

**METHANE COMBUSTION OVER PEROVSKITE-TYPE  
OXIDES AND OVER PALLADIUM-ZIRCONIA  
PREPARED FROM AMORPHOUS Pd<sub>1</sub>Zr<sub>3</sub> ALLOY**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH  
for the degree of Doctor of Technical Sciences

presented by  
**Pedro Esteban Marti**

Dipl. Chem.-Ing. ETH  
born August 3, 1963  
citizen of Engi (GL)

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. A. Baiker, examiner  
Prof. Dr. A. Reller, co-examiner

## SUMMARY

The potential of palladium-zirconia, prepared from amorphous Pd<sub>1</sub>Zr<sub>3</sub> alloy, and perovskite-type oxides as catalysts for methane combustion has been evaluated. Special emphasis was given to the influence of composition and structure on the thermal and catalytic behavior. The catalysts were characterized by several methods including physisorption and chemisorption, x-ray diffraction, thermal analysis, temperature-programmed desorption of oxygen, and electron microscopy. Catalytic tests were performed in a fixed-bed microreactor.

Pd/ZrO<sub>2</sub> catalysts were prepared from an amorphous Pd<sub>1</sub>Zr<sub>3</sub> alloy precursor by oxidizing it in air or *in situ*, i.e., by exposing the alloy to a CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> reactant gas mixture, at high temperatures (570 - 720 K). A sequence of chemical and morphological changes occurring during the alloy oxidation process led to highly active microporous palladium/zirconia catalysts suitable for the deep oxidation of methane. Turnover frequencies of these catalysts, measured under oxygen rich conditions, were more than two times higher than those of palladium on zirconia catalysts prepared by impregnation or by co-precipitation. The different activity behavior was attributed to the extremely large interfacial area between palladium phases (Pd and PdO) and zirconia present in these catalysts. Methane oxidation measurements carried out over the three different palladium-zirconia systems showed CO and H<sub>2</sub> selectivities higher than 90% under reducing conditions, i.e. with a reactant ratio CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> = 8:1 at 870 K.

The effect of rare-earth ions (La, Pr, Nd, and Gd) in ACoO<sub>3</sub>, AMnO<sub>3+x</sub>, and AFeO<sub>3+x</sub> perovskites on the thermal behavior and on the catalytic activity for methane oxidation was studied. The nature of lanthanide ions strongly influenced the reducibility of the Co<sup>+3</sup> ions in ACoO<sub>3</sub> perovskites, as revealed by oxygen evolution experiments. The smaller the rare-earth cation was, the greater was the total amount of oxygen which evolved above 1100 K, i.e., the smaller the lanthanide cation, the less stable was the perovskite structure. The reduction process led first to the formation of lacunary oxygen vacancies. As soon as a given oxygen loss occurs, the vacancies tend to order and superstructures of the perovskite framework adopting brownmillerite-type structures are formed. AMnO<sub>3+x</sub> perovskites had an oxidative nonstoichiometry (LaMnO<sub>3.14</sub>, PrMnO<sub>3.05</sub>,

NdMnO<sub>3.06</sub> and GdMnO<sub>3.10</sub>) after preparation. Thermal reduction led first to the formation of the corresponding stoichiometric phases. AFeO<sub>3+x</sub> perovskites were thermally more stable than the manganites. The catalytic activity of ACo<sub>3</sub> perovskites can be markedly affected by the presence of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> impurity in the perovskites. The activity of the manganites was higher than the activities of AFeO<sub>3</sub> and ACo<sub>3</sub> (not contaminated with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) perovskites. The A-site cations had not significant influence on the catalytic activity of the three perovskite groups, with exception of PrCoO<sub>3</sub>, which showed a 30 times lower activity than the other ACo<sub>3</sub> samples.

Supported perovskites have also been focus of investigation. Thermal stable mixed-oxides with formula LaAlO<sub>3</sub> and LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> used as catalyst supports were prepared by coprecipitation and by the citrate method. The preparation method had no marked influence on the structure of the supports after calcining them at 1370 K. Supported La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+x</sub> catalysts, with 20 wt% loading, were prepared by impregnation. La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+x</sub> on both differently prepared LaAlO<sub>3</sub> supports was much more stable towards thermal decomposition than on LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>, as confirmed by oxygen evolution and thermal analysis. For the LaAlO<sub>3</sub>-supported catalysts the reaction rates, referred to the weight of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+x</sub>, were about three times higher at 770 K than corresponding rates of the unsupported La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+x</sub>. In contrast, the LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>-supported catalysts showed similar activities as unsupported La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+x</sub>.

Catalysts containing 20 wt% La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+x</sub> supported on spinels (MAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), were prepared by impregnation. Three different supports (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) were prepared by coprecipitation. The mean particle size of the deposited La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+x</sub> depended on the spinel used as support. Small perovskite particles, which interact more strongly with the spinel, were more stable toward thermal decomposition than the larger particles. The La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+x</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst exhibited a more than ten times higher reaction rate per gram perovskite than unsupported La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+x</sub>.

## ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden die Eigenschaften sowohl von Pd-ZrO<sub>2</sub>-Systemen als auch von Perowskit-Typ Oxiden in der katalytischen Verbrennung von Methan untersucht. Im Mittelpunkt des Interesses stand der Einfluss der Zusammensetzung und der Struktur der Katalysatoren auf das thermische und katalytische Verhalten. Verschiedene Charakterisierungsmethoden, wie Physi- und Chemisorption, Röntgendiffraktometrie, Thermoanalyse, temperaturprogrammierte Desorption von Sauerstoff und Elektronmikroskopie, wurden angewandt. Die katalytischen Tests wurden in einem Festbett-Mikroreaktor durchgeführt.

Pd-ZrO<sub>2</sub> Katalysatoren wurden aus einer amorphen Pd<sub>1</sub>Zr<sub>3</sub> Legierung durch Oxidation in Luft oder *in situ*, d.h. durch Behandlung mit einem CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-Gemisch bei hohen Temperaturen (570 - 720 K), präpariert. Eine Reihe von chemischen und morphologischen Vorgängen während des Aktivierungsprozesses führten zu hochaktiven, mikroporösen Pd-ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren. Bei einem Reaktandenverhältnis CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> = 1:4 waren die entsprechenden spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten, pro Oberflächenatom Pd, 2 bis 4 mal höher als diejenigen von kogefällten und imprägnierten Palladium-Zirkoniumoxid-Katalysatoren. Der positive Effekt auf das katalytische Verhalten wurde auf die grosse Grenzfläche zwischen den Palladiumphasen (Pd, PdO) und Zirkoniumoxid zurückgeführt. Die Umsetzung von Methan unter reduzierenden Bedingungen (Reaktandenverhältnis CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> = 8:1) zeigte CO- und H<sub>2</sub>-Selektivitäten über 90% bei 870 K mit allen drei Palladium-Zirkoniumoxid-Systemen.

Im weiteren wurde der Einfluss verschiedener Lanthanidionen auf das thermische Verhalten und auf die katalytische Aktivität von ACoO<sub>3</sub>-, AMnO<sub>3+x</sub>- und AFeO<sub>3+x</sub>-Perowskiten (mit A = La, Pr, Nd und Gd) untersucht. Aus Sauerstoffdesorption-Messungen ergab sich, dass die Natur der Lanthanidionen die Reduzierbarkeit der Co<sup>+3</sup>-Ionen in ACoO<sub>3</sub>-Perowskiten erheblich beeinflusste. Je kleiner die Lanthanidionen sind, desto grösser ist die Menge Sauerstoff, welche bei Temperaturen über 1100 K desorbiert. Perowskite mit kleineren Lanthanidionen haben eine weniger stabile Struktur. Der Reduktionsprozess führte zuerst zur Bildung von Sauerstoffleerstellen. Sobald ein bestimmter Sauerstoffverlust stattfindet, neigen die Leerstellen dazu, sich zu ordnen und aus

der Perowskit-Matrix werden Überstrukturen des Brownmillerite-Typs gebildet.  $\text{AMnO}_{3+x}$  Perowskite hatten nach der Herstellung einen Sauerstoffüberschuss ( $\text{LaMnO}_{3.14}$ ,  $\text{PrMnO}_{3.05}$ ,  $\text{NdMnO}_{3.06}$  and  $\text{GdMnO}_{3.10}$ ). Thermische Reduktion führte zuerst zur Bildung der entsprechenden stöchiometrischen Phasen.  $\text{AFeO}_{3+x}$  Perowskite waren thermisch stabiler als die entsprechenden Manganite. Die katalytische Aktivität von  $\text{ACoO}_3$ -Perowskiten wird durch  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Verunreinigungen promotierend beeinflusst. Die Aktivität der Manganite war höher als die Aktivität von  $\text{AFeO}_{3+x}$  und  $\text{ACoO}_3$  (frei von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Die A-Kationen hatten keinen bedeutenden Einfluss auf die katalytische Aktivität der drei Perowskitgruppen, mit Ausnahme von  $\text{PrCoO}_3$ , welche eine 30 Mal tiefere Aktivität zeigte als die anderen  $\text{ACoO}_3$  Proben.

Da die Oberfläche der Perowskite bei hohen Temperaturen ( $> 1300$  K) zusammenbricht, sind getragene Perowskite für technische Anwendungen unerlässlich. Thermisch-stabile Mischoxid-Träger mit der Formel  $\text{LaAlO}_3$  und  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  wurden durch Kofällung und durch das Citratverfahren hergestellt. Die Präparationsmethode hatte keinen bedeutenden Einfluss auf die Struktur der Träger nach der Kalzinierung bei 1370 K. Getragene  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$ -Katalysatoren mit einer Beladung von 20 Gew.-% wurden durch Imprägnierung synthetisiert.  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$  auf beiden unterschiedlich präparierten  $\text{LaAlO}_3$ -Trägern war deutlich stabiler bezüglich thermischer Zersetzung als auf  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ , wie die Thermoanalyse und Sauerstoffdesorption-Messungen zeigten. Für die auf  $\text{LaAlO}_3$  getragenen Katalysatoren waren die Reaktionsgeschwindigkeiten pro Gramm Perowskit über dreimal höher als die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten von ungetragenem  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$ . Dagegen zeigten  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ -getragene Katalysatoren ähnliche Aktivitäten wie ungetragene  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$ .

Katalysatoren mit 20 Gew.-%  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$  auf Spinellen wurden durch Imprägnierung präpariert. Die drei verschiedenen Träger ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) wurden durch Kofällung hergestellt. Die Partikelgröße des getragenen Perowskits war abhängig vom verwendeten Spinell. Kleine Perowskitpartikel, welche stark mit dem Träger wechselwirkten, waren stabiler bezüglich thermischer Zersetzung als grosse Partikel. Die Reaktionsgeschwindigkeit pro Gramm Perowskit war für  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  über 10 mal höher als diejenige für ungetragenen  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$ .