

Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos Pt-Ni soportados para la producción de H₂ a partir de la oxidación parcial catalítica de metano

*Elías Petit, Gustavo Ramos, Víctor Ferrer, Jeannette Zárraga
y Francisco Domínguez**

*Instituto de Superficies y Catálisis (INSUC), Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería,
Av. 16 con calle 67, Código Postal 4003A, Maracaibo, Venezuela.*

Recibido: 14-02-14 Aceptado: 27-05-14

Resumen

Se estudió el efecto de la adición de Pt (0,25-1%) y CeO₂ (15%) en las propiedades fisicoquímicas de catalizadores Ni/Al₂O₃ para la producción de H₂ a partir de la oxidación parcial de metano. Se prepararon catalizadores monometálicos y bimetálicos Pt-Ni soportados sobre CeO₂/Al₂O₃. Los catalizadores fueron caracterizados por S_{BET}, XRF, TPR, quimisorción de CO y FTIR de CO adsorbido. Los perfiles de TPR mostraron que la incorporación de Pt promueve la formación de NiO en lugar de NiAl₂O₄ y favorece su reducción a Ni⁰, mientras que la adición del CeO₂ mejora la reducibilidad de ambos metales. Los espectros de FTIR-CO revelaron que la superficie de los catalizadores bimetálicos se encuentra dominada por los sitios de Pt.

Palabras claves: Oxidación parcial de metano, Catalizadores bimetálicos, Pt-Ni, CeO₂/Al₂O₃.

Synthesis and characterization of bimetallic Pt-Ni supported catalysts for H₂ production in the partial oxidation of methane

Abstract

The effect of Pt (0,25-1%) and CeO₂ (15%) addition on the physicochemical properties of Ni/Al₂O₃ catalyst on the partial oxidation of methane was studied. Monometallic and bimetallic Pt-Ni catalysts supported on CeO₂/Al₂O₃ were synthesized. The catalysts were characterized by S_{BET}, XRF, TPR, CO chemisorption and FTIR spectroscopy of adsorbed CO. The TPR profiles showed the incorporation of Pt promoted the formation of NiO, instead of NiAl₂O₄ and facilitated its reduction to Ni⁰. The addition of CeO₂ increases the metals reducibility. The FTIR-CO spectra revealed that the surface of the bimetallic catalysts is dominated by Pt sites.

Keywords: Methane partial oxidation, bimetallic catalysts, Pt-Ni, CeO₂/Al₂O₃.

* Autor para la correspondencia: fdominguez@fing.luz.edu.ve

Introducción

En aras de encontrar procesos alternativos y eficientes para la producción de H_2 , algunos investigadores han propuesto a la oxidación parcial catalítica de metano como una ruta prometedora.



Entre las principales ventajas de la reacción se encuentran que es exotérmica, permite el uso de reactores de bajo volumen y produce un gas con relación H_2/CO de 2:1 óptima para la síntesis de hidrocarburos líquidos (a través de reacciones de Fischer-Tropsch) tales como naftas sintéticas, parafinas normales y aceites ligeros libre de contaminantes como azufre, aromáticos y metales pesados (1).

Los catalizadores de Ni soportados presentan una alta actividad y selectividad hacia la reacción, así como también un bajo costo comparado a los metales nobles convirtiéndose en la primera alternativa a nivel industrial. Sin embargo, estos sistemas presentan problemas de desactivación por formación de coque y pérdida de metal activo que conllevan a una rápida sinterización (1).

La ceria es un poderoso aditivo, que modifica las propiedades electrónicas y estructurales, promoviendo la reducción de la fase activa y disminuyendo la formación de coque en la superficie (2). Por otro lado, investigaciones recientes resaltan que la adición de pequeñas cantidades de Pt, favorecen la reducibilidad de las especies de Ni, además de mejorar su resistencia a la formación de coque (3). La presente investigación busca dilucidar el efecto conjunto de la adición de un promotor redox y cantidades variables de un metal noble como el Pt en las características fisicoquímicas de los catalizadores Ni/ Al_2O_3 . Los catalizadores fueron caracterizados por fluorescencia de rayos X (XRF), por S_{BET} , reducción a temperatura programada (TPR), quimisorción de CO y espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

Materiales y métodos

Preparación de catalizadores

El soporte $\gamma-Al_2O_3$ (Alfa Aesar, 60-80 mesh) fue previamente calcinado a $700^\circ C$ durante 4 h. Para la obtención del soporte CeO_2/Al_2O_3 , la Al_2O_3 tratada se impregnó con una solución acuosa de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar, 99,99%) con la concentración necesaria para alcanzar una carga nominal de 15%. Seguidamente, se calcinó a $700^\circ C$ por 4 h. Se prepararon muestras de Pt, Ni y Pt-Ni soportadas sobre $\gamma-Al_2O_3$ y CeO_2/Al_2O_3 respectivamente, impregnando el soporte correspondiente con una solución acuosa del precursor metálico $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 99,99%) y/o $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 99,99%). En el caso de los catalizadores bimetalicos, se siguió una impregnación secuencial, incorporando primero el Ni y posteriormente el Pt. Todas las muestras fueron secadas en una estufa a $120^\circ C$ durante toda la noche para luego ser calcinadas a $650^\circ C$ por 2 h.

Caracterización de Catalizadores

Fluorescencia de rayos

La composición química de las muestras se determinó en un espectrómetro SHIMADZU EDX-700HS con una fuente de rayos X de Rh operando a 50 keV, trabajando en base seca y alto vacío.

Propiedades Texturales

El área superficial específica (S_{BET}) y el volumen de poro (V_p) fueron medidas a través de la adsorción de N_2 a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2010.

Reducción a temperatura programada

Los perfiles de TPR se registraron en un reactor de lecho fijo de cuarzo acoplado a un detector de conductividad térmica (TCD). La muestra (100 mg) se pre-trató a $550^\circ C$ en un flujo de $5\%O_2/He$ (30 mL/min) por 1 h. Luego de enfriar hasta temperatura ambiente,

se calentó en un flujo de 5% H_2 /Ar (30 mL/min) hasta 850°C con una tasa de 10°C/min.

Quimisorción de CO

La relación CO/metál se obtuvo en un reactor de lecho fijo de vidrio, en el cual la muestra (100 mg) se pre-trató a 550°C en un flujo 5% O_2 /He (30 mL/min) por 1 h. Seguidamente, se redujo *in-situ* a 500°C en flujo H_2 (30 mL/min) durante 1 h. Se realizaron pulsos de CO al reactor, hasta saturar la muestra, monitoreando la quimisorción de CO con un TCD conectado a un integrador.

FTIR de CO adsorbido

Los espectros de se obtuvieron en un espectrofotómetro Shimadzu IR Prestige-21, en un rango entre 2300-1000 cm^{-1} . La muestra se pre-trató a 550°C en un flujo de 5% O_2 /He (30 mL/min) durante 1h. Posteriormente, se redujo a 500°C en un flujo de H_2 (30 mL/min) por 1 h. Finalmente, la muestra se enfrió en Ar (30 mL/min) hasta temperatura ambiente, donde se realizaron pulsos de CO registrando los espectros.

Resultados y discusión

Fluorescencia de rayos X

Los resultados de XRF presentados en la tabla 1, revelan que la composición de las muestras es bastante homogénea y cercana a los valores nominales deseados.

Propiedades Texturales

El S_{BET} y V_p de las muestras se reportan en la tabla 1. La incorporación del Ce causó una reducción en los parámetros texturales de la Al_2O_3 , posiblemente debido a un tapo-namiento de los poros y aglomeración del Ce en la superficie, como consecuencia del alto contenido de promotor adicionado (4). Por otro lado, la incorporación del Pt no generó cambios significativos en las propiedades texturales, caso contrario a lo observado con la adición del Ni, donde se evidenció una re-

ducción considerable de estas propiedades, como consecuencia de la elevada carga de Ni incorporada a las muestras.

Reducción a temperatura programada

En la figura 1A se presentan los perfiles de TPR de los soportes utilizados. El termograma del CeO_2 másico (figura 1A.b) se incluye para fines de comparación. El soporte $\gamma-Al_2O_3$ (figura 1A.a) presentó una ligera señal de consumo, alrededor de los 850°C relacionada a su deshidroxilación (5). El perfil correspondiente al CeO_2 másico (figura 1A.b) presenta dos etapas de reducción, una primera de menor intensidad con un máximo a los 420°C y otra de mayor intensidad que comienza alrededor de los 600°C y continúa por encima de los 850°C. La primera señal puede ser atribuida a la remoción de los aniones de oxígeno superficiales (O^{2-} y O^-) y a la formación de óxidos de Ce no estequiométricos mientras que la segunda señal se atribuye a la reducción de la ceria másica por la eliminación de los aniones O^{2-} presentes en la red cristalina del CeO_2 con la subsecuente formación de Ce_2O_3 (2, 4).

El perfil de TPR obtenido para la muestra Ce/Al (figura 1A.c) presenta diferencias apreciables comparado con el reportado para el CeO_2 másico (figura 1A.b), las cuales pueden ser atribuidas al tipo y fuerza de interacción entre el Ce y la Al_2O_3 . En el perfil pueden observarse tres señales de consumos de H_2 . Una señal de reducción de intensidad moderada con un máximo a 539°C, un hombro amplio que comprende una región entre los 600-750°C y una señal de reducción que comienza alrededor de los 800°C y continúa por encima de los 850°C. De acuerdo a reportes en la literatura, la primera señal observada se puede atribuir a la reducción de especies de Ce aglomeradas y de pequeños cristallitos que conllevan principalmente a la formación de fases CeO_x (2, 4). El desplazamiento del máximo del pico de 420°C (figura 1A.b) a 539°C, sugiere una diferencia en el tamaño de partí-

Tabla 1
Análisis químico (%p/p), relación CO/Metal, área superficial y volumen de poro

Muestras	CeO ₂	Ni	Pt	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	CO/Metal
Al	-	-	-	227,84	0,76	-
Ce/Al	15,26(15) ^a	-	-	168,61	0,59	-
Pt/Al	-	-	0,68(0,8)	218,88	0,72	0,96
Ni/Al	-	17,44(13)	-	153,33	0,53	0,018
Pt/Ce/Al	15,21	-	0,81	175,21	0,59	0,59
Ni/Ce/Al	14,06	12,68	-	135,56	0,47	0,020
0.25PtNi/Al	-	13,14	0,23(0,25)	181,87	0,59	0,038
0.25PtNi/Ce/Al	14,17	12,41	0,23(0,25)	140,28	0,45	0,022
0.5PtNi/Ce/Al	14,07	12,54	0,52(0,5)	137,92	0,45	0,025
1PtNi/Ce/Al	13,96	12,97	1,28(1)	129,91	0,44	0,031

^a Valores entre paréntesis corresponden a cargas nominales.

cula (6). El consumo de H₂ observado entre 600-750°C puede atribuirse a la reducción de cristalitas bien dispersos y especies de CeO₂ en contacto íntimo con la superficie de la alúmina (CeAlO₃ superficial). Estas últimas pueden haberse formado en el tratamiento previo de calcinación, debido a que altas temperaturas promueven su formación (2, 4). La reducción progresiva de los iones superficiales de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ puede favorecer la formación de CeAlO₃ a través de la ocupación de los sitios catiónicos Al³⁺ en las primeras capas de soporte por iones Ce³⁺ (6). La señal de reducción que comienza alrededor de 800°C puede ser relacionada con la formación de Ce₂O₃ y/o CeAlO₃ (4). Los perfiles de TPR de las muestras de Pt se presentan en la figura 1B.

El termograma de la muestra 0,3Pt/Ce/Al (figura 1B.b) se incluye con fines comparativos. El perfil de la muestra Pt/Al (figura 1B.a), presenta dos señales de consumo en la región de baja temperatura (Zona I), una primera señal de mayor intensidad con un máximo a los 225°C y una segunda alrededor de los 350°C. Según estudios previos, la primera señal puede atribuirse a la reducción del complejo superfi-

cial de Pt formado, mientras que el hombro observado correspondería a la reducción de especies de Pt bien dispersas en la Al₂O₃ (PtO_x-Al₂O₃) (2). Adicionalmente, se observan dos picos alrededor de los 600 y 800°C respectivamente, asociados a la deshidratación de la γ -Al₂O₃ catalizada por la presencia de Pt (5). Los perfiles de TPR de las muestras de Pt soportadas sobre Ce/Al con diferentes contenido de Pt se presentan en las figura 1B.b-c. Pueden observarse dos señales de consumos principales, la primera en la región de baja temperatura (181-210°C) y la segunda en la zona de alta temperatura (713°C). El aumento en la intensidad del primer pico relacionado a la reducción de los óxidos de Pt, sumado a la ausencia del pico atribuido a la reducción de especies superficiales de Ce, previamente detectado en el TPR de la muestra Ce/Al (zona II), sugieren que la presencia de Pt promueve la reducción de las especies superficiales de Ce, como consecuencia de un *Spillover* de H₂ (2, 7). Por otro lado, la presencia del Ce en la muestra, genera una disminución en la temperatura de reducción de las especies de Pt. En este sentido, Damyanova y Bueno (7), señalan que las interacciones

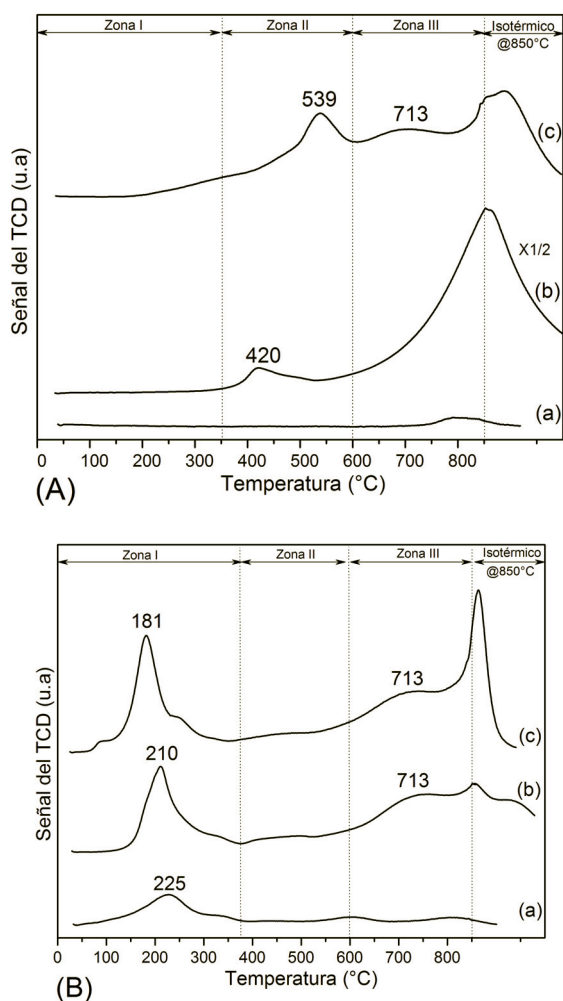


Figura 1. Perfiles de TPR de (A): (a) Al_2O_3 , (b) CeO_2 , (c) $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. (B): (a) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (b) $0,3\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (c) $0,8\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Pt-Ce serían las responsables de las mejoras en la reducibilidad de ambos metales. Por otro lado, en la región de alta temperatura (zona III), se observan dos señales de consumo. La primera, una señal amplia con un máximo alrededor de los 713°C ; mientras que la segunda comienza aproximadamente a 800°C y continúa por encima de 850°C . Tal como se observa en la muestra Ce/Al , la señal a 713°C se relaciona a la formación de CeAlO_3 . La señal de reducción que continúa

a 850°C se asocia con la formación de Ce_2O_3 (7). Los perfiles de TPR de las muestras de Ni se presentan en la figura 2A. La muestra Ni/Al (figura 2A.a) presenta dos señales de consumo a 467°C y 747°C con baja y alta intensidad respectivamente. El primer pico se relaciona con la reducción de NiO en “estado libre”, es decir, especies de Ni con baja interacción con el soporte, mientras que la señal observada a altas temperaturas, puede atribuirse a la formación de NiAl_2O_4 , la cual es una especie considerada en estado “arreglado o enlazado”, debido a su fuerte interacción con el soporte (8). El efecto de la incorporación del CeO_2 en el comportamiento redox de la muestra Ni/Al se observa en la figura 2A.a. Tal como en el perfil de reducción anterior, en la figura se observan dos señales principales (Zonas I y III). Sin embargo, resulta notable como el pico relacionado a la reducción del NiO se desplaza a menores temperaturas, evidenciando que la adición del Ce mejora la reducibilidad de las especies de Ni. Diversos autores explican esta mejora en términos de las interacciones entre el metal y el promotor (9). Por otro lado, la señal de reducción observada a altas temperaturas (Zona III) presenta una base más amplia y un ligero desplazamiento con respecto a la señal en la muestra Ni/Al, probablemente debido a que en este pico se encuentran solapadas las señales de reducción de las especies superficiales y másicas del CeO_2 al igual que especies de NiAl_2O_4 .

El perfil de TPR de la muestra bimetálica soportada sobre Al_2O_3 (figura 2A.c) presenta diferencias significativas con respecto a las monometálicas previamente discutidas. Pueden observarse dos consumos principales, una señal a 467°C correspondiente a la reducción de especies de NiO que interactúan débilmente con el soporte y una señal a 757°C que estaría relacionada con especies superficiales de Ni de mayor interacción. De la figura 2A.C se desprenden un par de aspectos interesantes; en primer lugar, la aparente ausencia de Pt en

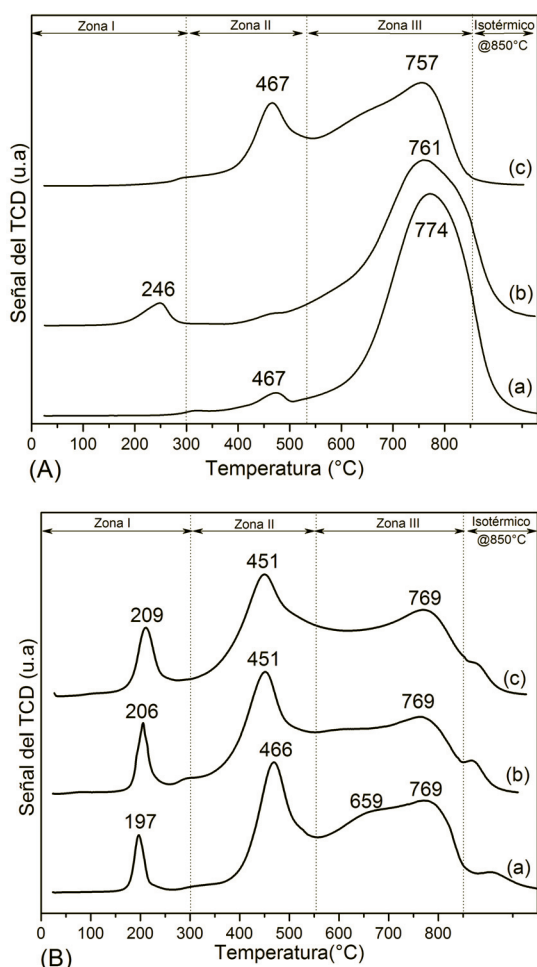


Figura 2. Perfiles de TPR de (A): (a) Ni/Al₂O₃, (b) Ni/CeO₂/Al₂O₃, (c) 0,25 Pt-Ni/Al₂O₃. (B): (a) 0,25 Pt-Ni/CeO₂/Al₂O₃, (b) 0,5 Pt-Ni/CeO₂/Al₂O₃, (c) 1 Pt-Ni/CeO₂/Al₂O₃.

la muestra dado que no se observa una señal relacionada a estas especies, y en segundo lugar, el evidente cambio en la proporción de las especies superficiales de Ni reducidas a menor temperatura. El primer aspecto se puede relacionar con la baja concentración de Pt (0,25%) utilizada en las muestras, lo que estaría conduciendo a un efecto de dilución por parte del Ni(13%) (10). En segundo lugar, la presencia de sitios de Pt⁰ sobre la superficie del NiO, puede mejorar la reducibilidad de estas especies, debido a la diso-

ciación de las moléculas de H₂ a H[•] sobre los sitios metálicos con una posterior migración a las especies de NiO vecinas, a través de un efecto *spillover* (10, 11). Por otro lado, diversos autores sugieren que el efecto de promoción del Pt no es solo por el efecto antes mencionado, sino que además el mismo puede inhibir la formación del NiAl₂O₄ durante el tratamiento de calcinación (11, 12). En la figura 2B se presentan los perfiles de TPR de las muestras bimetalicas soportadas sobre Ce/Al. Inicialmente, se observan tres señales de consumo de H₂ bien diferenciadas, sin embargo, en la muestra de menor contenido de Pt (figura 2B.a) se presenta un hombro a aproximadamente 659°C (zona III) que va desapareciendo a medida que aumenta el contenido de Pt. El pico observado en la zona I se puede relacionar con la reducción de las especies de óxidos de Pt. De nuevo la intensidad de este pico sugiere su reducción simultánea con especies de Ce superficiales tal como se observó en la muestra Pt/Ce/Al (2, 7). El pico registrado en la zona II, puede atribuirse a NiO con interacciones débiles con la Al₂O₃ (8). Debe resaltarse que existe un solapamiento en las señales observadas en las zonas II-III, como consecuencia de la reducción de las especies superficiales de Ni y CeO₂ con mayor interacción con el soporte. El incremento de la concentración de Pt introduce ligeros cambios en el comportamiento de las gráficas; observándose un aumento en la intensidad y la amplitud de los picos de las zonas I y II, a expensas de la disminución del hombro observado a 659°C. Esto podría relacionarse con una mejora en la reducibilidad de las especies superficiales de Ni y Ce, debido al aumento de los sitios metálicos de Pt, favoreciendo el fenómeno de *Spillover* de H₂ (11).

Quimisorción de CO

Debido a la posibilidad de que en algunas muestras, el CO interactúe simultáneamente con sitios de Pt y Ni, se decidió presentar la dispersión como una relación CO/Metal (tabla 1). Reportes en la literatura

señalan que el CeO_2 puede interactuar con el CO formando carbonatos y carboxilatos, sin embargo, no se observó un consumo apreciable para esta muestra (13). El valor reportado para la muestra Pt/Al, sugiere una total dispersión de los átomos de Pt en la superficie del soporte. Sin embargo, los grupos carbonilos pueden enlazarse de forma lineal o puente sobre los sitios de Pt^0 . Si bien, la presencia de estos sitios en los cuales los grupos carbonilos se enlazan en forma múltiple, se ve favorecida en muestras de baja área superficial y altos contenidos metálicos (14); es probable que el valor reportado tenga una ligera sobreestimación debido a la adsorción de grupos carbonilos no considerados en los cálculos. La adición de Ce al sistema Pt/Al, generó una disminución en la relación CO/Metal, posiblemente debido al cubrimiento de las partículas de Pt por especies de CeO_x parcialmente reducidas, las cuales impiden la accesibilidad a las moléculas de CO hasta los sitios activos (15). Datos de quimisorción en sistemas de MN/ CeO_2 evidencian una disminución de la dispersión con el incremento en la temperatura de reducción, sugiriendo algún efecto de desactivación parcial introducido por el Ce (16).

Tratamientos de reducción a altas temperaturas ($\geq 500^\circ\text{C}$) pueden inducir una fuerte sinterización del Ce, conllevando a un encapsulamiento y/o a un fenómeno de sinterización de la fase activa. Bernal y col. (16) estudiaron los cambios estructurales en sistemas MN/ CeO_2 (MN: Pt, Rh) a medida que aumenta la temperatura de reducción. Los resultados obtenidos por los autores les permitieron proponer que el “efecto de decoración” no ocurre a temperaturas de reducción inferiores a 700°C y que la desactivación observada por debajo de esta temperatura estaría relacionada con perturbaciones electrónicas inherentes a las interacciones metal-soporte. Por lo tanto, se puede sugerir que la disminución en la capacidad de quimisorción de la muestra Pt/Ce/Al está relacionada a procesos de sinterización del Ce

en contacto con el Pt, causando un encapsulamiento o cubrimiento parcial de estos sitios y/o a perturbaciones electrónicas introducidas al Pt por parte del Ce. Por otro lado, puede observarse una baja dispersión para todos los catalizadores de Ni. Los perfiles de TPR de estas muestras, arrojaron la presencia de dos especies superficiales de Ni^{2+} en distintas proporciones; una cantidad importante en forma de NiAl_2O_4 de difícil reducibilidad y otra fase correspondiente a NiO en menor proporción. Debido a la naturaleza de las especies que predominan en la superficie, es probable que el tratamiento de reducción haya resultado insuficiente para la completa activación de la superficie, dejando una fracción importante de sitios en forma inactiva para la quimisorción. Asimismo, el alto contenido metálico pudo promover la formación de aglomerados, impactando negativamente en la dispersión. La adición de Ce al sistema Ni/Al generó un ligero incremento de la dispersión. En este sentido, se conoce que la formación del par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ promueve la creación de vacancias superficiales y másicas, que resultan en la formación de complejos superficiales M-O que favorecen la dispersión (9). En contraste, la adición del Ce al sistema bimetálico PtNi/Al causó una disminución alrededor del 45% en el consumo de CO. Esto probablemente relacionado con las perturbaciones electrónicas y/o bloqueo de sitios activos de Pt^0 por parte del Ce, los cuales debido a la baja reducibilidad del Ni, son los que estarían contribuyendo en mayor medida a la quimisorción. Sería lógico atribuir el aumento observado en la dispersión de las muestras bimetálicas a la presencia de sitios de Pt. Sin embargo, los resultados de TPR arrojaron que el Pt promueve la reducibilidad del Ni; por lo que se podría sugerir que una mayor proporción de especies de Ni está involucrada en la quimisorción.

FTIR de CO adsorbido

La figura 3A muestra los espectros de FTIR de CO adsorbido para el soporte Ce/Al. Se observa la presencia de dos bandas prin-

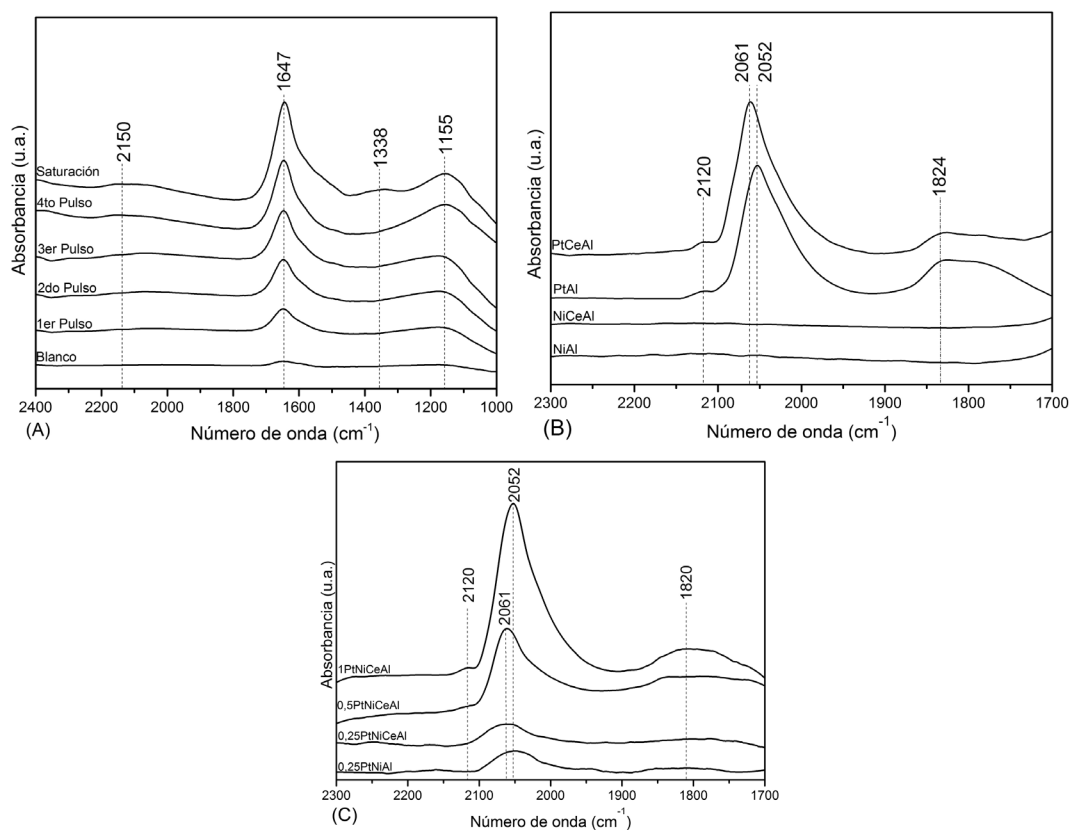


Figura 3. Espectros FTIR de CO adsorbido de (A): CeO₂/Al₂O₃. (B) Catalizadores monometálicos. (C) Catalizadores Bimetálicos.

principales a 1647 y 1155 cm⁻¹, cuya intensidad aumenta progresivamente con el grado de cobertura de la superficie. Asimismo, en el espectro de saturación de la muestra se aprecia la aparición de dos umbrales de adsorción alrededor de 2150 y 1338 cm⁻¹. La interacción del CO con el Ce es dependiente de la naturaleza de la superficie; pudiendo existir una serie de especies adsorbidas en función de las condiciones a las que haya sido sometida la muestra (15). En términos generales, es aceptado que la adsorción a temperatura ambiente de CO sobre una superficie totalmente oxidada de CeO₂ conlleva a la formación de especies adsorbidas linealmente, carbonatos y carboxilatos. Las últimas dos formas, son producidas por la oxidación del CO y una subsecuente reducción del CeO₂ superficial. La formación de carbonatos y carboxilatos se origina debido

a una ausencia apropiada de oxígenos superficiales, mientras que el CO lineal es fuertemente adsorbido sobre cationes Ce³⁺ generados después de la reducción. En base a lo antes referido, se pueden atribuir las bandas principales a la formación de especies carbonato tipo puente y carboxilatos (15). Por otro lado, el umbral de adsorción observado a aproximadamente 2150 cm⁻¹ se atribuye a la formación de enlaces lineales entre el CO y el Ce. En la figura 3Ba-b se muestran los espectros FTIR de CO de la muestras monometálicas de Ni. A simple vista no es posible identificar bandas bien definidas para estas muestras, lo que puede deberse a que los sitios de Ni no fueron completamente activados durante el tratamiento con H₂ a 500°C, tal como se evidenció en los resultados de TPR y quimisorción. En la figura 3Bc-d se presentan los espectros de

las muestras monometálicas de Pt. Ambas muestras presentan un comportamiento similar: la formación de una banda intensa en la región de alta frecuencia (2052-2061 cm^{-1}) relacionada a grupos carbonilos enlazados linealmente con el Pt y otra banda amplia alrededor de 1824 cm^{-1} asociada a la presencia de especies de adsorción múltiple, es decir, la formación de enlaces tipo puente (1900-1800 cm^{-1}); enlaces tricoordinados y tetracoordinados ($\leq 1800 \text{ cm}^{-1}$). De igual manera, se observa la formación de un pequeño hombro a aproximadamente 2120 cm^{-1} ; que diversos autores han atribuido a la adsorción lineal del CO en sitios de Pt^{2+} (17). Por otro lado, se observa que hay un desplazamiento de la banda a alta frecuencia con la incorporación del CeO_2 (de 2052 a 2061 cm^{-1}), lo que estaría indicando que la identidad del soporte influye en la morfología del Pt, así como también en la interacción entre estos. Según Riguetto y col. (18), esto puede ser causado por la diferencia en las densidades electrónicas de los átomos de Pt debido a la interacción Pt-Ce. Este cambio sugiere una disminución del tamaño de las partículas de metal por lo que se dispone de una densidad electrónica mayor para la retrodonación de los electrones 5d del Pt hacia el orbital antienlazante de las moléculas de CO, lo que origina un debilitamiento del enlace C-O y por lo tanto un descenso de la frecuencia de adsorción del enlace CO-metal (18).

En la figura 3C se presentan los espectros de FTIR de CO adsorbido para las muestras bimetalicas. Se aprecia como a medida que aumenta el contenido de Pt las intensidades de los picos incrementa, presentando una marcada similitud con los espectros reportados para los catalizadores monometálicos de Pt soportados (figura 3Bc-d). Esta similitud estaría indicando un posicionamiento de las partículas de Pt sobre el Ni, como era de esperarse debido al procedimiento de preparación empleado. De igual

manera, se observa el desplazamiento de la banda relacionada a la interacción lineal Pt-CO correspondiente a la incorporación del Ce; que tal como fue descrito anteriormente, estaría relacionado a una mayor densidad electrónica.

Conclusiones

La adición de Ce generó una disminución del S_{BET} y el V_p , debido al taponamiento de los poros de la Al_2O_3 , mientras que la adición de Pt demostró no tener un impacto significativo en las propiedades texturales. Las pruebas de TPR detectaron la presencia de dos especies de Ni en las muestras, especies de NiO con una débil interacción con el soporte y NiAl_2O_4 con un mayor grado de interacción. La incorporación de Pt favoreció la reducibilidad de estas especies a través de un *Spillover* de H_2 . La superficie de los catalizadores bimetalicos se encuentra dominada por sitios de Pt, presentando frecuencias de estiramientos similares a las observadas para los catalizadores monometálicos de Pt. La mejora en la dispersión evidenciada en los catalizadores modificados se atribuye a la incorporación de Pt y/o ceria. Estudios adicionales que incluyan la evaluación de la actividad mediante la oxidación parcial de metano, permitirán determinar si la incorporación de estos metales resulta beneficiosa para la reacción.

Referencias bibliográficas

1. ÖZDEMİR H., ÖLSÜZÖMER F. *Int J Hydrogen Energy* 35 (22): 12147-12160. 2010.
2. SANTOS A.C.S.F. *Appl Catal A: Gen* 290 (1-2): 123-132. 2005.
3. BAITAO L., SHIGERU K., KEIICHI TOMISHIGE. *J Catal* 245 (1): 144-155. 2007.
4. DAMYANOVA S., PEREZ C.A. *Appl Catal A: Gen* 234 (1-2): 271-28. 2002.
5. TRIMM D. *Stud in Surf Sci Catal* 68 (1): 29-51. 1991.

6. SHYU J., WEBER W., GANDHI H. **J Phys Chem** 92 (17): 4964-4970. 1988.
7. DAMYANOVA S., BUENO J. **Appl Catal A: Gen.** 253 (1): 135-150. 2003.
8. XU Z., LI Y., ZHANG J., CHANG L., ZHOU R., DUAN Z. **Appl Catal A: Gen** 210 (1-2): 45-53. 2001.
9. WANG S, LU G.Q. **Appl Cat B: Environ** 19 (3-4): 267-277. 1998.
10. DE MIGUEL S.R. **Appl Catal A: Gen** 435-436 (1): 10- 18. 2012.
11. GARCÍA-DIÉGUEZ M., PIETA I.S., HERRERA M., LARRUBIA M., ALEMANY L. **J Catal** 270 (1): 136-145. 2010.
12. HE L., HUANG Y., WANG A., LIU Y., LIU X., CHEN X., DELGADO J. J., WANG X. ZHANG T. **J Catal** 298 (1): 1-9. 2013.
13. LI C., SAKATA Y., ARAI T., DOMEN K., MARUYA K., ONISHI T. **J Chem Soc Chem Commun** 1991 (6): 410-411. 1991.
14. DORLING T., MOSS R. **J Catal** 7 (4): 378-385. 1967.
15. FERREIRA A., ZANCHET D., ARAÚJO J., LIBERATORI J., SOUZA-AGUIAR E., NORONHA F., BUENO J. **J Catal** 263 (2): 335-344. 2009.
16. BERNAL S., CALVINO J., CAUQUI M., GATICA J., LARESE C., PÉREZ OMIL J., PINTADO J. **Catal Today** 50 (2): 175-206. 1999.
17. BOURANE A., DERROUCHE S., BIANCHI D. **J Catal** 228 (2): 288-297. 2004.
18. RIGUETTO B. **J Phys Chem B** 108 (17) 5349-5358. 2004.