ZnO/ CeO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , 423	5.8 (6.1)	9.5 (4.9)	-	15.3 (11)	2.6 (4.6)	6.4 (11.6)	-	9 (16.2)	24.3 (27.2)	1.7 (0.7)	0.63 (0.4)
	H <sub>2</sub> , 473	2 (6.7)	3.7 (0.3)	4.1 -	9.8 (7)	2.5 (3.1)	5 (6.7)	-	7.5 9.8	17.4 (16.8)	1.3 (0.7)	0.56 (0.41)
	H <sub>2</sub> , 523	0.54 (2.8)	3.7 (0.85)	1.26 -	5.5 (3.7)	1.3 (2.3)	1.3 (3)	-	2.6 (5.3)	8.2 (8.9)	2.1 (0.7)	0.67 (0.4)
	H <sub>2</sub> , 623	2.6 (5.8)	8.8 (7.8)	8.8 -	20.2 (13.6)	5.8 (4.5)	2.6 (10.4)	-	8.4 (14.9)	28.6 (28.5)	2.4 (0.9)	0.7 (0.47)
	H <sub>2</sub> , 623*	2.3 (3.2)	3.7 (4.3)	-	6 (7.5)	1.6 (1.4)	4 (5.8)	-	5.7 (12.4)	11.7 (20)	1.1 (0.6)	0.51 (0.37)

Tabla 3.1 (Cont.)

Pd/ZnO	H <sub>2</sub> , 423	1.7 (1.8)	0.87 (0.9)	- -	2.6 (2.7)	3.3 (3.6)	4.0 (4.5)	- -	7.21 (8.1)	9.78 (10.8)	0.35 (0.33)	0.26 (0.25)
	H <sub>2</sub> , 523	0.64 (1.0)	0.57 (0.6)	- -	1.2 (1.6)	0.85 (1.3)	1.03 (1.7)	0.4 (1.3)	2.3 (4.3)	3.5 (5.9)	0.53 (0.37)	0.35 (0.27)
	H <sub>2</sub> , 548	0.16 (0.17)	0.29 (0.27)	0.15 (0.1)	0.6 (0.54)	0.2 (0.3)	0.4 (0.5)	- -	0.6 (0.8)	1.2 (1.3)	1 (0.7)	0.5 (0.41)
	H <sub>2</sub> , 623	0.46 (0.51)	0.45 (0.3)	- -	0.91 (0.81)	0.32 (0.32)	0.8 (1.2)	- -	1.1 (1.5)	2.0 (2.3)	0.82 (0.55)	0.45 (0.35)
	H <sub>2</sub> , 623*	0.55 (0.6)	0.54 (0.6)	- -	1.09 (1.2)	0.4 (0.4)	0.84 (1.96)	- -	1.2 (2.4)	2.3 (3.6)	0.88 (0.51)	0.46 (0.34)

\* muestra pre-absorbida con CO<sub>2</sub>, evacuada 30 min y realizada la adsorción de CO.

( ) valores a 10 min.

---

En la Tabla 3.1 se observa también que la relación  $\Sigma L/\Sigma(B+H)$  disminuyó, independientemente del catalizador, con el aumento tiempo de exposición y de la temperatura de pretratamiento empleada, debido a la reestructuración superficial del Pd. Para mayor claridad, esta relación  $\Sigma L/\Sigma(B+H)$  se graficó en función de la temperatura del pretratamiento y se muestra en la Figura 3.8. Allí se aprecia que sobre los catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO (pero no para los *composites*) la relación  $\Sigma L/\Sigma(B+H)$  aumentó en proporciones equivalentes al emplearse una mayor temperatura de reducción.

La formación de compuestos intermetálicos y/o aleaciones durante reducciones con H<sub>2</sub> ha sido reportada para Pd/CeO<sub>2</sub> en polvo a 873 K [28] y para Pt/CeO<sub>2</sub> a partir de 773 K [29] y 1173 K [33]. Como en las experiencias aquí realizadas se emplean temperaturas inferiores, se descarta la formación de bimetálicos de Pd-Ce. Es ampliamente conocido que durante la reducción de Pd/CeO<sub>2</sub> se pueden presentar fenómenos de fuerte interacción metal-soporte (por sus siglas en inglés, *SMSI*), lo que pudo haber generado partículas de Pd parcialmente cubiertas con CeO<sub>x</sub> y por lo tanto ocluir la quimisorción de CO sobre el Pd. Kepinski y col. [45] reportaron fenómenos de *SMSI* para Pd/CeO<sub>2</sub>, empleando reducciones a temperaturas superiores a 973 K (las que causaron la recristalización de CeO<sub>2</sub> y la pérdida de superficie específica asociada). Por otro lado, Bernal y col. [29] estudiaron las interacciones metal-soporte sobre metales nobles (Rh, Pt y Pd) depositados sobre CeO<sub>2</sub>. Los tres materiales estudiados presentaron el fenómeno de decoración metálica luego del empleo de un tratamiento térmico reductor (H<sub>2</sub>, >773 K). Así, para que el *SMSI* hubiese tenido lugar se deberían emplear temperaturas de reducción mayores a 623 K.

La absorbancia integrada para la banda H en la muestra de Pd/CeO<sub>2</sub> (Figs. 3.6 y 3.7) fue la que en mayor medida se viera aumentada con el empleo de una menor temperatura de reducción. Como se verá más adelante, la reducción a 423 K no modificó la fracción metálica expuesta respecto a la encontrada cuando se empleó el pretratamiento de reducción a 623 K. Una posible explicación a estas observaciones quizá pueda atribuirse a un cambio en el coeficiente de extinción de la especie CO adsorbida sobre sitios triplemente coordinados.

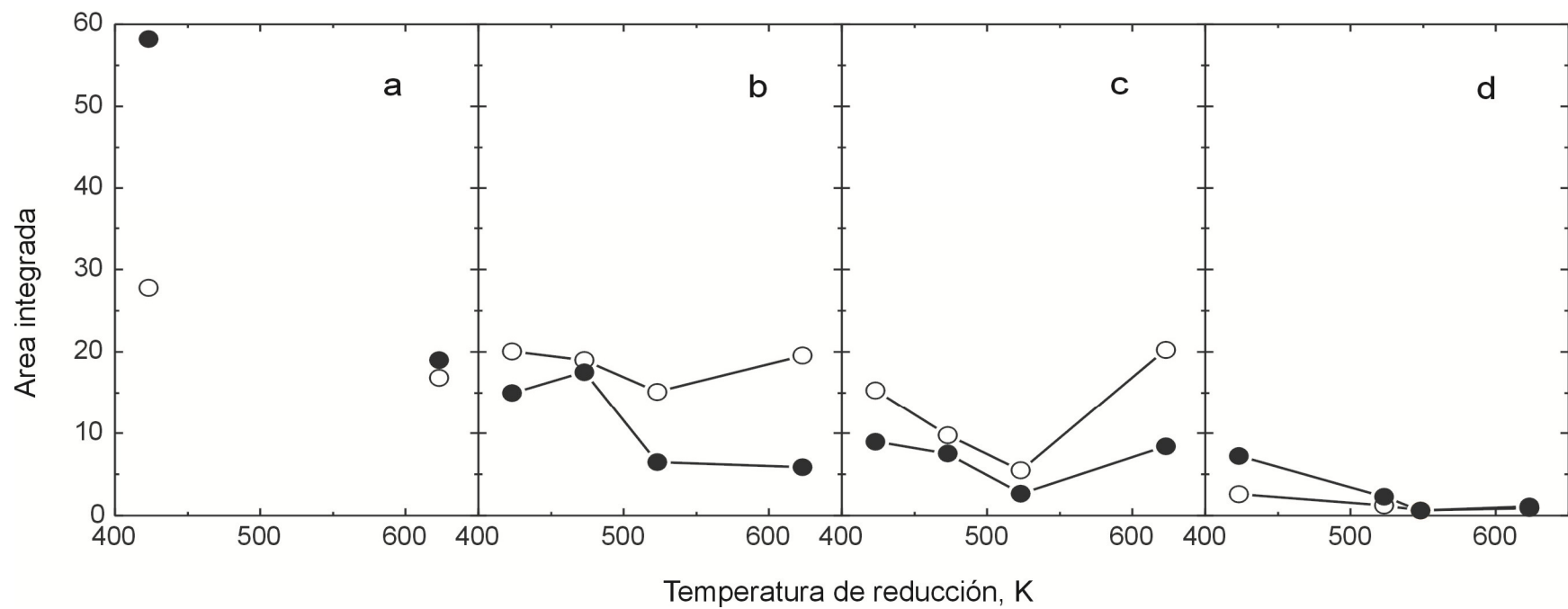


Figura 3.7. Evolución de áreas integradas  $\Sigma L$  (símbolos vacíos) y  $\Sigma(B+H)$  (símbolos llenos) en función de las temperaturas de pre-reducción con hidrógeno sobre a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) Pd/ZnO. Condiciones: 10 torr CO y 0 min.



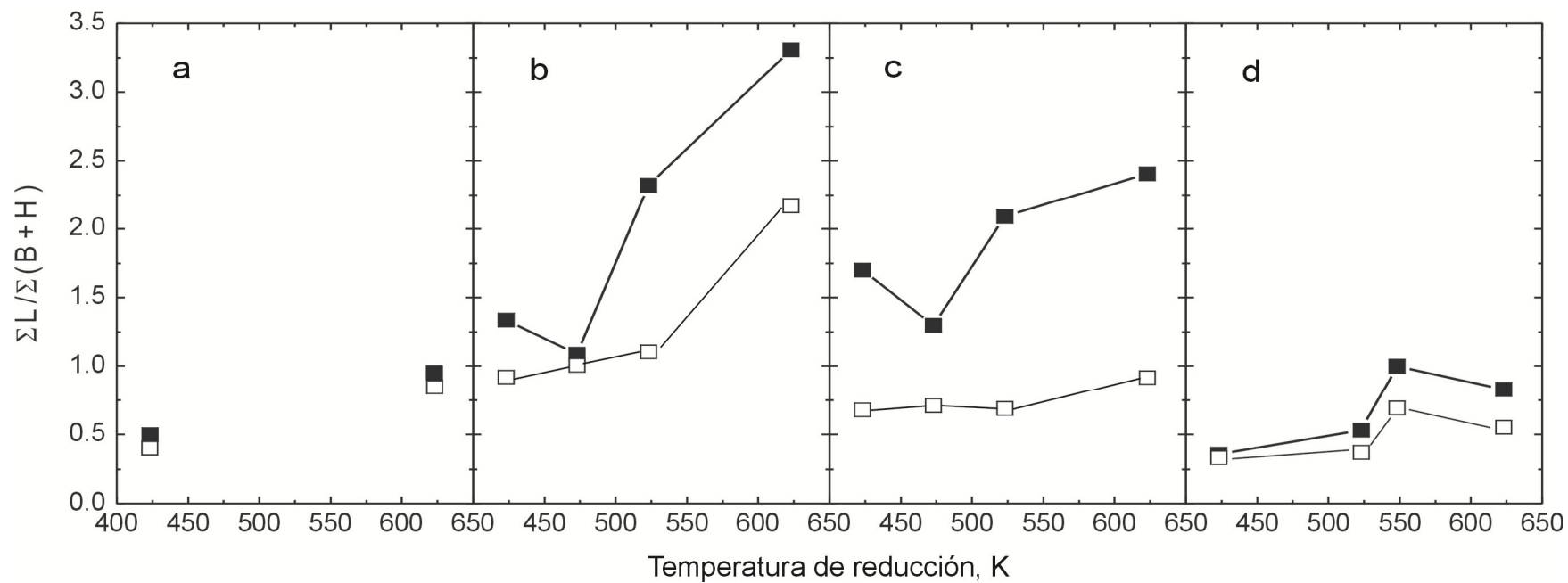


Figura 3.8. Evolución de la relación de las áreas integradas  $\Sigma L / \Sigma(B+H)$  en función de las temperaturas de reducción sobre a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) Pd/ZnO. Los símbolos llenos corresponden a  $t = 0$  min, los vacíos a  $t = 10$  min.

En el caso del catalizador de Pd/ZnO se observó que, tanto a tiempo inicial ( $t = 0$  min) como luego de 10 min, la relación  $\Sigma L/\Sigma(B+H)$  aumentaba con el empleo de mayores temperaturas de reducción. Por su parte, en los materiales *composites* la relación inicial  $\Sigma L/\Sigma(B+H)$  presentó un punto de inflexión donde (luego de decrecer) a partir del empleo de una temperatura de reducción de 500 K la relación creció marcadamente, debido a la desaparición (o disminución) de las bandas B (al menos para el inicio de la exposición). A temperaturas superiores 523 K no se observó la presencia prominente de bandas B para  $t = 0$  min, por lo que se sugiere que en estas condiciones el Pd se encontraba ya aislado antes de la exposición del material al CO, probablemente debido a la formación de una partícula bimetálica de PdZn. El posterior incremento en el tiempo de exposición produjo la reestructuración de la superficie de Pd.

Observando más en detalle el comportamiento del Pd/ZnO (Figura 3.7), puede apreciarse que la inflexión correspondiente al aislamiento del sitio Pd se produjo también, pero a mayores temperaturas respecto de los materiales *composites*. Sobre este catalizador se espera que la formación de la aleación se encuentre limitada cinéticamente debido a que –por la baja superficie específica del soporte- contiene 2.5 mgPd/m<sup>2</sup>.

El diagrama de fases del sistema PdZn indica que es posible formar aleaciones de PdZn en las composiciones de Pd y Zn empleadas en este trabajo. Las fases más estables reportadas corresponden a PdZn (Pd/Zn 50/50 % at.) tetragonal ( $b_1$ ) o sus fases cúbicas enriquecidas en Pd ( $\beta''$ ) o en Zn ( $\beta'$ ) [25]. Estas aleaciones son interconvertibles y se mantiene el sistema en fase sólida hasta aprox. 923 K. La fase tetragonal  $b_1$ -PdZn corresponde la aleación de mayor interés reportada para la reacción de SRM [25-27]. Ahora bien, si consideramos que se tienen nanopartículas de PdZn, probablemente el diagrama de fases se vea modificado debido a los menores dominios. En la presente tesis no se invoca ninguna fase característica debido a que puede estar presentes más de una fase. El bajo contenido de Pd de los materiales ofrece una complicación adicional para la detección por difracción de rayos X. Finalmente, cabe considerar que pese a las asignaciones realizadas sobre la quimisorción de CO en forma lineal sobre aleaciones de PdZn ( $L_I$ ,  $L_{II}$  y  $L_{III}$ ) se debe tener presente siempre la estructura dinámica de las mismas.

En la Figura 3.8 se muestra también la evolución de la relación  $\Sigma L/\Sigma(B+H)$  luego de 10 min de exposición a CO (10 Torr). Se observó que la relación  $\Sigma L/\Sigma(B+H)$  disminuyó con el aumento del tiempo de exposición en todos los catalizadores, debido a que ocurrió la reestructuración de la partícula metálica (Figura 3.6) En particular, este fenómeno fue más evidente cuando se emplearon las mayores temperaturas de

reducción. Así, independientemente de la temperatura de reducción empleada, las quimisorciones de CO revelaron el carácter 'flexible' de las partículas de Pd(Zn).

Para indagar acerca de la reversibilidad de este fenómeno de reestructuración se estudió el efecto de la re-adsorción de CO sobre los materiales, revelado por una nueva quimisorción de CO.

Los espectros IR de la Figura 3.9 muestran el efecto de la re-adsorción de CO. En esta figura se observa en todas las muestras, luego de la desorción (TPD) y posterior introducción de CO (protocolo A etapa iv), aún desde el inicio de la introducción de CO, la presencia de las bandas B y la presencia de la banda  $L_1$ , evolucionando con el aumento del tiempo de exposición ( $t= 10\text{min}$ ) y con la presión evaluada ( $p_{\text{CO}}= 50\text{ Torr}$ ).

Los espectros IR de la Figura 3.9 muestran el efecto de la re-adsorción de CO. En esta figura se aprecia la presencia de las bandas B y de la banda  $L_1$  en todos materiales, desde el inicio de la nueva introducción de CO, luego de la desorción (TPD) de la primera dosis (protocolo A etapa iv), evolucionando tanto con el aumento del tiempo de exposición ( $t= 10\text{ min}$ ) como con la presión sobrepuesta ( $p_{\text{CO}}= 50\text{ Torr}$ ).

La presencia de las bandas  $L_1$  y B desde el inicio de la quimisorción sugiere que, si bien el Pd se encontraba formando una partícula bimetálica de PdZn luego de la primera quimisorción de CO, se reestructuró (parcialmente) al cabo del proceso de TPD, (re)generándose una partícula adonde probablemente el Pd se encontraba más segregado antes de la nueva quimisorción del monóxido de carbono.

Por último, la Figura 3.10 muestra los resultados del efecto de la preadsorción de  $\text{CO}_2$  sobre la quimisorción de CO en los catalizadores reducidos a 623 K (protocolo B, etapa iii).

De nuevo, en los materiales que contienen cinc en la formulación, y antes de que la reestructuración de los cristalitos metálicos tenga lugar, se destacan las bandas L por sobre las bandas B.

En la Tabla 3.1 se muestra también el efecto de la preadsorción de  $\text{CO}_2$  sobre la quimisorción ulterior de CO a temperatura ambiente, indicándose los valores de las áreas integradas de dicha quimisorción. Este tratamiento no produjo que la proporción de las bandas  $\Sigma L/\Sigma(B+H)$  se modificara sustancialmente con el tiempo de exposición. Aunque no esté cuantificado en la tabla, un fenómeno muy similar se observó empleando la pre-exposición a CO (ver Fig. 3.9).

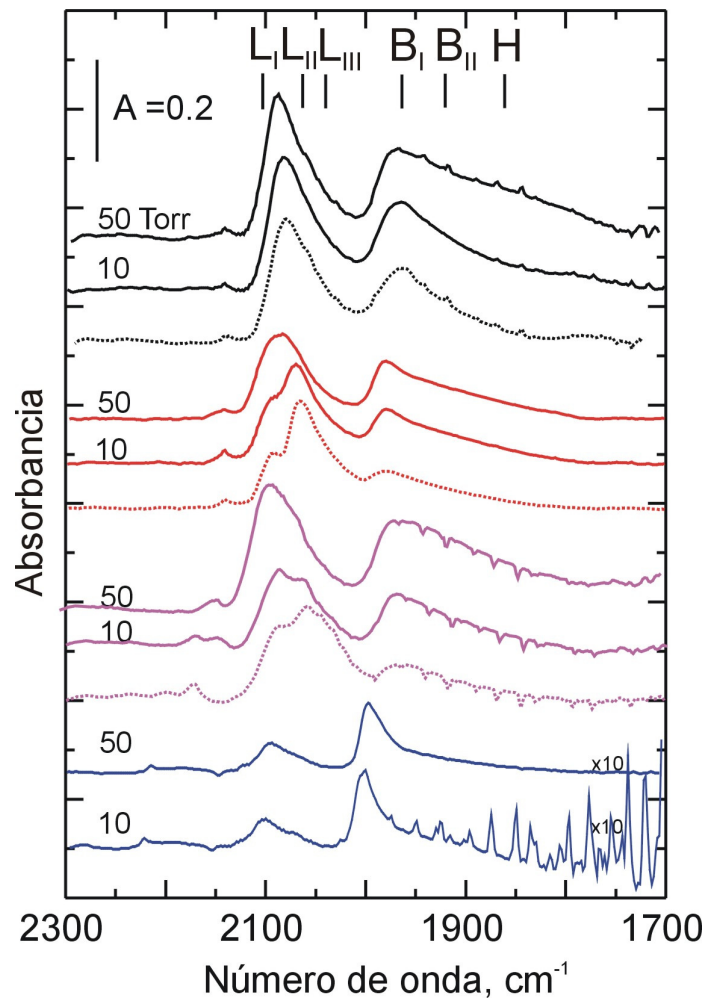


Figura 3.9. Adsorción estática de CO sobre los catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub>, Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO prereducidos a 623 K pre-expuestos a CO. Las trazas de puntos corresponden a t= 0 min, las líneas enteras a t= 10 min.

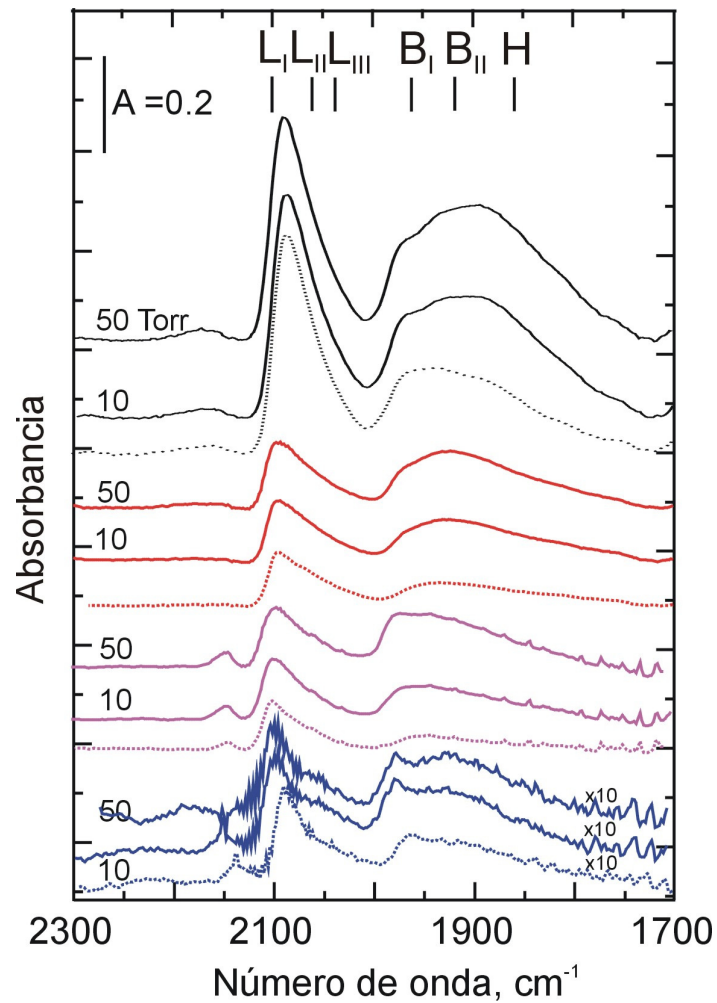


Figura 3.10. Adsorción estática de CO sobre los catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub>, Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO pre-reducidos a 623 K pre-expuestos a CO<sub>2</sub>. Las trazas de puntos corresponden a t= 0 min, las líneas enteras a t= 10 min.

Estas observaciones indicaron que, al menos para la máxima temperatura de reducción empleada (623 K), la pre-exposición a CO<sub>2</sub> (o CO) no produjo los mismos fenómenos de reestructuración observados con el tiempo de exposición y con el aumento de la presión de CO que evidenció la primera quimisorción del gas sobre los materiales pre-reducidos ‘frescos’.

Para corroborar la presencia de aleaciones PdZn se realizaron medidas de HRTEM sobre las muestras reducidas a diferentes temperaturas (423 K y 623 K) y pasivadas. Por falta de contraste, el catalizador de Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> fue el único que presentó imágenes TEM donde se pudo realizar una asignación; se muestran algunas de las imágenes obtenidas en las Figs. 3.11 y 3.12. El análisis del espaciamiento de los planos difractados en la muestra de Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> reducido a 423 K indicó la presencia PdO ( $d = 3.03 \text{ \AA}$  y  $2.63 \text{ \AA}$  de los planos (100) y (101), cartilla JCPDS 85-0624) y aleación PdZn ( $d = 3.32 \text{ \AA}$ ,  $2.19 \text{ \AA}$  y  $2.05 \text{ \AA}$  correspondientes a los planos (001), (111) y (200) respectivamente, cartilla JCPDS 06-0620). Para la mayor temperatura de reducción sólo se observaron los planos cristalinos correspondientes a aleaciones y PdZn, sin identificarse la fase oxidada del metal noble.

Todo esto señala que aún reduciendo a baja temperatura (423 K) parte del Pd ya se encontró aleado y que las aleaciones generadas no se “rompieron”/desestabilizaron completamente ante la exposición al aire.

Como observación final interesa mencionar que en las muestras de los catalizadores que contenían los óxidos *composites* se encontró una débil señal a  $2141 \text{ cm}^{-1}$  al quimisorber CO, en particular en la muestra del Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>. La misma estuvo presente en mayor cuantía cuando se empleó la más baja temperatura (423 K) en el tratamiento de pre-reducción.

El origen de esta banda es difícil de asignar, debido a que se corresponde con la región donde aparece el CO en fase gas. Tanabe y col. [46] observaron una débil señal a  $2150 \text{ cm}^{-1}$  sobre catalizadores de 1%Pt/CeO<sub>2</sub> en sus experiencias DRIFTS de quimisorción dinámica de CO (0.28%CO/N<sub>2</sub>). La misma se asignó a CO co-adsorbido sobre Pt<sup>2+</sup>. Por otro lado, Boccuzzi y col. [47] asignaron una señal en  $2138 \text{ cm}^{-1}$  a CO adsorbido sobre Pt<sup>2+</sup> en sus catalizadores de (1%at.)Pt/ZnO. Asimismo, en esta región han sido reportadas señales de CO quimisorbido sobre sitios catiónicos de Zn<sup>2+</sup>, a bajas temperaturas [13].

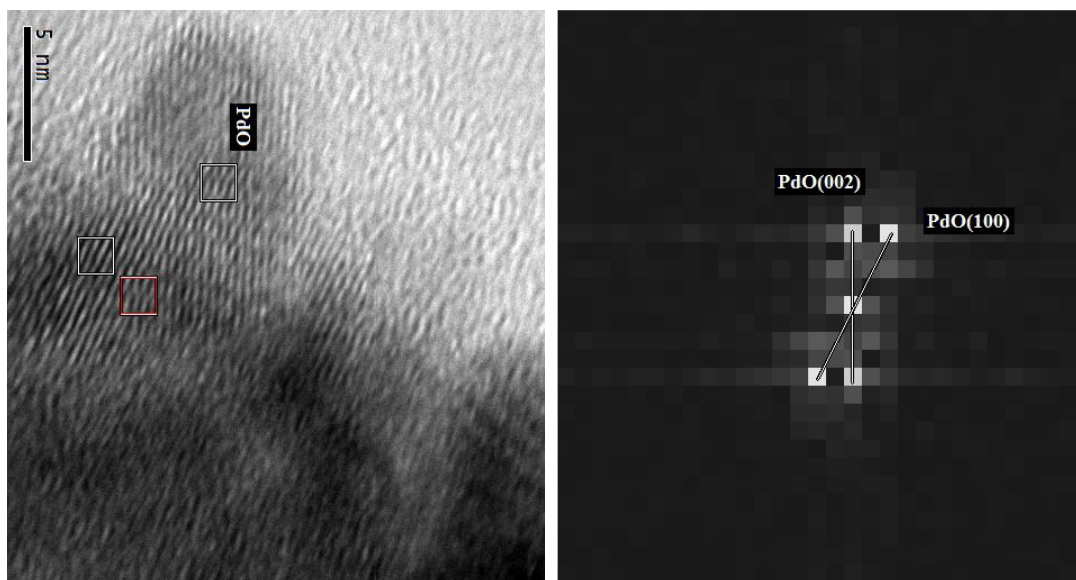


Figura 3.11. Imágenes HRTEM sobre Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> reducido a 423 K.

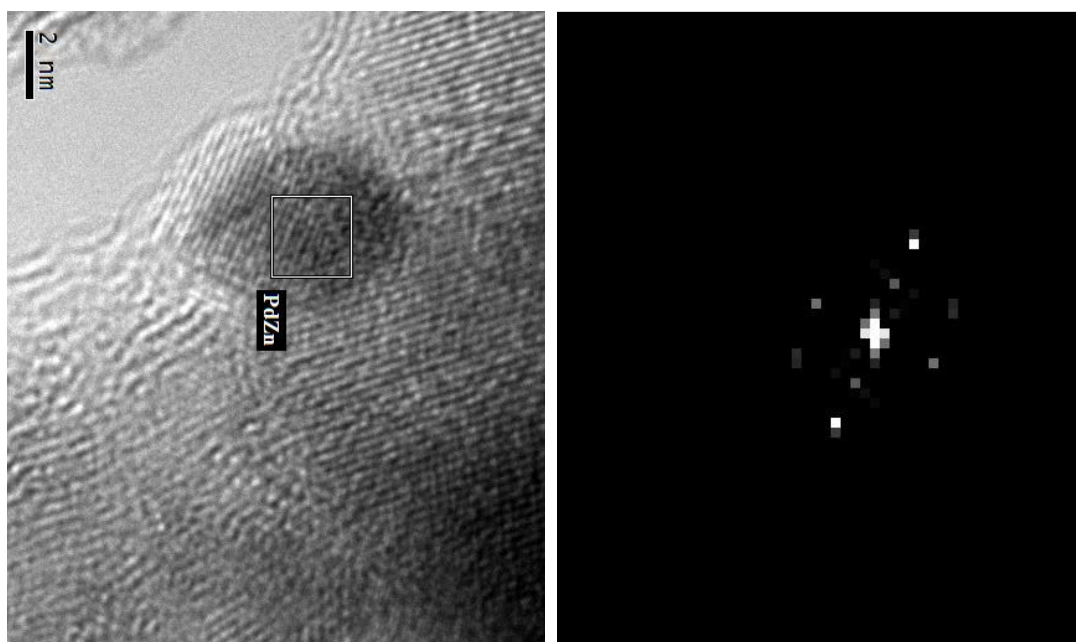


Figura 3.12. Imágenes HRTEM sobre Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> reducido a 623 K.

En los catalizadores de Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>, se descarta que existan sitios Pd<sup>2+</sup> remanentes, debido a que -además que se hayan empleado gases de ultra alta pureza, trampas de O<sub>2</sub>, y se verificó la estanqueidad de la celda con vacío, previa a las mediciones- la intensidad de la señal se modificó con los tratamientos aplicados (tiempo de exposición al CO, presión CO, pretratamiento con CO<sub>2</sub>, empleo de menores temperaturas de reducción, etc). Asimismo, se reportó que Pd soportado reducido a temperatura ambiente se encuentra en estado metálico [21].

Otros autores, en ciencias de superficies, observaron la presencia de una señal en 2187 cm<sup>-1</sup>, y proponen que se corresponde con CO adsorbido sobre ZnO(10 $\bar{1}$ 0), la superficie polar o activa del ZnO a 110 K [13]. Entonces la señal encontrada a 2141 cm<sup>-1</sup> probablemente se deba a la adsorción de CO sobre centros catiónicos del soporte (Zn<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>).

Como se dijera al comienzo de este apartado, la quimisorción de CO también dio origen a especies carbonatadas sobre los diferentes materiales, pero en un orden de magnitud inferior a la adsorción de CO<sub>2</sub>. Más aún, no se formaron especies carbonato polidentado, como se detallará en la sección siguiente.

### 3.3.1.2 Adsorción dinámica de CO (TPA-CO)

En la Figura 3.13 se observa la evolución con la temperatura de los espectros infrarrojos, en la región de 2200-1800 cm<sup>-1</sup>, tomados en el rango de 298-623 K, sobre las muestras Pd/CeO<sub>2</sub>, Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> bajo flujo de CO(1%) /He. Debido a la baja superficie específica del ZnO, la relación señal/ruido de la muestra de Pd/ZnO no permitió su estudio por esta técnica.

En particular, la muestra de Pd/CeO<sub>2</sub> presentó inicialmente tres tipos de bandas IR: una centrada en 2060 cm<sup>-1</sup> correspondiente a los CO<sub>L</sub> y otras bandas anchas y superpuestas en la región de 1900-1890 cm<sup>-1</sup> correspondiente a las especies CO<sub>B</sub> y CO<sub>H</sub> (puenteados y *hollow*) como ya ha sido descrito precedentemente, siendo predominante a baja temperatura la banda CO<sub>H</sub> (1850 cm<sup>-1</sup>), en el inicio de la experiencia. Esta banda fue de mayor intensidad que la encontrada durante en las quimisorciones estáticas, indicando que existió una reestructuración de la partícula de Pd.



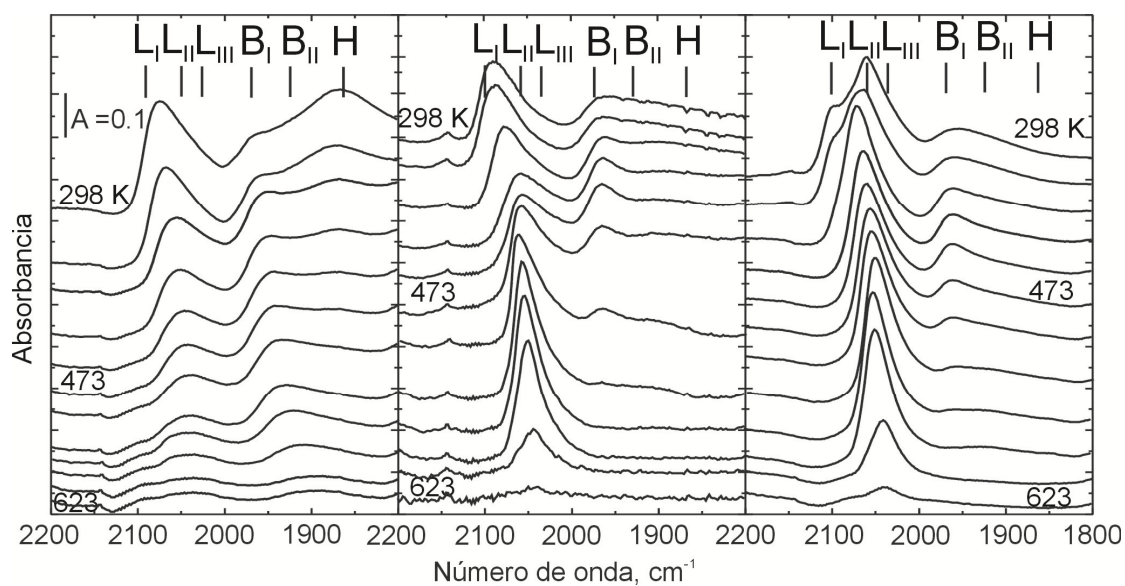


Figura 3.13. Espectros obtenidos durante la adsorción dinámica de CO (TPA-CO) sobre los catalizadores de a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>.

Asimismo, se observó que con el aumento de la temperatura, es decir al tenerse progresivamente más bajos cubrimientos de CO, todas las bandas se corrieron hacia menores números de onda al disminuir el acoplamiento entre dipolos (corrimiento espectral hacia el rojo o efecto batocrómico).

Para evaluar estas experiencias se asumió que: i) la intensidad de la bandas IR es proporcional a la cantidad de CO superficiales, ii) los coeficientes de absorción de IR son independientes de la temperatura de absorción y también que iii) el sistema se encontraba en equilibrio a cada temperatura de absorción [48].

En la Figura 3.14 y 3.15 se graficó la evolución de las áreas integradas y del cubrimiento relativo ( $\theta$ ) de las especies CO lineal ( $CO_L$ ) y, puenteada junto con los adsorbidos en sitios *hollow* o tricoordinados ( $CO_{B+H}$ ), en función de la temperatura de adsorción, para las muestras de Pd/CeO<sub>2</sub>, Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>.

El cubrimiento relativo fue determinado como la relación entre la absorbancia integrada de cada grupo de bandas IR, a cada temperatura de absorción y la de cada grupo registrada a 298 K.

Bianchi y col. [49] han demostrado que es factible medir calores de adsorción en condiciones de equilibrio a presión constante del gas absorbido, para diferentes tipos de especies superficiales, empleando espectroscopia IR. Mediante el estudio de la variación del cubrimiento de especies ( $\theta_i$ ) superficiales con la temperatura, y utilizando un modelo de adsorción adecuado para modelar las curvas de  $\theta_i$  vs. T, pudieron obtener los calores de adsorción isobáricos. Este procedimiento fue aplicado para la determinación de los calores de adsorción de CO sobre Pt, Pd, Rh Ir y Cu en diferentes soportes [50,51]. Experiencias previas similares de nuestro grupo de trabajo fueron realizadas por Collins y col. [48], donde se determinaron los calores de adsorción para una muestra de Pd(2%p/p)/SiO<sub>2</sub>. El mejor ajuste de los cubrimientos experimentales en función de la temperatura de adsorción se encontró utilizando el modelo de Temkin, que asume que los calores de adsorción disminuyen linealmente con el aumento del cubrimiento. Para el sistema Pd/SiO<sub>2</sub>, los valores reportados de energía de activación fueron de 125 kJ/mol para  $CO_L$  y 168 kJ/mol para  $CO_{B+H}$ .

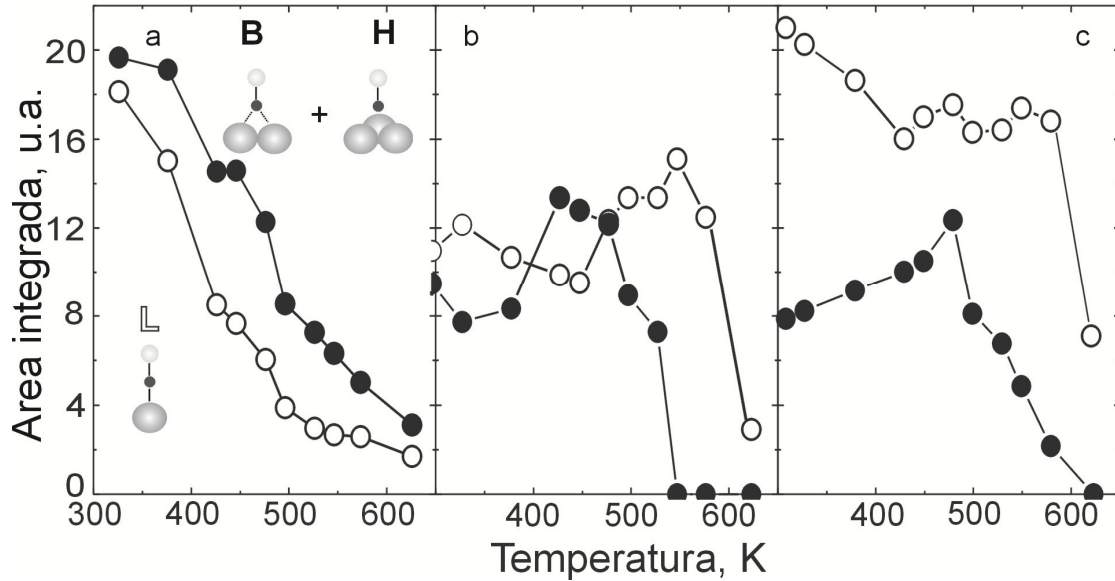


Figura 3.14. Evolución de las áreas integradas  $\Sigma L$  (círculos vacíos) y  $\Sigma(B+H)$  (círculos llenos) la temperatura para a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>.

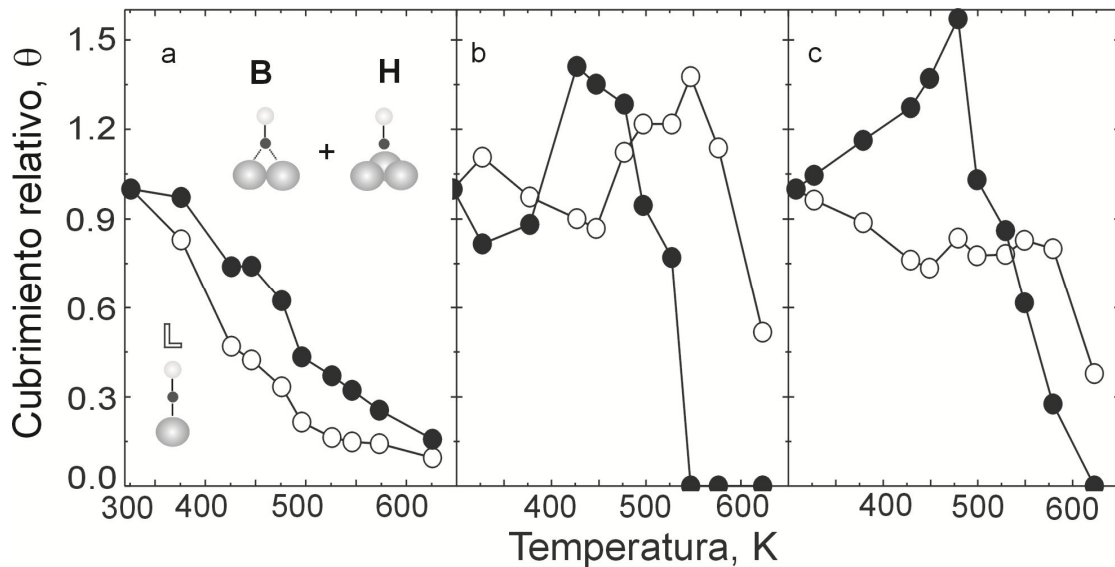


Figura 3.15. Evolución del cubrimiento relativo,  $\theta$ , de las especies L y B+H con la temperatura para a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>.

Si se observan las evoluciones de las áreas integradas y los cubrimientos relativos (Figs. 3.14 y 3.15a) con la temperatura en la muestra de Pd/CeO<sub>2</sub>, se aprecia que las bandas asignadas a CO<sub>L</sub> desaparecen a temperaturas inferiores (500 K) que las de los CO<sub>B+H</sub>, especies que lo hacen a 600 K. Esto reveló que, tal como en el caso del Pd/SiO<sub>2</sub>, las especies CO<sub>L</sub> son más lábiles que los CO<sub>B</sub>. Sin embargo, el estudio de la adsorción dinámica (‘reactiva’) de CO en función de la temperatura en los materiales capaces de formar aleaciones con el Pd, como es el caso de las muestras de Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>, mostró un comportamiento particular debido a la complejidad del sistema (que presenta aleaciones que se modifican con el entorno ‘reactivo’). Las experiencias de TPA-CO manifestaron la prevalencia de las especies CO<sub>L</sub> por sobre las CO<sub>B+H</sub> en los soportes que contenían Zn (ver Figura 3.13), en oposición a lo que ocurre con Pd soportado sobre óxidos no selectivos para SRM, e.g., CeO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>.

En la Figura 3.16 se presenta la evolución de las bandas CO<sub>LI</sub>, CO<sub>LII</sub> y CO<sub>LIII</sub> con la temperatura, a p<sub>CO</sub> constante de 7.6 Torr (de la corriente pasante de CO(1%)/He). En la muestra Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> se observó que presentaba inicialmente tres señales centradas en 2091 cm<sup>-1</sup>, 2060 cm<sup>-1</sup> y 2035 cm<sup>-1</sup>, atribuidas a especies CO<sub>LI</sub>, CO<sub>LII</sub> y CO<sub>LIII</sub> asignadas a CO adsorbido sobre sitios Pd aislados sobre una matriz de Zn, en esquinas y bordes de planos y sobre planos donde el Pd se encuentra en conformación zigzag y en filas, respectivamente. Las señales CO<sub>LI</sub> no fueron estables con la temperatura y se eliminaron a partir de los 423 K, mientras que la intensidad de las señales de CO<sub>LII</sub> aumentó a partir de 500 K, junto con la eliminación de las bandas CO<sub>B</sub>. Un comportamiento similar se registró para la muestra de Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> (En dicha muestra se resuelven mejor las bandas L debido a que, al contener menor carga de Pd, es esperable que las partículas de Pd-Zn estén más dispersas).

En aquel material, Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, se observó cualitativamente que a partir de 383 K las bandas B decrecían monotónicamente con el aumento de la temperatura. A su vez, el cubrimiento relativo de las bandas CO<sub>L</sub> mostró un decrecimiento progresivo que se revirtió a partir de 423 K, aumentando hasta un 40% por encima del valor inicial (Figs. 3.14 y 3.15) para, posteriormente, decrecer monotónicamente a partir de los 548 K.

Estas experiencias indicaron que con el aumento de la temperatura, si se está en presencia de una aleación, la determinación de la fracción metálica expuesta empleando CO como molécula sonda involucra una situación compleja debido a la reestructuración de las partículas de Pd con la temperatura.

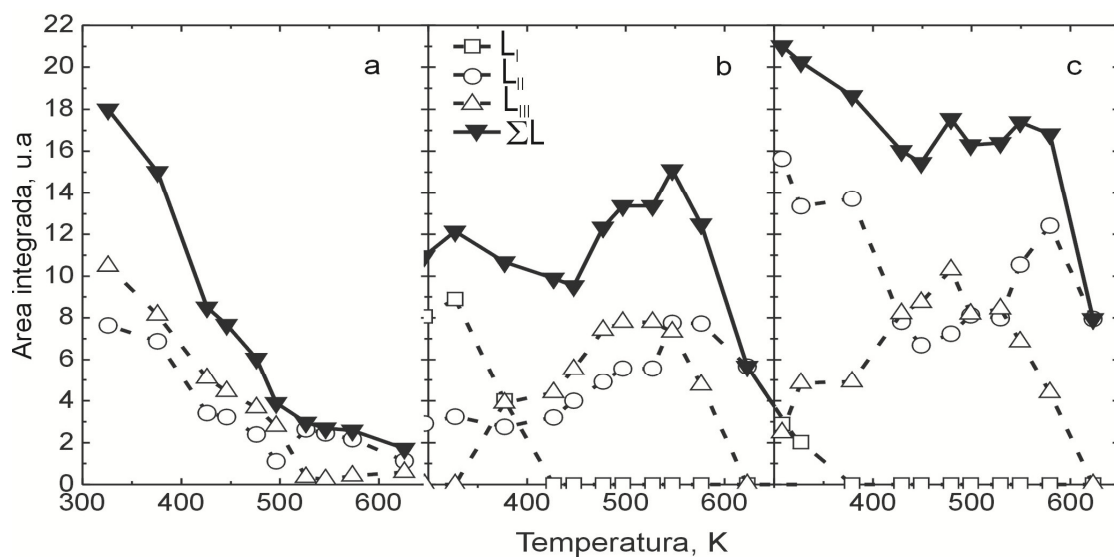


Figura 3.16. Evolución con la temperatura de las áreas integradas (absorbancia integrada) de las señales de adsorción de CO asignadas a  $L_I$ ,  $L_{II}$  y  $L_{III}$  para a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>, a presión constante de CO (7.6 Torr), bajo flujo de una corriente de CO(1%)/He.

Este comportamiento atípico (Fig. 3.14 b y c) de las áreas integradas de las bandas  $\text{CO}_L$  durante la quimisorción dinámica de CO no se observó en la muestra de Pd/CeO<sub>2</sub>. Por lo tanto, se atribuyó tal comportamiento a la formación de una partícula bimetálica PdZn, conforme a lo que reveló el estudio de la relación entre las señales IR de la adsorción lineal,  $\Sigma L$ , versus la de las formas puenteada y *hollow*,  $\Sigma(B+H)$ , del CO. El comportamiento de la relación  $\Sigma L/\Sigma(B+H)$  con la temperatura durante las experiencias de TPA-CO en las muestras estudiadas se muestra en la Figura 3.17. En la misma se observa que para Pd/CeO<sub>2</sub> esta relación presentó valores cercanos a la unidad y decreció contantemente con el calentamiento, mientras que para los materiales *composites* las relaciones iniciales fueron superiores a 1, decreciendo también con la temperatura hasta aprox. 473 K, pero aumentando luego sustantivamente. Este crecimiento de la relación  $\Sigma L/\Sigma(B+H)$  a partir de los 473 K se atribuyó a la estabilización del CO quimisorbido en forma lineal sobre partículas bimetálicas PdZn, evidenciando que el CO sirve como revelador superficial de una aleación PdZn.

Así, además de la evidente interconversión de especies  $\text{CO}_B \leftrightarrow \text{CO}_L$ , se sugiere la interconversión de especies entre  $\text{CO}_L$  (I  $\leftrightarrow$  II  $\leftrightarrow$  III) mostrando la complejidad del empleo de CO como molécula sonda sobre aleaciones PdZn. Una posible representación de esta evolución entre sitios L se esquematiza en la Figura 3.18 sobre una partícula cubooctahédrica de Pd modificada con Zn, que permite vincular los resultados obtenidos durante las adsorciones estática y dinámica de CO.

A temperatura ambiente, durante la adsorción estática de CO, se observaron inicialmente sobre estos materiales las señales correspondientes a L<sub>II</sub> y L<sub>III</sub> las que, con el aumento del tiempo de exposición y la presión de CO, evolucionaron hacia una adsorción sobre los sitios L<sub>I</sub> de mayor estabilidad en esas condiciones, junto con la generación de bandas B. La misma tendencia se observó luego de los tratamientos de preadsorción de CO<sub>2</sub> y CO (Figs. 3.9 y 3.10). Esto es un indicio de enriquecimiento superficial de Pd o formación de *clusters* 2D superficiales de Pd (CO<sub>B</sub>), por un lado, y posible 'aislación' de Pd sobre una matriz de Zn en bordes y esquinas (CO<sub>L</sub>), por el otro.

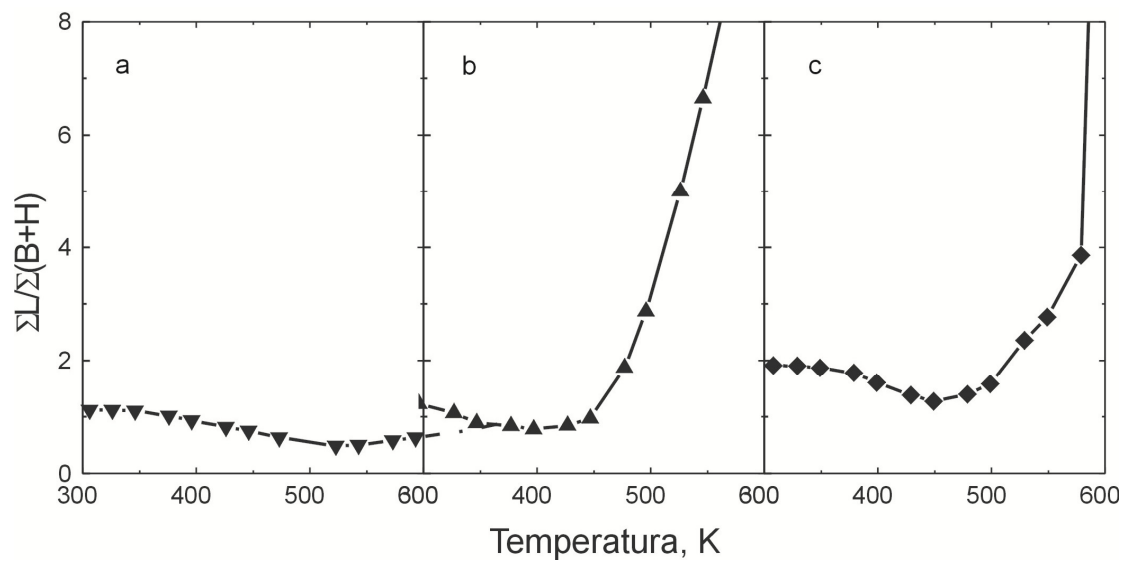


Figura 3.17. Evolución con la temperatura de la relación de las áreas integradas  $\Sigma L / \Sigma(B+H)$  (absorbancia integrada) de las señales de adsorción de CO sobre: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>, a presión constante de CO (7.6 Torr), bajo flujo de una corriente de CO(1%)/He.

En los estudios de adsorción dinámica de CO se observó que, al aumentar la temperatura, las señales de  $\text{CO}_{\text{LI}}$  se eliminaron, indicando que esta especie pudo haber sido liberada a la fase gas o bien estabilizada/adsorbida en las conformaciones  $\text{CO}_{\text{LII}}$  y/o  $\text{CO}_{\text{LIII}}$ . La adsorción de CO sobre los sitios  $\text{CO}_{\text{LII}}$  fue la más estable en estos estudios realizados bajo flujo de  $\text{CO}(1\%)/\text{He}$  (es decir, a presión parcial constante de CO) y se asignó a la quimisorción sobre Pd formando una aleación PdZn probablemente con estructura zigzag superficial, considerando los valores reportados. Todo esto constituye una evidencia de que la estructura de las partículas de PdZn es flexible y dinámica con el aumento de la temperatura, la modificación de la  $p_{\text{CO}}$  y el tiempo de exposición al adsorbato.

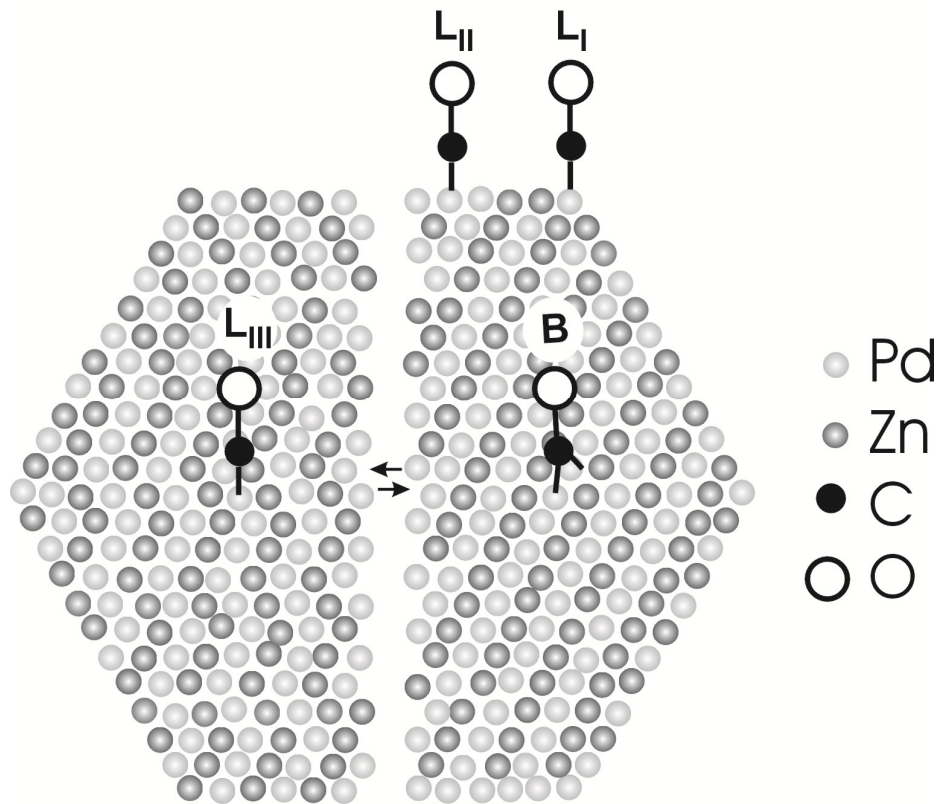


Figura 3.18. Esquema conceptual de la evolución de CO adsorbido sobre un plano de una partícula de aleación PdZn.



### 3.3.2 Sobre la función soporte

#### 3.3.2.1 Especies carbonato

Antes de la presentación de los resultados, es necesario hacer algunas consideraciones respecto de este apartado. Debido al alto grado de solapamiento de todas las bandas de grupos carbonatos y la similitud en posición de frecuencia para cada especie tanto en  $\text{CeO}_2$  como en  $\text{ZnO}$ , resulta infructuoso intentar algún grado de resolución de los espectros en cada una de estas bandas (por ejemplo, para los óxidos compuestos, se espera un total de 20 bandas en esta región espectral de las especies carbonatos). A esta dificultad se suma que los coeficientes de absorción de cada una de estas especies es desconocido y que, en algunos casos (adsorción de  $\text{CO}$ ) se forman especies formiato complementariamente a los carbonatos, como se verá más adelante. Aún así, a pesar de presentarse un panorama de incuestionable complejidad, el análisis de esta región permite, considerando el conjunto de estas señales, obtener tendencias cualitativas relevantes para la caracterización de los diferentes soportes.

Dicho esto, es necesario comentar que los resultados de adsorción indicaron que las mayores presiones sobrepuestas empleadas (50 Torr de  $\text{CO}$  y 100 Torr de  $\text{CO}_2$ ) se encontraban por encima del límite de saturación, por cuanto en la región espectral de las especies carbonatos, las absorbancias integradas no cambiaron al exponer los materiales a 10-50 Torr  $\text{CO}$ , y a 10-100 Torr  $\text{CO}_2$ , tanto para soportes como los catalizadores, lo que concuerda con lo reportado en la bibliografía para óxidos puros de cerio y cinc [15, 52].

Asimismo, en la Tabla 3.2 se resumen los resultados de caracterización estructural tanto de los soportes como de los catalizadores, los que indican que el proceso de incorporación de Pd por humedad incipiente a partir de  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$  preservó las superficies específicas. No obstante, los valores de volumen y diámetro de poro se vieron notablemente disminuidos por efecto de los tratamientos aplicados.

Tabla 3.2. Propiedades morfológicas de los materiales estudiados.

<b>Material</b>	<b>S<sub>BET</sub><sup>a</sup> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>p</sub><sup>b</sup> (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>d<sub>p</sub><sup>c</sup> (nm)</b>
CeO <sub>2</sub> (CC-CeDC)	83	0.05	4
ZnO-CeO <sub>2</sub> (CC-CeZn05DC)	63	0.05	14.3
ZnO/CeO <sub>2</sub> (OI-CeZn04DC)	52	0.08	6
ZnO (CC-ZnDC)	8	0.06	38
(2%p/p) Pd/CeO <sub>2</sub>	80	0.04	1.3
(2%p/p) Pd/ZnO-CeO <sub>2</sub>	50	0.015	1.3
(1%p/p) Pd/ZnO/CeO <sub>2</sub>	52	0.015	1.2
(2%p/p) Pd/ZnO	8	0.002	1.4

<sup>a</sup> Superficie específica B.E.T. (LN<sub>2</sub>).

<sup>b</sup> Volumen de poro.

<sup>c</sup> Diámetro de poro empleando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Las Figuras 3.19 y 3.20 muestran los espectros IR en la región  $1800-1100\text{ cm}^{-1}$  luego de exponer los soportes y catalizadores pre-reducidos a 623 K, respectivamente, a 10 Torr de  $\text{CO}_2$  a 298 K (protocolo B, etapa i). Cada uno de ellos es el espectro diferencia respecto del obtenido luego del tratamiento de pre-reducción y evacuación, como se indica en la sección Experimental.

Se observó que sobre todos los soportes se desarrollaron diferentes bandas correspondientes a distintos tipos de especies carbonatos (Figura 3.19). La asignación de los diferentes picos de IR se realizó por comparación con trabajos previos [1,6,13,15-20,30,52,55-57,60] y sus frecuencias características se reportan en la Tabla 3.3.

Los diferentes grupos carbonatos detectados fueron: carbonato monodentado ( $\text{m-CO}_3^-$ :  $\nu_{\text{as}} = 1520-1496$ ;  $\nu_{\text{s}} = 1357-1327\text{ cm}^{-1}$ ), carbonato bidentado ( $\text{b-CO}_3^-$ :  $\nu_{\text{as}} = 1584-1550$ ;  $\nu_{\text{s}} = 1300-1289\text{ cm}^{-1}$ ), carbonato polidentado ( $\text{p-CO}_3^-$ :  $\nu_{\text{as}} = 1475-1466$  y  $\nu_{\text{s}} = 1389-1375\text{ cm}^{-1}$ ), y bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ :  $\nu_{\text{as}} = 1632-1600$ ;  $\nu_{\text{s}} = 1422-1410$ ;  $\delta(\text{OH}) = 1225-1210\text{ cm}^{-1}$ ). En especial, para el óxido de cinc puro, se logró distinguir un par adicional de señales IR que en la literatura se han asignado a especies carbonato tridentado ( $\text{t-CO}_3^-$ :  $\nu_{\text{as}} = 1520-1496$ ;  $\nu_{\text{s}} = 1357-1327\text{ cm}^{-1}$ ).

De lo anterior se observa que la formación de carbonatos, a partir de la exposición de las “muestras limpias” a  $\text{CO}_2$ , fue más marcada sobre Pd/CeO<sub>2</sub> que sobre cualquiera de los soportes y el resto de los catalizadores (Figuras 3.19 y 3.20). Más detalles comparativos entre soportes y catalizadores requieren de la normalización de estas señales, como se verá más adelante.

Las Figuras 3.21 y 3.22 exhiben los espectros IR en la región  $1800-1100\text{ cm}^{-1}$  luego de exponer los soportes y catalizadores pre-reducidos a 623 K, respectivamente, a 10 Torr de CO a 298 K (protocolo A, etapa i).

Se observó principalmente la formación de especies carbonatos mono y bidentado, y en menor medida de especies bicarbonato y carbonato polidentado. Sobre el ZnO la presencia de especies carbonatos tridentados no fue identificada, lo que indicaría que el CO es incapaz de formarlas, al menos extensivamente sobre este material. Resulta lógico así que tanto  $\text{HCO}_3^-$  como  $\text{p-CO}_3^-$  y  $\text{t-CO}_3^-$  no sean especies resultantes favoritas ya que la molécula de CO puede considerarse como “deficiente” en oxígeno frente a  $\text{CO}_2$ .

Singularmente, el CeO<sub>2</sub> reveló su habilidad para formar especies formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), aún a esta baja temperatura de adsorción de CO.

Tabla 3.3. Asignaciones de las frecuencias observadas en IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) correspondientes a especies carbonatos superficiales (se citan solo las referencias más relevantes).

Muestra	$\text{HCO}_3^-$			$\text{m-CO}_3^{=}$		$\text{b-CO}_3^{=}$		$\text{p-CO}_3^{=}$		$\text{t-CO}_3^{=}$		[Ref.]
	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3)$	$\delta(\text{OH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	
$\text{CeO}_2$	1608	1396	1217	1504	1344	1570	1294	1462	1366	-	-	[15]
ZnO	1616	1414	1224	1523	1343	1580	1304	1470	1390	-	-	[16]
ZnO				1543/ 1520	1313/ 1323	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	1466	1386	1580	1330	[56a]
CC-ZnO	1632	1420	1225	1517	1341	1584	1300	1466	1389	1615	1327	[Este trabajo]
ZnO-CeO <sub>2</sub>	1612	1420	1211	1520	1340	1552	1289	1470	1375	n.r.	n.r.	[Este trabajo]
ZnO/CeO <sub>2</sub>	1603	1422	1210	1496	1351	1550	1293	1470	1375	n.r.	n.r.	[Este trabajo]
CC-CeO <sub>2</sub>	1605	1410	1216	1504	1357	1570	1294	1466	1372	-	-	[Este trabajo]

<sup>a</sup> En la referencia [56a] se realizó la siguiente asignación para las bandas correspondientes al grupo  $\text{b-CO}_3^{=}$ :  $\nu(\text{C=O})= 1621 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)= 1292 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3)= 974 \text{ cm}^{-1}$  y  $\pi(\text{CO}_3)= 871 \text{ cm}^{-1}$ . Si bien se estima que un valor de  $\Delta\nu_3$  ( $\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$ ) esperable para este tipo de especie deberá ser aproximadamente  $300 \text{ cm}^{-1}$  [60], en este caso  $318 \text{ cm}^{-1}$  ( $= 1292-974 \text{ cm}^{-1}$ ), las posiciones de dichas bandas no se ajustan con el resto de las reportadas por otros autores para carbonato bidentado sobre óxidos metálicos [60], por lo que se cree necesario una revisión sobre las asignaciones realizadas en [56a] para este grupo carbonato.

n.r. no resuelto

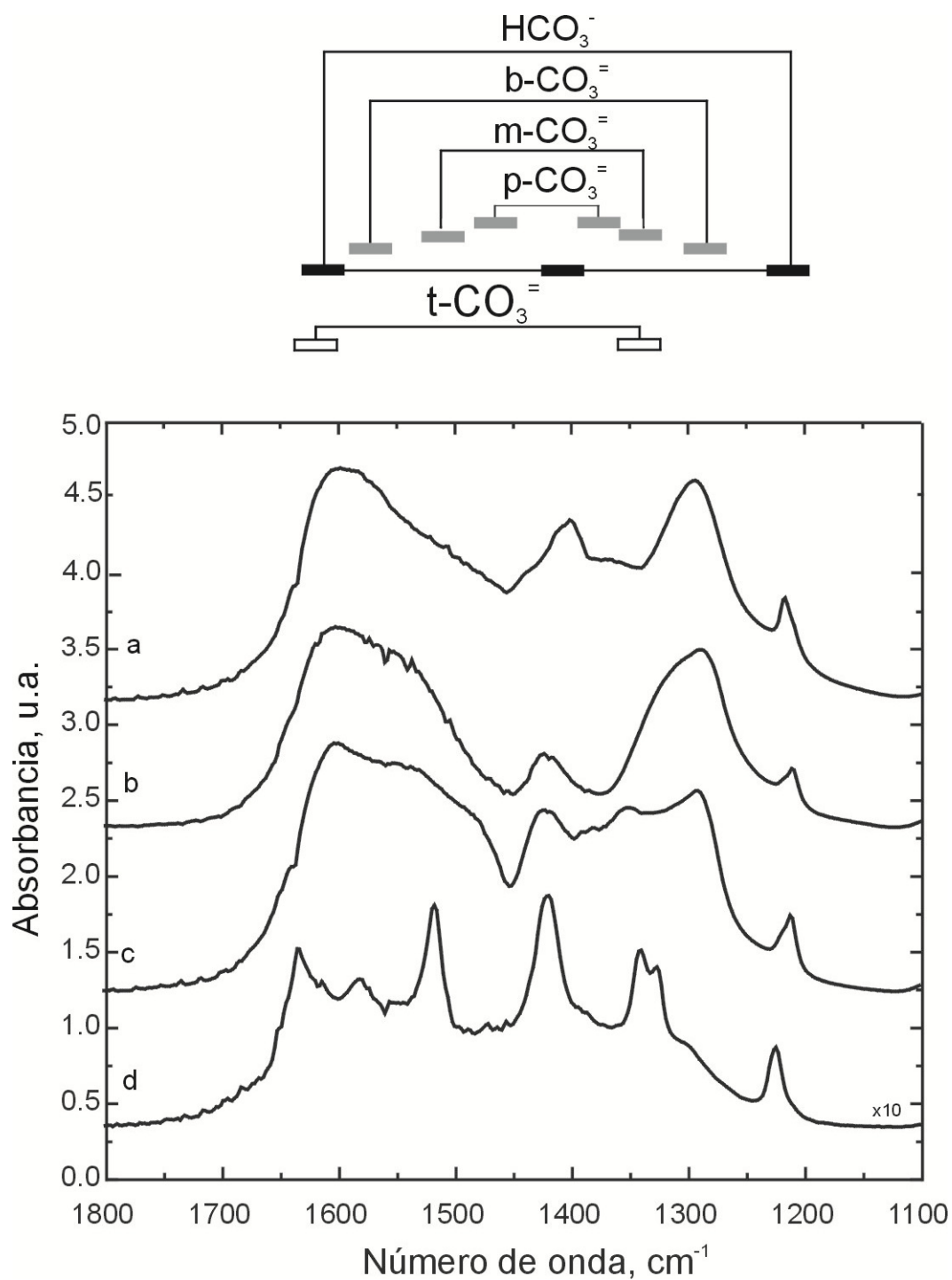


Figura 3.19. Espectros IR de la región 1800-1100 cm<sup>-1</sup>, luego de la adsorción de 10 Torr CO<sub>2</sub> (10 min) sobre los soportes a) CeO<sub>2</sub>, b) ZnO-CeO<sub>2</sub> c) ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) ZnO (298 K).

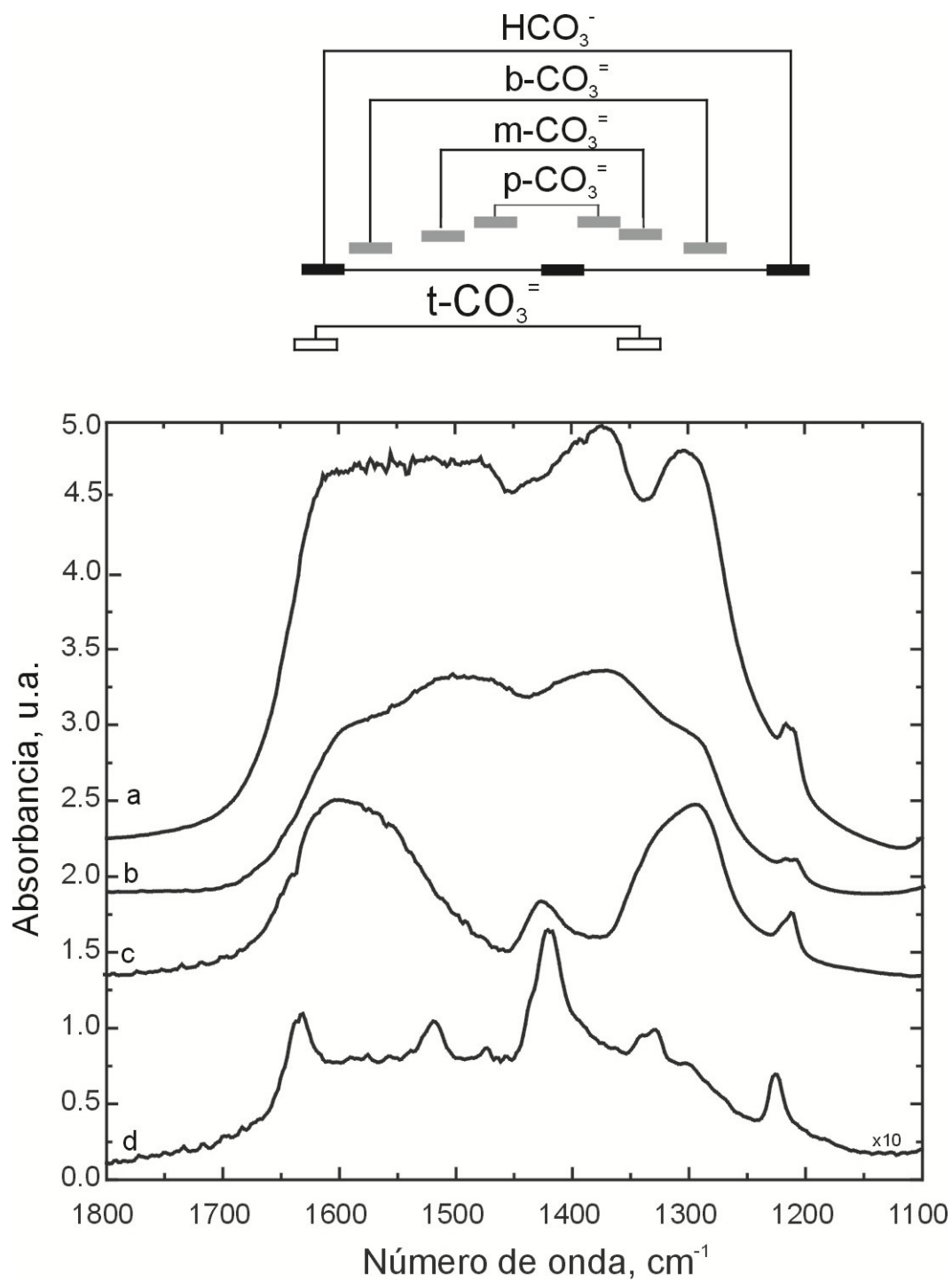


Figura 3.20. Espectros IR de la región 1800-1100  $\text{cm}^{-1}$ , luego de la adsorción de 10 Torr  $\text{CO}_2$  (10 min) sobre los catalizadores a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) Pd/ZnO (298 K).

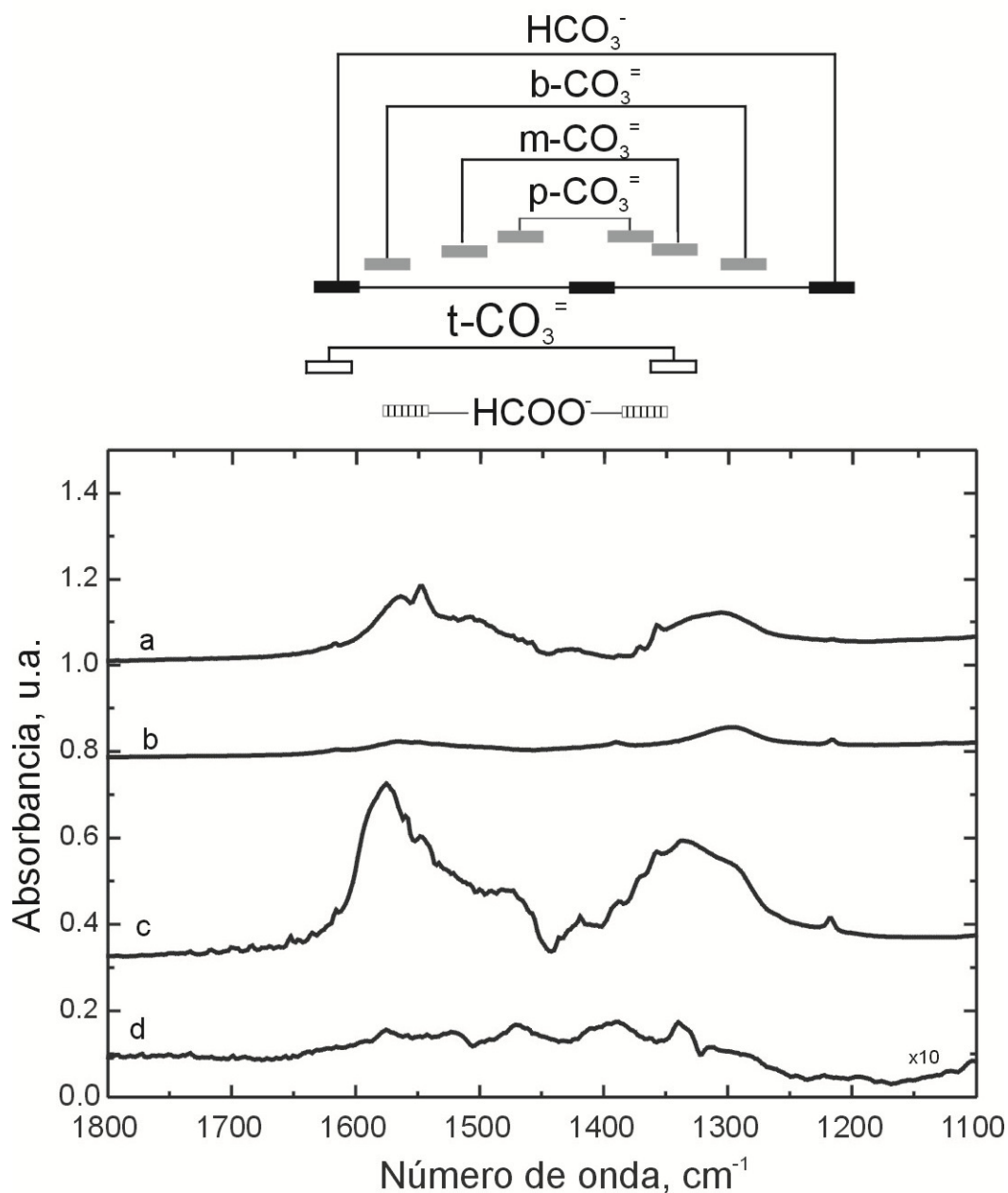


Figura 3.21. Espectros IR de la región  $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ , luego de la adsorción de 10 Torr CO (10 min) sobre los soportes a)  $\text{CeO}_2$ , b)  $\text{ZnO-CeO}_2$  c)  $\text{ZnO/CeO}_2$  y d)  $\text{ZnO}$  (298 K). Además de las especies carbonatos, sobre  $\text{CeO}_2$  se indican especies formiato [ $\text{HCOO}^-$ :  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) = 1580\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}) = 1370\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO}) = 1370\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ ].

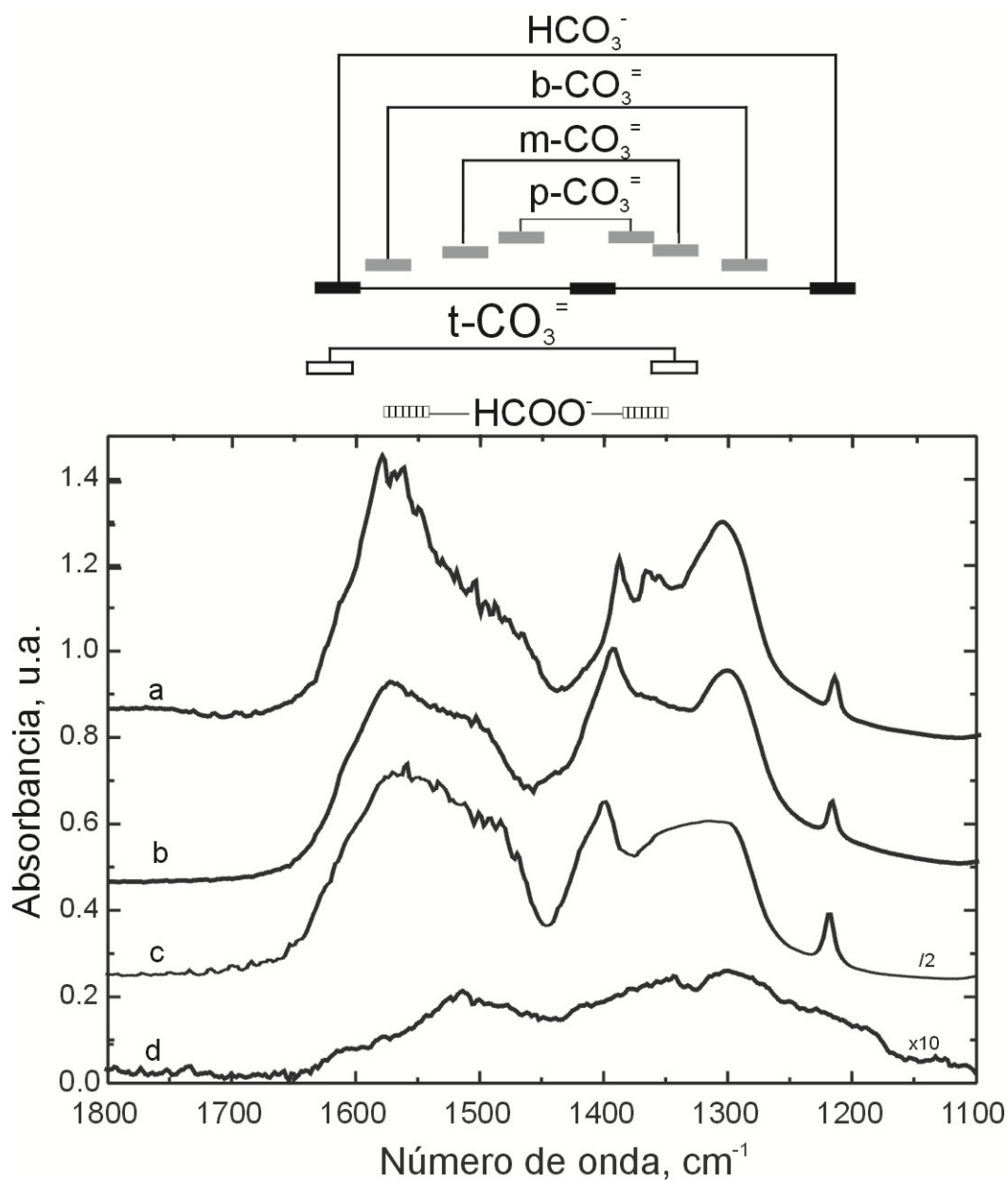


Figura 3.22. Espectros IR de la región 1800-1100  $\text{cm}^{-1}$ , luego de la adsorción de 10 Torr CO (10 min) sobre los catalizadores a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) Pd/ZnO (298 K). Además de las especies carbonatos, sobre CeO<sub>2</sub> se indican especies formiato ( $\text{HCOO}^-$ :  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) = 1580\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}) = 1370 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO}) = 1370\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$ ).



---

Estas especies fueron detectadas a partir de las bandas de estiramiento asimétrico y simétrico del grupo OCO ( $\nu_{as}(\text{OCO})= 1580\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_s(\text{OCO})= 1350\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) y la deformación del enlace CH ( $\delta(\text{CH})= 1370\text{ cm}^{-1}$ ) (ver Figura 3.21).

Estas bandas estuvieron acompañadas por el  $\nu_{as}(\text{OCO})+\delta(\text{CH})= 2925\text{ cm}^{-1}$  y el  $\nu(\text{CH})= 2844\text{ cm}^{-1}$ , típicos de formiatos.

Se sugiere entonces que dichos grupos superficiales se generaron por reacción entre el CO y los grupos OH superficiales del óxido. El Pd depositado sobre la ceria, parece haber incrementado la fracción superficial de estas especies formiatos, lo que puede deberse a la migración del CO adsorbido sobre el Pd a un sitio en la interfaz de Pd-CeO<sub>2</sub> y su reacción con OH de la superficie del óxido (etapa frecuentemente propuesta como inicial del mecanismo asociativo de la reacción de WGS en catalizadores de metales nobles depositados sobre óxidos reducibles, como se discutirá en el Capítulo V).

En términos generales, nótese además que: (i) la formación de especies carbonatos fue más extensa a partir de CO<sub>2</sub> que de CO (comparar Figuras 3.19 y 3.20 con Figuras 3.21 y 3.22), lo que es de esperarse, y (ii) la presencia de Pd en la superficie de cualquiera de los óxidos incrementó la cantidad de carbonatos formados sólo a partir de CO (comparar Figuras 3.22 con 3.21). Sobre tales observaciones se volverá más adelante con el análisis de las áreas integradas normalizadas de las bandas de carbonatos.

Las Figuras 3.23 y 3.24 presentan la región de  $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  de los espectros obtenidos antes de la exposición a los adsorbatos (CO<sub>2</sub> o CO) sobre los soportes y catalizadores pre-reducidos a 623 K, respectivamente; es decir, los espectros IR de las denominadas “muestras limpias”. En estas figuras se observa que los carbonatos remanentes fueron principalmente  $p\text{-CO}_3^-$  y  $m\text{-CO}_3^-$ , tanto sobre los soportes como sobre los catalizadores. Tales especies estuvieron ausentes luego de la descomposición (calcineración en atmósfera oxidante) de los precursores según los resultados de IR y XRD mostrados en el Capítulo II, y claramente deben su origen a la sola exposición de los materiales a condiciones atmosféricas durante su manipulación.

Es importante destacar (aunque no se presentan aquí los espectros primarios respectivos) que en todos los casos el proceso de pre-reducción a 623 K con posterior evacuación produjo la eliminación de gran parte de los carbonatos preexistentes en ambos tipos de materiales, soportes y catalizadores.

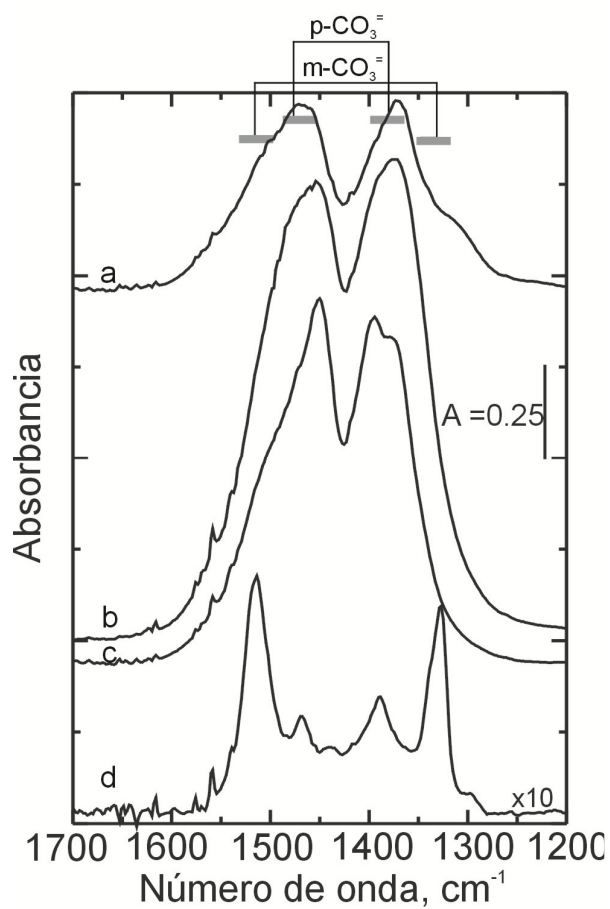


Figura 3.23. Espectros de las “muestras limpias” de los soportes –Ver texto.

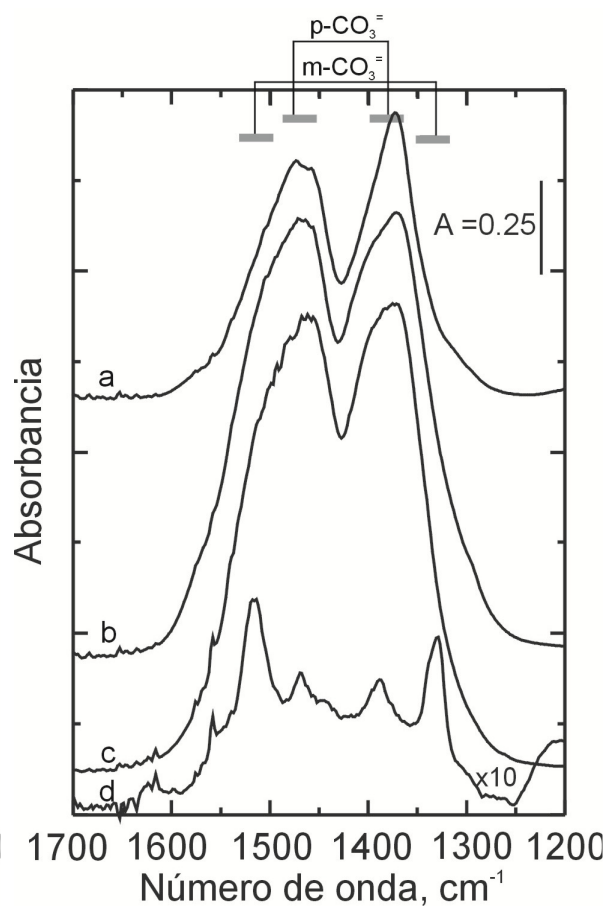


Figura 3.24. Espectros de las “muestras limpias” de los catalizadores –Ver texto.

---

Si bien no es posible aseverar que luego del tratamiento reductor a 623 K (1 h) todos los carbonatos superficiales hayan sido eliminados, es probable que, la mayor parte de los carbonatos observados en las Figuras 3.23 y 3.24 esté asociada a la masa o *bulk* de los materiales (carbonatos máxicos), como así lo han revelado resultados de nuestro laboratorio con tratamientos reductores y oxidantes sobre ceria y óxidos compuestos de ceria-galia [15].

Cabe destacar también que los espectros presentados en las Figuras 3.23 y 3.24 –que no son espectros diferencia sino espectros primarios y que se encuentran normalizados por masa- muestran claramente que la cantidad de carbonatos remanentes fue menor en el caso de los óxidos puros de cerio y cinc que en los materiales *composites*. Esta observación, junto con los resultados de formación de carbonatos, insinúa que el camino reverso –la desorción de carbonatos- se ve desfavorecida con los soportes compuestos respecto de los puros.

En las Tablas 3.4 y 3.5 se consignan las absorbancias integradas totales y normalizadas por  $S_{\text{BET}}$  correspondientes a la región de los carbonatos, obtenidas luego del pretratamiento de limpieza (reducción a 623, seguida de evacuación) y luego de las adsorciones a temperatura ambiente de  $\text{CO}_2$  (100Torr) y CO (50 Torr), para los soportes y catalizadores respectivamente.

Se incluyen además en la Tabla 3.4 las fracciones porcentuales correspondientes a especies carbonatos remanentes luego del tratamiento de limpieza ( $f_R$ ). Los valores de estas fracciones para los soportes muestran que la fracción de carbonatos remanentes respecto de la carbonatación ambiental fue similar en todos ellos (entre el 25 y 30%). Sin embargo, debido a que la “limpieza” de los mismos dejó una cantidad remanente superior sobre los óxidos compuestos, obviamente la absorbancia (i.e., el área integrada) total de la región de carbonatos fue mayor sobre estos óxidos *composites* que sobre los puros. Nótese que la carbonatación original de los materiales se llevó a cabo en condiciones de humedad ambiente, es decir, condiciones no controladas, diferentes a las de adsorción de  $\text{CO}_2$  puro [Tabla 3.4 y Tabla 3.5, columnas Adsorción  $\text{CO}_2$  (B)] que indican grados de carbonatación dentro del mismo orden para los soportes.

Ahora bien, en los catalizadores se observó que el Pd sólo fue capaz de hacer algo más eficiente el tratamiento de “limpieza”, es decir, la eliminación de carbonatos sobre la ceria,

Tabla 3.4. Absorbancias integradas totales correspondientes a la región 1800-1200  $\text{cm}^{-1}$  luego de los diferentes tratamientos.

Material	Limpieza (*)		$f_R$ (**)	Adsorción (*)		Área total (Limpieza + Adsorción) (***)	
	623 K (B)	623 K (A)		CO <sub>2</sub> (B)	CO(A)	CO <sub>2</sub> (B)	CO(A)
			(%)	100 Torr (10 min)	50 Torr (10 min)	100 Torr (10 min)	50 Torr (10 min)
CeO <sub>2</sub>	104.2	125	25	478.3	35.7	582.5	160.7
ZnO-CeO <sub>2</sub>	272.5	274.6	27	401.4	100	673.9	374.6
ZnO/CeO <sub>2</sub>	129.5	127.4	25	579.7	90.5	709.2	217.9
ZnO	12.7	12.7	30	48	49	60.1	61.7
Pd/CeO <sub>2</sub>	120.5	123	19	953.8	214.4	1074.3	337.4
Pd/ZnO-CeO <sub>2</sub>	265.4	263	52	319.3	171.5	584.7	434.5
Pd/ZnO/CeO <sub>2</sub>	243.3	229.3	42	308.8	231.5	552.1	460.8
Pd/ZnO	10	9.3	60	41.1	15.2	51.1	24.5

(\*) Se nombran con A y B a los protocolos de adsorción de CO y CO<sub>2</sub>, respectivamente, los que incluyen una etapa de prereducción a 623 K ("limpieza").

(\*\*) Fracción de especies carbonatos remanentes luego del tratamiento de "limpieza" respecto del valor de absorbancia integrade la muestra sin tratar.

(\*\*\*) Corresponde a la suma de las áreas registradas en cada tratamiento.

Tabla 3.5. Absorbancias integradas correspondientes a la región 1800-1200  $\text{cm}^{-1}$  luego de los diferentes tratamientos, normalizadas por  $S_{\text{BET}}$ .

Material	Limpieza (*)		Adsorción(*)		Área total (Limpieza + Adsorción) (**)	
	623 K (B)	623 K (A)	CO <sub>2</sub> (B) 100 Torr (10 min)	CO(A) 50 Torr (10 min)	CO <sub>2</sub> (B) 100 Torr (10 min)	CO(A) 50 Torr (10 min)
CeO <sub>2</sub>	1.2	1.5	5.7	0.4	7.01	1.9
ZnO-CeO <sub>2</sub>	4.3	4.3	6.4	1.6	10.7	5.9
ZnO/CeO <sub>2</sub>	2.5	2.4	11.1	1.7	13.6	4.2
ZnO	1.6	1.6	6	6.1	7.5	7.7
Pd/CeO <sub>2</sub>	1.4	1.5	11.5	2.6	12.9	4.1
Pd/ZnO-CeO <sub>2</sub>	5.0	4.9	6.0	3.3	11.0	8.2
Pd/ZnO/CeO <sub>2</sub>	4.6	4.3	5.8	4.4	10.4	8.7
Pd/ZnO	1.2	1.2	5.1	1.9	6.4	3.1

(\*) Se nombran con A y B a los protocolos de adsorción de CO y CO<sub>2</sub>, respectivamente, que incluyen una etapa de preredución a 623 K ("limpieza"); y con A' al protocolo de adsorción de CO que incluye una etapa de preredución a 423 K ("limpieza").

(\*\*) Corresponde a la suma de las áreas registradas en cada tratamiento.

---

mientras que lo contrario se observó sobre los materiales reducidos que contienen cinc en la formulación. Es posible por lo tanto establecer un orden sobre la eficiencia del proceso de “limpieza” o de eliminación de carbonatos como sigue:  $\text{Pd/CeO}_2 > \text{Pd/ZnO/CeO}_2 > \text{Pd/ZnO-CeO}_2 > \text{Pd/ZnO}$ , que sigue el orden los valores de  $(1-f_R)$ . Esto sugiere que la incorporación de paladio a los soportes y su reducción ejercieron un rol limitante sobre la eliminación de carbonatos cuando el ZnO estuvo presente. Al mismo tiempo, la reposición de dichos carbonatos es prácticamente indistinguible, por unidad de área, sobre este último conjunto de catalizadores, siendo siempre menores que sobre  $\text{Pd/CeO}_2$  (Tabla 3.4 y Tabla 3.5, columnas adsorción  $\text{CO}_2$  (B) para los catalizadores), es decir, en los catalizadores que contenían ZnO se registró una menor regeneración de los carbonatos que en el material que mostró una eliminación más eficaz de carbonatos ( $\text{Pd/CeO}_2$ ) luego de la “limpieza”. Por ende, y nuevamente, el proceso que aparece impedido es el de remoción de carbonatos para las muestras con Pd y ZnO en su formulación, es decir, la secuencia más arriba descripta.

Si se asumiera que durante la prerreducción, la “interacción” entre el Pd y el ZnO se incrementa con el cubrimiento de ZnO (siendo el caso extremo el del catalizador binario Pd/ZnO), según fuese la carga o fracción superficial de ZnO se ordenarían primero el catalizador  $\text{Pd/ZnO-CeO}_2$  (soportes preparados por coprecipitación) y luego el  $\text{Pd/ZnO/CeO}_2$  (preparado por impregnación del ZnO sobre la ceria). Como se describe en detalle en el Capítulo V, estos resultados coinciden con los valores de cubrimiento de ZnO calculados a partir de la quimisorción de metanol.

No obstante, es evidente que no resulta sencillo hallar una explicación sobre el tipo de “interacción” a la que se alude, la que parece constituirse en una barrera químico-física. Es probable que el proceso de pre-reducción de los catalizadores no culmine con sólo la formación de partículas bimetalicas PdZn, sino que –por presencia del paladio, cuya reducción a partículas metálicas se produce a muy bajas temperaturas-, se incremente el grado de deshidroxilación o, incluso, de reducción (parcial) del óxido de zinc a nivel superficial. Cualquiera sea el caso, se puede postular que la eliminación de carbonatos como  $\text{CO}_2$  implica la migración de carbonatos desde el *bulk* de ceria atravesando una capa o *film* de ZnO, en sentido inverso a la reacción + difusión del  $\text{H}_2$ , estando alguna o ambas etapas impedida cinéticamente dada la diferente naturaleza de los cationes involucrados en el proceso.

---

El área total de las bandas de IR correspondiente a las especies carbonatos formadas sobre los soportes y los catalizadores prerreducidos a 623 K durante la adsorción de CO a 50 Torr fue de sólo aproximadamente entre un 15 y 25 % de aquella obtenida cuando los mismos materiales se expusieron a CO<sub>2</sub>. Como es de esperar, la capacidad del CO es inferior a la del CO<sub>2</sub> para la formación de especies carbonatos.

Es de destacar que sobre los catalizadores se observó que la presencia de Pd incrementaba la formación de carbonatos a partir de CO. Es probable entonces que el CO pueda difundir desde el metal a la superficie del soporte, por spillover, para dar así mayor cantidad de carbonatos sobre los catalizadores que los observados al exponer cada soporte (libre de metal) a CO en fase gas, lográndose un estado pseudo estacionario, con mayor carbonatación. Cies y col. [61] reportaron que en catalizadores de Au/CeZrO<sub>2</sub> la capacidad de quimisorber CO en forma de carbonatos sobre el soporte a 308 K es hasta cinco veces superior que la del soporte sin metal. Estos autores emplearon un modelo semiempírico para estimar que el CO difunde hasta una distancia de aproximadamente 2 nm desde las partículas de oro. Esta imagen soporta lo observado en las medidas de adsorción de CO sobre el conjunto de catalizadores aquí presentados.

La extracción de conclusiones más avanzadas a partir de los datos de adsorción de CO<sub>2</sub> y de CO resulta inapropiada, dado que sería necesario contar con información cuantitativa, lo que no es posible debido al complejo fenómeno que ocurre, como ya se mencionara al comienzo de esta sección. Un estudio específico enfocado en estos aspectos va más allá de los objetivos perseguidos en la presente tesis.

Por último, se presentan los resultados de la evolución temporal de las especies carbonatos (a temperatura ambiente) durante la evacuación de de CO<sub>2</sub> (protocolo B, etapa ii) sobre catalizadores y soportes (Figura 3.25). El área integrada relativa corresponde a la relación entre las absorbancias integradas medidas a diferentes tiempos de evacuación y el área obtenida al finalizar la adsorción estática de CO<sub>2</sub> (en la región 1800-1200 cm<sup>-1</sup>, p<sub>CO2</sub>= 100 Torr, t= 10 min).

La eliminación de los carbonatos en los soportes puros (CeO<sub>2</sub> y ZnO) indicó que en ambos casos se evacuó aprox. el 48% de las especies carbonatos presentes luego de saturar las superficies con CO<sub>2</sub>. En los soportes compuestos de CeO<sub>2</sub> y ZnO se observó una menor eliminación de los carbonatos al evacuar, de tan solo 15 y 26%, respectivamente, para el material coprecipitado (ZnO-CeO<sub>2</sub>) y el impregnado (ZnO/CeO<sub>2</sub>).

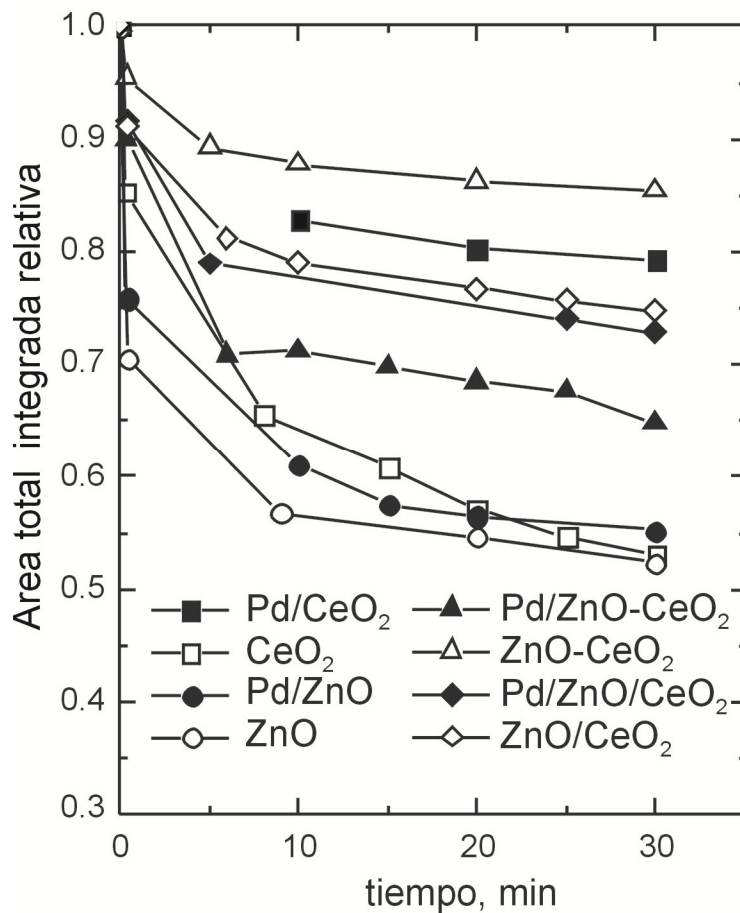


Figura 3.25. Variación del área total integrada relativa de especies carbonato/bicarbonato/carboxilato (región del espectro infrarrojo: 1800-1100  $\text{cm}^{-1}$ ) durante la desorción de  $\text{CO}_2$  a 298 K (protocolo B, etapa iii).



---

Esto está en concordancia con las explicaciones formuladas con anterioridad, es decir, una menor/mayor capacidad de ZnO-CeO<sub>2</sub> y de ZnO/CeO<sub>2</sub>, y en ese orden, de eliminar/reterner los carbonatos generados durante la adsorción de CO<sub>2</sub>, posiblemente por un mayor cubrimiento o encapsulamiento de los gránulos de ceria por parte de ZnO en el primer caso que en el segundo. Para los catalizadores, la cantidades remanentes de carbonatos luego de la evacuación siguieron el orden: Pd/ZnO (55%) < Pd/ ZnO-CeO<sub>2</sub> (64%) < Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> (74%) < Pd/ CeO<sub>2</sub> (80%). Esta serie es idéntica a la encontrada al evaluar el parámetro  $f_R$ , y refuerza la hipótesis formulada. En otras palabras, el catalizador donde el ZnO fue incorporado por impregnación (Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>) tiene un comportamiento más cercano al basado en CeO<sub>2</sub> puro, mientras que aquel de soporte coprecipitado (Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>) se asimila más a Pd soportado sobre óxido de cinc puro. Asimismo, es posible afirmar que la labilidad de los carbonatos es claramente mayor sobre los catalizadores que incluyen ZnO que sobre CeO<sub>2</sub> puro, lo que puede tener un impacto sobre el desempeño catalítico de los mismos.

Así, los resultados de formación de carbonatos ya sea a partir de CO<sub>2</sub> como de CO, parecen ser congruentes con el cubrimiento parcial por parte de ZnO de la superficie del soporte de los catalizadores, en el orden antedicho, y permiten generar una imagen cualitativa de los catalizadores si a lo anterior se le suma que el Pd fue capaz de formar aleación con el Zn y, adicionalmente, si se asume que estas partículas bimetalicas se encuentran en las inmediaciones de parches superficiales de ZnO (Figura 3.26).

Una imagen por microscopía electrónica de alta resolución que permita verificar estos modelos no ha sido posible por la falta de contraste entre ambos óxidos. No obstante, y como ya se comentara, la fracción superficial de ZnO ha sido estimada por IR mediante quimisorción de metanol (Capítulo V) y resulta coherente con el esquema conceptual planteado en la Figura 3.26.

Para finalizar, y como sustento de la medidas de fracción metálicas expuesta (FE) en los catalizadores (cuyos resultados se describen en el apartado siguiente), luego de la desorción de CO<sub>2</sub> (protocolo B, etapa ii) los materiales se expusieron a CO (protocolo B, etapa iii). Una fracción relativamente pequeña de especies carbonatos fue restaurada por exposición a CO (50 Torr) cuyo porcentaje, respecto de los remanentes de la adsorción de CO<sub>2</sub>, estuvo entre el 2 y 10% para el conjunto de los diferentes catalizadores, como se observa en la Figura 3.27.

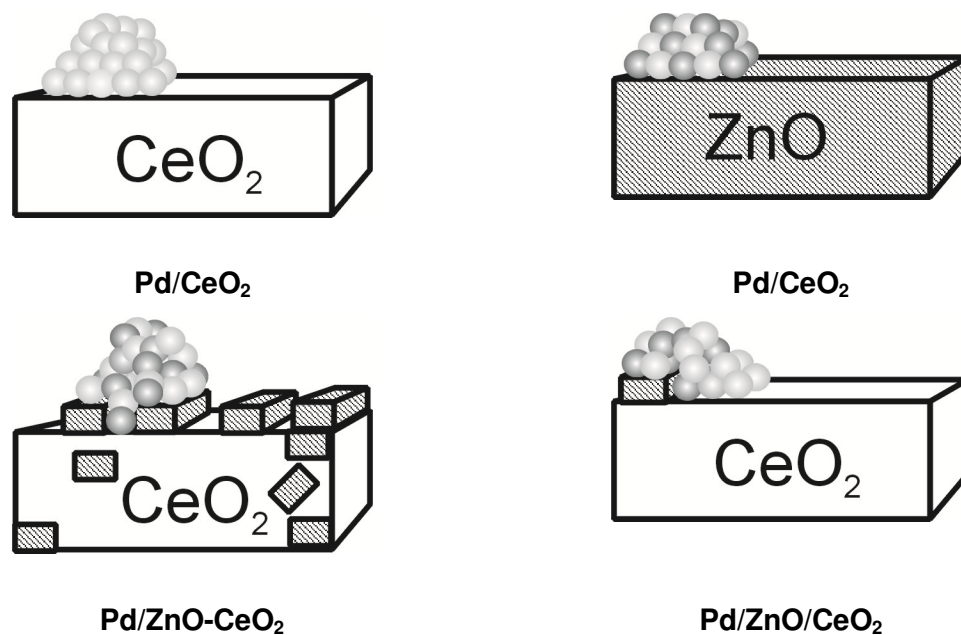


Figura 3.26. Esquema conceptual de la estructura de los catalizadores preparados.

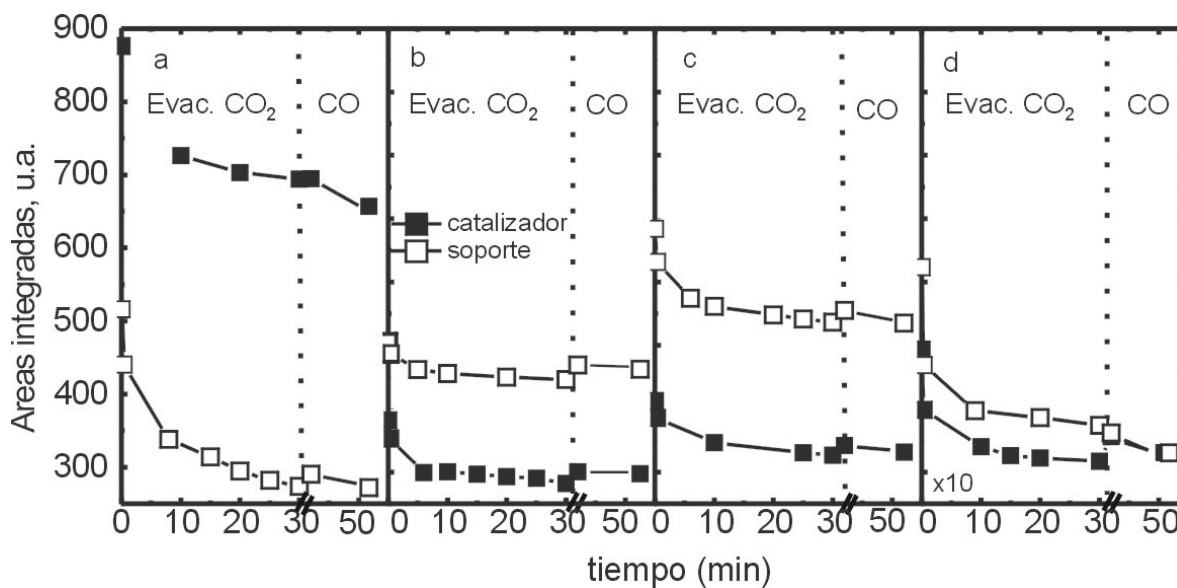


Figura 3.27. Áreas totales integradas (región  $1800-1100\text{ cm}^{-1}$ ) sobre soportes (cuadrados vacíos) y catalizadores (cuadrados llenos) en: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) Pd/ZnO durante la evacuación (protocolo B, etapa ii), luego de la quimisorción de CO (50 Torr, protocolo B, etapa iii) –primer punto- y posterior a la evacuación de CO -segundo punto.

Así, queda establecido que habiendo saturado la superficie con CO<sub>2</sub> a 100 Torr y evacuado la misma, algo del CO introducido a posteriori se quimisorbió parcialmente sobre el soporte de los catalizadores.

De esto se sigue que ante la dificultad de conocer los valores absolutos de quimisorción de CO<sub>2</sub> y CO sobre los soportes de los catalizadores (se ha visto a lo largo de esta sección que estos valores dependen de la presencia del metal sobre el soporte y por lo tanto se encuentran convolucionados con la función metálica), resulta inapropiado pretender estimar su impacto sobre las medidas de FE de Pd sobre estos catalizadores.

Sin embargo, es posible disminuir dicho impacto si durante la evaluación de la FE de Pd se mantiene una presión de CO<sub>2</sub> suficiente como para saturar la superficie de los óxidos con especies carbonatos (~10 Torr) y una presión de CO lo suficientemente baja como para minimizar la interacción de CO en los soportes y la restructuración de las partículas bimetalicas de PdZn. Así, se seleccionaron los siguientes valores de presión para las medidas de FE: ~9 Torr CO<sub>2</sub> y ~0.4 Torr CO.

### **3.3.3 Determinación de la fracción metálica expuesta (FE) mediante la quimisorción de CO en presencia de CO<sub>2</sub>**

En la Tabla 3.6 se indican los valores de FE obtenidos para los catalizadores reducidos a diferentes temperaturas.

Para validar la técnica aquí propuesta se procedió a: (i) medir la FE de la muestra de referencia Pd/SiO<sub>2</sub> por triplicado, (ii) calcular la FE de dichas muestras a partir de medidas de microscopía electrónica, y (iii) medir la FE de una muestra de referencia de Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>2</sub> preparada por en el laboratorio del Prof. Bernal (Universidad de Cádiz, España).

El valor de FE obtenido por quimisorción de CO (en presencia de CO<sub>2</sub>), para Pd(2% p/p)/SiO<sub>2</sub> fue igual a 44 ± 4 %, muy similar al valor obtenido empleando otro método quimisoritivo, la doble isoterma de H<sub>2</sub>, cuyo valor registrado de FE fue de 46 % [54]. A fin de corroborar estos resultados se obtuvieron imágenes de microscopía de campo oscuro anular de ángulo amplio (por sus siglas en inglés, STEM-HAADF, o contraste Z) para esta misma muestra de Pd/SiO<sub>2</sub> (reducida a 673 K y pasivada), una de las cuales se muestra en la Figura 3.28.

Tabla 3.6. Valores de fracción expuesta de Pd en función de la temperatura de reducción.

Muestra	T (K)	FE (%)		
		CO <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> <sup>b</sup>	TEM <sup>c</sup>
Pd/SiO <sub>2</sub>	623	44	46	52
Pt/Ce <sub>0.68</sub> Zr <sub>0.32</sub> O <sub>2</sub>	473	63	-	65
Pd/CeO <sub>2</sub>	423	26	-	-
	623	25	-	n.d.
Pd/ZnO-CeO <sub>2</sub>	423	13	-	-
	473	12	-	-
	523	11	-	-
	623	8.0	-	45
Pd/ZnO/CeO <sub>2</sub>	423	26	-	-
	473	25	-	-
	523	20	-	-
	623	21	-	-
Pd/ZnO	298 <sup>e</sup>	5.0	-	16 <sup>f</sup>
	623	1.2	-	-

<sup>a</sup> Por quimisorción de CO en presencia de CO<sub>2</sub> a 298 K (estequiometría CO:Pd<sub>s</sub> = 1:1 molar).

<sup>b</sup> Por quimisorción de H<sub>2</sub> a 298 K (método de la doble isoterma [54]).

<sup>c</sup> Por microscopía de campo oscuro anular de ángulo amplio (STEM-HAADF).

<sup>e</sup> Reducción durante 24 h.

<sup>f</sup> Muestra calcinada a 673 K, sin reducir.

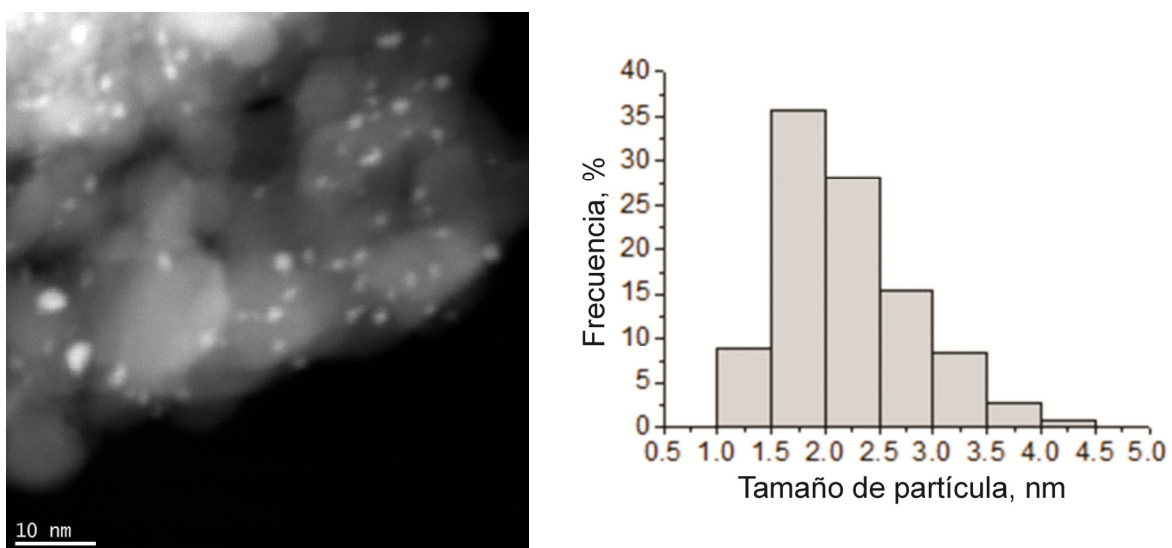


Figura 3.28. Imagen de contraste Z (HAADF) e histograma de distribución de tamaño de partículas de Pd medidos sobre la muestra Pd/SiO<sub>2</sub> reducida a 673 K y pasivada a temperatura ambiente.

En la misma se aprecia que el material está compuesto por pequeñas partículas de Pd, con distribución unimodal y con un diámetro medio ( $d_{\text{TEM}}$ ) de  $2.2 \pm 0.6$  nm, cuya dispersión calculada resultó de 52 %. Este valor de dispersión se calculó considerando partículas esféricas, empleando la expresión  $FE = 1.12/d_{\text{TEM}}$  ( $d_{\text{TEM}}$ , en nm) [59].

Por su parte, la muestra de Pt(3% p/p)/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>2</sub> arrojó un valor de FE igual a 63 % por quimisorción de CO, mientras que el valor reportado por el grupo de Cádiz, medido por STEM-HAADF), fue de 65 %, empleando el mismo pretratamiento reductor (H<sub>2</sub>, 50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> hasta 523 K, 1h,  $\beta = 5$  K.min<sup>-1</sup>) [30].

Esta fuerte congruencia de los resultados, tanto en Pd/SiO<sub>2</sub> como en Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>2</sub> indicó que el método de medición aquí empleado arroja valores confiables para la determinación de fracciones metálicas expuestas, aún sobre óxidos reducibles, cuando los pretratamientos evitan el fenómeno *SMSI* (*strong metal-support interaction*).

En general, como se indica en la Tabla 3.6, al aumentar la temperatura de reducción se observó una disminución en la FE del paladio, a excepción del Pd/CeO<sub>2</sub>. En esta última muestra se observó que el empleo de una mayor temperatura de reducción no modificó sustancialmente el valor de la FE medida, siendo ésta en ambos casos aproximadamente igual a 25%. Por STEM-HAADF en este material no se observó contraste suficiente entre los elementos constituyentes para permitir la determinación del tamaño de partícula promedio, tanto en las muestras calcinadas como en aquellas reducidas a 623 K y pasivadas.

Bernal y col. [28] mostraron que luego de un tratamiento reductivo a 473 y 623 K (H<sub>2</sub>, 2h) sobre Pt (4%p/p)/CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> Alpha,  $S_{\text{BET}} = 4$  m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) no se produjeron cambios en la dispersión metálica, medida por microscopía electrónica. Asimismo, un estudio de HRTEM y XRD sobre catalizadores de Pd (9% p/p) soportado en CeO<sub>2</sub> registró que el inicio de fenómenos nanoestructurales asociados a efectos de *SMSI*, tales como decoración superficial y/o formación de aleaciones, requería temperaturas de reducción mayores de 973 K [45]. Por lo tanto, debido a que el rango de temperaturas de reducción ensayadas para el estudio de nuestros catalizadores es menor al indicado en la bibliografía para que los fenómenos *SMSI* procedan en Pd/CeO<sub>2</sub>, es de esperar que no se vea afectado el valor de FE en dicho material con el cambio de la temperatura de reducción (al menos, en el rango ensayado). No obstante, en las experiencias de quimisorción de CO ( $p_{\text{CO}} = 10$  Torr a  $t = 0$  min, Figura 3.6) sobre los catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub>, se observó que el área correspondiente a las bandas CO<sub>B+H</sub> disminuía con el empleo de mayores temperaturas

de reducción. Así, las aparentes incongruencias entre los valores de IR y las medidas de FE pueden deberse a diferentes coeficientes de extinción de las bandas L, B y H, acompañados de una redistribución de sitios superficiales inducidos por las diferentes temperaturas de reducción, lo cual modificó las intensidades registradas durante las experiencias de quimisorción estática de CO.

En el caso de la muestra de Pd/ZnO se obtuvo a partir de la quimisorción de CO, un valor de FE= 5 % al emplear una temperatura de reducción de 298 K (24h), mientras que al reducir a 623 K se registró un valor de FE= 1.2 %. Si bien este soporte presentó bajos valores superficie específica, por lo que no es posible esperar una alta dispersión del metal, está claro que esta diferencia puede deberse a un incremento del tamaño de los cristalitas metálicos de paladio y/o a la formación de una aleación superficial Pd-Zn que inhiba (parcialmente) la quimisorción del CO, al menos en los tiempos y presiones de este gas al que se ha expuesto el material.

En la Figura 3.29 se observa una imagen de contraste Z para la muestra de Pd/ZnO calcinada a 673 K, en la cual se obtuvo un tamaño medio de partículas metálicas ( $d_{TEM}$ ) igual a  $7.7 \pm 3.1$  nm, es decir, con una amplia distribución de las mismas. El valor de dispersión calculado para este tamaño promedio de partículas correspondió a 15.7%, nuevamente considerando partículas esféricas. Lamentablemente, los catalizadores de Pd/ZnO reducidos a 623 K y pasivados a RT no presentaron contraste suficiente entre partículas como para permitir el cálculo de la dispersión. Como fuese, los valores de FE registrados por quimisorción de CO (en presencia de CO<sub>2</sub>) sobre el Pd, siempre deberían ser menores que los registrados por microscopía (que se mide por contraste) si sobre la muestra de Pd/ZnO se formara, al menos superficialmente, una aleación con el Zn, aún con el empleo de un tratamiento reductivo a temperatura ambiente.

Por su parte, la muestra conteniendo 2%p/p de Pd sobre el óxido *composite* de ZnO-CeO<sub>2</sub> presentó un valor de FE= 13% cuando se redujo a 423 K mientras que, cuando se redujo a mayores temperaturas, estos valores se vieron disminuidos en aprox. un 30%. Con igual tendencia, la muestra de 1%p/p de Pd soportado sobre ZnO/CeO<sub>2</sub>, exhibió un valor de FE= 26 % luego de la reducción a 423 K, valor que disminuyó en aprox. 20% con el aumento de la temperatura del tratamiento reductivo (Tabla 3.6).

De ambas muestras, la única muestra que presentó contraste Z bien definido en las medidas por microscopía electrónica, para permitir determinar el tamaño de las partículas

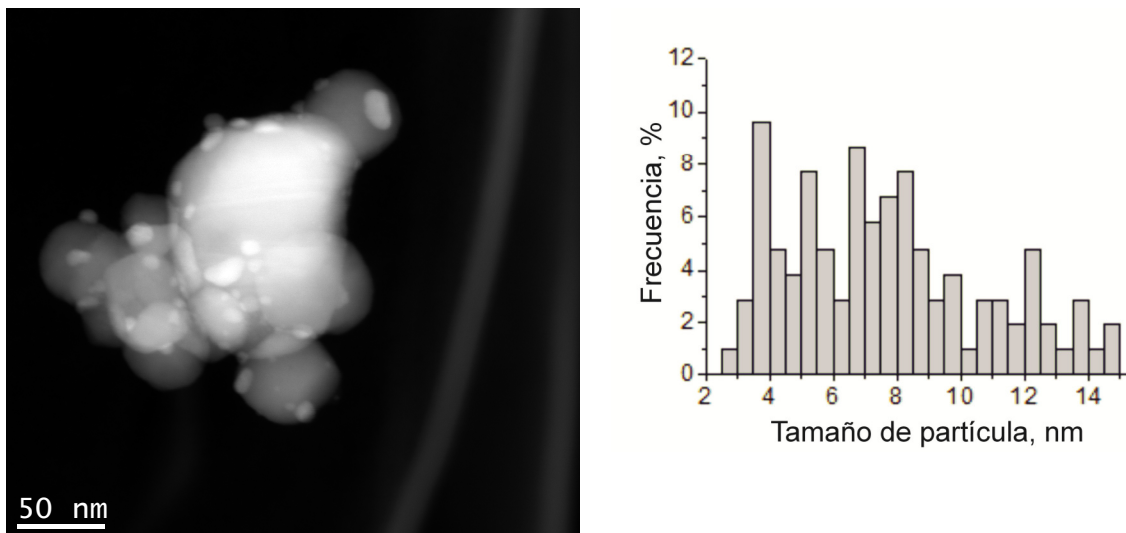


Figura 3.29. Imagen de contraste Z (HAADF) e histograma de distribución de partículas (b) metálicas medidas sobre la muestra Pd/ZnO, calcinada a 673 K.

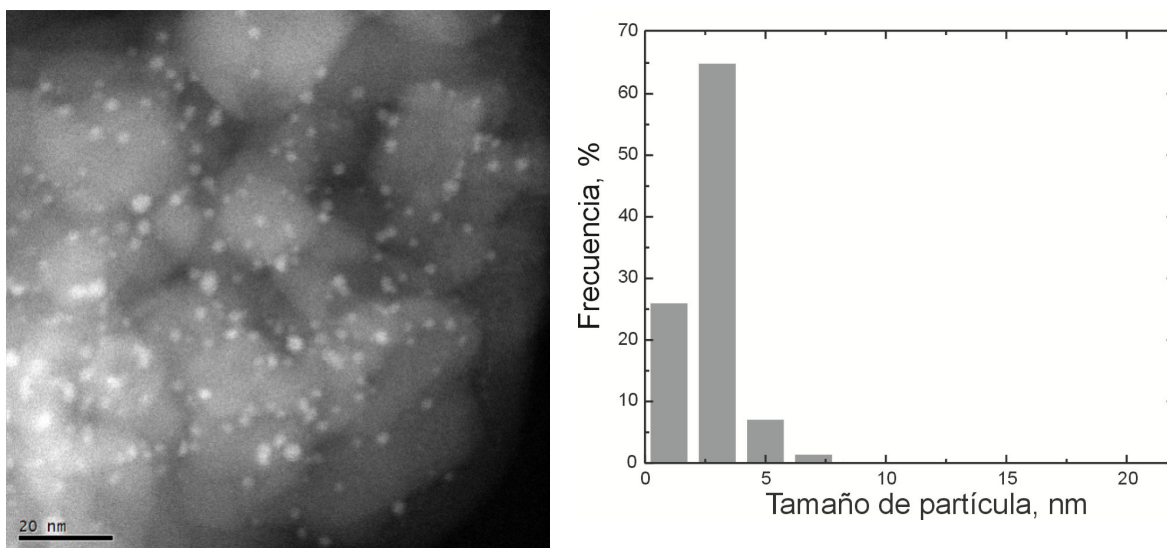


Figura 3.30. Imagen de contraste Z (HAADF) e histograma de distribución de partículas (b) metálicas medidas sobre la muestra Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> reducida a 623 K.



(bi)metálicas, fue la primera de ellas, es decir la muestra Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> reducida a 623 K y pasivada a RT. En la Figura 3.30 se observa una imagen de contraste Z y el correspondiente histograma de distribución de partículas, donde se aprecia una distribución unimodal, cuyo valor medio evaluado estuvo en  $d_{TEM} = 2.5 \pm 1.1$  nm. Así, la fracción metálica expuesta de Pd calculada a partir de este tamaño promedio de partícula metálica, empleando la expresión  $FE = 1.12/d_{TEM}$  ( $d_{TEM}$ , en nm), da un valor aproximado de 45 %, es decir, 5 veces superior al medido por quimisorción de CO (Tabla 3.6). Esta notable diferencia sólo puede ser explicada a partir de la formación de una aleación PdZn. Es importante destacar aquí que el catalizador es Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>.

Sin embargo, la vinculación o empleo de estos resultados de las medidas de FE del paladio para el cálculo de velocidades específicas de reacción (o *turnover frequency*, TOF) cuando se está en presencia de partículas bimetálicas no es obvia. Como se indicó en la primera sección (3.3.1), las partículas de PdZn presentaron un comportamiento dinámico (re-estructuración) en presencia de CO, gas que está presente durante el proceso de SRM. Así, los catalizadores que contienen partículas bimetálicas PdZn conforman un sistema complejo cuyo rol en la reacción de reformado de metanol con vapor de agua se encuentra en profundo debate, como se analizará con más profundidad en el Capítulo V.

### 3.4 Sumario

La caracterización de los catalizadores de Pd soportado por medio de la quimisorción de CO como sonda molecular indica lo siguiente:

En lo que respecta a la función metálica, el CO generó las bandas IR típicas de monóxido de carbono adsorbido linealmente (L), en forma puenteada (B) y en sitios “hollows” (H). A medida que aumentó el tiempo de exposición y/o la presión de CO, todas las muestras revelaron incremento de la banda B lo que sugiere la reestructuración de la superficie (bi)metálica de los catalizadores. No obstante, para exposiciones instantáneas (0 min) de 10 Torr de CO en el caso de los catalizadores que incluyen ZnO en su formulación, la banda B decrece sistemática y marcadamente con el incremento de la temperatura de reducción hasta desaparecer por completo para una temperatura de pre-reducción igual a 623 K. En particular esto se observó claramente en el caso de los catalizadores de

---

Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> debido a que presentaron mayor sensibilidad espectroscópica que Pd/ZnO.

El conjunto de las observaciones de las experiencias de adsorción de CO (dinámica-estática) permitió generar un esquema conceptual del comportamiento del CO sobre la superficie de Pd (o PdZn) al modificarse las condiciones de temperatura, presión de CO y tiempo de exposición.

La adsorción de CO<sub>2</sub> tanto sobre los soportes (sin la incorporación del metal noble) como de los catalizadores previamente reducidos a 623 K y evacuados, reveló la formación de diferentes especies carbonáceas: carbonatos mono, bi, polidentado y bicarbonato y sobre la superficie de los óxidos.

La eliminación de los carbonatos sobre los catalizadores siguió el orden decreciente Pd/CeO<sub>2</sub> > Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> > Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> > Pd/ZnO y no se correspondió con los fenómenos de formación de los mismos. Se sugiere que la presencia de Pd y ZnO genera una barrera fisicoquímica para su eliminación, la cual parece estar asociada con la fracción de ZnO superficial.

La adsorción de CO genera también especies carbonatos sobre los soportes, pero más aún sobre los catalizadores. Estas observaciones indican que el estudio cuantitativo de la quimisorción de CO sobre el Pd estos materiales es difícil, lo cual pareciera tener una solución remedial cuando puede mantenerse una sobrepresión suficiente de CO<sub>2</sub> sobre los mismos.

Considerando la complejidad de los catalizadores a evaluar, se elaboró y diseñó una técnica que permitió determinar la FE de Pd sobre los catalizadores que contenían CeO<sub>2</sub>, minimizando la adsorción por parte del soporte y pudo discutirse razonablemente en conjunto con imágenes de contraste Z y HRTEM, la interpretación de estos valores sobre catalizadores que forman aleaciones PdZn.

---

### 3.5 Referencias

- [1] J. C. Lavalley; "Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules", *Catal. Today*, 27 (1996) 237-401.
- [2] J. Rebelli, M. Detwiler, S. Ma, C. T. Williams, J. R. Monnier; "Synthesis and characterization of Au-Pd/SiO<sub>2</sub> bimetallic catalysts prepared by electroless deposition", *J. Catal.*, 270 (2010) 224-233.
- [3] J. Rebelli, A. A. Rodríguez, S. Ma, C. T. Williams, J. R. Monnier; "Preparation and characterization of silica supported, group IB-Pd bimetallic catalysts prepared by electroless deposition methods", *Catal. Today*, 160 (2011) 170-178.
- [4] T. Rades, V. Y. Borovkov, V. B. Kazansky, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard; "Diffuse reflectance IR study of CO adsorption on a bimetallic PtPd catalyst supported on NaY zeolite. Evidence of alloy formation", *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1996) 16238-16241.
- [5] K. Kovnir, M. Ambrüster, D. Teschner, T. V. Venkov, I. Szentmiklósi, F. C. Jentoft, A. Knop-Gercke, Y. Grin, R. Schögl; "Etching of the intermetallic compounds PdGa and Pd<sub>3</sub>Ga<sub>7</sub>: An effective way to increase catalytic activity?", *Surf. Sci.*, 603 (2009) 1784-1792.
- [6] S. E. Collins, J. J. Delgado, C. Mira, J. J. Calvino, S. Bernal, D. L. Chiavassa, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; "The role of Pd-Ga bimetallic particles in the bifunctional mechanism of selective methanol synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation on a Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *J. Catal.*, 292 (2012) 90-98.
- [7] V. Lebarbier, R. Dagle, T. Conant, J. M. Vohs, A. K. Datye, Y. Wang; "CO/FTIR spectroscopic characterization of Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol steam reforming", *Catal. Lett.*, 122 (2008) 223-227.
- [8] E. Jerero, V. Lebarbier, A. Datye, Y. Wang, J. M. Vohs; "Interaction of CO with surface PdZn alloys", *Surf. Sci.*, 601 (2007) 5546-5554.
- [9] I. Eswaramoorthi, A. K. Dalai; "A comparative study on the performance of mesoporous SBA-15 supported Pd-Zn catalysts in partial oxidation and steam reforming of methanol for hydrogen production", *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 2580-2590.

- 
- [10] T. Conant, A. M. Karim, V. Lebarbier, Y. Wang, F. Girgsdies, R. Schlögl, A. Datye; "Stability of bimetallic Pd-Zn catalysts for the steam reforming of methanol", *J. Catal.*, 257 (2008) 64-70.
- [11] P. Pfeifer, K. Schubert, M. A. Liauw, G. Emig; "PdZn catalysts prepared by washcoating microstructured reactors", *Appl. Catal., A*, 270 (2004) 165-175.
- [12] M. Badlani, I. E. Wachs; "Methanol: A smart chemical probe molecule", *Catal. Lett.*, 75 (2001) 137-149.
- [13] A. Penkova, O. H. Laguna, M. A. Centeno, J. A. Odriozola; "CO-Induced morphology changes in Zn-modified ceria: A FTIR Spectroscopic Study", *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 5747-5756.
- [14] Z. L. Liu, Y. L. Fu, J. Tu, M. Mong; "Effect of CeO<sub>2</sub> on supported Pd catalyst in SCR of NO: A DRIFT study", *Catal. Lett.* 81(2002) 285-291.
- [15] G. Finos, S. E. Collins, G. Blanco, E. Del Rio, J. M. Cies, S. Bernal, A. L. Bonivardi; "Infrared spectroscopic study of carbon dioxide adsorption on the surface of cerium-gallium mixed oxides", *Catal. Today*, 180 (2012) 9-18.
- [16] J. Strunk, K. Kähler, X. Xia, M. Muhler; "The surface chemistry of ZnO nanoparticles applied as heterogeneous catalysts in methanol synthesis", *Surf. Sci.*, 603 (2009) 1776-1783.
- [17] a) J. C. Lavalley, J. Saussey, C. Bovet; "Infrared spectroscopic study of the CO<sub>2</sub> adsorption effect on the surface acidity of zinc oxide", *J. Molec. Struct.* 80 (1982) 191-194. b) J. Saussey, J. C. Lavalley, C. Bovet; "Infrared study of CO<sub>2</sub> adsorption on ZnO", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 78 (1982) 1457-1463.
- [18] C. Binet, A. Jadi, J. C. Lavalley; "Metal-support interaction in Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts: Fourier transform infrared studies of the effects of the reduction temperature and metal loading. Part 1.- Catalysts prepared by the microemulsion technique", *J. Chem Soc. Faraday Trans.*, 14 (1992) 2079-2084. b) A. Badri, C. Binet, J. C. Lavalley; "Metal support interaction in Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts. Part 2. – Ceria textural effects", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 9 (1996) 1603-1608.

- 
- [19] C. Binet, A. Bradi, J. C. Lavalley; "A spectroscopic characterization of the reduction of ceria from electronic transitions of intrinsic point defects", *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 6392-6398.
- [20] A. Badri, C. Binet, J. C. Lavalley; "Surface chlorinated ceria and chlorine containing reduced Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts. A FTIR study", *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 8363-8368.
- [21] T. Lear, R. Marchall, J. A. López-Sánchez, S. D. Jackson, T. M. Klapötke, M. Bäumer, G. Rupprechter, H.-J. Freund, D. Lennon; "The surface morphology of alumina supported palladium catalysts", *J. Chem. Phys.*, 123 (2005) 174706 1-13.
- [22] J. A. Rodríguez; "Interaction in bimetallic bonding: Electronic and chemical properties of PdZn surfaces", *J. Phys. Chem.*, 98 (22) (1994) 5758-5764.
- [23] C. Weilach, S. M. Kozlov, H. H. Holzapfel, K. Föttinger, K. M. Neyman, G. Rupprechter; "Geometric arrangement of components in bimetallic PdZn/Pd(111) surfaces modified by CO adsorption: A combined study by density functional calculations, polarization-modulated infrared reflection absorption spectroscopy, and temperature-programmed desorption", *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 18768–18778.
- [24] A. Karim, T. Conant, A. Datye; "The roles of PdZn alloy formation and particle size on the selectivity for steam reforming methanol", *J. Catal.*, 243 (2006) 420-427.
- [25] a) B. Halevi, E. J. Peterson, A. deLa Riva, E. Jeroro, V. M. Lebarbier, Y. Wang, J. M. Vohs, B. Kiefer, E. Kunkes, M. Havecker, M. Behrens, R. Schögl, A. K. Datye; "Aerosol derived bimetallic alloy powders: Bridging the gap", *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 17181-17190; b) E. J. Peterson, B. Halevi, B. Kiefer, M. N. Spilde, A. K. Datye, J. Peterson, L. Daemen, A. Llobet, H. Nakotte; "Aerosol synthesis and Rietveld analysis of tetragonal ( $\beta_1$ )PdZn", *J. Alloys and Compounds*, 509 (2011) 1463-1470.
- [26] K. Föttinger, J. A. Van Bokhoven, M. Nachtegaal, G. Rupprechter; "Dynamic structure of a working methanol steam reforming catalyst: In situ quick EXAFS on Pd/ZnO nanoparticles", *J. Phys. Chem. Lett.*, 2 (2011) 428-433.
- [27] C. Rameshan, C. Weilach, W. Stadlmayr, S. Penner, H. Lorenz, M. Hävecker, R. Blume, T. Rocha, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Zemlyanov, N. Memmel, G. Rupprechter, B. Klötzer; "Steam reforming of methanol on PdZn near

- surface alloys on Pd(111) and Pd foil studied by in situ XPS, LEIS and PM-IRAS”, *J. Catal.*, 276 (2010) 101-113.
- [28] S. Bernal, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, J. M. Gatica, C. Larese, J. A. Pérez-Omil, J. M. Pintado; “Some recent results on metal/support interaction effects in MN/CeO<sub>2</sub> (MN: noble metal) catalysts”, *Catal. Today*, 50 (1999) 175-206.
- [29] S. Bernal, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, G. A. Cifredo, A. Jobacho, J. Pintado, J. M. Rodríguez-Izquierdo; “Microstructural and chemical properties of ceria supports rhodium catalysts at 773 K”, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 4118-4123.
- [30] A. Trovarelli, “Catalysis by ceria and related materials” *Catalytic Science Series-Vol.2*, Imperial College Press, London (2002).
- [31] A. A. Tsyganenko, J. Lamotte, J. Saussey, J. C. Lavalley; “Bending vibrations of OH groups resulting from H<sub>2</sub> dissociation on ZnO”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 85 (1989) 2397-2403.
- [32] C. Serre, F. Garin, G. Belot, G. Maire; “Reactivity of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the oxidation of carbon monoxide by oxygen. I. Catalyst characterization by TPR using CO as reducing agent”, *J. Catal.*, 141 (1993) 1-8
- [33] S. Bernal, J. J. Calvino, G. A. Cifredo, A. Laachir, V. Perrichon, J. M. Herrmann; “Influence of the reduction/evacuation conditions on the rate of hydrogen spillover on Rh/CeO<sub>2</sub> catalysts”, *Langmuir*, 10 (1994) 717-722.
- [34] E. S. Ranganathan, S. K. Bej, L. T. Thompson; “Methanol steam reforming over Pd/ZnO and Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts”, *Appl. Catal. A*, 289 (2005) 153-162.
- [35] J. M. Gatica, R. T. Baker, P. Fornasiero, S. Bernal, J. Kaspar; “Characterization of the metal phase in MN/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>2</sub> (MN:Pt and Pd) catalysts by hydrogen chemisorptions and HRTEM microscopy a comparative study”, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 1191-1199.
- [36] A. Holmgren, B. Anderson; “Oxygen storage dynamics in Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, *J. Catal.*, 178 (1998) 14-25.
- [37] A. Holmgren, B. Anderson, D. Duprez; “Interaction of CO with Pt/Ceria catalysts”, *Appl. Catal.*, B, 22 (1999) 215–230.

- 
- [38] T. Takeguchi, S. Manabe, R. Kikuchi, K. Eguchi, T. Kanazawa, S. Matsumoto, W. Ueda; "Determination of dispersion of precious metals on CeO<sub>2</sub> containing supports", *App. Catal. A*, 293 (2005) 91-96.
- [39] G. C. Cabilla, A. L. Bonivardi, M. A. Baltanás; "Characterization by CO/FTIR spectroscopy of Pd/silica catalysts and its correlation with syn-gas conversion", *Catal. Lett.*, 55 (1998) 147-156.
- [40] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi, C. Mira, J. J. Calvino, S. Bernal; "Strong metal-support interaction, by alloying, in a Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during selective methanol synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation", PII-25-52, 14th International Congress in Catalysis, Seoul, Korea (2008), julio 13-18, 2008.
- [41] G. Blyholder; "Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide", *J. Chem. Phys.*, 68 (1964) 2772-2778.
- [42] P. Gelin, A. R. Siedle, J. T. Yates, Jr.; "Stoichiometric adsorbate species interconversion process in the chemisorbed layer. An infrared study of the CO/Pd system", *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 2978-2985.
- [43] N. Iwasa, N. Ogawa, S. Masuda, N. Takezawa; "Selective PdZn alloy formation in the reduction of Pd/ZnO catalysts", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 1451-1455.
- [44] N. Iwasa, M. Yoshikawa, W. Nomura, M. Arai; "Transformation of methanol in the presence of steam and oxygen over ZnO supported transition metal catalysts under steam reforming conditions", *Appl. Catal. A*, 292 (2005) 215-222.
- [45] L. Kepinski, M. Wolcyrz; "Microstructure of Pd/CeO<sub>2</sub> catalyst: Effect of high temperature reduction in hydrogen", *Appl. Catal. A*, 150 (1997) 197-220.
- [46] T. Tanabe, Y. Nagai, T. Hirabayashi, N. Takagi, K. Dohmae, N. Takahashi, S. Matsumoto, H. Shinjoh, J. N. Kondo, J. C. Schouten, H. H. Brongersma; "Low temperature CO pulse adsorption for the determination of Pt particle size in a Pt/cerium-based oxide catalyst", *App. Catal. A*, 370 (2009) 108-113.
- [47] F. Boccuzzi, A. Chiorino, E. Guglielminotti; "Effects of structural defects and alloying on the FTIR spectra of CO adsorbed on Pt/ZnO", *Surf. Sci.*, 368 (1996) 264-269.

- 
- [48] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; "Heats of adsorption and activation energies of surface processes by infrared spectroscopy", *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 281 (2008) 73-78.
- [49] S. Derrouiche, D. Bianchi; "Heats of adsorption using temperature programmed adsorption equilibrium: Application to the adsorption of CO on Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub> on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Langmuir*, 20 (2004) 4489-4497 y referencias allí indicadas.
- [50] O. Dulaurent, X. Courtois, V. Perrichón, D. Bianchi; "Heats of adsorption of CO on a Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using FTIR spectroscopy at high temperatures and under adsorption equilibrium condition", *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 6001-6011.
- [51] E. Garrone, C. Otero Areán; "Variable temperature infrared spectroscopy: A convenient tool for studying the thermodynamics of weak solid-gas interaction", *Chem Soc. Rev.*, 34 (2005) 846-857.
- [52] a) X. Xia, J. Strunk, W. Busser, R. N. D'Alnoncourt, M. Muhler; "Probing the surface heterogeneity of polycrystalline zinc oxide by static adsorption microcalorimetry. 1. The influence of the thermal pretreatment on the adsorption of carbon dioxide", *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 10938-10942; b) X. Xia, J. Strunk, R. N. D'Alnoncourt, W. Busser, L. Khodeir, M. Muhler; "Probing the surface heterogeneity of polycrystalline zinc oxide by static adsorption microcalorimetry. 2. The adsorption of carbon monoxide", *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 10931-10937.
- [53] Sharma, S. Hilaire, J. M. Vohs, R. J. Gorte, H-W. Jen; "Evidence for oxidation of ceria by CO<sub>2</sub>", *J. Catal.*, 190 (2000) 199-204.
- [54] D. Lesa; "Desempeño de catalizadores Ga-Pd/SiO<sub>2</sub> en la hidrogenación de acetileno", Tesina de grado: Licenciatura en Química (2011) FIQ-UNL
- [55] Y. Wang, C. Wöll; "Chemical reaction on metal oxide surfaces investigated by vibrational spectroscopy", *Surf. Sci.*, 603 (2009) 1589-1599.
- [56] a) H. Noei, C. Wöll, M. Muhler, Y. Wang; "Activation of carbon dioxide on ZnO nanoparticles studied by vibrational spectroscopy", *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 908-914; b) H. Noei, C. Wöll, M. Muhler, Y. Wang; "The interaction of carbon monoxide with clean and surface-modified zinc oxide nanoparticles: A UHV-FTIRS study", *Appl. Catal. A*, 391 (2011) 31-35.



- 
- [57] Y. Wang, X. Xia, A. Urban, H. Qiu, J. Strunk, B. Meyer, M. Muhler, C. Wöll; "Tuning the reactivity of oxide surfaces by charge-accepting adsorbates", *Angew. Chem.*, 46 (2007) 7315-7318.
- [58] S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.A. Pérez-Omil, J.M. Rodríguez-Izquierdo; "Image simulation and experimental HREM study of the metal dispersion in Rh/CeO<sub>2</sub> catalysts. Influence of the reduction/reoxidation conditions", *Appl. Catal., B*, 16 (1998) 127-138.
- [59] A. L. Bonivardi; "Estudio sistemático para la preparación de catalizadores de paladio soportado en sílice aptos para la obtención de metanol a partir de gas de síntesis", (1992) FIQ- UNL.
- [60] G. Busca, V. Lorenzelli; "Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces", *Mater. Chem.*, 7 (1982) 89-126.
- [61] J. M. Cies, J. J. Delgado, M. López-Haro, R. Pilasombat, J. A. Pérez-Omil, S. Trasobares, S. Bernal, J. J. Calvino; "Contributions of electron microscopy to understanding CO adsorption on powder Au/ceria-zirconia catalysts", *Chem. Eur. J.*, 16 (2010) 9536-9443.

---

## IV. Evaluación de catalizadores de Pd soportado en óxidos de cinc y cerio frente a la reacción de reformado de metanol con vapor de agua (SRM)

### 4.1 Introducción

La producción de hidrógeno por reformado de metanol ha tenido renovado interés durante el último decenio debido a sus posibles aplicaciones tecnológicas contemporáneas, en particular para la alimentación de celdas de combustible de membrana polimérica (PEM) [1]. El empleo de estas celdas, requiere que la concentración de CO sea minimizada para evitar el envenenamiento del ánodo de Pt. Las reacciones que pueden tener lugar cuando se alimenta un reactor con metanol y agua son las siguientes:

Reformado de metanol con vapor de agua (SRM)



Descomposición de metanol (DM)



Reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS)



Tal como se indicara en la introducción, a las reacciones de DM y la reversa de la WGS (RWGS) se atribuye la formación de CO en el sistema reaccionante.

Como primera aproximación al tema a tratar, se realizó un análisis termodinámico de

dicho sistema reaccionante. En la Figura 4.1 se observa la modificación con la temperatura de los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones antes mencionadas. La constante de equilibrio de la reacción de WGS se ve beneficiada a bajas temperaturas, debido a que es una reacción exotérmica. Por el contrario, a altas temperaturas se ve favorecida la constante de equilibrio de la reacción de DM, que es endotérmica. La constante de equilibrio de SRM es combinación lineal de DM y WGS y se encuentra modulada por ambas.

A título de ejemplo, en la Figura 4.2 se observa la evolución de las fracciones molares de cada especie en el equilibrio termodinámico con el aumento de la temperatura a presión constante (1 atm), considerando la coexistencia de:  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , empleando una relación molar  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  igual a la unidad cuando la relación 'inicial' molar de mezcla  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  (inerte) es igual a 10/10/80. Las concentraciones de cada especie en el equilibrio se calcularon minimizando la energía libre de Gibbs por cuadrados mínimos, utilizando una herramienta computacional (lenguaje de programación Fortran 6.0). Asimismo, la Figura 4.3 muestra las conversiones de metanol y las selectividades de equilibrio hacia  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  calculadas a partir de la composición inicial indicada y los valores de equilibrio correspondientes.

En estas figuras se destaca que –para la composición inicial empleada- a partir de 400 K la fracción molar de metanol en el equilibrio es nula, es decir que su conversión corresponde a 100% y, por otro lado que la fracción molar de  $\text{H}_2$  en equilibrio ( $y_{\text{H}_2}$ ), el cual es el producto principal de la mezcla reaccionante, decrece sólo un 10% en el rango de temperaturas analizado (298-723 K), alcanzando su valor más bajo ( $y_{\text{H}_2} = 0.25$ ) a 723 K.

Asimismo, se aprecia que a temperaturas superiores a 500 K la selectividad a  $\text{CO}$  aumenta considerablemente a expensas de la de  $\text{CO}_2$ , que disminuye de manera continua. Este comportamiento muestra con claridad el impacto de las reacciones de DM y/o la RWGS y sugiere fuertemente que solo disponiendo de catalizadores muy activos a bajas temperaturas sería posible lograr una corriente de hidrógeno con el bajo tenor de monóxido de carbono buscado (< 20 ppm  $\text{CO}$ ).

No obstante lo dicho (teniendo en cuenta el equilibrio termodinámico de las especies involucradas), se considera que empleando temperaturas entre 400 y 573 K se podrían alcanzar altas conversiones de metanol y una razonable selectividad a  $\text{CO}_2$ , lo que indica una posible ventana de trabajo. En el rango de temperatura en que se propone trabajar, el valor de la constante de equilibrio de SRM es siempre superior a los valores obtenidos para las constantes de DM y WGS.

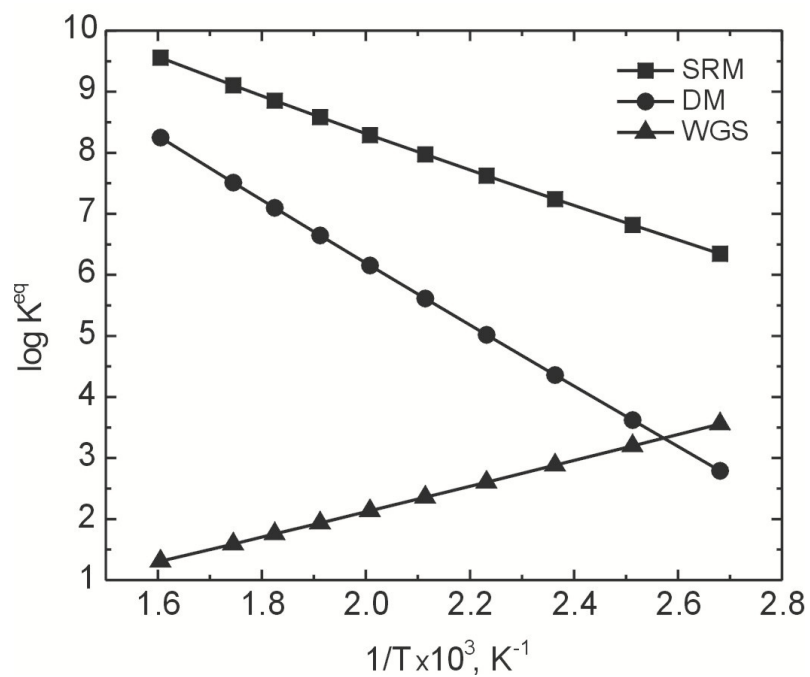


Figura 4.1. Evolución con la temperatura de las constantes de equilibrio de las reacciones de reformado de metanol, SRM (cuadrados), descomposición de metanol, DM (círculos) y desplazamiento de gas de agua, WGS (triángulos).

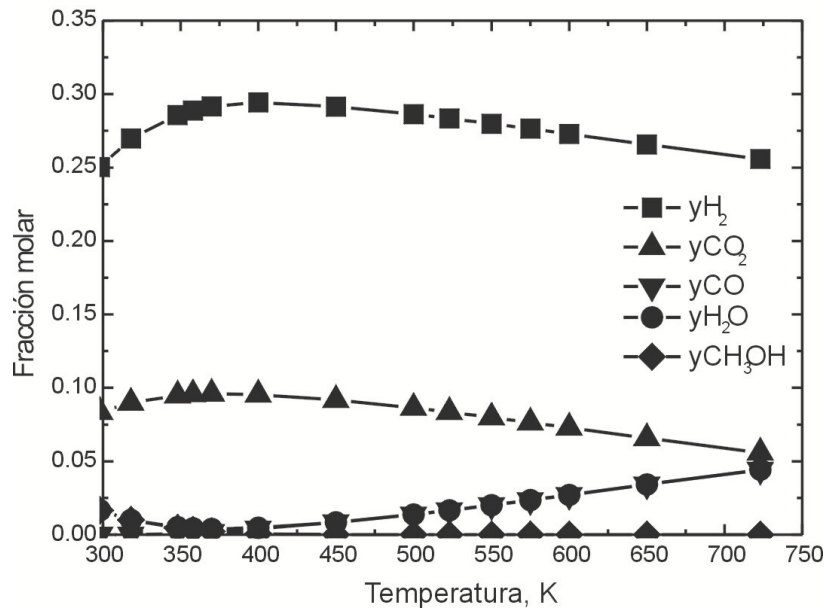


Figura 4.2. Evolución de las fracciones molares de  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  en equilibrio termodinámico, en función de la temperatura ( $P = 1 \text{ atm}$ ).

Valores obtenidos considerando como condiciones iniciales una relación molar metanol/agua/inerte: 10/10/80. Inerte=  $\text{N}_2$ .

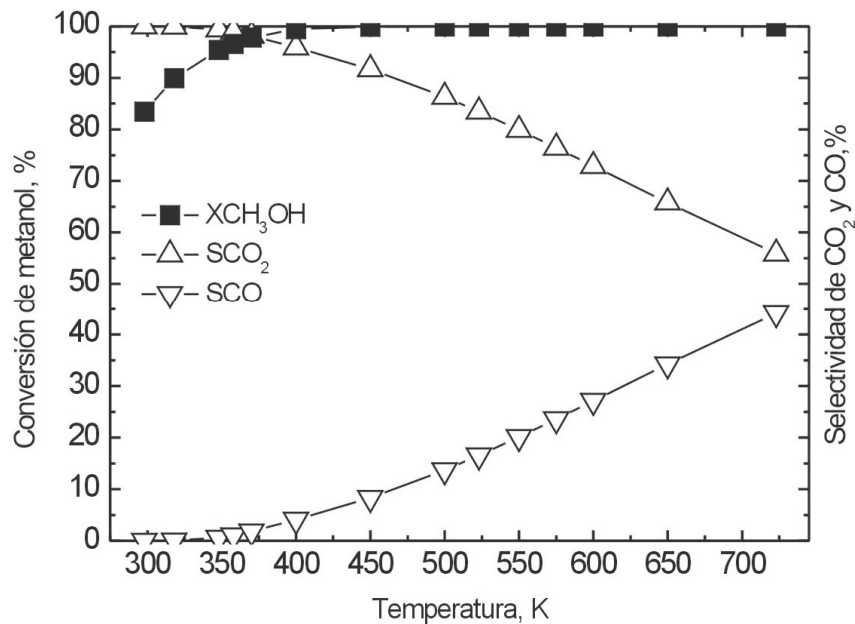


Figura 4.3. Evolución de la conversión de metanol y selectividades de equilibrio a  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  en función de la temperatura ( $P = 1 \text{ atm}$ ), empleando los valores de composición inicial indicados en la Figura 4.2.

---

Esto también muestra la importancia de obtener catalizadores que permitan trabajar en condiciones de control cinético, minimizando las reacciones de DM y RWGS o -en su defecto- altamente activos para WGS, desde bajas temperaturas.

Los catalizadores más comunes que se emplean para el estudio de SRM son los basados en Cu [1-3] y en Pd [4-7], los que han mostrado elevada actividad catalítica y producción de hidrógeno. Sin embargo, los catalizadores basados en Cu presentan características pirofóricas y se sinterizan a temperaturas superiores de 573 K, por lo que no resultan una opción atractiva para el estudio del SRM.

Por su parte, los metales preciosos soportados (Pd, Pt, Rh) han demostrado ser activos para la conversión de metanol, pero no selectivos para SRM [3-7]. Entre ellos sobresalen notoriamente los basados en paladio. En particular, los catalizadores que contienen sólo la fase Pd metálica exhiben baja selectividad a CO<sub>2</sub> [1] debido a que en condiciones de reacción se ve favorecida la formación de CO por descomposición de metanol (DM) y/o la reacción reversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS). Sin embargo, otros estudios indican que si el paladio se encuentra adecuadamente combinado con otros metales sus propiedades catalíticas se modifican radicalmente, como ya se relatara en el Capítulo I y como se analiza a continuación.

Iwasa y col. fueron los que inicialmente compararon una serie de catalizadores de Pd soportado sobre una gran variedad de óxidos metálicos (ZnO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>) y carbón, modificados con Zn [4-7]. Los ensayos de SRM sobre estos materiales (P= 1 atm, T= 433-623 K, 10%vol CH<sub>3</sub>OH, relación H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH = 1 molar, SV= 60000-6000 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>) mostraron que la incorporación de cinc en las formulaciones inducía un notable aumento de la selectividad a CO<sub>2</sub> y una mayor velocidad de producción de H<sub>2</sub>. Esta mejora en el rendimiento catalítico se atribuyó a la formación de una aleación PdZn luego del pretratamiento de reducción a 573 K. La presencia de esa aleación en los materiales (con cargas nominales de 10 %p/p Pd) fue revelada por experimentos de difracción de rayos X (XRD, *ex situ*), espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS) y reducción a temperatura programada (TPR) [7-9].

Desde los trabajos iniciales de Iwasa hasta el presente, notables esfuerzos por comprender el rol de la aleación PdZn, del ZnO y la correspondiente interfaz -en condiciones de SRM- han sido intensivamente discutidos, principalmente en ciencias de superficie sobre catalizadores modelo [9-18,27]. En este sentido, se han publicado numerosos trabajos de cálculo teórico de adsorción de diferentes moléculas o fragmentos moleculares (CO, -HCO, CH<sub>3</sub>O, H<sub>2</sub>) sobre varias de estas superficies para explicar los comportamientos encontrados experimentalmente [12,14,15,27].

Asimismo, se ha extendido el estudio para otras aleaciones tales como PdGa [16] o PdIn [17], que también han demostrado ser activas y selectivas en SRM.

Los rendimientos catalíticos para SRM sobre Pd/ZnO en polvos mostraron limitaciones debido a los bajos valores de superficie específica del ZnO (ZnO comercial  $1-2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y a su baja estabilidad [3-7,18]. Esto ha llevado a ensayar catalizadores basados en paladio y cinc soportados simultáneamente sobre materiales mesoporosos tales como alúmina [21-33,34], sílice [35] o carbón [36]. Los resultados de estas investigaciones indicaron que la presencia de partículas (bi)metálicas PdZn resultó ser un factor determinante en la actividad y selectividad de  $\text{CO}_2$  para SRM. Sin embargo, en todos estos trabajos se omite la posibilidad de un mecanismo bifuncional, donde el soporte forme parte de las etapas de reacción.

De igual modo, para el estudio de las reacciones de SRM y/u oxidación parcial de metanol (OSRM) ha sido investigado el empleo de  $\text{CeO}_2$  (o modificaciones de éste mediante el agregado de cationes como Zn [37,38], Sm [40], Cu [41,42]) como soporte, motivado esto principalmente debido a que el dopaje de la ceria podría aumentar las vacancias de oxígeno del cerio (considerándolos sitios activos), pero también a fin de mejorar la estabilidad de los sistemas catalíticos.

En bibliografía se reporta el empleo de soportes de ZnO- $\text{CeO}_2$  para la reacción de OSRM [37] teniendo como función metálica Au [38] y AuPt [39]. En estos estudios se concluyó que la modificación de la estructura de la ceria favorecía la producción de  $\text{H}_2$ , resultando sistemas estables en condiciones de reacción [39]. Las causas por las que se produjo esta mejora no fueron del todo esclarecidas. Por su parte Zhang y Farrauto [43] han estudiado catalizadores de PdZn soportados sobre una ceria estabilizada con itrio y circonio para la reacción de SRM, los que mostraron ser altamente activos ( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} \sim 80 \%$ ), selectivos ( $S_{\text{CO}_2} \sim 90\%$ ) y estables en las condiciones medidas (relación molar de reactivos de alimentación  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH} = 1.04$  molar, GHSV= 66000  $\text{h}^{-1}$ ,  $T = 673 \text{ K}$ , 550 h).

Aunque se aprecia una posible congruencia de resultados que indican que la formación de una aleación PdZn es necesaria para modular la selectividad en la reacción de SRM, el debate sobre los sitios activos y en particular sobre el rol del soporte aún no ha sido zanjado. Esto pone en evidencia la necesidad de obtener información adicional acerca de los catalizadores de Pd que permita vincular la reactividad con la estructura de los catalizadores tanto en sus fases metálicas como oxídicas.

Así es que –como ya se adelantó- se propuso evaluar el desempeño catalítico de SRM en sistemas que contengan la fase metálica Pd sobre soportes de CeO<sub>2</sub> y ZnO con diferentes grados de interacción, que permitan la formación de una partícula bimetalica PdZn y asimismo permitan conocer el impacto del empleo de un óxido reducible como soporte.

## 4.2 Experimental

### 4.2.1 Materiales

Se ensayaron catalizadores de Pd soportados sobre CeO<sub>2</sub> y ZnO puros y óxidos compuestos provenientes de la co-precipitación con carbonatos (CC) y oxalatos (OC) en tres relaciones atómicas Zn/Ce = 0.5, 1 y 2 at./at., como se detalla en el Capítulo II, cuyas propiedades morfológicas se indican en la Tabla 2.4 (pág. 92). La incorporación de la fase metálica Pd se realizó por humedad incipiente, tal como se especifica en el Capítulo III (página 102). La superficie específica de estos materiales ( $S_{BET}$ ) no se vio modificada por la incorporación de Pd, como lo indica la Tabla 3.2 pag 138.

Adicionalmente, se empleó como referencia una muestra de Pd (2% p/p)/SiO<sub>2</sub> obtenida por intercambio iónico de Pd(AcO)<sub>2</sub> (Sigma 99.97% Pd) sobre SiO<sub>2</sub> (Davison 59,  $S_{BET}$ = 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) a pH=11, en NH<sub>4</sub>OH [44]. El material intercambiado se lavó al mismo pH y se secó a 423 K. Luego, el complejo aminado de Pd resultante fue calcinado en flujo de aire (200 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) calentando desde 298 hasta 673 K ( $\beta$ = 2 K. min<sup>-1</sup>), reducido en H<sub>2</sub> (5%)/Ar (200 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) a 723 K, pasivado con pulsos de oxígeno a temperatura ambiente y posteriormente almacenado en desecador.

### 4.2.2 Equipamiento

En la Figura 4.4 se muestra un esquema del sistema empleado para realizar las evaluaciones catalíticas de las reacciones de interés (SRM y DM). Se utilizó un reactor tubular de acero inoxidable vidriado internamente (longitud: 65 mm; diámetro interno: 3.5 mm). La mezcla de reactivos líquidos (preparada gravimétricamente) se introdujo en un evaporador conectado a una bomba tipo jeringa (Sage 220). El evaporador fue operado a 393 K y se construyó siguiendo los detalles descriptos en [45]. Un esquema simplificado del mismo se muestra en el Anexo 1.

La determinación de la composición de los gases se realizó por cromatografía gaseosa empleando dos cromatógrafos Shimadzu 9A (CG1 y CG2), funcionando en paralelo. Ambos cromatógrafos se adaptaron para utilizar un sistema de muestreo con válvulas



de 6 vías provistas con columnas rellenas Porapak Q (CG1: volumen de loop: 1 ml; teflón) y Carbosieve SII de acero inoxidable (CG2: volumen de loop: 5 ml; acero inoxidable recubierto internamente con vidrio) de diámetro interno 1/8" y 3 m de longitud cada una. Los compuestos cuantificados en CG1 fueron CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> (trazas), utilizando un detector de conductividad térmica (TCD) para H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y posteriormente un detector de ionización por llama (FID) para CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub> y HCOOCH<sub>3</sub>. En el CG2 se cuantificaron CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> (trazas) empleando un TCD. Cabe destacar que, desde la salida del evaporador hasta la entrada al CG1, las tuberías y válvulas se mantuvieron calefaccionados a 393 K para evitar condensación de los reactivos y/o productos, como se indica en la Figura 4.4.

Los gases empleados como *carriers* en las columnas cromatográficas fueron He y H<sub>2</sub> en Porapak Q y Carbosieve SII, respectivamente. Antes de la entrada a la válvula de muestreo del CG2 se colocó un condensador de vidrio operado a 273 K para separar los productos líquidos de los gaseosos.

Las curvas de calibrado utilizadas para cuantificar CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, HCOOCH<sub>3</sub> se muestran en el Anexo 1. Este sistema permitió cerrar el balance de masa dentro de los límites de los errores cromatográficos esperables (<10%). El balance de masa de la reacción se indica también en el Anexo 1.

### 4.2.3 Experiencias de desempeño catalítico

En un ensayo típico el catalizador en polvo (50 mg, 60–40 mesh) se colocó en el reactor, diluido al 20 %p/p con cuarzo molido (80-100 mesh) y entre lechos de lana de cuarzo silanizada (~2 cm). La temperatura se registró en la pared externa del reactor. Para la evaluación de SRM, la corriente de alimentación consistió en 50 ml<sub>NTP</sub>.min<sup>-1</sup> de He que arrastraron 0.7 ml.h<sup>-1</sup> de la mezcla de reactivos en relación molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH = 1 dando lugar a una composición de 8 %v/v de cada uno de ellos. El valor resultante de la velocidad espacial (GHSV) fue 71500 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> y la relación W/F<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub><sup>o</sup> fue de 174 g.h.m<sup>-3</sup><sub>MetOH</sub>.

En la Figura 4.5 se muestra un esquema típico de la secuencia de pretratamiento y reactividad empleadas en estos ensayos de SRM. Los catalizadores fueron pre-tratados *in situ*, en flujo de H<sub>2</sub> (50 cm<sup>3</sup><sub>NTP</sub>.min<sup>-1</sup>) desde 298 a 623 K ( $\beta = 2$  K.min<sup>-1</sup>) permaneciendo a esta última temperatura 2 h. Luego, el reactor se enfrió rápidamente (~7.5 K.min<sup>-1</sup>) hasta 398 K y seguidamente se intercambi6 el caudal de H<sub>2</sub> por He (50 cm<sup>3</sup><sub>NTP</sub>.min<sup>-1</sup>) durante 30 min. Finalmente se introdujo la mezcla de reactivos.

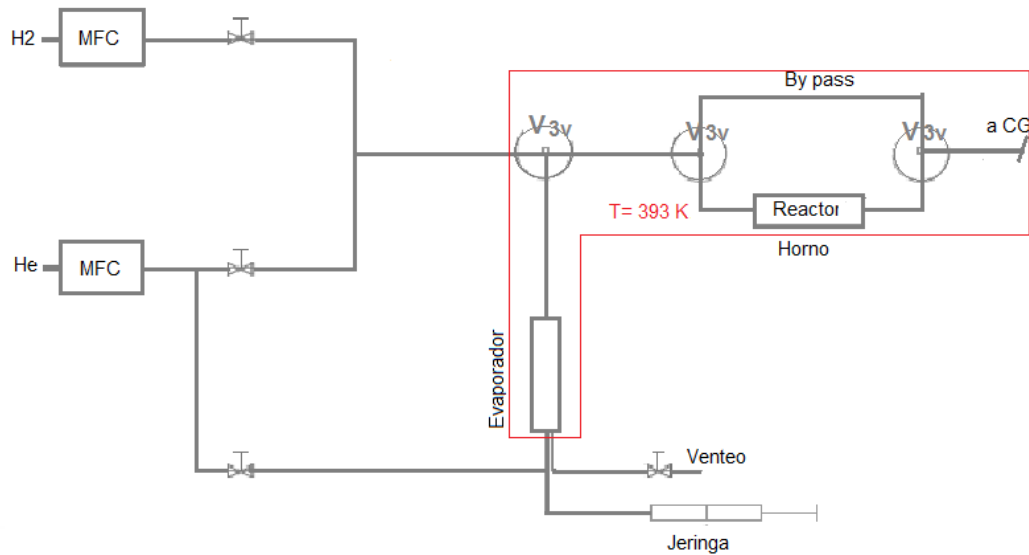


Figura 4.4. Esquema de la configuración empleada para la evaluación catalítica de SRM en un microreactor tubular continuo. MFC = controlador de flujo másico.

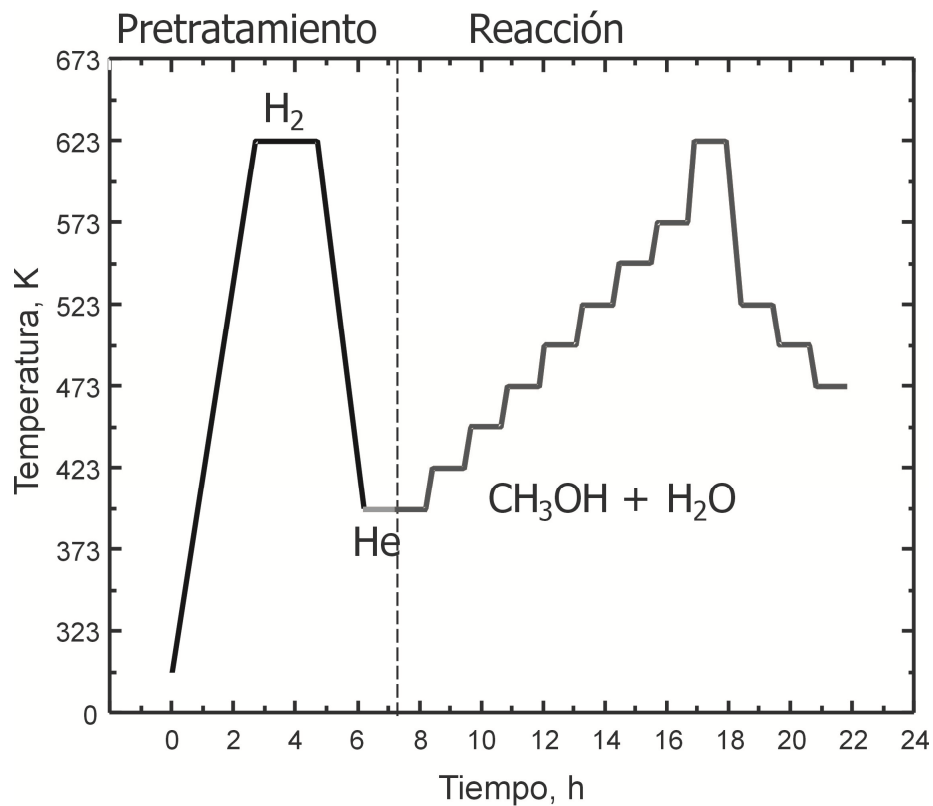


Figura 4.5. Esquema de la evolución temporal de la temperatura del reactor durante el pre-tratamiento y las medidas de reactividad para SRM.

Este pre-tratamiento se seleccionó para asegurar la posible formación de una aleación PdZn desde el inicio de las medidas [8-11,18-28]. Luego del pretratamiento descrito, se inyectó la mezcla reaccionante realizando escalones de temperatura de 1 h de duración desde 398 a 623 K ( $\beta = 1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , entre escalones). El desempeño catalítico también fue evaluado siguiendo escalones de descenso progresivo de la temperatura. Adicionalmente se realizaron ensayos isotérmicos para evaluar: (i) la estabilidad de un grupo seleccionado de catalizadores en el SRM, inyectando una corriente de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH} = 1$  diluida en helio y (ii) la descomposición del metanol (6.5 %v/v  $\text{CH}_3\text{OH}$  –diluido en helio-,  $\text{GHSV} = 64200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $\text{W/F} = 240 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{MetOH}}$ ). En todos estos casos, los experimentos de desempeño catalítico se efectuaron sobre los catalizadores 2%Pd/CC-CeDC, 2%Pd/CC-ZnDC, 2%Pd/CC-ZnCe0.5DC y 1%Pd/OI-ZnCe0.4DC, a 548 K. La masa de catalizador empleada en cada caso fue igual a 50 y 100 mg, y el caudal de He 50 y 100  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , respectivamente, mientras que el caudal de líquido de alimentación permaneció constante (0.7  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

Las conversiones de reactivos (X) y selectividades a productos en base carbón (S) se definieron como:

$$\chi_i = \frac{F_i^0 - F_i}{F_i^0} \cdot 100 (\%) \quad (1)$$

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{y_{\text{CO}_2}}{(y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CO}})} \cdot 100 (\%) \quad (2)$$

$$S_{\text{CO}} = \frac{y_{\text{CO}}}{(y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CO}})} \cdot 100 (\%) \quad (3)$$

donde  $y_{\text{CO}}$ ,  $y_{\text{CO}_2}$  corresponden a las fracciones molares de salida del reactor,  $F_i^0$  y  $F_i$  a los caudales molares de entrada y salida en la alimentación de los reactivos  $i$ . Asimismo se definió el rendimiento ( $\eta_j$ ) para los productos como:

$$\eta_j = \frac{F_j}{F_{\text{CH}_3\text{OH}}^0} \cdot 100 (\%) \quad (4)$$

donde  $F_j$  corresponde al caudal molar del producto  $j$  ( $j = \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2$ ) a la salida del reactor (obtenido por cromatografía –  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ - o por balance de masa –  $\text{H}_2$ -) y  $F_{\text{CH}_3\text{OH}}^0$  corresponde al caudal molar de metanol en la alimentación (medido por cromatografía). Está claro que la estequiometría de las reacciones limita estos valores de rendimientos. Así, por ejemplo, para el SRM se espera un rendimiento máximo a  $\text{H}_2$  igual a 3 y para  $\text{CO}_2$  igual a 1, mientras que para la DM estos valores máximos son iguales a 2 para  $\text{H}_2$  y 1 para  $\text{CO}$ .

#### 4.2.4 Gases y reactivos

En estas experiencias se usaron He (99.999 %) e H<sub>2</sub> (99.998 %) sin purificación ulterior, ambos provistos por INDURA. El metanol fue suministrado por Merck (99.9 %) y el agua empleada fue tridestilada (< 16.3 MΩ).

### 4.3 Reformado de metanol con vapor de agua

#### 4.3.1 Resultados

##### 4.3.1.1 Experiencias de desempeño catalítico

En las Figuras 4.6 y 4.7 se observan los resultados de conversión de metanol, agua y selectividad a CO<sub>2</sub> obtenidos con los catalizadores de Pd soportado en los óxidos de cerio y de cinc puros, y con los materiales compuestos óxido de cinc-ceria, preparados según los protocolos OC y CC, respectivamente. Los soportes oxídicos (CeO<sub>2</sub> y ZnO), sin la función Pd, no presentaron actividad, al igual que el blanco del sistema empleando SiO<sub>2</sub>, como se muestra en el Anexo 1.

Los catalizadores de 2%Pd/CeO<sub>2</sub> (OC-CeDC y CC-CeDC) (Figuras 4.6a y 4.7a) mostraron un comportamiento muy similar entre sí, alcanzando conversiones de metanol del 100% a aproximadamente 523-548 K. Sin embargo, la conversión de agua presentó valores notoriamente bajos (e.g.: X<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ~ 7%, a 523 K). Por otro lado, ambos catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub> mostraron una evolución de la selectividad a CO<sub>2</sub> que puede dividirse, para su análisis, en dos regiones de temperatura. Por debajo de 523 K, la selectividad a CO<sub>2</sub> fue inferior a 25%, mientras que por encima de dicha temperatura, esa selectividad se incrementó constantemente hasta llegar a aprox. 55% (623 K), acercándose a los valores calculados para el equilibrio termodinámico (S<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>eq</sup> = 70%), los que están indicados en línea roja de trazos en las Figuras 4.6 y 4.7. Este aumento de la selectividad a CO<sub>2</sub> fue acompañado por un incremento de la conversión de H<sub>2</sub>O. En consecuencia, en la región de bajas temperaturas (T < 523 K) la mayor selectividad a CO puede deberse a que ocurre principalmente la DM, mientras que en la región de altas temperaturas (T > 523 K) se ve progresivamente favorecida la reacción de WGS. Por otro lado, cabe apuntar que cuando se evaluó el catalizador de referencia 2%Pd/SiO<sub>2</sub> (Figura 4.8) se observó que en todo el rango estudiado de temperatura el agua no reacciona, aún a 623 K donde la conversión de metanol alcanzó un valor de 80%, al mismo tiempo que el único producto detectado fue CO (S<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0%).

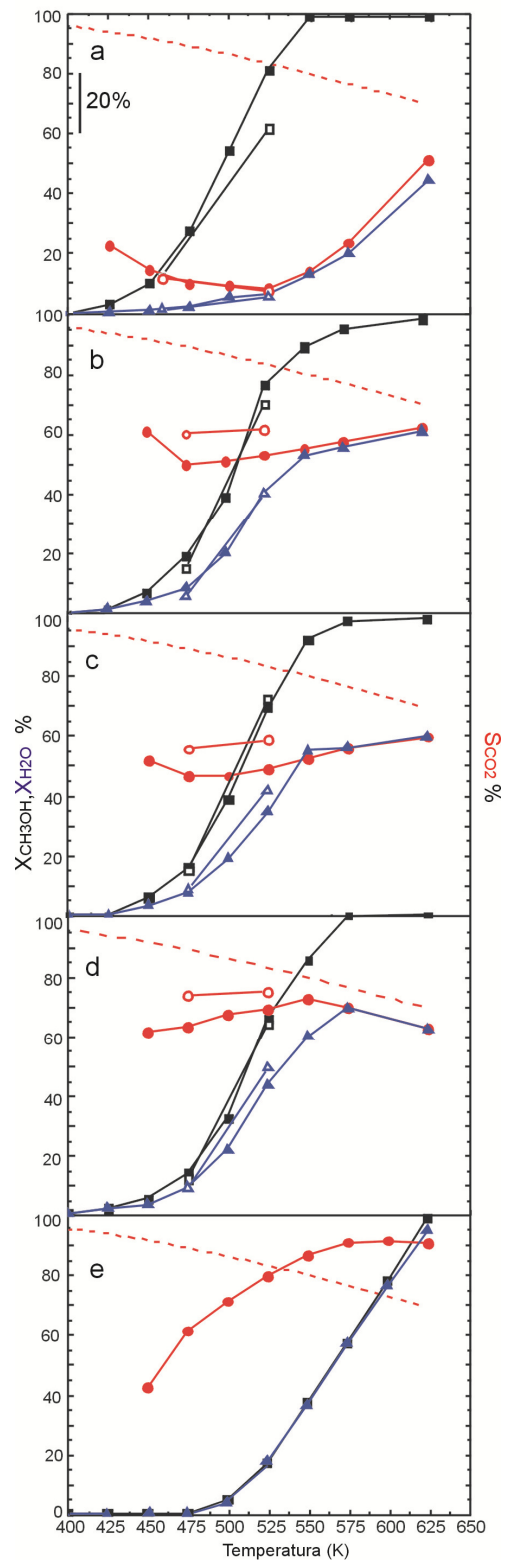


Figura 4.6. Evolución de la conversión de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (negro) y  $\text{H}_2\text{O}$  (azul) y selectividad a  $\text{CO}_2$  (rojo) en función de la temperatura, sobre las muestras: a) Pd/OC-Ce, b) Pd/OC-ZnCe0.5DC, c) Pd/OC-ZnCe1DC, d) Pd/OC-ZnCe2DC y e) Pd/OC-ZnDC. La línea de trazos corresponde al valor calculado de la selectividad a  $\text{CO}_2$  en equilibrio termodinámico. Símbolos cerrados: aumentando la temperatura; símbolos abiertos: disminuyendo la temperatura.

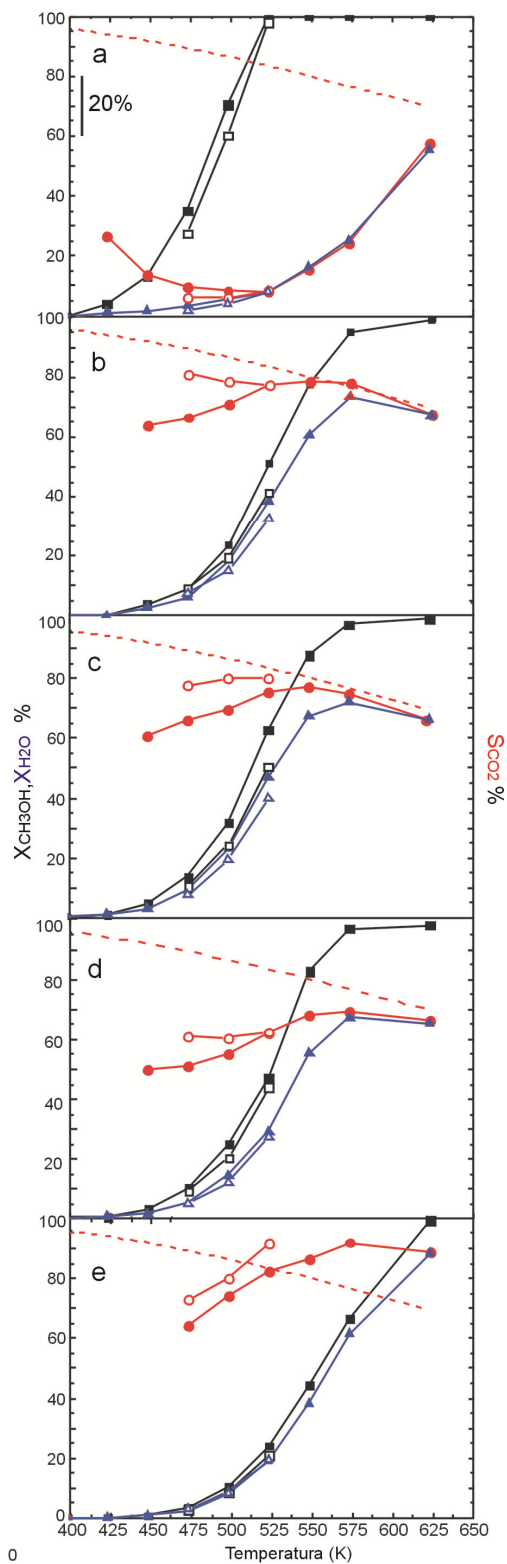


Figura 4.7. Evolución de la conversión de CH<sub>3</sub>OH (negro) y H<sub>2</sub>O (azul) y selectividad a CO<sub>2</sub>(rojo) en función de la temperatura, sobre las muestras: a) Pd/CC-CeDC, b) Pd/CC-ZnCe0.5DC, c) Pd/CC-ZnCe1DC, d) Pd/CC-ZnCe2DC y e) Pd/CC-ZnDC. La línea de trazos corresponde al valor calculado de la selectividad a CO<sub>2</sub> en equilibrio termodinámico. Símbolos cerrados: aumentando la temperatura; símbolos abiertos: disminuyendo la temperatura.

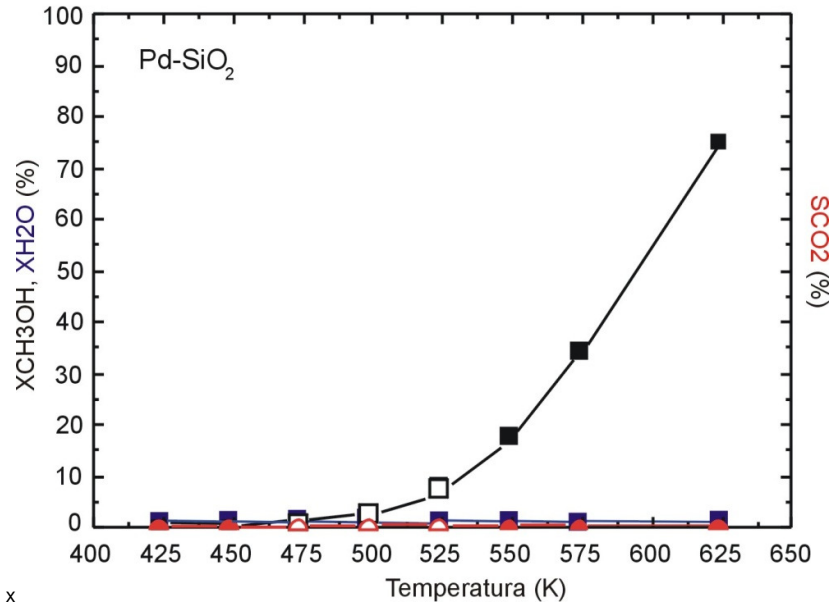


Figura 4.8. Evolución de la conversión de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (negro) y  $\text{H}_2\text{O}$  (azul), y selectividad a  $\text{CO}_2$  (rojo) en función de la temperatura, sobre el catalizador testigo:  $2\%\text{Pd/SiO}_2$ . Símbolos cerrados: aumentando la temperatura; símbolos abiertos: disminuyendo la temperatura.

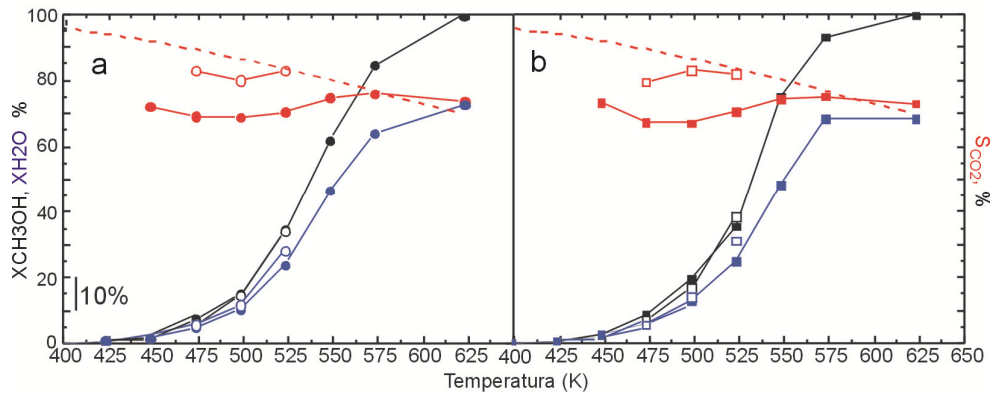


Figura 4.9. Evolución de la conversión de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (negro) y  $\text{H}_2\text{O}$  (azul), y selectividad a  $\text{CO}_2$  (rojo) en función de la temperatura, sobre los catalizadores a)  $\text{Pd/OI-ZnCe0.4DC}$ , b)  $\text{Pd/OI-ZnCe1DC}$ . La línea de trazos corresponde al valor calculado de la selectividad a  $\text{CO}_2$  en equilibrio termodinámico. Símbolos cerrados: aumentando la temperatura; símbolos abiertos: disminuyendo la temperatura.

---

Estos resultados indican definitivamente que sobre este catalizador solo ocurre la reacción de DM. Siendo que la carga de Pd es idéntica en Pd/SiO<sub>2</sub> y Pd/CeO<sub>2</sub>, y la FE de Pd metálico es prácticamente el doble para el catalizador soportado en sílice (44 % vs 25 %), resulta lógico atribuir la mayor actividad observada sobre Pd/CeO<sub>2</sub> (ver Figuras 4.6a, 4.7a y 4.8) al empleo de un soporte 'activo', el que es responsable de (al menos) favorecer la reacción de WGS y (eventualmente, también) la descomposición de metanol.

En uno de los estudios iniciales de SRM y DM sobre catalizadores metálicos de transición, Takezawa e Iwasa [7] mostraron que toda vez que los metales del grupo VIII se depositaban sobre SiO<sub>2</sub>, sólo se observaba descomposición del metanol, generando CO a 493 K cuando el reactor se alimentaba con una mezcla de agua y el alcohol (relación molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH= 1, p<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>= 24.3 kPa, tiempo de residencia= 0.47 s, P= 1 atm). Esta observación es consistente con los resultados sobre Pd/SiO<sub>2</sub> aquí expuestos, lo que indica que sobre soportes oxídicos 'inertes' (no reducibles) la única reacción que tiene lugar es la DM, sobre los cristalitos de Pd metálico.

Finalmente, tanto los valores de conversión como de selectividad sobre Pd/CeO<sub>2</sub> durante las evaluaciones realizadas siguiendo los escalones de descenso de la temperatura fueron muy similares a aquellos obtenidos durante el aumento de ésta (Figuras 4.6a y 4.7a), lo cual sugiere que el pretratamiento de estos catalizadores fue suficiente como para producir materiales estables en el rango de temperatura ensayado y bajo presencia de metanol y agua.

Por su parte, los resultados de desempeño catalítico para la reacción de SRM sobre los catalizadores de Pd/ZnO (OC-ZnDC y CC-ZnDC) se muestran en las Figuras 4.6e y 4.7e). Ambos catalizadores presentaron comportamientos muy similares.

Los valores de conversión de metanol y agua crecieron en forma paralela a lo largo del rango de temperatura, observándose que la conversión de agua fue progresivamente disminuyendo respecto de la de metanol (si bien ligeramente) al calentar. La selectividad a CO<sub>2</sub> siempre resultó superior al 65%, incrementándose con el aumento de la temperatura. Esto sugiere que existe una preponderancia de la reacción de reformado de metanol versus la alternativa de que operen en su lugar las reacciones acopladas de DM + WGS. Más aún, para temperaturas superiores a 523 K la S<sub>CO<sub>2</sub></sub> superó los valores calculados de equilibrio termodinámico. Así, si las reacciones de DM y WGS estuvieran acopladas, se esperaría que la S<sub>CO<sub>2</sub></sub> no superase el valor límite de equilibrio termodinámico. Por consiguiente, se puede asumir que sobre Pd/ZnO está operando preponderantemente la reacción de SRM y que, además, la reacción de



RWGS se encuentra fuertemente constreñida (bajo control cinético). Esta destacada selectividad a dióxido de carbono sugiere que los sitios Pd superficiales se encuentren (al menos parcialmente) “aislados”, probablemente debido a la formación de una aleación PdZn responsable de la modulación de la selectividad hacia  $\text{CO}_2$  [9,19,24,43]. Del mismo modo, una fracción de parches (*ensembles*) de paladio superficial o partículas de paladio puro, que aún no han formado aleación con el cinc, pueden explicar la aparición de CO ( $S_{\text{CO}} < 35\%$ ) proveniente de la descomposición de metanol sobre dichos sitios, ya que la eventual concurrencia del SRM y la reacción RWGS a temperaturas inferiores a los 573 K, requeriría que la conversión de agua fuese sensiblemente inferior a la de metanol, lo que no es observado. No obstante, a temperaturas superiores, sobre Pd/CC-ZnDC es probable que el apartamiento de la  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  respecto de la  $X_{\text{CH}_3\text{OH}}$  (90% vs. 100% a 623 K) y la disminución de la  $S_{\text{CO}_2}$  (93% vs 88% a 573 K vs 623 K, respectivamente), sean un indicio de que ocurre la reacción RWGS, con un progreso al menos moderado.

Para concluir, cabe notar que el desempeño catalítico de Pd soportado en el ZnO obtenido por precipitación a partir de carbonatos fue superior (la  $S_{\text{CO}_2}$  se incrementó) durante el descenso escalonado de la temperatura respecto del mostrado durante el calentamiento, manteniéndose constante los valores de conversión de los reactivos (Figura 4.7f). Una explicación a esta observación consiste en postular que la superficie de los cristallitos metálicos se haya modificado bajo condiciones de reacción, obteniéndose -luego del calentamiento hasta 623 K bajo la mezcla de reactivos y productos- superficies más ricas en átomos de paladio “aislados” (o lo suficientemente distanciados), lo que así reduciría la contribución de la DM al proceso global.

Considerando ahora las curvas de actividad y selectividad de los materiales de soporte ‘mixtos’ o compuesto, se encontró que la adición de ZnO al  $\text{CeO}_2$  produce una clara mejora del desempeño catalítico por sobre los catalizadores de paladio soportado sobre ceria, cualquiera sea el método de coprecipitación empleado (OC o CC). La selectividad a  $\text{CO}_2$  mejora notoriamente en el caso de Pd/ZnO+ $\text{CeO}_2$  (Figuras 4.6 y 4.7, b, c y d) respecto de Pd/ $\text{CeO}_2$  (Figuras 4.6a y 4.7a), y resulta evidente que esto ocurre a expensas del incremento de la conversión del agua.

En particular, los catalizadores Pd/OC-ZnCe con relaciones atómicas Zn/Ce iguales o inferiores a 1 at./at. ciertamente resultaron ser menos selectivos a  $\text{CO}_2$  que sus pares Pd/CC-ZnCe en todo el rango de temperaturas (conversiones) ensayado (Figuras 4.5 y 4.6, b y c). Del mismo modo, la  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  fue siempre notoriamente menor que la  $X_{\text{CH}_3\text{OH}}$  en el primer grupo de catalizadores (serie OC) que en el segundo (serie CC). En otras

palabras, para  $Zn/Ce \leq 1$  at./at., los catalizadores Pd/OC-ZnCe se asemejan más en su comportamiento catalítico a Pd/CeO<sub>2</sub> que los de Pd/CC-ZnCe. Y, a la inversa, éstos últimos y aquellos con relaciones atómicas  $Zn/Ce = 2$  at./at. (independientemente del método de co-precipitación de los óxidos), se desempeñaron de modo más similar a Pd/ZnO a temperaturas inferiores de 548 K, es decir, prevalece la reacción de SRM. Resulta también evidente que por encima de esta temperatura, la mímica de las selectividades a CO<sub>2</sub> medidas con las de equilibrio termodinámico señala una pérdida del control cinético o de un dominio del control termodinámico debido a la ocurrencia de la reacción RWGS.

De los resultados de difracción de rayos X (expuestos en el Capítulo II) junto con estas observaciones, se puede inferir que mediante la vía de síntesis de los catalizadores OC, el ZnO (que se encontró formando cristales de mayores tamaños y con mayor grado de cristalinidad que los de la serie CC) logró menor intimidad con el Pd (el que probablemente se haya asociado entonces preferentemente con el CeO<sub>2</sub> más que con el ZnO). Esto podría explicar el comportamiento catalítico de los materiales OC *composites* que contenían cerio y cinc, que resultó más parecido al del Pd/CeO<sub>2</sub> que el de sus pares obtenidos por co-precipitación con carbonatos (CC), en los que la proporción de ZnO amorfo es mayor.

En particular, si se analizan los materiales *composites* cuando se empleó la coprecipitación con carbonatos (CC) y la menor cantidad de ZnO ensayada ( $Zn/Ce = 0.5$  at./at., Figura 4.7b), se obtuvieron los mejores valores de selectividad a CO<sub>2</sub> y de rendimiento catalítico (conversión de metanol y agua) en todo el rango de temperaturas estudiadas. La incorporación de mayores cantidades de ZnO que la ensayada en el material CC-ZnCe0.5 causó un leve efecto detrimental en los parámetros evaluados, al menos para la serie CC.

Por otro lado, los catalizadores de óxidos compuestos preparados por impregnación, es decir Pd/OI-ZnCe0.4 y Pd/OI-ZnCe1 (serie OI, Figura 4.9), presentaron desempeños catalíticos similares entre sí (por ejemplo, a 548 K se obtuvieron valores de  $X_{CH_3OH} = 75\%$ ,  $X_{H_2O} = 66\%$  y  $S_{CO_2} = 75\%$ ) y equivalentes a su vez, a los valores encontrados en el catalizador de Pd/CC-ZnCe0.5.

Según la actividad catalítica encontrada, impregnar con ZnO produjo un comportamiento muy similar al haber obtenido los *composites* de ZnO-CeO<sub>2</sub> por coprecipitación con carbonatos (serie CC). Ambos procedimientos lograron atenuar el efecto de la presencia de Pd/CeO<sub>2</sub>, generando catalizadores de mejores características para reformar que para descomponer metanol.

---

Ahora bien, sobre los catalizadores de la serie OI se colocó 1% p/p de Pd, mientras que los catalizadores de las series OC y CC se impregnaron con el 2 % p/p de Pd. De este modo, se pretendió minimizar la carga de metal sobre los soportes y analizar el impacto de dicha disminución. El valor de fracción metálica expuesta de Pd (FE) sobre los catalizadores reducidos a 623 K obtenido sobre la muestra impregnada fue el doble del encontrado sobre la muestra preparada por co-precipitación (20 vs. 10%). Esto sugiere que una menor carga del metal más costoso, con una mayor dispersión, constituye una característica deseable para obtener catalizadores activos y selectivos en este proceso.

Nuevamente, durante el enfriamiento (símbolos vacíos en las Figuras 4.6, 4.7 y 4.9) cuando el paladio se depositó sobre los soportes compuestos de ZnO+CeO<sub>2</sub>, tanto en los materiales de las series OC y CC como de los impregnados (serie OI), la selectividad a CO<sub>2</sub> fue superior para conversiones de metanol y de agua similares a las obtenidas durante el calentamiento. Esto es consistente con lo observado en Pd/ZnO, por lo que se puede presumir que en estos catalizadores se tiene también un proceso de modificación a nivel superficial bajo la mezcla reaccionante, posiblemente conducente a un aumento de la intimidad Pd-Zn, que conlleva una disminución de la descomposición del metanol y probablemente a un acoplamiento del SRM con la reacción RWGS, ya que los valores de S<sub>CO2</sub> se aproximan, en algunos casos, a los calculados para el equilibrio termodinámico.

En torno a estos materiales se plantean aún muchas preguntas, siendo necesario un escrutinio más detallado de las propiedades de los mismos a nivel superficial (XPS, EXAFS, etc.) para poder responderlas con suficiencia.

Respecto del rendimiento a productos esperados, las Figuras 4.10 y 4.11 muestran las evoluciones térmicas de tales rendimientos hacia hidrógeno ( $\eta_{H_2}$ ) y dióxido de carbono ( $\eta_{CO_2}$ ), respectivamente. Está claro que a medida que la conversión de metanol se incrementa con la temperatura, también lo hace el rendimiento a H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> para cualquiera de las series de catalizadores. Se aprecia claramente en la Figura 4.10 que los catalizadores de Pd/ZnO presentan menores valores de  $\eta_{H_2}$  que aquellos que incorporan además CeO<sub>2</sub>, lo que es esperable debido a la mayor actividad de estos últimos a idénticas temperaturas. Para todos los catalizadores conteniendo ceria y cinc de las series CC y OI el  $\eta_{H_2}$  se niveló en valores cercanos a 2.7 (es decir, un 90% del valor máximo teórico), lo que nuevamente puede explicarse por la ocurrencia simultánea de la reacción de DM acoplada a la de WGS (para Pd/CeO<sub>2</sub>), o la SRM con la RWGS (para Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>).

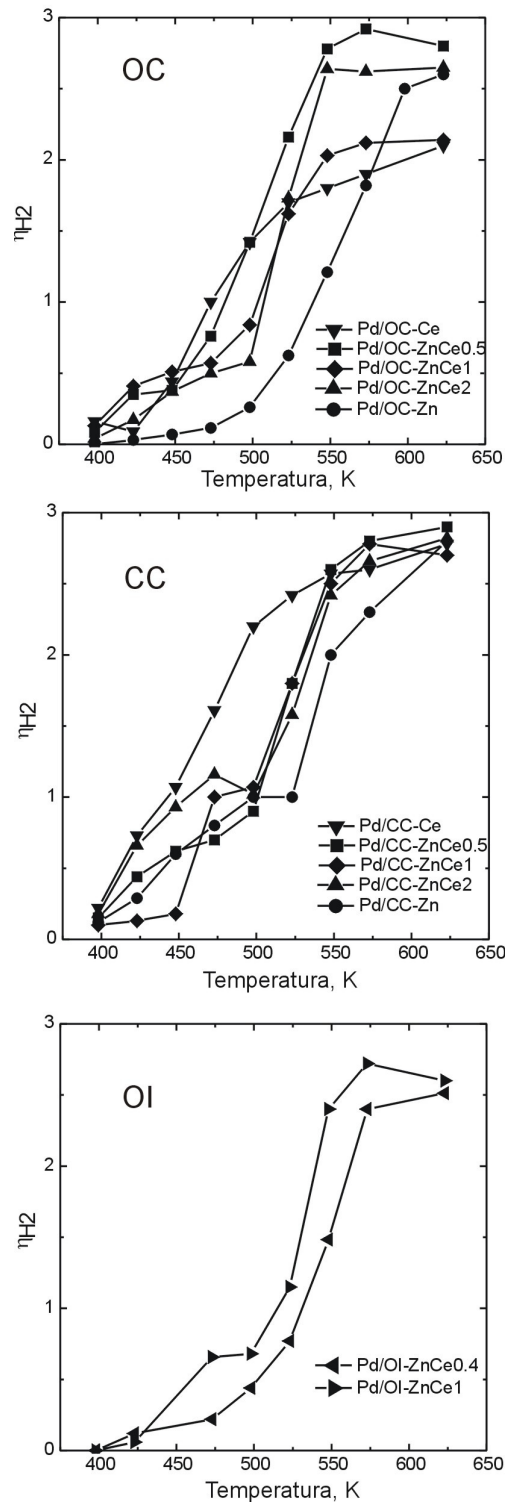


Figura 4.10. Rendimiento a H<sub>2</sub> en función de la temperatura para SRM sobre los catalizadores de paladio soportado sobre óxidos obtenidos por: OC) co-precipitación con oxalatos, CC) co-precipitación con carbonatos y OI) impregnación de ZnO sobre CeO<sub>2</sub>.

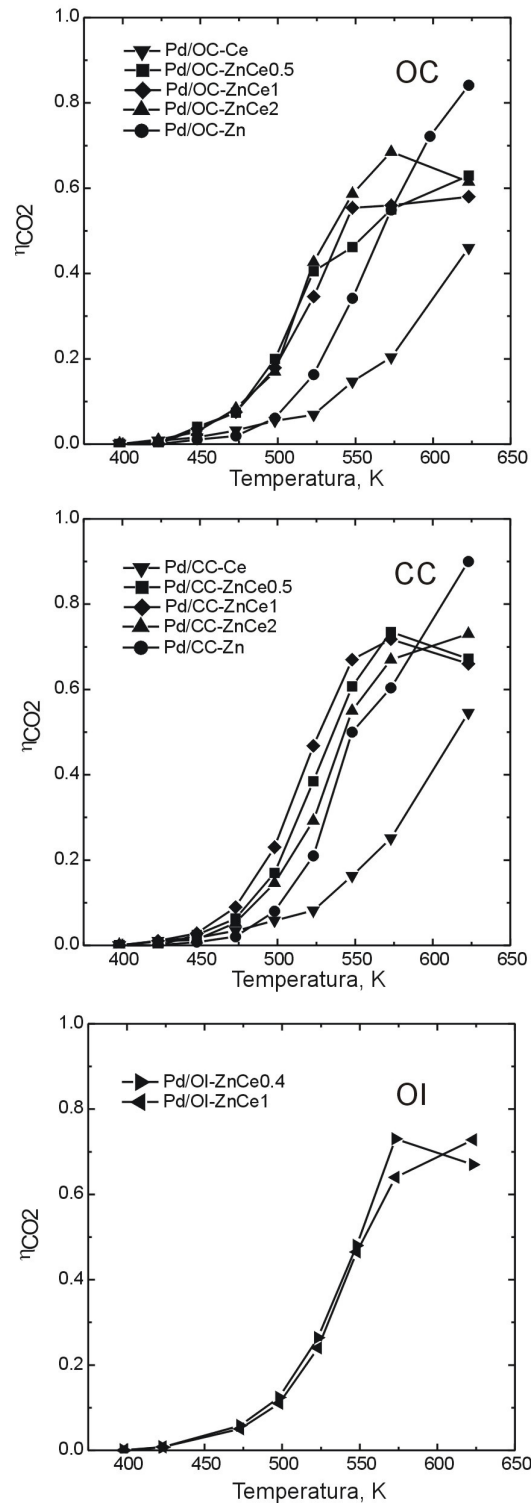


Figura 4.11. Rendimiento a CO<sub>2</sub> en función de la temperatura para SRM sobre los catalizadores de paladio soportado sobre óxidos obtenidos por: OC) co-precipitación con oxalatos, CC) co-precipitación con carbonatos y OI) impregnación de ZnO sobre CeO<sub>2</sub>.

Así, se destaca que los catalizadores que provienen de las series CC y OI fueron los que presentaron un mejor rendimiento a  $H_2$ .

Por su parte, la evolución de  $\eta_{CO_2}$  para Pd/CeO<sub>2</sub> se ubicó siempre por debajo de los valores obtenidos sobre Pd/ZnO (Fig. 4.11), siendo esto un claro indicio de que Pd sobre ceria es un buen catalizador para la descomposición de metanol a bajas temperaturas, mientras que al incrementarse la misma se favorece la reacción de WGS. Por su parte, los catalizadores de Pd/ZnO fueron los únicos capaces de alcanzar valores de  $\eta_{CO_2}$  próximos a 1 (0.85-0.90), es decir, consistentes con la ocurrencia preponderante de la reacción de SRM sobre estos sistemas. Por otro lado, el  $\eta_{CO_2}$  para los catalizadores de Pd soportado sobre óxidos compuestos de ZnO y CeO<sub>2</sub> (Fig. 4.11) evoluciona de manera paralela al observado sobre Pd/ZnO hasta aproximadamente 550 K y luego estos valores se nivelan en 0.6 y 0.7 para los de la serie OC y CC, respectivamente, sugiriendo que la prevalencia de la reacción de SRM a temperaturas bajas compite con la reacción RWGS al aumentar la temperatura.

Otra forma de análisis de los resultados de desempeño catalítico obtenidos puede realizarse a partir de representar el  $\eta_{H_2}$  en función de los  $\eta_{CO_2}$  y  $\eta_{CO}$ . Las Figuras 4.12 y 13, respectivamente, muestran estas correlaciones para los diferentes tipos de catalizadores ensayados, es decir, los soportes obtenidos por precipitación mediante oxalatos y carbonatos, e impregnación de ZnO sobre ceria (series OC, CC y OI, respectivamente). Así, si solamente la reacción de SRM tuviese lugar, se esperaría que  $\eta_{H_2}$  vs.  $\eta_{CO_2}$  diera como resultado una línea recta de pendiente igual a 3, lo que es más evidente para Pd/ZnO (Figura 12 a y b). En el otro extremo, para el caso de Pd/CeO<sub>2</sub> (Figura 13 a y b), la pendiente de la relación entre  $\eta_{H_2}$  y  $\eta_{CO}$  es aproximadamente igual a 2 ya que predomina la descomposición de metanol, excepto para las mayores conversiones de metanol donde se incrementa el cociente  $\eta_{H_2}/\eta_{CO}$  probablemente por la ocurrencia conjunta de la reacción de WGS.

En el caso de los catalizadores donde el Pd se depositó sobre los óxidos compuestos de ZnO y CeO<sub>2</sub>, tanto co-precipitados como impregnados, se observa un comportamiento intermedio al registrado con el empleo de los óxidos puros. En particular, las curvas de  $\eta_{H_2}$  vs.  $\eta_{CO_2}$  y  $\eta_{H_2}$  vs.  $\eta_{CO}$  para Pd/CC-ZnCe y Pd/OI-ZnCe se asemejan más al sistema Pd/ZnO que las correspondientes a Pd/OC-ZnCe. Otra vez, esto puede indicar una mejor interacción entre el paladio y el cinc para los primeros materiales compuestos respecto de los últimos, lo que puede deberse a una mejor aislación de los sitios de paladio superficiales (plausiblemente por formación de

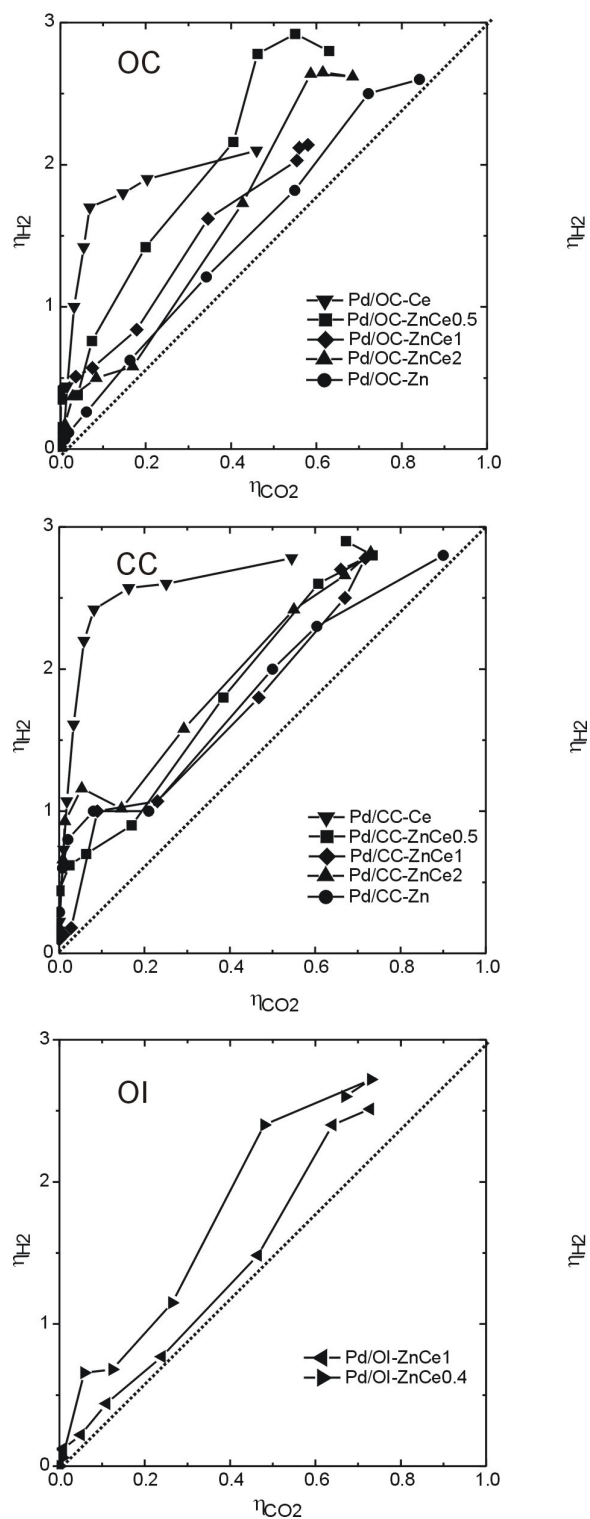


Figura 4.12. Rendimientos a H<sub>2</sub> versus rendimiento a CO<sub>2</sub> para los catalizadores de paladio soportado sobre óxidos obtenidos por: OC) co-precipitación con oxalatos, CC) co-precipitación con carbonatos y OI) impregnación de ZnO sobre CeO<sub>2</sub> (OI).

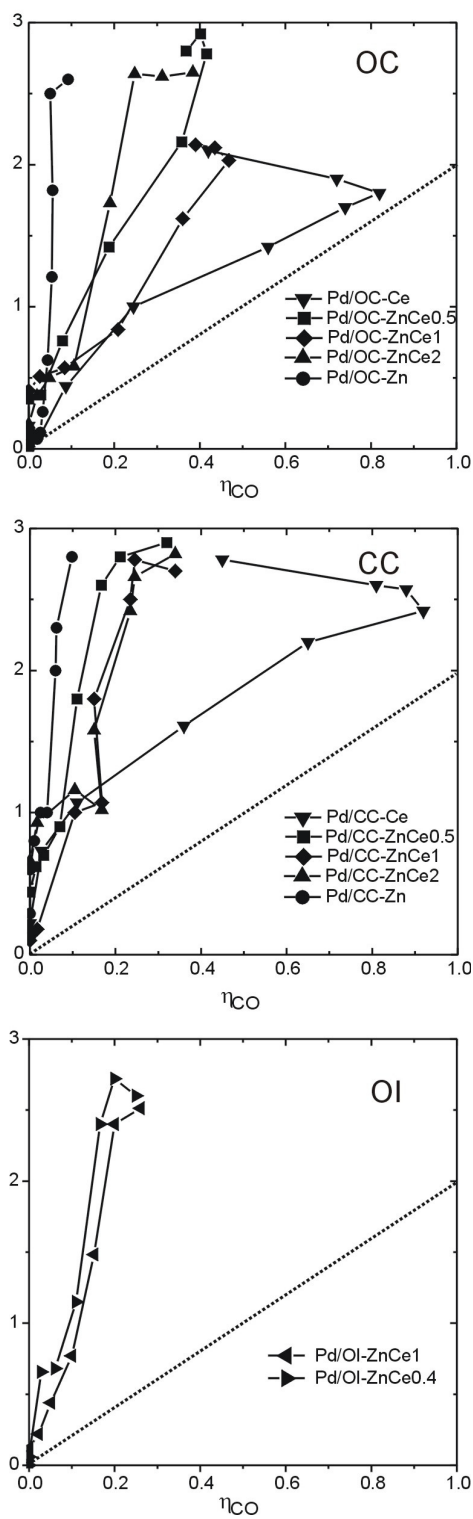


Figura 4.13. Rendimientos a H<sub>2</sub> versus rendimiento a CO para los catalizadores de paladio soportado sobre óxidos obtenidos por: OC) co-precipitación con oxalatos, CC) co-precipitación con carbonatos y OI) impregnación de ZnO sobre CeO<sub>2</sub> (OI).



---

aleación con cinc), disminuyendo así la posibilidad de que el metanol se descomponga, y/o bien incrementándose el reformado de metanol.

La alternativa aquí evaluada de depositar ZnO sobre un soporte de superficie específica intermedia como la ceria, que permita tener una mayor superficie activa que cuando se está en presencia de Pd/ZnO y que también ofrezca propiedades de interés merced a su reducibilidad y/o su facilidad para la producción de vacancias de oxígeno [37,38], ha resultado ser una herramienta eficaz para la comprensión de los fenómenos que están ocurriendo: Por un lado, los resultados experimentales indican que el metanol participa de alguna manera con el “soporte compuesto” para llevar a cabo la reacción de SRM, es decir no únicamente la aleación PdZn fue la que determinó la elevada actividad y selectividad a CO<sub>2</sub>, al menos para las condiciones aquí empleadas. La aleación PdZn parece cumplir el papel de evitar que preferentemente se descomponga el metanol, siendo el rol de los cristalitas de Pd liberar H<sub>2</sub> por *spillover* inverso, pero los resultados sugieren que la reacción parece estar llevándose a cabo también sobre el soporte. Finalmente, cabe destacar que la carga escogida de Pd (2 %p/p) no fue un factor determinante de la actividad para SRM de estos catalizadores ya que la adición de tan solo la mitad del metal produjo resultados casi equivalentes (esto refuerza la hipótesis de que el soporte sea en realidad un co-catalizador en el reformado de metanol sobre estos materiales).

De manera complementaria a lo ya analizado, en la Figura 4.14 se graficó la selectividad a CO<sub>2</sub> en función de la conversión de metanol obtenida para las series OC, CC y OI. Se aprecia fácilmente que ambos catalizadores de Pd/ZnO (que están controlados cinéticamente por la reacción de SRM) presentaron los mejores valores de S<sub>CO<sub>2</sub></sub>, para cualquiera de las conversiones obtenidas en el rango de temperaturas estudiado.

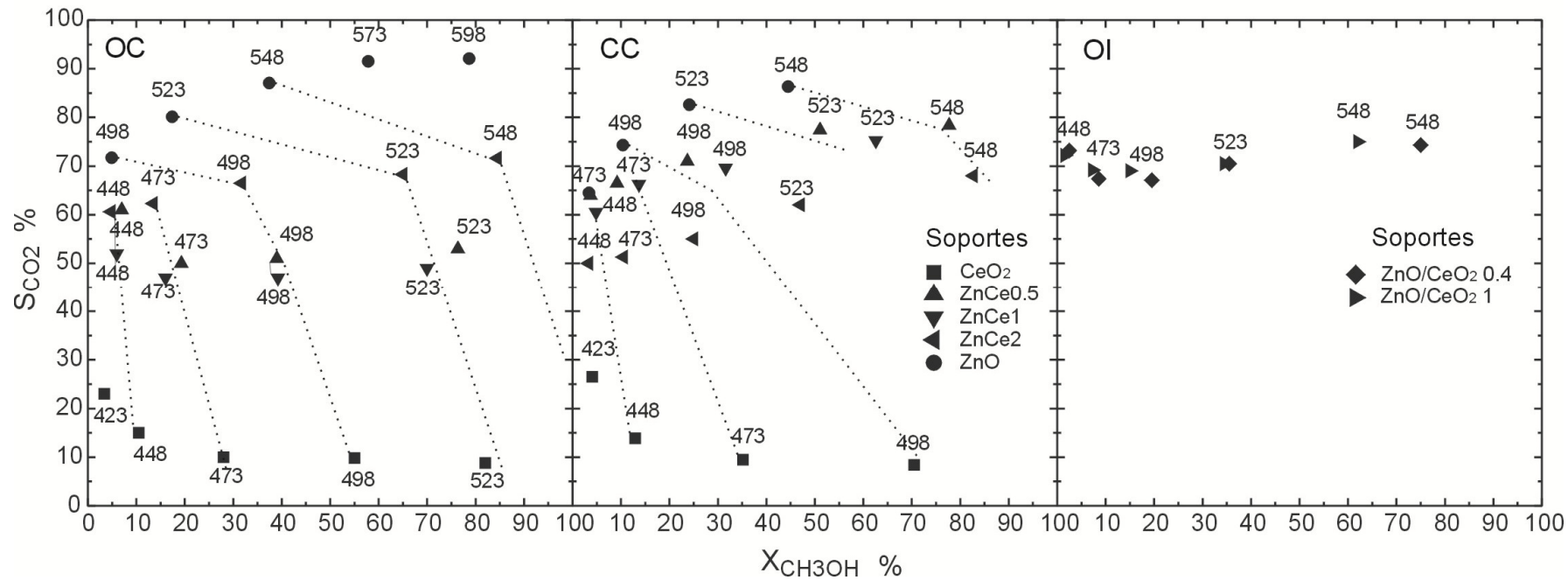


Figura 4.14. Evolución de la selectividad a CO<sub>2</sub> en función de la conversión de metanol sobre los catalizadores de paladio soportado sobre óxidos obtenidos por: OC) co-precipitación con oxalatos, CC) co-precipitación con carbonatos y OI) impregnación de ZnO sobre CeO<sub>2</sub>.

Por su parte los catalizadores *composites* CC siguen un orden 'anómalo' con el contenido de Zn: a mayor cantidad de ZnO empleada en la preparación peor selectividad a CO<sub>2</sub> muestran (en condiciones de isoconversión). En los catalizadores *composites* OC la selectividad a CO<sub>2</sub> no presentó esta progresión anómala, mostrando mejores valores de S<sub>CO2</sub> los materiales cuyo contenido de Zn era mayor. Sin embargo, en general estos valores fueron menores y de tendencia más aproximada a Pd/CeO<sub>2</sub> que los encontrados en los CC, los que sistemáticamente presentaron S<sub>CO2</sub> más elevadas. No resulta claro cuáles pueden ser las causas de estos órdenes. Es probable que los catalizadores basados en los óxidos compuestos derivados de la coprecipitación con oxalatos, el óxido de cinc se encuentre en parte ocluido por los cristallitos de óxido de cerio y por lo tanto inaccesible a los reactivos y/o que debido a los mayores tamaños de cristales de ZnO (comparados con los materiales CC) la fracción superficial de óxido de cinc sea menor que la esperada en los catalizadores derivados de la coprecipitación con carbonatos. Es decir, como se enunciara anteriormente en el análisis de las Figs. 4.6 y 4.7, esto podría deberse a una menor interacción entre el Pd y Zn en los materiales compuestos con menores cargas de ZnO, mientras que la 'anomalía' de la variación de la selectividad con el incremento de cinc en estos últimos catalizadores bien podría deberse a una mejor dispersión del ZnO en CCZnCe0.5 respecto de los otros, o una mayor segregación del óxido de zinc en estos últimos que en el primero.

Cualesquiera sean las causas de la variación del comportamiento catalítico, lo cierto es que del conjunto de catalizadores de paladio soportados en óxidos compuestos, Pd/CC-ZnCe0.5 y Pd/OI-ZnCe0.4 fueron los que en definitiva presentaron el mejor desempeño catalítico frente al SRM. Por este motivo, dichos catalizadores fueron tomados como representativos para ser escrutados mediante diferentes experiencias para acercarse a comprender las razones de tal desempeño. En el Capítulo anterior, dichos sistemas fueron caracterizados exhaustivamente mediante espectroscopia IR frente a la adsorción de CO como molécula sonda, microscopia electrónica y fracción metálica expuesta de paladio. En el Capítulo siguiente serán los sistemas pivotes para el estudio de la reacción superficial de metanol a temperatura programada y del reformado de metanol *in situ* seguidos por IR. Mientras tanto, a continuación se describen los resultados obtenidos sobre ensayos de estabilidad y de descomposición de metanol sobre los mismos, incluyendo además como referencia los preparados con los óxidos puros. De aquí en más, y por simplicidad, estos catalizadores se denominan del siguiente modo (como ya se hiciera en el Capítulo III): Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> (Pd/CC-

ZnCe0.5), Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> (Pd/OI-ZnCe0.4), Pd/CeO<sub>2</sub> (Pd/CC-Ce) y Pd/ZnO (Pd/CC-Zn).

#### 4.3.1.2 Experiencias de estabilidad

La Figura 4.15 exhibe la conversión de reactivos (metanol y agua) y la selectividad a CO<sub>2</sub> en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores de Pd/ZnO, Pd/CeO<sub>2</sub>, Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>, evaluados para el SRM en condiciones isotérmicas, a 548 K (P = 1 atm; H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH = 1 molar; H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH/He = 10/10/80) durante 50 h.

Los valores iniciales de performance catalítica en estas experiencias no se corresponden claramente, sin bien se aproximan, con los obtenidos en las curvas de actividad-selectividad a 548 K de las Figuras 4.7 y 4.9 ya que ambos ensayos presentan diferentes historias térmicas.

Para Pd/CeO<sub>2</sub> y luego de 18 h de reacción, la conversión de metanol y agua, y selectividad a CO<sub>2</sub> permanecieron constantes en 80, 9 y 8%, respectivamente. Como se sugirió en la sección anterior, este catalizador es particularmente activo para la reacción de descomposición de metanol. Nuevamente, se aprecia que la producción de CO<sub>2</sub> está relacionada con la fracción de H<sub>2</sub>O que reaccionó con el CO (resultante de la DM) mediante la reacción de WGS.

En el caso de Pd/ZnO, se observó una caída continua de la conversión de metanol y de agua, lo que implicó la desactivación del material a lo largo de las 50 h del ensayo. Sin embargo, la selectividad de dicho catalizador permaneció constante e igual a 90%. Por su parte, los catalizadores de Pd sobre *nanocomposites* (Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>), presentaron un comportamiento similar. En ambos, la conversión medida presentó una leve tendencia a la desactivación durante las primeras 28 h de reacción. Transcurrido este tiempo, los valores de conversión de metanol se estabilizaron en 53% y 40% para Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> respectivamente. Por otro lado, su selectividad a CO<sub>2</sub> permaneció entre 75-80%.

Si bien las posibles causas que pueden afectar la estabilidad de estos sistemas se discutirán en la siguiente sección, es importante resaltar en este punto que la formación de partículas bimetálicas PdZn se da en contextos diferentes, ya sea que se trate de Pd/ZnO o Pd soportado sobre los óxidos compuestos. Así las cosas, los resultados hasta aquí presentados muestran que estos últimos catalizadores, que presentan razonables rendimientos a H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> resultaron ser, además, más estables que los primeros. Por ende, Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> se pueden visualizar como

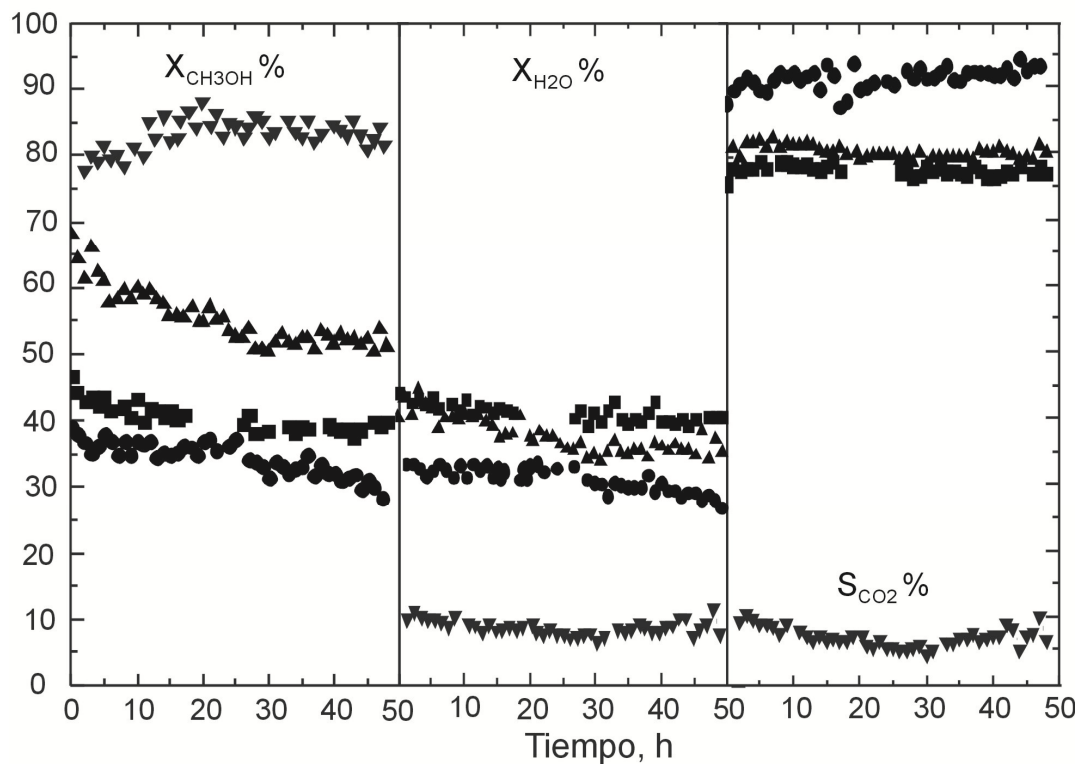


Figura 4.15. Experiencias de estabilidad de SRM a 548 K sobre los catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub> (▼), Pd/ZnO (●), Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> (▲) y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> (■). P = 1 atm; H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH/He = 10/10/80.

---

alternativas interesantes para llevar a cabo el reformado de metanol con vapor de agua si, por ejemplo, se redujera la temperatura de operación y se incrementara el tiempo de residencia de la mezcla reaccionante (aumento del W/F).

#### 4.3.2 Discusión

Las experiencias de reformado de metanol a presión atmosférica empleando una mezcla estequiométrica metanol/agua diluida en He indicaron que sobre Pd/SiO<sub>2</sub> ocurrió selectivamente la reacción de DM, mostrando que si el soporte no participa de la reacción de SRM el único producto esperado es CO, cumpliendo el H<sub>2</sub>O un papel inerte. Sin embargo, al emplear los catalizadores utilizando un soporte que puede interaccionar con el H<sub>2</sub>O, tal como el CeO<sub>2</sub>, se encontró que resultaban más activos que el catalizador de sílice y menos selectivos a CO, debido a la incidencia de la reacción de WGS, lo cual es congruente con los resultados obtenidos por otros grupos de trabajo y/o en otras condiciones experimentales [6,31,32].

Gorte y Zhao [49] compararon la velocidad de reacción para la reacción de WGS sobre catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub>, evaluada en condiciones diferenciales de conversión. En dicho trabajo se muestra que -por ejemplo- para una temperatura de 500 K las velocidades de reacción encontradas sobre Pd/CeO<sub>2</sub> fueron 50 veces mayores que sobre Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el soporte puro (CeO<sub>2</sub>). Así, los autores resaltan la necesidad de la presencia de ambos, la ceria y el metal precioso, para obtener altas actividades para WGS [49]. Por otro lado, Bunluesin y col. [50] compararon la cinética de la reacción de WGS en catalizadores de Pd, Rh, Pt sobre ceria, mostrando que los tres metales resultaban igualmente efectivos. En ambos estudios se consideró que el mecanismo de WGS ocurría conjuntamente sobre la partícula metálica y el soporte CeO<sub>2</sub>.

Los catalizadores de Pd/ZnO, empleando tanto el óxido de cinc obtenido a partir de oxalato como de carbonato, resultaron altamente activos y selectivos para la reacción de SRM. Como ya se observara en la introducción, los orígenes de este excepcional comportamiento catalítico no se conocen aún con exactitud.

El grupo de Datye y col. estudió sistemáticamente catalizadores de Pd/ZnO y Pd-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para las reacciones de SRM, WGS y RWGS, buscando correlacionar los valores de actividad y selectividad con la presencia o no de una aleación PdZn, como factor determinante de las mismas [21-24,26,28,29]. Conviene tener aquí presente que realizaron la caracterización de las partículas (bi)metálicas PdZn empleando técnicas *bulk* (e.g. XRD y STEM), las que requieren de cristalinidad en los observables.

Las experiencias de SRM sobre (7.4%p/p) Pd/ZnO (relación molar  $H_2O/CH_3OH = 1$ ,  $W/F = 36-110 \text{ kg.s/gmol}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 523 \text{ K}$ , [24]) indicaron que la presencia de partículas pequeñas ( $< 2 \text{ nm}$ ) de PdZn estaba asociada a altas selectividades a CO. Por ejemplo, para  $X_{CH_3OH} = 67\%$ , en isoconversión, con partículas cristalinas de PdZn de pequeño diámetro ( $d_{pPdZn} = 1.5 \text{ nm}$ ) se tuvo una  $S_{CO} = 19\%$ , mientras que partículas de PdZn de  $2.2 \text{ nm}$  produjeron  $S_{CO} = 7\%$ . Por otro lado, destacaron que la presencia de Pd<sup>0</sup> (sin alear) junto con partículas de PdZn produjo una selectividad a CO baja ( $S_{CO} = 5 \%$ ), comparable a la encontrada sobre una muestra en la cual todo el Pd se encontraba formando aleación ( $S_{CO} = 4\%$ ) [24]. El conjunto de estos resultados permitió a los autores postular que la reacción de SRM ocurre en la interfaz de Pd-ZnO y minimizar la importancia de la formación de una aleación como factor único que determine la selectividad y actividad en SRM. De igual modo, en un trabajo contemporáneo de Wang y col. [20] se observó que en catalizadores de (10 %p/p) Pd/ZnO, el empleo de una temperatura de reducción de  $923 \text{ K}$  se tradujo en partículas cristalinas de PdZn de  $\sim 11.4 \text{ nm}$  con mejores selectividades a  $CO_2$  en el SRM respecto de cuando se utilizara una menor temperatura de reducción en el pretratamiento ( $523 \text{ K}$ ,  $d_{pPdZn} = 4.5 \text{ nm}$ ).

Posteriormente, ambos grupos estudiaron la reacción de RWGS sobre estos últimos catalizadores de Pd/ZnO [22] ( $CO_2 = 14.25\%$ ,  $H_2 = 14.25\%$ ,  $N_2 = 71.5\%$ ,  $GHSV = 14212 \text{ h}^{-1}$ ,  $T = 573 \text{ K}$ ), encontrando que la conversión de  $CO_2$  disminuía con el aumento del tamaño de las partículas bimetalicas PdZn. Estas observaciones para la reacción de RWGS fueron predichas por cálculos teóricos [14] que sugieren que la formación de CO se encuentra favorecida sobre los defectos superficiales de las aleaciones PdZn. De ser así, sería esperable que las partículas de mayor tamaño posean menor cantidad de defectos (bordes, escalones, esquinas, entre otros) y que por lo tanto no favorezcan la formación de CO por RWGS.

Por otro lado, cuando estudiaron las reacciones de WGS, SRM y RWGS sobre catalizadores de Pd-ZnO/ $Al_2O_3$  (Pd/Zn = 0.5 molar, composición de alimentación  $H_2 = 31.6 \%$ ,  $CO = 12.6 \%$ ,  $CO_2 = 3.2 \%$ ,  $H_2O = 12.6\%$ ,  $N_2 = 40\%$ ,  $GHSV = 40000 \text{ h}^{-1}$ ,  $T = 598 \text{ K}$  [21]) reportaron un valor de la constante cinética de pseudo primer orden para WGS de igual magnitud que la encontrada para SRM, y casi 20 veces mayor que la obtenida para RWGS, en el rango de temperaturas estudiadas ( $493-623 \text{ K}$ ). Los autores indicaron que esta última reacción (sobre la aleación PdZn) podría explicar sólo en parte la génesis de la formación de CO, infiriendo que el CO se generaba además por descomposición del metanol sobre sitios Pd<sup>0</sup> [21].

En nuestros experimentos sobre Pd/ZnO se observó también que la reacción de RWGS estuvo limitada cinéticamente a bajas temperaturas (fracción molar de CO<sub>2</sub> superior a la de equilibrio termodinámico) y observable (por convergencia progresiva de la composición de salida en el reactor hacia valores de equilibrio) a más altas temperaturas.

Cabe apuntar que en el trabajo de Datye y col. [21] ni la conversión de metanol (60-65 %) ni la selectividad a CO (7-5 %) variaron significativamente con la modificación de la relación molar de alimentación agua/metanol, indicando que el efecto de este factor en la expresión de la velocidad de reacción era despreciable bajo sus condiciones de trabajo ( $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.21 \text{ MPa}$ ,  $T = 493 \text{ K}$ ). Esta fue la base de la selección de una única relación molar (estequiométrica) para nuestro programa experimental.

Posteriormente, Datye y col. evaluaron el efecto de la morfología del ZnO, sobre catalizadores de Pd/ZnO en polvo para SRM [29]. A igualdad de tamaño de las partículas de PdZn cristalinas (7.5-10 nm), los óxidos de cinc con diferentes morfologías (i.e., con diferentes planos cristalinos expuestos) presentaron actividades no comparables. Así, se sugirió que el ZnO podría cumplir otras funciones, además de soporte y fuente de Zn para la formación de la aleación, por ejemplo facilitando los pasos intermedios en SRM. Se mostró además que la incorporación del Pd empleando un precursor orgánico como el Pd(AcO)<sub>2</sub> (por oposición a las rutas de síntesis por coprecipitación o impregnación con sales inorgánicas a pH fuertemente ácido) no modificaba la estructura facetada, tipo wurzita del ZnO comercial empleado (Aldrich), el cual presenta una gran cantidad de planos cristalinos, en particular, los planos polares (0001) terminados en Zn, que han mostrado ser más reactivos para la síntesis de metanol y RWGS [30].

No obstante, en un trabajo posterior [28] estos grupos buscaron independizarse del efecto del ZnO superficial obteniendo partículas bimetálicas de PdZn no soportadas, por el método de aerosol (1-10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) aunque, sin embargo, en estos estudios no se pudo descartar por completo la presencia de ZnO sobre las partículas de PdZn.

Bera y Vohs [27] realizaron estudios de ciencias de superficie y sugirieron que en sus catalizadores de Pd/ZnO(0001), sitios Zn -ubicados tanto en la interfaz de Pd/ZnO como sobre la superficie de la aleación de PdZn- pueden actuar como sitios activos donantes de oxígenos que reaccionan con el CO adsorbido sobre el metal, produciendo CO<sub>2</sub>. Sin embargo, debe notarse que es improbable que este sea el camino para la producción de CO<sub>2</sub> en SRM sobre Pd/ZnO, debido a que bajo las típicas condiciones de operación por ellos empleadas, la selectividad a CO<sub>2</sub> de



equilibrio termodinámico se encuentra limitada a valores significativamente menores que los observados experimentalmente por dichos autores. Considerando estas observaciones resulta más probable que (al igual que en nuestros materiales) la reacción RWGS actúe como moduladora de la selectividad a CO<sub>2</sub> a posteriori del SRM propiamente dicho, y tal como surge de las propuestas de Datye y sus grupos de colaboración [21-24, 26-29] para diversos catalizadores basados en Pd/ZnO.

Por otro lado, Haghofer y col.[16], buscando el origen del CO generado en las experiencias de SRM, realizaron medidas a conversión diferencial –en estado estacionario- para las reacciones de DM y RWGS sobre sus catalizadores de Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleando la composición esperada en los productos de SRM, es decir una relación molar CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:3. Bajo estas condiciones resultó que la actividad para RWGS era despreciable, lo que no permitía explicar las cantidades relativamente grandes de CO que se producía durante SRM a altas temperaturas (>10 %). Así, los autores proponen que bajo condiciones de reacción la DM es la fuente más probable de producción de CO. En dicho trabajo se sugiere la presencia de un equilibrio dinámico entre la formación –por hidrogenación de un intermetálico Pd<sub>2</sub>Ga, selectivo hacia SRM, y su descomposición a CO (debida a la reestructuración superficial de las partículas de Pd). Como consecuencia de ello, concluyen, la formación de CO por DM sobre ‘parches’ de Pd<sup>0</sup> no puede ser totalmente evitada debido al efecto detrimental del CO en el compuesto intermetálico selectivo Pd<sub>2</sub>Ga.

Como se mostró en el Capítulo III, la quimisorción de CO sobre catalizadores Pd/ZnO también reestructura las partículas de PdZn, generando CO<sub>B+H</sub>. Es de esperar que durante el SRM, en presencia de CO, ocurra lo mismo que lo reportado en los catalizadores de Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con la consiguiente destrucción de la aleación PdZn. Esto plantea la necesidad de observar espectroscópicamente los catalizadores bajo condiciones de SRM y el posible impacto de la destrucción de los dominios PdZn (que permiten evitar la presencia de *ensembles* superficiales del metal noble) sobre el mecanismo de reacción, lo cual se abordará en el Capítulo V.

Como puede apreciarse, las relaciones entre actividad y selectividad en catalizadores de Pd-ZnO no se encuentran del todo claras. Más aún, considerando que las partículas bimetalicas PdZn identificadas en el capítulo anterior presentaron un comportamiento flexible ante la presencia de CO en condiciones compatibles con las encontradas en el proceso SRM (i.e., presión parcial, rango de temperaturas, etc.) y que el mejor de los catalizadores de aquí Pd/ZnO evaluados presentó una S<sub>CO</sub> ≥ 10% cabe preguntarse qué representa un sitio activo (para medir las velocidades

específicas de reacción, o TOF). Esta pregunta tampoco es simple de resolver e involucra una compleja combinación de factores.

Ahora bien, sobre los catalizadores *composites* se observó una mejora en la estabilidad, si bien fueron menos activos y selectivos que Pd/ZnO. Los catalizadores de la serie CC, que contienen cerio y cinc por co-precipitación de carbonatos, presentaron mejoras en la selectividad a CO<sub>2</sub> respecto de los sintetizados con oxalatos. El comportamiento de los primeros se pareció más a los valores registrados en Pd/ZnO, adonde preferentemente ocurre la reacción de SRM y no la descomposición del metanol. Por su parte, los catalizadores adonde se impregnó ZnO sobre la ceria (nomenclados OI) resultaron muy similares entre sí y parecidos, a su vez, a los catalizadores que provenían de la co-precipitación con carbonatos, cuando se compara su selectividad a CO<sub>2</sub> y conversión de metanol. Más aún, resultaron igualmente activos y selectivos pese a tener menos cantidad de Pd (1% versus 2% p/p).

Se pone de manifiesto, así, la necesidad de no sólo modificar el entorno electrónico geométrico del Pd, por medio de la formación de aleaciones con el Zn, sino también de otorgar sitios para que el metanol se quimisorba y los intermediarios de la SRM reaccionen en conjunción con las partículas (bi)metálicas. Bajo estas premisas, los catalizadores con mejores valores de actividad y selectividad serían aquellos que presentaran ZnO altamente disperso en la superficie y –por ende- con más posibilidad de cercanía Zn-Pd, restando aún enfrentar el problema de estabilizar su desempeño.

Entre los estudios para SRM que emplean catalizadores de Pd soportados sobre CeO<sub>2</sub> y modificados con Zn se destacan los de Zhang y Farrauto [43] y los trabajos de Iwasa y Takezawa [3-7]. Ambos grupos, al evaluar el impacto de la presencia de CeO<sub>2</sub> sobre sus catalizadores para la reacción, coincidieron en que dicha presencia produjo una mejora en la estabilidad de los materiales.

En las experiencias de estabilidad reportadas en esta tesis (Figura 4.15), la incorporación de ZnO al soporte de ceria, bien sea por impregnación (ZnO/CeO<sub>2</sub>, con 3.5 %p/p ZnO) o por coprecipitación (ZnO-CeO<sub>2</sub>, con 19 %p/p ZnO nominal), produjo que la conversión de metanol se estabilizara (en aproximadamente 50 %, con valores de selectividad a CO<sub>2</sub> de aprox. 80%, a 548 K, en ambos casos), justificando así el empleo de CeO<sub>2</sub> como ‘dispersante activo del ZnO’, que permitió obtener catalizadores estables en las condiciones aquí evaluadas. Evidentemente el empleo de CeO<sub>2</sub> como soporte no produjo una mejora en la performance, teniéndose –a mayor actividad

específica que la de los catalizadores de Pd/ZnO- una solución de compromiso entre la selectividad a CO<sub>2</sub> y la estabilidad del sistema.

Cabe destacar que sobre Pd/ZnO (Figura 4.15) se observó un deterioro gradual de la actividad (luego de 48 h se perdió un 20% de la actividad inicial), por lo que ciertamente el fenómeno de desactivación fue apreciable aún en esta corta escala temporal. Para estos sistemas, las causas que se suelen atribuir a la desactivación están asociadas a la pérdida u oclusión de los sitios activos. En bibliografía se considera que bajo condiciones de SRM la aleación PdZn se ocluye por formación de hidroxicarbonato de cinc [36], formación de carbón [21, 42] y pérdida de la partícula bimetálica en fases segregadas de Pd<sup>0</sup> y ZnO [9].

Zhang y Farrauto [43] estudiaron la desactivación de sus catalizadores de Pd soportados sobre CeO<sub>2</sub> estabilizado con itrio durante la reacción de SRM durante 2000 h, encontrando que en los catalizadores agotados se habían formado compuestos carbonáceos sobre la superficie del catalizador. Los autores indicaron que la acumulación de dichos compuestos con el tiempo en operación daba lugar al bloqueo de la superficie de Pd y los sitios PdZn, causando así la disminución de la actividad y selectividad a CO (que es propia de la reacción DM sobre ensembles de Pd). Un tratamiento de oxidación en aire a 674-873 K fue efectivo para remover los depósitos de carbón y recuperar la actividad perdida, pero –en cada ciclo de reactivación- a expensas de una menor selectividad a CO<sub>2</sub>.

Teniendo en cuenta estas observaciones, la formación de carbón, hidroxicarbonato de ZnO y/o una posible reducción de la superficie metálica podrían limitar la actividad en los catalizadores de Pd soportado durante SRM. Para corroborar algunas de estas hipótesis está en progreso el análisis de imágenes HRTEM de estos catalizadores, tanto ‘frescos’ como ‘agotados’ (luego de 50 h de operación en SRM).

#### **4.4 Estudio de la descomposición de metanol**

##### **4.4.1 Resultados y discusión**

Como ya se indicara al comienzo de este capítulo, para permitir el empleo del H<sub>2</sub> generado mediante SRM en celdas de combustible de tipo PEM se sabe que la concentración de CO debe ser reducida a valores menores a 20 ppm en la corriente de alimentación. Las reacciones involucradas, responsables de la generación de CO en estos sistemas, son la descomposición de metanol (DM) y la reversa del desplazamiento de gas de agua (RWGS).

Pese a que no es posible conducir un estudio completo de cada reacción en particular, se procuró tener al menos alguna información preliminar sobre la reactividad de cada catalizador hacia la descomposición de metanol (DM) en ausencia de agua en la alimentación. En la Figura 4.16 se muestran los resultados obtenidos para los catalizadores Pd/ZnO, Pd/CeO<sub>2</sub>, Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> evaluados durante 3 h en condiciones de DM, a 548 K.

En el caso particular de Pd/CeO<sub>2</sub>, se observó que a 548 K la conversión de metanol alcanzaba el 100%, generando únicamente CO. Se ensayó entonces disminuir la temperatura a 498 K, para hacer decrecer la conversión del alcohol. A esta temperatura, dicha conversión fue de aprox. 70% pero, sin embargo, no se observaron cambios en la selectividad a CO ( $S_{CO} = 100\%$ ), de modo que en todo el rango de estas condiciones evaluadas el Pd/CeO<sub>2</sub> resultó altamente activo y selectivo para DM. Estos resultados confirman lo anteriormente sugerido en la sección 4.3, es decir, ante la ausencia de agua no se produce la reacción de WGS sobre Pd soportado en óxidos reducible.

Para el catalizador de Pd/ZnO, en cambio, se observó que la conversión de metanol decaía con el tiempo (al cabo de 3 h a 548 K era de tan solo 20%), generándose formiato de metilo (FM) y CO con selectividades del 50% para cada uno, respectivamente.

La producción de formiato de metilo en catalizadores de Pd/ZnO ha sido reportada con anterioridad por Takezawa y col. [6], quienes ensayaron catalizadores de Pd y Cu para la reacción de SRM y DM. Dichos autores encontraron que en las condiciones de reacción evaluadas para DM ( $T = 473$  K;  $p_{H_2O} = p_{CH_3OH} = 10.1$  o  $24.3$  kPa, diluidos en una corriente de gas inerte a presión atmosférica; tiempo de residencia 0.47 s, carga de Pd o Cu = 1 o 10 %p/p) únicamente el Pd/ZnO exhibía la formación de formiato de metilo ( $S_{FM} = 80\%$ ,  $S_{CO} = 20\%$ ), mientras que en los otros catalizadores evaluados por este grupo (Pd/SiO<sub>2</sub>, Cu/SiO<sub>2</sub> y Cu/CeO<sub>2</sub>) se produjeron CO e H<sub>2</sub>, en la relación estequiométrica acorde con la DM ( $CO:H_2 = 1:2$ ). Los autores atribuyeron la generación de formiato de metilo sobre los catalizadores de Pd/ZnO a la formación preferencial de un intermediario aldehído adsorbido tipo  $\eta^1(O)$  sobre una aleación PdZn previamente formada.

Estas observaciones permiten postular que sobre los catalizadores de Pd/ZnO, cuando se introdujo únicamente metanol, podrían haber ocurrido las siguientes reacciones:



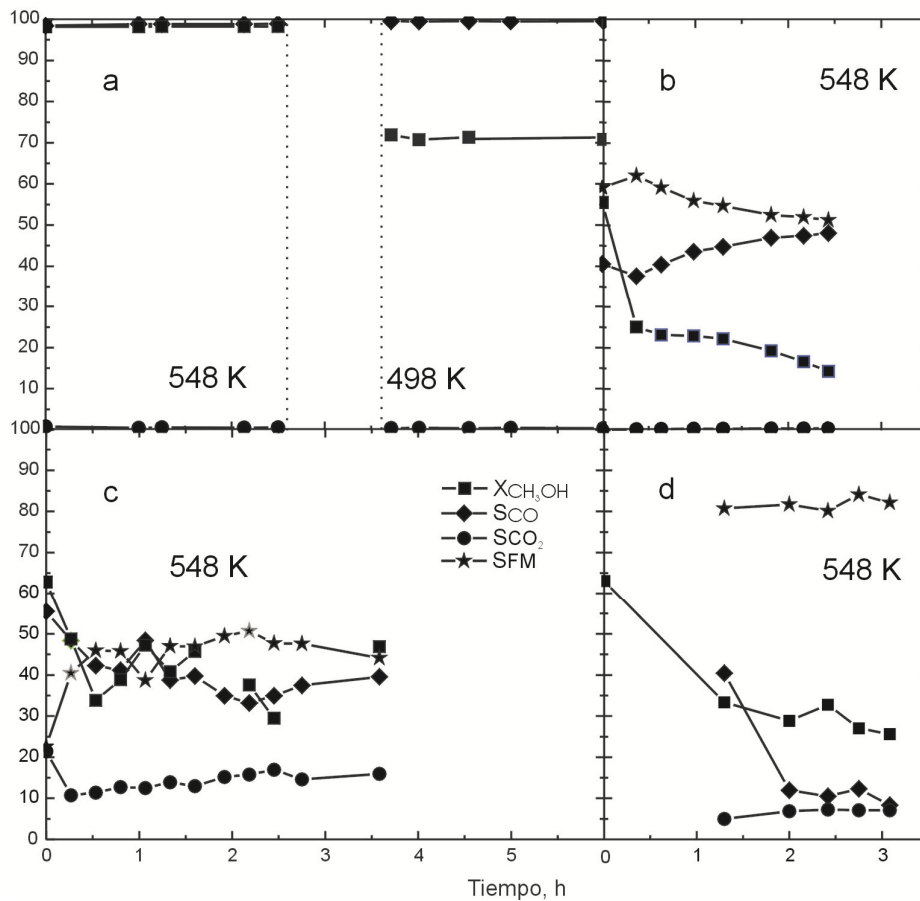


Figura 4.16. Conversión de metanol y selectividades a monóxido de carbono ( $S_{CO}$ ), dióxido de carbono ( $S_{CO_2}$ ) y formiato de metilo ( $S_{FM}$ ) en las experiencias isotérmicas de descomposición de metanol a 548 K sobre los catalizadores de: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO, c) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y d) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>. Las condiciones de experimentales fueron  $W/F= 240 \text{ g.h m}^{-3}_{MetOH}$ , caudal líquido de metanol=  $0.7 \text{ ml.h}^{-1}$ , masa de catalizador= 100 mg, GHSV=  $64164 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . Adicionalmente en las gráficas a, b y d se midieron las conversiones a 498 K.



No obstante, en base a las experiencias preliminares aquí realizadas no es posible determinar el origen de la formación de formiato de metilo.

Ahora bien, cuando se evaluó la reacción de DM sobre los catalizadores que contenían ZnO y CeO<sub>2</sub>, se observó un comportamiento cualitativamente más similar al encontrado sobre Pd/ZnO que sobre el de Pd/CeO<sub>2</sub>. En el material coprecipitado, Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, luego de 3 h de operación a 548 K se encontraron valores de X<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>= 40% y selectividades a S<sub>FM</sub>= 45%, S<sub>CO<sub>2</sub></sub>= 15% y S<sub>CO</sub>= 40%. Por su parte el catalizador de Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>, presentó valores de conversión similares a los del catalizador coprecipitado, X<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>= 30%, pero con selectividades diferentes: S<sub>FM</sub>= 80%, S<sub>CO<sub>2</sub></sub>= 8% y S<sub>CO</sub>= 12%.

En estos catalizadores *composites* preparados con los óxidos de Zn y Ce se observó la generación de CO<sub>2</sub>, cuyo origen no resultó obvio o evidente. En principio, es posible asociar su presencia a la deposición de carbón sobre los catalizadores, por vía de la descomposición del formiato de metilo:



Asimismo, la descomposición de FM podría ocurrir dando CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, mediante la siguiente ecuación:



Debido a que se no se detectó metano en cantidades estequiométricas con el CO<sub>2</sub>, se consideró que -aunque probablemente ocurran ambas reacciones- la más favorecida en las condiciones empleadas sería la primera de ellas. No obstante, si la reacción (4) hubiese ocurrido estequiométricamente, para los caudales molares utilizados y el tiempo transcurrido, se deberían haber depositado 15 y 14% p/p de carbón en las muestras de los catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub>-ZnO y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>, respectivamente.

Como se verá más adelante, en las experiencias FTIR de reacción superficial a temperatura programada (TPSR) luego de la quimisorción de metanol (*vide infra*, Capítulo V), se observó la formación sistemática de carbonatos, cuya génesis se analiza en detalle. Como ya se viera en el capítulo anterior, estos carbonatos pueden estar asociados tanto al cinc como al cerio y -asimismo- presentar amorfia, complejizándose el problema de su cuantificación.

Lo cierto es que este breve estudio de la DM sobre los catalizadores de Pd impregnado sobre materiales oxídicos de cinc y cerio mostró que la generación de FM

---

estuvo asociada a la presencia de ZnO superficial. Develar el origen de estos sucesos es complicado debido a que involucra muchos factores correlacionados entre sí. En el capítulo siguiente se volverá sobre estos resultados para contribuir a su interpretación más detallada.

#### 4.5 Sumario

Se evaluó el rendimiento catalítico para SRM en un microrreactor isotérmico de flujo pistón sobre los materiales basados en Pd soportado sobre CeO<sub>2</sub>, ZnO y los composites empleando ambos óxidos.

En las condiciones de medida propuestas (relación H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH = 1 molar diluidos en He, presión atmosférica), los catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub> resultaron activos para la reacción de DM y moderadamente activos para la reacción de WGS. El catalizador de Pd/SiO<sub>2</sub>, empleado como referencia, resultó activo para la reacción de DM (S<sub>CO</sub> =100%) en todo rango de temperaturas estudiadas.

Los catalizadores de Pd/ZnO resultaron altamente activos y selectivos a CO<sub>2</sub> pero, sin embargo, evidenciaron desactivación.

Por su parte, los catalizadores de Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> fueron más activos que los catalizadores de Pd/ZnO. En particular se destacó el buen desempeño catalítico encontrado sobre los catalizadores preparados con soportes provenientes de la co-precipitación de carbonatos, cuyos valores de selectividad a CO<sub>2</sub> estuvieron en el rango de 60-75% en la zona de conversiones significativas de metanol.

La incorporación de cinc a la ceria por impregnación también produjo una mejora en las selectividades encontradas, similares a las indicadas anteriormente. Considerando los resultados obtenidos de la caracterización de estos materiales (Capítulos II y III), se propone que la presencia de ZnO amorfo superficial, que parcialmente cubrió los granos de ceria, fue la causa más probable de la mejora en el rendimiento catalítico encontrado. La ceria, por su parte, cumplió el rol de estabilizar el sistema Pd-ZnO.

Los desempeños catalíticos observados sobre los materiales que contenían menor cantidad de Pd (1 %p/p) fueron comparables a los encontrados con los que contenían el doble de Pd pero menor fracción metálica expuesta. Así, obtener mayor dispersión de la fase Pd se tradujo en mejores rendimientos catalíticos.

---

#### 4.6 Referencias

- [1] M. Harold, B. Nair, G. Kolios; "Hydrogen generation in a Pd membrane fuel processor: assessment of methanol based reaction systems", *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003) 2551-2571.
- [2] C. Horny, L. Kiwi-Minsker, A. Renken; "Micro-structured string-reactor for autothermal production of hydrogen", *Chem. Eng. Sci.*, 101 (2004) 3-9.
- [3] G. Busca, T. Montanari, C. Resini, G. Ramis, U. Constantino; "Hydrogen from alcohols: IR and flow reactor studies", *Catal. Today*, 143 (2009) 2-8.
- [4] N. Iwasa, T. Mayanagi, W. Nomura, M. Arai, N. Takezawa; "Effect of Zn addition to supported Pd catalysts in the steam reforming of methanol", *Appl. Catal., A*, 248 (2003) 153-160.
- [5] N. Iwasa, M. Yoshikawa, W. Nomura, M. Arai; "Transformation of methanol in the presence of steam and oxygen over ZnO-supported transition metal catalysts under steam reforming conditions", *Appl. Catal., A*, 292 (2005) 215-222.
- [6] N. Takezawa, N. Iwasa; "Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals", *Catal. Today*, 36 (1997) 45-96.
- [7] N. Iwasa, N. Ogawa, S. Masuda, N. Takezawa; "Selective PdZn alloy formation in the reduction of Pd/ZnO catalysts", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 1451-1455.
- [8] J. L. Rodríguez; "Interactions in bimetallic bonding: Electronic and chemical properties of PdZn surface", *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 5758-5764.
- [9] K. Föttinger, J. A. Van Bokhoven, M. Nachtegaal, G. Rupprechter; "Dynamic structure of a working methanol steam reforming catalyst: In situ quick EXAFS on Pd/ZnO nanoparticles", *J. Phys. Chem. Lett.*, 2 (2011) 428-433.
- [10] C. Rameshan, C. Weilach, W. Stadlmayr, S. Penner, H. Lorenz, M. Hävecker, R. Blume, T. Rocha, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Zemlyanov, N. Memmel, G. Rupprechter, B. Klötzer; "Steam reforming of methanol on PdZn near surface alloys on Pd(111) and Pd foil studied by in situ XPS, LEIS and PM-IRAS", *J. Catal.*, 276 (2010) 101-113.



- 
- [11] C. Rameshan, W. Stadlmayr, C. Weilach, S. Penner, H. Lorenz, M. Hävecker, R. Blume, T. Rocha, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Zemlyanov, N. Memmel, G. Rupprechter, B. Klötzer; "Subsurface controlled CO<sub>2</sub> selectivity of PdZn near surface alloys in H<sub>2</sub> generation by methanol steam reforming", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 3224-3227.
- [12] Z. X.-Chen, K. H. Lim, K. Neyman, K. Rösch; "Density functional study of methoxide decomposition on PdZn(100)", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6 (2004) 4499-4504.
- [13] S. Penner, B. Jenewein, H. Gabasch, B. Klötzer, D. Wang, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, K. Hayek; "Growth and structural stability of well ordered PdZn alloy nanoparticles", *J. Catal.*, 241 (2006) 14-19.
- [14] K. H. Lim, Z. X. Chen, K. N. Neyman, N. Rösch; "Comparative theoretical study of formaldehyde decomposition on PdZn, Cu, and Pd surfaces", *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 14890-14897.
- [15] Z. X. Chen, K. M. Neyman, K. H. Lim, N. Rösch; "CH<sub>3</sub>O decomposition on PdZn(111), Pd(111) and Cu(111). A theoretical study", *Langmuir*, 20 (2004) 8068-8077.
- [16] A. Haghofer, K. Föettinger, F. Girgsdies, D. Teschner A. Knop-Gericke, R. Schögl, G. Rupprechter; "In situ study of the formation and stability of supported Pd<sub>2</sub>Ga methanol steam reforming catalysts", *J. Catal.*, 286 (2012) 1-9.
- [17] H. Lorentz, Q. Zhao, S. Turner, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Klötzer, C. Rameshan, K. Pfaller, J. Konzett, S. Penner; "Pd-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interaction due to reduction in hydrogen: Consequences for methanol steam reforming", *Appl. Catal., A*, 374 (2010) 180-188.
- [18] M. Friedrich, D. Teschner, A. Knop-Gericke, M. Armbrüster; "Influence of bulk composition of the intermetallic compound ZnPd on surface composition and methanol steam reforming properties", *J. Catal.*, 285 (2012) 41-47.
- [19] Y. H. Chin, Y. Wang, R. A. Dagle, X. S. Li; "Methanol steam reforming over Pd/ZnO: Catalyst preparation and pretreatments studies", *Fuel Process Technol.*, 83 (2003) 193-201.
- [20] R. A. Dagle, Y. H. Chin, Y. Wang; "The effects of PdZn crystallite size on methanol steam reforming", *Top. Catal.*, 46 (2007) 358- 362.

- 
- [21] R. A. Dagle, A. Platon, D. R. Palo, A. K. Datye, J. M. Vohs, Y. Wang; "PdZnAl catalysts for the reactions of water gas shift methanol stream reforming and reverse water gas shift", *App. Catal., A.*, 342 (2008) 63-68.
- [22] V. Lebarbier, R. A. Dagle, A. Datye, Y. Wang; "The effect of PdZn particle size on reverse water gas shift reaction", *Appl. Catal., A*, 379 (2010) 3- 6.
- [23] V. Lebarbier, R. A. Dagle, T. Conant, J. M. Vohs, A. Datye, Y. Wang; "CO/FTIR spectroscopic characterization of Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol steam reforming", *Catal. Lett.*, 122 (2008) 223- 227.
- [24] A. Karim, T. Conant, A. Datye; "The role of PdZn alloy formation and particle size on the selectivity for steam reforming of methanol", *J. Catal.*, 243 (2006) 420-427.
- [25] E. Jeroro, J. M. Vohs; "Zn modification of the reactivity of Pd(111) toward methanol and formaldehyde", *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 10199-10207.
- [26] T. Conant, A. M. Karim, V. Lebarbier, Y. Wang, F. Girgsdies, R. Schlögl, A. Datye; "Stability of bimetallic Pd-Zn catalysts for the steam reforming of methanol", *J. Catal.*, 257 (2008) 64-70.
- [27] P. Bera, J. M. Vohs; "Reaction of CH<sub>3</sub>OH on Pd/ZnO(0001) and PdZn/ZnO(0001) model catalysts", *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 7049- 7057.
- [28] B. Halevi, E. J. Peterson, A. Roy, A. DeLariva, E. Jeroro, F. Gao, Y. Wang, J. M. Vohs, B. Kiefer, E. Kunkes, M. Hävecker, M. Behrens, R. Schlögl, A. K. Datye; "Catalytic reactivity of face centered cubic PdZn for the steam reforming of methanol", *J. Catal.*, 291 (2012) 44-54.
- [29] A. M. Karim, T. Conant, A. Datye; "Controlling ZnO morphology for improved methanol steam reforming reactivity", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 5584-5590.
- [30] J. Tabatabaei, B. Sakakini, K. Waugh; "On the mechanism of methanol synthesis and the water gas shift reaction on ZnO", *Catal. Lett.*, 110 (2006) 77-84.
- [31] G. Avgouropoulos, J. Papavasiou, T. Ioannides; "Hydrogen production from metanol over combustion-synthesized noble metal/ceria catalysts", *Chem. Eng. J.*, 15 (2009) 274-280.

- 
- [32] E. S. Ranganathan, S. K. Bej, L. T. Thompson; "Methanol steam reforming over Pd/ZnO and Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts", *Appl. Catal., A*, 289 (2005) 153-162.
- [33] M. Lenarda, E. Moretti, L. Storaro, P. Patrono, F. Pinzari, E. Rodríguez-Castellón, S. Jiménez-López, G. Busca, E. Finocchio, T. Montanari, E. Frattini; "Finely dispersed Pd-Zn catalyst supported on an organized mesoporous alumina for hydrogen production by methanol steam reforming", *Appl. Catal., A*, 312 (2006) 220-228.
- [34] C. Fukuhara, Y. Kamata, A. Igarashi; "Catalytic performance of plate-type Pd/Zn-based catalysts for steam reforming of methanol, prepared by electroless plating", *Appl. Catal., A*, 330 (2007) 108-116.
- [35] I. Eswaramoorthi, A. K. Dalai; "A comparative study on the performance of mesoporous SBA-15 supported PdZn catalysts in partial oxidation and steam reforming of methanol for hydrogen production", *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 2580-2590.
- [36] Y. Suwa, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori; "Comparative study between Zn-Pd/C and Pd/ZnO catalysts for steam reforming of methanol", *Appl. Catal., A*, 267 (2004) 9-16.
- [37] L. Mo, X. Zheng, C.-T. Yeh; "A novel CeO<sub>2</sub>/ZnO catalyst for hydrogen production from partial oxidation of methanol", *Chem. Phys. Chem.*, 6 (2005) 1470-1472.
- [38] M. Boucher, N. Yi, F. Gittleson, B. Zugic, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos; "Hydrogen production from methanol over gold supported on ZnO and CeO<sub>2</sub> nanoshapes", *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 1261-1268.
- [39] S. Monyanon, A. Luengnaruemitchai, S. Pongstabodee; "Preferential oxidation of carbón monoxide in simulated reformed gas over Pt-Au/Ce<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> catalysts", *J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 3234-3242.
- [40] L. M. Gómez-Sainero, R. T. Baker, I. S. Metcalfe, M. Sahibzada, P. Concepción, J. M. López-Nieto; "Investigation of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-supported palladium catalysts for the reforming of methanol: The role of the support", *Appl. Catal., A*, 294 (2005) 177-187.
- [41] S. D. Jones, H. E. Hagelin-Weaver; "Steam reforming of methanol over CeO<sub>2</sub>- and ZrO<sub>2</sub>-promoted Cu-ZnO catalysts supported on nanoparticles A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Appl. Catal., B*, 90 (2009) 195-204.

- 
- [42] J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos; "Effects of dopants on the performance of CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts in methanol steam reforming", *Appl. Catal., B*, 69 (2007) 226-234.
- [43] Q. Zhang, R. J. Farrauto; "A PdZn catalyst supported on stabilized ceria for stoichiometric methanol steam reforming and hydrogen production", *Appl. Catal., A*, 395 (2011) 64-70.
- [44] D. Lesa, "Desempeño de Catalizadores Ga-Pd/SiO<sub>2</sub> en la hidrogenación de acetileno", Tesina de Licenciatura en Química, Facultad de Ingeniería Química (UNL), 2011.
- [45] M. A. Baltanás, Ph. D. Dissertation, U. of Delaware (EE.UU.), 1982.
- [46] C. J. Jiang, D. L. Trimm, M. S. Wainwright, N. W. Cant; "Kinetic mechanism of the reaction between methanol and water over a Cu-ZnO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Appl. Catal., A*, 97 (1993) 145-158.
- [47] B. Frank, F. C. Jentoft, H. Soerijanto, J. Kröhnert, R. Schögl, R. Schomäcker; "Steam reforming of methanol over copper containing catalysts: Influence of support material on microkinetics", *J. Catal.*, 246 (2007) 177-192.
- [48] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, R. F. Mann; "Methanol steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model", *Appl. Catal., A*, 179 (1999) 31-49.
- [49] R. J. Gorte, S. Zhao; "Studies of the water gas shift reaction with ceria supported precious metals", *Catal. Today*, 104 (2005) 18-24.
- [50] T. Bunluesin, R. Gorte, G. Graham; "Studies of the WGS reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen storage properties", *Appl. Catal., B*, 15 (1998) 107-114.

---

## V. Estudio FTIR sobre los catalizadores de Pd soportado en óxidos de cinc-cerio en condiciones de SRM

### 5.1 Introducción

Como ya se ha mencionado a lo largo de esta tesis el sistema Pd/ZnO ha sido extensamente estudiado para la reacción de SRM. Sin embargo, el origen de su destacado desempeño catalítico, principalmente la selectividad a CO<sub>2</sub>, no se encuentra del todo comprendido. Este comportamiento catalítico particular se ha atribuido a la formación de una aleación PdZn, lograda a partir de la reducción del catalizador en H<sub>2</sub> a temperaturas mayores de 523 K, como fuera reportado por varios autores empleado diferentes técnicas masivas (HRTEM, DRX) [1-5] y superficiales (XPS) [3]. Asimismo, se ha reportado la formación de una aleación PdZn en condiciones de SRM sin reducción previa, utilizando metanol y agua como reactivos a 623 K, detectada mediante XANES-EXAFS (*in situ*) y corroborado por medidas FTIR de adsorción de CO *ex situ* [4]. Según el grupo de Rupprechter, la estructura de esta aleación presentó un carácter dinámico pero, no obstante, no se conocen detalles acerca de la uniformidad u homogeneidad del proceso de crecimiento de la fase aleada, ni del rol que pueda tener el tamaño inicial de las partículas de Pd. Estos autores atribuyeron a la aleación PdZn, formada en condiciones de SRM, la elevada selectividad a H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> encontrada [4].

Por otro lado, el grupo de Datye [2] informó que muestras de Pd/ZnO pre-reducidas en diferentes condiciones daban lugar a la coexistencia de partículas de Pd y PdZn en diferentes proporciones sobre el ZnO. Las muestras con una mayor proporción de Pd no

aleado y cristalino, determinado esto por refinamiento Rietveld de XRD y por TEM, presentaron selectividades a  $\text{CO}_2$  comparables con las de los catalizadores donde todo el Pd detectado se encontraba formando aleación. Estos autores sugirieron que catalizadores con partículas monometálicas de Pd presentes sobre el ZnO exhibieron elevada selectividad a  $\text{CO}_2$  debido a que el SRM procedió sobre sitios en la interfaz entre el Pd y el ZnO. Asimismo, observaron que los catalizadores con idénticas carga de Pd, que presentaban partículas cristalinas de PdZn de 9 nm fueron igualmente activos (conversión de metanol  $\sim 67\%$ ) que aquellos con partículas de diámetros de  $\sim 34$  nm, sugiriendo entonces que el soporte (ZnO) podría cumplir algún rol durante el SRM. Posteriormente, los mismos autores evaluaron el efecto de la morfología del ZnO para la reacción de SRM sobre catalizadores de Pd/ZnO en polvo [6]. A igualdad de tamaño de la partícula de PdZn cristalina (7.5-10 nm), las diferentes morfologías (planos cristalinos expuestos) del óxido de zinc resultantes de la incorporación del metal desde precursores orgánicos e inorgánicos produjeron catalizadores con distintas actividades. Así, se sugirió que el ZnO podría cumplir otras funciones además de ser soporte y fuente de Zn para la formación de la aleación, por ejemplo facilitando los pasos intermediarios en el SRM. La incorporación del Pd empleando un precursor orgánico,  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ , no modificó la estructura tipo wurzita del polvo de ZnO utilizado, el que presentaba mayor cantidad de planos facetados. Estos planos (polares) han sido indicados como más reactivos para la síntesis de metanol y la reacción de desplazamiento de gas de agua [7].

Se sigue entonces, a partir de las observaciones antes mencionadas sobre los catalizadores basados en Pd/ZnO -que corresponden a uno de los catalizadores estudiados en esta tesis-, que pese a su aparente simplicidad éstos conforman un sistema complejo donde los antecedentes muestran contribuciones al rendimiento catalítico para SRM del soporte, del tamaño de los cristallitos metálicos y de la (eventual) presencia de partículas bimetalicas.

Recientemente Halevi y col. [8] se focalizaron en tratar de separar la contribución del soporte sobre SRM, sintetizando partículas en polvo de PdZn no soportadas ( $1\text{-}10\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) por el método aerosol. Sin embargo, en estos estudios no se pudo descartar la presencia de ZnO sobre las partículas de PdZn.

Así, desacoplar los causales que modifican la actividad y selectividad durante la reacción de SRM no resulta tarea sencilla, debido a la multiplicidad de factores que intervenculan el Pd y el ZnO. Esto indica la necesidad de emplear técnicas que permitan obtener información acerca de la función metálica, la fase oxídica y la vinculación entre ambas. Por un lado, cabe preguntarse sobre la existencia o no de *superficies bimetalicas de Pd-Zn bajo condiciones*

---

*reales de reacción*, a fin de evaluar su impacto sobre el desempeño catalítico de los catalizadores aquí estudiados. Por el otro, parece necesario revalorizar el *rol del soporte* en tanto que el mismo juega un papel clave en su interacción tanto con reactivos como productos de la reacción.

De las diferentes técnicas que existen para evaluar superficies reactivas (IR, XPS y XAFS *in situ*, y HRTEM *quasi in situ*, entre otras) la espectroscopia infrarroja por transmisión representa una herramienta muy útil debido a que brinda información acerca de la interacción de adsorbatos (en este caso en particular metanol y agua) con las correspondientes fases metálica(s) y oxidica.

Como ya se ha visto, en el Capítulo III se estudio por espectroscopia IR la interacción del CO<sub>2</sub> y del CO (productos de la reacción de SRM) con las fases oxidicas de cerio y zinc de nuestros materiales, restando conocer aún las interacciones que ocurren con los reactivos, es decir, metanol y agua. La caracterización espectroscópica de metanol ha sido ampliamente reportada sobre los óxidos puros de cerio [9-18,24,25] y zinc [19-29]. Sobre ambas superficies el metanol se quimisorbe formando metóxidos a 373 K, de diferente coordinación [11,21].

En el presente capítulo se analizó la quimisorción de metanol (o metanol y agua) sobre los *nanocomposites* de ZnO-CeO<sub>2</sub> a fin de sugerir posibles intermediarios y productos generados durante la descomposición de metanol (o metanol y agua) sobre los soportes. El estudio de las especies adsorbidas y su descomposición permitió obtener información sobre las posibles etapas elementales. Sin embargo, cabe aclarar que estas medidas no son suficientes para conocer qué es lo que sucede (es decir, cual es el impacto cinético de la presencia de especies identificadas) durante la reacción.

En el caso de las partículas (bi)metálicas PdZn se ha reportado el empleo de cálculos teóricos para conocer la energética asociada a los procesos de adsorción, desorción, reacción superficial sobre las mismas de las moléculas de metanol, formaldehído y sus probables intermediarios y productos de descomposición [22]. Sobre monocristales, en ciencias de superficie, también han sido estudiadas las interacciones entre el metanol (y los productos de su descomposición) y el Pd o PdZn [19], debiéndose emplear temperatura sub-ambiente para poder registrar dichos fenómenos, debido a la alta reactividad de la molécula. En el Capítulo III también se mostró que el CO sirvió como ‘revelador’ de la composición superficial de nuestros materiales. En el Capítulo IV se observó que durante el estudio de la descomposición de metanol (o SRM) se generó CO sobre todos los catalizadores de Pd/ceria+óxido de cinc ensayados. Sobre Pd/ZnO se registraron los mínimos valores de

selectividad a CO (aprox. 10%) a 623 K. Entonces, es de esperar que se produzca CO en condiciones de SRM, DM o RWGS y que este CO generado *in situ* ayude a revelar la superficie (bi)metálica en condiciones similares a las empleadas durante las medidas de SRM, es decir bajo la presencia conjunta de reactivos y productos de las reacciones involucradas: CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

## 5.2 Experimental

### 5.2.1 Experimentos FTIR

Se utilizó espectroscopia FTIR para monitorear la adsorción y reacción (descomposición) superficial a temperatura programada (por sus siglas en inglés TPSR) de metanol y mezclas de metanol y agua (relación CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O = 1:1 molar) sobre el conjunto de materiales que resultaron más promisorios en esta tesis: Pd/SiO<sub>2</sub>, Pd/ZnO (Pd/CC-ZnO), Pd/CeO<sub>2</sub> (Pd/CC-CeO<sub>2</sub>), Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> (Pd/CC-ZnCe05) y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> (Pd/OI-CeZn04), conforme a la nomenclatura ya utilizada en el Capítulo III para los catalizadores *composites*, respectivamente. Se prepararon pastillas autosoportadas de 30 mg de los catalizadores y soportes, presionadas a 4 ton.cm<sup>-2</sup>. Las pastillas se ubicaron en una celda IR (transmitancia) de vidrio Pyrex calefaccionada, con ventanas de CaF<sub>2</sub>, refrigeradas con agua. Dicha celda se conectó a un *manifold* para la manipulación de gases y vacío (presión de base = 1.33.10<sup>-4</sup> Pa).

Las muestras fueron activadas *in situ*, empleando un tratamiento reductor que consistió en hacer pasar un flujo de H<sub>2</sub> (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) calentando desde 298 K hasta 623 K a  $\beta = 3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , y manteniendo durante 1 h a esta última temperatura. Luego los catalizadores fueron evacuados a 623 K (30 min) y se enfriaron hasta la temperatura de adsorción (373 K), adonde se tomó un espectro de referencia del material 'limpio' para su uso posterior.

Posteriormente se ensayaron dos protocolos de trabajo:

*Protocolo A: Adsorción y reacción superficial a temperatura programada (TPSR).*

A 373 K, se inyectó durante 10 min una corriente (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) de He, que contenía o bien 4% de CH<sub>3</sub>OH o bien una mezcla de 2% CH<sub>3</sub>OH y 2% H<sub>2</sub>O, para saturar la superficie y posteriormente se barrió la celda con He, 10 min. Luego se calentó en flujo de He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) hasta 623 K con una rampa de  $\beta = 5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , para realizar los estudios de TPSR.

El sistema empleado para dosificar la cantidad de metanol (o metanol y agua) en la corriente de He consistió en una adaptación al sistema empleado en el Capítulo IV.



NOTA: Estudios previos realizados por Badlani y Wachs [9] reportaron que sobre SiO<sub>2</sub> mesoporosa (Carbosil EH-5, 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) y ZnO (Aldrich 99,97%, 9 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) se adsorbieron 0.2 y 0.3 μmol CH<sub>3</sub>OH.m<sup>-2</sup> a 373 K, respectivamente, mientras que sobre CeO<sub>2</sub> (Engelhard, 33 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) reportaron un valor de adsorción de metanol de 4.2 μmol CH<sub>3</sub>OH. m<sup>-2</sup>.

Así, el tiempo de paso de las corrientes utilizadas aseguró que la cantidad de metanol ingresada en la celda IR fuera siempre al menos 50 veces superior a la necesaria para saturar la superficie de los materiales pastillados.

El volumen de la celda de Pyrex empleada fue demasiado elevado (aprox. 55 cm<sup>3</sup>) como para poder realizar medidas cinéticas. Para un flujo de 50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> de gas inerte, se necesitarían aproximadamente 22 min para barrer 20 veces el volumen de dicha celda.

#### *Protocolo B: SRM in situ.*

Luego del pretratamiento, se enfrió el sistema hasta 423 K y se procedió a inyectar una corriente de He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) que contenía 2% CH<sub>3</sub>OH y 2% H<sub>2</sub>O. Se realizaron escalones de temperatura de 0.5 h de duración cada uno, evaluando los catalizadores bajo SRM a 423, 448, 473, 523 y 623 K, calentando con rampas de β= 2 K.min<sup>-1</sup> entre cada escalón. Al finalizar cada escalón se hizo circular una corriente de helio puro durante 5 min antes de iniciar el escalón siguiente con la mezcla de reactivos.

En ambos protocolos los espectros se adquirieron cada 2 min promediando 25-64 barridos (resolución = 4 cm<sup>-1</sup>) y se normalizaron por el peso de la pastilla.

En el Anexo 2 que acompaña esta presentación se muestran todos los espectros obtenidos en la región 4000-900 cm<sup>-1</sup> sobre cada material estudiado.

## 5.2.2 Gases y Reactivos

Los gases empleados en estas experiencias de calidad ultra alta pureza (He = 99.999% e H<sub>2</sub>= 99.998%) fueron provistos por INDURA. Los mismos fueron purificados empleando trampas de MnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y tamiz molecular (3Å Fisher Co.), para eliminar las impurezas de oxígeno y agua respectivamente. El metanol fue suministrado por Merck (> 99.9%) y el agua empleada fue tridestilada, de conductividad iónica <16.3 MΩ.

## 5.3 Resultados

### 5.3.1 Adsorción y descomposición de metanol

#### 5.3.1.1 Soportes

---

### Adsorción

La quimisorción de metanol se realizó a 373 K con el objetivo saturar la superficie con especies fuertemente adsorbidas, evitando la descomposición del alcohol, que ocurre a temperaturas superiores sobre los óxidos metálicos. En la Figura 5.1 se presentan los espectros IR de los óxidos de CeO<sub>2</sub> (CC-CeO<sub>2</sub>), ZnO (CC-ZnO), ZnO-CeO<sub>2</sub> (CC-CeZn05), ZnO/CeO<sub>2</sub> (OI-CeZn04) y SiO<sub>2</sub> a posteriori de la exposición a metanol y luego del barrido con He. Los espectros que se muestran tienen restada una línea de base (15 segmentos, empleando el programa Origin) para eliminar los efectos de *background*.

Con el fin de identificar las especies adsorbidas/eliminadas luego de la quimisorción de metanol o metanol/agua a 373 K con posterior barrido con la corriente de helio, se decidió realizar la sustracción de estos espectros de los correspondientes a los materiales 'limpios' a 373 K, es decir, luego de que fueran reducidos y evacuados. En la Figura 5.2 se muestran los espectros sustraídos de esta forma, los que indican las especies formadas remanentes luego del barrido con helio y eliminan la absorción del sólido (carbonatos remanentes, principalmente).

Para realizar la asignación de las señales observadas se dividió el espectro en cuatro regiones, correspondientes a  $\nu(\text{OH})$  en 4000-3100 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{CH}_3)$  en 3100-2700 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{OCO})$  en 1700-1100 cm<sup>-1</sup> y finalmente a  $\nu(\text{CO})$  en 1100-900 cm<sup>-1</sup>.

Teniendo en cuenta la posición del conjunto de señales encontradas se pudo identificar la presencia de al menos dos tipos de especies adsorbidas: metanol molecularmente adsorbido y metanol disociado (o metoxi), como se ha reportado que ocurre sobre diversos óxidos metálicos [9-25]. En la Tabla 5.1 se resumen las frecuencias vibracionales en los materiales aquí evaluados que identifican a las especies metanol adsorbido (CH<sub>3</sub>OH<sub>s</sub>) y metóxido (CH<sub>3</sub>O) y se las compara con valores de frecuencias reportadas en bibliografía. En la Figura 5.3 se realizó un esquema gráfico de las coordinaciones propuestas en bibliografía de las especies metóxido y formiato que se pueden registrar sobre los soportes.

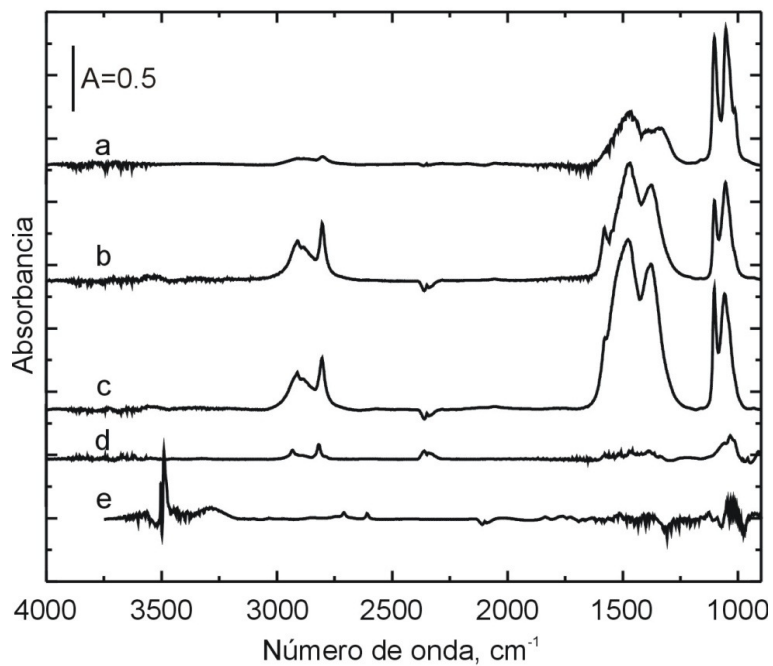


Figura 5.1. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (4%  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$ ), con posterior barrido en He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 10 min), a 373 K sobre los soportes: a)  $\text{CeO}_2$ , b)  $\text{ZnO-CeO}_2$ , c)  $\text{ZnO}/\text{CeO}_2$ , d)  $\text{ZnO}$  y e)  $\text{SiO}_2$ .

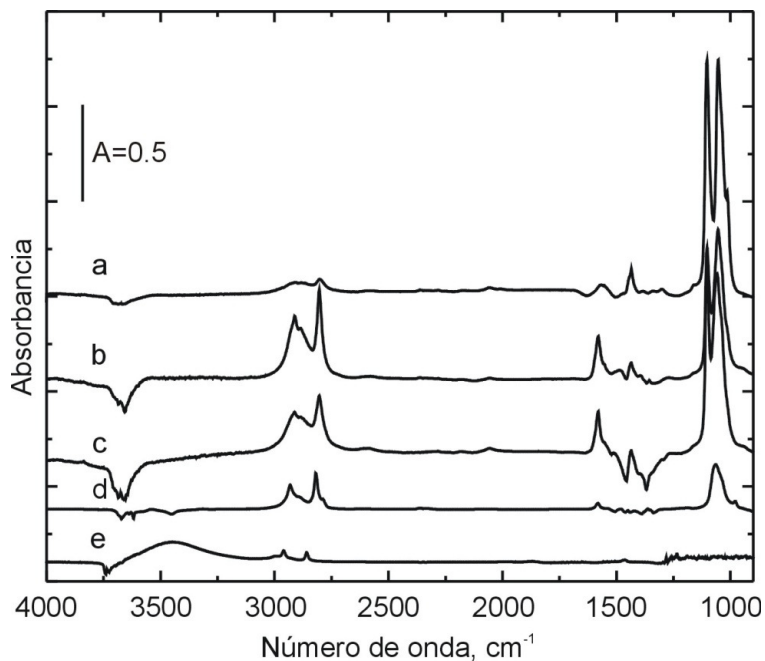


Figura 5.2. Espectros sustracción obtenidos luego de la adsorción de metanol (4%  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$ ), con posterior barrido en He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 10 min) a 373 K, sobre los soportes: a)  $\text{CeO}_2$ , b)  $\text{ZnO-CeO}_2$ , c)  $\text{ZnO}/\text{CeO}_2$ , d)  $\text{ZnO}$  y e)  $\text{SiO}_2$ .

Tabla 5.1. Números de onda de las señales de IR registrados para las especies metanol adsorbido ( $\text{CH}_3\text{OH}_s$ ) y metóxidos ( $\text{CH}_3\text{O}$ )

Soporte	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$		$2\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$2\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{OH})$	$r(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$		Ref.
		$\text{CH}_3\text{OH}_s$	$\text{CH}_3\text{O}$		$\text{CH}_3\text{OH}_s$	$\text{CH}_3\text{O}$					$\text{CH}_3\text{OH}_s$	$\text{CH}_3\text{O}$	
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	2992	2933		2920	2830	-							[24,25]
$\text{SiO}_2$	2997	2960		2928	2860	-	1478	1463					[24,25]
$\text{Pd/SiO}_2$	2997	2956			2847	-	1468	1450	1391		1033		[24,25]
$\text{CeO}_2$	2979 2922 -	2948 -	2919 -	2889 2885 -	2842 -	2811 -	1463 -	1450 1447 -		1197 -	1030 -	1100 <sup>a</sup> 1048 <sup>b</sup> 1021 <sup>c</sup>	[9-18,24,25]
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	2950	-	2825	2940	2950 2830	-	-	-	-	-	1030	1070 <sup>a</sup>	[32]
$\text{ZnO}$	2936 2935	- -	2906 2818 2818	- - -	2932 -	2819 -	- 1470 1454	- -	- -	1184 -	- -	1054 <sup>b</sup> 1080 1058 <sup>b</sup>	[24] [21] [26]
$\text{ZnO}(0004)$	2932		2817	-	-	-	1468	-	-	-	-	1067	[23]
$\text{ZnO}(1040)$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1046	[23]
$\text{ZnO}$			2819	2931	2888	2912	1448			1150	1040	1076 <sup>a</sup> 1061 <sup>b</sup>	Este trabajo
$\text{ZnO-CeO}_2$	2930		2803		2850	2885	1445	1435		1162	1039	1101 <sup>a</sup> 1057 <sup>d</sup> 1014 <sup>c</sup>	Este trabajo
$\text{ZnO/CeO}_2$	2949		2800		2861	2884	1443	1435			1037	1102 <sup>a</sup> 1060 <sup>d</sup> 1013 <sup>c</sup>	Este trabajo
$\text{CeO}_2$	2943		2800	2911	2848	2879	1446	1435		1163	1040	1101 <sup>a</sup> 1054 <sup>e</sup> 1029 <sup>f</sup> 1012 <sup>c</sup>	Este trabajo

<sup>a</sup> monocoordinado (tipo I), <sup>b</sup> dicoordinado (tipo II), <sup>c</sup> triplemente coordinado (tipo III), <sup>d</sup> mono y dicoordinado sobre ZnO más dicoordinado sobre  $\text{CeO}_2$  (tipo II\*\*), <sup>e</sup> dicoordinado tipo II-A, <sup>f</sup> dicoordinado tipo II'

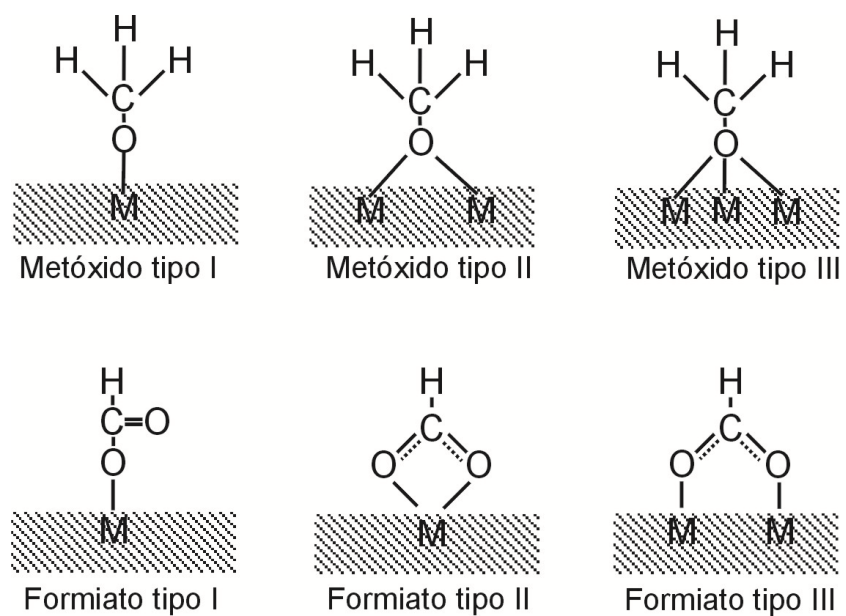


Figura 5.3. Esquema de las diferentes coordinaciones propuestas en bibliografía para las especies metóxido y formiato adsorbidos.

En particular, en lo que corresponde a la asignación de bandas IR en la región estiramiento de CH ( $3000-2700\text{ cm}^{-1}$ ), es de destacar que existe un alto solapamiento de las señales y, por consiguiente, las asignaciones presentes en la literatura son objeto de controversia. Algunos autores, particularmente aquellos que trabajan en el campo de la catálisis heterogénea, han atribuido la dupla de picos más intensos (centrados en los rangos de  $2950-2900$  y  $2850-2800\text{ cm}^{-1}$ ) a los modos de estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos metóxidos unidos al soporte o a las partículas metálicas [36-40]. No obstante, diferentes asignaciones también han sido reportadas para el mismo conjunto de señales IR de los grupos metilos unidos a una variedad de grupos polares y/o insaturados, así como también a algunas superficies de óxidos metálicos frecuentemente utilizados como catalizadores o soportes de catalizadores [24,25,31,32,41-45]. Basados en estudios de la ciencia de superficies referentes a las vibraciones de grupos metóxidos y metanol fisisorbido sobre superficies de monocristales, se puede concluir que la asignación de las bandas IR en esta región espectral debería respetar el siguiente orden en número de onda decreciente:  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) > 2\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3) \sim 2\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3) > \nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ , con la particularidad de que los sobretonos  $2\delta_{\text{as}}$  y  $2\delta_{\text{s}}$  poseen una intensidad destacada debido a la resonancia de Fermi con el modo  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  [11,32,45-55].

Por lo tanto, las asignaciones efectuadas en esta tesis respecto de las especies metóxidos sobre los diferentes materiales en la región de  $3000-2700\text{ cm}^{-1}$  se corresponden con la secuencia antedicha, ya que se entiende que es el mejor y más racional esfuerzo que se ha podido realizar hasta el presente [32]. Sumado a lo anterior, es necesario considerar que en dicha región espectral aparecen conjuntamente las bandas correspondientes a especies metóxidos adsorbidas sobre los dos tipos de óxidos aquí estudiados, ZnO y CeO<sub>2</sub>, razón por la cual las asignaciones particulares de los modos vibracionales de la Tabla 5.1 resulta aún tentativa.

En las Figuras 5.4-5.6 se muestra una ampliación de las regiones propias de los modos  $\nu(\text{CO})$   $1200-900\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{OCO})$   $1800-1200\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{CH}_3)$   $3100-2600\text{ cm}^{-1}$ , indicándose las asignaciones realizadas para cada material, empleando para la deconvolución curvas Lorentzianas. El detalle de la región  $\nu(\text{OH})$   $4000-3000\text{ cm}^{-1}$  se muestra en la Figura 5.7.

Los sitios ácidos de Lewis (como los que presenta el SiO<sub>2</sub>) favorecen generalmente la formación de un aducto superficial sin ruptura de la molécula de metanol, mientras que los

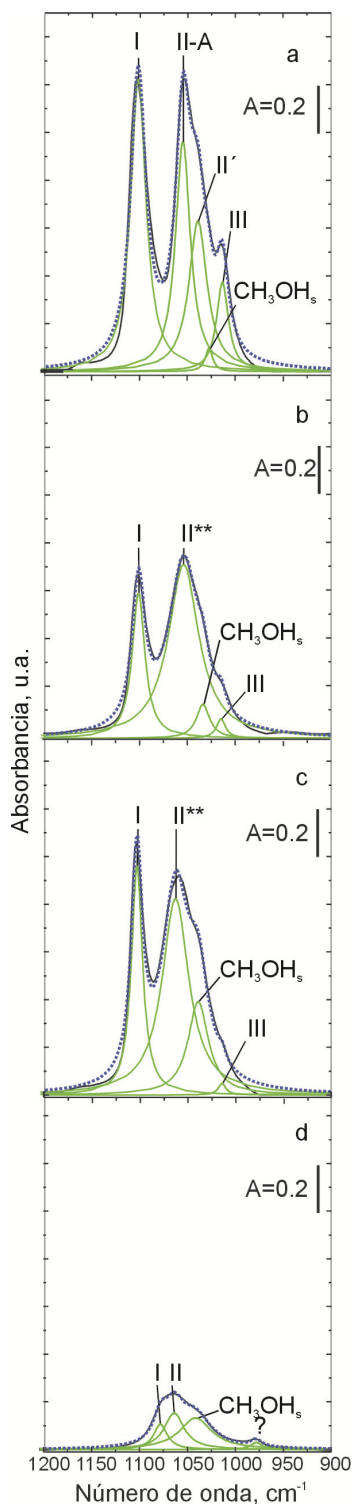


Figura 5.4. Espectros sustracción deconvolucionados en la región  $\nu(\text{CO})$  posterior a la adsorción de metanol (4%  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$ ), y posterior barrido en He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 10 min) a 373 K, sobre los soportes: a)  $\text{CeO}_2$ , b)  $\text{ZnO-CeO}_2$ , c)  $\text{ZnO}/\text{CeO}_2$  y d)  $\text{ZnO}$ . En la imagen se indica la coordinación de los metóxidos I lineal; II-A puentados sobre  $\text{Ce}^{4+}$ ; II' puentados sobre sitios  $\text{Ce}^{d+}$ ; II\*\* puentado tipo II-A y II' sobre  $\text{CeO}_2$  junto con las señales atribuidas a metóxidos lineales y puentados sobre  $\text{ZnO}$ ; II puentado y III triplemente coordinado.

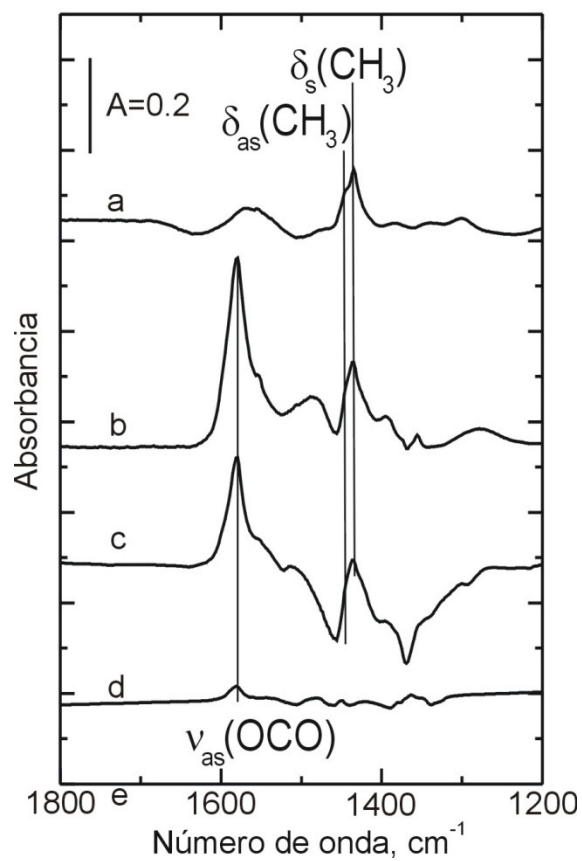


Figura 5.5. Espectros sustracción obtenidos en la región  $\nu(\text{OCO})$  posterior a la adsorción de metanol (4%  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$ ), y posterior barrido en He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 10 min) a 373 K, sobre los soportes: a)  $\text{CeO}_2$ , b)  $\text{ZnO-CeO}_2$ , c)  $\text{ZnO}/\text{CeO}_2$  y d)  $\text{ZnO}$ .



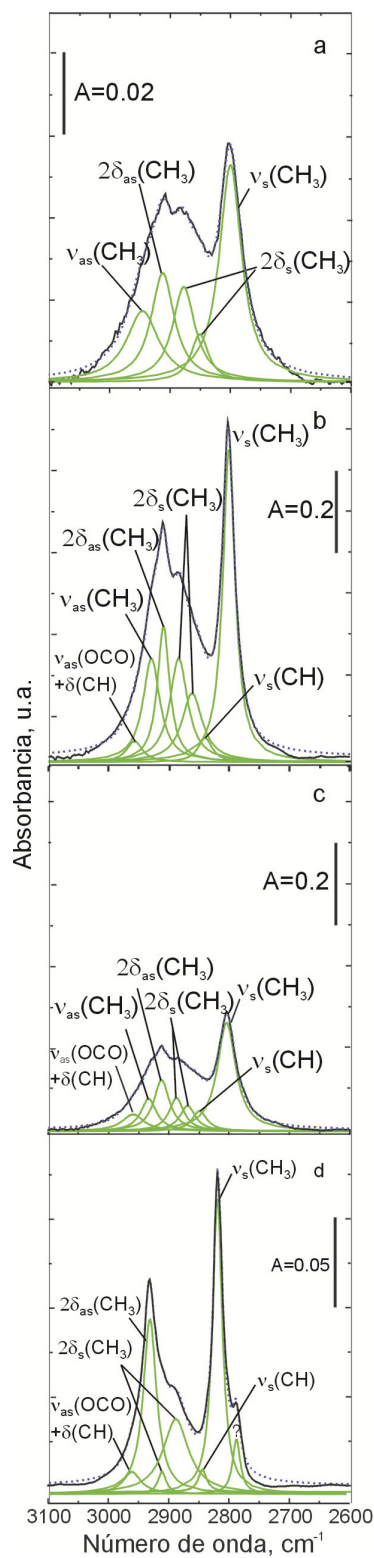


Figura 5.6. Espectros sustracción deconvolucionados en la región  $\nu(\text{CH}_3)$  posterior a la adsorción de metanol (4%  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$ ), y posterior barrido en He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 10 min) a 373 K, sobre los soportes: a)  $\text{CeO}_2$ , b)  $\text{ZnO-CeO}_2$ , c)  $\text{ZnO}/\text{CeO}_2$  y d)  $\text{ZnO}$ .

sitios básicos y los anfotéricos, tales como los del  $\text{CeO}_2$  y el  $\text{ZnO}$ , favorecen la disociación del metanol a especies superficiales metoxi disociadas [24,25].

Sobre los materiales aquí estudiados que contenían  $\text{ZnO}$ , luego de la quimisorción de metanol a 373 K, se encontró además la presencia de señales generalmente atribuidas a especies formiatos, cuya identificación se discutirá más adelante.

En la ceria, el número de onda de los modos  $\nu(\text{CO})$  de grupos metóxidos depende del sitio de coordinación insaturado (factor geométrico) y del estado electrónico de los iones cerio [11]. En el caso del  $\text{CeO}_2$  policristalino la adsorción de metanol a temperatura ambiente procede disociativamente con ruptura de los enlaces OH [9-18, 11, 24]. Se han informado diferentes tipos de especies metóxido adsorbidas, dependiendo de los tipos de sitios superficiales de cerio coordinativamente insaturados (sitios *cus*) presentes: especies tipo I (monocoordinado) que aparecen a  $1106\text{ cm}^{-1}$ , tipo II (dicoordinado) que se desarrollan en  $1080\text{-}1045\text{ cm}^{-1}$  dependiendo del grado de reducción de la ceria y una señal de menor intensidad en  $1012\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuyó a especies metoxi tipo III, triplemente coordinadas [11] (Ver Figura 5.3). A su vez, en la bibliografía los metóxidos tipo II se subdividen en II-A y II' cuya posición depende del grado de reducción de la ceria [11]. Para  $\text{CeO}_2$  reducido a 573 K, las especies de metóxido marcado ( $\text{CH}_3^{18}\text{O}$ ) generaron bandas se posicionaron a  $1062$  y  $1042\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, las cuales se corrieron a mayores números de onda con el incremento de la temperatura de reducción del óxido.

Incluso, para temperaturas de reducción iguales o superiores a 673 K, Binet y col. [11] han informado la aparición de una nueva banda a  $1080\text{ cm}^{-1}$ , denominada II\* que se ha interpretado como el corrimiento de la banda tipo I.

En bibliografía se reporta además que el efecto de la reducción de la superficie de la ceria también podría ser caracterizado por las vibraciones de los modos  $\nu(\text{CH}_3)$  [17]. En las muestras cuya superficie se encontraba reducida se observó que dichos modos para las especies metoxi tipo I eran de muy baja intensidad, mientras que para las especies metoxi tipo II, la banda de  $\nu_s(\text{CH}_3)$  se desplazó a menores números de onda ( $2807 \rightarrow 2782\text{ cm}^{-1}$ ) en dicha superficies reducidas [17].

Como ya se indicara, en la región de  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  se ha reportado para algunos óxidos que ocurre resonancia de Fermi entre un modo de vibración fundamental y un sobretono, produciéndose un aumento en la intensidad de las bandas. Por ejemplo, para las especies metanol adsorbido y metóxido sobre  $\text{CeO}_2$ , se reportó que ocurre resonancia de Fermi entre el estiramiento simétrico ( $\nu_s$ ) y el primer sobretono de la deformación simétrica ( $2\delta_s$ )

de los grupos  $\text{CH}_3$ , resonancia responsable de la elevada intensidad de las bandas registradas en esta región [11].

Cabe destacar que como los fragmentos  $\text{CH}_3$  de los metóxidos están más distantes de la superficie que los enlaces O-C, se considera que experimentan un campo eléctrico promedio y que -en consecuencia- son sensibles sólo a las propiedades electrónicas superficiales y no a la geometría de adsorción del sitio [10-14]. Por lo tanto, debido al alto solapamiento de las señales en la región de  $3100\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$  originado por las especies metóxidos con la presencia del metanol adsorbido, y la generación de especies formiato, no se emplearon estas frecuencias vibratorias para el seguimiento y caracterización de especies adsorbidas durante el posterior tratamiento térmico de los materiales. En otras palabras, y en el caso particular de las especies metóxidos, la región de estiramiento del enlace C-O fue la empleada para discernir entre sus diferentes tipos.

De esta forma, en la muestra de  $\text{CeO}_2$  pre-reducida a 623 K (Figura 5.4a), las señales principales observadas se asignaron a grupos metóxidos tipo I (o monocoordinados,  $1101\text{ cm}^{-1}$ ) y tipo II. El pico centrado en  $1050\text{ cm}^{-1}$  se deconvolucionó en dos señales correspondientes a metóxidos tipo II (puenteados) sobre sitios  $\text{Ce}^{\delta+}$  ( $1053$  y  $1029\text{ cm}^{-1}$ , tipo II-A y II' respectivamente) y una señal, de muy baja intensidad, atribuida a metanol molecularmente adsorbido,  $\text{CH}_3\text{OH}_s$  ( $1040\text{ cm}^{-1}$ ). Por su parte la señal a  $1013\text{ cm}^{-1}$  se asignó a metóxidos tipo III o tricoordinados. Pese a la complejidad del espectro en las regiones de los  $\nu(\text{CO})$  y  $\nu(\text{CH}_3)$ , la presencia de metanol adsorbido no se puede descartar. Como se verá más adelante, el metanol adsorbido es la primera especie que se elimina con la temperatura. Asimismo, se registró una débil banda correspondiente al modo torsión de los enlaces C-H del metilo, a  $1163\text{ cm}^{-1}$ .

Como se puede observar en la Figura 5.6a, en la región de  $\nu(\text{CH}_3)$  de la muestra de  $\text{CeO}_2$ , se encontraron dos bandas principales ubicadas en  $2911$  y  $2800\text{ cm}^{-1}$ , que se asignaron respectivamente al sobretono de la deformación asimétrica [ $2\delta_{as}(\text{CH}_3)$ ] y a la vibración simétrica [ $\nu_s(\text{CH}_3)$ ] de los grupo metilo de las especies metóxidos, no pudiéndose distinguir entre los diferentes tipos de coordinación de dichas especies superficiales. Asimismo se registraron las señales correspondientes al sobretono de la deformación simétrica de los metilos en  $2848\text{-}79\text{ cm}^{-1}$  [ $2\delta_s(\text{CH}_3)$ ] y al estiramiento asimétrico de  $\text{CH}_3$  en  $2943\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ ] de baja intensidad. Resulta claro que, ante la ausencia de cualquiera de las bandas de estiramiento (simétrico y asimétrico) de los grupos OCO (ver Figura

5.5a), en la muestra de  $\text{CeO}_2$  no se observó la generación de formiatos luego de la adsorción de metanol a 373 K y, por lo tanto, están ausentes las bandas correspondientes a los modos  $\nu(\text{CH})$  y  $\nu_{\text{comb}}[\nu(\text{OCO})+\delta(\text{CH})]$  en esta parte del espectro, las cuales se hacen evidentes a mayor temperatura, como se verá más adelante.

Las deformaciones asimétrica y simétrica de especies metilos se observaron en 1446 y 1435  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente (Figura 5.5). Estas deformaciones se atribuyen tanto a especies metóxidos como a metanol adsorbido.

Por su parte, la muestra de ZnO presentó en la región de los  $\nu(\text{CO})$  una banda ancha en aproximadamente 1065  $\text{cm}^{-1}$  y un hombro centrado en 1040  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 5.4d). En bibliografía se reporta sobre este óxido la presencia de especies metóxido monocoordinado, en el rango de frecuencias 1100-1080  $\text{cm}^{-1}$ , como se indica en la Tabla 5.1. Manzoli y col. [26] asignaron la banda centrada en aproximadamente 1058  $\text{cm}^{-1}$  a especies metóxidos puenteados sobre ZnO. Sobre materiales policristalinos, basados en trabajos de adsorción y descomposición de metanol sobre monocristales, se ha reportado al menos la presencia de dos bandas en 1067 y 1046  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a estiramiento  $\nu(\text{CO})$  de especies metóxidos puenteados sobre ZnO que exponen los planos (000+) y (1040) respectivamente [21,23]. La relación entre los planos cristalinos expuestos y los sitios coordinativamente insaturados frente a la adsorción de moléculas prueba, no resulta obvia, por lo que las asignaciones realizadas por Kähler y col. [23], sobre materiales policristalinos deben ser tomadas con cautela.

En las experiencias aquí realizadas se emplearon polvos de ZnO policristalinos, donde la banda ancha centrada en 1060  $\text{cm}^{-1}$  se pudo deconvolucionar en dos bandas a 1076 y 1061  $\text{cm}^{-1}$ , que se asignaron a especies metóxidos adsorbidos lineales (monocoordinado) y puenteados (dicoordinados), respectivamente. El hombro que aparece en 1040  $\text{cm}^{-1}$  se asignó a metanol adsorbido o fisorbido.

Como se ha dicho antes, la región de los  $\nu(\text{CH})$  presenta solapamiento de bandas, por lo que no resulta una zona adecuada para realizar identificaciones de especies. Sin embargo se destaca la presencia de señales centradas en 2931 y 2819  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a  $2\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  (ver Figura 5.6d). Por su parte, y debido a la baja intensidad de la señal de estiramiento del grupo OCO (ver más adelante), es esperable una contribución casi nula de los modos  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})+\delta(\text{CH})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})+\delta(\text{CH})$  y  $\nu(\text{CH})$  en la región de 3000-2700  $\text{cm}^{-1}$ , a esta temperatura.

Los espectros registrados sobre los óxidos compuestos de ZnO y CeO<sub>2</sub> [ZnO-CeO<sub>2</sub> (CCCeZn05) y ZnO/CeO<sub>2</sub> (OICeZn04)] evidenciaron la presencia de especies metanol adsorbido, metóxidos y formiatos, como se indica en las Figuras 5.4, 5.5, 5.6 b y c. Las bandas de las especies metóxidos en la región de  $\nu(\text{CO})$  aparecen superpuestas sobre los materiales compuestos, a excepción de la señal a  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  característica de metóxidos lineales sobre CeO<sub>2</sub>. Por este motivo, no es factible realizar una resolución confiable de los espectros por debajo de  $1080 \text{ cm}^{-1}$  que permita asignar inequívocamente señales a especies metóxidos adsorbidas sobre uno u otro óxido. En su lugar, la deconvolución aquí realizada incluyó tres bandas en esta zona no resuelta: (1) la primera banda involucra a metóxido tipo I y II sobre ZnO y a los de tipo II (II-A y II') sobre CeO<sub>2</sub> (a  $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ ), los que se denominarán de ahora en más de tipo II\*\*.; (2) la segunda a metanol adsorbido (a  $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ ); y (3) la tercera a metóxido tipo III sobre CeO<sub>2</sub> (a  $\sim 1013 \text{ cm}^{-1}$ ). Estas bandas se indican en la Figura 5.4 y Tabla 5.1.

Ahora bien, como la señal a  $1100 \text{ cm}^{-1}$  es característica de metóxidos lineales sobre CeO<sub>2</sub> y factible de ser resuelta confiablemente, si se normaliza el área bajo la curva de esta señal respecto a la  $S_{\text{BET}}$  y a la masa empleada, se puede utilizar dicha banda como indicador de la fracción superficial de CeO<sub>2</sub> en los materiales compuestos (asumiendo que se alcanzó igual grado de reducción de la ceria superficial en los diferentes materiales). Para ello debe asumirse que, como es de esperar, los metóxidos lineales sólo involucran a un único sitio de cerio catiónico superficial (a diferencia de los metóxidos tipo II y III que pueden involucrar a más de un sitio catiónico de diferente naturaleza). En otras palabras, debido a que el cinc no se incorporó a la estructura cristalina de la ceria (ver Cap. II) parece lógico suponer que los dominios superficiales de CeO<sub>2</sub> en los óxidos compuestos preserven las propiedades del óxido de cerio puro. Así se obtiene que la fracción superficial de CeO<sub>2</sub> en las muestras ZnO-CeO<sub>2</sub> y ZnO/CeO<sub>2</sub> sea de 0.60 y 0.85, respectivamente. Esto puede emplearse como una medida indirecta del cubrimiento superficial de ZnO. Los valores calculados indican entonces que en la muestra coprecipitada (ZnO-CeO<sub>2</sub>) el ZnO representa aproximadamente el 40% de la superficie total del material, mientras que en la muestra impregnada (ZnO/CeO<sub>2</sub>) este valor alcanza el 15%.

Los espectros obtenidos en la región de  $1800\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  sobre todas las muestras (Figura 5.5) fueron complejos, presentando bandas positivas y negativas luego de la sustracción, producto de la generación/eliminación de especies, lo que se discutirá más adelante

(durante el estudio TPSR). En particular, las bandas negativas observadas en 1500 y 1340  $\text{cm}^{-1}$  se corresponden con las bandas  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3)$  de carbonatos, como se discutió en el Capítulo III (Tabla 3.3, pág. 140).

Por otro lado, en el rango de 1400-1300  $\text{cm}^{-1}$  aparecería la vibración de deformación del grupo OH [ $\delta(\text{OH})$ ] de las especies  $\text{CH}_3\text{OH}_s$ . Sin bien, esta señal estuvo ausente probablemente debido al nivel de ruido en dicha región espectral, fue posible distinguir, en las muestras que contenían cerio, la presencia de un pico a 1435  $\text{cm}^{-1}$  y un hombro a 1445  $\text{cm}^{-1}$ , cuya asignación más probable es la de los modos de deformación  $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  y  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ , respectivamente, de especies metóxidos sobre  $\text{CeO}_2$  y/o  $\text{ZnO}$ , como se indica en la Tabla 5.1 y se muestra en la Figura 5.5.

Sobre los materiales compuestos que contienen  $\text{ZnO}$  superficial se observó la presencia de los modos vibracionales característicos de especies formiatos, en forma similar a lo observado sobre  $\text{ZnO}$  puro, cuyas asignaciones se resumen en la Tabla 5.2. Las bandas que se registraron a 1580, 1380-1370 y 1370-1334  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyeron a los modos fundamentales de vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ,  $\delta(\text{CH})$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$  de formiatos sobre  $\text{ZnO}$  y/o  $\text{CeO}_2$  generados a partir de la descomposición de metóxidos. Por su parte, las señales registradas a aproximadamente 2960, 2840 y 2720  $\text{cm}^{-1}$  [asignadas a los modos de combinación  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})+\delta\text{CH}$ , estiramiento  $\nu(\text{CH})$  y combinación  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})+\delta\text{CH}$ , respectivamente] de dichas especies formiato, se manifestaron claramente durante los experimentos de reacción superficial a temperatura programada (TPSR), como se describe en la próxima sección.

Cabe recordar que, como se mencionó anteriormente, esta temperatura de adsorción de metanol, la ausencia de la banda correspondiente al modo de estiramiento asimétrico del grupo OCO ( $[\nu_{\text{as}}(\text{OCO})]$ ), la banda más intensa de los grupos formiatos, permite asumir que dichas especies estuvieron ausentes sobre la superficie de la  $\text{CeO}_2$  a 373 K.

Debido a la pérdida de transparencia en infrarrojo por parte de la sílice por debajo de los 1300  $\text{cm}^{-1}$  no fue posible observar las señales de metóxidos correspondientes a los modos estiramientos  $\nu(\text{CO})$  y torsión  $\tau(\text{CH}_3)$  en dicha muestra para su caracterización.

En las muestras que contenían  $\text{CeO}_2$ , se observó la aparición de una débil señal a 2123  $\text{cm}^{-1}$ , que se atribuyó a la transición electrónica prohibida  $2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}$  del catión  $\text{Ce}^{3+}$  [14,11]. Esto fue evidencia de que se produjo la reducción de sitios  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  durante el tratamiento de reducción previo a la adsorción de metanol. La presencia de sitios  $\text{Ce}^{3+}$

implicó la formación de una vacancia de oxígeno, disponible para la quimisorción de reactivos. El proceso de reducción superficial puede ser esquematizado por la siguiente ecuación:



El símbolo  $\square$  representa una vacancia superficial de oxígeno. Esto justificaría la presencia de sitios  $\text{Ce}^{\delta+}$  sobre los cuales se generaron metóxidos.

En la región de mayores frecuencias, correspondiente al modo vibracional  $\nu(\text{OH})$  (Figura 5.7) se registraron señales negativas sobre los espectros restados, indicando que luego de la adsorción de metanol (y posterior barrido con helio) se eliminaron grupos hidroxilos superficiales de los materiales. Las especies OH libres generalmente son observadas como especies residuales luego de la aplicación de un tratamiento de deshidroxilación (o deshidratación) a las muestras [12,58].

Estudios previos [10-18,24-25] han demostrado que la adsorción disociativa de metanol sobre diversos óxidos metálicos genera especies metoxi y  $\text{H}_s$ . Se sugiere que estas últimas especies reaccionaron con grupos OH superficiales para producir  $\text{H}_2\text{O}$ , que se desorbe durante el barrido con He a 373 K, debido a que no se observaron señales atribuidas a  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida molecularmente sobre la superficie de los soportes (caracterizada por el modo de deformación ubicado a  $1617 \text{ cm}^{-1}$ ). Esto explica la aparición de señales negativas en esta región.

La muestra de ZnO fue la que presentó señales negativas distinguibles con buena resolución en los espectros restados. En la Figura 5.7 se indican las asignaciones realizadas para las vibraciones de los grupos OH sugeridas por Noei y col. [58]. Dichos autores asignan las señales a  $3670$ ,  $3637$ ,  $3619$  y  $3450 \text{ cm}^{-1}$  a estiramientos de los grupos OH debido a la disociación parcial de agua sobre ZnO(10 $\bar{1}$ 0), grupos aislados sobre ZnO(10 $\bar{1}$ 0), ZnO(000 $\bar{1}$ ) y sobre defectos catiónicos superficiales, respectivamente.

La banda ancha positiva que se registró entre  $3800$ - $3000 \text{ cm}^{-1}$ , más notable para el caso de  $\text{SiO}_2$ , se atribuyó posiblemente a un corrimiento en la posición de la frecuencia del modo  $\nu(\text{OH})$  sobre el óxido debido a la interacción (puente hidrógeno) con moléculas de metanol adsorbido o bien sobre el grupo OH del metanol molecularmente quimisorbido.

*TPSR*

En las Figuras 5.8-5.10 se observan los espectros de las especies generadas durante el aumento de la temperatura -reacción superficial a temperatura programada (TPSR)- posterior a la quimisorción de metanol sobre los soportes aquí evaluados, restados de la muestras limpias. En el Anexo 2 se muestra la evolución con la temperatura de los espectros sin realizar la sustracción de la muestra limpia.

En la Tabla 5.2 se resumen las asignaciones realizadas para las especies formiatos sobre los soportes aquí evaluados. En la Figura 5.11 se muestran comparativamente las regiones de las vibraciones  $\nu(\text{CH})$  y  $\nu(\text{OCO})$  de los espectros diferencia obtenidos a 548 K y para los soportes puros de ZnO y CeO<sub>2</sub> y los materiales *composites*. Se escogió esta temperatura como síntesis representativa del proceso debido a que fue la que presentó todas las especies formiatos adsorbidas. En la Figura 5.12 se muestra la deconvolución realizada para los modos vibracionales  $\nu(\text{OCO})$  de las especies formiato tipo I, II y III observados a 548 K para cada soporte.

La formación de formiatos sobre superficies oxídicas ha sido estudiada previamente por Collins y col. [32,34] quienes realizaron una asignación detallada sobre la generación de formiatos como resultado de la introducción de CO sobre “superficies limpias” (libres de carbonatos) de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , cotejando los resultados experimentales obtenidos por FTIR con resultados teóricos por DFT. Para la asignación de las especies formiatos se emplea generalmente la separación entre las señales  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$  [32].

Basándose en el trabajo de Busca y Lorenzelli [56], Collins y col. asignaron las bandas IR de especies formiatos en función de la progresión del espaciamento  $\Delta\nu(\text{OCO})$  [ $\Delta\nu(\text{OCO}) = \nu_{\text{as}}(\text{OCO}) - \nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ], como sigue: m-HCOO ( $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ ), b-HCOO ( $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ ) y br-HCOO ( $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ) para formiato monodentado, bidentado y puenteado, respectivamente [32]. En este trabajo no fue posible encontrar nítidamente definida la señal  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$  para todas las especies formiatos sobre CeO<sub>2</sub> y/o ZnO a las diferentes temperaturas durante los experimentos de TPSR, probablemente porque además se generan especies carbonatos que absorben fuertemente radiación IR en esta zona del espectro. Entonces, si bien es necesario realizar un estudio más detallado para asignar inequívocamente la coordinación de los distintos tipos de formiatos superficiales (mediante por ejemplo la adsorción de ácido fórmico y/o CO sobre superficies previamente deuteroxiladas), dichos grupos se han denominado en esta tesis de tipo I, II y III, respectivamente, siguiendo el orden definido por la posición de la banda  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ .



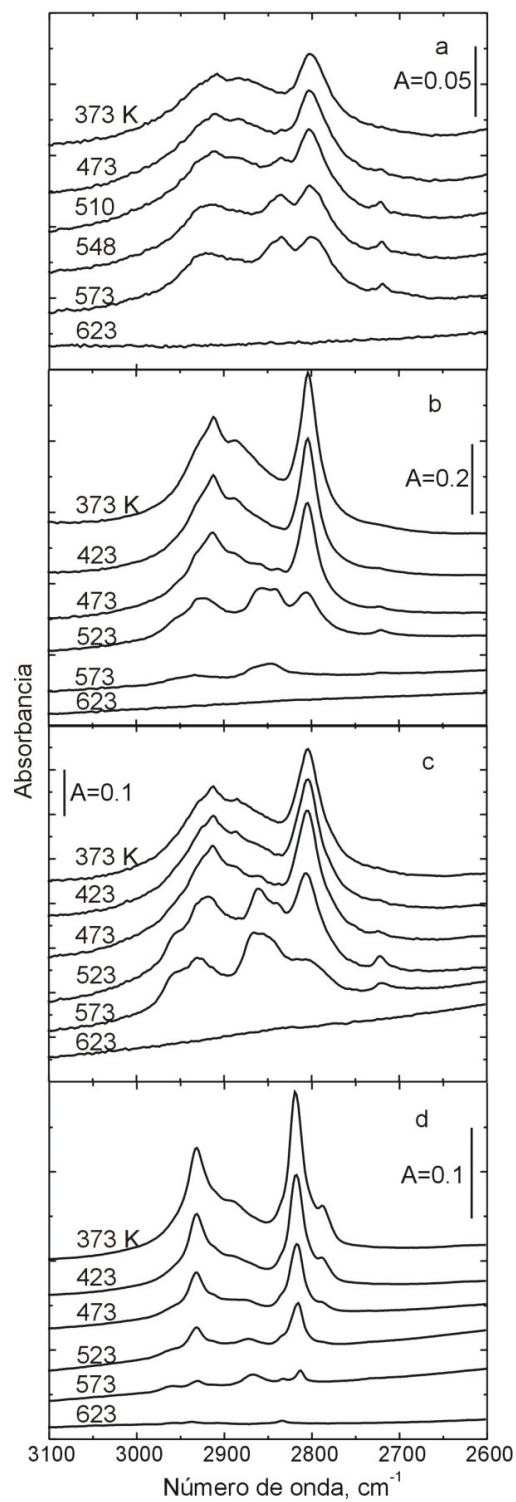


Figura 5.8. Espectros obtenidos en la región  $\nu(\text{CH})$  durante la rampa de temperatura (5 K/min, 50 cm<sup>3</sup> He.min<sup>-1</sup>) posterior a la quimisorción de metanol (4% CH<sub>3</sub>OH/He) a 373 K, sobre los soportes: a) CeO<sub>2</sub>, b) ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) ZnO.

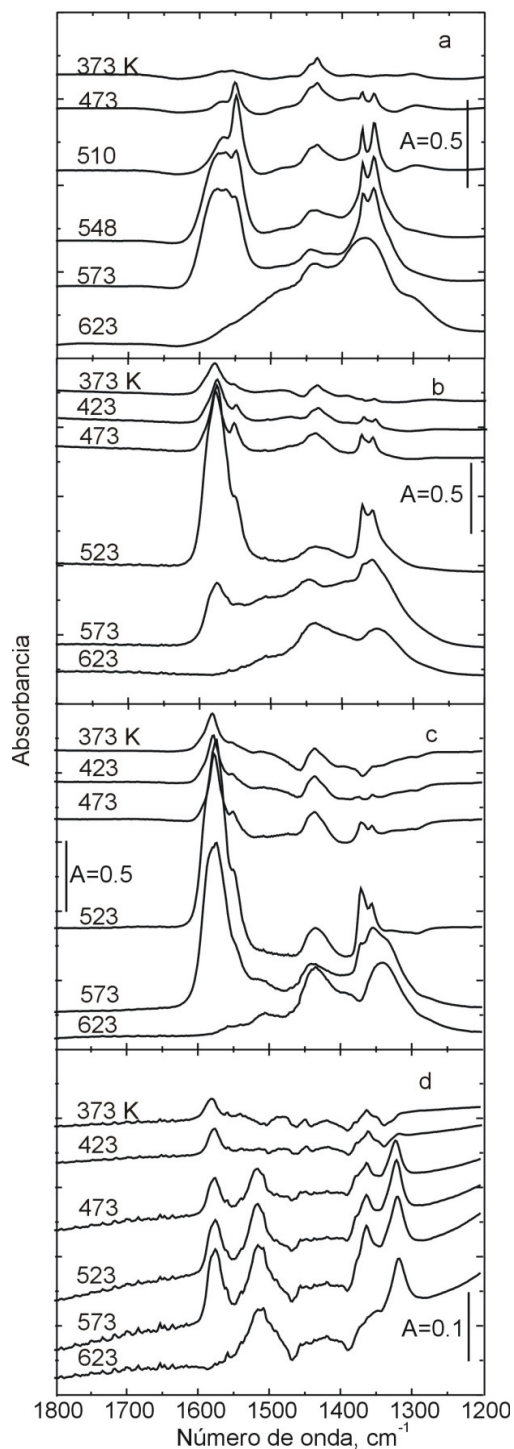


Figura 5.9. Espectros obtenidos en la región  $\nu(\text{OCO})$  durante la rampa de temperatura (5 K/min, 50 cm<sup>3</sup> He.min<sup>-1</sup>) posterior a la quimisorción de metanol (4% CH<sub>3</sub>OH/He) a 373 K, sobre los soportes: a) CeO<sub>2</sub>, b) ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) ZnO.

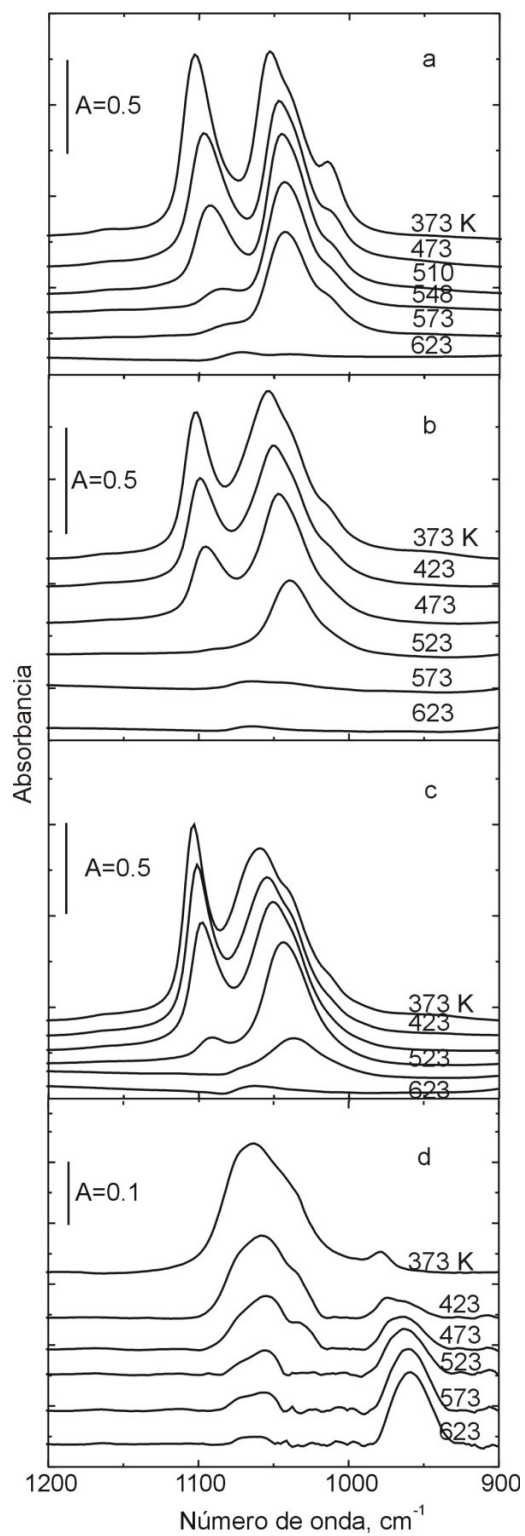


Figura 5.10. Espectros obtenidos en la región  $\nu(\text{CO})$  durante la rampa de temperatura (5 K/min,  $50 \text{ cm}^3 \text{ He} \cdot \text{min}^{-1}$ ) posterior a la quimisorción de metanol (4%  $\text{CH}_3\text{OH/He}$ ) a 373 K, sobre los soportes: a)  $\text{CeO}_2$ , b)  $\text{ZnO-CeO}_2$ , c)  $\text{ZnO/CeO}_2$  y d)  $\text{ZnO}$ .

Tabla 5.2. Números de onda de las señales IR registrados para especies formiato tipos I (monocoordinado), II (dicoordinado) y III (puenteado).

Soportes	Tipo de formiato	$\nu_{as}(\text{OCO}) + \delta(\text{CH})$	$\nu_s(\text{OCO}) + \delta(\text{CH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{as}(\text{OCO})$	$\delta(\text{CH})$	$\nu_s(\text{OCO})$	$\Delta\nu(\text{OCO})$	Ref.
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	I	2992 <sup>a</sup>		2910	1665	1350	1305	360	[32-34]
	II			2895	1600	1355	1332	268	[32-34]
	III			2915	1580	1385	1369	211	[32-34]
ZnO	I	2964	2867	2891	1589	1381	1367	222	[27]
	II			2866	1575		1369	206	[26]
	III			2740	1567				[28]
ZnO (000+)	II	~2962		2872	1585	1380	1367	218	[23]
ZnO (10+0)	II	2954 <sup>c</sup>		2872	1574	1380	1367	207	[23]
CeO <sub>2</sub>	I	2945	2723		1599	1371	1248	351	[11]
	II			2845	1564		1370	194	[11]
	III			2845	1553		1362	191	[11]
CeO <sub>x</sub>	III				1588		1357	231	[13]
ZnO	I	2963 <sup>a</sup>	2734 <sup>a</sup>	2874 <sup>a</sup>	1580	1380 <sup>a</sup>	n.d.	-	Este trabajo
	II				1574		1363	211	
	III				1560		1370	190	
ZnO-CeO <sub>2</sub>	I	2958 <sup>a,b</sup>	2718 <sup>a,b</sup>	2844 <sup>a,b</sup>	1579	1371 <sup>b</sup>	n.d.	-	Este trabajo
	II				1561		1335 <sup>b</sup>	226	
	III				1550		1356 <sup>b</sup>	194	
ZnO/CeO <sub>2</sub>	I	2959 <sup>a,b</sup>	2721 <sup>a,b</sup>	2838 <sup>a,b</sup>	1580	1371 <sup>b</sup>	n.d.	-	Este trabajo
	II				1574		n.d.	239	
	III				1550		1356 <sup>b</sup>	194	
CeO <sub>2</sub>	I	2925 <sup>a</sup>		2844 <sup>a</sup>	1584	1370 <sup>a</sup>	n.d.	-	Este trabajo
	II				1565		1334	231	
	III				1547		1355	192	

<sup>a</sup> Se corresponde con cualquier tipo de formiato; <sup>b</sup> Se corresponde con especies formiatos adsorbidas sobre ZnO y/o CeO<sub>2</sub>;

<sup>c</sup> No observado.

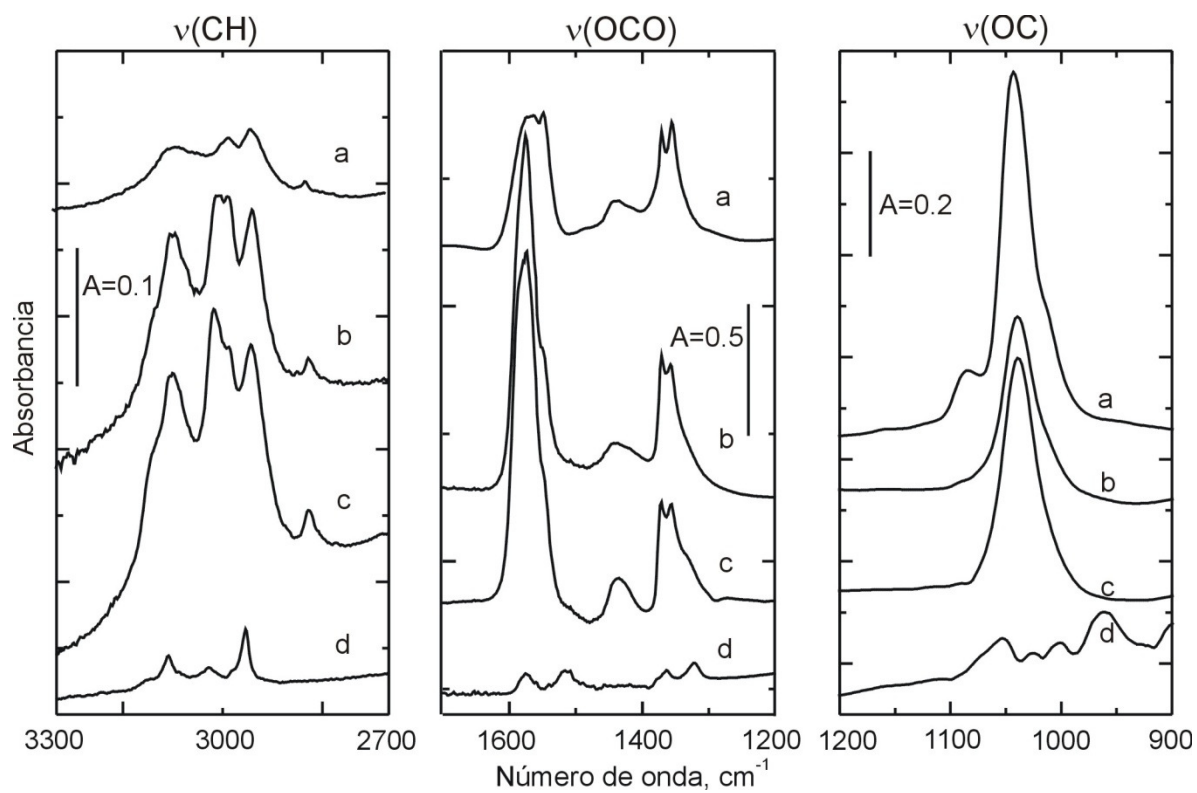


Figura 5.11. Espectros obtenidos a 548 K en flujo de He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) posterior a la adsorción de metanol ( $4\% \text{ CH}_3\text{OH}/\text{He}$ ), y posterior barrido en He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 10 min) sobre los soportes: a)  $\text{CeO}_2$ , b)  $\text{ZnO}-\text{CeO}_2$ , c)  $\text{ZnO}/\text{CeO}_2$  y d)  $\text{ZnO}$ .

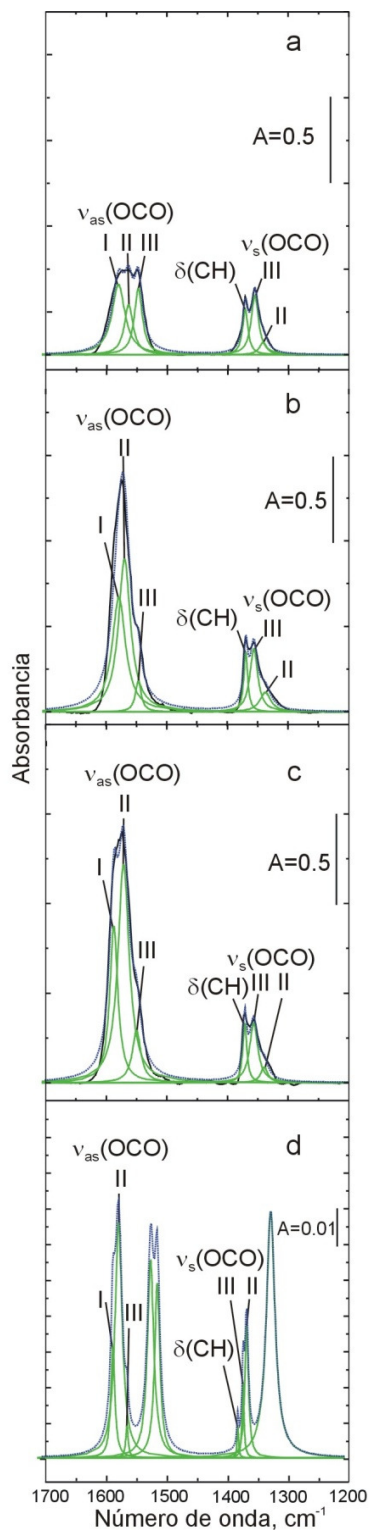


Figura 5.12. Espectros deconvolucionados obtenidos a 548 K en flujo de He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) en la región  $\nu(\text{O-C-O})$ , para la asignación de especies formiatos tipo I, II y III sobre a)  $\text{CeO}_2$ , b)  $\text{ZnO-CeO}_2$ , c)  $\text{ZnO/CeO}_2$  y d)  $\text{ZnO}$ .

En la Figura 5.12 se muestra la deconvolución realizada para los modos vibracionales  $\nu(\text{OCO})$  de las especies formiato tipo I, II y III observados a 548 K para cada soporte.

La evolución con la temperatura de cada una de las especies observadas sobre los soportes se representó en las Figuras 5.13-16, siguiendo las asignaciones de las vibraciones correspondientes a metanol fisisorbido, metóxidos, formiatos (tipo I, II y III) y carbonatos indicadas en las Tablas 5.1 y 5.2. El posterior análisis se realizará para cada especie superficial, independientemente del óxido asociado, debido a que la diferenciación sobre cada material de soporte (y su posterior comparación con los catalizadores de Pd soportado) resultó infructuosa, ya que no se observaron diferencias significativas entre ambos óxidos puros ( $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZnO}$ ).

La señal atribuida a metanol adsorbido molecularmente fue la que se eliminó a menores temperaturas ( $< 500$  K) sobre todos los soportes que contenían ceria, lo que confirma que se debía a una especie adsorbida débilmente como el  $\text{CH}_3\text{OH}_s$ . En el caso de  $\text{ZnO}$  puro, también el  $\text{CH}_3\text{OH}_s$  fue la especie que se eliminó a más baja temperatura (523 K).

En la Figura 5.13 se muestra la evolución con la temperatura de las áreas integradas correspondientes a las especies registradas durante el TPSR sobre la muestra de  $\text{CeO}_2$ .

En la misma se observa que los metóxidos tipo I (lineales) comienzan a eliminarse de manera pronunciada a partir de 473 K, mientras que los metóxidos puenteados desaparecen a partir 573 K. Por simplicidad, las especies metóxidos puenteadas tipo II-A y II', se indicaron de manera conjunta, debido a que esta diferenciación carece de sentido en estas experiencias. Por su parte, la especie metóxido triplemente coordinada (tipo III) resultó de menor área respecto de los otros metóxidos, y su tendencia imitó la curva de los metóxidos puenteados.

Asimismo, a medida que los metóxidos tipo I se eliminan, se observa el crecimiento de un conjunto de señales asociadas a formiato tipo III en las regiones de 3000-2600 y 1800-1200  $\text{cm}^{-1}$ , seguidos de los de tipo II y luego los de tipo I. Es de observar que la concentración superficial de los formiatos tipo III es la primera que comienza a declinar, si bien es recién a partir de 550 K cuando decae la concentración de todas estas especies sobre este soporte. Más aún, por debajo de 550 K es notoria la prevalencia de los formiatos tipo III y II, mientras que los de tipo I predominan sólo en un rango muy estrecho de alta temperatura (550-600 K).

Por encima de 573 K, todas las especies anteriores se consumen y se registra -en

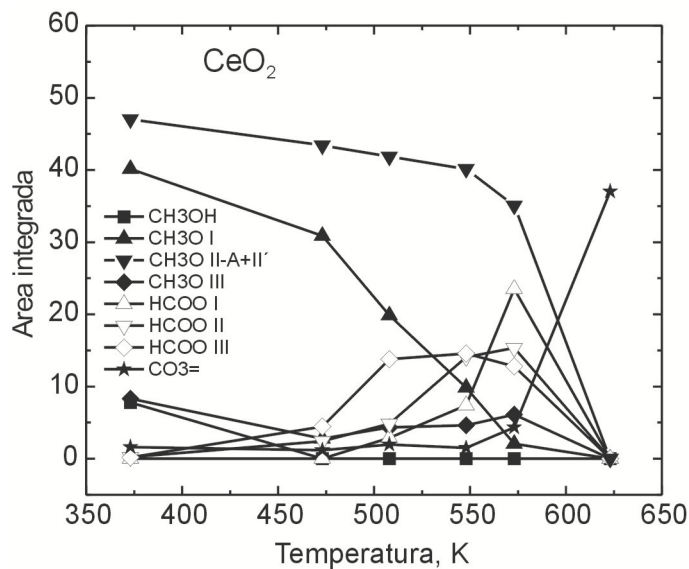


Figura 5.13. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las especies  $\text{CH}_3\text{OH}_s$  ( $1040\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_3\text{O}^-$  (tipo I,  $1100\text{ cm}^{-1}$ ; tipo (II-A+II'),  $1080\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$  y tipo III,  $1035\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{HCOO}^-$  (tipo I,  $1580\text{ cm}^{-1}$ ; tipo II,  $1560\text{ cm}^{-1}$  y tipo III,  $1550\text{ cm}^{-1}$ ) y (poli+bi-) $\text{CO}_3^{=}$  ( $1460\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ) sobre  $\text{CeO}_2$ .

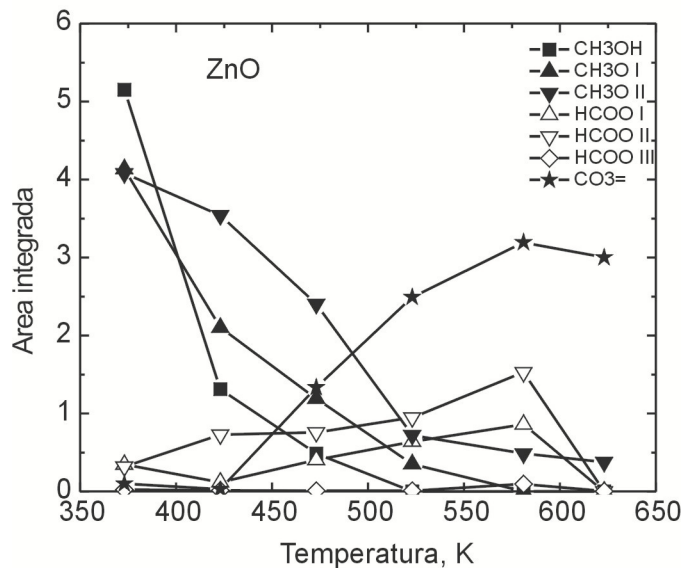


Figura 5.14. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las especies  $\text{CH}_3\text{OH}_s$  ( $1040\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_3\text{O}^-$  (tipo I,  $1080\text{ cm}^{-1}$ ; tipo II,  $1060\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{HCOO}^-$  (tipo I,  $1580\text{ cm}^{-1}$ ; tipo II,  $1560\text{ cm}^{-1}$  y tipo III,  $1550\text{ cm}^{-1}$ ) y (poli+bi-) $\text{CO}_3^{=}$  ( $1520\text{ cm}^{-1}$  y  $1321\text{ cm}^{-1}$ ) sobre  $\text{ZnO}$ .



---

cambio- el crecimiento de la concentración de especies carbonatos, las únicas remanentes a 623 K.

Así, la secuencia registrada para la descomposición de metanol durante la TPSR sobre la superficie de  $\text{CeO}_2$  fue la siguiente: metanol fisisorbido, metoxi, formiato y carbonato.

Luego de la quimisorción de metanol sobre el  $\text{ZnO}$  a 373 K, como ya se mencionara en la sección anterior, se observaron señales correspondientes a metóxidos y formiatos. La evolución con la temperatura de estas señales (ver Figuras 5.8- 5.10 d y 5.14) mostró la disminución progresiva del cubrimiento del metóxido, junto con la generación de especies formiato, en particular las del tipo II, que presentaron un máximo de cubrimiento a 573 K. Al llegar a 623 K, las especies remanentes sobre  $\text{ZnO}$  fueron carbonatos (principalmente bi-y polidentados), pero aún a esta temperatura pudieron apreciarse señales de metóxidos remanentes.

La formación de metóxidos fue inferior a la de la ceria, siendo consumidos los metóxidos tipo I preferencialmente respecto de los de tipo II al igual que sobre  $\text{CeO}_2$ . Se puede concluir entonces que sobre la superficie de ambos óxidos puros ( $\text{ZnO}$  y  $\text{CeO}_2$ ) los metóxidos probablemente ambos monocoordinados, son más reactivos que los de coordinación múltiple.

Por su parte, los formiatos tipo III estuvieron presentes en una muy baja concentración, mientras que los de tipo I y II prevalecieron sobre la superficie en casi todo el rango de temperaturas ensayado, para desaparecer a 623 K.

La especies carbonatos se formaron desde temperaturas más bajas que en la ceria acompañando, en sentido opuesto, el consumo de especies carbonáceas hidrogenadas. Por ende, y nuevamente, se sugiere la misma secuencia de descomposición de metóxidos sobre  $\text{ZnO}$  que la ocurrida sobre  $\text{CeO}_2$ . Cabe destacar que sobre el óxido de cinc la descomposición de los metóxidos vía formiatos fue más gradual -y menos secuencial- que sobre la ceria.

NOTA: Con el aumento de la temperatura se observa en las muestras de  $\text{ZnO}$  un cambio notable de la intensidad de base (*'background absorption'*). Esta modificación se atribuyó a que el  $\text{ZnO}$  es un semiconductor y que con el aumento de la temperatura se pueden generar vacancias que modifiquen la absorptividad del sólido en el IR.

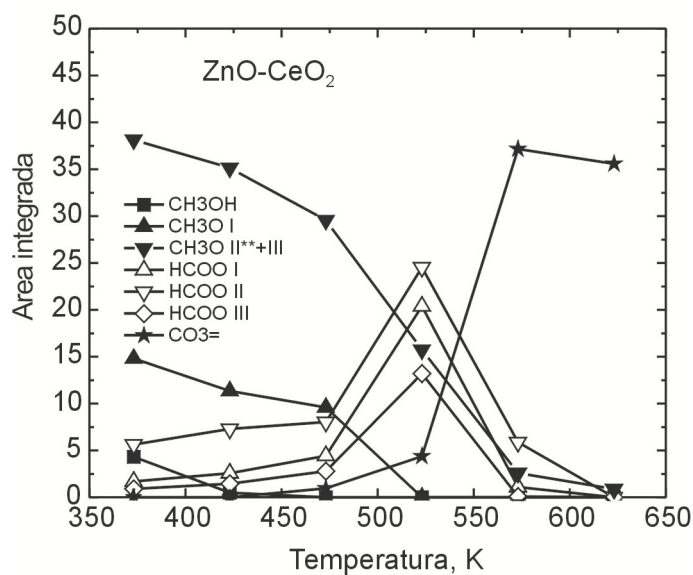


Figura 5.15. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las especies CH<sub>3</sub>OHs (1040 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> [tipo I en CeO<sub>2</sub>, 1100 cm<sup>-1</sup>; tipo II\*\*+III (corresponde a tipos I y II en ZnO y tipos II-A y II' + III en CeO<sub>2</sub>) en la región 1080-1010 cm<sup>-1</sup>], HCOO<sup>-</sup> (tipo I, 1580 cm<sup>-1</sup>; tipo II, 1560 cm<sup>-1</sup> y tipo III, 1550 cm<sup>-1</sup>) y (poli-+bi-)CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (460-1300 cm<sup>-1</sup>) sobre ZnO-CeO<sub>2</sub>.

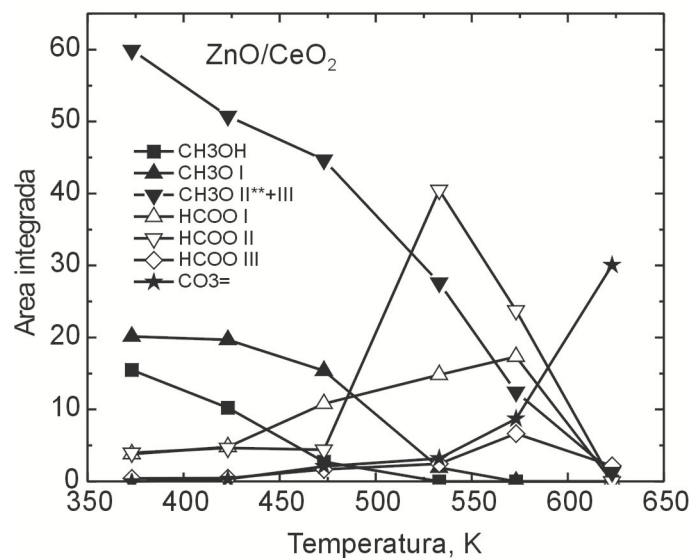


Figura 5.16. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las especies CH<sub>3</sub>OHs (1040 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> [tipo I en CeO<sub>2</sub>, 1100 cm<sup>-1</sup>; tipo II\*\*+III (corresponde a tipos I y II en ZnO y tipos II-A y II' + III en CeO<sub>2</sub>) en la región 1080-1010 cm<sup>-1</sup>], HCOO<sup>-</sup> (tipo I, 1580 cm<sup>-1</sup>; tipo II, 1560 cm<sup>-1</sup> y tipo III, 1550 cm<sup>-1</sup>) y (poli-+bi-)CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (460-1300 cm<sup>-1</sup>) sobre ZnO/CeO<sub>2</sub>.

---

Sobre los soportes compuestos ( $\text{ZnO-CeO}_2$  y  $\text{ZnO/CeO}_2$ ) se observó luego de la quimisorción de metanol que quedaron retenidos metóxidos de tipo I y II\*\* (los de tipos III sobre  $\text{CeO}_2$  son prácticamente despreciables) junto con formiatos tipo I y II, al inicio de la experiencia de TPSR, en ambos casos con poca cantidad de metanol residual (Figuras 5.15 y 5.16. La formación de especies formiatos luego de la adsorción a 373 K es típico de la presencia de ZnO en la superficie (comparar con Figuras 5.9 b y c vs. d).

Al calentar, ambos materiales compuestos presentaron un comportamiento cualitativo similar. Los metóxidos tipo I y II\*\* se eliminaron simultánea y paulatinamente desde 373 K, y marcadamente a partir de 473 K. De manera conjunta con la eliminación de estos metóxidos, se observó un aumento en los cubrimientos superficiales de especies formiatos, fundamentalmente de los tipos I y II (casi en forma paralela) y, en menor medida, de los de tipo III. Estos formiatos presentaron un máximo valor de concentración alrededor de 530 K (Figuras 5.15 y 5.16), es decir, a una temperatura inferior a la alcanzada sobre  $\text{CeO}_2$  puro, pero –significativamente– sin descomposición ulterior sustancial a carbonatos. Solo a temperaturas superiores a 575 K se obtuvieron señales intensas (y extinción concomitante de las señales de formiatos) de carbonatos, poli- y bidentados.

Cabe apuntar que, aún normalizando los valores de las áreas integradas por las  $S_{\text{BET}}$ , se observó que los soportes preparados combinando los óxidos de cinc y cerio presentaron una concentración superficial mayor de formiatos que sobre cualquiera de los óxidos puros. Esto sugiere que la presencia conjunta de  $\text{CeO}_2$  y ZnO favoreció un mayor desarrollo de formiatos tipo I y II que el logrado sobre los óxidos separadamente.

### 5.3.1.2 Catalizadores

#### *Adsorción*

En la Figura 5.17 se muestran los espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (4%  $\text{CH}_3\text{OH/He}$ ) y posterior barrido en He (10 min), a 373 K, sobre los catalizadores de Pd soportado en los óxidos puros de cinc y cerio, en los materiales *composites* y en sílice. Por su parte, en la Figura 5.18 se consignan los espectros diferencia de cada uno de ellos restados de los materiales ‘limpios’ a dicha temperatura (es decir, los espectros obtenidos luego de la reducción/evacuación), antes de la quimisorción de metanol, separando las regiones de interés en estudio.

En todas estas experiencias se observó que aún para esta moderada temperatura de sorción del alcohol, parte del mismo reaccionó con la superficie de algunos de los catalizadores, como lo revela la notable presencia de formiatos, sobre los soportes, y CO adsorbido, sobre las partículas de Pd, que revela la Figura 5.18. A efectos comparativos, en las Figuras 5.19-22 se muestra el efecto de la adición del Pd sobre los soportes aquí estudiados, separando cada región de interés.

Sobre el catalizador de Pd/CeO<sub>2</sub>, luego de la quimisorción de metanol a 373 K y posterior barrido de especies débilmente sorbidas (Figura 5.18a): i) Se registraron metóxidos tipo I, II y III, siendo los metóxidos de mayor intensidad los de tipo II (puenteados, manifestados por las señales centradas en 1040, 2911 y 2800 cm<sup>-1</sup> asignadas a  $\nu(\text{CO})$ ,  $2\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  y  $\nu(\text{CH}_3)$ , respectivamente); ii) en la región de los 1800-1200 cm<sup>-1</sup> se observó un complejo espectro de múltiples bandas solapadas debido a la presencia de formiatos de tipo I, II y III (ver asignación en Tabla 5.2) sobre el CeO<sub>2</sub>; y iii) sobre el Pd, se registró la presencia de formilos, identificados por las bandas localizadas a  $\nu(\text{CH})= 2715 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{CO})= 1750 \text{ cm}^{-1}$ , y CO quimisorbido, con bandas en 2060 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>L</sub>) y 1940 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>B</sub>).

La intensidad integrada del grupo de señales atribuidas a metóxidos es de aproximadamente un 50% de la del soporte sin adición del metal. Más aún, la presencia de Pd hizo que se generaran especies formiatos y carbonatos a 373 K. Esto claramente indicó que el Pd aceleró la reacción de oxidación de los metóxidos y formiatos, produciendo carbonatos adsorbidos sobre la ceria (Figuras 5.19-5.22a). En la muestra de Pd/ZnO (Fig. 5.18d) las especies remanentes sobre el soporte fueron también metóxidos (tipo II) y formiatos (tipo I y II, fundamentalmente) y sobre el Pd se detectó la presencia de formilos y CO adsorbido también en formas lineales y puenteadas.

NOTA: En la región adonde se encuentra la  $\nu(\text{CO})$  de la especie formilo no se pudo distinguir dicha señal ya que esta región presentó una baja relación señal-ruido debido, probablemente, a la baja superficie específica del material. Sin embargo, pudo registrarse la banda en 2710 cm<sup>-1</sup> atribuida a la vibración  $\nu(\text{CH})$  de dicha especie.

En este catalizador la intensidad de las señales de los formiatos fue superior a las de los metóxidos, es decir lo opuesto a lo encontrado en la muestra del soporte, ZnO puro, sin el paladio, donde los formiatos presentaron un menor cubrimiento (Figuras 5.19-5.22d). Esto indica, también sobre el óxido de cinc, que la presencia de Pd favorece la transformación metoxi a formiato.

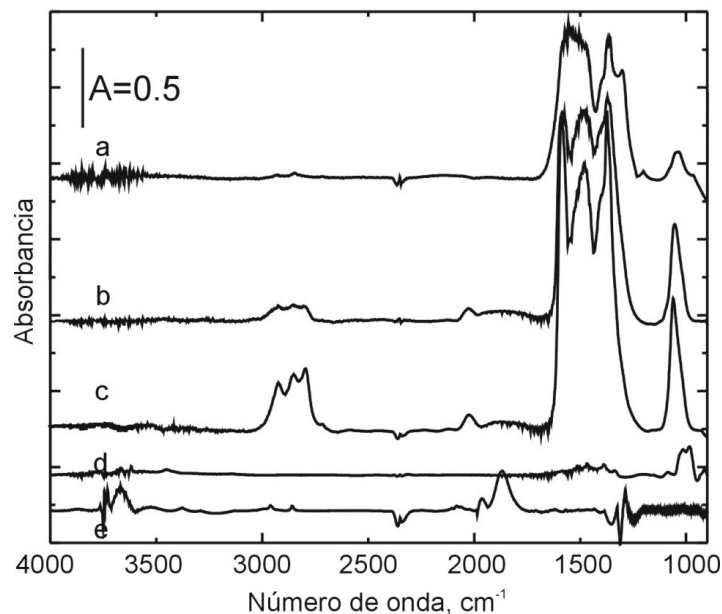


Figura 5.17. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (4% CH<sub>3</sub>OH/He) y posterior barrido con He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min), a 373 K, sobre los catalizadores: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ ZnO/CeO<sub>2</sub>, d) Pd/ZnO y e) Pd/SiO<sub>2</sub>.

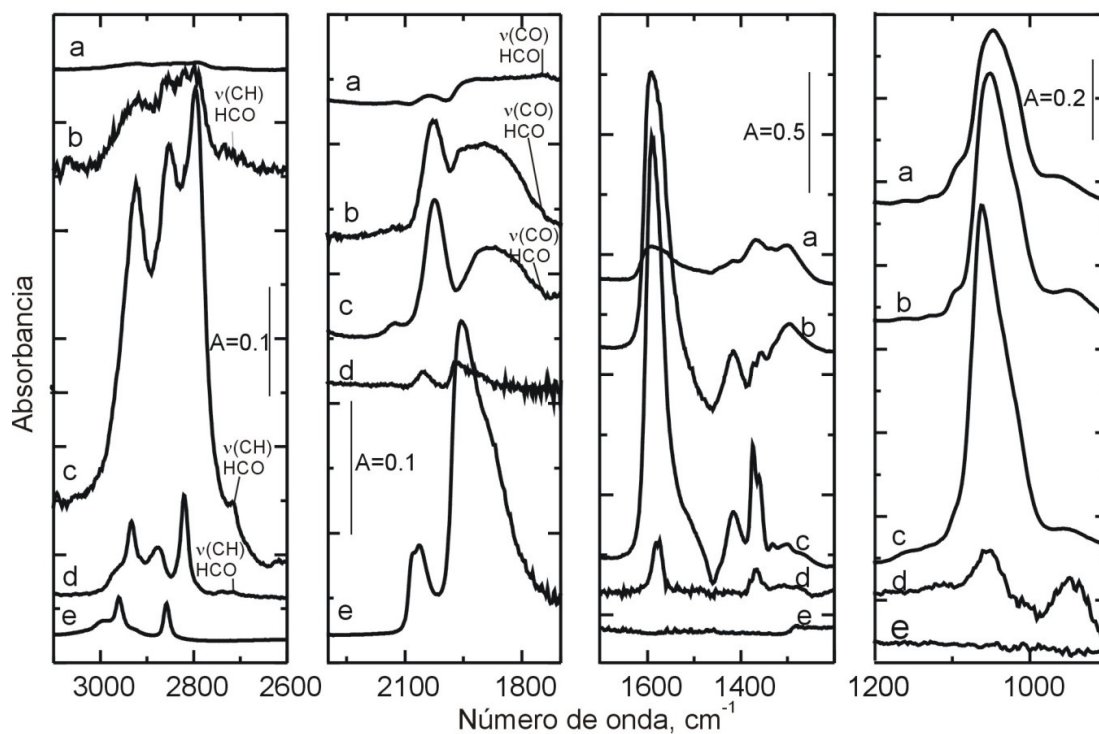


Figura 5.18. Regiones ampliadas de los modos  $\nu(\text{CH})$ ,  $\nu(\text{Pd-CO})$ ,  $\nu(\text{OCO})$  y  $\nu(\text{CO})$  de los espectros sustracción obtenidos luego de la adsorción de metanol (4% CH<sub>3</sub>OH/He) y posterior barrido con He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min), a 373 K, sobre los catalizadores: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ ZnO/CeO<sub>2</sub>, d) Pd/ZnO y e) Pd/SiO<sub>2</sub>.

Los espectros de las especies adsorbidas originadas luego de la quimisorción de metanol sobre los catalizadores compuestos, Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>, se muestran en la Figura 5.18b y c. El análisis de las regiones de los estiramientos (CO) y (OCO) mostró la presencia de especies metoxi (tipos II\*\*, principalmente) y formiatos (tipo I y II, fundamentalmente). Tal como en el caso de Pd/CeO<sub>2</sub>, los metóxidos tipo I fueron los que se presentaron en menor cuantía.

Nuevamente, en los materiales que tienen Pd se registró la presencia del grupo formilo sobre el Pd, así como la quimisorción del CO de manera puenteada y lineal sobre el metal (Figura 5.18b y c), siendo las especies puenteadas las más abundantes. La incorporación de Pd produjo la transformación de metóxidos a formiato independientemente si se estaba en presencia de los sitios Pd aislados (Figuras 5.19-22 b y c).

Finalmente, en la muestra del catalizador de referencia, 2%Pd/SiO<sub>2</sub>, se observó que luego de la quimisorción de metanol quedaron retenidas especies CH<sub>3</sub>OH<sub>s</sub>/CH<sub>3</sub>O, muy similares a las registradas en SiO<sub>2</sub> (Figura 5.23). Asimismo, la presencia de Pd produjo una importante descomposición del alcohol, revelada por la generación de CO en el sistema, quimisorbido sobre el metal de maneras tanto lineal CO<sub>L</sub>= 2066 cm<sup>-1</sup> como puenteada CO<sub>B</sub>= 1950 cm<sup>-1</sup> (de mayor intensidad) (Figura 5.18e). Al igual que en los demás catalizadores, la intensidad de las señales atribuidas a metóxidos fue menor que sobre el soporte sólo, debido a la reactividad de los cristalitos del metal noble.

### *TPSR*

Las Figuras 5.24-5.27 muestran los espectros IR correspondiente a las especies generadas -o reaccionantes- con el aumento de la temperatura en cada uno de los catalizadores, en las regiones  $\nu(\text{CH})$ ,  $\nu(\text{Pd-CO})$ ,  $\nu(\text{OCO})$  y  $\nu(\text{CO})$ . En términos generales, como ya se ha mencionado, se observó que la inclusión del metal noble favoreció la conversión de las especies metóxidos a formiatos. En el Anexo 2 se incluyen los espectros completos obtenidos con el aumento de la temperatura sobre cada catalizador. Por su parte, en las Figuras 5.28-5.31 se muestra la evolución térmica de las áreas integradas para cada una de las especies identificadas.

Sobre Pd/CeO<sub>2</sub> (Figuras 5.24-5.27a y 5.28), al iniciarse la experiencia de TPSR se presentaban señales correspondientes a los estiramientos y deformaciones de especies metoxi tipo I, II y III, quimisorbidas sobre la ceria.

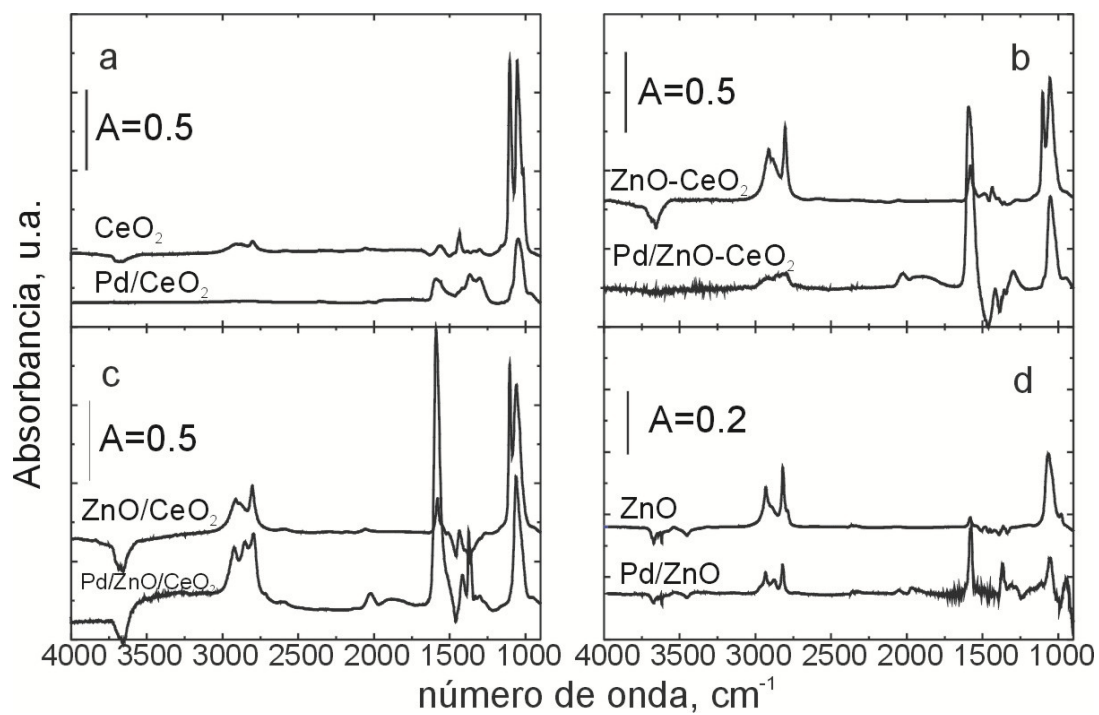


Figura 5.19. Espectros obtenidos luego de la quimisorción de metanol sobre los soportes (línea superior) y catalizadores (línea inferior) en los materiales de a) CeO<sub>2</sub> y Pd/CeO<sub>2</sub>, b) ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) ZnO/CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) ZnO y Pd/ZnO.

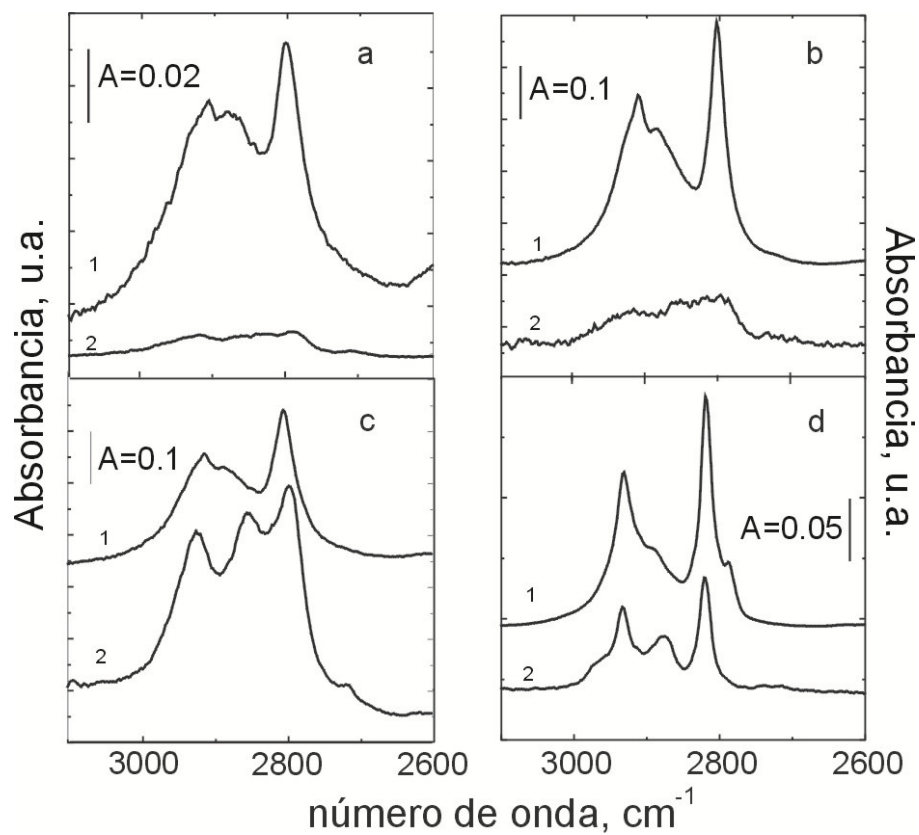


Figura 5.20. Espectros obtenidos en la región  $\nu(\text{CH})$  luego de la quimisorción de metanol sobre los soportes (1) y catalizadores (2) en los materiales de a) CeO<sub>2</sub> y Pd/CeO<sub>2</sub>, b) ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) ZnO/CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) ZnO y Pd/ZnO.



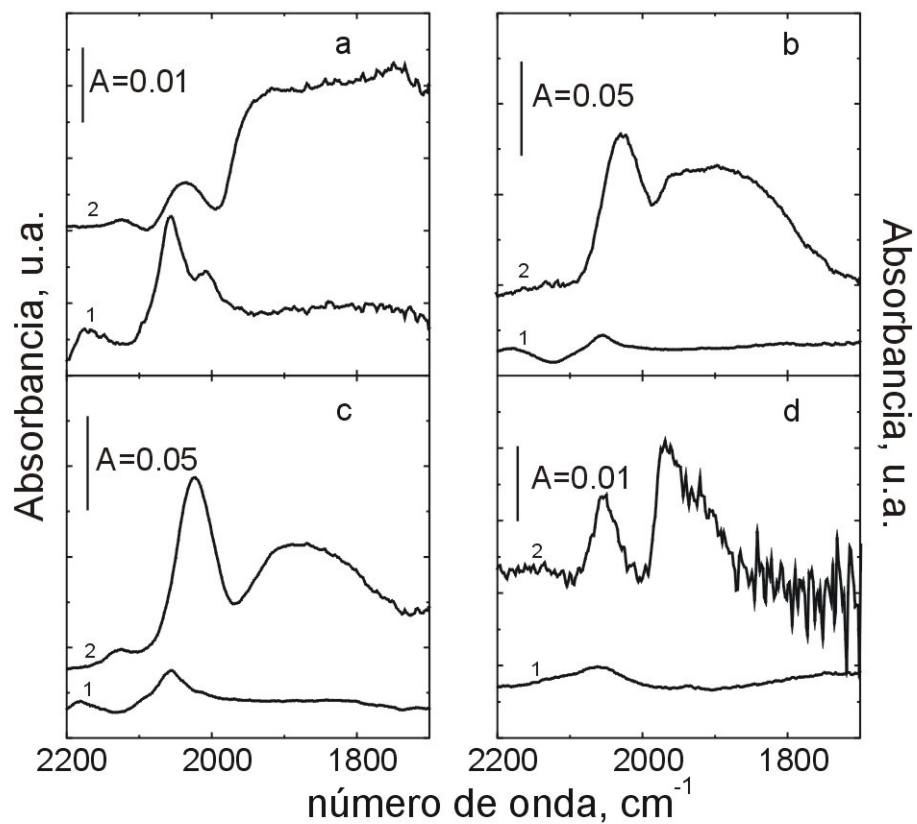


Figura 5.21. Espectros obtenidos en la región  $\nu(\text{Pd-CO})$  luego de la quimisorción de metanol sobre los soportes (1) y catalizadores (2) en los materiales de a)  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Pd/CeO}_2$ , b)  $\text{ZnO-CeO}_2$  y  $\text{Pd/ZnO-CeO}_2$ , c)  $\text{ZnO/CeO}_2$  y  $\text{Pd/ZnO/CeO}_2$  y d)  $\text{ZnO}$  y  $\text{Pd/ZnO}$ .

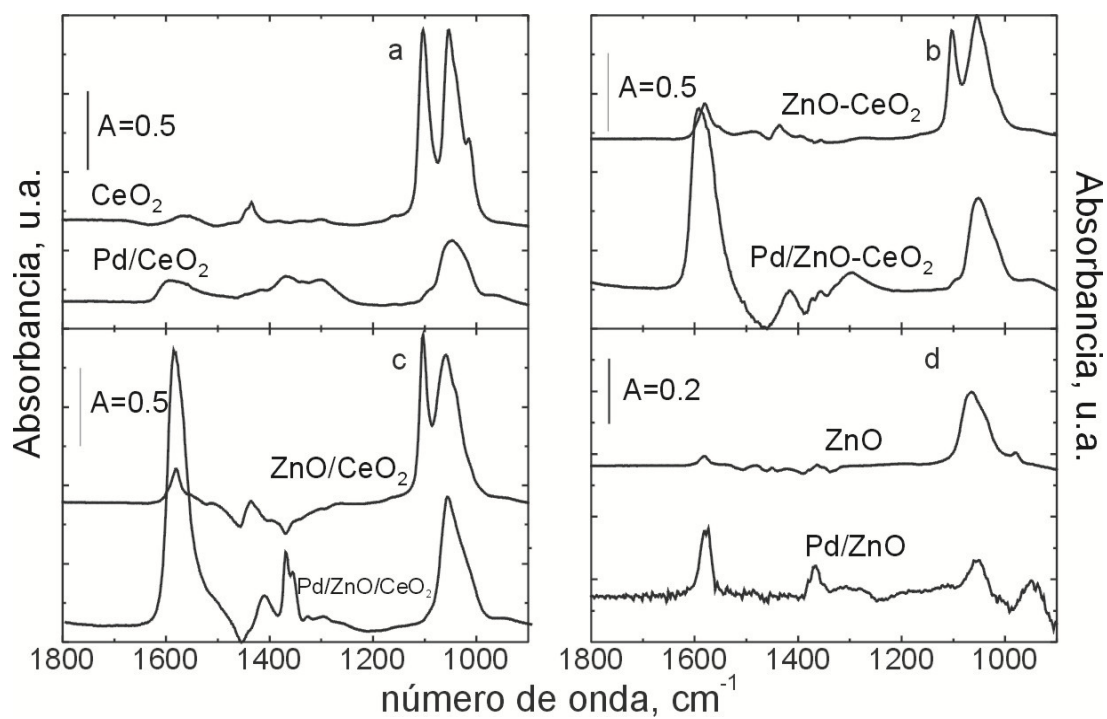


Figura 5.22. Espectros obtenidos en la región  $\nu(\text{OCO})$  y  $\nu(\text{CO})$  luego de la quimisorción de metanol sobre los soportes (línea superior) y catalizadores (línea inferior) en los materiales de a)  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Pd/CeO}_2$ , b)  $\text{ZnO-CeO}_2$  y  $\text{Pd/ZnO-CeO}_2$ , c)  $\text{ZnO/CeO}_2$  y  $\text{Pd/ZnO/CeO}_2$  y d)  $\text{ZnO}$  y  $\text{Pd/ZnO}$ .

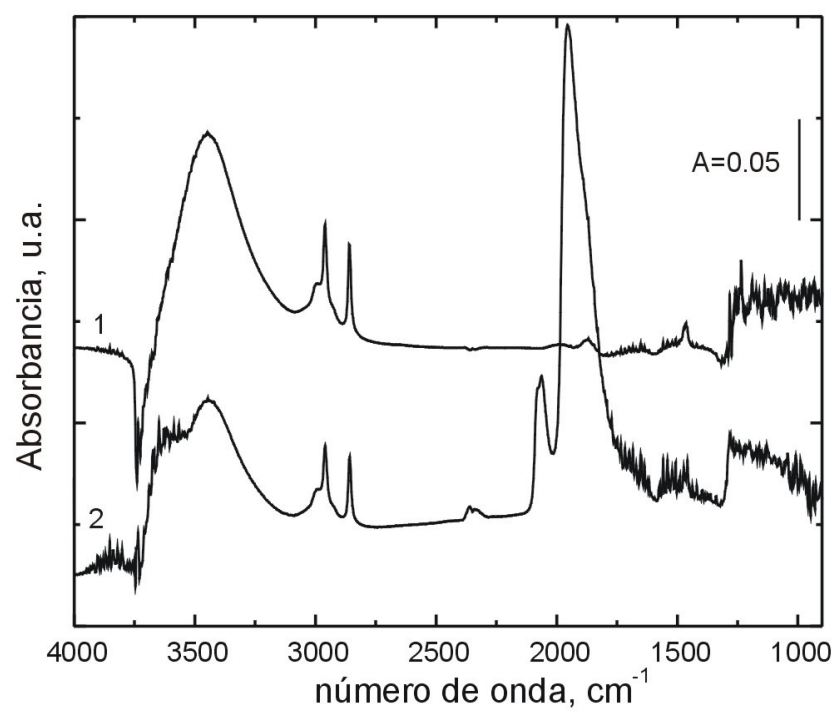


Figura 5.23. Espectros obtenidos luego de la quimisorción de metanol sobre 1) SiO<sub>2</sub> y 2) Pd/SiO<sub>2</sub>.

Los metóxidos tipo I (lineales) fueron los menos abundantes; el área integrada de dicha especie fue muy baja comparada con la que presentaba el soporte en ausencia del Pd (Figura 5.22a). Por su parte, la Figura 5.28 muestra que los metóxidos en la región 1080-1010  $\text{cm}^{-1}$ , es decir tipo II+III, se descompusieron de manera sostenida durante el tratamiento térmico y ya no fueron detectados por encima de 523 K. Esta evolución estuvo dirigida por la descomposición de los metóxidos tipo II, debido a que presentaron mayor área que los tipo III (Figura 5.27).

La concentración de especies formiato tipo III se destacó por sobre las de tipo I y II sobre Pd/CeO<sub>2</sub> y se incrementó al comienzo de la rampa de calentamiento (la máxima concentración se logró a 423 K). Las intensidades de las señales correspondientes a los formiatos tipo I y II evolucionaron más tardíamente que la especie tipo III, lográndose un máximo valor a aproximadamente 523 K. No se detectaron formiatos por encima de 573 K. Asimismo se observó la formación de carbonatos sobre la ceria, desde el comienzo de la adsorción (Figuras 5.26a), que se incrementaron paulatinamente mientras el remanente de las especies carbonáceas hidrogenadas se transformaban (Figura 5.28). Cabe recordar que en ausencia de Pd la formación de carbonatos se manifestó, marcadamente, sólo por encima de los 550 K, es decir, tan solo cuando los formiatos comenzaron a descomponerse (Figura 5.13).

También se registraron las señales correspondientes a la quimisorción de CO<sub>L</sub> y CO<sub>B</sub> sobre Pd (Figura 5.25a). La evolución con la temperatura de estas especies imitó el progreso encontrado en Pd/SiO<sub>2</sub>, donde las especies lineales se eliminaron antes que las puenteadas (Capítulo III). Las especies formilo quimisorbidas sobre el Pd desaparecieron rápidamente por encima de 423 K.

La incorporación de Pd sobre ZnO (Figuras 5.24-5.27d y 5.29) produjo que los metóxidos se eliminaran a una temperatura menor (473 K) que cuando no se encontraba el Pd presente (ver Figura 5.14 vs. Figura 5.29). Desde la temperatura de partida, 373 K, las intensas señales centradas en aproximadamente 1580 y 1360  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ , asignados a formiatos, mantuvieron su presencia para luego aumentar nuevamente cuando los metóxidos remanentes decrecieron en intensidad, sugiriendo la transformación adicional de estos últimos a formiatos. En particular, los formiatos tipo I y II superaron en concentración a los de tipo III, y el máximo del conjunto de estas especies sobre Pd/ZnO se presentó alrededor de 500 K, es decir, a una menor temperatura que en ausencia de Pd (573 K).

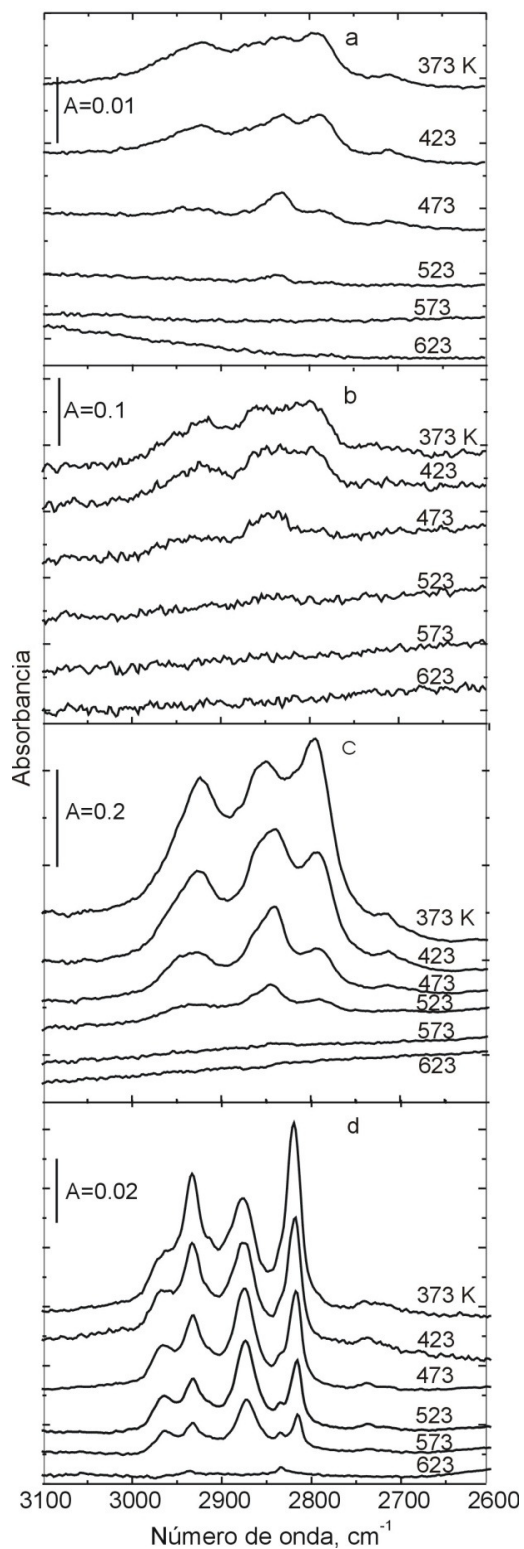


Figura 5.24. Espectros obtenidos en la región  $\nu(\text{CH})$  durante la rampa de temperatura (5 K/min, 50 cm<sup>3</sup> He.min<sup>-1</sup>) posterior a la quimisorción de metanol (4% CH<sub>3</sub>OH/He) a 373 K, sobre los catalizadores: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) Pd/ZnO.

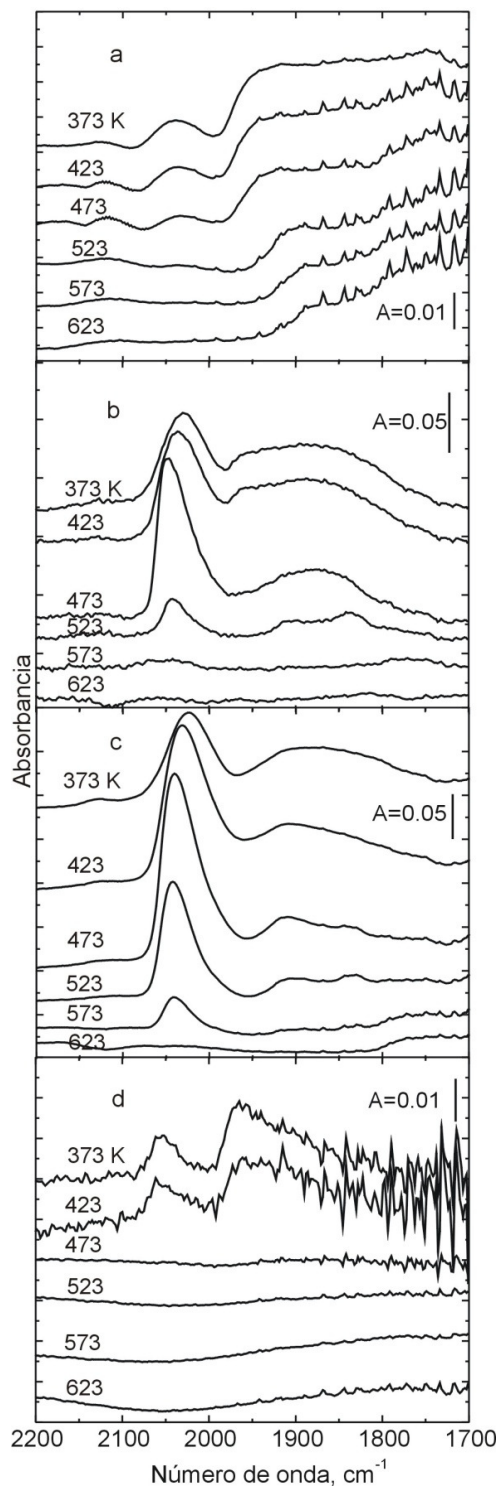


Figura 5.25. Espectros obtenidos en la región  $\nu(\text{Pd-CO})$  durante la rampa de temperatura (5 K/min,  $50 \text{ cm}^3 \text{ He} \cdot \text{min}^{-1}$ ) posterior a la quimisorción de metanol (4%  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$ ) a 373 K, sobre los catalizadores: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) Pd/ZnO.

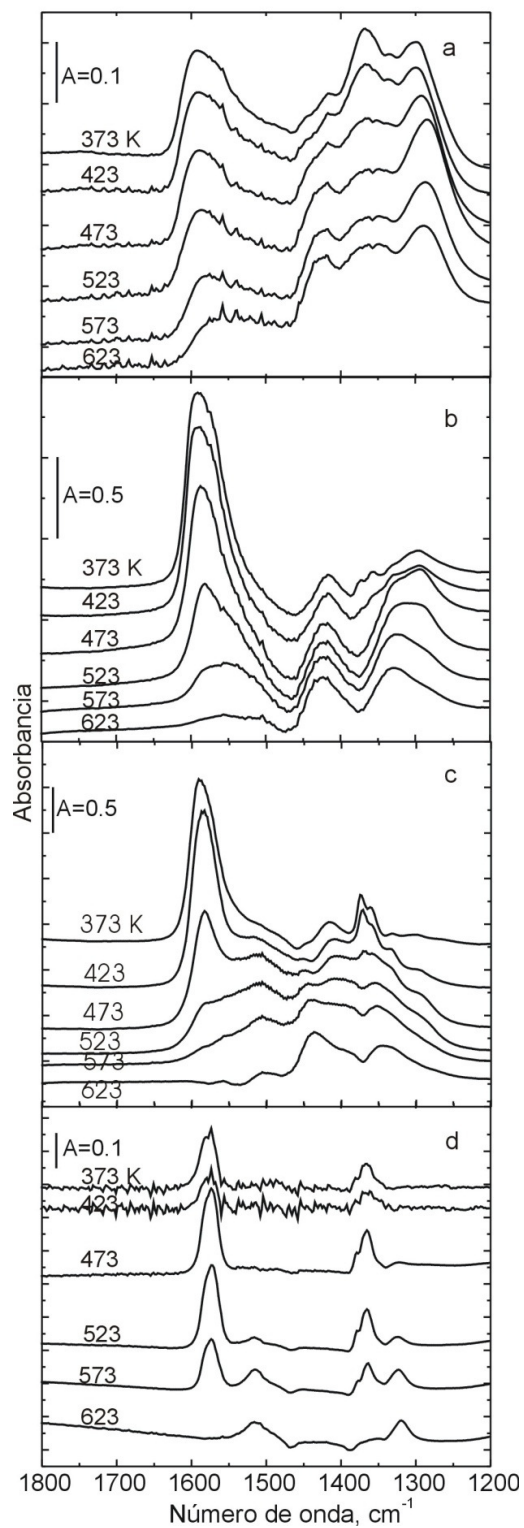


Figura 5.26. Espectros obtenidos en la región  $\nu(\text{OCO})$  durante la rampa de temperatura (5 K/min,  $50 \text{ cm}^3 \text{ He} \cdot \text{min}^{-1}$ ) posterior a la quimisorción de metanol (4%  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$ ) a 373 K, sobre los catalizadores: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) Pd/ZnO.

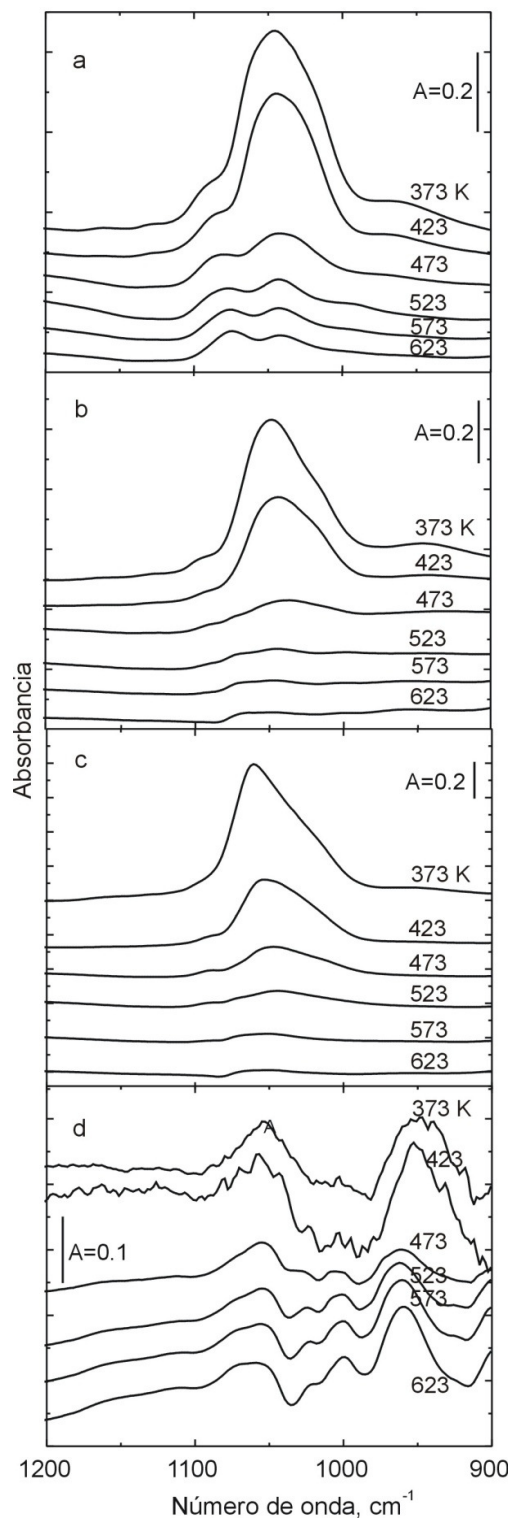


Figura 5.27. Espectros obtenidos en la región  $\nu(\text{CO})$  durante la rampa de temperatura (5 K/min,  $50 \text{ cm}^3 \text{ He} \cdot \text{min}^{-1}$ ) posterior a la quimisorción de metanol (4%  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$ ) a 373 K, sobre los catalizadores: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) Pd/ZnO.



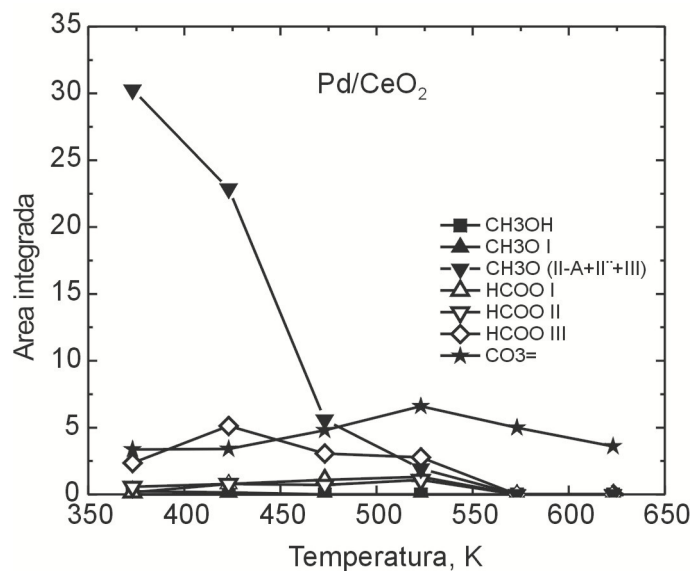


Figura 5.28. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las especies CH<sub>3</sub>OHs (1040 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> (tipo I, 1100 cm<sup>-1</sup>; tipo II-A+ II'+III, 1080-1010 cm<sup>-1</sup>), HCOO<sup>-</sup> (tipo I, 1580 cm<sup>-1</sup>; tipo II, 1560 cm<sup>-1</sup> y tipo III, 1550 cm<sup>-1</sup>) y (poli+bi-)CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (1460-1300 cm<sup>-1</sup>) sobre Pd/CeO<sub>2</sub>.

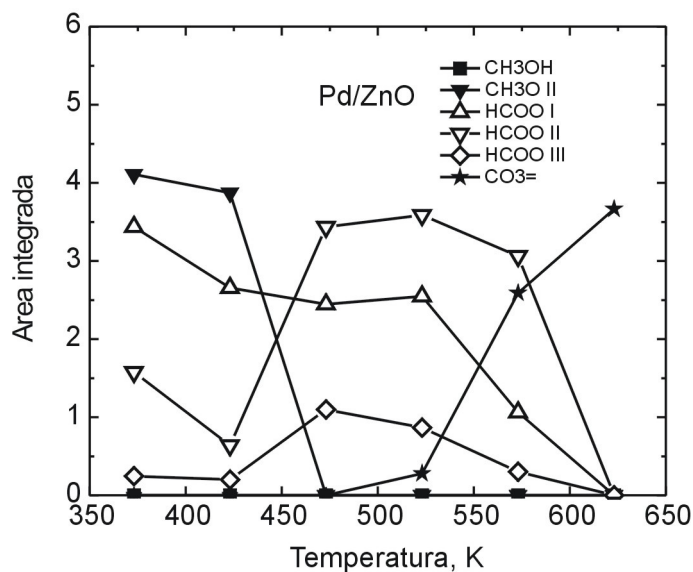


Figura 5.29. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las especies CH<sub>3</sub>OHs (1040 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> (tipo I, 1100 cm<sup>-1</sup>; tipo II, 1070 cm<sup>-1</sup> y tipo III, 1035 cm<sup>-1</sup>), HCOO<sup>-</sup> (tipo I, 1580 cm<sup>-1</sup>; tipo II, 1560 cm<sup>-1</sup> y tipo III, 1550 cm<sup>-1</sup>) y (poli+bi-)CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (1520 y 1321 cm<sup>-1</sup>) sobre Pd/ZnO.

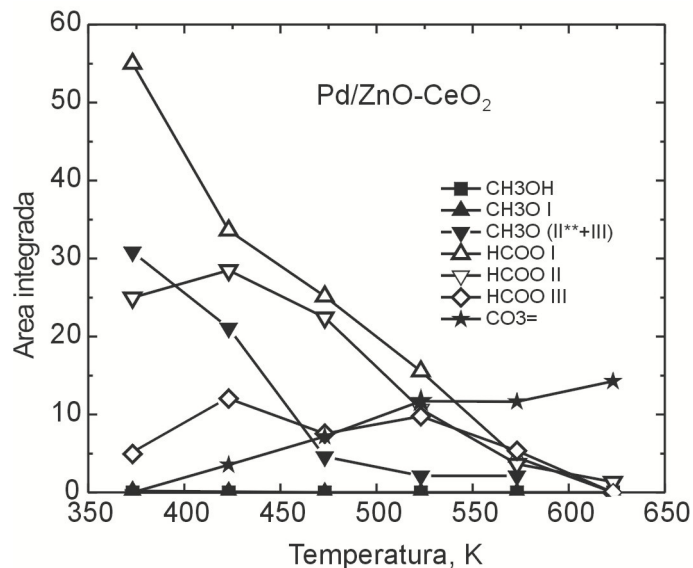


Figura 5.30. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las especies CH<sub>3</sub>OHs (1040 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> [tipo I en CeO<sub>2</sub>, 1100 cm<sup>-1</sup>; tipo II\*\*+III (corresponde a tipos I y II en ZnO y tipos II-A y II' + III en CeO<sub>2</sub>) en la región 1080-1010 cm<sup>-1</sup>], HCOO<sup>-</sup> (tipo I, 1580 cm<sup>-1</sup>; tipo II, 1560 cm<sup>-1</sup> y tipo III, 1550 cm<sup>-1</sup>) y (poli-+bi-)CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (1440 y 1280 cm<sup>-1</sup>) sobre Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>.

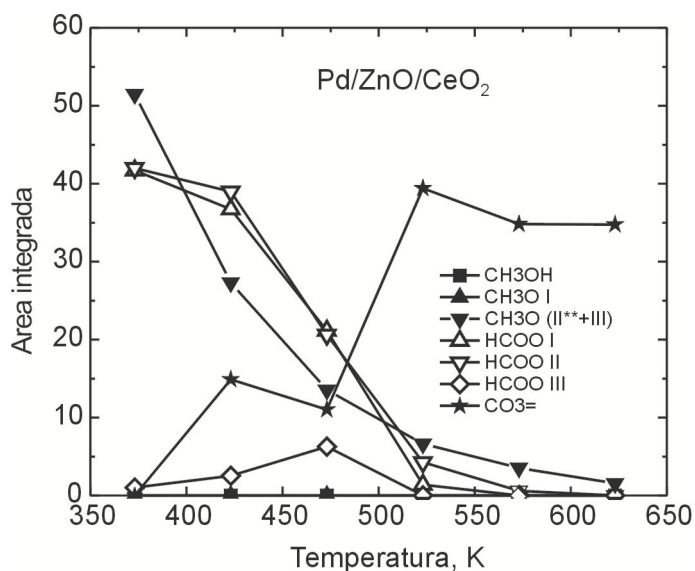


Figura 5.31. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las especies CH<sub>3</sub>OHs (1040 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> [tipo I en CeO<sub>2</sub>, 1100 cm<sup>-1</sup>; tipo II\*\*+III (corresponde a tipos I y II en ZnO y tipos II-A y II' y III en CeO<sub>2</sub>) en la región 1080-1010 cm<sup>-1</sup>], HCOO<sup>-</sup> (tipo I, 1580 cm<sup>-1</sup>; tipo II, 1560 cm<sup>-1</sup> y tipo III, 1550 cm<sup>-1</sup>) y (poli-+bi-)CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (1440 y 1280 cm<sup>-1</sup>) sobre Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>.

---

Nuevamente, luego de la eliminación de los formiatos quedaron retenidos carbonatos, aún a 623 K, producto de la descomposición de los formiatos superficiales. Se puede concluir que, al igual que sobre  $\text{CeO}_2$ , la incorporación de Pd al soporte lleva a una más temprana transformación de metóxidos a formiatos, y de estos últimos a carbonatos.

Por su parte, y como se mencionara previamente, sobre los catalizadores Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> a 373 K se produjeron metóxidos (tipo II\*\* y III) y formiatos (tipo I, II y III), siendo estos últimos los registrados en mayor cuantía que en los catalizadores de Pd depositado sobre cualquiera de ambos óxidos puros (Figuras 5.30 y 5.31 vs. 5.28 y 5.29). En estos catalizadores compuestos los formiatos se encontraron en mayores concentraciones superficiales que sobre los soportes respectivos (comparar *vis-à-vis* Figuras 5.30 y 5.31 con Figuras 5.15 y 5.16), de modo similar a lo que ocurriera para el ZnO cuando se le adicionó paladio. Además, la cantidad total de los formiatos I y II decreció paulatinamente hasta 473 K, proceso que se aceleró a partir de esta temperatura con el consecuente incremento de especies carbonatos. Los formiatos tipo III, observables en menor cuantía, incrementaron levemente su concentración hasta aproximadamente 450 K, para luego disminuir conjuntamente con los otros grupos formiato.

Sobre ambos catalizadores basados en soportes compuestos de CeO<sub>2</sub> y ZnO, el CO adsorbido sobre el Pd evolucionó de manera diferente, en las distintas coordinaciones, que sobre Pd/CeO<sub>2</sub> y Pd/SiO<sub>2</sub>, como ya se hiciera notar en el Capítulo III (Fig 3.14 pág. 131): Primero se eliminaron las especies puenteadas y posteriormente las especies CO quimisorbidas linealmente, las que aumentaron primero en intensidad y posteriormente desaparecieron. Esto sugiere que los sitios Pd se “aíslan” con el aumento de la temperatura bajo exposición a CH<sub>3</sub>OH, sugiriendo la transformación superficial de las partículas bimetálicas PdZn que en principio se encontraban enriquecidas o formando ensembles de Pd (Fig. 5.25, sectores b y c).

Las señales correspondientes a los estiramientos asignados a las vibraciones  $\nu(\text{CO})$  y  $\nu(\text{CH})$  de formilos superficiales, localizadas aproximadamente a 1750 y 2715  $\text{cm}^{-1}$ , se observaron con muy baja intensidad. Estas señales, ausentes sobre ambos soportes sin el paladio incorporado, se eliminaron a 423 K.

Por último, la región de los  $\nu(\text{OH})$  resultó muy compleja de analizar debido al elevado ruido presentado por las muestras, que no permitió la identificación y evolución certera de señales. Una forma de salvar esta dificultad es el uso de compuestos deuterados que

---

permitan discriminar las especies sobre los materiales de la interferencia comúnmente producida por la presencia de agua atmosférica, lo que queda planteado para un futuro trabajo.

## 5.3.2 Adsorción y descomposición de metanol y agua

### 5.3.2.1 Soportes

#### *Adsorción*

La introducción conjunta de metanol y agua a 373 K y su posterior eliminación mediante barrido con He, produjo los espectros que se muestran en la Figura 5.32. Los espectros ampliados y sustraídos de las muestras limpias, a 373 K, se muestran en la Figura 5.33. Las especies identificadas se corresponden con las encontradas en la Sección 5.3.1.1.

Como la cantidad de metanol introducida en estas experiencias fue la mitad de la empleada en la adsorción de metanol sólo, y además fue acompañada con agua, es de esperar que las intensidades de los metóxidos generados, al menos para 373 K, sean menores (si bien para algunos materiales la saturación de la superficie con metanol se alcanza a muy bajas presiones parciales a temperatura ambiente). En estas muestras tampoco se observaron bandas correspondientes a H<sub>2</sub>O adsorbida molecularmente [señal  $\delta(\text{OH})$  a 1630 cm<sup>-1</sup>]. Sin embargo, como era previsible, la incorporación de agua aumentó la formación de enlaces puente-hidrógeno, observándose una banda ancha en la región de 3500-3000 cm<sup>-1</sup> en todos los casos.

Sobre CeO<sub>2</sub> (Figura 5.33 a) se encontraron las especies metóxidos lineales (1100 cm<sup>-1</sup>) puenteados (1050 cm<sup>-1</sup>) y triplemente coordinados (1013 cm<sup>-1</sup>), un comportamiento muy similar al encontrado cuando se adsorbió metanol (comparar Figuras 5.4 a y 5.33 a).

Luego de la quimisorción de metanol y agua, se registraron sobre el ZnO las señales correspondientes a especies metanol fisisorbido y metoxi (tipos I y II). Desafortunadamente, sobre esta superficie no se observaron nítidamente las señales atribuidas a formiatos en la región de los modos característicos  $\nu(\text{OCO})$ , debido a la complejidad del espectro obtenido -en parte a causa de la eliminación de a especies carbonatos y a la baja relación señal/ruido (Figura 5.33 d). Sin embargo, la detección de bandas a 2960 y 2840 cm<sup>-1</sup> sugiere que dichas especies formiatos estuvieron presentes

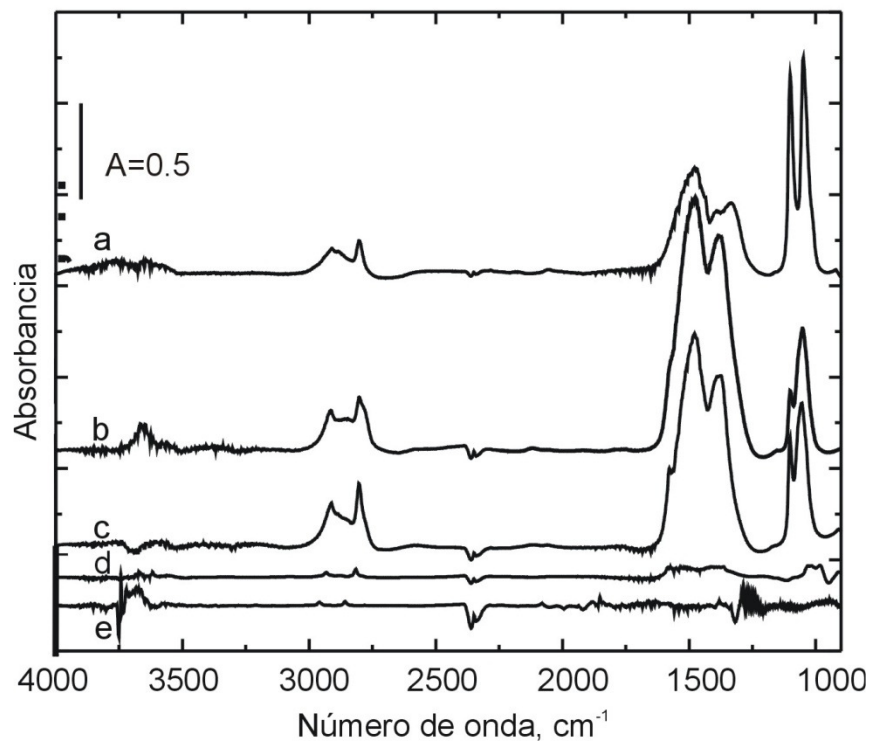


Figura 5.32. Espectros obtenidos luego de la adsorción de 2%CH<sub>3</sub>OH/ 2%H<sub>2</sub>O en He, con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min), a 373 K, sobre los soportes: a) CeO<sub>2</sub>, b) ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) ZnO/CeO<sub>2</sub>, d) ZnO y e) SiO<sub>2</sub>.

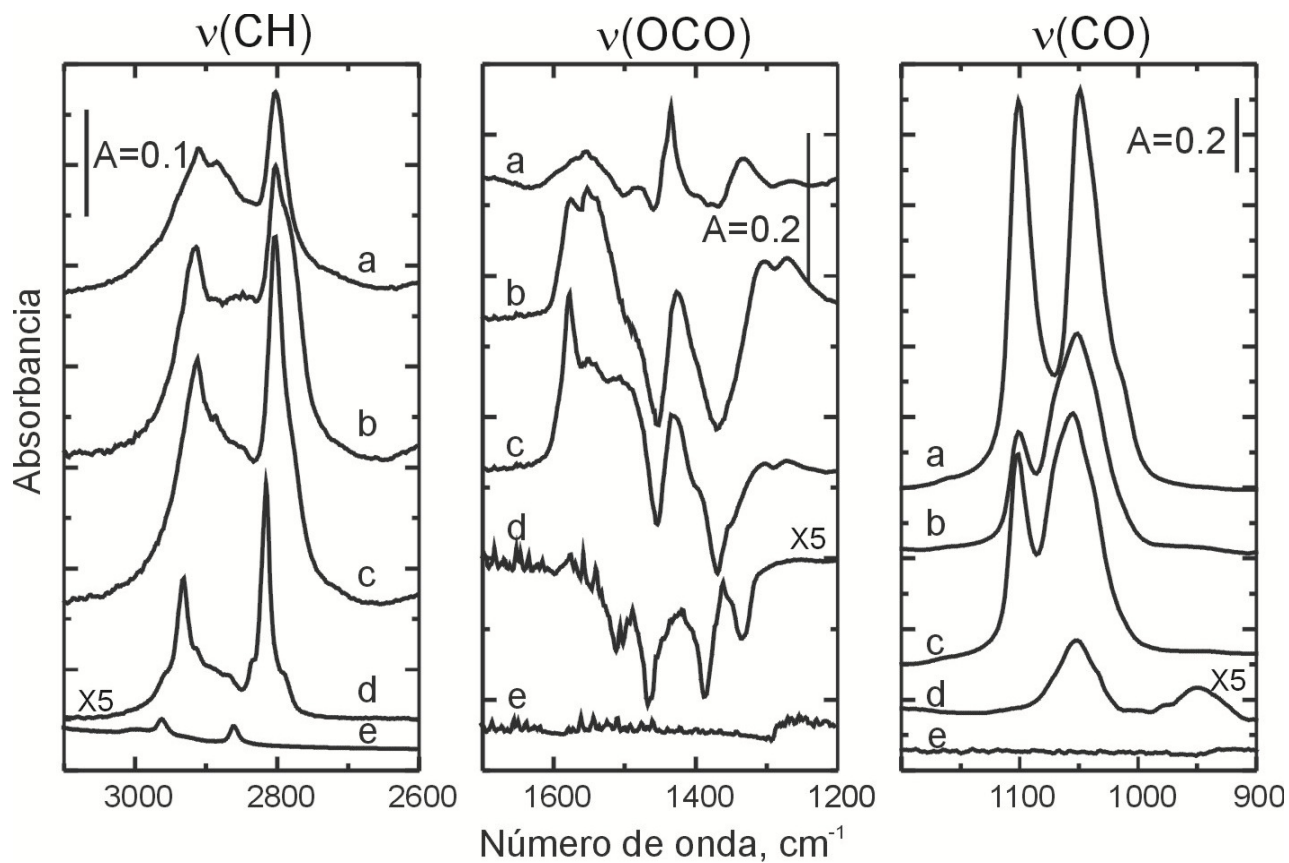


Figura 5.33. Regiones ampliadas de los modos  $\nu(\text{CH})$ ,  $\nu(\text{OCO})$  y  $\nu(\text{CO})$  de los espectros sustracción obtenidos luego de la adsorción de 2% $\text{CH}_3\text{OH}/2\%\text{H}_2\text{O}$  en He, con posterior barrido en He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 10 min), a 373 K, restados del correspondiente espectro anterior a la quimisorción de la mezcla metanol/agua ('muestra limpia'), a 373 K, sobre los soportes: a)  $\text{CeO}_2$ , b)  $\text{ZnO-CeO}_2$ , c)  $\text{ZnO/CeO}_2$ , d)  $\text{ZnO}$  y e)  $\text{SiO}_2$ .

sobre la superficie del óxido de cinc a 373 K. Estas bandas fueron asignadas a los modos  $\nu_{as}(\text{OCO})+\delta(\text{CH})$  y  $\nu(\text{CH})$ , respectivamente (ver Tabla 5.2).

Tal como aconteciera en el caso de la quimisorción de metanol, cuando se introdujo la mezcla estequiométrica metanol/agua a 373 K, los espectros de los soportes *composites* resultaron cualitativamente semejantes a los espectros-suma de las especies encontradas sobre las muestras de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZnO}$  puros. En particular, la señal asignada a especies metoxi tipo I sobre el  $\text{CeO}_2$  [ $\nu(\text{CO})= 1100 \text{ cm}^{-1}$ ] se registró sistemáticamente con menor intensidad en estos materiales compuestos (Figura 5.33 b y c) en comparación a  $\text{CeO}_2$  puro. Luego de la introducción conjunta de metanol y agua la determinación de la fracción superficial relativa de  $\text{ZnO}$  con las áreas normalizadas por  $S_{\text{BET}}$  de dicha especie arrojó como resultados 60 y 30% para  $\text{ZnO-CeO}_2$  y  $\text{ZnO/CeO}_2$ , respectivamente, lo que claramente no reproduce los valores obtenidos con la quimisorción de metanol solo (40 y 15%, comparativamente) .

Probablemente, la co-adsorción de metanol y agua haya modificado el grado de transformación, en el estado pseudo estacionario, de las especies superficiales de cada uno de los soportes compuestos, lo que no puede traducirse de una manera directa en la evaluación de composición superficial.

Resulta inconsistente alegar causas que involucren en forma separada cambios composicionales de especies superficiales (por ej., OH, habida cuenta de la presencia de agua) sobre la superficie de uno o ambos óxidos. En cambio, es plausible que si un mecanismo de descomposición opera sobre estos grupos formiatos localizados preponderantemente sobre sitios, por ejemplo, de la región y/o interfaz superficial entre ceria y óxido de cinc (los que de hecho no variarían en forma directamente proporcional con la fracción superficial de  $\text{ZnO}$ ), permitiría lograr diferentes grados de avance de dicho proceso (descomposición) sobre superficies con diferentes grados de hidroxilación.

Dado que los cubrimientos de  $\text{ZnO}$  calculados luego de la quimisorción con metanol fueron consistentemente menores en ambos materiales (40 y 15% para CC y OI, respectivamente) que luego de la quimisorción conjunta de  $\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$  (60 y 30 % para OI, respectivamente), otra explicación es que bajo mezcla de metanol y agua, los “granulos” de  $\text{ZnO}$  se vean afectados produciéndose una redispersión del mismo.

Además, como se puede apreciar en la Figura 5.33b y c, si bien en la región de  $1700\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  se obtuvo un complejo espectro, se destaca sin embargo la presencia de

formiatos del tipo II ( $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})= 1560 \text{ cm}^{-1}$ ), tipo III ( $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})= 1550 \text{ cm}^{-1}$ ) y algo de tipo I ( $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})= 1580 \text{ cm}^{-1}$ ),

Por otro lado, los materiales que contenían cerio y cinc en su formulación mostraron todavía la señal correspondiente a  $\text{Ce}^{3+}$ , en  $2120 \text{ cm}^{-1}$  (como una banda negativa en los espectros diferencia), lo cual sugiere que los soportes se oxidaron tan solo parcialmente. Es decir, que el agua empleada durante la quimisorción a 373 K (2% en la corriente de He) no fue suficiente para oxidar completamente todos los sitios reducidos a 623 K. En los espectros del  $\text{CeO}_2$  la resolución de la señal no fue lo suficientemente buena como para corroborar este aserto.

Ahora bien, en los espectros IR de la Figura 5.33, región  $\nu(\text{OCO})$ , se observó la presencia de carbonatos, cuyas características –como bandas negativas- se describen a continuación. En el caso de la muestra de ZnO (Figura 5.33d), la co-adsorción de metanol y agua -seguida del barrido con He a 373 K-, produjo la eliminación de carbonatos poli- y bidentados. Esta eliminación se observó en todas las muestras que contenían ZnO en su formulación, lo cual sugiere que al rehidroxilarse la superficie a 373 K los centros básicos OH podrían reaccionar rápidamente con los carbonatos superficiales, generando  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  que son barridos y eliminados por la corriente de helio.

En cuanto a la exposición a la mezcla de metanol/agua sobre la sílice, no se observaron diferencias en los espectros IR de los metóxidos adsorbidos respecto de cuando se quimisorbió únicamente metanol (comparar Figuras 5.18e y 5.33e). Empero, la región de los  $\nu(\text{OH})$  se vio modificada debido a la presencia de enlaces puente hidrógeno del agua con la sílice.

### *TPSR*

La evolución de las especies remanentes en los sólidos durante el calentamiento en flujo de He, posterior a la quimisorción de metanol y agua, se muestra en las Figuras 5.34-5.36. Los espectros de IR completos registrados al aumentar la temperatura se muestran en el Anexo 2.

En las Figuras 5.37-5.40 se indica con más detalle la evolución térmica de las señales IR integradas correspondientes a especies metóxidos, formiatos y carbonatos, según las asignaciones realizadas precedentemente sobre los soportes (Tablas 5.1 y 5.2).



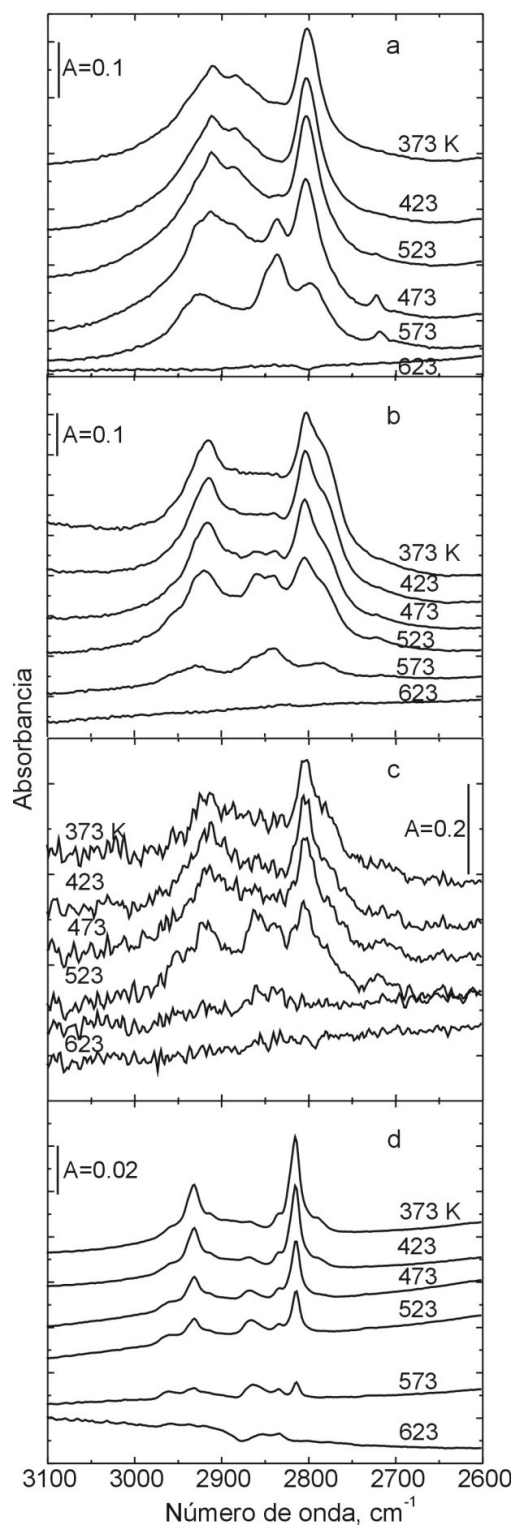


Figura 5.34. Espectros obtenidos en la región  $\nu(\text{CH})$  durante la rampa de temperatura (5 K/min, 50  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) posterior a la quimisorción de 2%CH<sub>3</sub>OH/2%H<sub>2</sub>O en He a 373 K, sobre los soportes: a) CeO<sub>2</sub>, b) ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) ZnO.

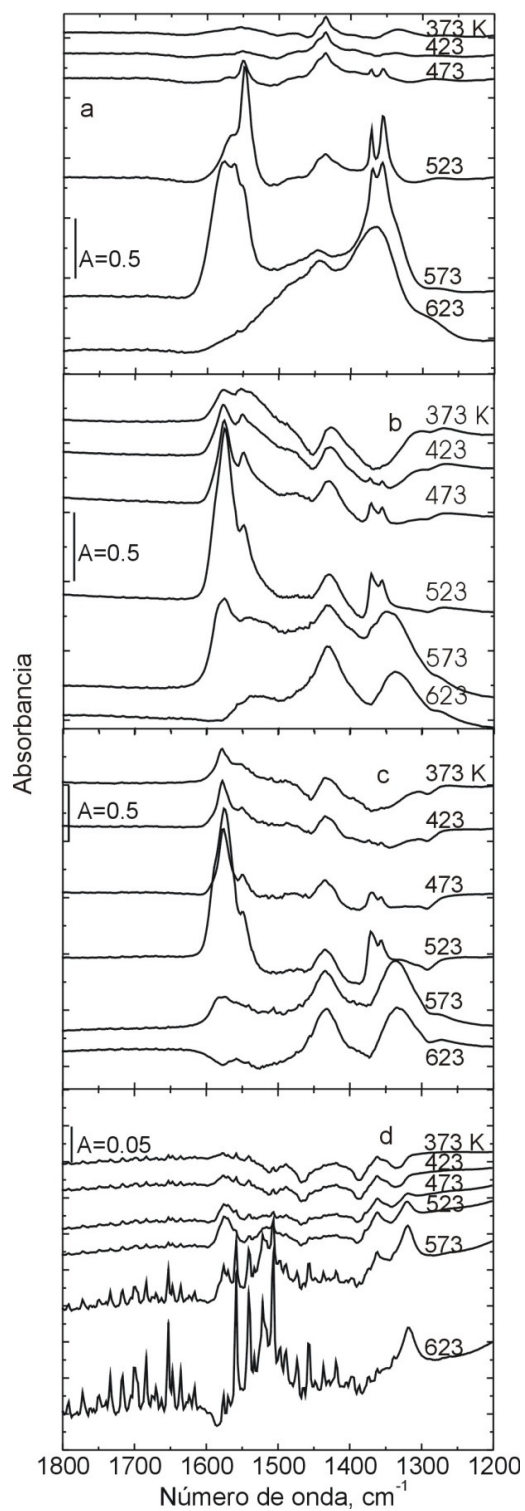


Figura 5.35. Espectros obtenidos en la región  $\nu(\text{OCO})$  durante la rampa de temperatura ( $5 \text{ K/min}$ ,  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) posterior a la quimisorción de  $2\% \text{CH}_3\text{OH}/2\% \text{H}_2\text{O}$  en He a  $373 \text{ K}$ , sobre los soportes: a)  $\text{CeO}_2$ , b)  $\text{ZnO-CeO}_2$ , c)  $\text{ZnO/CeO}_2$  y d)  $\text{ZnO}$ .

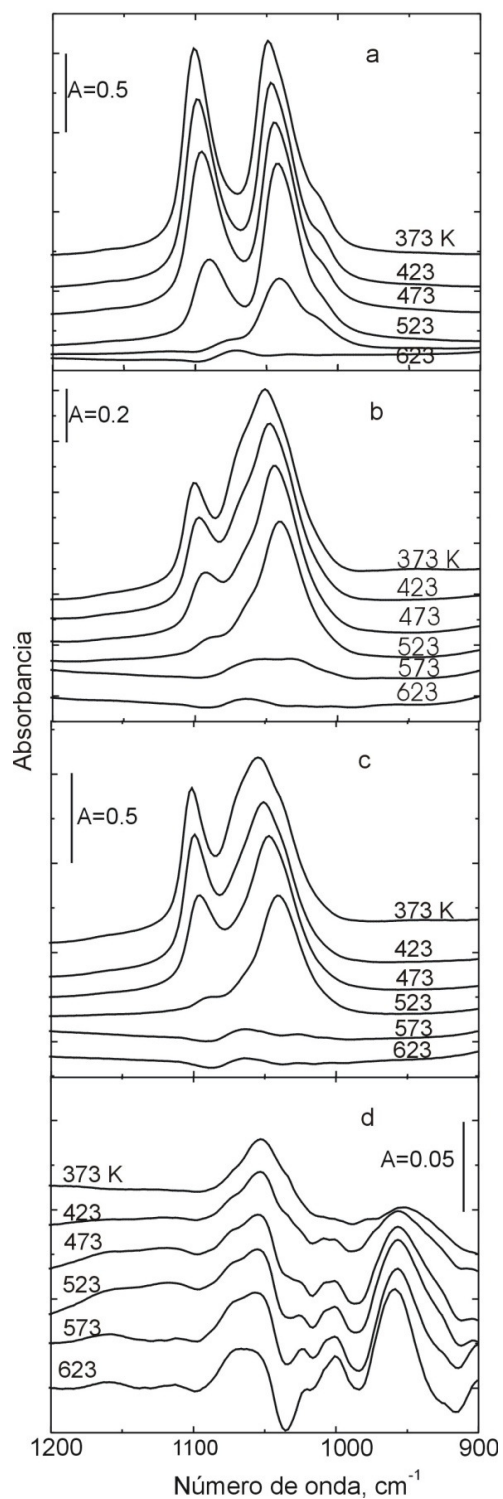


Figura 5.36. Espectros obtenidos en la región  $\nu(\text{CO})$  durante la rampa de temperatura (5 K/min, 50  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) posterior a la quimisorción de 2% $\text{CH}_3\text{OH}/2\%\text{H}_2\text{O}$  en He a 373 K, sobre los soportes: a)  $\text{CeO}_2$ , b)  $\text{ZnO-CeO}_2$ , c)  $\text{ZnO/CeO}_2$  y d)  $\text{ZnO}$ .

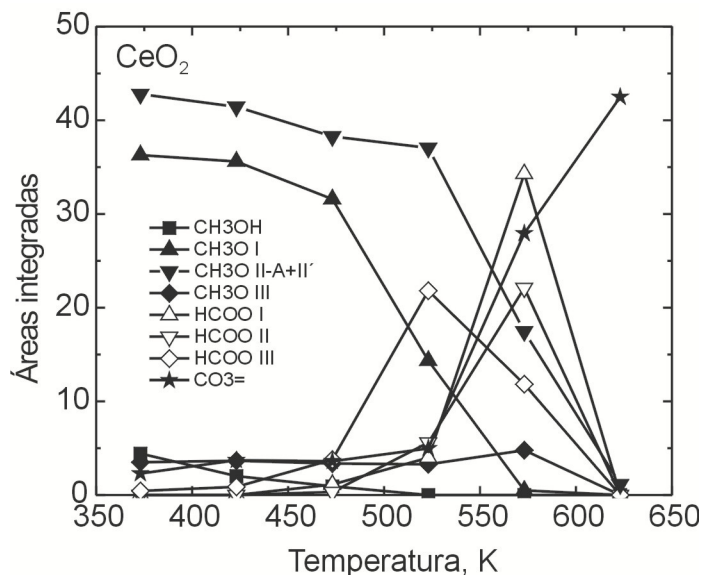


Figura 5.37. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las especies CH<sub>3</sub>OHs (1040 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> (tipo I, 1100 cm<sup>-1</sup>; tipo II-A+II', 1080 cm<sup>-1</sup> y tipo III, 1035 cm<sup>-1</sup>), HCOO<sup>-</sup> (tipo I, 1580 cm<sup>-1</sup>; tipo II, 1560 cm<sup>-1</sup> y tipo III, 1550 cm<sup>-1</sup>) y (poli+bi-)CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (1460-1300 cm<sup>-1</sup>) sobre CeO<sub>2</sub>.

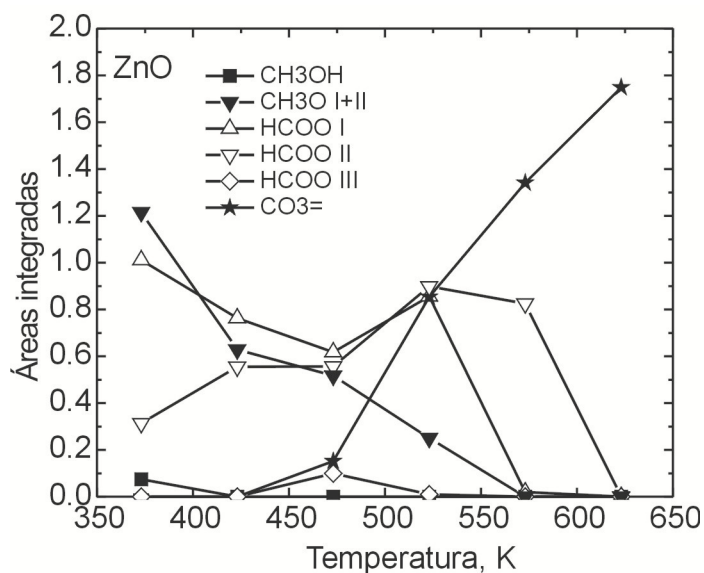


Figura 5.38. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las especies CH<sub>3</sub>OHs (1040 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> (tipo II, 1060 cm<sup>-1</sup>), HCOO<sup>-</sup> (tipo I, 1580 cm<sup>-1</sup>; tipo II, 1560 cm<sup>-1</sup> y tipo III, 1550 cm<sup>-1</sup>) y (poli+bi-)CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (1521 y 1321 cm<sup>-1</sup>) sobre ZnO.

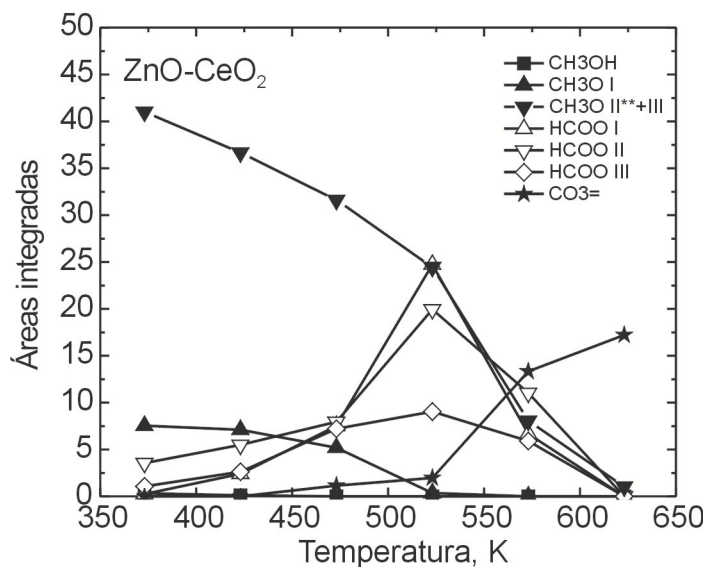


Figura 5.39. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las especies CH<sub>3</sub>OHs (1040 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> [tipo I en CeO<sub>2</sub>, 1100 cm<sup>-1</sup>; tipo II\*\*+III (corresponde a tipo I y II en ZnO y tipos II-A y II' + III en CeO<sub>2</sub>) en la región 1080-1010 cm<sup>-1</sup>], HCOO<sup>-</sup> (tipo I, 1580 cm<sup>-1</sup>; tipo II, 1560 cm<sup>-1</sup> y tipo III, 1550 cm<sup>-1</sup>) y (poli-+bi-)CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (460-1300 cm<sup>-1</sup>) sobre ZnO-CeO<sub>2</sub>.

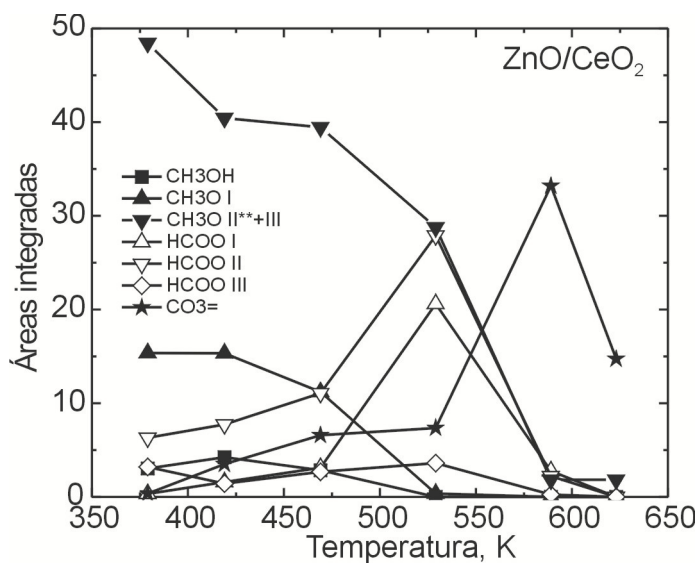


Figura 5.40. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las especies CH<sub>3</sub>OHs (1040 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> [tipo I en CeO<sub>2</sub>, 1100 cm<sup>-1</sup>; tipo II\*\*+III (corresponde a tipo I y II en ZnO y tipos II-A y II' + III en CeO<sub>2</sub>) en la región 1080-1010 cm<sup>-1</sup>], HCOO<sup>-</sup> (tipo I, 1580 cm<sup>-1</sup>; tipo II, 1560 cm<sup>-1</sup> y tipo III, 1550 cm<sup>-1</sup>) y (poli-+bi-)CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (460-1300 cm<sup>-1</sup>) sobre ZnO/CeO<sub>2</sub>.

---

Sobre  $\text{CeO}_2$  se observaron para todas las especies las mismas tendencias descritas cuando se adsorbió sólo metanol (comparar Figuras 5.37 y 5.13). Los metóxidos tipo I y II, los más abundantes, redujeron su concentración a lo largo de todo el proceso de calentamiento, si bien los del tipo I fueron los primeros en eliminarse por completo. Una reducción más abrupta de estos metóxidos ocurrió a partir de aproximadamente 473 y 530 K, respectivamente, tal como sucedió con la absorción de metanol en ausencia de agua. Los metóxidos III, en menor concentración y menos reactivos a su vez que los anteriores, se eliminaron por completo a temperaturas superiores a los 600 K. (Figuras 5.36 a y Fig. 5.37).

Los formiatos comenzaron a distinguirse progresivamente. A los 523 K se observó la máxima cantidad de formiato tipo III, mientras que los formiatos tipo I y tipo II presentaron un máximo en 573 K, similar a lo observado durante el TPSR de metanol solo sobre ceria pura.

La evolución comparativa de las señales sugiere que los metóxidos tipo I se convierten en formiatos tipo III, y que existe interconversión entre los diferentes formiatos, sugiriéndose que los de tipo III son más estables y que pueden transformarse a los de tipo I y/o II sólo después de incrementarse la temperatura.

Posteriormente, por encima de 570 K, la concentración de formiatos disminuyó y esto se correspondió con el incremento de las señales asignadas a carbonatos, las únicas especies remanentes sobre el sólido a 623 K.

Por su parte, sobre  $\text{ZnO}$  (Figuras 5.36 d y 5.38), los metóxidos se encontraron en una concentración inferior a la observada cuando el material se expuso solamente a metanol, y no se observó metanol molecular remanente. La concentración de estos metóxidos disminuyó progresivamente en todo el rango de temperaturas estudiado. Las especies formiato (tipo I y II), en cambio, se generaron en cantidades crecientes con el aumento de la temperatura, presentando un máximo a aproximadamente 523 K (Figuras 5.35 d y 5.38). Finalmente, por arriba de 550 K, estos formiatos se descompusieron. Los formiatos tipo III no pudieron detectarse casi a lo largo del TPSR. Los grupos carbonato fueron identificados desde 473 K. A medida que se aumentó la temperatura, se pudo detectar también la generación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en la fase gas, que fueron barridos con la corriente de He. La cantidad de carbonatos superficiales remanentes al final de la TPSR fue sustancialmente menor que cuando la adsorción de metanol no involucró agua en la

---

alimentación, en parte porque el material fue expuesto a una concentración de tan solo 2%CH<sub>3</sub>OH en helio.

En el caso de los materiales compuestos (Figura 5.34-5.36 b y c) se encontraron señales asignadas a los metóxidos tipo I y II\*\*. La evolución de la intensidad de estas señales integradas en función de la temperatura se puede observar en las Figuras 5.39 y 5.40. En ambas muestras conteniendo ZnO y CeO<sub>2</sub>, se observó que los metóxidos se eliminan constantemente con el incremento de la temperatura, siendo más abrupta la descomposición de estas especies luego de 450 K, como en el caso de la adsorción de metanol puro.

Por su parte, los grupos formiato incrementaron su concentración a medida que se transformaban las especies metóxidos. En particular, los de los tipos I y II fueron los más abundantes sobre ambos óxidos compuestos. La máxima concentración de cualquiera de estos formiatos se logró a 523 K y su evolución, una vez más, se asemejó a la observada luego de la adsorción de metanol en ausencia de agua. Es evidente que la incorporación de ZnO a la ceria induce la formación más anticipada de los formiatos de tipo I y II, y una menor concentración y descomposición más temprana de formiatos tipo III.

Por último -y nuevamente- con la eliminación de las especies formiatos, pasados los 523 K, se observó la generación franca de especies carbonatos superficiales.

### 5.3.2.2 Catalizadores

#### *Adsorción*

En la Figura 5.41 se muestran los espectros IR obtenidos luego de la adsorción de metanol y agua (2% cada uno, en He) y posterior barrido en He (10 min), a 373 K, sobre los catalizadores de Pd soportado en los óxidos puros de cinc y cerio, en los materiales *composites* y en sílice. En la Figura 5.42 se muestran ampliadas las regiones de interés de los espectros de cada material restados respecto de los de las muestras 'limpias', como en los casos anteriores. En general, se observó la presencia de especies metóxido, Pd-CO y formiato, siendo estas últimas las especies encontradas en mayor cuantía respecto de las observadas sobre los soportes sin el agregado de Pd, en todos los catalizadores evaluados.

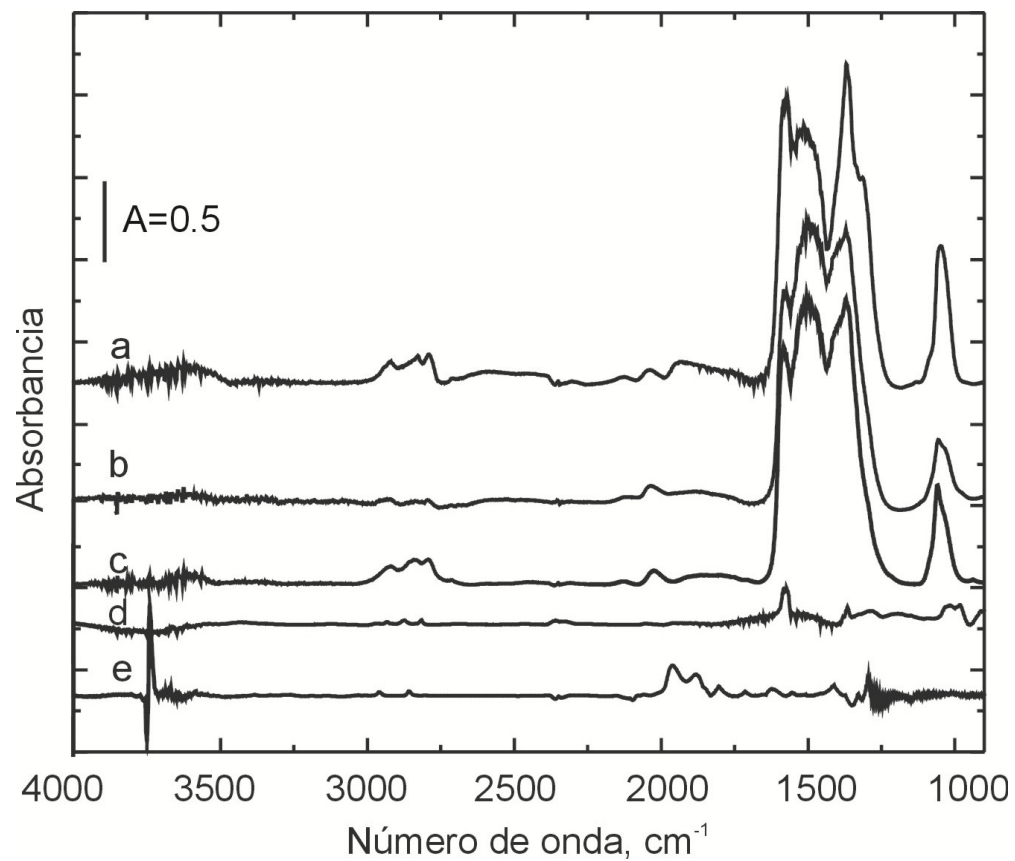


Figura 5.41. Espectros obtenidos luego de la adsorción de 2%CH<sub>3</sub>OH/2%H<sub>2</sub>O en He, con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min), a 373 K sobre los catalizadores: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>, d) Pd/ZnO y e) Pd/SiO<sub>2</sub>.



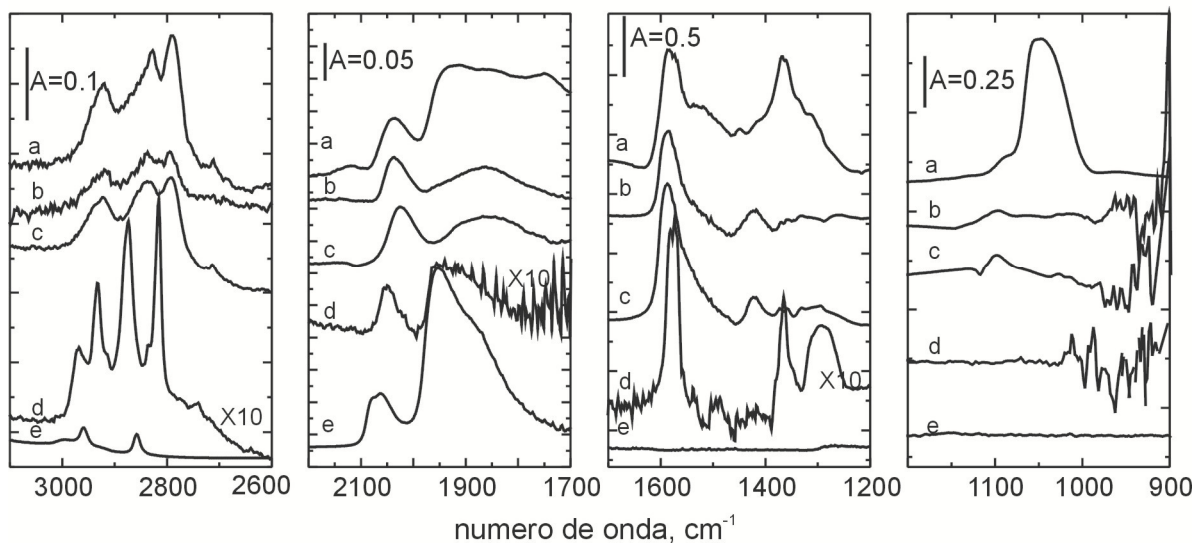


Figura 5.42. Espectros sustracción obtenidos luego de la adsorción de 2%CH<sub>3</sub>OH + 2%H<sub>2</sub>O en He, con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min), a 373 K, restados del correspondiente espectro anterior a la quimisorción de metanol/agua ('muestra limpia'), a 373 K, sobre los catalizadores: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) /Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>, d) Pd/ZnO (x10) y e) Pd/SiO<sub>2</sub>.

---

El mayor cubrimiento observable de especies formiatos permite inferir, nuevamente, que la presencia de Pd facilitó la transformación de los metóxidos a formiatos, tal como en el caso de la quimisorción de metanol en ausencia de agua. Más aún, es posible sugerir que las superficies hidroxiladas de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZnO}$  vieron facilitada la formación de formiatos a 373 K en presencia de Pd.

A esta temperatura, las especies metóxidos tipo II y tipo III se presentaron en mayor cantidad que los grupos tipo I sobre la muestra de  $\text{Pd/CeO}_2$ , mientras que sobre  $\text{Pd/ZnO}$  sólo se detectaron muy débilmente metóxidos tipo II (Figura 5.42, trazas a y d, respectivamente). Estas observaciones, junto con lo analizado en las secciones anteriores, permiten sugerir fuertemente que las especies metóxidos lineales (tipo I) fueron las más reactivas. Por su parte, los formiatos que se generaron sobre ambos catalizadores,  $\text{Pd/CeO}_2$  y  $\text{Pd/ZnO}$ , fueron de tipo I y II, y sus concentraciones fueron superiores a las encontradas en ausencia del metal noble (comparar con Figura 5.33, trazas a y d).

Las señales registradas a 373 K en las muestras *composites* mostraron la presencia de metóxidos, CO quimisorbido y formiatos. Una vez más, las especies metóxidos tipo I observables fueron de muy baja intensidad, indicando la elevada reactividad de dicha especie a 373 K.

Mientras, el pico de las de tipo II\*\* mostró claramente que no se detecta la señal de metóxido tipo I sobre  $\text{ZnO}$ , sugiriendo que sólo quedan como remanente las tipo II-A y II' sobre óxido de cerio y tipo II sobre óxido de cinc. Los grupos formiatos producidos sobre los soportes fueron de tipo I y tipo II (y algo de tipo III), con preponderancia de los primeros para el material con mayor fracción superficial de  $\text{ZnO}$  ( $\text{Pd/ZnO-CeO}_2$ ).

En la región IR donde aparecen las vibraciones características de los carbonatos se observó un complejo espectro, lo que dificultó su identificación. No obstante, en términos generales se registró la presencia de carbonatos de diferentes tipos (poli- y bidentados), similares a los encontrados durante la quimisorción de metanol.

Asimismo, sobre las muestras que contenían  $\text{ZnO}$ , se observó la eliminación de carbonatos polidentados a 373 K (indicado por las bandas negativas del espectro sustracción). La presencia de agua parece haber facilitado la eliminación de los carbonatos sobre el óxido de cinc.

Finalmente, como se indicara, se observó la quimisorción de CO generado *in situ*, lo cual permitió revelar la naturaleza de las partículas metálicas de paladio (Figura 5.42). Las

---

señales centradas en 2040, 1945 y 1917  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron a CO quimisorbido de forma lineal  $\text{CO}_L$ , puenteada  $\text{CO}_B$  y tricoordinada (*hollow*)  $\text{CO}_H$  sobre el Pd, respectivamente como ya ha sido ampliamente tratado en esta tesis (Capítulo III). Asimismo se apreció la presencia de dos señales débiles en 2710 y 1750  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a los estiramientos de CH y CO de formilos sobre las partículas de Pd. Conviene destacar que cada vez que el Pd estuvo presente se registró la presencia de formilos sobre la superficie de los materiales catalíticos.

### *TPSR*

Las regiones relevantes de los espectros obtenidos al calentar progresivamente los catalizadores, restados de las respectivas muestras limpias, se indican en las Figuras 5.43-5.46. Los espectros completos pueden encontrarse en el Anexo 2. La evolución térmica de las señales integradas se presenta en las Figuras 5.47-5.50 para cada uno de los catalizadores empleados en este estudio. Sobre el catalizador de Pd/CeO<sub>2</sub> (Figura 5.47), las especies metóxido (tipos II y III) disminuyeron continuamente su concentración en la superficie. Los del tipo III ya no pudieron observarse por encima de 473 K. En el caso del soporte puro, CeO<sub>2</sub>, las señales correspondientes a los metóxidos se desvanecieron sólo a temperaturas superiores a 600 K, mientras que en presencia del Pd la cantidad remanente a 473 K era ya solo un 20% de la inicial. De esta forma, y una vez más, se pudo afirmar que el paladio aceleró el proceso de deshidrogenación-oxidación de estos fragmentos carbonáceos. Los grupos formiato tipos I y II sobre Pd/CeO<sub>2</sub> se eliminaron también con el incremento de la temperatura pero en un grado diferente que el de los metóxidos, para desaparecer por encima de 523 K. A su vez, este proceso fue acompañado por la formación de especies carbonatos (por lo que las señales de los metóxidos observadas son dinámicas, representativas de su formación desde los grupos metóxido y su descomposición oxidativa a carbonatos). La cantidad final de carbonatos formados a la temperatura final, 623 K, fue similar a la encontrada sobre el soporte puro, pero cabe apuntar que ya a 523 K se tenía dicha cantidad final sobre la superficie del catalizador. Sobre Pd/ZnO (Figuras 5.43-5.46d y 5.48) se observó que la desaparición de los grupos metoxi fue acompañada por el incremento de formiatos tipo II, mientras que la concentración de especies formiato de tipo I fue casi constante hasta 523 K.

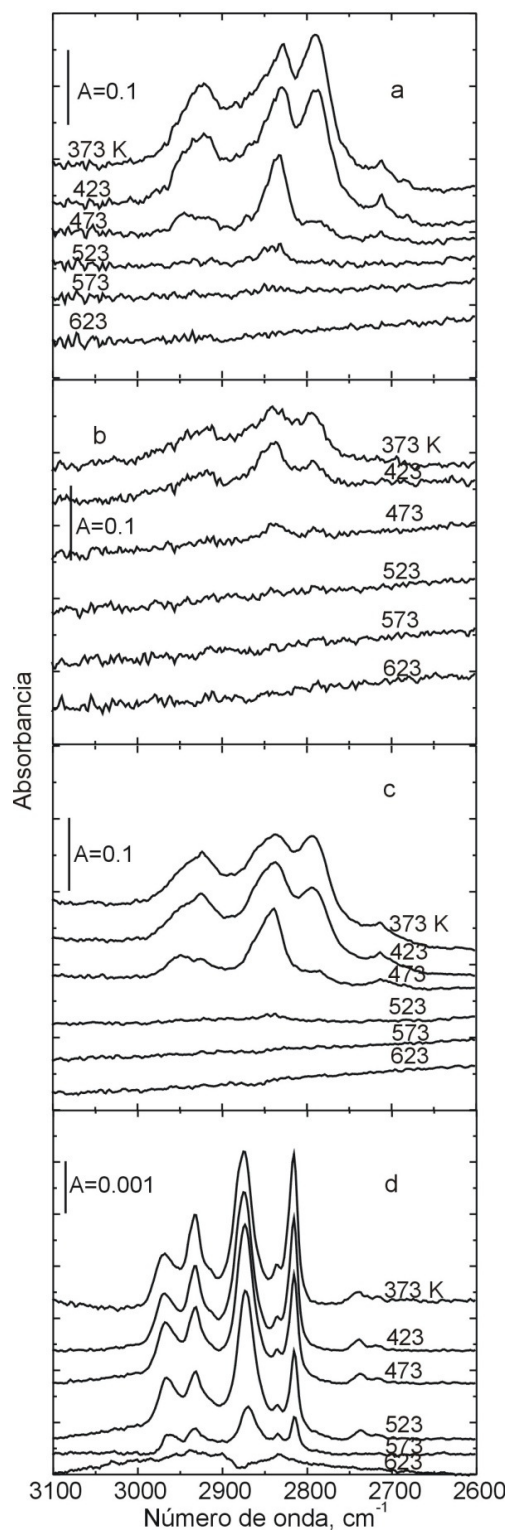


Figura 5.43. Espectros obtenidos en la región  $\nu(\text{CH})$  durante la rampa de temperatura (5 K/min, 50  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) posterior a la quimisorción de 2%CH<sub>3</sub>OH/2%H<sub>2</sub>O en He a 373 K, sobre los catalizadores: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) Pd/ZnO.

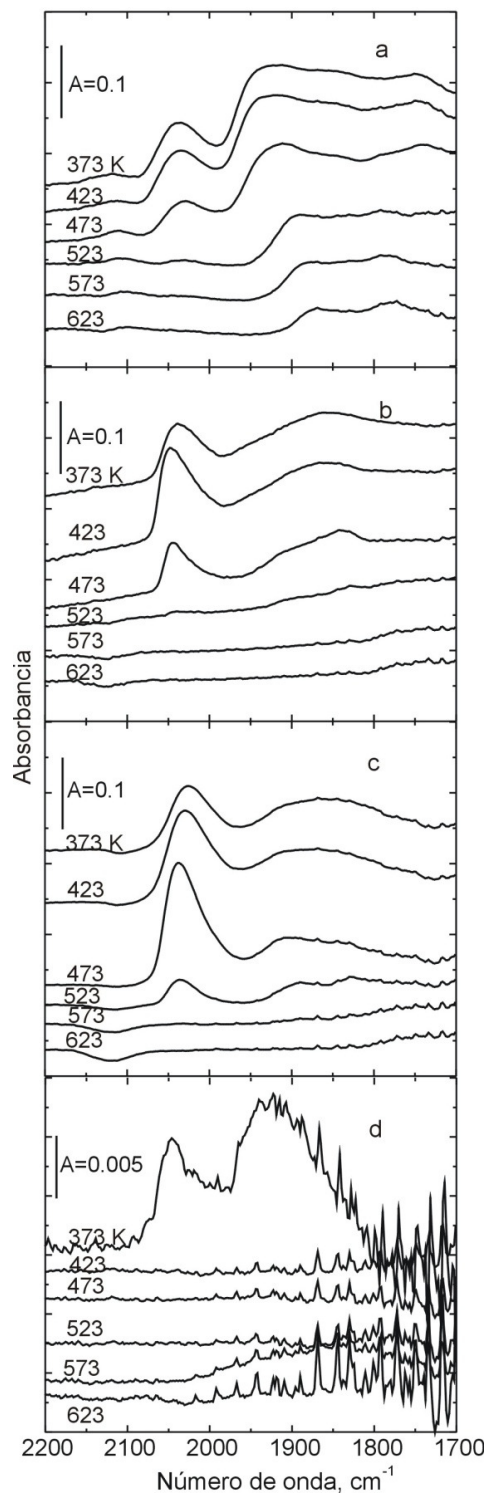


Figura 5.44. Espectros obtenidos en la región  $\nu(\text{CO})$  durante la rampa de temperatura (5 K/min, 50  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) posterior a la quimisorción de 2%CH<sub>3</sub>OH/2%H<sub>2</sub>O en He a 373 K, sobre los catalizadores: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) Pd/ZnO.

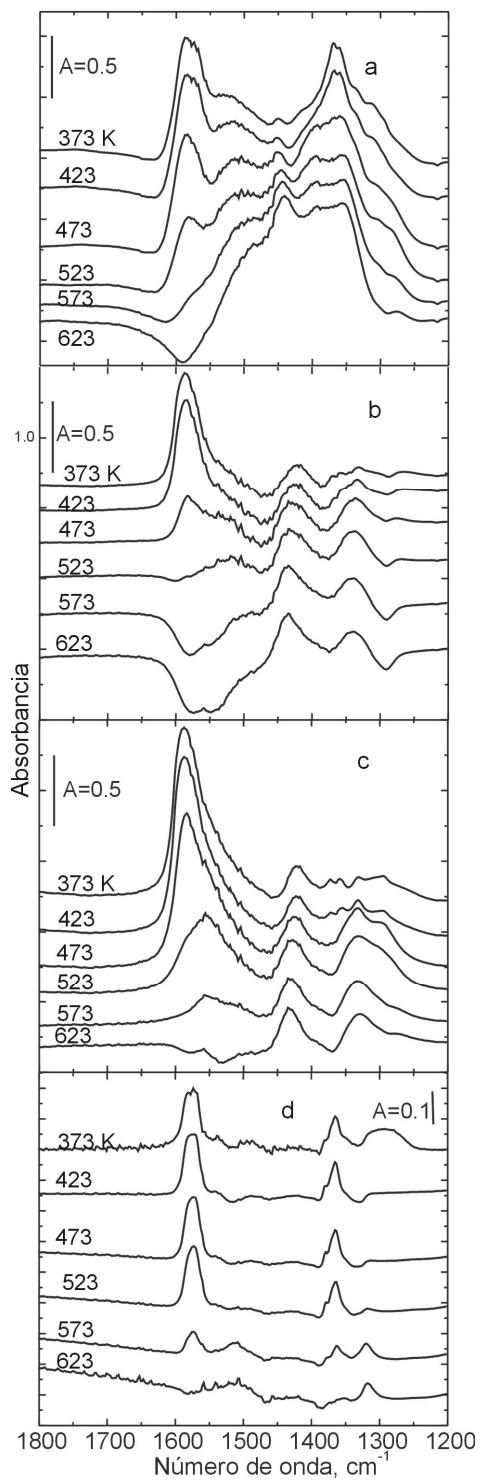


Figura 5.45. Espectros obtenidos en la región  $\nu(\text{OCO})$  durante la rampa de temperatura (5 K/min,  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) posterior a la quimisorción de 2%CH<sub>3</sub>OH/2%H<sub>2</sub>O en He a 373 K, sobre los catalizadores: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) Pd/ZnO.

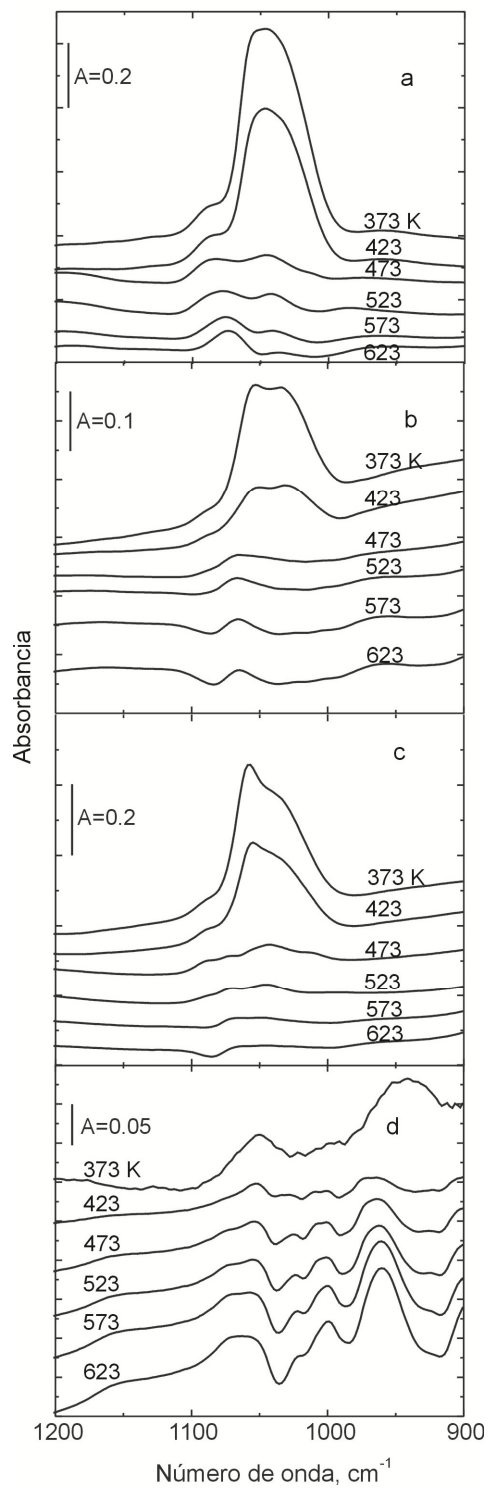


Figura 5.46. Espectros obtenidos en la región  $\nu(\text{OC})$  durante la rampa de temperatura (5 K/min, 50  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) posterior a la quimisorción de 2%CH<sub>3</sub>OH/2%H<sub>2</sub>O en He a 373 K, sobre los catalizadores: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y d) Pd/ZnO.

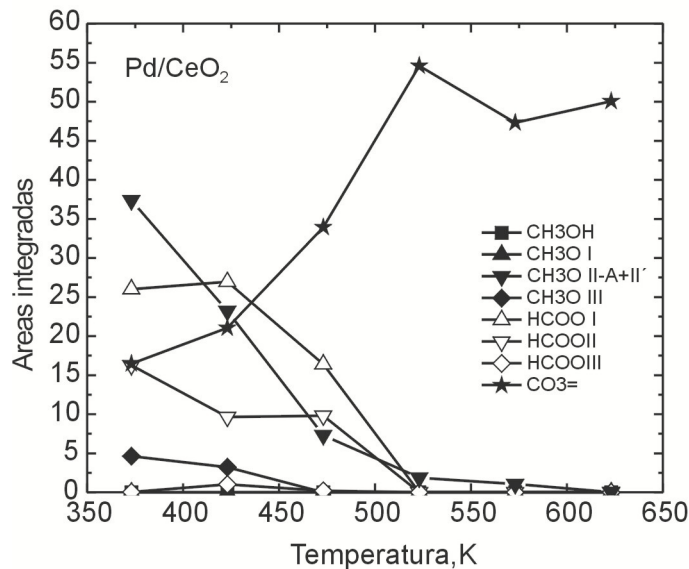


Figura 5.47. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las especies CH<sub>3</sub>OHs (1040 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> (tipo I, 1100 cm<sup>-1</sup>; tipo II-A+ II', 1080-1060 cm<sup>-1</sup> y tipo III, 1035 cm<sup>-1</sup>), HCOO<sup>-</sup> (tipo I, 1580 cm<sup>-1</sup>; tipo II, 1560 cm<sup>-1</sup> y tipo III, 1550 cm<sup>-1</sup>) y (poli-+bi-)CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (1460-1300 cm<sup>-1</sup>) sobre Pd/CeO<sub>2</sub>.

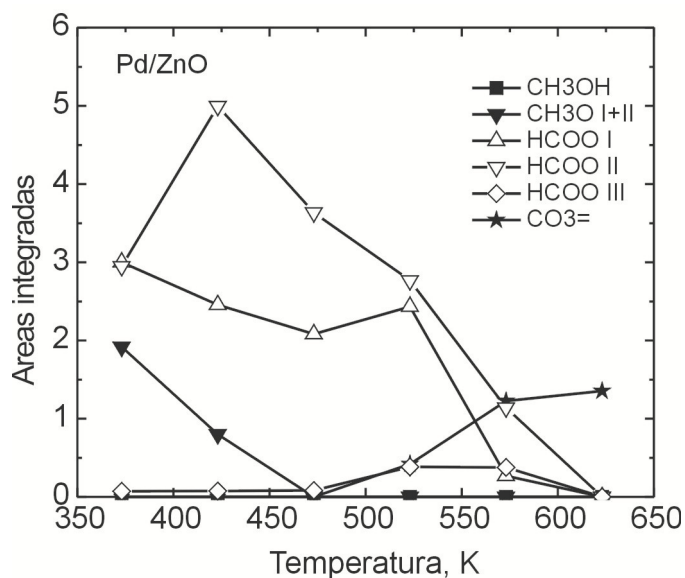


Figura 5.48. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las especies CH<sub>3</sub>OHs (1040 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> (tipo II, 1070 cm<sup>-1</sup>), HCOO<sup>-</sup> (tipo I, 1580 cm<sup>-1</sup>; tipo II, 1560 cm<sup>-1</sup> y tipo III, 1550 cm<sup>-1</sup>) y (poli-+bi-)CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (1520-1320 cm<sup>-1</sup>) sobre Pd/ZnO.



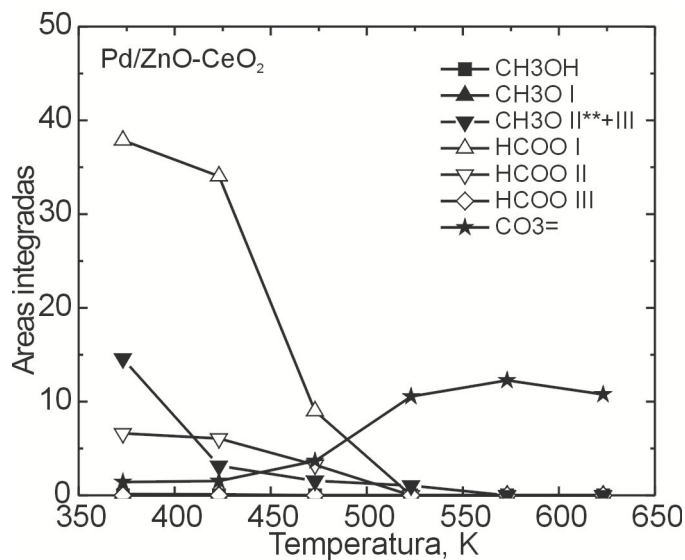


Figura 5.49. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las especies CH<sub>3</sub>OHs (1040 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> (tipo I, 1100 cm<sup>-1</sup>; tipo II\*\*+III, 1080-1010 cm<sup>-1</sup>), HCOO<sup>-</sup> (tipo I, 1580 cm<sup>-1</sup>; tipo II, 1560 cm<sup>-1</sup> y tipo III, 1550 cm<sup>-1</sup>) y (poli-+bi-)CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (1460-1300 cm<sup>-1</sup>) sobre Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>.

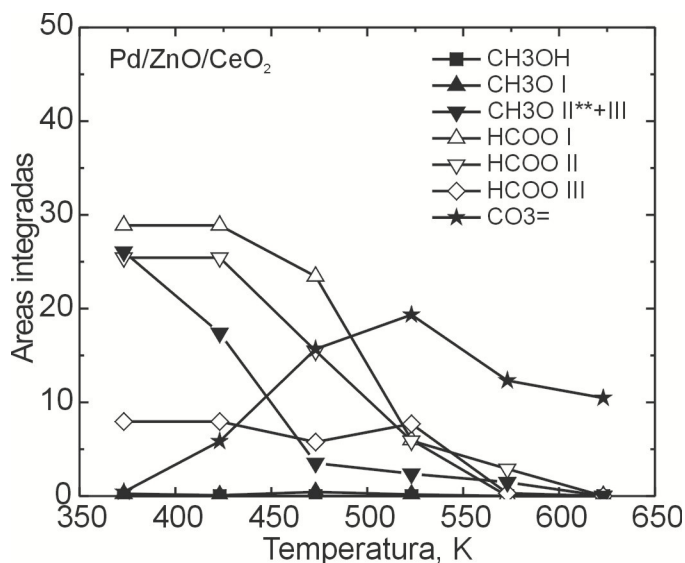


Figura 5.50. Evolución con la temperatura de las áreas integradas de las especies CH<sub>3</sub>OHs (1040 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> (tipo I, 1100 cm<sup>-1</sup>; tipo II\*\*+III, 1080-1010 cm<sup>-1</sup>), HCOO<sup>-</sup> (tipo I, 1580 cm<sup>-1</sup>; tipo II, 1560 cm<sup>-1</sup> y tipo III, 1550 cm<sup>-1</sup>) y (poli-+bi-)CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (1460-1300 cm<sup>-1</sup>) sobre Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>.

Por encima de esta última temperatura, ambos grupos formiato tendieron a eliminarse progresivamente de manera conjunta. Estas características fueron similares a lo que ocurrió en el TPSR de metanol puro sobre el mismo catalizador (ver Figura 5.29). Tal como en el caso del Pd/CeO<sub>2</sub>, la generación de formiatos sobre Pd/ZnO estuvo favorecida por la presencia del metal noble.

Las Figuras 5.43-5.46 b y c muestran los espectros registrados durante la TPSR sobre los catalizadores de Pd soportado sobre los óxidos compuestos (ZnO-CeO<sub>2</sub> y ZnO/CeO<sub>2</sub>) luego de la adsorción de la mezcla equimolar de metanol y agua a 373 K. La evolución con la temperatura de las áreas integradas de las especies generadas se muestra en las Figuras 5.49 y 5.50. Los grupos metóxidos (probablemente sólo tipo II y III sobre CeO<sub>2</sub>, y tipo II sobre ZnO), desaparecen por completo a 473 K. La ausencia de las especies metóxido tipo I sobre el CeO<sub>2</sub> y el ZnO en los catalizadores compuestos sugirió, nuevamente, que este tipo es el más reactivo (o menos estable térmicamente) de la especie.

Ahora bien, los formiatos tipo I y II mantuvieron sus concentraciones hasta 423 K, comenzando a disminuir a temperaturas superiores, es decir, cuando prácticamente se agotaron los metóxidos superficiales. Cualitativamente, las formas que presentaron las curvas de evolución de formiatos y carbonatos, sugiere una vez más la formación de estos últimos a expensas de los primeros.

La descomposición de los formiatos nuevamente se vio acompañada de la generación de especies carbonato, que se hicieron visibles a partir de 523 K sobre las superficies de los óxidos *composites* y la posterior liberación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (principalmente en Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>).

Como se indicó en la sección anterior de adsorción de metanol/agua sobre los catalizadores, la presencia del paladio produjo CO, cuya adsorción sobre Pd es la responsable de las bandas atribuidas a sus diferentes coordinaciones sobre la superficie del metal noble (CO<sub>L</sub> y CO<sub>B+H</sub>) (Figura 5.44) y de formilo (HCO), sobre todas las muestras de catalizadores evaluados. Las bandas de Pd-CO disminuyeron su intensidad con el aumento de la temperatura, y permanecieron retenidas hasta al menos los 513 K. La evolución de las especies CO<sub>L</sub> y CO<sub>B+H</sub> en Pd/CeO<sub>2</sub>, imitó la evolución registrada en Pd/SiO<sub>2</sub>, es decir primero se eliminaron las especies CO<sub>L</sub> y posteriormente las CO<sub>B+H</sub>.

Por otro lado, sobre los catalizadores que contienen cerio y cinc, el cubrimiento superficial de monóxido de carbono adsorbido en forma puenteada en la superficie del paladio

disminuyó sistemáticamente con el aumento de la temperatura. Mientras tanto el cubrimiento asignado a las especies  $\text{CO}_L$  primero se incrementó hasta aproximadamente 423-473 K y luego disminuyó para finalmente desaparecer por encima de 573 K. Otra vez cabe aquí la interpretación de que este es un comportamiento típico de superficies bimetalicas de PdZn que se reestructuran con la variación de la temperatura.

Sobre el Pd/ZnO la evolución térmica de CO adsorbido (lineal y/o puenteado) y la generación de pequeñas señales asignadas a HCO ( $2710\text{ cm}^{-1}$ ) no se pudieron registrar, debido a la baja sensibilidad espectroscópica de este material.

### 5.3.3 Reformado de metanol con vapor de agua en condiciones *in situ*

Durante la quimisorción de metanol y agua a 423 K se observaron espectros con múltiples señales debidas, en parte, a la presencia de ambos reactivos en la fase gas, que complejizaron el análisis, como se muestra en la Figura 5.51.

No obstante, la Figura 5.52 exhibe –bien resuelta- la región del espectro que corresponde a la quimisorción del monóxido de carbono generado en condiciones de SRM *in situ* sobre sitios  $\text{Pd}^0$  ( $2200\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ) luego de 30 min de exposición a la mezcla reaccionante metanol:agua= 1:1 mol/mol (2% de cada uno de los reactivos en He,  $50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ) sobre los catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub>, Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>, en los diferentes escalones de temperatura de las experiencias. Es posible entonces emplear el CO generado *in situ*, como resultado de la descomposición de metanol en la superficie, como molécula-sonda para evaluar la superficie de los cristalitos metálicos vía su adsorción sobre Pd. Si bien no se conoce con exactitud la presión parcial del CO, la cantidad producida por todos los catalizadores fue suficiente para caracterizar el ‘status’ superficial de las partículas metálicas en condiciones de reacción SRM. *Ex profeso* no se realizó esta experiencia sobre Pd/ZnO, debido a la baja sensibilidad espectroscópica del óxido de cinc (baja superficie específica,  $8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ).

A lo largo de cada escalón de temperatura, bajo exposición a la mezcla reaccionante no se observaron modificaciones espectrales relevantes en la zona de estiramiento [ $\nu(\text{CO})$ ] de los enlaces Pd-CO. Por esta razón, solo se muestran los espectros adquiridos luego de 30 min de reacción.

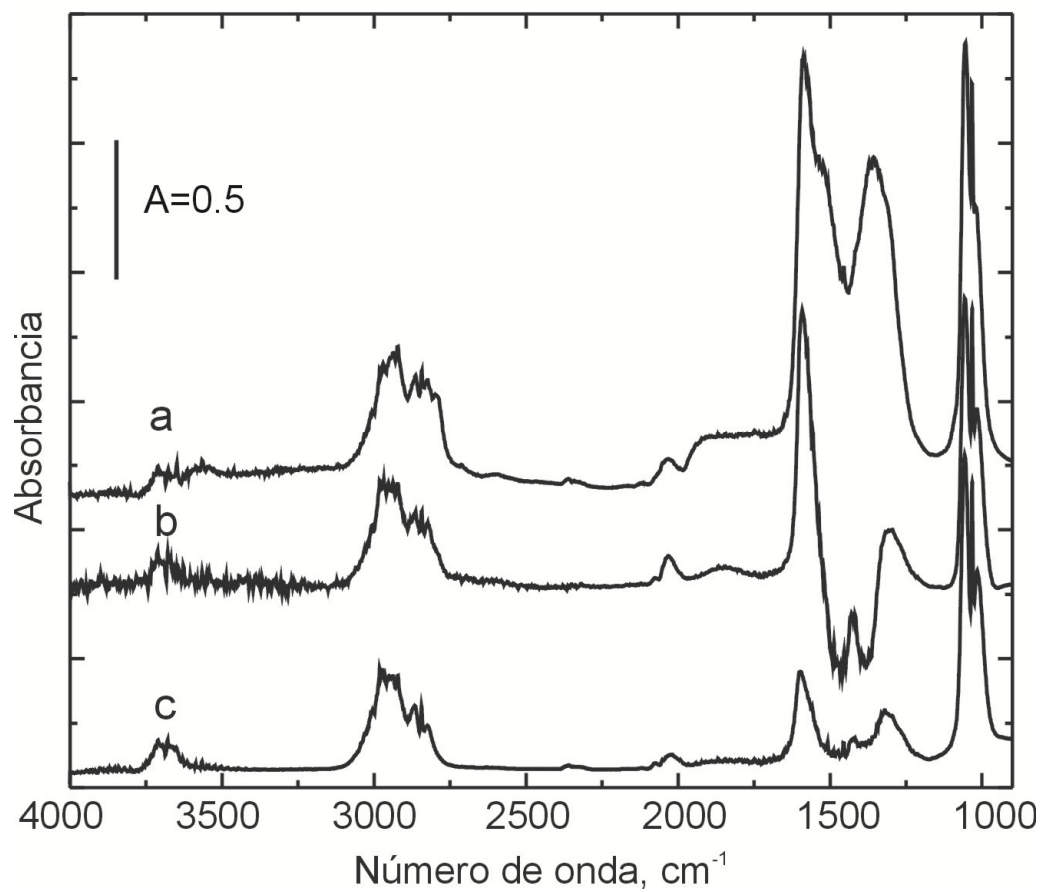


Figura 5.51. Espectros sustracción obtenidos durante la adsorción/reacción de metanol y agua ( $2\%CH_3OH/2\%H_2O/He$ ,  $50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ) a 423 K sobre los catalizadores luego de 30 min: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>, c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>.

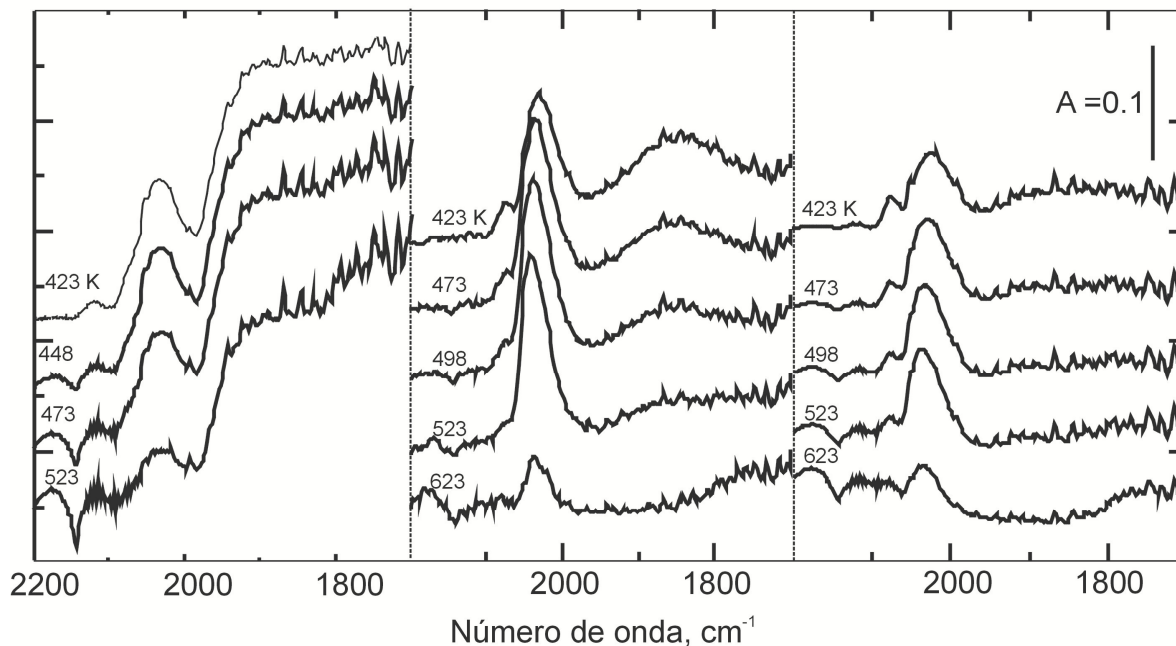


Figura 5.52. Región 2200-1700  $\text{cm}^{-1}$  del espectro sustracción tomado en condiciones de reacción SRM (2% $\text{CH}_3\text{OH}/2\%\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ ,  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) al cabo de 30 min de exposición sobre los catalizadores: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>. En la figura se indica la temperatura en cual se registró cada espectro.

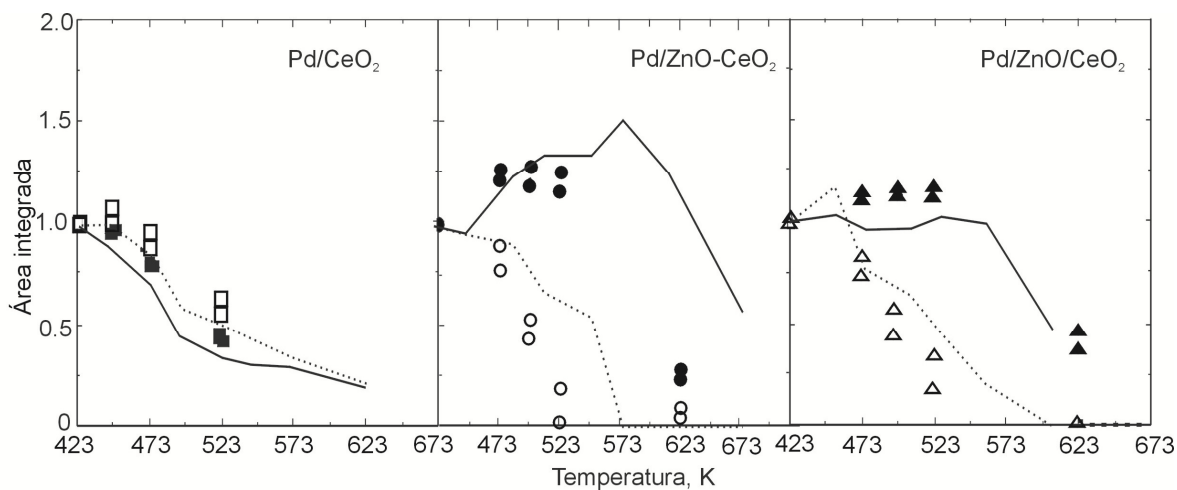


Figura 5.53. Evolución térmica de las áreas integradas de las bandas de quimisorción de CO durante las experiencias de SRM *in situ*:  $\Sigma \text{CO}_L$  (símbolos llenos) y  $\Sigma \text{CO}_{B+H}$  (símbolos vacíos). En líneas se indican los resultados de TPA-CO (Capítulo III):  $\Sigma \text{CO}_L$  (líneas llenas) y  $\Sigma \text{CO}_{B+H}$  (líneas de trazos).

---

Como se puede ver en la Figura 5.52, el catalizador de Pd/CeO<sub>2</sub> presentó las bandas típicas esperables de CO<sub>L</sub> y CO<sub>B+H</sub>, debidas a la adsorción de CO sobre Pd, las que disminuyen su intensidad con el incremento de la temperatura. En cambio, los catalizadores que contienen en su formulación tanto Pd como ZnO mostraron durante el SRM *in situ* un comportamiento particular, similar al ya discutido en el Capítulo III en las experiencias de TPA-CO y en los experimentos de TPSR de metanol. Es decir, los catalizadores Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>, pre-reducidos a 623 K y expuestos a condiciones de SRM *in situ*, revelaron el crecimiento de la señal de CO<sub>L</sub> con el aumento de la temperatura de reacción, mientras que la banda de CO<sub>B+H</sub> desapareció a partir de 523 K. Esto sugiere que bajo condiciones de reacción los cristallitos metálicos se reestructuran y los sitios superficiales de Pd se ‘aislan’ con el aumento de la temperatura, probablemente debido a la formación de superficies bimetálicas PdZn.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, en la Figura 5.53 se representó en una misma grafica el desarrollo de las áreas IR integradas correspondientes a las sumas de CO<sub>L</sub> y de CO<sub>B+H</sub> en condiciones SRM *in situ* a las diferentes temperaturas.

Como referencia, se representaron además las evoluciones térmicas de dichas áreas integradas durante los experimentos de adsorción de monóxido de carbono a temperatura programada (TPA-CO) descritos en el Capítulo III. En ambos experimentos, los datos se normalizaron a los valores de las intensidades integradas respectivas encontradas a 423 K para cada tipo de área (de CO<sub>L</sub> y de CO<sub>B+H</sub>). Si bien no hay una superposición exacta entre los resultados de SRM y TPA-CO, la Figura 5.53 pone de manifiesto tendencias equivalentes para cristallitos de Pd puro y aquellos donde se ha sugerido la formación de aleación PdZn.

Las Figuras 5.54-5.56 muestran los espectros de los catalizadores luego de haber sido expuestos a SRM y después de que la mezcla reaccionante fuera barrida de la celda con He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) durante 5 min, a cada temperatura. Las Figuras 5.57 y 5.58 presentan las regiones ν(CO) y ν(OCO) ampliadas de tales espectros. Asimismo, la Figura 5.59 exhibe la evolución de las áreas asignadas a las especies formiato en los espectros luego del barrido con He.

El análisis de estas figuras indicó que, aún luego del barrido de la celda con el gas inerte las especies CO y CHO quimisorbidas sobre el Pd permanecen retenidas, principalmente sobre Pd/CeO<sub>2</sub>. Esto sugiere que la presencia de ensembles de Pd, es decir el Pd no aislado, produjo que el metanol se descomponga generando CO e H<sub>2</sub>. Nuevamente, el CO

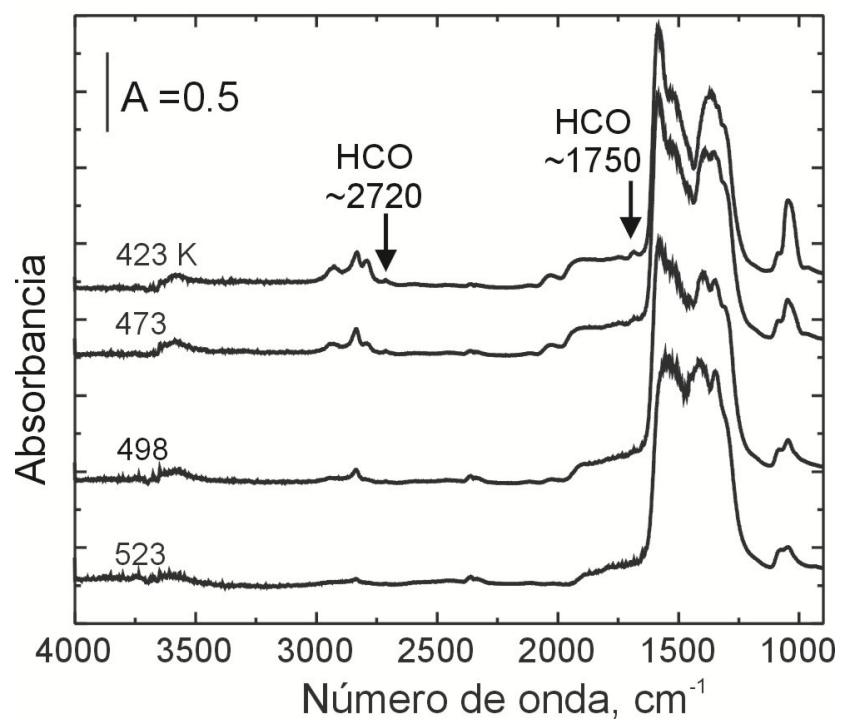


Figura 5.54. Espectros sustracción luego del barrido con He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 5 min), después de la exposición a metanol/agua (relación  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=1 \text{ mol/mol}$ ) a diferentes temperaturas sobre Pd/CeO<sub>2</sub>.

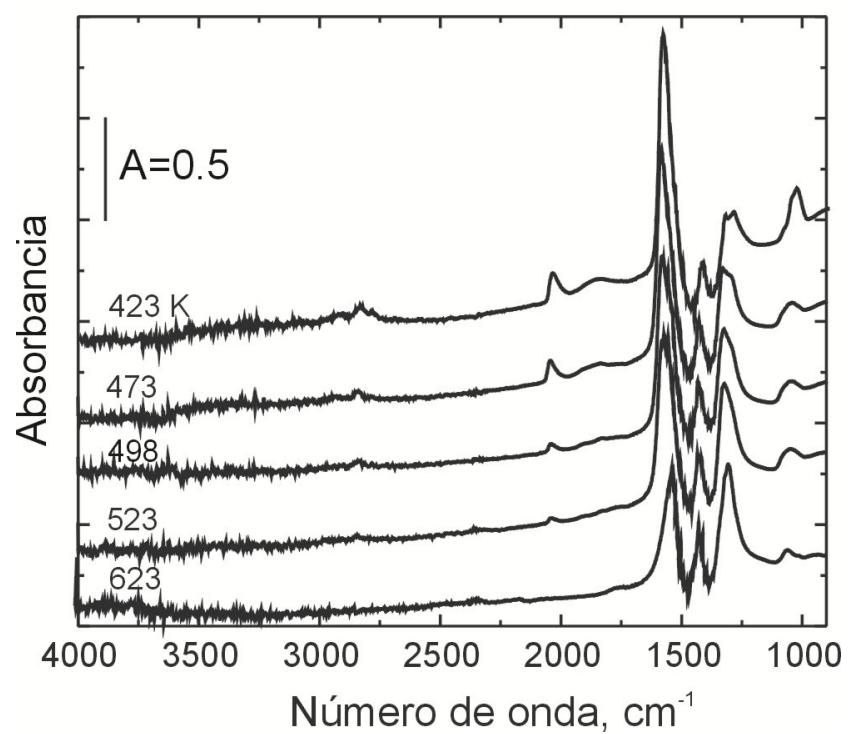


Figura 5.55. Espectros sustracción luego del barrido con He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 5 min), después de la exposición a metanol/agua (relación  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=1 \text{ mol/mol}$ ) a diferentes temperaturas sobre Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>.



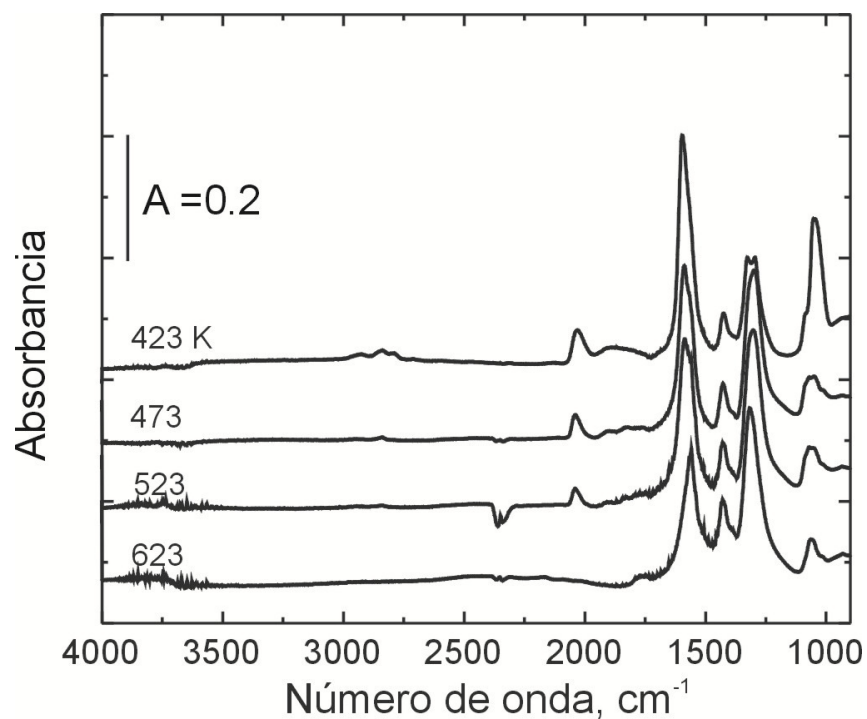


Figura 5.56. Espectros sustracción luego del barrido con He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 5 min), después de la exposición a metanol/agua (relación  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=1 \text{ mol/mol}$ ) a diferentes temperaturas sobre Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>.

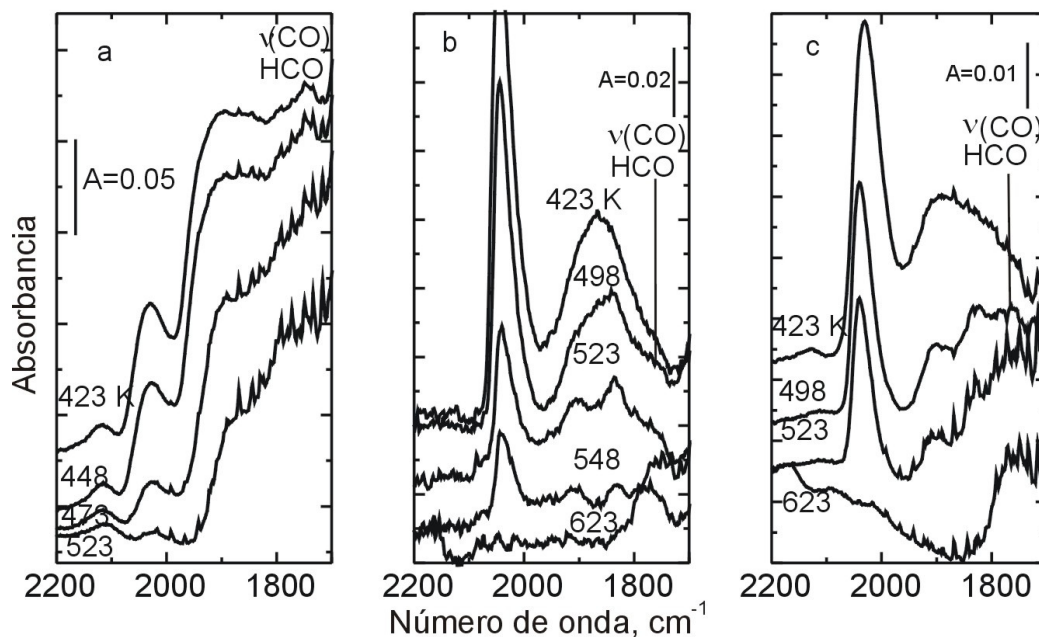


Figura 5.57. Región 2200-1700  $\text{cm}^{-1}$  de los espectros sustracción luego del barrido con He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 5 min), después de la exposición a metanol/agua (relación  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1 \text{ mol/mol}$ , 30 min) a las diferentes temperaturas indicadas sobre los catalizadores: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>.

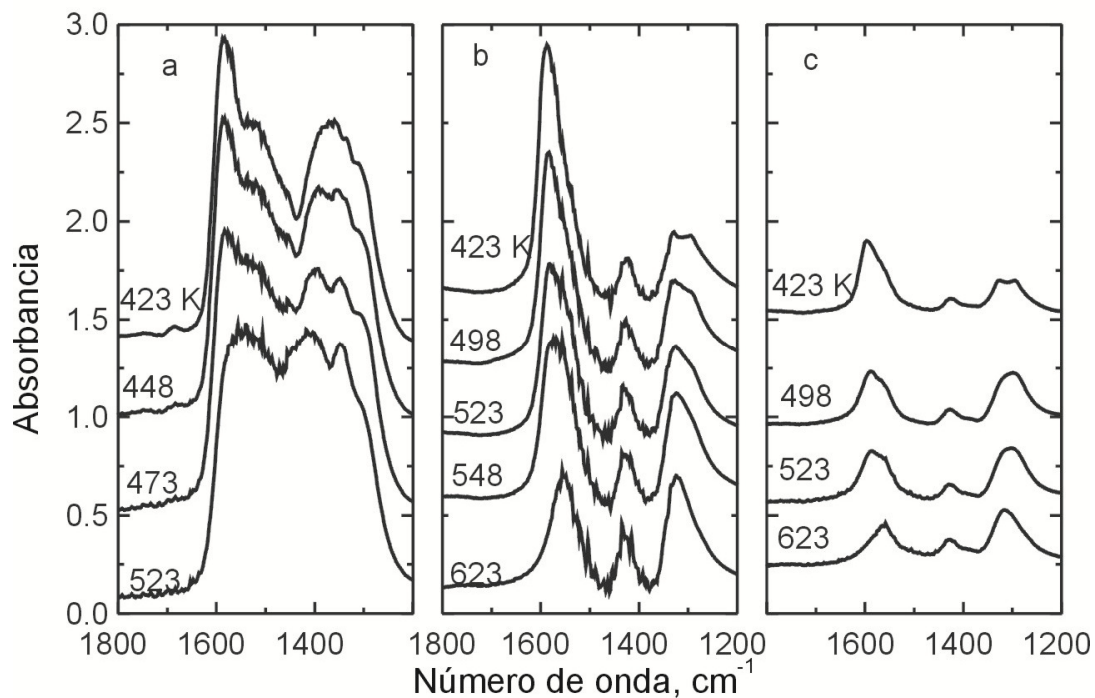


Figura 5.58. Región 1800-1200  $\text{cm}^{-1}$  de los espectros sustracción luego del barrido con He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 5 min), después de la exposición a metanol/agua (relación  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1 \text{ mol/mol}$ , 30 min) a las diferentes temperaturas indicadas, sobre los catalizadores: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>.

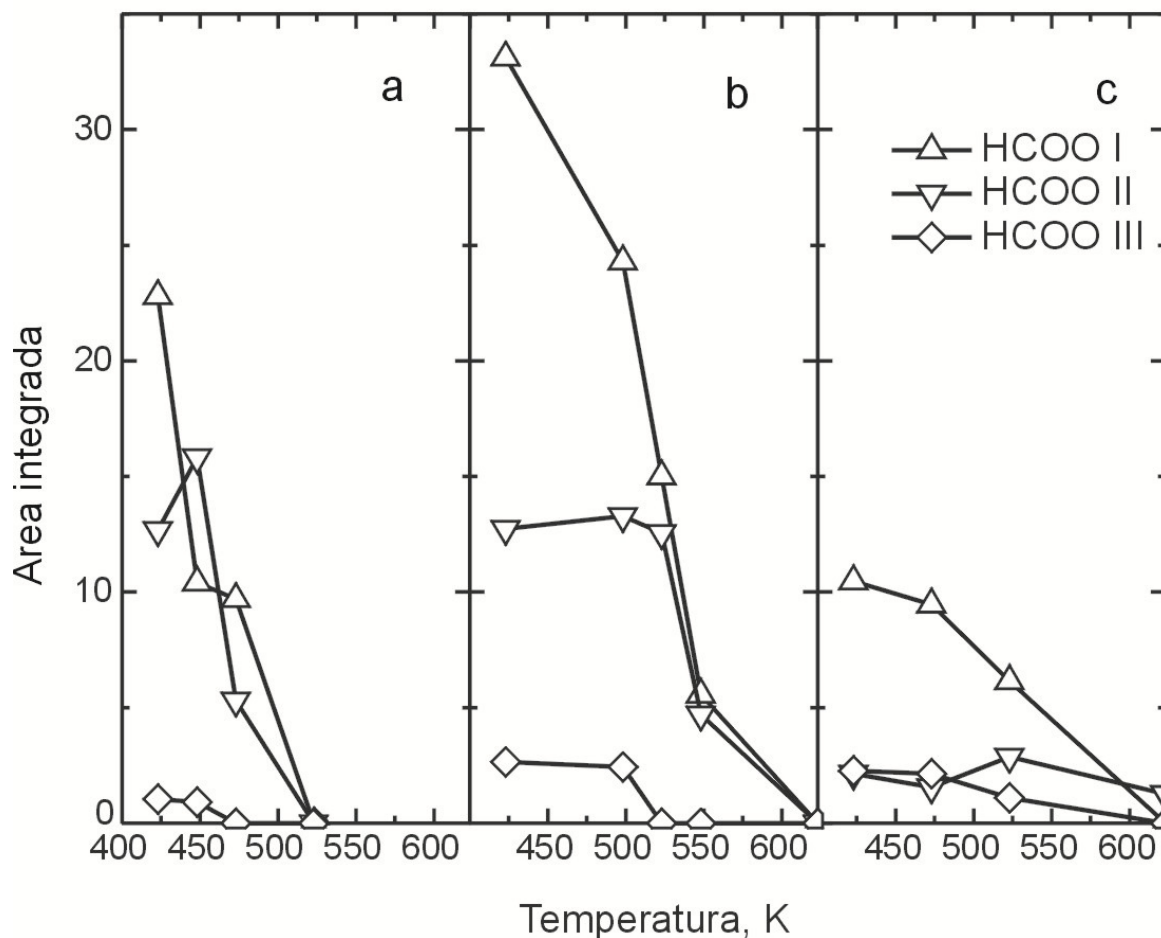


Figura 5.59 Evolución de las áreas integradas correspondientes a formiatos tipo I, II y III con la temperatura. Se tomaron los espectros sustracción luego del barrido con He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 5 min), luego de la exposición a metanol/agua (relación  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1 \text{ mol/mol}$ , 30 min) a las diferentes temperaturas, sobre los catalizadores: a) Pd/CeO<sub>2</sub>, b) Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y c) Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>.

---

quimisorbido reveló un íntimo contacto entre Pd y Zn debido a la probable formación *in situ* de partículas bimetálicas sobre Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> donde la descomposición del alcohol se vió limitada.

Los grupos formiatos quimisorbidos registrados a las diferentes temperaturas de reacción se corresponden con los del tipo I, II y III sobre los soportes, tal como lo que fuera observado durante las TPSR. Más aún, los formiatos subsisten hasta mayor temperatura sobre Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> que sobre Pd/CeO<sub>2</sub>, en particular los de tipo I y II, que sólo desaparecen a 623 K. Además, en este último catalizador, junto con estos formiatos se generaron carbonatos durante el SRM *in situ*. La concentración superficial de dichos formiatos decreció rápidamente con la temperatura y por encima de 525 K ya no fueron observables, a diferencia de lo registrado en los catalizadores de soportes *composites*, sobre los cuales la presencia de formiatos tipos I y II todavía era apreciable por encima de 573 K, presuntivamente porque el ZnO constituye una parte de la superficie de los *composites*.

Como fuere, estas observaciones sugieren que las especies formiatos fueron altamente reactivas siendo probablemente intermediarios en la reacción de SRM.

Antes de concluir, conviene hacer una advertencia: Como en los catalizadores preparados impregnando los soportes *composites* con Pd se evidenció la formación una aleación PdZn luego del tratamiento de pre-reducción, ello implica que parte del ZnO superficial original se redujo. Así –en principio- los resultados de desempeño catalítico de SRM normalizados por los valores de  $\theta_{\text{ZnO}}$  calculados en base a los datos espectroscópicos de sorción de metanol sobre los soportes carecerían de sentido, debido a que no es posible conocer la fracción de ZnO aleada con Pd (o la composición superficial de la aleación). No obstante lo dicho, si se considerase que todo el Pd adicionado a los soportes se encontrara formando una aleación PdZn (1:1) se tendría aún un exceso molar de ZnO superficial de al menos 6 y 4 veces para el material co-precipitado y el impregnado, respectivamente. Desde luego, los valores de cubrimiento superficial de cada componente de estos catalizadores deben ser verificados mediante técnicas acordes, como por ejemplo espectroscopia de fotoelectrones por rayos X, para poder ponderar la composición superficial de los mismos (en particular la de ZnO) antes de intentar alguna normalización o cálculo de TOFs.

## 5.4 Discusión

### *TPSR de metanol y metanol/agua*

El conjunto de observaciones realizadas sobre los espectros FTIR obtenidos en las experiencias de quimisorción de metanol y metanol/agua a 373 K, sobre los soportes de CeO<sub>2</sub>, ZnO puros y los *composites* ZnO-CeO<sub>2</sub> y ZnO/CeO<sub>2</sub> permitió realizar las asignaciones de las especies quimisorbidas por comparación con datos bibliográficos experimentales y/o teóricos consignadas en las Tablas 5.1 y 5.2 [9-18,21,24-26,32,35,58]. A esta temperatura fueron detectadas especies metanol tanto fisorbido como disociado sobre ambos óxidos puros. Sobre todos los óxidos que contenían ZnO superficial se identificaron también especies formiatos a 373 K. Sin embargo, las especies principales sobre esos soportes fueron metóxidos a 373 K.

La distribución de productos obtenida luego de la quimisorción de metanol sobre óxidos metálicos brinda información sobre la naturaleza de los sitios activos superficiales, tal como ha sido ampliamente reportado y caracterizado en numerosos trabajos [11,13,24-29,31-34,58]. Las experiencias de TPRS permitieron estudiar las especies adsorbidas sobre sitios activos superficiales de los óxidos de cerio y cinc que se generaron durante la modificación térmica sobre las superficies, habiendo adsorbido previamente metanol o metanol y agua a 373 K. La evolución térmica de cada una de las especies identificadas en soportes y catalizadores se detalla en cuatro conjuntos de figuras a saber: adsorción de metanol en soportes (Figuras 5.8-5.10) y catalizadores (Figuras 5.24-5.27), y adsorción de metanol y agua sobre soportes (Figuras 5.37-5.40) y catalizadores (Figuras 5.47-5.50), respectivamente.

En las experiencias de quimisorción de metanol (primer conjunto, Figuras 5.8-5.10) se observó sobre la ceria que las especies metóxido monocoordinados (tipo I) fueron menos estables térmicamente que las especies di- o tricoordinadas (tipos II-A + II' y III). Sobre ZnO, las especies metóxido tipo I resultaron menos estables térmicamente, eliminándose a menores temperaturas que las de tipo II y a su vez a menores temperaturas que las especies metoxi tipo I sobre CeO<sub>2</sub>. Al normalizar por S<sub>BET</sub> las áreas integradas de las señales de metóxido tipo I sobre CeO<sub>2</sub> y ZnO se estableció que quedaban retenidas cantidades equivalentes de los metóxidos tipo I (considerando igual coeficiente de adsorción) sobre cualesquiera de ambos y que –como se dijera- resultaron menos estables térmicamente los metóxidos tipo I sobre ZnO. Así, es de esperar que en los

---

materiales *composites* los metóxidos tipo I generados sobre el ZnO sean más reactivos también. En dichos materiales esta señal se encontraba acoplada con la de metóxidos tipo II sobre CeO<sub>2</sub>, no obstante.

La descomposición de las especies metóxido condujo a la generación de especies formiatos. Para su generación se necesita un donante de oxígeno básico, pero el origen de este átomo de oxígeno, requerido estequiométricamente, no resulta evidente. En las experiencias de TPSR de metanol sin la adición conjunta de agua este sitio oxígeno sólo pudo haber sido suministrado por los oxígenos de la red del soporte.

Sobre los materiales que contenían ZnO se registraron especies formiato mono- y bidentados, tipo I y II, aún a 373 K, mostrando así que el ZnO es más reactivo que el CeO<sub>2</sub> para la descomposición de metóxidos en las condiciones empleadas. Tabatabaei y col. [7] en sus experiencias de adsorción de metanol (17% CH<sub>3</sub>OH/He, 25 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 20 min) y descomposición a temperatura programada ( $\beta = 5 \text{ K.min}^{-1}$ ) sobre ZnO, mostraron que al menos el 20% del metanol dosificado se oxidaba ya a formiato a 333 K.

La formación de formiatos sobre ZnO ha sido ampliamente estudiada debido al masivo empleo de ZnO como catalizador para la síntesis de metanol [19-21,35] o bien para la reacción de WGS [59-60]. Vohs y col. [19] propusieron que en el caso de las superficies polares terminadas en Zn, ZnO(0001), la formación de formiatos se produce empleando un átomo de oxígeno de la red de ZnO, mientras que las superficies terminadas en oxígeno, ZnO(0004), no exhibieron reactividad.

Para el caso del CeO<sub>2</sub>, un óxido reducible, también se ha reportado la generación de sitios donantes de O [14-16] pero, claramente, en la Figura 5.8 se observa que para la generación de formiatos sobre la CeO<sub>2</sub> a partir de metanol se requirieron temperaturas superiores a 473 K.

Así, en las experiencias de TPSR de metanol, se observó que ambos óxidos, de cerio y de cinc, pudieron proveer el sitio O faltante para la generación de formiatos. Sin embargo, dichas experiencias indicaron que tal generación se encontró facilitada sobre el ZnO. En las experiencias de TPSR de metanol y agua el oxígeno adicional pudo además provenir de los oxhidrilos superficiales introducidos *ex profeso*.

Tanto sobre los soportes puros como los materiales *composites* se registraron tres coordinaciones de formiatos cuya generación y estabilidad térmica se discute a continuación. Sobre CeO<sub>2</sub>, en particular, se observó que la generación de formiatos tipo III (puenteados) se produjo a partir de la descomposición de metóxidos tipo I. Con el

---

posterior incremento de la temperatura, se generaron además formiatos tipo I (lineales) y II (dicoordinados), presentando ambos un máximo de concentración superficial a 573 K. Sobre el ZnO se observó la presencia de especies formiato tipo I y II a lo largo de todo el rango de temperaturas estudiadas, con un máximo de concentración en 573 K, las que posteriormente se eliminaron. En este material la especie formiato tipo III se registró con muy baja intensidad.

En los *composites*, la evolución de los formiatos tipo I y II fue casi paralela y aumentó a partir del inicio de la descomposición de los metóxidos tipo II\*\*. Si se tiene en cuenta el cubrimiento con ZnO de los materiales *composites* y sus  $S_{\text{BET}}$ , considerando las máximas concentraciones obtenidas sobre los materiales puros se esperaba que la cantidad de formiatos totales generada sobre dichos *composites* fuera similar a la registrada sobre  $\text{CeO}_2$ . Sin embargo en ambos *composites* se observó una mayor cantidad de formiatos tipo I y II y el máximo de concentración superficial de formiatos se registró a menores temperaturas (- 40 K) que en los compuestos puros, lo que indica no solo una mayor producción de estas especies sino también una mayor reactividad de las mismas que en los materiales puros al tenerse la presencia conjunta de ZnO y  $\text{CeO}_2$ .

Además, en los materiales *composites* se observó que la generación de especies formiato se produjo, en orden creciente con la temperatura, según los tipos I~ II y posteriormente los de tipo III. Este comportamiento fue más parecido al encontrado sobre el ZnO que sobre el  $\text{CeO}_2$ , lo que es sugerente de que el ZnO superficial en los *composites* dirige la química superficial de los fragmentos adsorbidos.

La descomposición de las especies hidrogenadas dio lugar a la generación de especies carbonato poli- y bidentadas sobre todos los soportes estudiados.

La generación de CO y/o  $\text{CO}_2$  producto de la descomposición de alguna de las especies formiato en particular no se pudo distinguir en las experiencias aquí realizadas. Sin embargo, las condiciones experimentales empleadas (adsorción y barrido con He de los fragmentos superficiales retenidos mientras se aumenta la temperatura) indicaron que pudieron ocurrir al menos dos situaciones, además de la desorción de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ , durante la descomposición de los formiatos: a) que se recupere la vacancia de oxígeno y se libere CO y b) que las especies dioxigenadas permanezcan retenidas como carbonatos en la estructura del óxido y que con el posterior aumento de temperatura, se descompongan hacia CO/ $\text{CO}_2$ . Es más probable que ocurran ambas situaciones con los formiatos

---

punteados y bidentados, mientras que los formiatos tipo I, más reactivos, es más probable que se desorban como  $\text{CO}_2$  rápidamente.

La presencia de agua co-adsorbida con el metanol (Figuras 5.37-5.40), no produjo cambios sustanciales en el tipo y/o la evolución de las especies registradas sobre los soportes.

En los catalizadores, en cambio, la presencia de Pd produjo que la transformación de metóxidos a formiatos se viera acelerada, independientemente de la formación de una aleación PdZn, tanto en las experiencias de adsorción de metanol (Figuras 5.28-5.31) como de metanol y agua (Figuras.5.47-5.50). En particular, las superficies hidroxiladas de  $\text{CeO}_2$  y ZnO (luego de la exposición a la mezcla metanol/agua) vieron facilitada la formación de formiatos

En las experiencias de quimisorción de metanol, la cantidad de metóxidos adsorbidos sobre todos los catalizadores fue menor que en los soportes, presentándose en mayor cuantía los de tipo II, los que fueron prácticamente eliminados a 473 K en todos los casos. La ausencia de metóxidos tipo I sobre ZnO y la escasa presencia sobre  $\text{CeO}_2$  de dicha especie sugieren que se trata de la especie más reactiva. Cabe notar, además, que la incorporación de agua como adsorbato produjo que se eliminaran más metóxidos tipo II – y más tempranamente- que cuando se quimisorbió únicamente metanol.

A excepción del catalizador de Pd/ $\text{CeO}_2$ , los formiatos fueron las especies principales registradas a 373 K. Los formiatos generados sobre Pd/ $\text{CeO}_2$  luego de la sorción de metanol fueron mayormente del tipo III (punteados), y todos se eliminaron a temperaturas superiores a 523 K. La inexistencia de especies formiato tipo III cuando se quimisorbió la mezcla metanol/agua sugiere o bien que presentaron elevada reactividad y/o que la ocupación de sitios oxígenos adyacentes con grupos OH favoreció –en cambio- la formación de formiatos de tipo I y II. En las medidas de actividad catalítica de SRM, la selectividad a  $\text{CO}_2$  presentó un mínimo a 523 K, para luego volver a aumentar. Probablemente la descomposición temprana de especies formiato tipo III cumpla algún rol en el proceso de reformado de metanol, dado que en las experiencias de reactividad llevadas a cabo con este catalizador (Capítulo IV) la selectividad a  $\text{CO}_2$  a bajas temperaturas fue mayor que para temperaturas intermedias, donde predominó la descomposición del alcohol.

Sobre Pd/ZnO, la evolución térmica de las especies superficiales mostró una progresión secuencial de intermediarios oxidados, con acumulación creciente de los grupos formiato



---

a medida que se descomponían los grupos metoxi, decreciendo luego la concentración de los primeros al comenzar a observarse grupos carbonato. La máxima concentración de formiatos luego de la sorción de metanol se encontró entre 475 y 525 K, mientras que dicho máximo se observó por debajo de 450 K cuando se empleó la mezcla metanol/agua como adsorbatos.

La evolución térmica de las especies formiato sobre los catalizadores de Pd sobre óxido de cinc, luego de la adsorción de metanol puro, indicó una cierta interconversión de las mismas: En la zona de baja temperatura los formiatos tipo II y III crecieron a expensas de la disminución de las de tipo I. Si bien todos se eliminaron progresivamente de manera conjunta desde 523 K en adelante, la concentración superficial de especies tipo II (los más abundantes) se mantuvo hasta 573 K sin decrecer francamente. A posteriori de la incorporación conjunta de metanol/agua el crecimiento de la concentración superficial de los formiatos tipo II en la zona de baja temperatura también fue observable. Un cambio en la geometría de adsorción de puenteado/bidentado a monodentado por la co-adsorción de H<sub>2</sub>O ha sido previamente propuesto sobre ZnO [60]. La elevada estabilidad térmica de las primeras por sobre estas últimas sugiere que las especies formiato tipo II y III (bidentado y puenteado) no participan del mecanismo de reacción de SRM de manera 'primaria', es decir que serían especies espectadoras (pero fácilmente interconvertibles con los formiatos tipo I). Esta hipótesis debe ser corroborada mediante otras experiencias, empleando por ejemplo, espectroscopia de excitación modulada (MES) -FTIR.

Ahora bien sobre los catalizadores *composites* se registró ya a 373 K la presencia de una importante cantidad de especies formiato tipo I y II (principalmente las primeras), las que fueron disminuyendo su concentración superficial de manera continua con el aumento de la temperatura y se eliminaron a 523 K. La generación de formiatos tipo III, presentes siempre en mucho menor cantidad, se observó hasta los 450 K, para posteriormente imitar la deshidrogenación de los formiatos tipo I y II. Si se normalizan las áreas integradas de los formiatos totales por  $S_{\text{BET}}$  se puede apreciar que en ambos catalizadores preparados con los óxidos *composites* se generó mayor cantidad de formiatos que sobre los sintetizados con los óxidos puros. La interconversión de formiatos no pudo ser observada en los catalizadores donde previamente se quimisorbió metanol y agua.

Sobre el Pd/SiO<sub>2</sub> no se registraron especies formiatos, por lo que se consideró que prácticamente todo el alcohol introducido se descompuso a CO sobre el metal. Como ya

---

se viera durante las experiencias de SRM del Capítulo IV, este catalizador es notablemente efectivo para la reacción de DM.

La generación de carbonatos a lo largo del calentamiento fue masiva sobre Pd/CeO<sub>2</sub> luego de la preadsorción de la mezcla metanol/agua (pero no así luego de quimisorber solamente metanol), lo cual complejizó el análisis de la región de 1800-1200 cm<sup>-1</sup>. Así, la incorporación conjunta de metanol y agua, facilitaría la formación de carbonatos en este catalizador. En cambio, formación de las especies carbonatos registradas sobre Pd/ZnO y en los catalizadores *composites* son equivalentes o similares tanto en las experiencias de TPSR de metanol (Figura 5.29) como en las de metanol y agua (Figuras 5.48). Esto puede ser indicativo de que la descomposición de las especies formiatos sobre los catalizadores que contienen ZnO, sigue preferentemente un camino de eliminación a CO<sub>2</sub> a la fase gas en lugar de ser adsorbido por el soporte.

Por otro lado, en los catalizadores, además de apreciarse la deshidrogenación oxidativa de metóxidos a formiatos y carbonatos que procede sobre los soportes, las experiencias de TPSR posibilitaron escrutar el posible estado del Pd y su rol en el proceso de SRM, revelados por el CO generado *in situ* por la descomposición del alcohol sobre los cristallitos metálicos. Esto implicó analizar en detalle, al igual que en el Capítulo III, la presencia de CO adsorbido sobre Pd en formas lineal (CO<sub>L</sub>) y puenteadas (CO<sub>B+H</sub>). Brevemente: con el aumento de la temperatura se observó que los CO<sub>L</sub> se desorbieron antes que los CO<sub>B+H</sub> en el catalizador adonde el paladio no puede formar aleaciones (i.e., Pd/CeO<sub>2</sub>), mientras que se observó la situación opuesta en aquellos adonde los sitios Pd podían ser aislados, mediante la formación de una aleación Pd-Zn.

Una evidencia de que el metanol se descompone sobre las partículas metálicas (*ensembles* de Pd<sup>o</sup>) es la presencia de formilos sobre las mismas, como se indica en la Figura 5.57. En Pd/CeO<sub>2</sub>, donde no se aisló el sitio Pd, la cantidad de formilos remanentes fue mayor en ambas experiencias de adsorción (metanol y metanol/agua). Sin embargo, en la zona de bajas temperaturas se observó la presencia de formilos en todos los materiales. Esto es indicativo de que parte del metanol se descompuso sobre *ensembles* de Pd (es decir, átomos de Pd no aislados), remanentes a bajas temperaturas, pero que luego (en los materiales conteniendo ZnO, a mayores temperaturas) pasaron a integrar estructuras Pd-Zn. Es altamente factible que este proceso sea autocatalítico, es decir, que los cristallitos de Pd –altamente activos para favorecer la presencia de hidrógeno atómico

en la superficie- contribuyan a acelerar este proceso de formación de la aleación superficial.

En síntesis, todos los catalizadores aquí evaluados son activos hacia la descomposición de metanol, como lo revela la presencia de CO (y por ende, se debió generar H<sub>2</sub>) quimisorbido sobre las partículas de Pd<sup>0</sup> y/o Pd-Zn. Con todo, el origen de la generación de CO no es claro debido a que una parte puede provenir de la descomposición del metanol sobre los *ensembles* de paladio metálico (indicado esto por la presencia de especies formilos), produciendo CO y H<sub>2</sub>, y otra parte provenir del propio soporte, por descomposición de CO<sub>2</sub> y recuperación de una vacancia de oxígeno. Ambos caminos de reacción no se pueden diferenciar con las experiencias realizadas. Es posible que la función de las partículas bimetálicas PdZn sea meramente geométrica, limitando el proceso de DM sobre los *ensembles* de Pd<sup>0</sup> por vía de la aislación del metal noble.

#### *SRM in situ*

Las experiencias FTIR de reacción superficial alimentando la mezcla estequiométrica metanol/agua sobre los catalizadores a diferentes temperaturas brindaron información sobre las especies adsorbidas y/o generadas y sobre la estabilidad térmica de las mismas. Este estudio de SRM *in situ* fue realizado a fin de corroborar la presencia de las especies (es decir, fragmentos de adsorbatos) superficiales identificadas en las experiencias de TPSR para, así, intentar desarrollar una propuesta integradora respecto de las etapas de reacción presentes en la SRM sobre estos catalizadores de Pd soportado sobre óxidos de cinc y cerio.

Pese a la interferencia de la fase gaseosa en estas experiencias pudieron identificarse sin dificultad las bandas de adsorbatos en la región de 2200-1800 cm<sup>-1</sup> atribuidas a las especies Pd-CO.

Las experiencias de SRM *in situ* (Figura 5.52) indicaron que sobre el Pd<sup>0</sup>, a 423 K, se quimisorben especies formilo, conjuntamente con CO<sub>L</sub> y CO<sub>B+H</sub>, producto de la reactividad de los catalizadores al exponerlos a la mezcla metanol/agua durante 30 min. Más aún, luego del barrido con helio de los reactivos se observó que dichas especies permanecieron retenidas a 473 K y -en particular- en mayor concentración sobre la muestra de Pd/CeO<sub>2</sub>, donde solamente se tienen cristalitos o *ensembles* de Pd y no es esperable la presencia de paladio aislado como en los catalizadores de soportes

*composites* (Figura 5.54 a vs b y c). Esta observación indicó que probablemente el metanol se descompuso sobre las partículas de Pd metálico, en congruencia con las observaciones realizadas en las experiencias de TPSR (metanol y metanol y agua). En la Figura 5.60 se muestra esquemáticamente la descomposición de metanol sobre las partículas (o *ensembles*) de Pd°.

Asimismo, sobre los catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub> se observó la presencia de especies formiatos (tipo I, II y III) sobre la ceria que desaparecieron a 523 K (Figura 5.59a), siendo los carbonatos las principales especies generadas aún a 423 K (Figura 5.58a), en consonancia con lo registrado también en el TPSR de la mezcla metanol/agua (Figura 5.47). Del análisis de los resultados obtenidos en estos catalizadores cabe preguntarse qué papel cumplen los formiatos en el proceso de SRM sobre la ceria.

En las medidas de actividad catalítica para el proceso de SRM realizadas en el Capítulo IV, donde la reacción de DM resultó preponderante sobre este catalizador en todo el rango de temperaturas estudiado, la selectividad a CO<sub>2</sub> presentó un mínimo a 523 K. Probablemente las especies formiato cumplan un rol clave, vía la reacción de WGS, hacia la producción ulterior de CO<sub>2</sub>.

Los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> y Pt/CeO<sub>2</sub> han mostrado ser activos y selectivos en la reacción de WGS [61-69]. Se ha reportado que la actividad de estos últimos puede exceder a la de los catalizadores comerciales de Cu/ZnO para WGS en algunas circunstancias, siendo dicha actividad altamente dependiente del método empleado para preparar el CeO<sub>2</sub> [61].

En la actualidad, se debaten principalmente dos mecanismos de reacción para la reacción de WGS sobre catalizadores basados en ceria. Los grupos de Bunluesin y col. [65] y Flytzani-Stephanopoulos y col. [66, 67] proponen un mecanismo redox. En este mecanismo el CO<sub>(g)</sub> se adsorbe sobre los sitios metálicos para formar una especie carbonilo unida al metal (Pt) que luego reacciona con un oxígeno que proviene de la ceria para formar CO<sub>2</sub>. La ceria reducida es subsiguientemente re-oxidada por el agua y como resultado se produce H<sub>2</sub>.

El segundo mecanismo de reacción (denominado asociativo '*via formiato*') fue propuesto inicialmente por Shido y Iwasawa [59,60] y continuado por el grupo de Davis y colaboradores [68,69]. Aquí se propone que el intermediario de reacción principal es un formiato bidentado producido por la reacción del CO con los grupos hidroxilos terminales de la ceria.

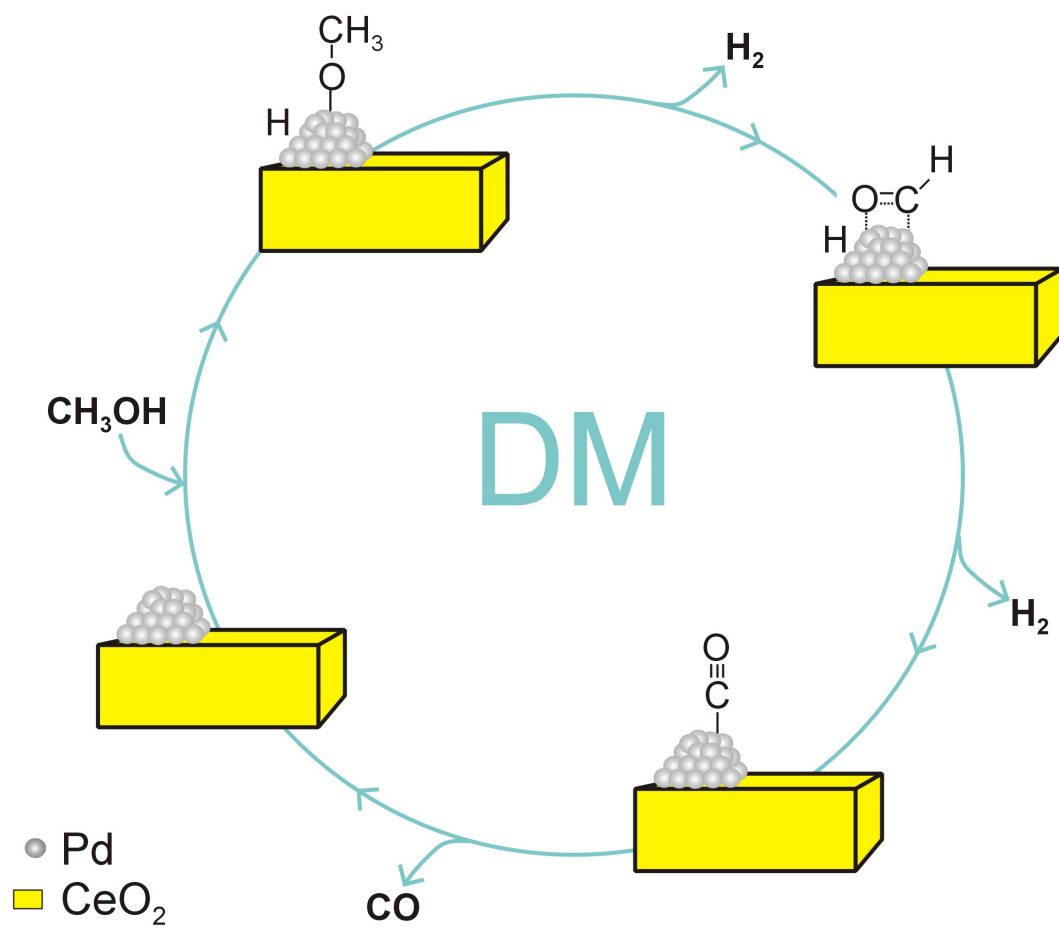


Figura 5.60. Esquema propuesto para la reacción de descomposición de metanol (DM) sobre Pd/CeO<sub>2</sub>.

---

En este mecanismo asociativo, se plantea que el paso determinante de la velocidad de reacción corresponde a la descomposición de este formiato y de un carbonato monodentado. La desorción de CO<sub>2</sub> por descomposición del carbonato monodentado se encuentra promovida por la co-existencia de agua.

Jacobs y Davis [69] indicaron que para la reacción de WGS sobre sus catalizadores de Pt soportado sobre óxidos parcialmente reducibles (p. ej., CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>) el formiato bidentado se producía sobre el óxido por reacción de CO con grupos OH puenteados y proponen que la descomposición ocurre en la interfaz metal-óxido. Según estos autores, los óxidos que pueden ser parcialmente reducidos cumplen tres funciones: 1) proveen una superficie para la formación de formiatos; 2) juegan un rol en la descomposición directa de formiato asistida por H<sub>2</sub>O, dando sitios que involucran H<sub>2</sub>O en el estado de transición (OH) y basados en la movilidad de oxígeno 3) cumplen una función difusiva de traslación del formiato desde el óxido -donde se forma-, hacia la interfaz metal-óxido, donde se descompone. Por su parte, el metal también exhibe tres roles como promotor de: 1) la disociación de H<sub>2</sub> y *spillover* durante la activación de la superficie de los grupos OH puenteados, con la reducción asociada de los átomos de cerio; 2) la deshidrogenación de formiatos en la interfaz metal-óxido y 3) la descomposición del carbonato monodentado hacia CO<sub>2</sub>.

Burch y col. [62] indicaron que los formiatos observados por IR por el grupo de Davis [68,69] serían -potencialmente- los intermediarios de reacción únicamente en el caso de catalizadores de baja actividad. Así, proponen que la velocidad de formación de grupos formiatos en la superficie de la ceria durante la reacción de WGS depende de la relación de equilibrio entre las vacancias de oxígeno, grupos superficiales oxidrilos y carbonatos [61]. A temperaturas intermedias y en presencia de grandes cantidades de agua, la etapa de descomposición del formiato debería dominar el mecanismo.

El debate acerca de cuál es el mecanismo que describe mejor la reacción de WGS sobre catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> permanece, pues, inconcluso. Sin embargo, dados los resultados de actividad catalítica presentados en el Capítulo IV y considerando que no se observó durante las experiencias de TPSR (ni en SRM *in situ*) un cambio en el estado de oxidación de la ceria (incluso mediante la incorporación de ZnO), se estima que durante el proceso de SRM procede sobre la ceria un mecanismo de WGS que involucra intermediarios formiato. Esto se esquematiza en la Figura 5.61, al menos para bajas temperaturas.

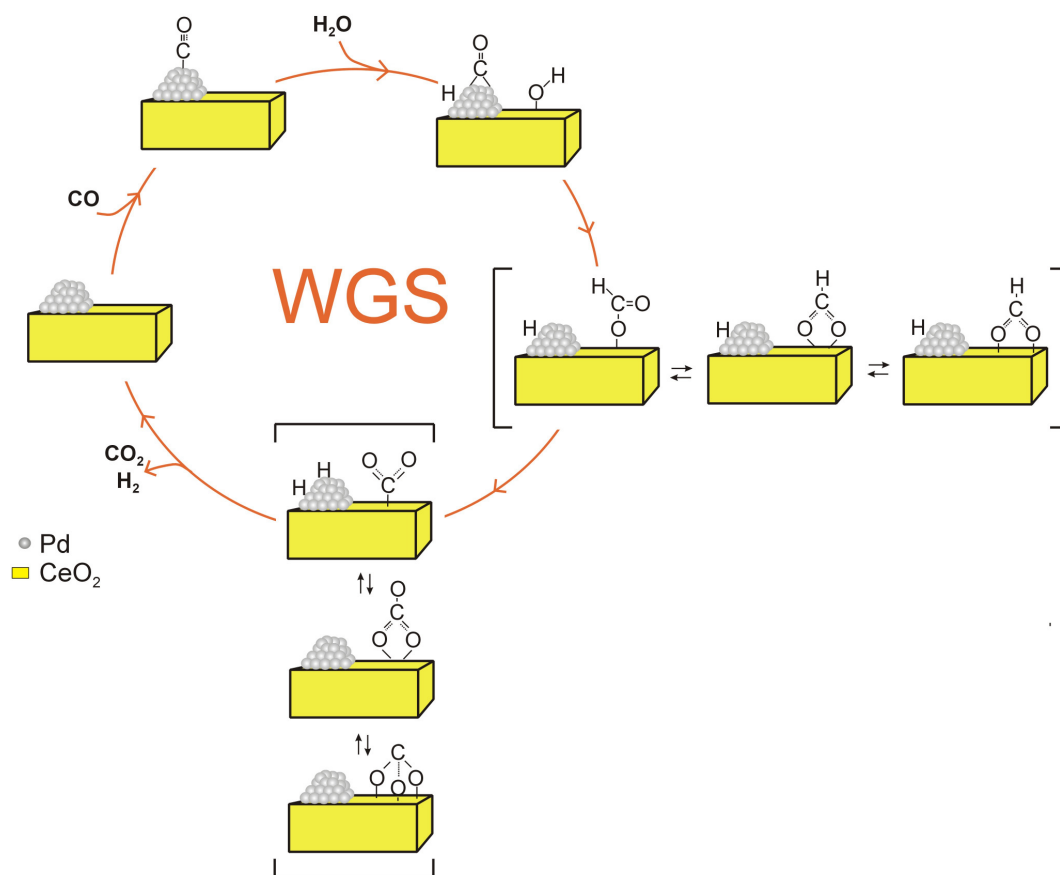


Figura 5.61. Esquema propuesto para la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) sobre Pd/CeO<sub>2</sub>.

---

La extensiva formación de carbonatos da cuenta, además, de una elevada reactividad de las especies formiatos, los que a partir de 523 K ya no son observables sobre la superficie de la ceria. El rol de las especies carbonatos registradas sobre los catalizadores de WGS es intrigante. Hilaire y col. [70] investigaron por DRIFT la reactividad de especies superficiales sobre  $\text{CeO}_2$  y notaron que los carbonatos eran estables sobre las superficies de ceria reducidas pero que fueron fácilmente descompuestos por reoxidación en  $\text{O}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}$ . Estos autores proponen que los carbonatos probablemente actúen como un veneno y limitando las velocidades con las que la ceria puede ser re-oxidada. Al respecto, propusieron la supresión de la formación de carbonatos superficiales como una forma de obtener mayores velocidades de reacción de la WGS.

El mecanismo de reacción para SRM continúa siendo objeto de un amplio y nutrido debate, aún para los catalizadores más ampliamente estudiados basados en Cu [71-74]. La descomposición de metanol acoplada con WGS es descartada, desde los trabajos iniciales de Iwasa y col. [1] realizado con catalizadores de Pd/ZnO, toda vez que la selectividad experimental a  $\text{CO}_2$  durante SRM y consiguientemente la fracción molar de  $\text{CO}_2$ ,  $y_{\text{CO}_2}$ , excede ampliamente la fracción de  $\text{CO}_2$  en el equilibrio,  $y_{\text{CO}_2}^{\text{EQ}}$ , de la WGS. Empero, no se excluye la presencia de la reacción reversa de WGS. Siguiendo la misma lógica termodinámica, diversos autores [72-74] desestiman la reacción de WGS en el mecanismo de reacción de SRM y proponen un camino de reacción para catalizadores basados en cobre asumiendo que el formaldehído adsorbido es el intermediario clave para la reacción de SRM sobre dichos catalizadores.

Boucher y col. [75] estudiaron la reacción de SRM en catalizadores de Au soportados sobre ZnO y  $\text{CeO}_2$  mediante experiencias de TPSR y análisis de espectrometría de masas de la fase gas. Los autores se inclinan por el mecanismo (bimolecular) del formiato de metilo indicando que la deshidrogenación del alcohol ocurre en etapas sucesivas: hidrólisis del formiato de metilo y descomposición del ácido fórmico generado para producir luego  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . Asimismo encontraron que la adición de CO a la mezcla de reacción de SRM (metanol/agua) no afectó la concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  o la conversión de metanol sobre Au/ $\text{CeO}_2$ ; descartando así que hubiese ocurrido la reacción de WGS durante la evaluación de la actividad para SRM, aún sobre estos excelentes catalizadores para WGS.

Ahora bien, en aquellos de nuestros catalizadores de paladio soportado sobre ZnO, puro o asociado con la ceria, se observó que a temperaturas superiores de 523 K las partículas



---

de Pd se encontraban aisladas, debido a la disminución de las señales  $\text{CO}_{\text{B+H}}$ . Probablemente –como ya se discutiera ampliamente- el aislamiento del sitio se deba a la formación de una aleación PdZn (Figura 5.57 b y c). Es de esperar que durante SRM a bajas temperaturas parte del metanol se descomponga sobre *ensembles* remanentes de Pd no aislado (notar la presencia de bandas  $\text{CO}_{\text{B+H}}$  en este rango de temperaturas y la generación de especies formilos). Con el aumento de la temperatura y la exposición a las condiciones reductoras de SRM, se espera que los sitios Pd en *ensembles* remanentes se aislen también. Cabe destacar que, al respecto, se registró una alta congruencia de resultados sobre estos catalizadores tanto durante las experiencias de TPSR (metanol y metanol+agua) como de las experiencias de SRM *in situ*.

Indicios de la generación *in situ* de una aleación PdZn(1:1) sobre Pd/ZnO fueron reportados por Datye y col. [2] empleando quimisorciones de CO (por FTIR) y más recientemente confirmados por el grupo de Rupprechter y col. [4] (utilizando medidas de EXAFS *in situ*). El mecanismo inicialmente propuesto por el grupo de Rupprechter para SRM se basó fundamentalmente en estudios teóricos [76] y de ciencia de superficies [77], señalándose allí un papel central de la aleación PdZn para la obtención de elevadas selectividades a  $\text{CO}_2$  y limitando el rol del cinc al de proveedor de sitios para la disociación de  $\text{H}_2\text{O}$ . Estos autores propusieron la estabilización de formaldehído adsorbido (intermediario clave para la SRM) por parte de la aleación. Así, propusieron que los intermetálicos estudiados de PdZn(1:1) sufrían transformaciones de multicapa a mono capa con el incremento de la temperatura. El intermediario clave formaldehído se estabilizaba a bajas temperaturas sobre PdZn(1:1) en conformación de multicapa, proponiéndose que a temperaturas superiores de 523 K dicho intermediario se desorbe hacia la fase gas, desde donde luego se deshidrogena a CO por re-adsorción y reacción a mayor temperatura, con la consecuente pérdida de selectividad a  $\text{CO}_2$  [77]. En ese modelo mecanístico planteado inicialmente por el grupo de Rupprechter para la reacción de SRM en el rango de estabilidad de las aleaciones en multicapas (i.e., por encima de 573 K), la activación del agua sobre la superficie genera sitios OH adsorbidos sobre los sitios Zn [77]. Como resultado, se producen especies superficiales donoras de oxígenos ( $\text{ZnOH}$ ), disponibles para oxidar al menos en parte las especies formaldehído adsorbidas. En la Figura 5.62 se esquematiza dicho modelo.

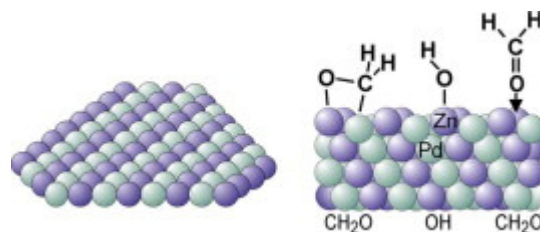


Figura 5.62. Esquema de SRM propuesto por Rupprechter y col. (círculos verdes corresponden a un átomo de Pd, los círculos azules corresponden a un átomo de Zn).

Más recientemente, Friedrich y col. [5] indicaron la necesidad de tener partículas de ZnO para disociar el  $\text{H}_2\text{O}$ , desenfatizando el rol primario del intermetálico propuesto. Más aún, encontraron que los catalizadores con mayor contenido de Pd, pero sin  $\text{Pd}^\circ$ , presentaron una disminución en la selectividad a  $\text{CO}_2$ , siendo altamente activos para la DM. Esta observación es contraria a lo registrado sobre las muestras de Pd-Zn/ZnO que reportan alta selectividad hacia  $\text{CO}_2$  y la presencia del compuesto intermetálico [77]. Como resultado, los autores enfatizan la necesidad de dilucidar el rol de las especies ZnO durante SRM en estos catalizadores soportados.

Datye y col. [4,6] fueron los que inicialmente propusieron que el SRM procedió sobre sitios de la interfaz entre el Pd y el ZnO [6]. Siguiendo esta hipótesis realizaron ensayos sobre Pd/ZnO con diferentes tamaños de partículas de PdZn mostrando que el ZnO (en particular, la conservación de su morfología cristalina) cumplía un rol relevante, tal como ya fuera indicado anteriormente en esta tesis, y que ha sido reportado en la síntesis de metanol por otros autores [32,71-74].

Para la síntesis de metanol (que es la reversa del SRM) en catalizadores de paladio soportado sobre galia, ha sido propuesto que el conjunto de los intermediarios de reacción carbonáceos está adsorbido sobre el soporte oxidico, procediendo la reacción según un mecanismo bifuncional donde el Pd juega únicamente el rol de proveedor/fuente de hidrógeno atómico [32]. Conforme a este criterio, sería necesaria la presencia de partículas metálicas (Pd y/o PdZn) para tener un sumidero de hidrógeno, por spillover inverso, en cualquier catalizador de SRM de buena performance.

Para SRM los dos mecanismos de reacción más frecuentemente propuestos y discutidos son: i) el mecanismo de deshidrogenación-hidrólisis, o mecanismo del formiato de metilo, el cual se basa en la formación de formiato de metilo, que luego es hidrolizado a un

formiato adsorbido (como ácido fórmico) [71,73,78] y ii) el mecanismo del metilenoisoxi, cuya descomposición genera un formiato adsorbido [1,32,72]. En ambos casos el formiato (o el ácido fórmico adsorbido) luego se descompone en  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , lo que resalta la necesidad de estudiar en detalle la química de los formiatos en condiciones de SRM.

Como se viera, los grupos formiato quimisorbidos registrados en las diferentes temperaturas de reacción (Figura 5.59) sobre los materiales *composites* se corresponden a los del tipo I, II y III sobre los soportes, tal como lo que fuera registrado durante las TPSR. A diferencia de lo indicado por otros grupos de trabajo, los formiatos I (presentes en mayor cantidad que los del tipo II y III sobre Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>) no se eliminan a menores temperaturas que los de tipo II y III, pero sí lo hacen más drásticamente con el aumento de la temperatura de operación, lo que sugiere una mayor reactividad de estos formiatos monocoordinados.

Un cambio en la geometría de adsorción de puenteado/bidentado hacia un formiato monodentado debido a la co-adsorción con agua, ha sido propuesto sobre ZnO [60]. Shido e Iwasawa [60] investigaron el efecto de co-adsorbatos (tales como  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ ) en las reacciones de WGS y su reversa sobre ZnO empleando FTIR, espectrometría de masas y cromatografía gaseosa. En estas experiencias se mostró que sobre el ZnO, se pueden formar formiatos bidentados tanto a partir de  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  como de la introducción de  $\text{CO} + \text{OH}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Sin embargo, la selectividad a  $\text{CO}_2$  producto de la descomposición de los formiatos es diferente, siendo de 70% para RWGS y 30% para WGS. Los autores proponen que ambas reacciones provienen de formiatos bidentados pero en diferentes sitios. La selectividad de la descomposición del formiato no cambia por la coexistencia de  $\text{CO}_2$  o  $\text{H}_2$ , pero sí se modifica en el caso de la presencia de una molécula donante de electrones tal como agua, metanol, piridina o amoníaco. Los autores atribuyeron tal diferencia a la interacción electrónica entre el par de electrones libres del orbital p en las moléculas polares y el orbital s en el  $\text{H}_2$ , para justificar la reactividad encontrada.

Teniendo en cuenta estos antecedentes bibliográficos, se sugiere que probablemente los formiatos mecanísticamente relevantes para nuestros resultados catalíticos, del tipo I, estén ubicados sobre el ZnO como, asimismo, que las especies formiato tipo III y tipo II identificadas sobre los soportes de ZnO y CeO<sub>2</sub> (Figura 5.59) no participen de manera directa de las etapas de reacción (es decir, de la secuencia catalítica eficaz), tal como fuera sugerido por Collins y col. [32-34] en catalizadores de Pd-GaO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> para la síntesis de metanol, cumpliendo tan solo el rol de espectadores durante la SRM.

---

Conforme a esta línea argumental, en un reciente trabajo, el grupo de Rupprechter y col. [78] sugiere un mecanismo para la reacción de SRM en catalizadores de Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donde el soporte de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cumple un papel esencial. En dicho trabajo se propone que las especies formiato mono-coordinado (m-HCOO) adsorbidas sobre Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reaccionan en ausencia de H<sub>2</sub>O con especies metóxido, para generar formiato de metilo pero que, en presencia de agua se combinan –más rápidamente- con los OH generados por la adsorción de H<sub>2</sub>O para generar un intermediario ácido fórmico que se disocia rápidamente en CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. La menor intensidad de señal de los m-HCOO en condiciones de SRM estado estacionario, es decir en presencia de H<sub>2</sub>O, sugirió la proposición de que la reacción de los formiatos monodentados con los OH sea más rápida que la reacción con los metóxidos. El intermediario ácido fórmico no pudo ser detectado en sus experiencias de FTIR.

Por otra parte, proponen también que el rol del H<sub>2</sub>O consiste en favorecer la interconversión de especies entre los formiatos estables (bidentados y puenteados) y la especie más reactiva m-HCOO [78].

En nuestros ensayos de actividad catalítica en la reacción de descomposición de metanol (Capítulo IV) se observó la presencia de formiato de metilo en la fase gas en los catalizadores que contenían ZnO. Si bien en las experiencias de TPSR de metanol (también en ausencia de agua) no se registró la generación de formiato de metilo en ninguno de los catalizadores, es de esperar este comportamiento debido a que en las medidas de actividad catalítica se alimentó continuamente metanol al reactor, lo cual sugiere que la producción de formiato de metilo (que es bimolecular) se da cuando se tiene una saturación de metóxidos superficiales, tal como fuera reportado por Rupprechter y col. [78]. Claramente, el soporte ZnO interviene en la generación de estas especies.

El conjunto de estas observaciones permite sugerir también para nuestros catalizadores un mecanismo (bi)funcional donde el metanol se adsorbe sobre las fases oxídicas y la función metálica facilita la liberación de hidrógeno, mientras la aleación del Pd (con el Zn) impide que ocurra la descomposición de metanol sobre los cristalitos. Las etapas propuestas para SRM sobre los catalizadores *composites* de Pd soportado sobre ZnO y CeO<sub>2</sub> se describen en la Figura 5.63.

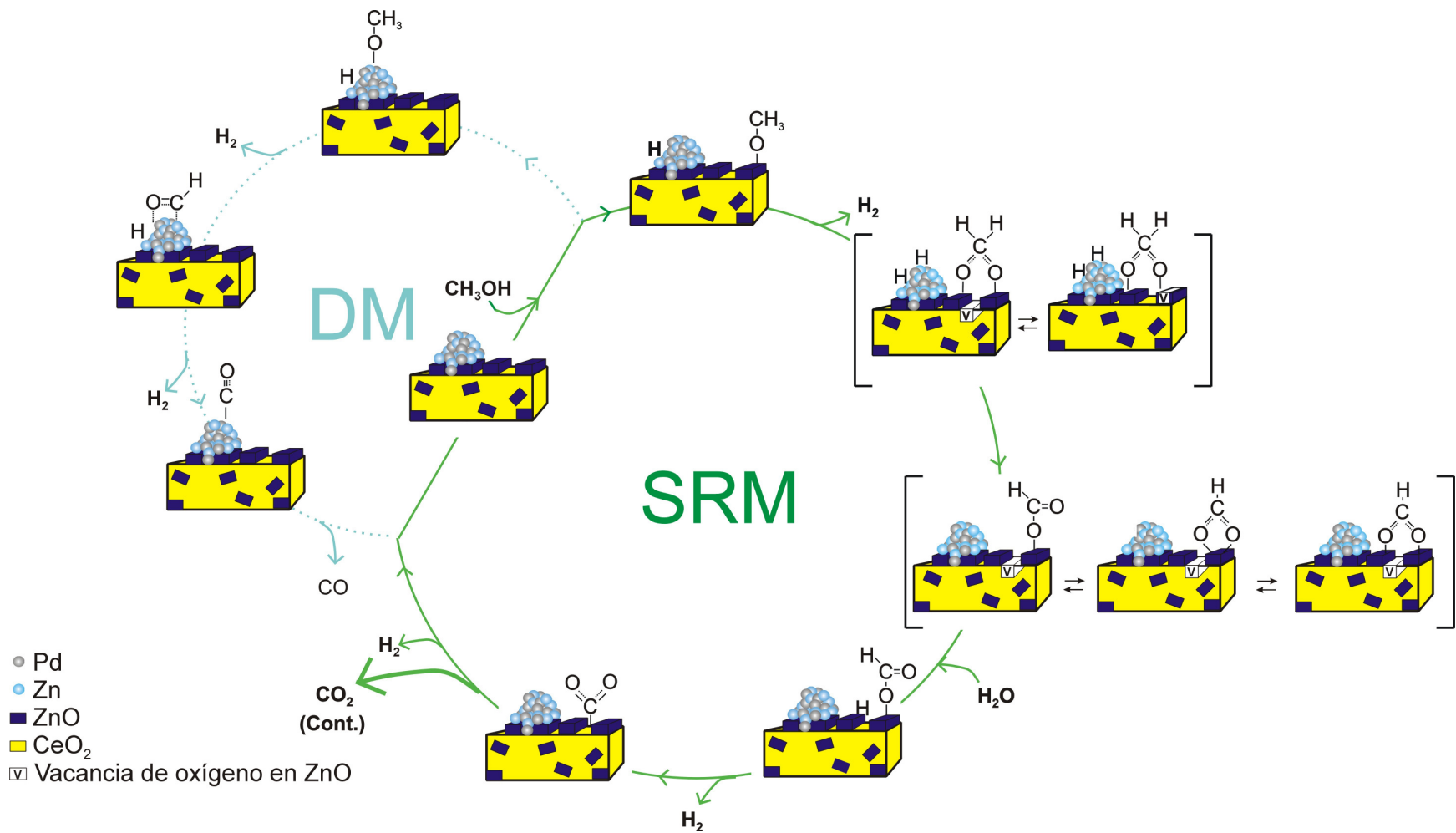
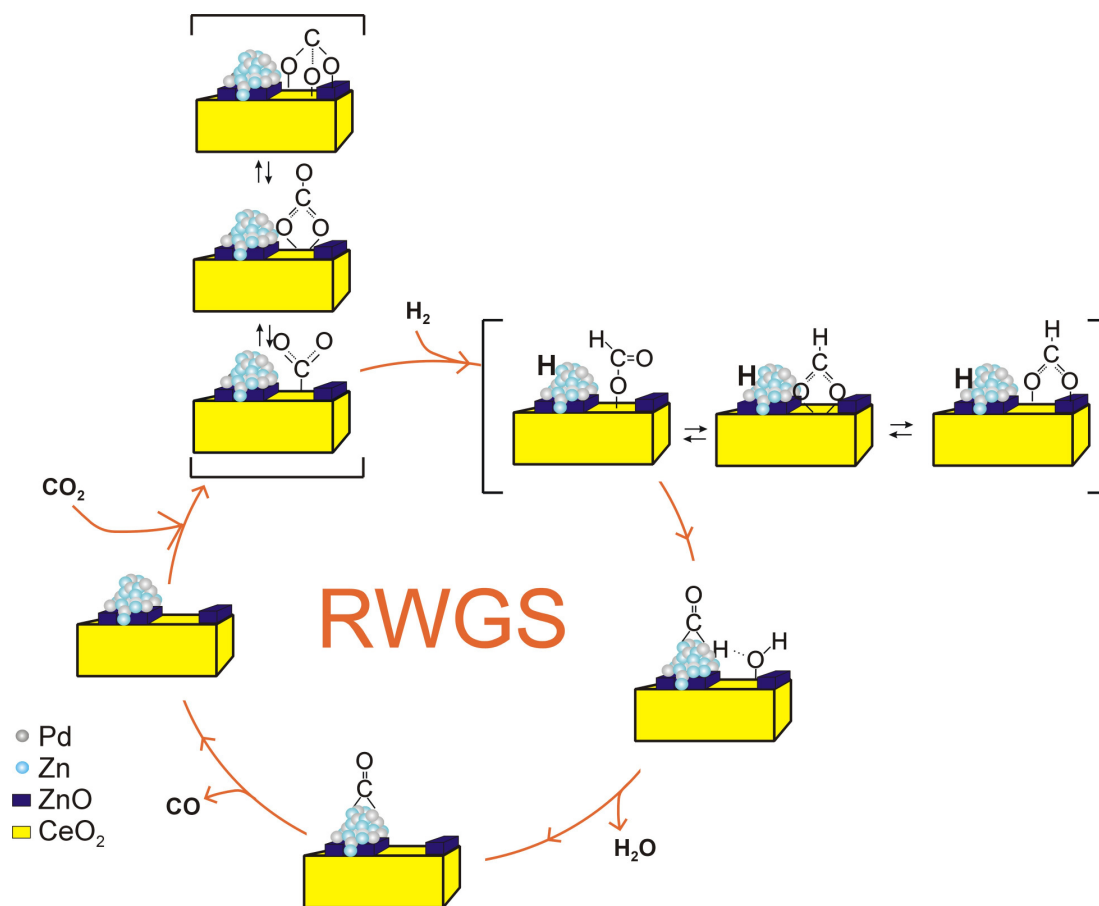


Figura 5.63. Esquema global propuesto para la reacción de reformado de metanol con vapor de agua (SRM) y reacciones laterales sobre Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>

Figura 5.63 (Cont.)



---

En este esquema mecanístico global se acoplan la generación de CO en la partícula o *ensembles* de Pd<sup>0</sup> (por DM) y en el soporte de CeO<sub>2</sub> (por RWGS) con la ruta principal de reformado, propia de los catalizadores de Pd/ZnO, como se detalla a continuación:

Luego de la quimisorción disociativa del metanol sobre la superficie del soporte (ZnO o CeO<sub>2</sub>), los átomos de Hs son transferidos desde el óxido al metal (PdZn) por *spillover* inverso, donde finalmente se recombinan y desorben como H<sub>2</sub> (g). Al mismo tiempo, los átomos de oxígeno que posibilitan la conversión de metoxi a metilenbisoxi y finalmente a formiato, son provistos por la superficie del óxido (de cinc o de cerio). La adsorción de los metóxidos y formiatos se puede producir tanto en el CeO<sub>2</sub> como en el ZnO. En este esquema mecanístico bifuncional el ZnO jugaría como papel principal el de proveer los sitios (ligeramente básicos) para la formación de formiatos que luego se descomponen a Hs y CO<sub>2</sub>. Los Hs, móviles, difunden nuevamente hasta la función metálica (tanto Pd<sup>0</sup> como PdZn) y se desorben como H<sub>2(g)</sub>. El agua, por su parte, cumple la función de reponer la vacancia de oxígeno extraído de la superficie del soporte.

No se puede descartar que una parte del metanol se descomponga sobre la superficie de Pd por cuanto nada indica que bajo nuestras condiciones de proceso el metal noble se haya aleado por completo y/o se haya podido evitar por completo la presencia de ensembles remanentes de Pd en la superficie. Sin embargo, la generación de CO residiría, en principio, en la ocurrencia simultánea de la reacción RWGS.

Así, la presencia de CeO<sub>2</sub> resulta a priori detrimental, por cuanto sobre este óxido el paladio no puede alearse y –además– la ceria favorece la producción de CO mediante la RWGS. Sin embargo, su inclusión en la formulación de estos materiales se justifica (si bien con reservas) debido a que permitió sextuplicar la superficie específica de los catalizadores, lográndose mayor disponibilidad de ZnO superficial, a la vez que les otorgó estabilidad.

---

## 5.5 Referencias

- [1] N. Iwasa, M. Yoshikawa, W. Nomura, M. Arai; "Transformation of methanol in the presence of steam and oxygen over ZnO-supported transition metal catalysts under steam reforming conditions", *Appl. Catal., A*, 292 (2005) 215–222.
- [2] A. Karim, T. Conant, A. Datye; "The role of PdZn alloy formation and particle size on the selectivity for steam reforming of methanol", *J. Catal.*, 243 (2006) 420-427.
- [3] J. L. Rodríguez; "Interactions in bimetallic bonding: Electronic and chemical properties of PdZn surface", *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 5758-5764.
- [4] K. Föttinger, J. A. Van Bokhoven, M. Nachtegaal, G. Rupprechter; "Dynamic structure of a working methanol steam reforming catalyst: in situ quick EXAFS on Pd/ZnO nanoparticles", *J. Phys. Chem. Lett.*, 2 (2011) 428-432.
- [5] M. Friedrich, D. Teschner, A. Knop- Gericke, M. Armbrüster; "Influence of bulk composition of the intermetallic compound ZnPd on surface composition and methanol steam reforming properties", *J. Catal.*, 285 (2012) 41-47.
- [6] A. Karim, T. Conant, A. Datye; "Controlling ZnO morphology for improved methanol steam reforming reactivity", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 5584-5590.
- [7] J. Tabatabaei, B. Sakakini, K. Waugh; "On the mechanism of methanol synthesis and the water gas shift reaction on ZnO", *Catt. Lett.*, 110 (2006) 77-84.
- [8] B. Halevi, E. J. Peterson, A. de La Riva, E. Jeroro, V. M. Lebarbier, Y. Wang, J. M. Vohs, B. Kiefer, E. Kunke, M. Havecker, M. Behrens, R. Schölg, A. K. Datye; "Aerosol derived bimetallic alloy powders: Bridging the gap", *J. Phys. Chem C.*, 114 (2010) 17181-17190.
- [9] M. Badlani, I. E. Wachs; "Methanol: a smart chemical probe", *Catal. Lett.*, 75 (2001) 137-149.
- [10] A. Badri, C. Binet, J. C. Lavalley; "Use of methanol as an IR molecular probe to study the surface chlorination of ceria", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93, (1997), 2121-2124.



- 
- [11] C. Binet, M. Daturi, J. C. Lavalley; "IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states", *Catal. Today*, 50 (1999) 207-225.
- [12] A. Badri, C. Binet, J. C. Lavalley; "An FTIR study of surface ceria hydroxy groups during a redox process with H<sub>2</sub>", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (1996) 4669-4673.
- [13] S. Rousseau, O. Marie, P. Bazin, M. Daturi, S. Verdier, V. Harlé; "Investigation of methanol oxidation over Au/catalysts using operando IR spectroscopy: determination of the active sites, intermediate/spectator species, and reaction mechanism", *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 10832-10841.
- [14] C. Binet, A. Bradi, J. C. Lavalley; "A spectroscopic characterization of the reduction of ceria from electronic transitions of intrinsic point defects", *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 6392-6398.
- [15] A. Badri, C. Binet, J. C. Lavalley; "Metal-support interaction in Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts. Part 2. Ceria textural effects", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92 (1996) 1603-1608.
- [16] C. Binet, M. Daturi; "Methanol as an IR probe to study the reduction process in ceria-zirconia mixed compounds", *Catal. Today*, 70 (2001) 155-167.
- [17] E. Finocchio, M. Daturi, C. Binet, J. C. Lavalley, G. Blanchard; "Thermal evolution of the adsorbed methoxy species on CeZrO<sub>2</sub> solid solution samples: a FT-IR study", *Catal. Today*, 52 (1999) 53-63.
- [18] M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J. C. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon, H. Vidal, N. Hickey, J. Kaspar; "Reduction of high surface area CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides", *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 9186-9194.
- [19] J. M. Vohs, M. A. Barteau; "Conversion of methanol, formaldehyde and formic acid on the polar faces of zinc oxide", *Surf. Sci.*, 176 (1986) 91-114.
- [20] S. G. Neophytides, A. J. Marchi, G. F. Froment; "Methanol synthesis by means of diffuse reflectance infrared Fourier transform and temperature-programmed reaction spectroscopy", *Appl. Catal., A.*, 86 (1992) 45-64.
- [21] J. Strunk, K. Kähler, X. Xia, M. Muhler; "The surface chemistry of ZnO nanoparticles applied as heterogeneous catalysts in methanol synthesis", *Surf. Sci.*, 603 (2009) 1776-1783.

- 
- [22] P. Bera, J. M. Vohs; "Reaction of CH<sub>3</sub>OH on Pd/ZnO(0001) model catalyst", *J. Phys. Chem C*, 111 (2007) 7049-7057.
- [23] K. Kähler, M. C. Holz, M. Rohe, J. Strunk, M. Muhler; "Probing the reactivity of ZnO and Au/ZnO nanoparticles by methanol adsorption: A TPD and DRIFTS study", *Chem. Phys. Chem.*, 11 (2010) 2521-2529.
- [24] L. J. Burcham, L. E. Briand, I. E. Wachs; "Quantification of active sites for the determination of methanol oxidation turnover frequencies using methanol chemisorption and in situ infrared techniques. 2. Bulk metal oxide catalysts", *Langmuir*, 17 (2001) 6175-6184.
- [25] L. J. Burcham, L. E. Briand, I. E. Wachs; "Quantification of active sites for the determination of methanol oxidation turnover frequencies using methanol chemisorption and in situ infrared techniques.1.Supported metal oxides catalysts", *Langmuir*, 17 (2001) 6164-6174.
- [26] M. Manzoli, A. Chiorino, F. Boccuzzi; "Decomposition and combined reforming of methanol to hydrogen: a FTIR and QMS study on Cu and Au Catalysts supported on ZnO and TiO<sub>2</sub>", *Appl. Catal., B*, 57 (2004) 201-209.
- [27] S. Lin, H. Cheng, T. C. Hsiao; "In situ DRIFTS study on the methanol oxidation by lattice oxygen over Cu/ZnO catalyst", *J. Mol. Catal. A*, 342 (2011) 35-40.
- [28] Y. F. Zhao, R. Rousseau, J. Li, D. Mei; "Theoretical study of syngas hydrogenation to methanol on the polar Zn terminated ZnO (0001) surface", *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 15952-15961.
- [29] J. Kiss, J. Frenzel, N. Nair, B. Meyer, D. Marx; "Methanol synthesis on ZnO(0001) III. Free energy landscape, reaction pathways and mechanistic insights", *J. Chem. Phys.*, 134 (2011) 64710-64714.
- [30] N. D. Parkyns; "Influence of thermal pretreatment on the infrared spectrum of carbon dioxide adsorbed on alumina", *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 526-531
- [31] S. E Collins; "Caracterización por espectroscopia infrarroja de sistema catalíticos basados en Pd-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activos para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol", Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, (2005).

- 
- [32] S. E. Collins, L. E. Briand, L. A. Gambaro, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; "Adsorption and decomposition of methanol on gallium oxide polymorphs", *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 14988-15000.
- [33] A. Aguirre, S. E. Collins; "Selective detection of reaction intermediates using concentration modulation excitation DRIFT spectroscopy", *Catal. Today*, In press (2012), DOI 10.1016/j.cattod.2012.08.020.
- [34] M. Calatayud, S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; "Stability of formate species on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 1397-1405.
- [35] A. Ueno, T. Onishi, K. Tamaru; "Reactions intermediates in methyl alcohol decomposition on ZnO", *Trans. Faraday Soc.*, 67 (1971) 3585-3589.
- [36] D. B. Clarke, A. T. Bell; "An infrared study of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> on clean and potassium-promoted Cu/SiO<sub>2</sub>", *J. Catal.*, 154 (1995) 314-328.
- [37] D. B. Clarke, D. K. Lee, M. J. Sandoval, A. T. Bell; "Infrared studies of the mechanism of methanol decomposition on Cu/SiO<sub>2</sub>", *J. Catal.*, 150 (1994) 81-93.
- [38] G. J. Millar, C. H. Rochester, K. C. Waugh; "Infrared study of methyl formate and formaldehyde adsorption on reduced and oxidised silica-supported copper catalysts", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 2785-2793.
- [39] J. Raskó, J. Bontovics, F. Solymosi; "FTIR study of the interaction of methanol with clean and potassium-doped Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts", *J. Catal.*, 146 (1994) 22-33.
- [40] G. Cabilla, A. L. Bonivardi, M. A. Baltanás; "FTIR study of the adsorption of methanol on clean and Ca-promoted Pd/SiO<sub>2</sub> Catalysts", *J. Catal.*, 201 (2001) 213-220.
- [41] G. Busca, P. F. Rossi, V. Lorenzelli, M. Benaissa, J. Travert, J. C. Lavalley; "Microcalorimetric and Fourier transform infrared spectroscopic studies of methanol adsorption on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 5433-5439.
- [42] M. M. Branda, S. E. Collins, N. J. Castellani, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; "Methanol adsorption on the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface with oxygen vacancies: Theoretical and experimental approach", *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 11847-11853.

- 
- [43] G. Busca, A. Elmi, P. Forzatti; "Mechanism of selective methanol oxidation over vanadium oxide-titanium oxide catalysts: A FT-IR and flow reactor study", *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 5263-5269.
- [44] G. Busca; "Infrared studies of the reactive adsorption of organic molecules over metal oxides and of the mechanisms of their heterogeneously-catalyzed oxidation", *Catal. Today*, 27 (1996) 457-496.
- [45] J. C. Lavalley; "Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules", *J. Catal. Today*, 27 (1996) 377-401.
- [46] M. A. Chesters, E. M. McCash; "The adsorption and reaction of methanol on oxidized copper (111) studied by Fourier transform reflection-absorption infrared spectroscopy", *Spectrochim. Acta*, 43 (1987) 1625-1630.
- [47] J. S. Huberty, R. Madix; "An FTIR study of the bonding of methoxy on Ni(100): Effects of coadsorbed sulfur, carbon monoxide and hydrogen", *J. Surf. Sci.*, 360 (1996) 144-156.
- [48] P. Uvdal, M. K. Weldon, C. M. Friend; "Adsorbate symmetry and Fermi resonances of methoxide adsorbed on Mo(110) as studied by surface infrared spectroscopy", *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 12258-12261.
- [49] R. Ásmundsson, P. Uvdal; "Fermi resonance coupling in a surface adsorbate: The C-H stretch in methoxy adsorbed on Cu(100) calculations and experiments", *J. Chem. Phys.*, 112 (2000) 366-372.
- [50] M. P. Andersson, P. Uvdal, A. D. MacKerell; "Fundamental, binary combination, and overtone modes in methoxy adsorbed on Cu(100): Infrared spectroscopy and ab initio calculations", *J. Chem. Phys. B*, 106 (2002) 5200-5211.
- [51] W. S. Sim, P. Gardner, D. A. King; "Structure and reactivity of the surface methoxy species on Ag{111}", *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 16002-16010.
- [52] R. Brito de Barros, A. R.; García, L. M. Ilharco; "Reactivity of methanol on clean Ru(001) studied by RAIRS: Effect of deuterium substitution", *Surf. Sci.*, 532-535 (2003) 185-190.
- [53] A. S. S. Pinto, R. Brito de Barros, M. N. D. S. Cordeiro, J. A. N. F. Gomes, A. R. Garcia, L. M. Ilharco; "Fermi resonance coupling in the C-H stretching region of

- methoxide adsorbed on clean Ru(001): A combined RAIRS and theoretical study”, *Surf. Sci.*, 566-568 (2004), 965-970.
- [54] R. Brito de Barros, A. R. García, L. M Ilharco; “Experimental evidence for methoxide geometry on clean Ru(001)”, *Surf. Sci.*, 572 (2004) 277-282.
- [55] K. Mudalige, M. Trenary; “The formation of methoxy from methanol on an oxygen covered Cu(100) surface at temperatures of 90-200 K”, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 3823-3827.
- [56] G. Busca, V. Lorenzelli; “Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces”, *Mater. Chem.*, 7 (1982) 89-126.
- [57] S. T. Korhonen, M. Calatayud, A. O. I. Krause; “Structure and stability of formates and carbonates on monoclinic zirconia: A combined study by density functional Theory and infrared spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 16096–16102.
- [58] H. Noei, H. Qui, Y. Wang, E. Löffler, C. Wöll, M. Muhler; “The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 7092-7097.
- [59] T. Shido, Y. Iwasawa; “The effect of coadsorbates in reverse water gas shift reaction on ZnO in relation to reactant promoted reaction mechanism”, *J. Catal.*, 140 (1993) 575-584.
- [60] T. Shido, Y. Iwasawa; “Reactant-promoted reaction mechanism for water-gas shift reaction on ZnO, as the genesis of surface catalysis”, *J. Catal.*, 129 (1991) 343-355.
- [61] R. Burch; “Gold catalysts for pure hydrogen production in the water–gas shift reaction: activity, structure and reaction mechanism”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 5483–5500.
- [62] R. Burch, A. Goguet, F. C. Meunier; “A critical analysis of the experimental evidence for and against a formate mechanism for high activity water-gas shift catalysts”, *Appl. Catal., A*, (2011) in press doi:10.1016/j.apcata.2011.09.034.
- [63] A. Goguet, F. C. Meunier, D. Tibiletti, J. P. Breen, R. Burch; “Spectrokinetic investigation of reverse water-gas-shift reaction intermediates over a Pt/CeO<sub>2</sub> Catalyst”, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 20240-20246.

- 
- [65] T. Bunluesin, R. Gorte, G. Graham; "Studies of the WGS reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen storage properties", *Appl. Catal., B.*, 15 (1998) 107-114.
- [66] Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos; "Nanostructured Au-CeO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature water-gas shift", *Catal. Lett.*, 77 (2001) 87-95.
- [67] W. Deng, J. de Jesús, H. Saltzburg, M. Flytzani-Stephanopoulos; "Low-content gold-ceria catalysts for the water-gas shift and preferential CO oxidation reactions", *Appl. Catal., A*, 291 (2005) 126-135.
- [68] N. Harold, E. Evin, G. Jacobs, J. Ruiz-Martinez, M. Uschi, M. Graham, A. Dozier, G. Thomas, B. H. Davis; "Low temperature water-gas shift/methanol steam reforming: alkali doping to facilitate the scission of formate and methoxy C-H bonds over Pt/ceria catalyst", *Catal. Lett.*, 122 (2008) 9-19.
- [69] G. Jacobs, B. H. Davis; "Surface interfaces in low temperature water-gas shift: The metal oxide synergy, the assistance of co-adsorbed water, and alkali doping", *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 3522-3536.
- [70] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R. J. Gorte, J. Wagner; "A comparative study of WGS reaction over ceria-supported metallic catalysts", *Appl. Catal., A*, 215 (2001) 271-276.
- [71] C. J. Jiang, D. L. Trimm, M. S. Wainwright, N. W. Cant; "Kinetic mechanism for the reaction between methanol and water over Cu-ZnO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Appl. Catal., A*, 93 (1993) 245-255.
- [72] B. Frank, F. C. Jentoft, H. Soerijanto, J. Kröhnert, R. Schlögl, R. Schomäcker; "Steam reforming of methanol over copper-containing catalysts: Influence of support material on microkinetics", *J. Catal.*, 246 (2007) 177-192.
- [73] K. Takahashi, N. Takezawa, H. Kobayashi; "The mechanism of steam reforming of methanol over a copper-silica catalyst", *Appl. Catal.*, 2 (1982) 363-366.
- [74] M. Turco, G. Bagnasco, C. Cammarano, L. Micoli, M. Lenarda, E. Moretti, L. Storaro, A. Talon; "The role of H<sub>2</sub>O and oxidized copper species in methanol steam reforming on a Cu/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by one pot sol-gel method", *Appl. Catal., B*, 102 (2011) 387-394.

- 
- [75] M. B. Boucher, N. Yi, F. Gittleson, B. Zugic, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos; "Hydrogen production from methanol over gold supported on ZnO and CeO<sub>2</sub> nanoshapes", *J. Phys. Chem.*, 115 (2011) 1261-1268.
- [76] I. Yudanov, A. V. Matveev, K. Neyman, N. Rösch; "How the C-O bond breaks during metanol decomposition on nanocrystallites of palladium catalysts", *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 9342-9352.
- [77] C. Rameshan, W. Stadlmayr, C. Weilach, S. Penner, H. Lorenz, M. Hävecker, R. Blume, T. Rocha, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Zemlyanov, N. Memmel, G. Rupprechter, B. Klötzer; "Steam reforming of methanol on PdZn near-surface alloys on Pd(111) and Pd foil studied by in-situ XPS, LEIS and PM-IRAS", *J. Catal.*, 276 (2010) 101-113.
- [78] A. Hanghofer, D. Ferri, K. Föttinger, G. Rupprechter; "Who is doing the job? Unraveling the role of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in methanol steam reforming on Pd<sub>2</sub>Ga/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *ACS Catal.*, 2 (2012) 2305-2315.

---

## VI. Conclusiones y perspectivas futuras

En este trabajo se estudió el desempeño de catalizadores de paladio soportado sobre óxidos compuestos de cinc y cerio frente al reformado de metanol con vapor de agua (SRM). Dada la importancia de dicha reacción en la producción de hidrógeno para la alimentación de celdas de combustibles, este trabajo constituye un esfuerzo para develar cuales son las características superficiales de los sistemas catalíticos basados en Pd-ZnO que contribuyen a una elevada selectividad hacia  $\text{CO}_2$  y su rol en el mecanismo de reacción.

Los soportes ZnO,  $\text{CeO}_2$  y compuestos de ambos (*composites*), con relaciones atómicas Zn/Ce = 0.5, 1 y 2, se obtuvieron a partir de la descomposición a 723 K en aire de precursores preparados por tres métodos: a) co-precipitación con oxalatos en una emulsión 1-hexanol-agua o b) co-precipitación con carbonatos en medio acuoso (designados ZnO- $\text{CeO}_2$ ) y c) impregnación a humedad incipiente de nitrato de cinc sobre  $\text{CeO}_2$  (designados ZnO/ $\text{CeO}_2$ ). Los óxidos puros de cerio y cinc se prepararon por los métodos a) y b). Los métodos de síntesis seleccionados evitaron la introducción de cationes o aniones de difícil remoción (e.g., sodio, cloruros, sulfatos, fosfatos, entre otros).

La caracterización cristalográfica reveló que los soportes *composites* de ZnO- $\text{CeO}_2$ , provenientes de la co-precipitación con carbonatos (método a), y en particular el material de Zn/Ce= 0.5 at./at., presentaban mayor proporción de amorfia de ZnO.



---

Todos los óxidos resultaron macro-mesoporosos con superficies de entre 80-40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, a excepción de los ZnO que no superaron los 8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La incorporación de Pd se realizó sobre estos óxidos, por impregnación a humedad incipiente hasta un 2% p/p empleado Pd(AcO)<sub>2</sub>. Dicha adición no modificó los valores de superficie específica de cada soporte.

El desempeño catalítico en condiciones de SRM (relación de reactivos H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH = 1 molar, 8 %v/v CH<sub>3</sub>OH, W/F<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub><sup>o</sup> fue de 174 g.h.m<sup>-3</sup><sub>MetOH</sub>, presión atmosférica), estudiado en el rango de temperaturas 373-673 K, indicó que los catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub> resultaron activos para la descomposición de metanol (DM) a temperaturas menores de 523 K. A temperaturas mayores se vio favorecida la reacción reversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS). La evaluación de DM a 548 K sobre Pd/CeO<sub>2</sub>, mostró que en ausencia de H<sub>2</sub>O se producía selectivamente CO, verificando estas observaciones.

En condiciones de SRM, el paladio depositado sobre un soporte inerte, Pd/SiO<sub>2</sub>, resultó activo y selectivo para DM en todo el rango de temperaturas, mostrando claramente que el CeO<sub>2</sub> es un soporte “activo” durante el reformado de metanol.

Los catalizadores de Pd/ZnO resultaron activos y selectivos para SRM en todo el rango de temperaturas estudiadas. Sin embargo, evidenciaron desactivación (disminución de la conversión de metanol: 20% al cabo de 48 h).

Los catalizadores *composites* resultaron más activos que los correspondientes de Pd/ZnO frente a SRM. En particular, los catalizadores obtenidos por co-precipitación con carbonatos presentaron una mejora en la selectividad a CO<sub>2</sub> (60-85%) con conversiones de metanol significativas durante el aumento de la temperatura. Se propuso que la presencia de ZnO amorfo superficial, que cubre parcialmente los granos de ceria, era la causa más probable de la mejora en el rendimiento catalítico encontrado.

En particular, los catalizadores de CeO<sub>2</sub> impregnado con ZnO (Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub>), presentaron un desempeño catalítico similar al encontrado en el catalizador obtenido por co-precipitación con carbonatos de menor relación atómica Zn/Ce, i.e. 0.5 (Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub>). Ambos procedimientos de síntesis lograron atenuar el efecto deletéreo de la presencia de dominios Pd/CeO<sub>2</sub>, generando catalizadores con características superficiales que favorecieron el reformado frente a la descomposición del metanol.

Así, la incorporación de ZnO junto con (o sobre) la ceria fue una estrategia eficaz para obtener catalizadores de buena superficie específica, activos, selectivos y estables

---

durante SRM. En particular, la ceria cumplió el rol de estabilizar el sistema Pd-ZnO en detrimento de la selectividad a CO<sub>2</sub>.

Para estudiar la función metálica y la superficie del soporte los catalizadores se empleó exhaustivamente espectroscopia infrarroja in situ en modo de transmitancia.

Los experimentos FTIR de quimisorción de moléculas sondas como CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>OH se realizaron sobre el conjunto de soportes y catalizadores que mostraron una mejora en los desempeños catalíticos, es decir Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> y Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> que contenían 1% y 2% p/p de Pd y 3.5 y 19.1% de ZnO respectivamente, además de los soportes y catalizadores puros provenientes de la descomposición de carbonato de cinc y cerio respectivamente (con 2%p/p Pd).

La caracterización superficial de las partículas metálicas reveló, por quimisorción de CO en condición estática (10-50 Torr) y dinámica (1%CO/He, 50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>), que: i) sobre los catalizadores que contienen ZnO y fueron pre-reducidos con H<sub>2</sub> por encima de 523 K, el CO se adsorbe en forma lineal, a tiempos de contacto inferiores a los 5 s (10 Torr CO), indicando “aislación” de sitios superficiales de Pd y, en consecuencia, la formación de superficies bimetálicas PdZn<sub>x</sub> y ii) el CO reestructura la superficie (bi)metálica con el tiempo de exposición a CO y la temperatura de adsorción. Estos resultados ciertamente indicaron la naturaleza dinámica de las partículas bimetálicas PdZn frente al CO.

La caracterización superficial de los soportes de los catalizadores, mediante quimisorción de CO y CO<sub>2</sub>, mostró que la eliminación de especies carbonatos presentaba el siguiente orden decreciente: Pd/CeO<sub>2</sub> > Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> > Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> > Pd/ZnO, atribuido probablemente a una barrera físico-química producto de la interacción entre el Pd y el ZnO superficial. La complejidad de los sistemas ternarios no permitió una caracterización cuantitativa de los procesos de formación/eliminación de especies carbonatos sobre los soportes y catalizadores. Sin embargo, pudo establecerse que la adsorción de CO generó especies carbonatos sobre los soportes, y más aún sobre los catalizadores, probablemente por *spillover* del CO sobre el metal a la superficie de los óxidos.

Pese a lo dicho, se elaboró y diseñó una técnica de quimisorción de CO que permitió determinar la fracción expuesta (FE) de Pd, mediante la incorporación conjunta de CO<sub>2</sub> en un nivel que permitiera la saturación de la superficie de los óxidos con especies carbonatos, minimizando así el *spillover* de CO hacia la superficie del soporte. Se discutió la interpretación de estos valores de FE del metal sobre los catalizadores en conjunto con

---

imágenes de contraste Z y HRTEM. Las diferencias encontradas entre los valores de FE obtenidos por quimisorción y calculados a partir de microscopía electrónica corroboraron la formación de aleaciones PdZn.

Las experiencias FTIR, luego de la adsorción de metanol (4% CH<sub>3</sub>OH) a 373 K, mostraron que permanecieron retenidas sobre las superficies oxídicas principalmente especies metóxidos y formiatos. En particular sobre el CeO<sub>2</sub> se observaron especies metóxidos tipo I (lineal), tipo II (puenteado) y tipo III (triplemente coordinado). En cambio, sobre ZnO se observaron especies metóxidos tipo I y II y formiatos tipo I (monodentado) y II (bidentado) durante la adsorción a 373 K. La señal de los metóxidos lineales sobre la ceria (tipo I, 1100 cm<sup>-1</sup>) permitió estimar el cubrimiento relativo de ZnO, siendo de 40% y 15% para ZnO-CeO<sub>2</sub> y ZnO/CeO<sub>2</sub> respectivamente. A esta temperatura ya se observó en los materiales *composites* la formación de formiatos tipo I y II.

En experiencias ulteriores de reacción superficial a temperatura programada (TPSR), la evolución térmica de los fragmentos carbonáceos superficiales adsorbidos en los materiales de soporte siguió la secuencia: metóxidos-formiatos-carbonatos. Sobre los soportes, las especies metóxido y formiato tipo I fueron las que presentaron menor estabilidad térmica (más reactivas) evidenciando una eliminación anticipada (a 473 K para metóxidos y 548 K para formiatos) comparada con las de las otras coordinaciones.

La presencia de Pd sobre los soportes aceleró la reacción de oxidación de metóxidos y formiatos para producir carbonatos. Asimismo sobre el Pd<sup>0</sup> se registraron especies CO<sub>L</sub> y CO<sub>B+H</sub> y especies formilos, principalmente sobre Pd/CeO<sub>2</sub>. Esto sugirió que el metanol se descompuso sobre *ensembles* de Pd<sup>0</sup>.

Las experiencias FTIR de SRM *in situ* (2%v/v CH<sub>3</sub>OH, 2%v/v H<sub>2</sub>O ) indicaron que en los materiales que contenían Pd y ZnO los sitios Pd superficiales se encontraban aislados a temperaturas superiores de 523 K, sugiriendo la existencia de una aleación superficial PdZn en estas condiciones. La presencia de especies formilo adsorbidas sobre partículas metálicas (Pd<sup>0</sup>) fue muy notable en Pd/CeO<sub>2</sub>, pero estas especies fueron escasamente detectadas sobre los catalizadores *composites*.

El conjunto de observaciones realizadas permitió postular cualitativamente:

- 
- a) Un esquema del mecanismo de reacción de descomposición de metanol sobre Pd soportado en  $\text{CeO}_2$ : El metanol adsorbido sobre ensembles de Pd se descompone para dar formilo, el que a su vez se deshidrogena dando finalmente  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ .
  - b) Un esquema del mecanismo de la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre Pd/ $\text{CeO}_2$  (tipo asociativo): El  $\text{CO}$  se quimisorbe sobre *ensembles* de Pd y reacciona con especies  $\text{OH}$ , generadas por la hidroxilación con agua de la superficie del soporte, dando grupos formiatos sobre la ceria. La especie formiato más reactiva se descompone para dar finalmente  $\text{CO}_2$ , vía carbonato, y  $\text{H}_2$ .
  - c) Un esquema global bifuncional para el SRM sobre los catalizadores de Pd soportados en materiales compuestos de  $\text{ZnO}$  y  $\text{CeO}_2$ , donde además de postularse una ruta principal de reformado de metanol, característica del sistema Pd-ZnO, se incluyen las reacciones laterales de DM y RWGS moduladas por las superficies de *ensembles* de Pd y ‘parches’ de  $\text{CeO}_2$ , respectivamente, de los catalizadores ternarios. El mecanismo bifuncional para SRM propuesto incluye las siguientes etapas: adsorción de metanol como metóxido sobre el soporte ( $\text{ZnO}$ ), descomposición secuencial a formiato monocoordinado y carbonato, para finalmente liberar  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ , por *spillover* inverso desde la superficie de la partícula bimetalica PdZn. Es sugerente proponer que el rol del agua sea facilitar la descomposición del formiato, al reponer vacancias de oxígeno sobre el soporte.

Las experiencias realizadas en esta tesis sientan las bases para profundizar el estudio de los sistemas de Pd/(ZnO+CeO<sub>2</sub>), vinculando las características superficiales de los catalizadores con la relación estructura-reactividad obtenible. Así, se plantea la necesidad de diseñar experiencias que permitan comprender acabadamente el mecanismo de reacción de SRM, por ejemplo empleando espectroscopia de excitación modulada MES-FTIR sobre los catalizadores *composites* evaluados en condiciones de SRM utilizando la modulación en concentración tanto de  $\text{H}_2\text{O}$  como  $\text{CH}_3\text{OH}$  y el empleo de moléculas marcadas isotópicamente ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , etc.), para diferenciar intermediarios de ‘espectadores’, buscando además información espectroscópica relevante de especies oxhidrilos superficiales.

---

Por cuanto se encontró que los catalizadores ternarios de mejor desempeño catalítico presentaron características químicas superficiales asociadas al contenido y dispersión de ZnO, estudios complementarios de caracterización superficial empleando XPS serán indudablemente requeridos para verificar tanto los valores de cubrimiento relativo de ZnO estimados por quimisorción de metanol como la formación de aleaciones PdZn sobre los catalizadores *composites*.

Dada la naturaleza del ZnO (que no permite generar óxidos puros de elevada superficie específica) se sugiere investigar, a fin de obtener catalizadores de elevada performance en SRM, la deposición de partículas (bi)metálicas sobre un soporte inerte de buena superficie, que permita tanto la dispersión de la fase Pd (o bien PdZn<sub>x</sub>) como el íntimo contacto del Pd con el ZnO.

Por otro lado, para corroborar las hipótesis acerca del rol del CeO<sub>2</sub> para la reacción de RWGS, serían necesarias nuevas medidas complementarias del desempeño catalítico sobre los catalizadores binarios Pd/CeO<sub>2</sub>. Asimismo, la función de las vacancias de oxígeno durante el SRM es otro aspecto que permanece sin resolver y se deberían desarrollar estudios tendientes a profundizar los conocimientos sobre su existencia y/o abundancia y su implicancia (o no) durante el SRM, por ejemplo mediante experiencias para la determinación de la capacidad de almacenamiento de oxígeno, y técnicas que permitan diferenciar estados de oxidación de cerio y cinc en condiciones *operando*, por ejemplo, espectroscopia de absorción de rayos X (XANES) en los bordes de cerio y cinc.

Finalmente, en esta tesis se desarrolló y evaluó un método que permitió la determinación por quimisorción de CO de la fracción metálica expuesta sobre óxidos reducibles, cotejando tal determinación mediante imágenes HRTEM y de contraste Z. Los resultados obtenidos justifican la realización de estudios más detallados para la comprensión de los fenómenos que pudieran ocurrir y/o el testeo de la robustez del método en otros sistemas catalíticos.

---

Lo desarrollado en esta tesis dio lugar a la presentación de los siguientes trabajos:

- “Reformado de metanol con vapor de agua empleando catalizadores de Pd soportados en óxidos de Ce-Zn: un estudio *in operando*”. **C.E. Barrios**, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, Santa Fe-Argentina, Septiembre 2012.
- “Acerca de la estructura superficial de catalizadores de Pd soportados en óxidos compuestos de ZnO y CeO<sub>2</sub>”, aplicados al reformado de metanol”. **C.E. Barrios**, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, Santa Fe-Argentina, Septiembre 2012.
- “Methanol steam reforming reaction on highly stable, ceria supported Pd/Zn-based catalysts”. **C.E. Barrios**, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, 15th International Congress on Catalysis, München–Germany, July 2012.
- “Estudio de adsorción de CO y CO<sub>2</sub> por espectroscopia infrarroja sobre catalizadores de paladio soportados en óxidos de cerio-cinc”. **C.E. Barrios**, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, XVII Congreso Argentino de Catálisis - VI Congreso de Catálisis del Mercosur, Salta-Argentina, Octubre 2011.
- “Estudio de la descomposición de precursores de Ce-Zn-O para su empleo como soportes en la reacción de reformado de metanol con vapor de agua”. **C.E. Barrios**, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, XXII Congreso Iberoamericano de Catálisis, Viña del Mar-Chile, Septiembre 2010.
- “Preparation of Ce-Zn mixed oxides as supports for the study of the methanol steam reforming reaction”. **C.E. Barrios**, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, XVIII International Material Research Congress, Cancún-México, August 2009.

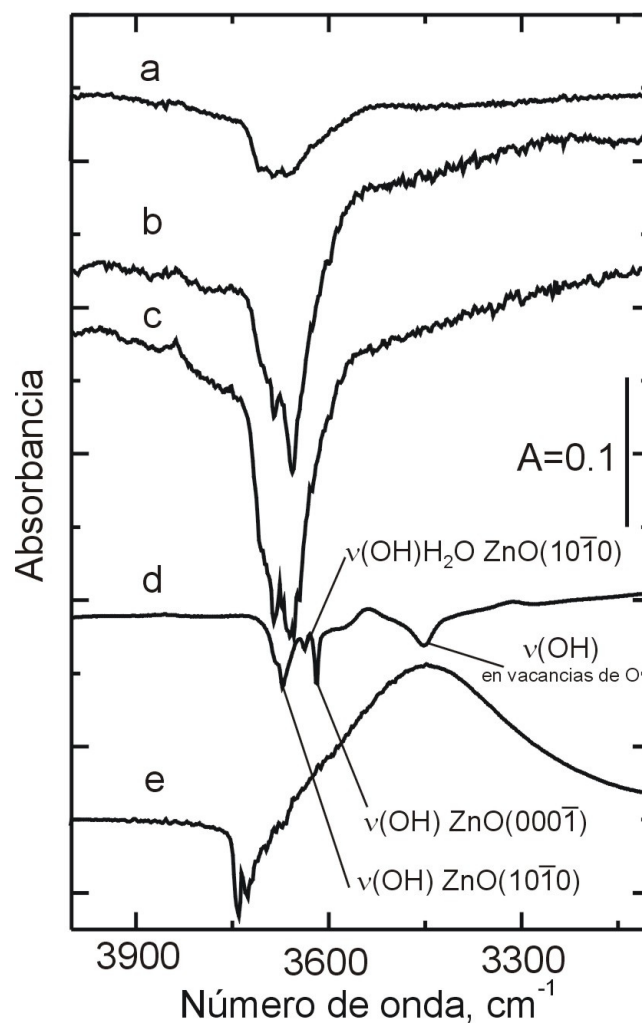


Figura 5.7. Espectros sustracción obtenidos en la región  $\nu(\text{OH})$  posterior a la adsorción de metanol (4%  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$ ), y posterior barrido en He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 10 min) a 373 K, sobre los soportes: a)  $\text{CeO}_2$ , b)  $\text{ZnO}-\text{CeO}_2$ , c)  $\text{ZnO}/\text{CeO}_2$  y d)  $\text{ZnO}$ .

---

# Anexo 1

## A1.1 Cálculos auxiliares del Capítulo II

A1.1.1 Cálculo de la masa de ZnO necesaria para adicionar al óxido de cerio (por impregnación), a fin de obtener cubrimientos teóricos parciales o totales del soporte (Catalizadores serie OI).

$$\theta = \frac{S_{ZnO}}{S_{CeO_2}}$$

$$S_{ZnO} = \frac{W_{ZnO}}{\rho_{ZnO} \cdot d_{ZnO}}$$

$$S_{CeO_2} = S_g \cdot W_{CeO_2}$$

Para  $\theta = 1$

$$W_{ZnO} = S_g \cdot W_{CeO_2} \cdot \rho_{ZnO} \cdot d_{ZnO} = A \cdot W_{CeO_2}$$

Donde  $W$  es la masa (de  $CeO_2$  o  $ZnO$ ),  $S_g$  es la superficie específica de  $CeO_2$ ,  $\rho_{ZnO}$  es la densidad del  $ZnO$  y  $d_{ZnO}$  es la distancia del plano principal del crecimiento de  $ZnO$  tipo wurzita. La constante  $A$  se calculó con los datos antes mencionados.

Datos:

Densidad de  $ZnO = 5.7 \text{ g ZnO} \cdot \text{cm}^{-3}$  [a]

$d(1000) \text{ ZnO} = 2.16 \text{ \AA}$  [a]



$S_g = 67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (medición indicada en el Cap. II)

$A = 0.0824 \text{ g ZnO} \cdot (\text{gCeO}_2)^{-1}$

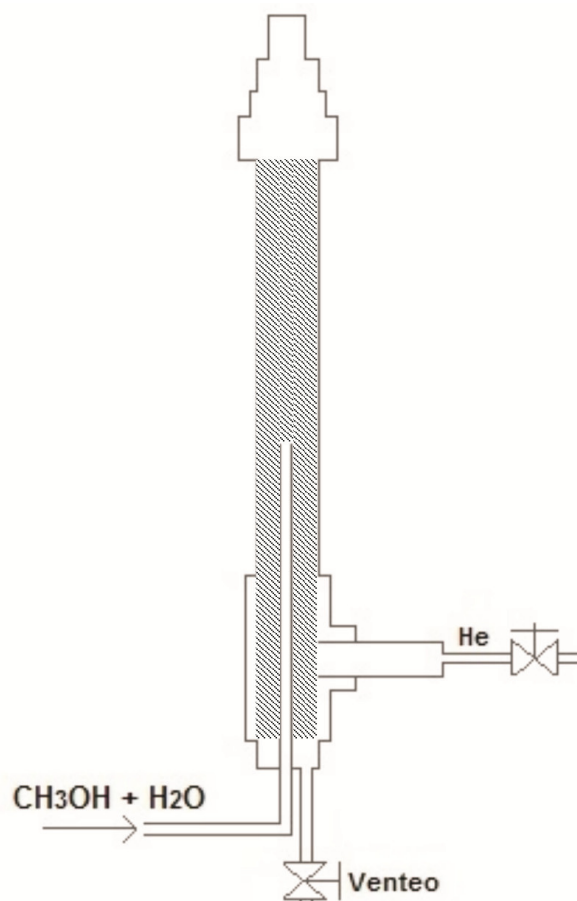
Se prepararon soportes *composites* de ZnO/CeO<sub>2</sub> empleando el método OI (impregnación de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sobre CeO<sub>2</sub> obtenido a partir del método precipitación con oxalatos) para la obtención de cubrimientos ( $\theta$ ) de ZnO de 0.4 y 1.

Los resultados de las mediciones del contenido de ZnO, empleando espectroscopia de emisión atómica empleando una fuente de plasma acoplada por inducción (ICP-AES), indicaron valores de 3.5 %p/p y 10.9 %p/p respectivamente. Al emplear la fórmula anterior con la masa de ZnO que contienen los soportes OI, se obtienen valores de cubrimientos de ZnO de 0.42 y 1.3 respectivamente. Por simplicidad en la nomenclatura se continuó empleando las designaciones OI-ZnCe04 y OI-ZnCe1 debido a que las diferencias encontradas con los valores esperados fueron modestas.

[a] H. Morkok, U. Ozgur: "Zinc oxide: Fundamentals, materials and devices technology" (2009) Willey VCH Verlag Gmb & Co. KGaA, Weheim.

## A1.2 Información auxiliar del Capítulo IV

### A1.2.1 Esquema simplificado del evaporador



Este evaporador se construyó siguiendo los detalles constructivos de [45] y se operó a 393 K, inyectando una mezcla líquida de metanol y agua con una bomba tipo jeringa (Sage 220). Este diseño, permitió que los reactivos, una vez evaporados, fueran arrastrados por el flujo de He ( $50 \text{ cm}^3_{\text{NTP}} \cdot \text{min}^{-1}$ ) sobre un lecho de cuarzo molido (+60 mesh), para homogeneizar en temperatura y composición la mezcla de reactantes.

A1.2.2. Curvas de calibrado empleadas para la cuantificación de reactivos y productos.

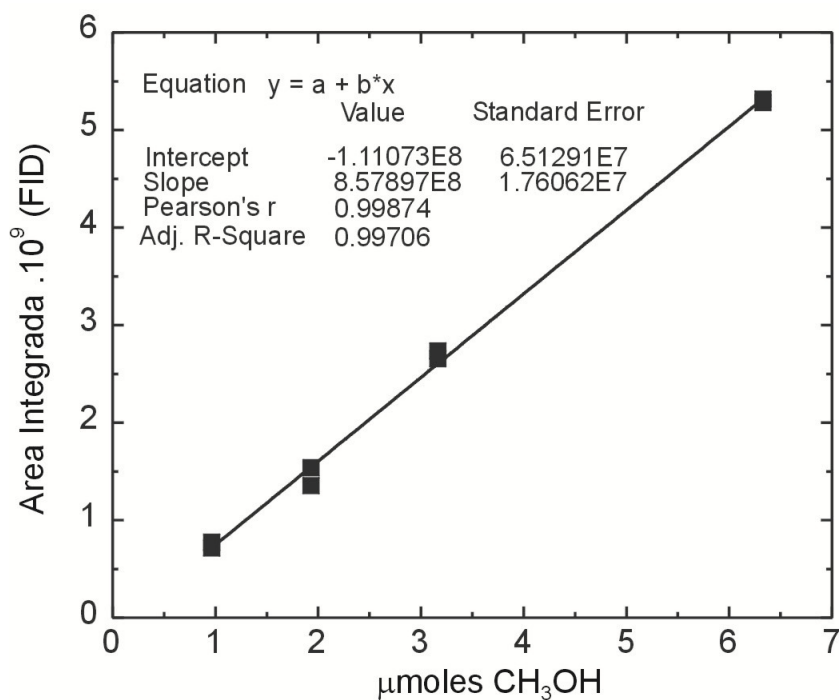


Figura A1.1. Curva de calibrado empleada para cuantificar metanol en CG1. Para realizarla, se prepararon gravimétricamente soluciones de metanol/agua/etanol, en concentraciones de agua y metanol crecientes. Las curvas de calibrado se realizaron mediante inyecciones de las mezclas líquidas con jeringa cromatográfica.

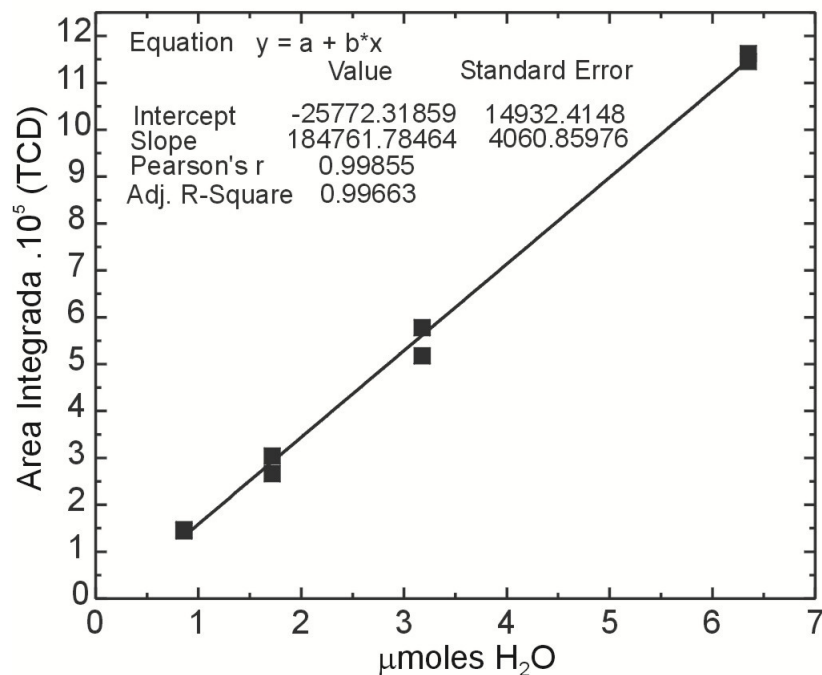


Figura A1.2. Curva de calibrado empleada para cuantificar agua en CG1. Para realizarla, se prepararon gravimétricamente soluciones de metanol/agua/etanol, en concentraciones de agua y metanol crecientes. Las curvas de calibrado se realizaron mediante inyecciones de las mezclas líquidas con jeringa cromatográfica.

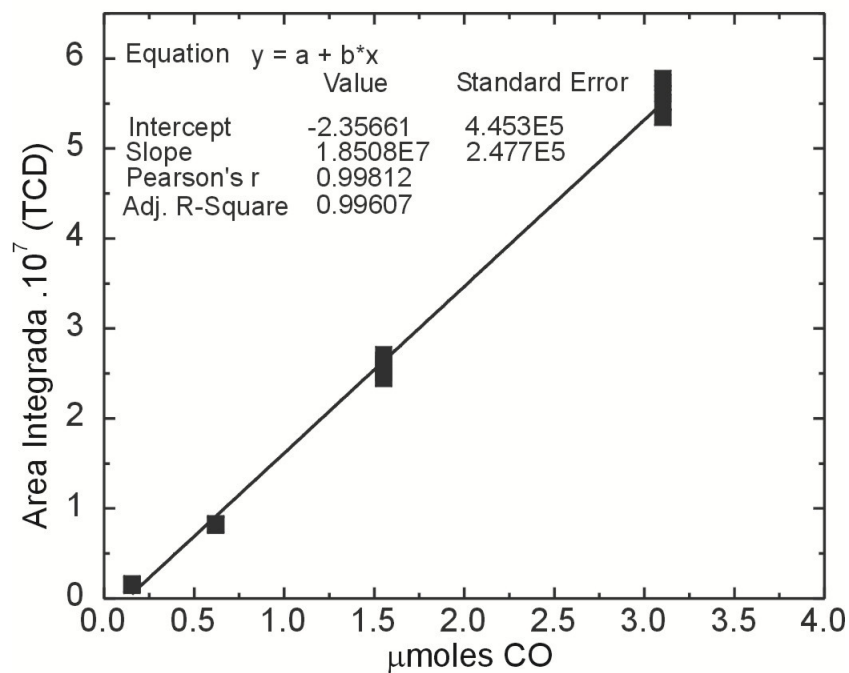


Figura A1.3. Curva de calibrado empleada para cuantificar CO en CG2. Para realizarla, se empleó una mezcla patrón (gravimétrica) de (1%) CO/He utilizando *loops* de diferentes volúmenes, previamente calibrados.

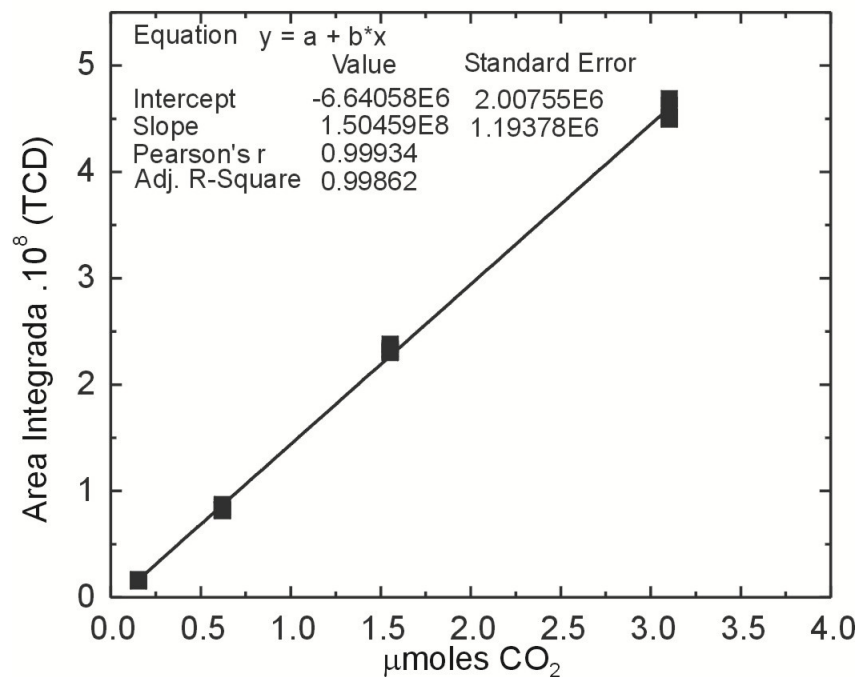


Figura A1.4. Curva de calibrado empleada para cuantificar  $\text{CO}_2$  en CG2. Para realizarla, se empleó una mezcla patrón (gravimétrica) de (1%)  $\text{CO}_2/\text{He}$  utilizando *loops* de diferentes volúmenes, previamente calibrados.

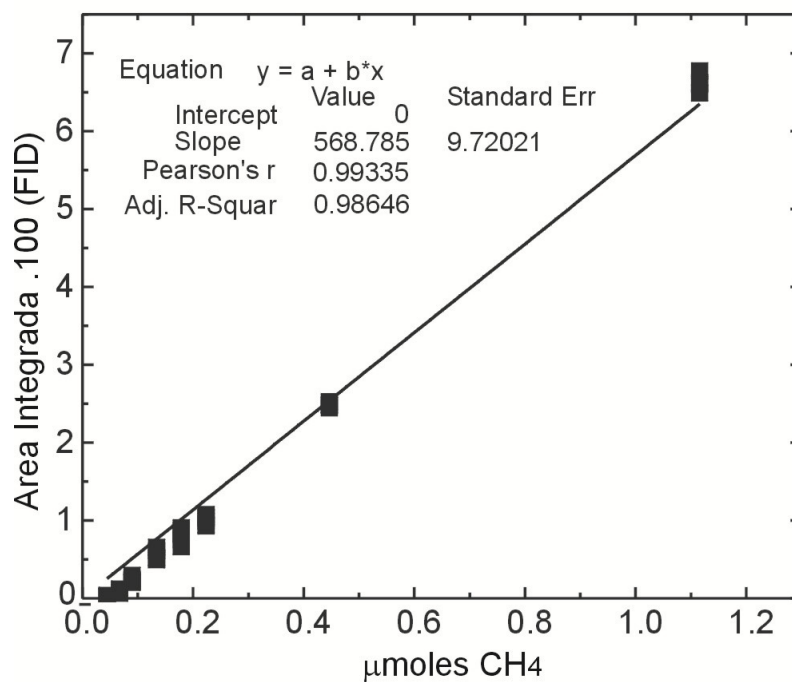
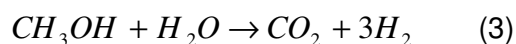
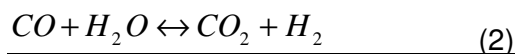
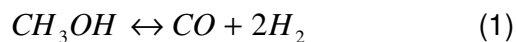


Figura A1.5. Curva de calibrado empleada para cuantificar  $\text{CH}_4$  en CG1. Para realizarla, se inyectaron dosis de  $\text{CH}_4$  (puro) con jeringa para gases calibrada.

### A1.2.3 Análisis del sistema de reacción

Las reacciones que pueden ocurrir cuando se alimenta un reactor con metanol y agua, considerando CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> como productos principales detectados analíticamente son las siguientes



Siendo la reacción de SRM (3) linealmente dependiente de la descomposición de metanol DM (1) y de la reacción de desplazamiento de gas de agua WGS (2).

El balance de materia en el sistema se expresa de la siguiente manera considerando las reacciones propuestas

$$F_{CH_3OH} = F^\circ_{CH_3OH} - \varepsilon_1$$

$$F_{H_2O} = F^\circ_{H_2O} - \varepsilon_2$$

$$F_{CO} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$$

$$F_{CO_2} = \varepsilon_2$$

$$F_{H_2} = 2\varepsilon_1 - \varepsilon_2$$

$$F_{He} = F^\circ_{He}$$

$$F_T = F^\circ_T + 2\varepsilon_1$$

$$F_i = F_T \cdot y_i \quad y_i = \frac{F_i}{F_T}$$

---

Siendo  $F_i$  el caudal molar de las  $i$  especies en la salida del reactor ( $i = \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{He}$ ),  $F^\circ$  el caudal molar en la entrada del reactor y  $F_T$  corresponde al caudal total a la salida, que se midió volumétricamente. Por su parte,  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$  corresponden a los grados de avance de las reacciones 1 y 2, respectivamente.

Las  $y_i$  corresponden a las fracciones molares de los  $i$  reactivos que se determinaron cromatográficamente.

La fracción molar de  $\text{H}_2$  se calculó por diferencia con el resto de las fracciones molares medidas.

Se verificó experimentalmente el balance de átomos de carbón,  $F^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}} = F_{\text{CH}_3\text{OH}} + F_{\text{CO}} + F_{\text{CO}_2}$ , con una aproximación del 10%.

## A1.2.4 Experiencias de SRM sobre los soportes

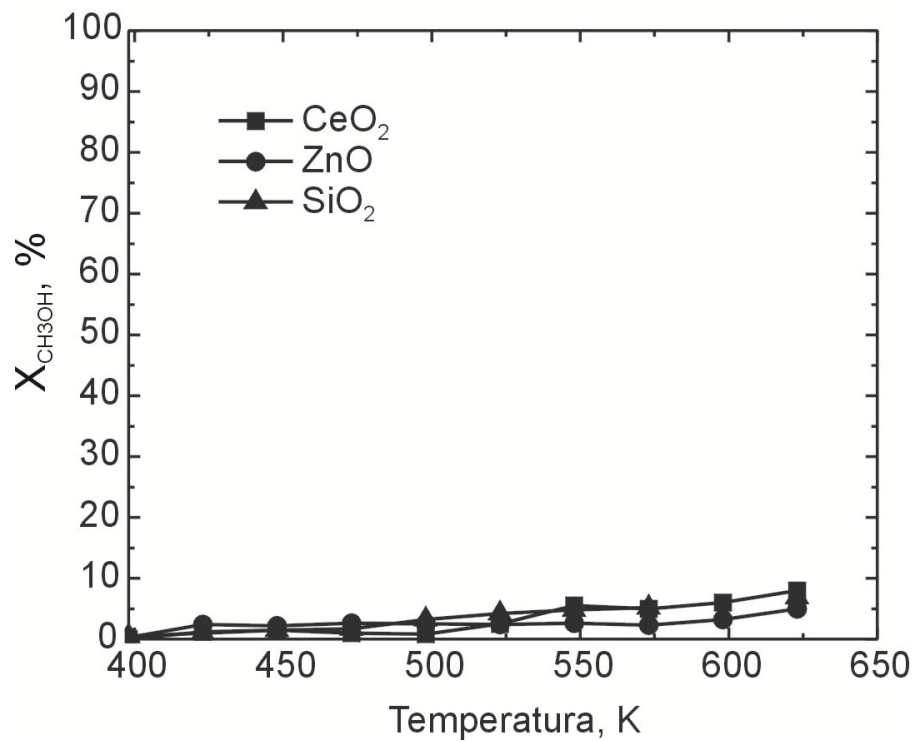


Figura A1.7. Experiencias de SRM sobre los soportes de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZnO}$  ( $\text{He} = 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $F^\circ(\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}) = 0.7 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH} = 1$  molar, masa de soporte = 50 mg).



---

## Anexo 2

### A2. Información auxiliar del Capítulo V

#### A2.1 Espectros de adsorción de metanol sobre los soportes

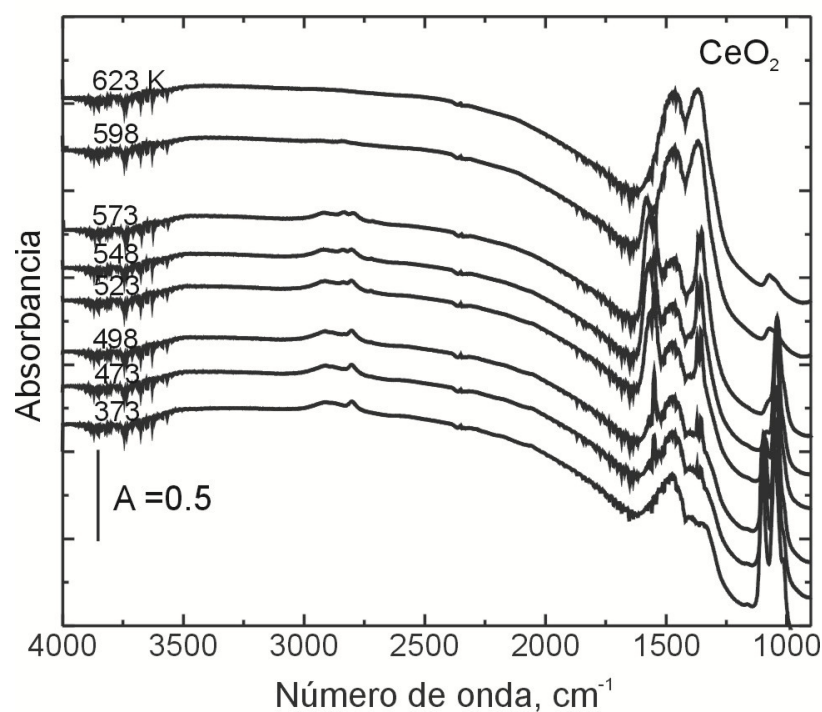


Figura A2.1. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (4%  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$ ), con posterior barrido en He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 10 min) sobre  $\text{CeO}_2$  durante la rampa de calentamiento.

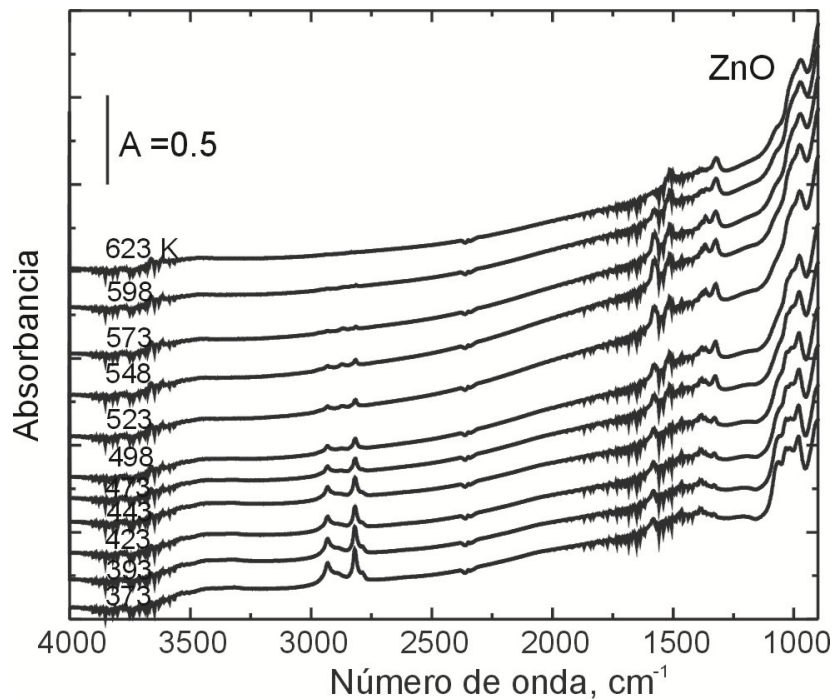


Figura A2.2. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (4% CH<sub>3</sub>OH/He), con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min) sobre ZnO durante la rampa de calentamiento.

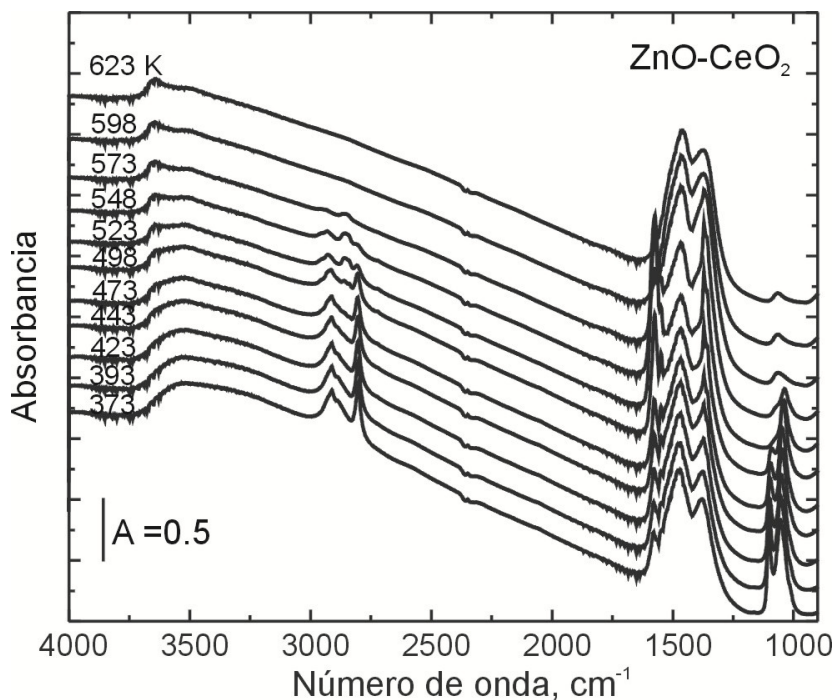


Figura A2.3. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (4% CH<sub>3</sub>OH/He), con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min) sobre ZnO-CeO<sub>2</sub> durante la rampa de calentamiento.

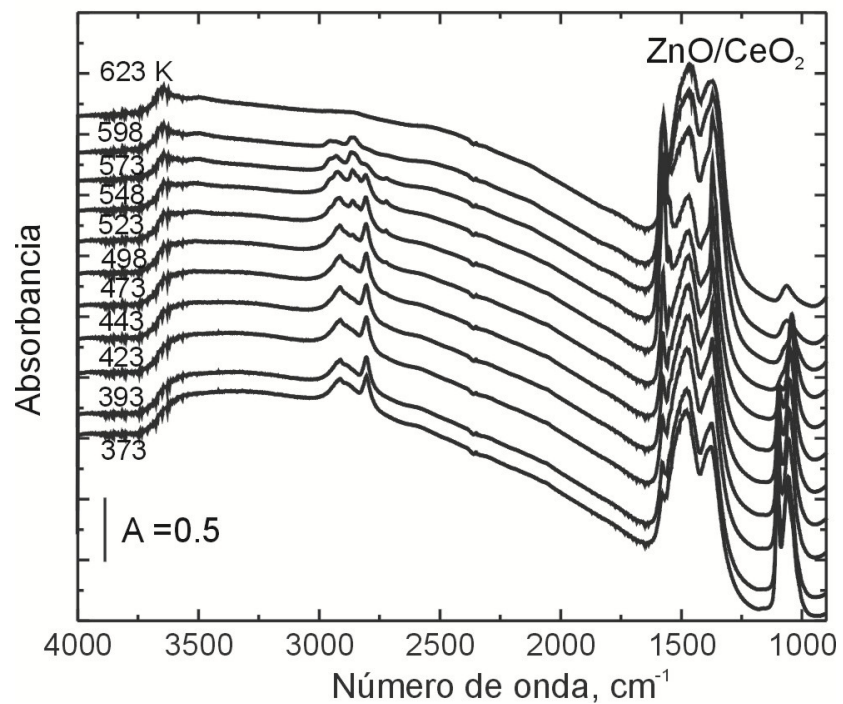


Figura A2.4. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (4% CH<sub>3</sub>OH/He), con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min) sobre ZnO/CeO<sub>2</sub> durante la rampa de calentamiento.

## A2.2 Espectros de adsorción de metanol sobre los catalizadores

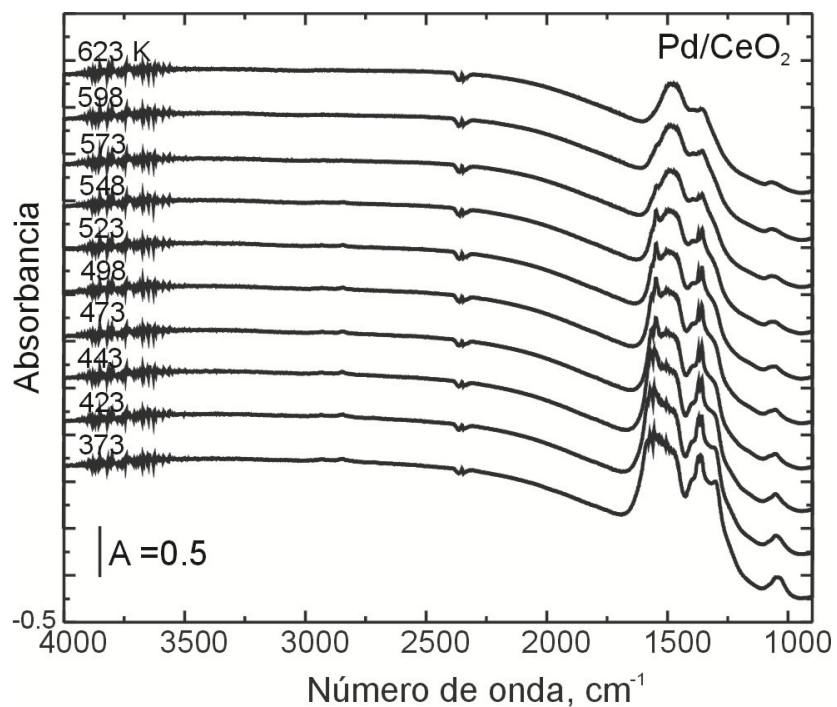


Figura A2.5. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (4% CH<sub>3</sub>OH/He), con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min) sobre Pd/CeO<sub>2</sub> durante la rampa de calentamiento.

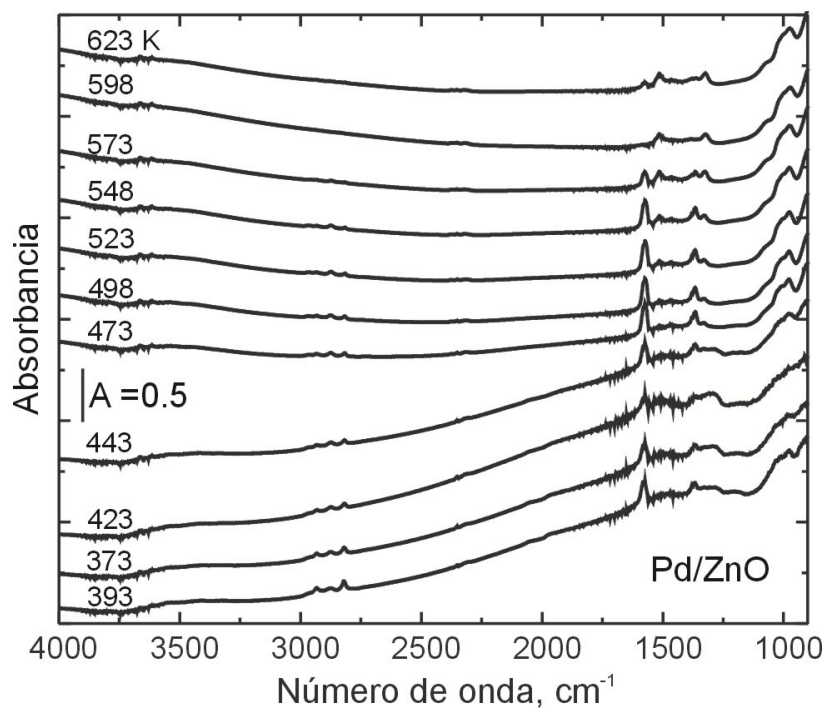


Figura A2.6. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (4% CH<sub>3</sub>OH/He), con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min) sobre Pd/ZnO durante la rampa de calentamiento.

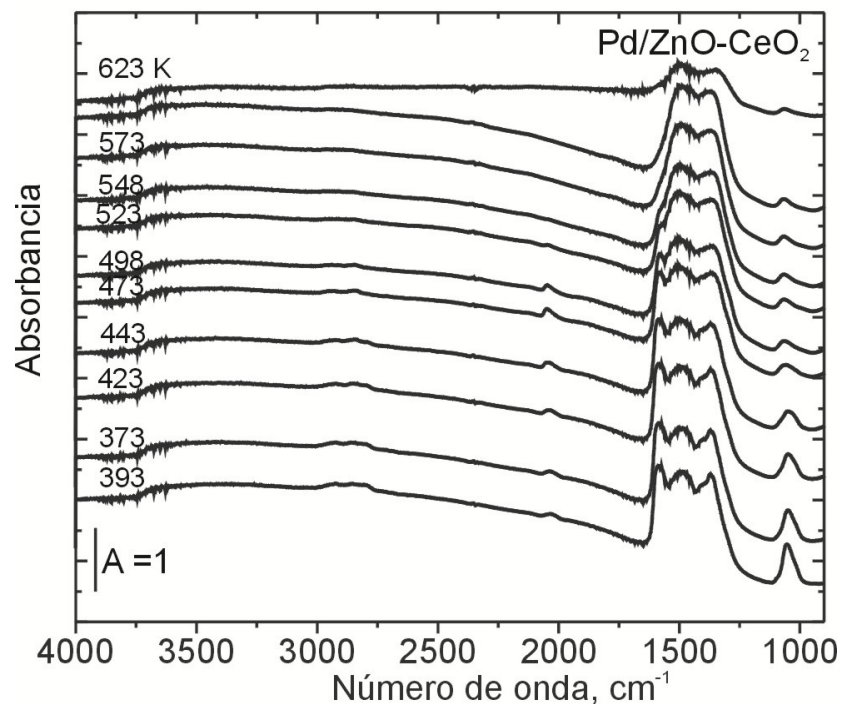


Figura A2.7. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (4% CH<sub>3</sub>OH/He), con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min) sobre Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> durante la rampa de calentamiento.

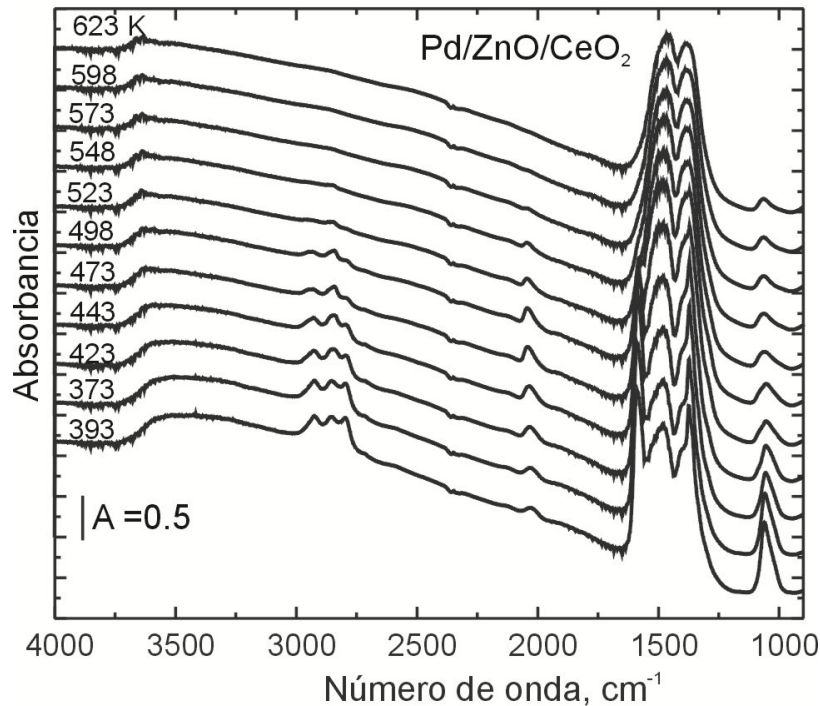


Figura A2.8. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (4% CH<sub>3</sub>OH/He), con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min) sobre Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> durante la rampa de calentamiento.

## A2.3 Espectros de adsorción de metanol y agua sobre los soportes

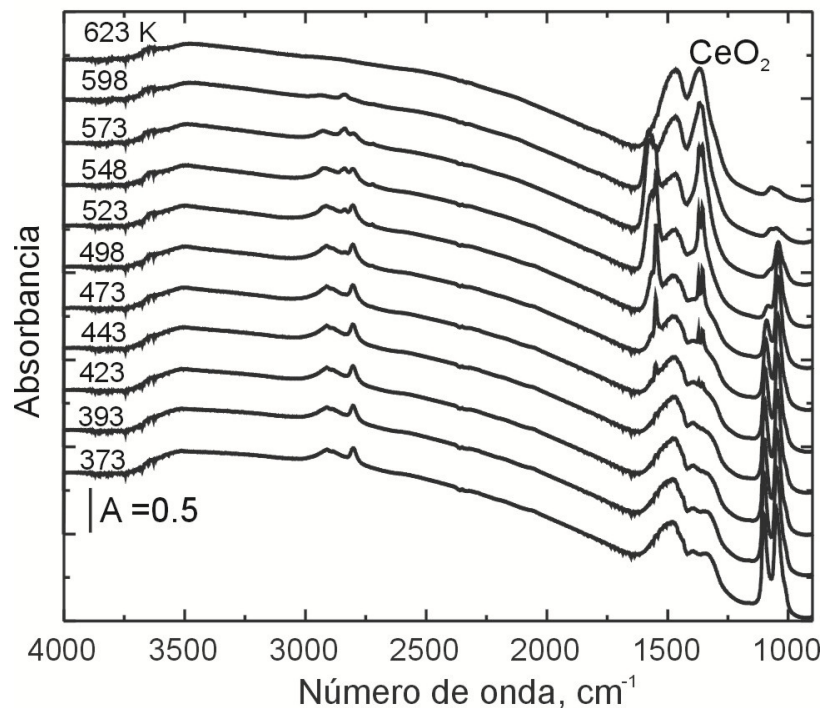


Figura A2.9. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He), con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min) sobre CeO<sub>2</sub> durante la rampa de calentamiento.

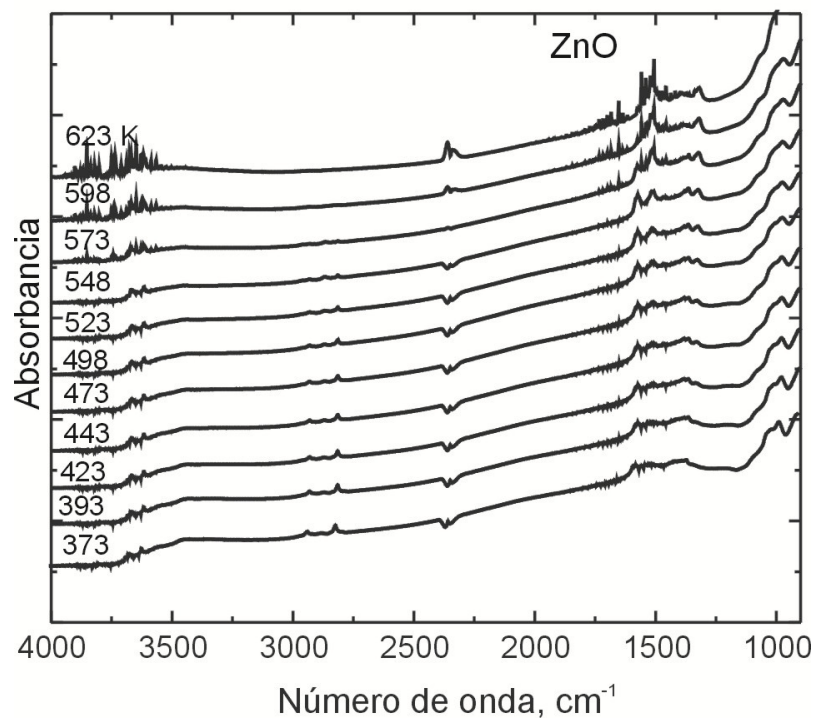


Figura A2.10. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He), con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min) sobre ZnO durante la rampa de calentamiento.

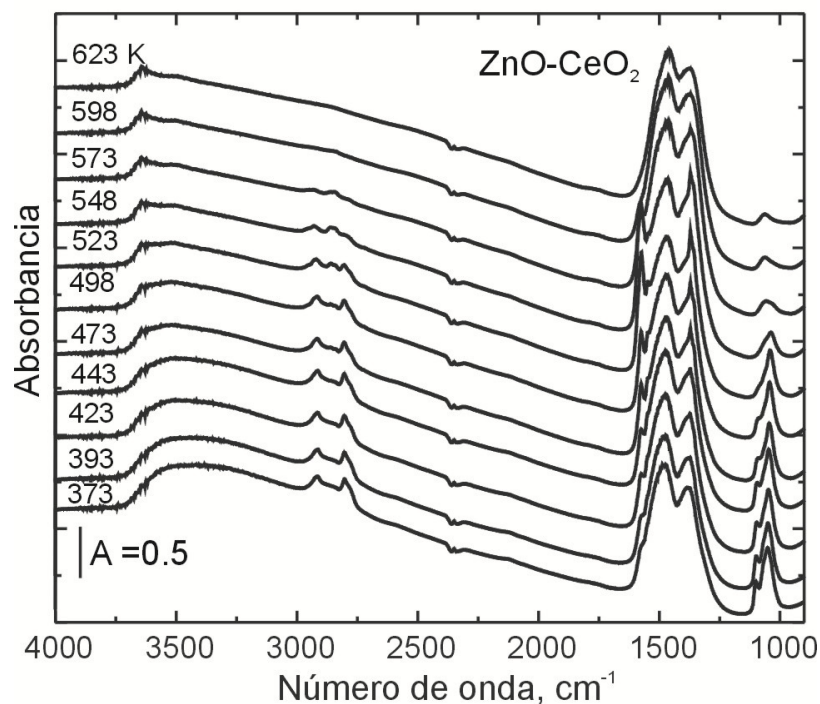


Figura A2.11. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He), con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min) sobre ZnO-CeO<sub>2</sub> durante la rampa de calentamiento.

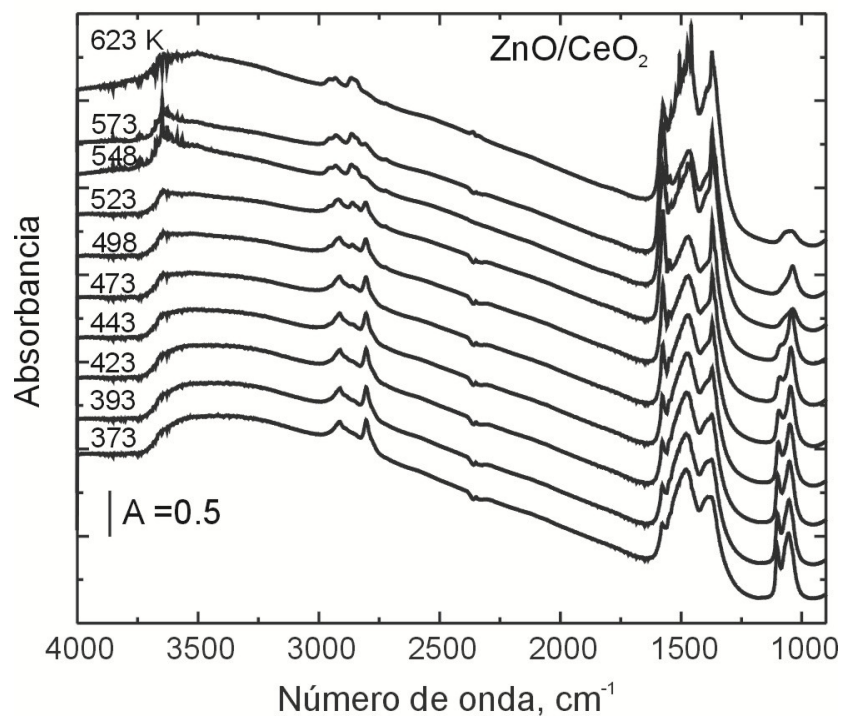


Figura A2.12. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He), con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min) sobre ZnO/CeO<sub>2</sub> durante la rampa de calentamiento.

## A2.4 Espectros de adsorción de metanol y agua sobre los catalizadores

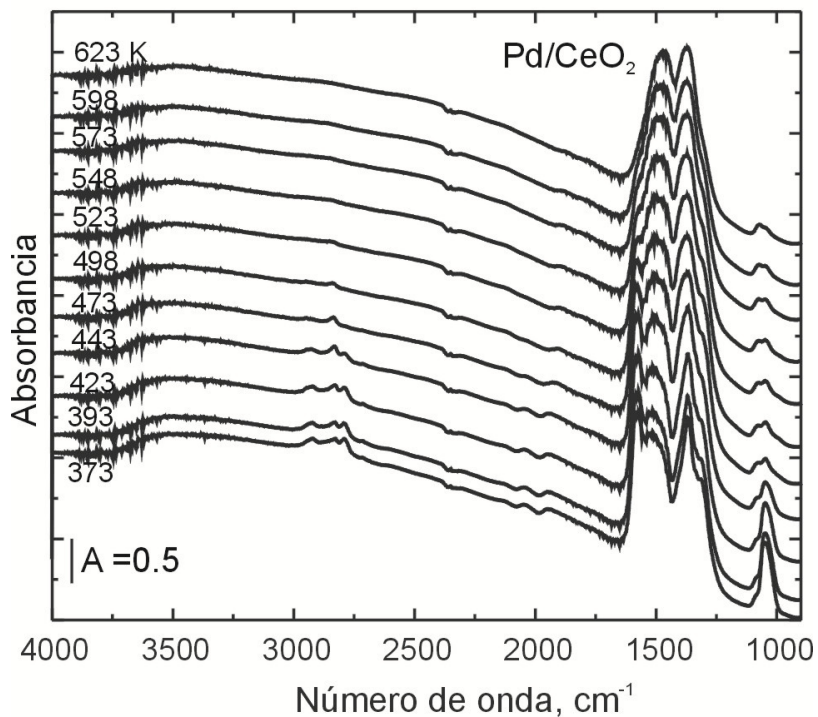


Figura A2.13. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He), con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min) sobre Pd/CeO<sub>2</sub> durante la rampa de calentamiento.

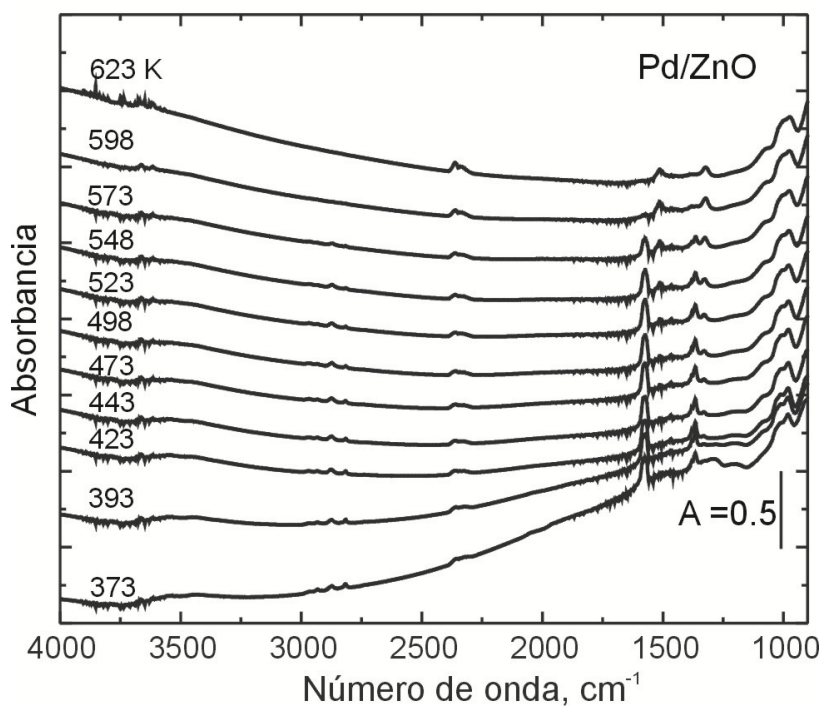


Figura A2.14. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He), con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min) sobre Pd/ZnO durante la rampa de calentamiento.



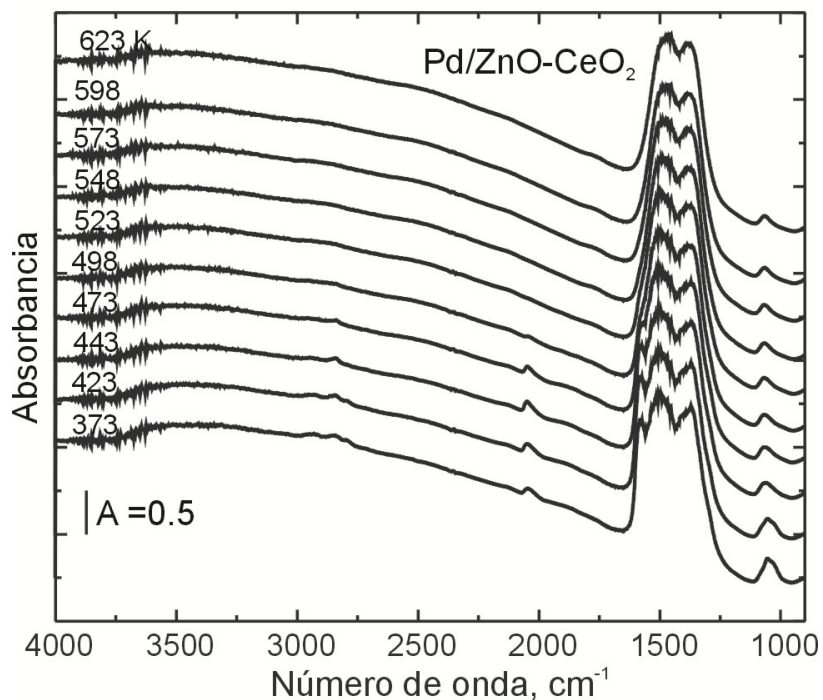


Figura A2.15. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He), con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min) sobre Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> durante la rampa de calentamiento.

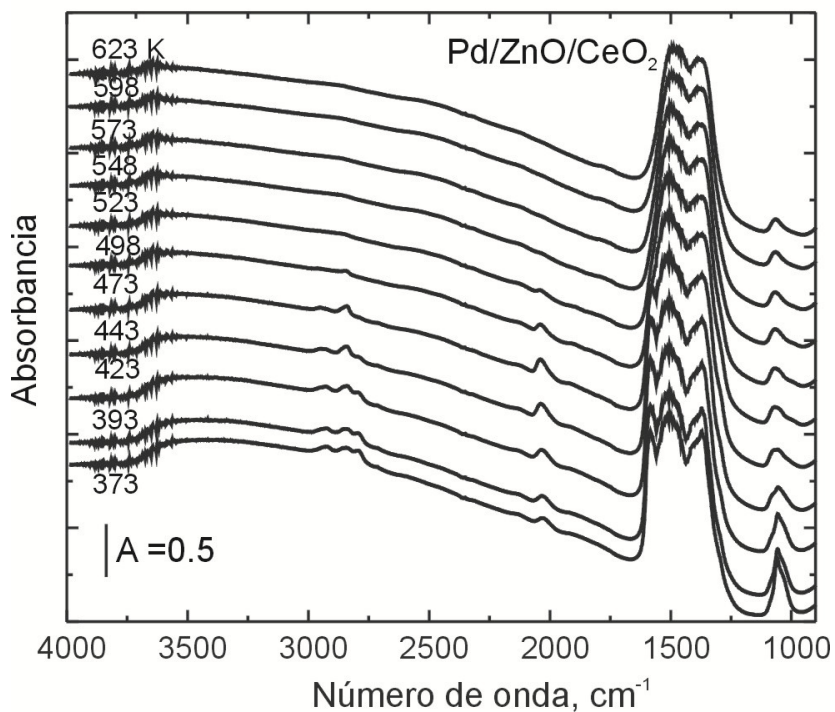


Figura A2.16. Espectros obtenidos luego de la adsorción de metanol (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He), con posterior barrido en He (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 10 min) sobre Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> durante la rampa de calentamiento.

## A2.5 Experiencias de SRM in situ

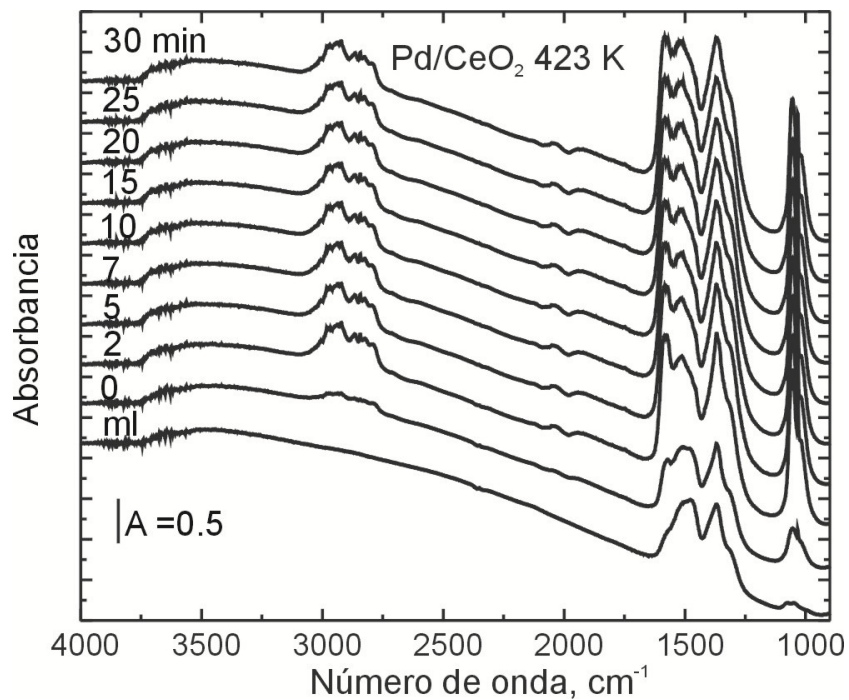


Figura A2. 17. Espectros obtenidos sobre Pd/CeO<sub>2</sub> durante la introducción reactivos (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He) a 423 K.

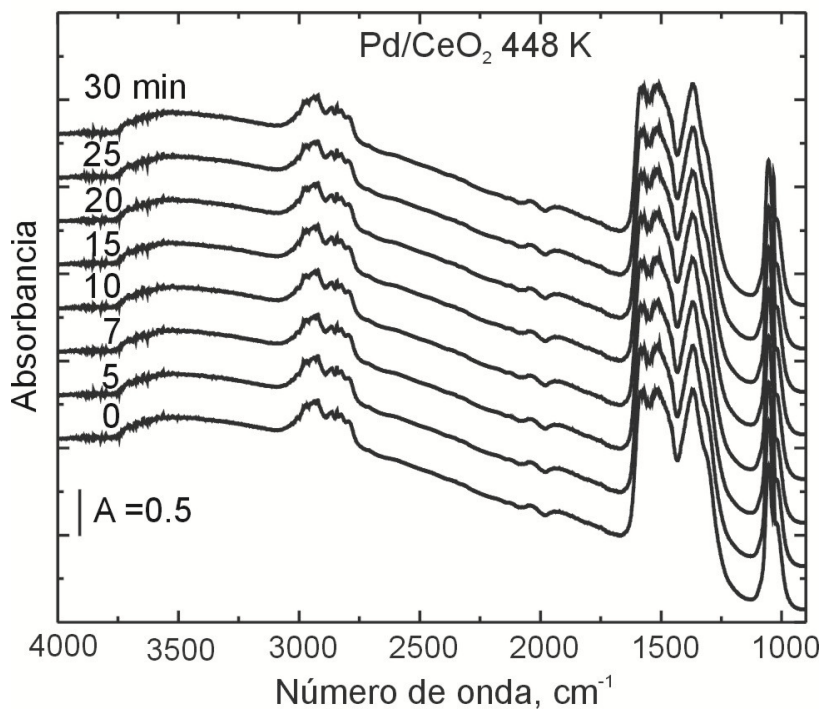


Figura A2. 18. Espectros obtenidos sobre Pd/CeO<sub>2</sub> durante la introducción reactivos (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He) a 448 K.

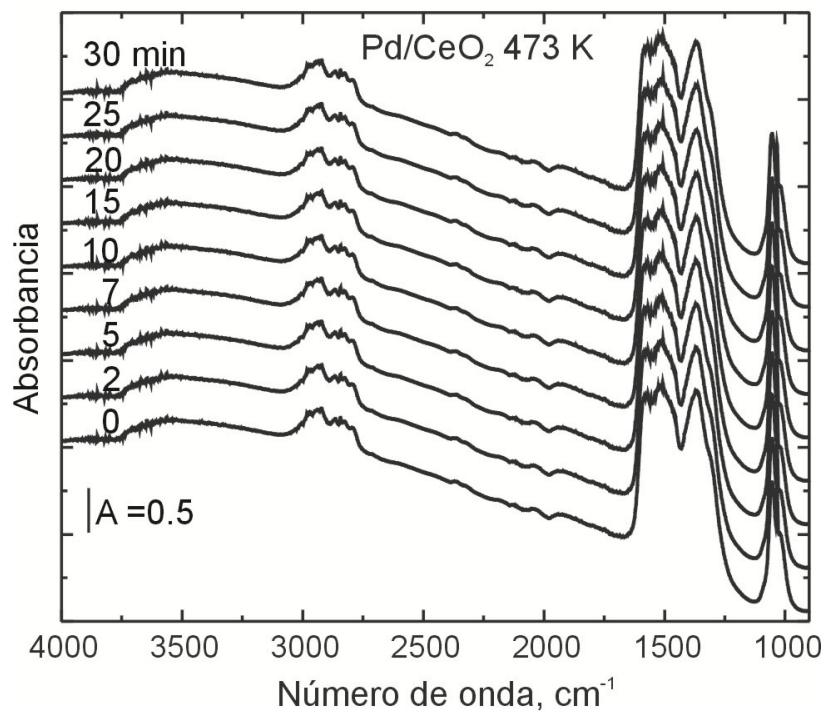


Figura A2. 19. Espectros obtenidos sobre Pd/CeO<sub>2</sub> durante la introducción reactivos (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He) a 473 K.

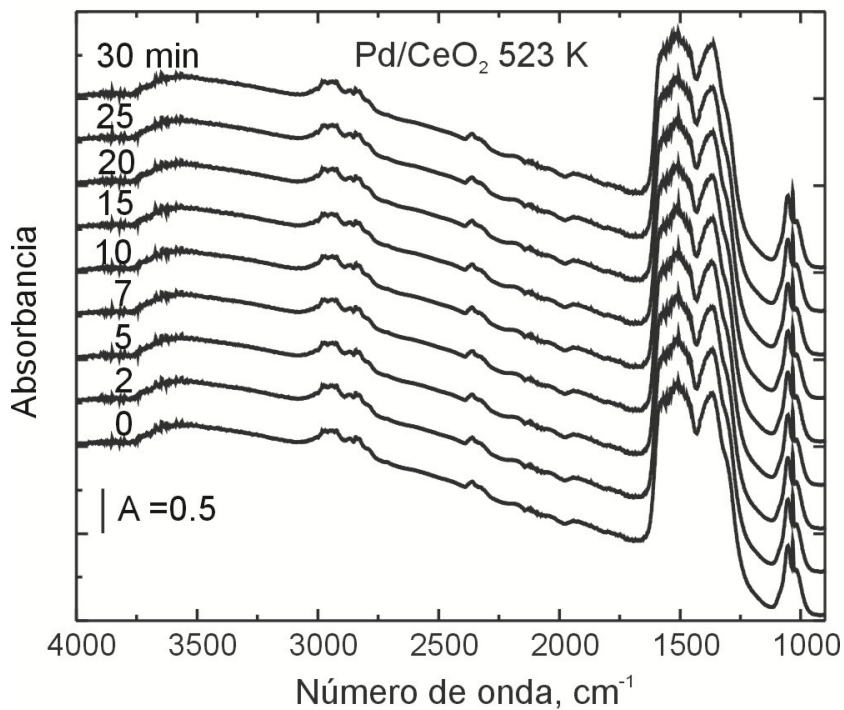


Figura A2. 20. Espectros obtenidos sobre Pd/CeO<sub>2</sub> durante la introducción reactivos (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He) a 523 K.

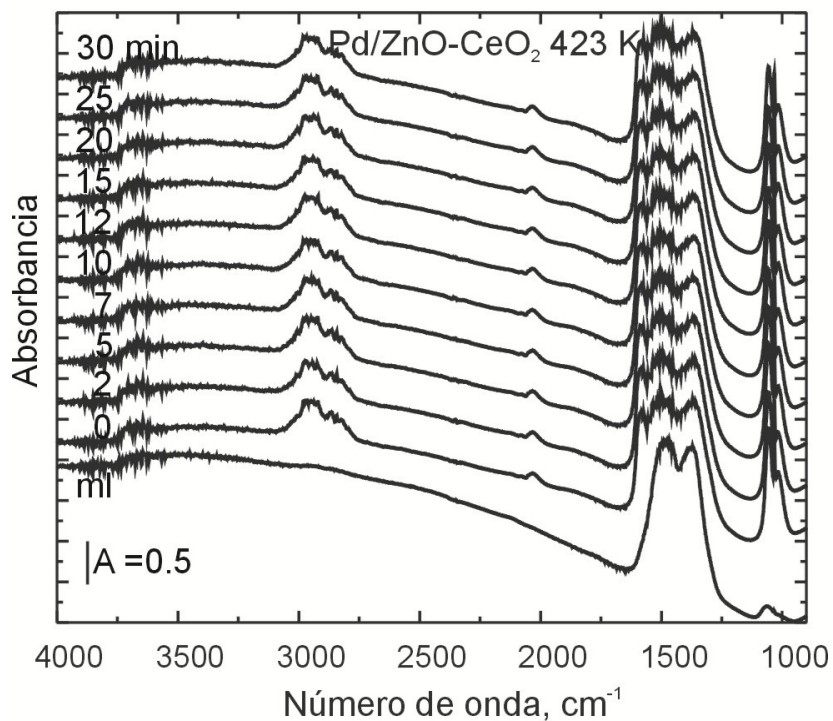


Figura A2. 21. Espectros obtenidos sobre Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> durante la introducción reactivos (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He) a 423 K.

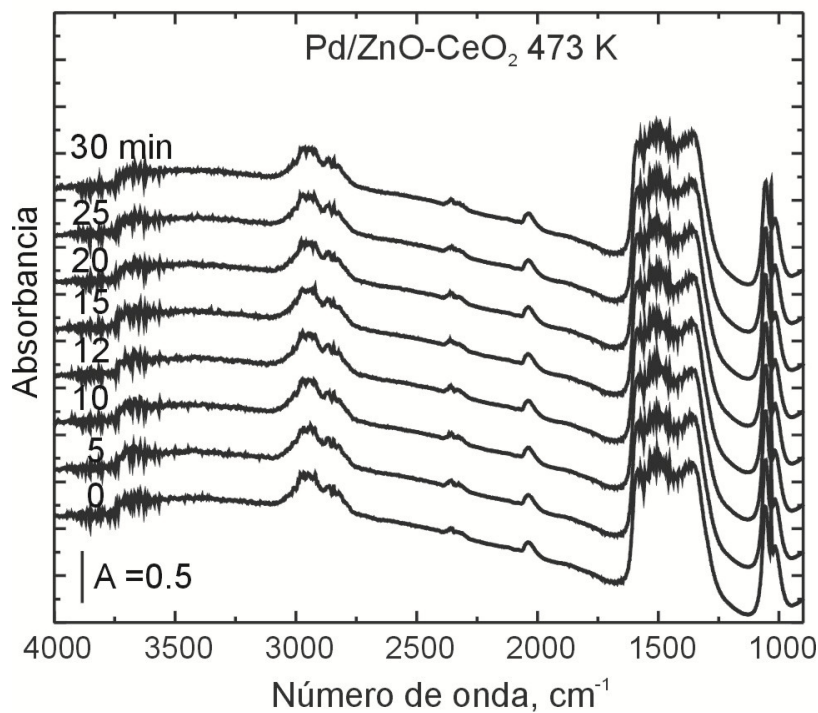


Figura A2. 22. Espectros obtenidos sobre Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> durante la introducción reactivos (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He) a 473 K.

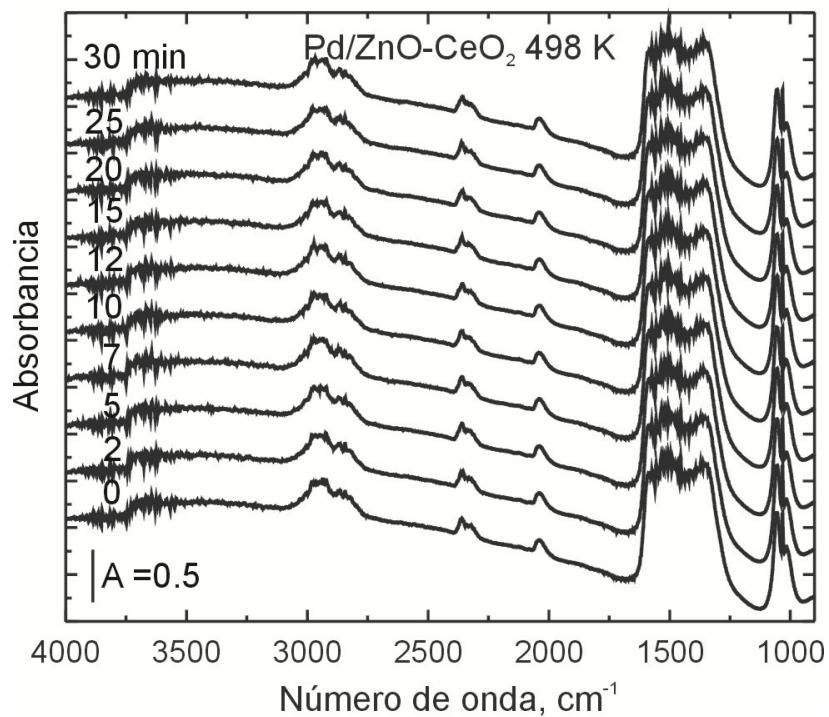


Figura A2. 23. Espectros obtenidos sobre Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> durante la introducción reactivos (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He) a 498 K.

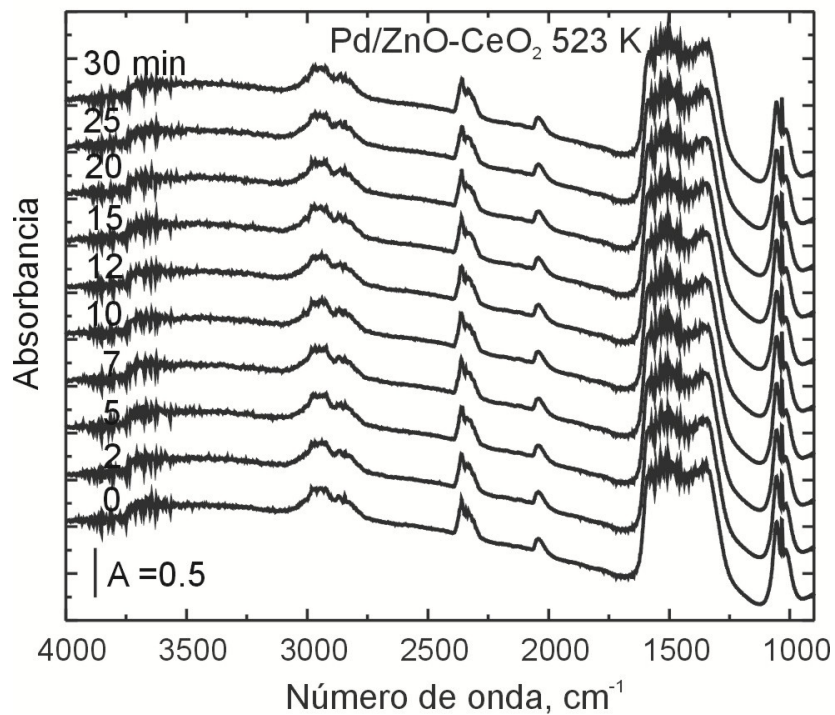


Figura A2. 24. Espectros obtenidos sobre Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> durante la introducción reactivos (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He) a 523 K.

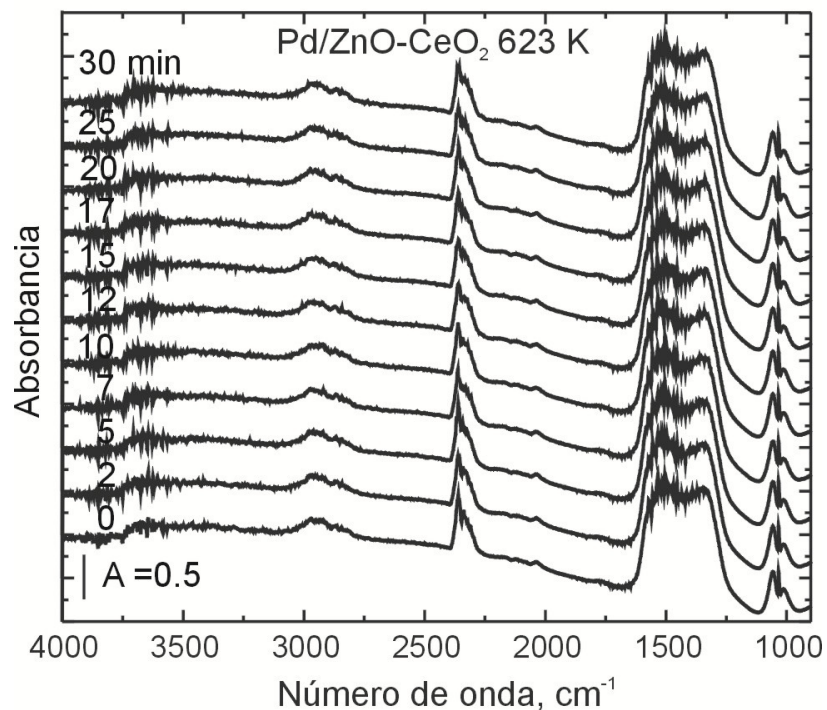


Figura A2. 25. Espectros obtenidos sobre Pd/ZnO-CeO<sub>2</sub> durante la introducción reactivos (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He) a 623 K.

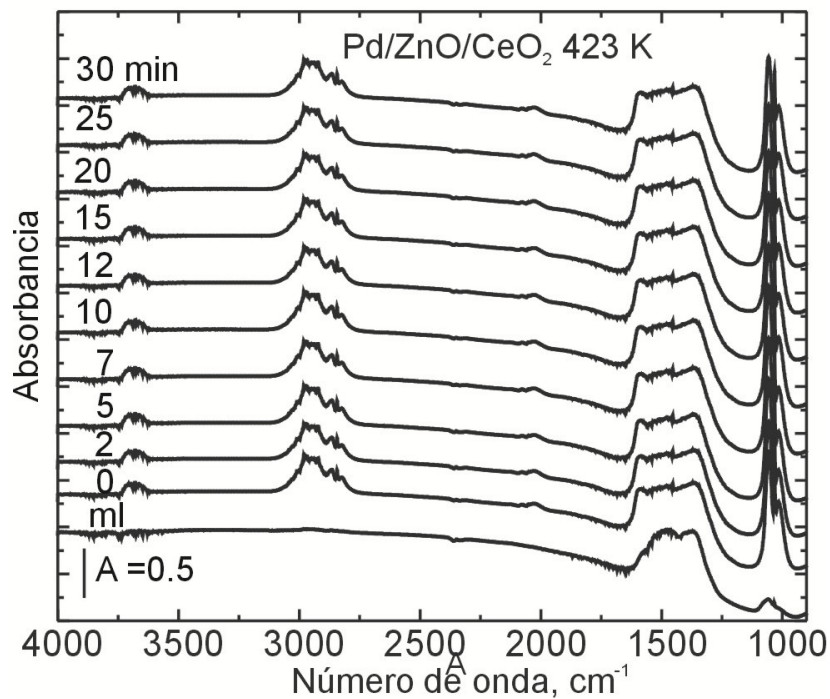


Figura A2. 26. Espectros obtenidos sobre Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> durante la introducción reactivos (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He) a 423 K.

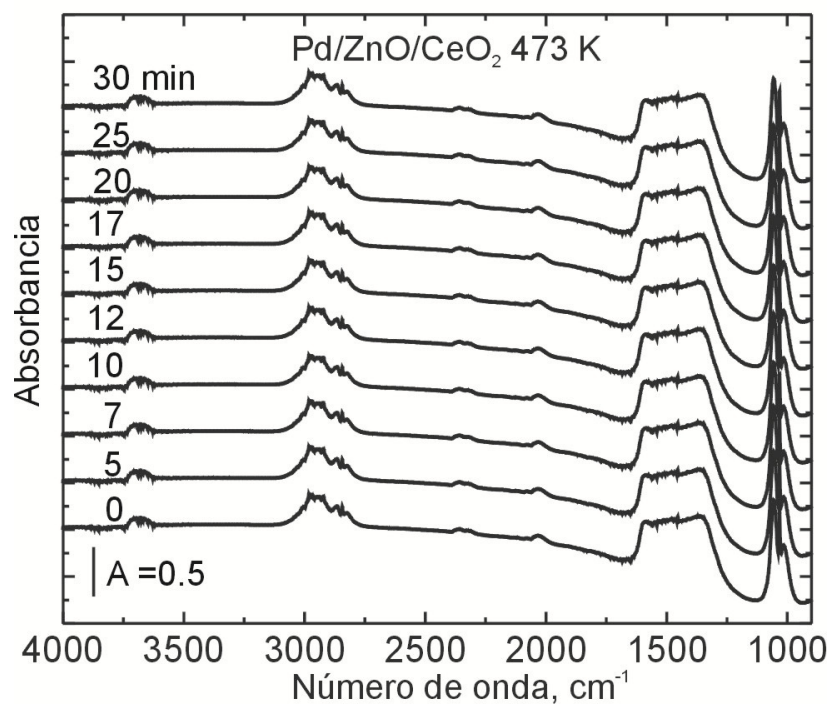


Figura A2. 27. Espectros obtenidos sobre Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> durante la introducción reactivos (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He) a 473 K.

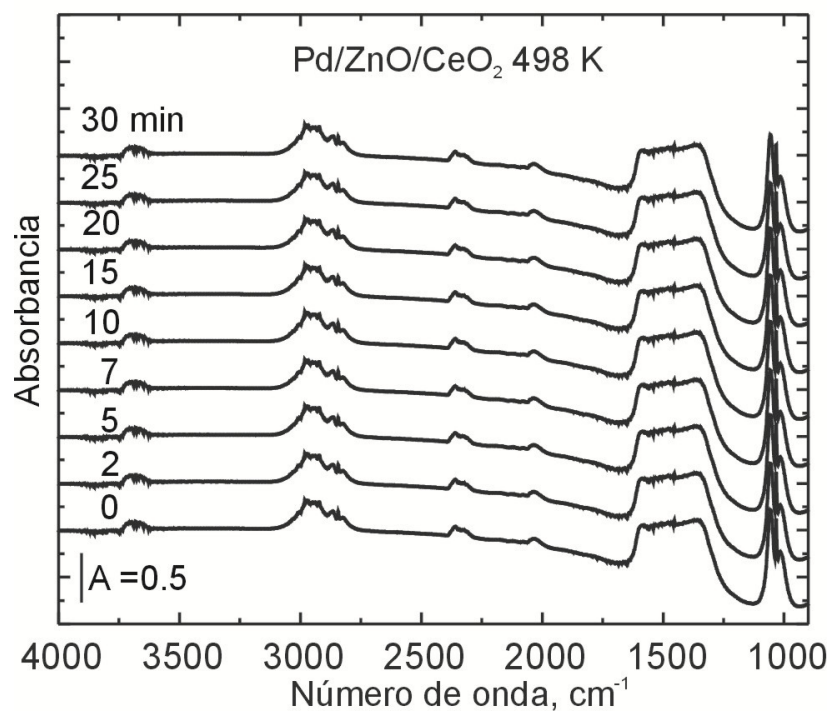


Figura A2. 28. Espectros obtenidos sobre Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> durante la introducción reactivos (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He) a 498 K.

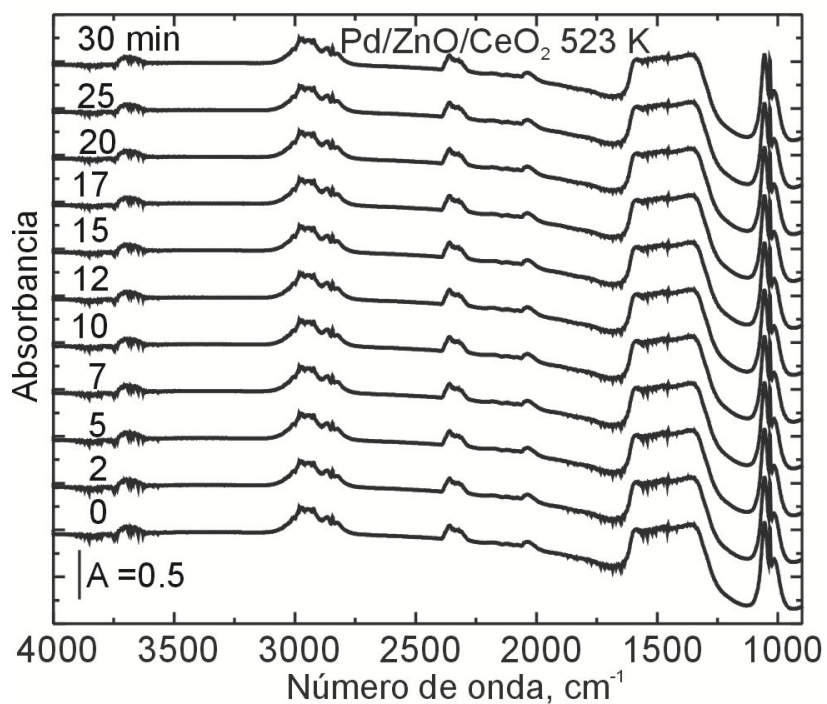


Figura A2. 29. Espectros obtenidos sobre Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> durante la introducción reactivos (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He) a 523 K.

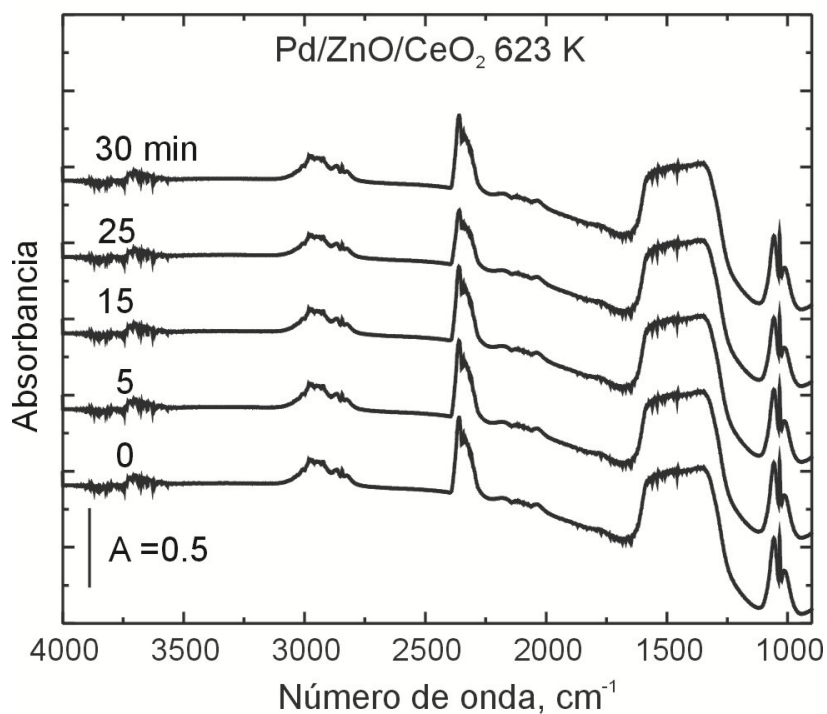


Figura A2. 30. Espectros obtenidos sobre Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> durante la introducción reactivos (2% CH<sub>3</sub>OH/2% H<sub>2</sub>O/He) a 623 K.