

Efecto de la temperatura de calcinación de la sílice en el sistema Pt/CeO₂/SiO₂ para la oxidación de metano

Julio Moreno, Jeannette Zarraga, Dora Finol and Víctor Ferrer
Instituto de Superficies y Catálisis “Prof. Eduardo Choren” (INSUC), Universidad del Zulia,
Facultad de Ingeniería. Maracaibo, Venezuela.
E-mail: juliomoreno20@gmail.com

Recibido: 14-04-2015

Aceptado: 26-04-2016

Resumen

Se estudió el efecto de la calcinación a 700 y a 950 °C del soporte (SiO₂) sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas del Pt-CeO₂ soportado sobre sílice. Se prepararon muestras tipo PtCeSi700 y PtCeSi950. Los catalizadores fueron caracterizados través de técnicas espectroscópicas, térmicas y de rayos X. El estudio de la actividad catalítica de los sólidos se realizó mediante la reacción de oxidación de metano en condiciones estequiométricas. La calcinación de la sílice generó dos superficies químicamente distintas, una superficie con una alta concentración de grupos OH y otra con una baja concentración de dichos grupos. Estos cambios en la superficie produjeron diferentes grados de interacción entre el Ce y Pt con el soporte, dando origen a un comportamiento redox y catalítico distinto en las muestras PtCeSi700 y PtCeSi950, siendo el PtCeSi700 el catalizador más activo.

Palabras claves: SiO₂, oxidación de metano temperatura de calcinación, interacciones.

Effect of silica calcination temperature in the system Pt/CeO₂/SiO₂ for methane oxidation

Abstract

The effect of calcining a support (SiO₂) at 700 and 950 °C over physicochemical and catalytic properties of Pt-CeO₂ supported on silica system was studied. The prepared samples were PtCeSi700 and PtCeSi950. The catalysts were characterized by spectroscopic, thermal and X-ray techniques, and methane oxidation at stoichiometric conditions as a reaction. The support treatment produced two surfaces chemically different, one surface with a high OH groups concentration and another, with a low concentration of them. This feature produced different grades of interaction between Ce and Pt with the support, leaving to a different redox and catalytic behavior in the samples PtCeSi700 and PtCeSi950, being the most active sample, the catalyst PtCeSi700

Key words: SiO₂, Interaction, methane oxidation, calcination temperature.

Introducción

El óxido de silicio (SiO_2) ha sido utilizado ampliamente en distintas aplicaciones industriales, entre ellas, deshidratación de compuestos orgánicos, deshumidificación de aire, pieles, medicinas, como empaque para columnas de cromatografía, soporte catalítico, entre otros [1]. Como soporte de materiales catalíticos, el SiO_2 se ha empleado en reacciones de oxidación parcial y total de hidrocarburos, debido a su gran estabilidad térmica, alta área superficial, porosidad y por su configuración química superficial [2-6]. La estructura superficial de la sílice está formada por especies siloxano (Si-O-Si) y Si-OH (silanol) con distintos grados de interacción. Las especies silanoles que se encuentran en la superficie de la sílice son: OH aislados y OH en interacción fuerte y débil entre sí por medio de puentes de hidrógeno. Cada especie es un sitio con una fuerza de interacción única, formando una superficie con distintos lugares para la adsorción y coordinación de especies químicas [2-6].

Una característica importante de los grupos silanoles, es que pueden ser removidos de la superficie por medio de la calcinación formando grupos siloxanos y agua. Este proceso modifica la configuración química superficial, y por ende, sus propiedades como soporte catalítico, por lo que para evaluar el efecto de dicho tratamiento, se utiliza la reacción de combustión de metano como reacción sonda [1-10]. Estudiar la combustión catalítica de metano tiene una particular importancia, ya que es el hidrocarburo más estable y su transformación es clave como punto de referencia para la reacción de oxidación de otros hidrocarburos presentes en los gases de escape [11].

Parte Experimental

Síntesis de los Catalizadores Pt/CeO₂/SiO₂

La sílice Cab-O-Sil M5 de alta pureza se mezcló con agua desionizada hasta obtener una pasta, después se secó a 120 °C por 12 horas. El sólido resultante se trituró hasta un tamaño de partícula 60-80 mallas. Una fracción del soporte se calcinó a 700 °C y el resto a 950 °C, ambos durante 4 horas desde temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en aire. Los sólidos preparados fueron denotados como Si700 y Si950. El cerio fue impregnado a la sílice calcinada (Si700 °C y Si950) por el método de impregnación a humedad incipiente, empleando una solución acuosa de cloruro de CeCl_3 al 4.1×10^{-4} gmol cm⁻³ (Acor 99,999%) en cantidad necesaria para obtener una carga del 10% p/p de CeO_2 . La impregnación se llevó a cabo en un rotavapor en vacío y la temperatura del baño para la impregnación fue de 100 °C. Luego de este proceso, los sólidos resultantes se calcinaron por 4 horas a 700 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en flujo de aire. Los sólidos preparados se denotaron como CeSi700 y CeSi950.

El platino se impregnó a los soportes CeSi700 y CeSi950 empleando una solución precursora de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 2×10^{-3} gmol cm⁻³ (Aldrich 99.999%) en cantidad suficiente para obtener una carga de 0.5 % p/p nominal de Pt. El baño térmico en el rotavapor se mantuvo a 100 °C. Las muestras preparadas se identifican como PtCeSi700 y PtCeSi950. También se prepararon las muestras de referencia PtSi700 y PtSi950 de manera similar.

Composición Química

Para determinar la composición química de los catalizadores se utilizó la técnica de Fluorescencia de Rayos X en un equipo Shimadzu EDX-950HS, operando a 50 kV y 30 mA.

Reducción a Temperatura Programada

La reducibilidad de las especies presentes en la superficie se realizó a través de la técnica de reducción a temperatura programada (TPR-H₂). La prueba se llevó a cabo en una línea de acero inoxidable

equipada con un detector de conductividad térmica. Para el análisis, se preparó un lecho catalítico de 0.1 g de muestra en un reactor de cuarzo acoplado a la línea. Las muestras fueron secadas a 120 °C durante 1 hora en un flujo de 30 cm³ min⁻¹ de N₂, (Praxair de 99.999 %). Posteriormente, las muestras fueron reducidas en un flujo de 30 cm³ min⁻¹ de 5% H₂/Ar (Praxair) con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 950 °C. Para llevar a cabo los cálculos de los consumos de H₂, el detector fue calibrado con CuO.

Espectroscopia UV-Visible de Reflectancia Difusa

Las transferencias de carga en las muestras se hizo a través de la técnica de espectroscopia UV-Visible de reflectancia difusa en un equipo Perkin Elmer Lambda 2, con un accesorio de reflectancia difusa modelo RSA-PE-20 de Labsphere Inc. Los espectros fueron medidos a condiciones ambientales en una celda de cuarzo. El rango de medición fue entre 190 y 700 nm y la velocidad de mediciones fue de 120 nm min⁻¹.

IRFT de CO Adsorbido

Para establecer la naturaleza química de las especies superficiales y adsorbidas se utilizó la técnica IRFT. El equipo de infrarrojo con transformada de Fourier (Shimadzu Prestige) posee una ventana de NaCl. La medición de los espectros se realizó en una celda de pyrex, acoplada a una línea de acero inoxidable. La muestra fue colocada en la celda en forma de pastillas de una densidad aproximada de 0.06 g cm⁻², secada en flujo de 30 cm³min⁻¹ Ar (Praxair 99.999%) durante 1 hora a 130 °C. Luego del tratamiento, se tomó el espectro correspondiente a la muestra seca a temperatura ambiente, luego se saturó la misma con un flujo de CO (Praxair 99.999%) de 30 cm³min⁻¹ durante 30 minutos. Al terminar la saturación se evacuó el sistema con argón durante 10 minutos y se procedió nuevamente a tomar el espectro correspondiente a la muestra con CO quimisorbido.

Área Superficial, XRD y SEM

El área superficial de los soportes y catalizadores se midió a través de un equipo ASAP Micromeritics 2010 operando a -169 °C. La muestra (0.1 gr), se secó por 2 horas a 200 °C en vacío. Luego se procedió a iniciar el análisis a través de la saturación progresiva de la muestra con N₂ desde una presión relativa (P/P₀) de 10⁻⁶ hasta 1. Para el XRD se utilizó un equipo de difracción de rayos X Bruker D8 focus, con una fuente CuK α operando a 40 kV y 40 mA, y una velocidad de barrido 2° min⁻¹. Las imágenes a 3000x se realizaron en un microscopio de barrido marca Fei Quanta 200 FEG. El equipo posee un cañón de emisión de campo que permite una resolución mínima de 1.5 nm a 30 kV.

Actividad Catalítica

En el estudio de la actividad catalítica de las muestras se usó la reacción de oxidación de metano en condiciones estequiométricas (CH₄/O₂ igual a 0.5). La prueba se llevó a cabo en una línea de acero inoxidable (Figura 7) acoplada a un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500, equipado con un detector de ionización a la llama y una columna empacada con tamiz molecular 5 Å de 25 metros de longitud con un diámetro interno de 0.55 mm. Dicho cromatógrafo está unido a una línea de acero inoxidable, a la cual se conectó un reactor de cuarzo con un lecho catalítico de 0.1 g. El sólido fue oxidado bajo un flujo de 30 cm³min⁻¹ de 5 % oxígeno en helio (Praxair) durante 1 hora a 550 °C. Posteriormente se bajó la temperatura hasta 25 °C y se inició la reacción introduciendo al reactor un flujo de la mezcla O₂/He y un flujo de metano (Matheson 99.999%) en cantidad estequiométrica. Posteriormente, registró la cantidad de CH₄ que no reaccionó a la salida del reactor calculando la conversión. Luego se incrementó la temperatura hasta 100 °C y se tomó nuevamente la lectura del metano no reaccionado. Desde allí en adelante se tomó lectura cada 100 °C hasta 700 °

Discusión de Resultados

Caracterización del SiO₂ por IRFT

En la Figura 1A, se muestra el espectro correspondiente al soporte calcinado a 700 °C (Si700), en el que se observan cuatro bandas. Las dos primeras ubicadas a 2856 y 2927 cm⁻¹, correspondientes al bending simétrico y asimétrico de grupos OH, interaccionando fuertemente entre sí a través de puentes de hidrógeno. La banda con un mínimo en 3684 cm⁻¹ se puede asignar al bending simétrico de grupos OH en interacción leve entre sí por medio de puentes de hidrógeno. La última señal ubicada a 3736 cm⁻¹ es atribuida al bending simétrico de OH aislados [5, 7-10].

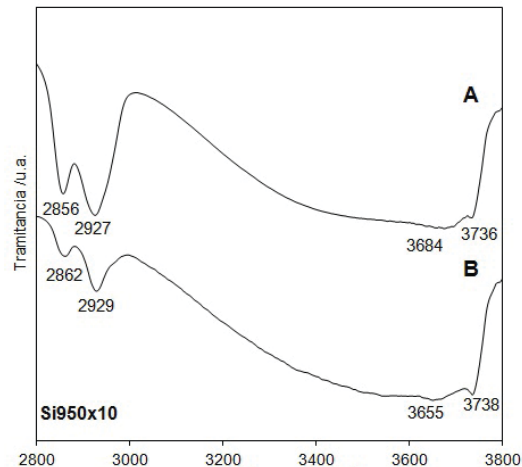


Figura 1. Espectros FTIR de las muestras Si700 (A) y Si950 (B)

Estas señales indican la existencia de una superficie cubierta con una gran población de grupos OH con distintos grados de coordinación y por ende distintos niveles de interacción, además de una muy baja población de grupos OH aislados. Este comportamiento es similar al reportado por otros investigadores [1, 3, 5, 7-10]. Un modelo de la superficie descrita se presenta en la Figura 2.

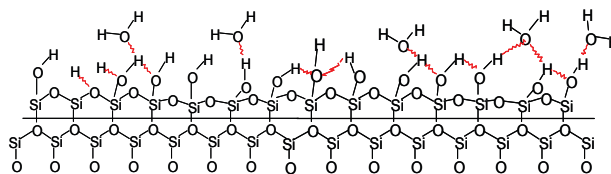


Figura 2. Superficie de la sílice calcinada a 700 °C (Si700)

Wang y Zhuravlev [5, 7] estudiaron el efecto de la calcinación de la sílice a distintas temperaturas, encontrando que a temperaturas mayores de 700 °C ocurre la remoción de estructuras OH superficiales en forma de agua dejando en la superficie grupos siloxanos. La muestra de SiO₂ calcinado a 950 °C muestra las mismas bandas detectadas en el espectro del Si700, solo que con una intensidad menor (Figura 1B). La señal a 3738 cm⁻¹, característica del bending simétrico de OH aislados, posee una intensidad mayor debido a que la deshidroxilación superficial, producto de la calcinación a alta temperatura produjo el aumento de esta especie [5, 7-10]. Un modelo de la superficie descrita se presenta en la Figura 3.

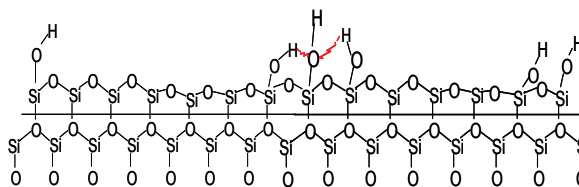


Figura 3. Superficie de la sílice calcinada a 950 °C (Si950)

La intensidad de las señales obtenidas en el espectro de la Figura 1B, inferen la existencia de una superficie con una población muy baja de grupos OH en interacción fuerte y débil a través de puentes de hidrogeno y la existencia de una cantidad moderada de grupos OH aislados. Las Figuras 2 y 3 muestran dos superficies con composiciones químicas distintas. Una primera superficie, rica en grupos OH de distintas especies y la segunda superficie con una baja concentración de grupos OH (Figura 10). Las diferencias en la composición química superficial de las muestras (Si700 y Si950) pudieran proporcionar características fisicoquímicas diferentes a los soporte SiO₂ en el catalizadores Pt/CeO₂/SiO₂ [2-9].

Composición Química y Propiedades Texturales de los Catalizadores

A continuación se presenta la composición química de las muestras sintetizadas, así como los resultados de área superficial (BET). También se describen los planos cristalográficos determinados por XRD y la morfología de los catalizadores PtCeSi700 y PtCeSi950 a través de microfotografías SEM. En general los catalizadores poseen una composición química similar a la nominal seleccionada para la síntesis (Tabla 1).

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de las muestras preparadas

Catalizador	m ² /g	% CeO ₂	% Pt	% Cl
Si700	214	----	----	----
PtSi700	----	----	0.3	1.2
CeSi700	170	10	----	----
PtCeSi700	190	11	0,4	ND
Si950	170	----	----	----
PtSi950	----	----	0.3	1.2
CeSi950	167	10	----	----
PtCeSi950	168	11	0,4	ND

ND: No detectable

El área superficial de las muestras PtCeSi950, CeSi950 y Si950 no presentan una variación significativa luego de la impregnación con cerio y platino. No se detectó cloro en el análisis químico de XRF. Para confirmar el resultado anterior, se realizó un análisis de EDX y tampoco se logró detectar cloro, por lo que no se toma en cuenta para el análisis posterior. En las muestras PtCeSi700, CeSi700 y Si700, la variación en el área superficial es bastante marcada. Cuando se impregna el soporte Si700 con CeCl₃ y se calcina a 700 °C para obtener el sólido CeSi700, se observa una disminución en el área superficial debido a la sinterización de la sílice por el segundo proceso de calcinación [41]. Una vez impregnado el sólido CeSi700 con H₂PtCl₆.6H₂O, el área superficial aumenta, evidenciando la creación de sitios de adsorción proporcionados por especies de platino [37, 41]. En la Figura 4 se observan las microfotografías obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido para los catalizadores PtCeSi700 y PtCeSi950. En cada imagen se nota una morfología similar, básicamente gránulos de tamaño irregular.

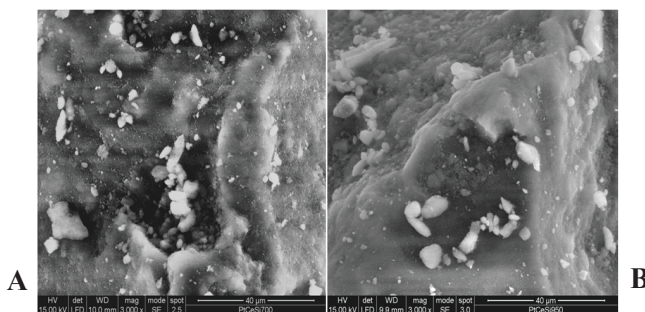


Figura 4. SEM a 3000x de los catalizadores PtCeSi700 (A) y PtCeSi950 (B)

Los perfiles de difracción para las muestras PtSi700 y PtSi950 en la figura 6, poseen un patrón similar entre sí. Es decir, una señal predominante correspondiente a la sílice amorfa a 22° [1-10], sin señales detectables de especies de Pt. Las muestras PtCeSi700, PtCeSi950, CeSi700 y CeSi950 también poseen un patrón similar entre sí

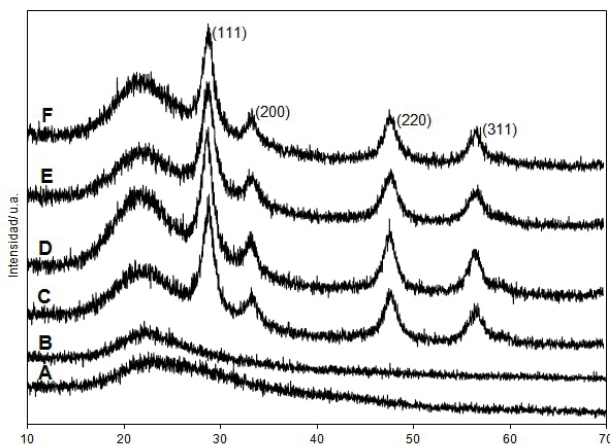


Figura 5. Diagramas de XRD para las muestras PtSi700 (A), PtSi950 (B), CeSi700 (C), CeSi950 (D), PtCeSi700 (E) y PtCeSi950 (F)

Ambos sólidos presentan una señal a 22° correspondiente a la sílice amorfa y señales propias a la estructura tipo fluorita del óxido de cerio a 28° , 33° , 47° y 56° correspondiente a los planos (111), (200), (220) y (311) [41-43]. Además, las señales de los planos de Pt no fueron detectados.

Reducción a Temperatura Programada

En esta sección se discute el comportamiento encontrado en los catalizadores PtCeSi700, PtCeSi950 y sólidos de referencia durante el análisis de reducción desde temperatura ambiente hasta 950°C . Las muestras de Si700 y Si950 no reportaron ninguna señal de reducción en el rango de la temperatura de trabajo. En la Figura 6 se muestran los perfiles de TPR de los sólidos sintetizados.

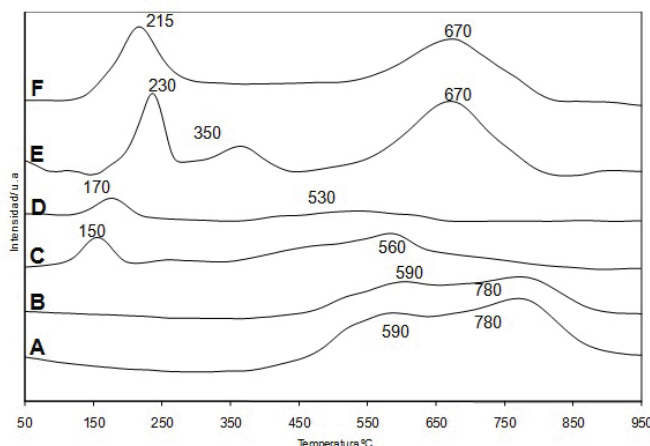


Figura 6. Diagramas de TPR de los sólidos: CeSi950 (A), CeSi700 (B), PtSi950 (C), PtSi700 (D), PtCeSi950 (E) y PtCeSi700 (F)

Los catalizadores referenciales PtSi700 y PtSi950 presentan una señal a 150 y 170 °C respectivamente, correspondientes a la reducción de especies Cl-Pt [44, 45]. Las señales ubicadas entre 530 y 560 °C en ambos catalizadores son características de la reducción del complejo de impregnación ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) en interacción con el soporte [44, 45].

Algunos estudios se han realizado para evaluar la reducción del $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ y los sólidos $PtCl_6/Al_2O_3$ y $PtCl_6/SiO_2$ sin calcinar. El ácido hexacloroplatínico hexahidratado presenta la reducción de sus especies en una sola etapa a baja temperatura. Para el complejo soportado, la reducción ocurre en dos etapas producto de la interacción entre el complejo de impregnación y el soporte. En la investigación de Finol [45], se determinó por medio de UV-visible, que la primera señal de reducción se debe a la descomposición del complejo de impregnación. La segunda banda no se pudo atribuir a ninguna especie en particular [44, 45].

Los sólidos CeSi700 y CeSi950 mostraron un comportamiento similar, con señales de reducción de CeO_2 en dos etapas: 590 y 780 °C. La primera señal corresponde a pequeños cristales de óxido de cerio dispersos sobre la superficie y la última señal es la reducción de la ceria másica. El hombro ubicado en ambas muestras a 530 °C corresponde a la reducción de pequeños cristales de cerio [46]. La diferencia principal entre ellos radica en la intensidad de sus señales.

Los catalizadores PtCeSi700 y PtCeSi950 mostraron cambios significativos en los perfiles de reducción. El PtCeSi700 presentó dos señales. La primera señal ancha a 215 °C, es característico de la reducción de especies de Pt junto con la reducción del cerio superficial promovido por platino, la segunda señal a 670 °C, es producida por la reducción del óxido de cerio superficial y másico simultáneamente. [47, 48, 49]. En el catalizador PtCeSi950, la señal de reducción a 230 °C es producida por especies de Pt en interacción con CeO_2 y Pt^{4+} junto con cerio superficial. La señal a 350 °C se produce por la reducción de ceria superficial asistida por platino. La última señal, idéntica a la del catalizador PtCeSi700, es la reducción de cerio superficial y ceria másica. Estos resultados pudieran indicar diferentes interacciones superficiales en los sólidos dependiendo de la temperatura de calcinación del soporte. [30, 47, 48, 49].

En la Tabla 2, se pueden observar los consumos de hidrógeno. En líneas generales se puede observar que las muestras PtSi y CeSi con el soporte calcinado a 950 °C poseen una reducción más alta que sus pares calcinados a 700 °C, esto indicaría la existencia de una superficie más oxidada en dichos sólidos [46, 47]. El consumo de hidrógeno de los catalizadores Pt-Ce es similar indicando la promoción de la reducción por el metal noble depositado en la superficie [46, 47]. Estas diferencias debido a las

temperaturas de calcinación de los soportes, lograron generar diferencias marcadas en los perfiles de reducción de los sólidos PtSi_x y CeSi_x; evidenciando la influencia de la composición química superficial del soporte sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores preparados [2, 4, 9].

Tabla N° 2. Consumo real de hidrógeno en los perfiles de TPR

Sólido	μmoles/μg cat (10 ⁻³)
PtSi700	0.6
CeSi700	2.5
PtCeSi700	5.3
PtSi950	1.9
CeSi950	4.5
PtCeSi950	5.2

Interacción entre el CeO₂, el SiO₂ y el Pt

Los posibles modelos de interacción entre CeO₂ y los soportes Si700 y Si950, se describen basados en la técnica de Infrarrojo con Transformada de Fourier en la región de OH. En la Figura 7, se muestran los espectros infrarrojos para los sólidos Si700, CeSi700, Si950, CeSi950, PtCeSi700 y PtCeSi950.

Luego de la impregnación del soporte (SiO₂) con CeCl₃ y posterior calcinación a 700 °C (CeSi700), se nota una disminución leve en la intensidad en las bandas de OH del silanol, evidenciando una interacción entre el CeO₂ y las especies OH. Dicha interacción estaría modificando las fases activas, en este caso del óxido de cerio, formando una especie de Ce/Si; lo que arrojaría una probable disminución en la capacidad de reducción del CeSi700, en concordancia con el aparte de reducción a temperatura programada [2, 6, 9, 11]. Al impregnar con CeCl₃ el Si950 y posterior calcinación a 700 °C (CeSi950), se observó un incremento en las bandas de grupos OH alrededor de 2800 cm⁻¹. Esto indica la rehidroxilación de la superficie del sólido [1-10]. La rehidroxilación de la superficie se produce debido a que algunas estructuras siloxano (Si-O-Si), producto de la calcinación a 950 °C son inestables (Si-O*-Si), y pueden reaccionar con el H₂O de la solución de impregnación, para generar especies silanol [1-10]. Una baja población de grupos OH genera una superficie mas oxidada lo que sería congruente con el mayor consumo de hidrógeno reportado en la Tabla 2.

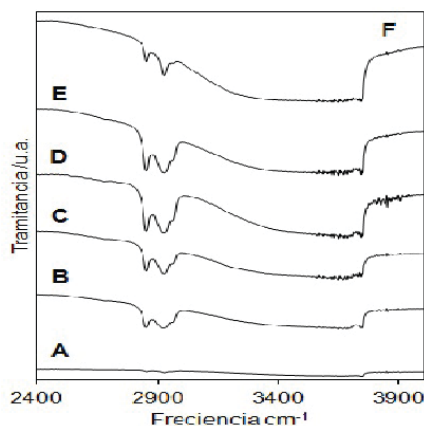


Figura 7. Espectro infrarrojo para las muestras Si950 (A), CeSi950 (B), PtCeSi950 (C), Si700 (D), PtCeSi700 (E) y PtCeSi700 (F)

Al impregnar El sólido CeSi700 y CeSi950 con Pt para preparar los sólidos PtCeSi700 y PtCeSi950, ocurre una disminución de las bandas correspondientes al grupo silanol del soporte debido a su interacción con el platino [56], fenómeno apreciado mayormente el PtCeSi700 [56]. Los resultados muestran las diferencias en la configuración química superficial de los catalizadores generadas por la calcinación del soporte, así como el grado de interacción entre el grupo el OH de la sílice, el cerio y el Pt [2, 6, 9, 11, 30, 47, 48, 49, 56]. En todos los casos, la configuración superficial modificó las propiedades fisicoquímicas del los catalizadores [5, 7].

Espectroscopia UV-Visible

El estudio de las transferencias de carga en las muestras se realizó a través de la técnica de espectroscopia UV-visible con reflectancia difusa en condiciones atmosféricas (Figura 8). Las muestras PtSi700 y PtSi950 (curvas A y B) presentan espectros similares entre sí, con tres bandas con máximos ubicados a 260, 380 y 480 nm generadas por transferencia de carga en especies PtOx, transiciones electrónicas entre orbitales d-d del platino. La tercera banda puede ser atribuida a especies de cloruro PtCl6-2, PtCl5•H2O, PtCl4(H2O)2 ó PtCl4(H2O)(OH)- provenientes de la sal precursora [45, 50]. Los sólidos CeSi700 y CeSi950 (espectros C y D), poseen una banda ubicada a 239 nm generada por la transferencia de carga del O-2 al Ce+3. La banda ubicada a 312 nm es generada por transferencia de carga entre el O-2 al Ce+4 [6, 50].

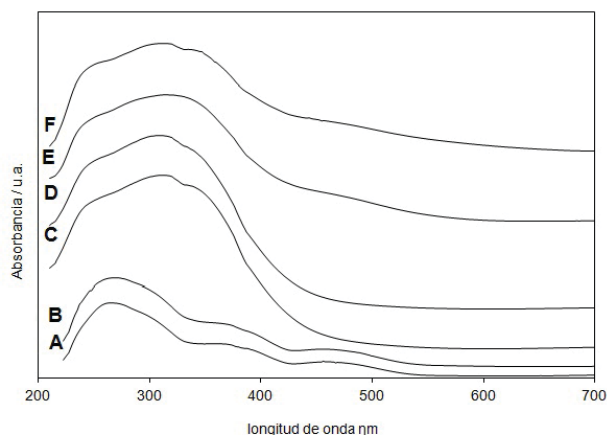


Figura 8. UV-visible de los catalizadores PtSi700 (A), PtSi950 (B), CeSi700 (C), CeSi950 (D), PtCeSi700 (E) y PtCeSi950 (F)

En los catalizadores PtCeSi700 y PtCeSi950, se observan bandas a 239 y 312 nm por transferencia de carga entre especies Ce+3, Ce+4 y una tercera banda a 480 nm probablemente generada por cristales de ceria finamente dispersos [6, 50]. La banda de Pt4+ podría encontrarse solapada con las dos bandas anteriores (239 y 312 nm) [45, 50]. Las de transiciones electrónicas entre orbitales d-d del platino (360 nm) no se observa a simple vista ya que se encontrarían solapadas con las señales de transferencia de carga del óxido de cerio [45, 50].

Espectroscopía de Infrarrojo de CO Adsorbido

La caracterización de los diferentes sitios activos en los catalizadores, se realizó por medio del análisis de IRTF de CO adsorbido (Figura 9). Los espectros de los catalizadores PtCeSi700 y PtCeSi950 presentan señales correspondientes a especies CO-metal similares. En ambos catalizadores existe una banda a 2080 cm-1 correspondiente a monóxido de carbono interactuando fuertemente con sitios de platino metálico [50, 51, 52], indicando que tanto en el catalizador PtCeSi700 como en el catalizador

PtCeSi950, existen partículas de Pt en estado metálico a pesar de que no hubo ningún tratamiento de reducción previo de los mismos. La reducción del precursor de platino H_2PtCl_6 en el proceso de impregnación en soportes ya fue observada en 1991 por Van Dam y col. [54], en ella se propone un modelo según el cual los sitios activos del soporte actuaban como lugares de reducción. En este mismo orden de ideas, Mattos y Kim [37, 55], estudiaron la adsorción del H_2PtCl_6 y llegaron a la conclusión de que existían varios mecanismos de adsorción en función del pH. La interacción del precursor aniónico con el soporte es muy compleja y se ve muy influenciada por la naturaleza de los grupos superficiales oxigenados.

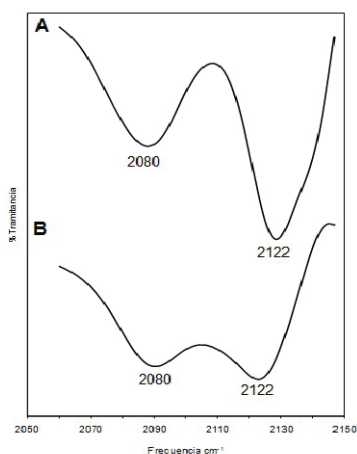


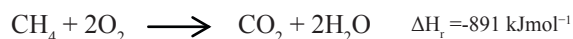
Figura 9. Espectro infrarrojo de CO adsorbido sobre los catalizadores PtCeSi700 (A) y PtCeSi950 (B)

La banda a 2122 cm^{-1} en ambos catalizadores, es asignada a CO adsorbido sobre Pt estabilizado en un alto estado de oxidación [50, 51, 52]. Se puede notar que la banda anterior es más intensa en el catalizador PtCeSi700 que en el catalizador PtCeSi950, indicando la existencia de una mayor cantidad de las especies anteriores en la superficie de la primera muestra.

La existencia de una mayor cantidad de especies estabilizadas en alto estado de oxidación y por ende la mayor intensidad de la banda a 2122 cm^{-1} en el catalizador PtCeSi700, pudiera ser producto de una alta concentración de especies oxigenadas provenientes de soporte (Si700), lo que generaría especies oxidadas ($M^{n+}O$) en el sólido por un proceso de intercambio iónico entre el OH^- ubicado en la interface metal soporte y el Pt octaédrico [56]. Mientras que en el catalizador PtCeSi950, sería indicativo de una menor cantidad de especies oxigenadas en la superficie del soporte (Si950) [1-10, 30] o por una cobertura parcial del Pt por la ceria, en ambos casos debido a la poca cantidad de especies de interacción en el soporte, alterando la configuración electrónica del metal noble y disminuyendo su capacidad de quimisorber moléculas como el CO [56], efecto probablemente producido por la diferencia en la configuración química de los soportes (Si700 y Si950) por su temperatura de calcinación.

Actividad Catalítica

En la Figura 10 se muestran las curvas de conversión de metano para los catalizadores y soportes preparados. La reacción que se llevó a cabo fue la siguiente:



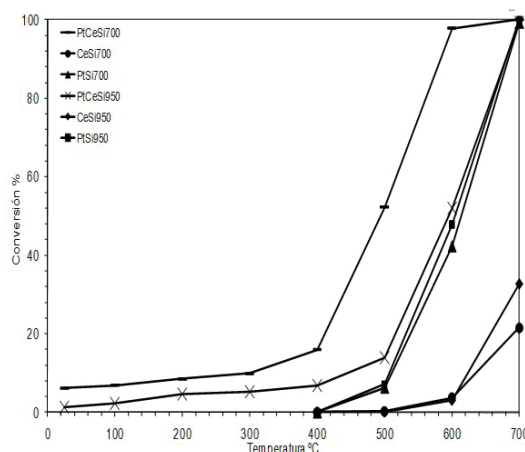


Figura 10. Actividad catalítica de los sólidos preparados.

Las pruebas de actividad catalítica sobre los soportes calcinados a 700 y a 950 °C (Si700 y Si950) no presentaron actividad catalítica en el rango de temperatura seleccionado, ya que la sílice es un sólido bastante inerte [1], por lo que las curvas no se muestran. Las muestras CeSi700 y CeSi950 no presentan actividad catalítica significativa para la reacción de combustión de metano. Este comportamiento puede ser provocado por la baja cantidad de óxido de cerio seleccionado como carga para el estudio ya que los catalizadores típicos de ceria poseen cargas alrededor de un 30% en peso, así como la ausencia de fase activa [6]. Otra posible razón por la cual las muestras cerio-sílice fueron poco activas podría ser la interacción entre el óxido de cerio, la sílice como lo reporta Lin y colaboradores [57]. Shahamiri [58] indica en sus trabajos de investigación, que la especie detectada durante las pruebas de reducción a temperatura programada por medio de una señal de a 590 °C, interacción entre el CeO₂ y la sílice, podría disminuir la capacidad del CeO₂ para generar la reacción redox Ce⁴⁺/Ce³⁺; desactivando el soporte. Los catalizadores de referencia PtSi700 y PtSi950 presentaron actividad catalítica después de los 400 °C.

La actividad generada a partir de 400 °C estaría siendo producida por los sitios proporcionados por el Pt, los cuales poseen una alta capacidad de disociar oxígeno molecular produciendo especies altamente oxidantes (O*) [60, 10, 30, 59, 61], ya que los soportes Si700 y Si950 no presentan actividad catalítica (curvas no mostradas) [1]. Las temperaturas de Lightoff determinadas a un 50 % de conversión se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Temperatura de lightoff de los catalizadores PtCeSi700, PtCeSi950, PtSi700 y PtSi950

Catalizador	Temperatura (°C)
PtCeSi700	490
PtCeSi950	580
PtSi950	600
PtSi700	620

El comportamiento catalítico del sólido PtCeSi700 es similar al PtCeSi950. Entre 25 y 400 °C, la conversión es prácticamente independiente de la temperatura y está en el rango de 10 a 20%. Después de 400 °C incrementa la actividad, hasta llegar a una conversión total alrededor de 680 °C.

La temperatura de Lightoff del catalizador PtCeSi700 es 490 °C, mientras que la del catalizador PtCeSi950 es 580 °C. Esto indica que el catalizador cuyo soporte fue calcinado a 700 °C (PtCeSi700) es más activo. Sin embargo, los valores de temperatura lightoff de estos catalizadores son altas si se comparan con catalizadores cuyo promotor redox es un óxido mixto [21, 22, 57, 62]. Estos resultados muestran que la reacción de combustión de metano se lleva a cabo principalmente sobre los sitios activos del catalizador (sitios de platino). [59, 60].

Debido a que el catalizador PtCeSi700 fue más activo que el catalizador PtCeSi950, se puede suponer que una superficie cubierta con distintas especies de grupos OH promueve la actividad catalítica.

Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores de PtCeSi700 y PtCeSi950 sobre soportes (SiO₂) calcinados a distintas temperaturas (700 y 950 °C), además de soportes CeSi700 y CeSi950. Los catalizadores cuyo soporte fue calcinado a 700 °C presentaron especies de ceria prereducidas por interacción con el soporte (Si700). Mientras que los catalizadores cuyo soporte fue calcinado a 950 °C presentaron un mayor grado de oxidación.

En general el catalizador PtCeSi700 fue más activo que el catalizador PtCeSi950, indicando que una superficie cubierta mayoritariamente de grupos OH influye positivamente en las propiedades físico-químicas en el sistema catalítico Pt/CeO₂ soportado.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de La Universidad del Zulia (CONDES) por el apoyo financiero prestado.

Referencias

1. Carteret C. (2006) Vibrational properties of silanol group: From alkylsilanol to small silica cluster: Effects of silicon substituents. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64 (3), 670-680.
2. Vega J., Sibaja M., Martín J., Vázquez P. (2007) Síntesis y caracterización de nanosílices funcionalizadas injertadas con 3-aminopropil trietoxisilano para ser utilizadas en adhesivos de poliuretano. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8 (1), 138-162.
3. Khraisheh M., Al-Ghouti M., Allen S., Ahmad M. (2005) Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Water Research*, 39 (5), 922-932.
4. Klopogge J., Komarneni S., Yanagisawa K., Fry R., Frost L. (1999) Infrared emission spectroscopic study of the dehydroxylation via surface silanol groups of synthetic and natural beidellite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212 (2), 62-569.
5. Wang L., Wang Z., Yang H., Yang G. (1999). The study of thermal stability of the SiO₂ powders with high specific surface area. *Materials Chemistry and Physics*, 57 (3), 260-263.
6. Timofeeva M., Jhung S., Hwang Y., Kim D., Panchenko V., Melgunov M., Chesalov Y., Chang J. (2007), Ce-silica mesoporous SBA-15-type materials for oxidative catalysis: Synthesis, characterization, and catalytic application. *Applied Catalysis A: General*, 317 (1), 1-10.

7. Zhuravlev L. (2000) The surface chemistry of amorphous silica. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, 173 (1-3), 1-38.
8. Hair L. (1967) *Infrared spectroscopy in surface chemistry*, 1rst edition Marcel dekker inc, New York
9. Mc Donald R. (1958), Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 62 (10), 1168–1178.
10. Da Costa M., Ferrer V., Sánchez J., Zárrega J., Finol D. (2009) Preparación y caracterización de un óxido mixto de Ce/Tb soportado para su uso en catalizadores TWC. *Revista técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia*.32 (3), 256-265.
11. Echeverri M., Giraldo L., Lopez B. (2007). Síntesis y funcionalización de nanopartículas de sílica con morfología esférica, *Scientia et Technica*, 13 (36), 169-173.
12. Oficina de Patentes y Marcas Española (2000) *Composiciones adhesivas para dentaduras postizas*, Rajaiah Jayanth, Schumacher Carole, Ann Whitney, John Roy, Gilday-Weber Kimberly Ann, Culbertson, Robert, Hargitt.
13. Pacheco P., Hernández A., Vera A., Valdés A., Oropesa E. (2003). Obtención de Cordierita por Sol-Gel a Partir de Fuentes Nacionales Cubanas, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 42 (5) 299-302.
14. Nguyen-Thanh D., Bandosz T. (2006). Metal-loaded carbonaceous adsorbents templated from porous clay heterostructures, *Microporous and Mesoporous Materials*, 92 (1-3), 47-55.
15. Gómez A., González F., Arenas J., Diaz G. (2006). Propiedades redox y Superficiales de catalizadores CuO/SiO₂, CuO/CeO₂-SiO₂ y CuO/CeO₂ *Revista Mexicana de de Química*, 5 (3), 253-261.
16. Song X., Jiang N., Li Y., Xu D., Qiu G. (2008). Synthesis of CeO₂-coated SiO₂ nanoparticle and dispersion stability of its dispersion, *Materials Chemistry and Physics*, 110 (1), 128-135.
17. Guerrero C., Sánchez F., Cecile A., Courson C. (2008). Síntesis sol-gel de catalizadores de hierro soportados sobre sílice y titanía para la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído, *Revista Ingeniería E Investigación*, 28 (1), 72-80.
18. Ramírez J., Aguayo M., Gamboa N., Valtierra J. (2009), Oxidación parcial de n-butano utilizando como catalizador fibras de V₂O₅/SiO₂, *Investigación Científica*, 5 (1), 1870–8196.
19. Kobayashi M., Kuma R., Masaky S., Sugishima N., TiO₂-SiO₂ and V₂O₅/TiO₂-SiO₂ catalyst: Physico-chemical characteristics and catalytic behavior in selective catalytic reduction of NO by NH₃.(2005). *Applied Catalysis B: Environmental*, 60 (1-3), 173-179.
20. Jian Z., Wei C., Hui Z., Chengfa J., Xiaoyan D. CO oxidation over Co₃O₄/SiO₂ catalysts: Effects of porous structure of silica and catalyst calcination temperature (2010). *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19 (6), Pages 583-588.
21. Quan Z., Miller J. ZrO₂/SiO₂ mixed oxides as catalysts for alcohol dehydration. (2001). *Applied Catalysis A: General*, 209 (1-2), 281, L1-L6.
22. Yuuji S., Kimio A., Hideyuki K., Hitoshi Y., Shukichi U. (2006). New method of production of vinyl ether by vapor phase intramolecular dehydration of glycol ether over solid catalysts .*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 256, (1-2), 37-42.
23. Brogan M., Cairns J., Dines J., Colin H., Rochester H. (1997). An IR study of methanol adsorption on Pt/CeO₂/SiO₂ and Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 112 (1-4), 943-950.

24. Panagiotopoulou P., Kondarides D. (2006). Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water–gas shift reaction. *Catalysis Today*, 112 (1-4), 49-52.
25. Chojnacki T., Krause T., Schmidt L. (1991). Microstructure and reactivity of Pt-Ce and Rh-Ce particles on silica. *Journal of Catalysis*, 128 (1), 161-185.
26. Hecker W., Wardinsky M., Clemmer P., Rasband P. (1992). Molybdena, Ceria, and Niobia Addition to Supported Rh Catalysts: Effects on no Reduction by CO. *Studies in Surface Science and Catalysis* 73, 211-218.
27. Mazzocchia C., Gronchi G., Kaddouri A., Tempesti E., Zanderighi L., Kiennemann A. (2001) Hydrogenation of CO over Rh/SiO₂-CeO₂ catalysts: kinetic evidences. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 165 (1-2), 219-230.
28. Chojnacki T., Krause T., Schmidt L. (1992). Microstructure of Rh-Ce particles on silica: Interactions between Ce and SiO₂. *Journal of Catalysis*, 134 (1), 204-219.
29. Casaletto M., Longo A., Venezia A., Martorana A., Prestianni A. (2006). Metal-support and preparation influence on the structural and electronic properties of gold catalysts. *Applied Catalysis A: General* 302 (2), 309-316.
30. Tauster S., Fung S., Garten R. (1987). Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*. 100 (1), 170-175.
31. Hosokawa S., Taniguchi M., Utani K., Kanai H., Imamura S. (2005) Affinity order among noble metals and CeO₂. *Applied Catalysis A: General* 289 (2), 115-120.
32. Feio L., Hori C., Damyanova S., Noronha F., Cassinell W., Marques C., Bueno J. (2007). The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane. *Applied Catalysis A: General* 316 (1, 2), 107-116.
33. Wang F., Lu G. (2008), High performance rare earth oxides LnO_x (Ln = La, Ce, Nd, Sm and Dy)-modified Pt/SiO₂ catalysts for CO oxidation in the presence of H₂, *Journal of Power Sources*, 181 (1), 120-126.
34. Gonzalez J., Gutierrez M., González M., Botas A. (2002). Catálisis, automóvil y medioambiente. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*: 4 24-35.
35. Morrison y Boid. (1998) *Química Orgánica*, 5ta edición Pearson Addison Wesley.
36. De Elias J., Sanchez E., Jaramillo J. (2009). Cinética de la combustión sin llama de gas natural sobre CaO/MgO. *Información Tecnológica* 20 (4), 63-74.
37. Mattos L., Oliveira E., Resende P., Noronha F., Passos F., (2002) Partial oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO₂ catalysis. *Catalysis Today* 77 (3), 245-256.
38. Han j., Zemlyanov Y., Ribeiro H., (2006) Catalytic combustion of methane on palladium single crystals. *Catalysis Today* 117 (4), 506-513.
39. Ferrer V., Moronta A., Sanchez J., Solano R., Bernal S., Finol D., (2005) Effect of the reduction temperature on the catalytic activity of Pd-supported catalysis. *Catalysis Today* 107-108 (3), 487-492.
40. Medina Oliva, Virla Alvarado (2008). Evaluación de catalizadores de Pd/Al₂O₃ modificados con Zn para la reacción de deshidrogenación de n-butano. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.
41. Santos A., Damyanova S., Teixeira G., Mattos L., Noronha F., Passos F., Bueno J. (2005), The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane, *Applied Catalysis A: General*, 290 (1-2), 123–132.

42. Shao J., Zhang P., Tang X., Zhang B., Song W., Xu Y. (2007), Effect on preparation temperature on low-temperature CO oxidation over Co₃O₂/CeO₂, *Chinese Journal of Catalysis*, 28 (2), 163-169.
43. Del Angel A., Padilla J., Cuauhtemoc I., Navarrete J. (2008), Toluene combustion on γ -Al₂O₃-CeO₂ catalysts prepared from boehmite and cerium nitrate, *Journal of Molecular Catalysis A*: 281 (1-2) 173-178.
44. Mariela Burriel (2000). Evidencias de los tipos de interacción entre platino soportado, sílice y alúmina. Trabajo especial de grado. Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.
45. Dora Finol (1996). Caracterización de catalizadores de platino soportado por reducción a temperatura programada. Trabajo especial de grado. Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.
46. Damyanova S., Perez C., Schmal M., Bueno J. (2002), Characterization of ceria-coated alumina carrier, *Applied Catalysis A: General* 234 (1-2), 271–282.
47. Kim Y., Park D., Lee C., Lee D., Lee H. (2009), Water-gas shift reaction over supported Pt-CeO_x catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 90, (1-2), 45-44.
48. Zhang Y., Zhou J., Wang Z., Liu J., Cen H. (2008), Influence of the oxidative/reductive treatments on Pt/CeO₂ catalyst for hydrogen iodide decomposition in sulfur–iodine cycle, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 33, 2211–2217.
49. Marécot P., Pirault L., Mabilon G., Prigent M., Barbie J. (1994), Influence of the redox properties of ceria on the preparation of three-way automotive platinum-rhodium/alumina—ceria catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 5 (1-2), 57-69.
50. Zaki M., Hussein G., Mansour S., Ismail H., Mekhemer G. (1997), Ceria on silica and alumina catalysts: dispersion and surface acid-base properties as probed by X-ray diffractometry, UV-Vis diffuse reflectance and in situ IR absorption studies, *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects* 127 (1-3) 47-56.
51. Pozdnyakova-Tellinger O., Teschner D., Kröhnert J., Jentoft F., Knop-Gericke A., Schlögl R., Woortsch A. (2007), Surface Water-Assisted Preferential CO Oxidation on Pt/CeO₂ Catalyst, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 5426-5431.
52. Teschner D., Woortsch A., Pozdnyakova-Tellinger O., Kröhnert J., Vass E., Hävecker M., Zafeiratos S., Schnörch P., Jentoft C., Knop-Gericke A., Schlögl R. (2007) Partial pressure dependent in situ spectroscopic study on the preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) over Pt/Ceria catalysts, *Journal of Catalysis*, 249 (2), 318-327.
53. Arteaga G., Choren .E, Sánchez J., Arteaga A. (2007) Estudio por infrarrojo de las interacciones entre monóxido de carbono y el soporte en catalizadores de platino soportado. *Revista técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia*. 22 (1), 11-17.
54. Van Dan H., Van Bekkum H., (1991) Preparation of Platinum on Activated Carbon. *Journal of Catalysis*. 131 (2), 335-349.
55. Kim K., Chung J., Lee k., Kim Y., Sung J. (1992) Preparation of carbon-supported platinum catalysts: Adsorption mechanism of anionic platinum precursor onto carbon support. 30 (3), 467-475.
56. Force C., Belzunegui J., Sanz J., Martinez-Arias A., Soria J., (2001) Influence of precursor salt on metal particle formation in Rh/ CeO₂ catalyst. *Journal of Catalysis* 192 (1), 192-199.
57. Lin T., Li W., Gong M., Yu Y., Du B., Chen Y. (2007), Preparation of ZrO₂-TiO₂-CeO₂ and its application in the selective catalytic reduction of NO with NH₃, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 23 (12), 1851-1856.

58. Shahamiri S., Wierzba I. (2009), Modeling catalytic oxidation of lean mixtures of methane–air in a packed-bed reactor, *Chemical Engineering Journal*, 149 (1-3), 102-109.
59. Qian K., Shanshan L., Xiaoyan X., Huaxing S., Jiqing L., Mengfei L., Weixin H, (2009) Influences of CeO₂ microstructures on the structure and activity of Au/CeO₂/SiO₂ catalysts in CO oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 306 (1-2), 40–47.
60. Casaletto M., Longo A., Venezia A., Martorana A., Prestianni A. (2006). Metal-support and preparation influence on the structural and electronic properties of gold catalysts. *Applied Catalysis A: General* 302 (2), 309-316.
61. Corro G., Cano C., Ayala E., Serkin V. (2007) Efecto de los nanotubos de Al₂O₃ en la actividad del catalizador Pt/Al₂O₃ durante la eliminación de CH₄ del escape de vehículos de gas natural. *Nanociencia et Moletrónica*. 5 (2), 993-1006.
62. Zhou Z., Ji S., Yin F., Lu Z., Li C. (2007). Preparation of Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂/SiO₂ and its catalytic performance in methane combustion, *Journal of Fuel chemistry and technology*, 35 (5), 583-588.