

Caracterización química y comportamiento redox del sistema catalítico Pd/Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x/La₂O₃-Al₂O₃

Humberto Lozano, Dora Finol, Víctor Ferrer, Jonathan Méndez,
Roger Solano y Jorge Sánchez*

*Instituto de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia,
Apartado Postal 15251, Maracaibo 4003A-Venezuela*

Recibido: 09-12-04 Aceptado: 17-03-06

Resumen

En este trabajo se caracterizó un catalizador de Pd(0,5%)/Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x/La₂O₃-Al₂O₃ mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), desorción térmica programada de H₂ (TPD-H₂), reducción térmica programada (TPR) y desorción térmica programada de O₂ (TPD-O₂). Los catalizadores de Pd(0,5%)/La₂O₃-Al₂O₃ y Pd(0,58%)/Al₂O₃ fueron utilizados como muestras de referencia. Los resultados de XRD indican que en las muestras sólo se encuentran presentes las fases correspondientes a CeO₂ y alúmina. Se observó una desactivación progresiva de los catalizadores para la quimisorción de H₂ conforme aumenta la temperatura de reducción, la cual es significativa a 700°C. El catalizador Pd(0,5%)/Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x/La₂O₃-Al₂O₃ experimentó cambios irreversibles cuando fue tratado a altas temperaturas (T > 800°C) en atmósfera inerte. Las pruebas de TPD-H₂ y TPR sugieren que la fase metálica está presente en dos formas diferentes, una de ellas constituidas por especies PdO_x cristalinas y la otra correspondiente a especies de paladio más pequeñas que interactúan fuertemente con el soporte. El estudio mediante TPD-O₂ no permitió diferenciar las dos especies de PdO_x sugeridas a partir de las pruebas de TPD de H₂ y TPR.

Palabras clave: Catalizadores de tres vías; TPD de H₂; TPD de O₂; TPR y XRD.

Chemical characterization and redox behavior of Pd/Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x/La₂O₃-Al₂O₃ catalytic system

Abstract

A Pd(0.5%)/Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(40%)/La₂O₃-Al₂O₃ catalyst was characterized by using X-ray diffraction (XRD), temperature programmed desorption of H₂ (TPD-H₂), temperature programmed reduction (TPR) and temperature programmed desorption of O₂ (TPD-O₂). Pd(0.5%)/La₂O₃-Al₂O₃ and Pd(0.58%)/Al₂O₃ catalysts were used as reference samples. XRD results indicated the presence of CeO₂ and alumina phases. A progressive deactivation of the catalysts for H₂ chemisorption was observed as the reduction temperature increased, being significant at 700°C. Pd/Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x/La₂O₃-Al₂O₃ catalyst had irreversible changes when was treated at high temperatures (T > 800°C) in an inert atmosphere. TPD-H₂ and TPR tests suggest that the metallic phase is present in two different forms: one constituted by crystalline PdO_x particles and other

* Autor para la correspondencia: E-mail: dfinol20@hotmail.com. Telefax: +58-261-7598797.

one corresponds to small Pd particles strongly interacting with support. It was not possible to distinguish these two PdO_x species by TPD-O₂.

Key words: Three way catalysts; TPD-H₂; TPD-O₂; TPR and XRD.

Introducción

En los últimos años, la contaminación atmosférica se ha incrementado vertiginosamente debido al crecimiento y modernidad de los países desarrollados. Gran parte de esta contaminación es generada por las emisiones de los motores de combustión interna de los automóviles. Entre los gases presentes en estas emisiones se pueden citar: monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x) e hidrocarburos no quemados (HC).

La comunidad científica ante este problema, y para tratar de disminuir las concentraciones de dichas especies contaminantes en la atmósfera, ha desarrollado numerosas investigaciones en busca de catalizadores que tengan aplicación en la depuración de estas emisiones contaminantes. Estos catalizadores son llamados "Catalizadores de Tres Vías" (1-3), y son insertados dentro de los convertidores catalíticos, los cuales se encuentran conectados en los tubos de escape bajo el chasis del automóvil. Las funciones que estos catalizadores desempeñan dan origen a su nombre: promueven la combustión completa del monóxido de carbono y de los hidrocarburos no quemados a sustancias no tóxicas como dióxido de carbono y agua, así como también reducen los óxidos de nitrógeno a nitrógeno (4, 5). Los catalizadores de tres vías están compuestos básicamente por un soporte, típicamente γ -alúmina de alta superficie, diversas combinaciones de metales nobles, como Pt, Pd y Rh, que constituyen la fase activa de estos catalizadores, y un promotor redox, clásicamente el CeO₂.

El CeO₂ es el componente principal de los catalizadores de tres vías y su rol es regular la presión de oxígeno en el medio: almacena oxígeno en la etapa oxidante del ciclo

de funcionamiento del motor para liberarlo cuando la composición de los gases de escape se hace netamente reductora (6, 7). No obstante, se ha demostrado que el CeO₂ presenta una pobre estabilidad textural frente a los tratamientos térmicos, especialmente bajo condiciones reductoras (8).

En estudios previos se ha reportado que la incorporación de iones lantánidos (La³⁺, Tb^{3+,4+}, Zr⁴⁺) a la red tipo fluorita del CeO₂ mejora significativamente su comportamiento redox, es el caso de los sistemas Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x y MN/Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x (MN = Pt, Rh) (7, 9). Así lo indican datos de capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) y capacidad para amortiguar las oscilaciones en la presión parcial de oxígeno (OBC), parámetros ampliamente utilizados en este tipo de catalizadores (10). La modificación de la alúmina con lantana se lleva a cabo con el propósito de evitar la formación de la fase CeAlO₃ la cual estabiliza el ión Ce³⁺, provocando la pérdida irreversible del promotor redox CeO₂. Al adicionar La₂O₃ a la alúmina se forma una fase superficial (LaAlO₃) cristalográficamente muy parecida al CeAlO₃, por lo que actúan como barrera limitando la estabilización del ión Ce³⁺.

Recientemente se encontró que el sistema Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x/La₂O₃-Al₂O₃ tiene propiedades redox similares al Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x y mejores que el CeO₂; y también que el sistema Pd/Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x/La₂O₃-Al₂O₃ supera notablemente a los anteriores (11). Sin embargo, se observó sobre este último una desactivación progresiva de la quimisorción de H₂, cuando es sometida a tratamientos de reducción a temperaturas crecientes. La idea de utilizar Pd como fase activa de los catalizadores responde a dos razones fundamentales: menor costo del Pd con respecto al Pt y al Rh, y la conocida aplicación del Pd como catalizador en las reacciones de com-

bustión total de hidrocarburos ligeros, en particular, de metano (12).

En consecuencia, resultó de gran interés continuar las investigaciones de estos sistemas, ya que los estudios recientes fueron realizados para una carga de paladio elevada (7%) (13), lo cual ocasionó una baja dispersión del metal, provocando que éste sintierizara conforme se exponía a altas temperaturas de tratamiento. Por lo tanto, el objetivo de esta investigación fue el de realizar estudios de caracterización en catalizadores con baja carga de Pd, más concretamente en los sistemas Pd(0,5%)/Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(40%)/La₂O₃-Al₂O₃ (designado como Pd/CeTb/La-Al), Pd(0,58%)/Al₂O₃, Pd(0,5%)/La₂O₃-Al₂O₃ (designado como Pd/La-Al), y Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(40%)/La₂O₃-Al₂O₃.

Parte Experimental

Los catalizadores de Pd/CeTb/La-Al, Pd/La-Al y Pd/Al₂O₃ se prepararon por el método de impregnación a humedad incipiente, utilizando una disolución acuosa de nitrato de paladio (Pd(NO₃)₂, pH = 1). El contenido nominal de Pd en los catalizadores fue de: 0,5% para los catalizadores de Pd/CeTb/La-Al y Pd/La-Al; y 0,58% para el catalizador Pd/Al₂O₃. Los gases utilizados fueron: argón (Praxair, 99,9999%), helio (Scott Specialty Gases, 99,9999%), O₂(5%)/He (GIV), H₂(5,225%)/Ar. El óxido mixto de cerio-terbio (Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(40%)) fue preparado a partir de las soluciones de los nitratos de cerio y terbio. Este óxido mixto fue soportado sobre alúmina modificada con lantana (Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(40%)/La₂O₃-Al₂O₃) utilizando 40 g del óxido mixto por 100 g de alúmina modificada.

Las medidas de desorción y reducción térmica programada fueron realizadas en una línea de reacción construida de acero inoxidable acoplada a un detector de conductividad térmica (TCD) con filamentos de tungsteno-oro. Los catalizadores utilizados fueron sometidos inicialmente a un pretratamiento de limpieza consistente en un ca-

lentamiento en flujo de O₂(5%)/He desde 25°C hasta 550°C (30 mL/min) a una velocidad de 10°C/min, y se enfrió hasta temperatura ambiente.

Difracción de rayos X (XRD)

Los perfiles de XRD fueron obtenidos usando la radiación Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) en un difractómetro Philips PW 1310, operando a 36 kV y 20 mA a una velocidad de barrido de 2°/min. Las muestras fueron corridas como polvo prensado en un portamuestras de dispersión.

Desorción térmica programada de H₂ (TPD-H₂)

100 mg de muestra previamente reducidas entre 200°C-900°C para el catalizador Pd/CeTb/La-Al y a 350°C y 700°C para los catalizadores Pd/Al₂O₃ y Pd/La-Al, se enfriaron en flujo de H₂(5,2%)/Ar (60 mL/min) hasta temperatura ambiente y posteriormente hasta -80°C (trampa de isopropanol-nitrógeno líquido). Luego el flujo gaseoso se conmutó a Ar (60 mL/min), retirándose a continuación la trampa fría y como resultado la muestra pasó en un calentamiento libre desde -80 hasta 25°C, para finalmente calentar hasta 900°C (10°C/min).

Reducción térmica programada (TPR)

Los catalizadores (100 mg) se enfriaron en flujo de Ar (30 mL/min) hasta -80°C. Luego de transcurridos aproximadamente 15 min, el flujo gaseoso se conmutó a H₂(5,225%)/Ar (60 mL/min), retirándose a continuación la trampa fría. La temperatura aumentó por un calentamiento libre desde -80 hasta 25°C, seguida de un calentamiento controlado (10°C/min) hasta 1000°C.

Desorción térmica programada de O₂ (TPD-O₂)

Concluido el pretratamiento de limpieza, la muestra (100 mg) se calentó en flujo de He (60 mL/min) hasta 1000°C, a una velocidad de 10°C/min, para así obtener el correspondiente diagrama de TPD.

Resultados y Discusión

Difracción de rayos X

La Figura 1 muestra los diagramas de difracción de rayos X registrados para las muestras preparadas y calcinadas a 500°C por 2 h. Con fines comparativos, se incluyó el diagrama correspondiente a la muestra $\text{Ce}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_x(40\%)/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. En los diagramas de XRD de $\text{Pd}(0,58\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pd}/\text{La-Al}$, se observó una señal de difracción a un ángulo 2θ igual a 45,6° atribuida a la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1, 14-16). En el caso del óxido mixto de Ce/Tb soportado, se apreciaron tres señales de difracción a ángulos 2θ de 29,5; 33,4 y 47,2° mientras que en la muestra de $\text{Pd}/\text{CeTb}/\text{La-Al}$, estas señales se observaron a ángulos 2θ igual a 28,8, 33,2 y 47,5°. Las señales a 29,5 y 28,8° corresponden al plano 111 de la estructura tipo fluorita del CeO_2 (17). Las otras señales a 33,4 y 47,2° para el óxido mixto de Ce/Tb, y 33,2 y 47,5° para el catalizador $\text{Pd}/\text{CeTb}/\text{La-Al}$, son reportadas como señales de la ceria (17, 18). Ferrer y col. (15) en catalizadores de Pd soportado, observaron una señal de baja intensidad en el ángulo 2θ igual a 33,8, asignado a la fase PdO tetragonal. Esta señal no fue observada en ninguno de los catalizadores aquí empleados. Probablemente la baja carga de Pd presente en las muestras no permitió la detección de esta fase por XRD.

Estudios de desorción térmica programada de H_2

En la Figura 2 aparecen representadas las señales obtenidas en los experimentos de TPD- H_2 para el catalizador $\text{Pd}/\text{CeTb}/\text{La-Al}$ reducido entre 200 y 900°C. Se observó un único pico de desorción de H_2 registrado en la etapa de bajas temperaturas (-80 hasta 25°C) a todas las temperaturas de reducción ensayadas.

En la etapa de altas temperaturas (25 hasta 900°C) para la muestra reducida a 200°C (Figura 2a), el diagrama de desorción de H_2 presenta un amplio perfil que se inicia a una temperatura de 60 hasta 200°C apro-

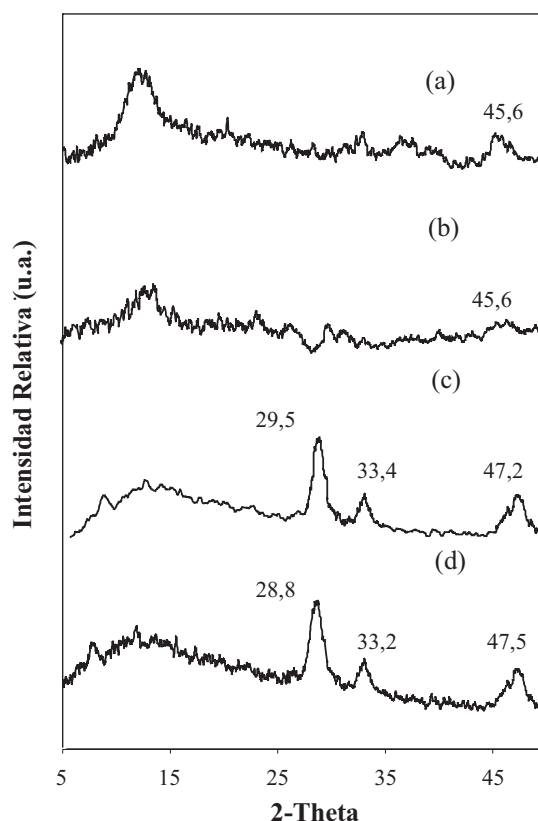


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X para:
 (a) $\text{Pd}(0,58\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$,
 (b) $\text{Pd}/\text{La-Al}$,
 (c) $\text{Ce}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_x(40\%)/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$,
 (d) $\text{Pd}/\text{CeTb}/\text{La-Al}$.

ximadamente. Cuando se incrementó la temperatura de reducción a 350°C (Figura 2b), se observó un aumento en la señal de desorción de H_2 . En la Figura 2c la señal de H_2 abarca dos zonas, la primera que se extiende desde 50°C con un máximo a 164°C, y la segunda zona mostró una señal de H_2 de menor intensidad, con un máximo aproximadamente a 412°C. Cuando la muestra fue reducida a 600°C (Figura 2d), se observó un amplio intervalo de desorción. Para la muestra reducida a 700°C (Figura 2e), se registraron dos señales bien definidas: la primera de ellas centrada alrededor de 180°C y la se-

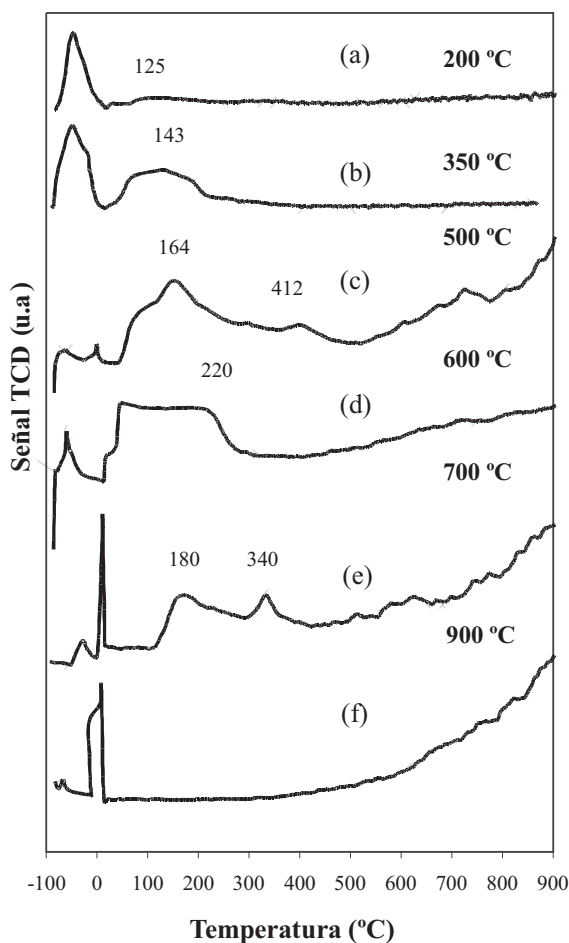


Figura 2. Señal de H₂ registrada durante la Desorción Térmica Programada realizada sobre las muestras de Pd/CeTb/La-Al reducidas a las temperaturas indicadas.

gunda aproximadamente a 340°C. Finalmente, para la muestra reducida a 900°C (Figura 2f), no se observaron señales de desorción de H₂ por encima de temperatura ambiente. Por otra parte, el levantamiento de la señal que se observó a partir de 480°C en los diagramas registrados para las muestras reducidas a 500, 600, 700 y 900°C, se atribuyó a pérdida de la línea base por parte del TCD.

El pico de H₂ observado en la etapa de bajas temperaturas para todas las muestras

fue asignado a H₂ adsorbido sobre el metal, dada las bajas temperaturas a la cual se registra este pico (2, 13). Una asignación semejante puede realizarse para la señal de H₂ registrada por debajo de 200°C en el TPD de altas temperaturas (19). En lo que respecta a la interpretación de los diagramas de TPD de H₂ obtenidos a las distintas temperaturas de reducción ensayadas, es preciso tener en cuenta que, además de H₂ proveniente del metal, también puede existir contribución del soporte (20). Estudios recientes han reportado que en catalizadores de metales soportados sobre CeO₂ y sobre óxidos mixtos de Ce/Tb, se consumen grandes cantidades de H₂ debido a la alta capacidad de estos óxidos para quimisorber H₂ vía *spillover* (21). En las muestras reducidas entre 500 y 700°C, la señal de H₂ que se observó en un intervalo de temperaturas entre 200 y 400°C puede asignarse a H₂ proveniente del soporte que se desorbe de la muestra a través del metal via *back-spillover* (22).

En la muestra reducida a 600°C, esta señal de H₂ aparece en un amplio intervalo de temperatura que va desde temperatura ambiente hasta 280°C aproximadamente. Para la muestra reducida a 700°C, esta señal de desorción de H₂ se desplazó a temperaturas mucho más altas, abarcando así un mayor intervalo de desorción, pero con menor intensidad. Para una reducción a 900°C, esta desorción no ocurrió.

Si se comparan los diagramas de TPD de H₂ obtenidos para las diferentes temperaturas de reducción ensayadas, al aumentar la temperatura de reducción se observan cambios apreciables en la forma del H₂ adsorbido. Este efecto puede asociarse con la desactivación del catalizador producida posiblemente por la sinterización de la fase metálica soportada. De manera similar, se puede observar que tras la reducción a 700°C, la señal asignada a H₂ proveniente del soporte decrece notablemente en intensidad, lo cual puede correlacionarse con algún cambio ocurrido en el óxido mixto de Ce/Tb soportado.

Estudios previos realizados en el sistema $Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(20\%)/La_2O_3-Al_2O_3$, mostraron una sinterización del mismo a partir de una temperatura de reducción de $700^\circ C$ (1). Por XRD se demostró que después del tratamiento en flujo de H_2/Ar a $700^\circ C$, la muestra permaneció estructuralmente estable, presentando sólo señales de difracción correspondientes al CeO_2 con la estructura tipo fluorita y a la alúmina (10). Sin embargo, por medidas de TPD de H_2 se observó una importante sinterización a $700^\circ C$ (13).

En nuestro caso, podría esperarse que el óxido mixto $Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(40\%)/La_2O_3-Al_2O_3$, se comporte de manera análoga al de $Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(20\%)/La_2O_3-Al_2O_3$. En este sentido, Méndez y col. (16) realizaron pruebas de TPD- H_2 sobre una muestra de $Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(40\%)/La_2O_3-Al_2O_3$ previamente tratada en flujo de H_2/Ar a 500 y $700^\circ C$. Se observó en la muestra reducida a $500^\circ C$, una señal que se extiende desde los 400 hasta los $750^\circ C$ con un máximo a $600^\circ C$. Este pico se corresponde con el reportado para el óxido de cerio y para los óxidos basados en cerio (20). Cuando la muestra fue reducida a $700^\circ C$, se observó una señal de hidrógeno muy amplia que se extiende desde 250 hasta los $900^\circ C$, con un leve levantamiento a aproximadamente $580^\circ C$.

A pesar de la débil señal no puede asegurarse que el óxido haya sufrido sinterización con el tratamiento en hidrógeno a $700^\circ C$, pero si se puede decir que existen cambios apreciables con respecto a la tratada a $500^\circ C$ y con la reportada para el óxido mixto $Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(20\%)/La_2O_3-Al_2O_3$ tratada a $700^\circ C$ (1). En nuestro caso, dada la alta temperatura a la cual se extiende la señal de hidrógeno, no toda la desorción de H_2 corresponde a hidrógeno adsorbido directamente sobre el soporte. Este hidrógeno pudo haber pasado al soporte $La_2O_3-Al_2O_3$ mediante un proceso semejante al *spillover*, abandonado al soporte a más altas temperaturas.

El tratamiento de reducción a $900^\circ C$ (Figura 2f) produjo un efecto de desactiva-

ción mucho más severo, lo que corrobora que a esta temperatura de reducción el catalizador ha dejado de ser activo para la adsorción de H_2 . Existen evidencias de la formación de la fase $LnAlO_3$ ($Ln = Ce, Tb, La$), la cual ha sido reportada mediante XRD para un óxido mixto $Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x/La_2O_3-Al_2O_3$ después de haber sido sometido a tratamientos de reducción a $900^\circ C$ (21). Otro fenómeno que puede presentarse es la decoración del metal por parte del soporte, que puede ocurrir a temperaturas de reducción $\geq 500^\circ C$ (23).

Con el propósito de estudiar el efecto del soporte, se realizaron pruebas de TPD- H_2 para los catalizadores Pd/La-Al (Figura 3) y Pd(0,58%)/ Al_2O_3 (Figura 4). Para las muestras reducidas a $350^\circ C$ (Figuras 3a y 4a), la señal de hidrógeno en la zona de altas temperaturas se desplazó hacia una temperatura mayor que la del Pd/CeTb/La-Al. En este último (Figura 2b), la señal comenzó cerca de la temperatura ambiente y finalizó a $200^\circ C$, mientras que en los catalizadores Pd/La-Al (Figura 3a) y Pd(0,58%)/ Al_2O_3 (Figura 4a), la señal se inició a los $100^\circ C$ hasta aproximadamente $330^\circ C$. Es evidente que esta última señal de H_2 está fuertemente influenciada por el soporte.

En estudios previos, Finol y col. (13) encontraron que para un catalizador con alta carga de Pd (Pd(7%)/ Al_2O_3), el incremento en la temperatura de reducción disminuía la capacidad del catalizador para quimisorber hidrógeno; sin embargo, en nuestro caso, el catalizador de Pd(0,58%)/ Al_2O_3 (Figura 4b) pareció no sufrir sinterización cuando se sometió a este tipo de tratamiento, lo cual posiblemente se debió a una mejor dispersión por la baja carga de Pd y la mayor área superficial del soporte.

El catalizador Pd/La-Al reducido a $700^\circ C$ (Figura 3b) mostró una gran desorción de H_2 en un intervalo de $120-300^\circ C$ que se asoció a H_2 vía *back-spillover*, que es favorecido por una alta dispersión de Pd en la

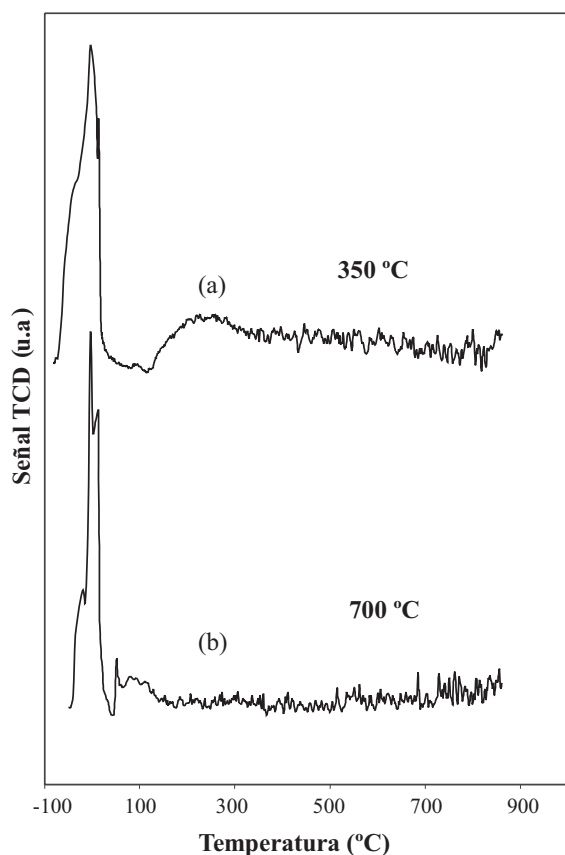


Figura 3. Señal de H₂ registrada durante la Desorción Térmica Programada realizada sobre las muestras de Pd/La-Al reducidas a las temperaturas indicadas.

superficie del soporte y la presencia de especies reducidas de lantana (24).

Estudios de Reducción Térmica Programada

La Figura 5 muestra los diagramas de TPR obtenidos para las muestras de Pd(0,58%)/Al₂O₃ (Figura 5a), Pd/La-Al (Figura 5b), Pd/CeTb/La-Al (Figura 5c), y Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(40%)/La₂O₃Al₂O₃ (Figura 5d).

En la Figura 5a se observó la presencia de tres picos de consumo de H₂. El primer pico está centrado a 18°C, el segundo alcanza su máximo a 295°C, mientras que el ter-

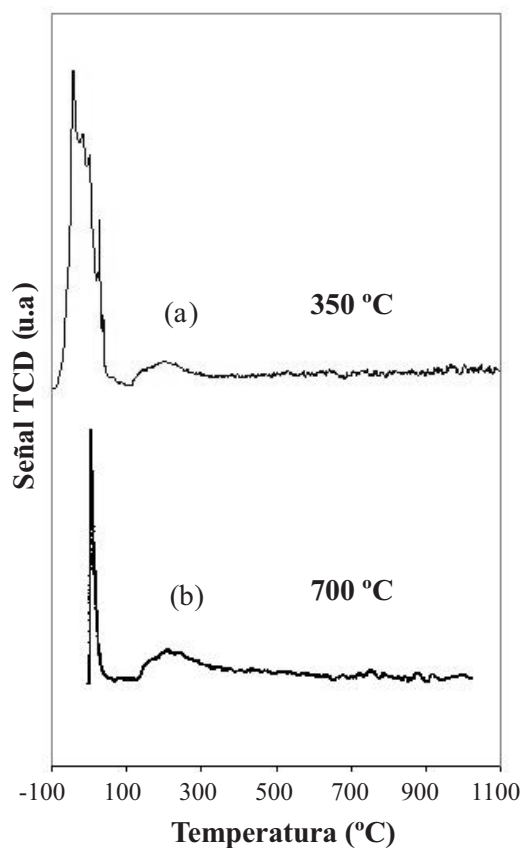


Figura 4. Señal de H₂ registrada durante la Desorción Térmica Programada realizada sobre las muestras de Pd(0,58%)/Al₂O₃ reducidas a las temperaturas indicadas.

cero se encuentra centrado a 705°C. También se observó una señal negativa de producción de H₂ alrededor de 76°C. Este diagrama puede deberse a la existencia de dos especies de PdO: cristalino y superficial. La primera especie se reduce por debajo de la temperatura ambiente, y se atribuyó a la reducción de grandes partículas de PdO; mientras que las especies de PdO más estables y reducibles a mayores temperaturas, se asignó a PdO más disperso e interactuando con la alúmina (24-27).

El pico negativo de producción de H₂ a 76°C, se puede asociar a la descomposición de la fase β-hidruro de Pd (26, 28). El Pd a

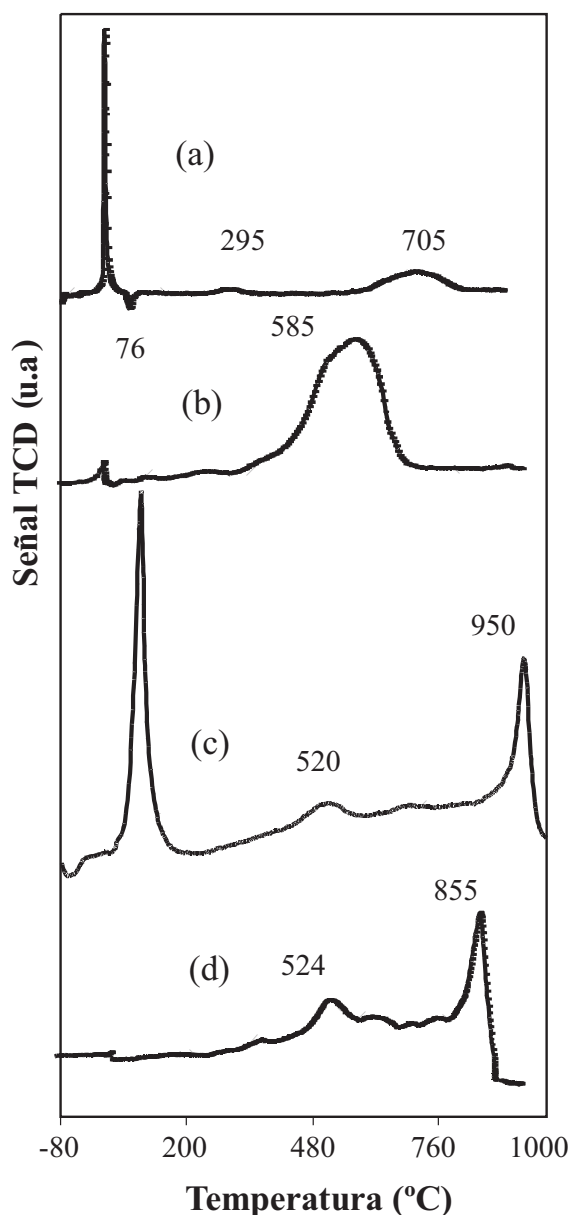


Figura 5. Consumo de H_2 registrado durante la Reducción Térmica Programada realizada sobre las muestras:
 (a) Pd(0,58%)/ Al_2O_3 ,
 (b) Pd/La-Al,
 (c) Pd/CeTb/La-Al,
 (d) $Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(40\%)/La_2O_3-Al_2O_3$.

temperatura ambiente y presiones por encima de 15 torr, además de adsorber H_2 en virtud de un proceso superficial, tiene la capacidad de absorber H_2 y dar lugar a la formación de fases del tipo Pd- H_x , las cuales se favorecen con la existencia de partículas grandes de Pd. La formación de esta fase tendría lugar durante la primera etapa de reducción y su descomposición ocurriría por encima de la temperatura ambiente.

En cuanto a la señal de hidrógeno a 705°C, dada la alta temperatura a la que ocurre su aparición, no está asociada con la reducción del metal. El soporte Al_2O_3 no presenta especies reducibles, por lo tanto, se puede sugerir que esta señal puede estar asociada a un proceso de deshidroxilación del soporte.

La Figura 5b presentó un pequeño pico a 18°C, observado también en el diagrama de TPR de la muestra Pd(0,58%)/ Al_2O_3 , atribuido a la reducción del óxido de paladio. El pico de consumo de H_2 centrado a 585°C, puede relacionarse con la reducción de especies carbonatadas formadas durante el tratamiento de calcinación de la muestra a 500°C (24).

En el diagrama de TPR de la muestra Pd/CeTb/La-Al (Figura 5c), se observan tres señales de consumo de H_2 : 99, 520 y 950°C. La señal a 99°C se atribuyó a la reducción de la fase PdO presente (29).

En catalizadores de metales nobles soportados sobre CeO_2 , la reducción de CeO_2 superficial tiene lugar a temperaturas menores a 500°C (4, 5, 8). Esto se debe a que las partículas del metal causan un efecto de *spillover* de H_2 al soporte, induciendo a la reducción del CeO_2 superficial a más bajas temperaturas. Por lo anterior expuesto, no sería descartable que ocurra un proceso similar en el catalizador de Pd/CeTb/La-Al, que tiene como soporte del metal un óxido mixto de Ce/Tb con una alta composición de Ce (80%); y por lo tanto, la segunda señal de consumo de H_2 que se extiende a partir de 287°C hasta aproximadamente 520°C co-

responde a la reducción de CeO₂ superficial, sin descartar la posible contribución de la reducción de pequeñas partículas de PdO interaccionando fuertemente con el soporte. Con respecto a la tercera señal de reducción, la cual comienza desde los 800°C hasta aproximadamente 950°C, corresponde a la reducción en masa del óxido mixto de Ce/Tb soportado, lo cual está en concordancia con los resultados obtenidos del estudio de TPR que se muestra en la Figura 5d.

Los picos observados en el diagrama de TPR del óxido mixto de Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(40%)/La₂O₃-Al₂O₃ (Figura 5d) corresponden a la reducción de los iones Ce⁴⁺ superficiales (524°C), y a la reducción de los iones Ce⁴⁺ mássicos (855°C) (7, 30).

Cuando se soporta Pd sobre el óxido mixto Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(40%)/La₂O₃-Al₂O₃ se observa que la última señal se desplaza a mayor temperatura. Este comportamiento no es típico de este sistema, tal como se ha observado en trabajos anteriores (10,13). Cabe señalar que en la preparación de Pd/CeTb/La-Al se utilizó como solución precursora del metal una solución acuosa de nitrato de paladio Pd(NO₃)₂ con un pH fuertemente ácido (pH = 1). En estudios realizados por Finol (10), se demostró que en la modificación de la alúmina con lantana, el control del pH de la solución del precursor juega un papel importante sobre el comportamiento final del soporte La₂O₃-Al₂O₃. La alúmina puede ser atacada en un medio ácido, por lo que se controla el pH de las disoluciones impregnantes; por lo tanto, no es descartable que el desplazamiento reportado para el último pico de consumo de hidrógeno en la muestra de Pd/CeTb/La-Al esté vinculado con el efecto del pH sobre la muestra. El óxido mixto Ce/Tb pudo ser atacado y disuelto en un medio tan agresivo, lo cual se estaría reflejado en el desplazamiento de la señal de H₂ atribuido a la reducción en masa del CeO₂.

La descomposición de la fase β-hidruro de paladio no se observó en las Figuras 5b-d,

lo cual sugiere que el óxido mixto de Ce/Tb contribuye a una mejor dispersión de la fase metálica. Aben (31) reportó que la cantidad total de hidrógeno producido por la fase β-hidruro disminuye conforme la dispersión del metal incrementa, debido a la disminución de la solubilidad del H₂ con incremento en la dispersión del metal.

Estudios de Desorción Térmica Programada de O₂

En la Figura 6 se presentan los diagramas de TPD-O₂ registrados para los catalizadores preparados. La Figura 6a muestra el TPD-O₂ correspondiente a la muestra Pd(0,58%)/Al₂O₃. Se observó un único pico de desorción de oxígeno a 715°C. En estudios de TPD-O₂ realizados por McCabe y col. (29) sobre una muestra de Pd(0,5%)/Al₂O₃, reportaron una señal de O₂ a 700°C, la cual atribuyeron a O₂ desorbido por partículas pequeñas de PdO. En el diagrama de TPR de la Figura 5a se observaron dos picos, a 18 y 295°C, correspondientes a la reducción del PdO cristalino y partículas más pequeñas de PdO interaccionando fuertemente con el soporte, respectivamente. Esto no se correlaciona con los resultados de TPD-O₂ sobre la misma muestra, ya que se observó un solo pico de desorción de oxígeno, sugiriendo la presencia de una sola fase de PdO. Pruebas de TPD-O₂ realizadas por Finol y col. (13) a una muestra de Pd(7%)/Al₂O₃, mostraron la presencia de dos picos de desorción de O₂ correspondiente a la descomposición de dos fases distintas de PdO y que se correlacionaron con los estudios de TPR de la misma muestra. La presencia de un solo pico de desorción en la muestra Pd(0,58%)/Al₂O₃ podría atribuirse a la baja de carga de Pd utilizada.

Para el caso del catalizador Pd/La-Al (Figura 6b) se observó un amplio intervalo de desorción de O₂ con un máximo a 700°C. Hoost y Otto (32) en catalizadores con baja carga de Pd (≤ 1% de Pd) soportado sobre una mezcla de lantana-alúmina, observaron una amplia señal de desorción, que atri-

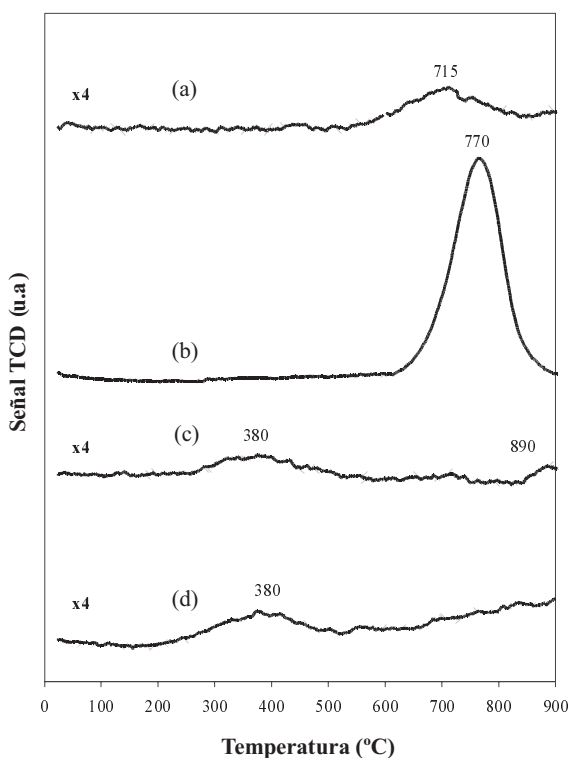


Figura 6. Señal de O_2 registrada durante la Desorción Térmica programada realizada sobre los catalizadores:
 (a) Pd(0,58%)/ Al_2O_3 ,
 (b) Pd/La-Al,
 (c) Pd/CeTb/La-Al,
 (d) $Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(40\%)/La_2O_3-Al_2O_3$.
 Las señales de las figuras (a), (c) y (d) están multiplicadas por 4.

buyeron a desorción de O_2 del soporte (24). Este oxígeno proviene de la descomposición de los carbonatos formados durante la calcinación del soporte lantana-alúmina, lo cual está en concordancia con lo reportado en el estudio de TPR realizado sobre la misma muestra (Figura 6d).

En el diagrama de TPD- O_2 correspondiente al catalizador Pd/CeTb/La-Al (Figura 6c), se observó un perfil de desorción bastante amplio, el cual se inicia alrededor de

264°C y que presentó dos bandas de desorción de O_2 : la primera de ellas alcanzó su máximo a 380°C y la segunda a 890°C, extendiéndose hasta 1000°C. La Figura 6d presenta el diagrama de TPD- O_2 correspondiente a la muestra de $Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(40\%)/La_2O_3-Al_2O_3$, en donde se observó un perfil similar de consumo de oxígeno al registrado en la muestra de Pd/CeTb/La-Al.

Finol (10) en estudios de TPD- O_2 sobre muestras de $Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(20\%)/La_2O_3-Al_2O_3$, observó que ésta comienza a desorber O_2 a partir de 200°C y presentó dos bandas de desorción de O_2 . La primera presentó un máximo a 250°C, atribuido a la reducción de iones Tb^{4+} y Ce^{4+} superficiales. La segunda presentó un máximo centrado alrededor de 900°C, y fue relacionado a la reducción de los iones Ce^{4+} másicos. Teniendo en cuenta estos resultados y lo observado en el diagrama de TPD- O_2 para la muestra de $Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x(40\%)/La_2O_3-Al_2O_3$ (Figura 6d), el amplio intervalo de desorción de O_2 que se observó para el catalizador Pd/CeTb/La-Al se atribuyó a la desorción de oxígeno por parte del óxido mixto de Ce/Tb soportado.

Los resultados obtenidos en los estudios de TPR del catalizador Pd/CeTb/La-Al (Figura 5c) mostraron que la reducción del PdO a Pd⁰ ocurrió en dos etapas; la primera de ellas atribuida a la reducción de partículas de PdO más grandes y la segunda etapa a la reducción de pequeñas partículas de PdO muy dispersas que interaccionan fuertemente con el soporte junto con la posible reducción de iones Ce^{4+} superficiales vía *spillover* (13). No obstante, estas dos etapas no fueron observadas en el diagrama de TPD- O_2 del catalizador Pd/CeTb/La-Al. Dada la complejidad de los procesos que ocurren en el mismo intervalo de temperaturas: descomposición de las partículas más grandes y más pequeñas de PdO, y la desorción de O_2 por parte del óxido mixto de Ce/Tb soportado, es posible que las señales de cada uno de estos procesos estén superpuestas y no se puedan diferenciar uno de otro.

Conclusiones

Los resultados de XRD mostraron que sólo se encuentran presentes las fases correspondientes al CeO₂ con estructura tipo fluorita y a la alúmina. Los resultados de TPD-H₂ para el catalizador de Pd/CeTb/La-Al sugieren la posible sinterización del metal y/o modificación del soporte por efecto de la reducción a temperaturas superiores a 700°C, inducidas por el pH fuertemente ácido de la disolución impregnante. Los resultados de TPD-H₂ y TPR sugieren que el paladio está presente en dos formas, una de ellas constituidas por especies de PdO_x cristalino y la otra correspondiente a especies de PdO pequeñas, más dispersas que interaccionan fuertemente con el soporte. El estudio de TPD-O₂ no permitió diferenciar las dos especies de PdO_x sugeridas a partir de los resultados de TPD-H₂ y TPR, probablemente por la baja carga de Pd utilizado en el catalizador de Pd/CeTb/La-Al.

Agradecimientos

Agradecemos a Jacqueline Quiñonez del Laboratorio de Rayos X de la Universidad Central de Venezuela por los análisis de XRD. Esta investigación fue parcialmente financiada por el Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de La Universidad del Zulia (CONDES).

Referencias Bibliográficas

- BERNAL S., BLANCO G., CIFREDO A., DELGADO J.J., FINOL D., GATICA J.M., RODRÍGUEZ-IZQUIERDO J.M., VIDAL J. *Chem Mater* 14: 844-850, 2002.
- BERNAL S., CALVINO J.J., CIFREDO A., FINOL D., GATICA J.M., KIELY C.J., LÓPEZ-CORTES C., ZHENG J.G., VIDAL H. *Chem Mater* 14:1405-1410, 2002.
- TROVARELLI A. *Catal Rev Sci Eng* 38: 439-517, 1996.
- DIWELL A.F., RAJARAM R.R., SHAW H.A., TRUEX T.J. *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, Editores A.Crucq., pp. 139-152, 1991.
- RAO G.R., KASPAR J., MERIANI S., DI MONTE R., GRAZIANI M. *Catal Lett* 24: 107-112, 1994.
- ZAMAR F., TROVARELLI A., DE LEITENBURG C.Y., DOLCETTI G. *11th International Congress on Catalysis - 40th Anniversary*, Elsevier Science B.V, pp. 1283-1292, 1996.
- BALDUCCI G., KASPAR J., FORNASIERO P., GRAZIANI M. *J Phys Chem* 102: 557-561, 1998.
- LAACHIR A., PERRICHON V., BADRI A., LAMOTTE J., CHATERINE E., LAVALLEY J.C., EL FALLAH J., HILAIRE L., NORMAND F., QUEMERE E., SAUVION G.N., TOURET O. *J Chem Soc FaradayTrans* 87: 1601-1609, 1991.
- BERNAL S., BLANCO G., CAUQUI M.A., CORCHADO M.P, LARESE C., PINTADO J.M., RODRÍGUEZ-IZQUIERDO J.M. *Catal Today* 53: 607-612, 1999.
- FINOL D. Investigación de un óxido mixto de Ce/Tb como promotor alternativo al dióxido de cerio en catalizadores tipo TWC (Tesis Doctoral), Universidad de Cádiz, Puerto Real (España), pp. 221, 1999.
- GALTAYRIES A., BLANCO G., CIFREDO A., FINOL D., GATICA J.M., PINTADO J.M., VIDAL H., SPORKEN R., BERNAL S. *Surf Interf Anal* 27: 941-949, 1999.
- SALOMONSSON P., JOHANSSON S., KASEMO B. *Catal Lett* 33: 1-13, 1995.
- FINOL D., MONCADA A., MÉNDEZ J., SÁNCHEZ J., VIDAL H. *Rev Téc Ing Univ Zulia* 25: 149-157, 2002.
- LIOTTA L., DEGANELLO G., SANNINO D., GAUDINO M., CIAMBELLI P., GIALANELLA S. *Appl Catal A: General* 229: 217-227, 2002.
- FERRER V., MORONTA A., SANCHEZ J., SOLANO R., BERNAL S., FINOL D. *Catal Today* 107-108: 487-492, 2005.

16. MENDEZ J., FINOL D., FERRER V., SOLANO R., SANCHEZ J. *Ciencia* 13: 2005. En prensa.
17. SASIKALA R., GUPTA N.M., KULSHRESHTHA S.K. *Catal Lett* 71: 69-73, 2001.
18. LUO M.F., HOU Z.Y., YUAN X.X., ZHENG X.M. *Catal Lett* 50: 205-209, 1998.
19. CORDATOS H., GORTE R.J. *J Catal* 159: 112-118, 1996.
20. BERNALS S., CALVINO J.J., CIFREDO G.A., GATICA J.M., PÉREZ OMIL J.A., PINTADO J.M., VARO A. *J Chem Soc Faraday Trans* 89: 3499-3505, 1993.
21. BERNAL S., BOTANA F.J., CALVINO J.J., CAUQUI M.A., CIFREDO G.A., JOBACHO A., PINTADO J.M., RODRÍGUEZ-IZQUIERDO J.M. *J Phys Chem* 97: 4118-4130, 1993.
22. SCHMITZ P.J., OTTO K., DE VRIES J.E. *Appl Catal A: General*. 92:59-72, 1992.
23. BERNAL S., CALVINO J.J., CAUQUI M.A., GATICA J.M., LARESE C., PÉREZ-OMIL J.A., PINTADO J.M. *Catal Today* 50: 175-206, 1999.
24. FUENTES S, BODANCHIKOVA N.E., DIAZ G., PERAZA M., SANDOVAL G.C. *Catal Lett* 47: 27-34, 1997.
25. LIESKE H., VÖLTER J. *J Phys Chem* 89: 1841-1842, 1985.
26. BALDWIN T.R., BURCH R. *Appl Catal* 66: 337-358, 1990.
27. SCHMITZ P.J., OTTO K., DE VRIES J.E. *Appl Catal A: General* 92: 59-72, 1992.
28. DECKER S., FRENNET A. *Catal Lett* 46: 145-152, 1997.
29. MCCABE R.W., KISENJI J.M. *Chem Ind London* 605-613, 1995.
30. FORNASIERO P., KASPAR J., SERGO V., GRAZIANI M. *J Catal* 182: 56-69, 1999.
31. ABEN P. *J Catal* 10: 224-229, 1968.
32. HOOST T.E., OTTO K. *Appl Catal A: General* 92: 39-58, 1992.