

## Characterization of Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by means of Thermal Programmed Reduction (TPR), Thermal Programmed Desorption (TPD) and Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

*Dora M. Finol, Adriana I. Moncada Z., Jonathan E. Méndez M.,  
Jorge L. Sánchez A. e Hilario Vidal M.\**

*Centro de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, La Universidad del Zulia,  
Apartado 15251, Maracaibo 4003A, Venezuela. Teléfono: (0261)7598791-8797.*

*Fax: (0261)7598791. Correo electrónico: dfinol20@hotmail.com*

*\*Universidad de Cádiz, España*

### Abstract

A Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was prepared and characterized by using TPD of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, TPR and TGA measurements. Pd/CeO<sub>2</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were used as reference samples. Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts showed a deactivation with the increase of the reduction temperature, specially at 700°C. The Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst had irreversible changes when it is heated at high temperatures (900°C). The studies of TPR showed that the Pd is reduced in two steps, and that the Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is reduced in a larger interval of temperature than the Pd/CeO<sub>2</sub> catalyst. In the TGA diagrams of Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, was observed the existence of hysteresis in the redox couple PdO ⇌ Pd<sup>0</sup>. These results, in good agreement with the TPD-O<sub>2</sub> ones, showed that in the supported mixed oxide of Ce/Tb the palladium oxidation occurs at higher temperatures than in the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.

**Key words:** Three way catalysts, TPD - H<sub>2</sub>, TPD - O<sub>2</sub>, TPR and TGA.

## Caracterización de Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante las técnicas de Reducción Térmica Programada (TPR), Desorción Térmica Programada (TPD) y Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

### Resumen

Se preparó un catalizador de Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y fue caracterizado mediante las técnicas de TPD de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, TPR, y TGA. Como muestras de referencia se prepararon catalizadores más simples del tipo Pd/CeO<sub>2</sub> y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se observó una progresiva desactivación en los catalizadores Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conforme aumenta la temperatura de reducción, la cual es significativa a 700°C. El Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> experimenta cambios irreversibles cuando se somete a tratamientos a elevadas temperaturas (900°C). Los estudios de TPR demostraron que la reducción del Pd ocurre en dos etapas, y que el Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se reduce en un intervalo de temperaturas mucho mayor que el observado en el catalizador Pd/CeO<sub>2</sub>. En los diagramas de TGA de los catalizadores Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observó la existencia de fenómenos de histéresis en el

par redox  $\text{PdO} \leftrightarrow \text{Pd}^0$ . Como lo demuestran estos resultados y los de TPD de  $\text{O}_2$ , en el óxido mixto de Ce/Tb soportado se favorece la oxidación del paladio a más altas temperaturas que las observadas en el catalizador Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Palabras clave:** Catalizadores de tres vías, TPD de  $\text{H}_2$ , TPD de  $\text{O}_2$ , TPR y TGA.

## Introducción

En los últimos años, se ha puesto especial interés en los catalizadores utilizados en la depuración de las emisiones contaminantes generadas por los automóviles [1], utilizándose esencialmente como fase activa el paladio (Pd), debido a las ventajas económicas que presenta respecto a otros metales como platino y rodio, así como también la conocida aplicación que tiene el mismo en la combustión catalítica del metano utilizado como fuente de energía [2]. El Pd se ha soportado en distintos óxidos que poseen excelentes propiedades redox, como lo son el óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) y óxidos mixtos de cerio y terbio ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_x$ ) [3]. Se ha mostrado que el sistema  $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_x/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  posee propiedades redox similares al  $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_x$  y mejores que el  $\text{CeO}_2$ , y que el paladio mejora significativamente las propiedades redox de los óxidos anteriores [2]. Sin embargo en el sistema Pd/ $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_x/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (designado como Pd/CeTb/La-Al) se observó una desactivación progresiva por tratamientos de reducción a temperaturas crecientes [2]. En consecuencia resultó de gran interés continuar las investigaciones sobre este sistema, de manera de estudiar el comportamiento del metal soportado y ensayar distintos tratamientos de reoxidación para optimizar las condiciones químico-térmicas que permitan la regeneración del catalizador.

En el presente estudio se preparó y caracterizó un catalizador del tipo Pd/CeTb/La-Al, y se prepararon catalizadores del tipo Pd/ $\text{CeO}_2$  y Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  como referencia. Las técnicas de caracterización de los catalizadores utilizadas fueron: Desorción Térmica Programada de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , Reducción Térmica Programada y Análisis Térmico Gravimétrico.

## Parte Experimental

Los catalizadores de Pd/CeTb/La-Al, Pd/ $\text{CeO}_2$  y Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  se prepararon por el método

de impregnación a humedad incipiente, a partir de una solución acuosa de nitrato de tetraminpaladio ( $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ). El contenido de Pd en los catalizadores fue de: 7% para los catalizadores Pd/CeTb/La-Al y Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; y 2.1% para el catalizador Pd/ $\text{CeO}_2$ . Los gases utilizados fueron: argón (Praxair: 99.9999%), helio (Scott Speciality Gases: 99.9999%),  $\text{O}_2$ (5%)/He (GIV),  $\text{H}_2$ (5.225%)/Ar (PRAXAIR).

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 previamente sometidos a un pretratamiento de limpieza consistente en un calentamiento a  $550^\circ\text{C}$  en flujo de  $\text{O}_2$ (5%)/He (30 mL/min) durante 1 hora, para posteriormente enfriar hasta temperatura ambiente.

### Desorción Térmica Programada de $\text{H}_2$ (TPD- $\text{H}_2$ )

Las muestras de catalizador (100 mg), previamente reducidas entre  $200^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$  para el catalizador Pd/CeTb/La-Al y a  $350^\circ\text{C}$  y  $700^\circ\text{C}$  para el catalizador Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se enfriaron en flujo de  $\text{H}_2$ (5.225%)/Ar (60 mL/min) hasta  $-80^\circ\text{C}$  (trampa refrigerante de isopropanol-nitrógeno líquido). Luego el flujo gaseoso se conmutó a Ar (60 mL/min), retirándose a continuación la trampa fría, de manera que la muestra se calentó libremente desde  $-80^\circ\text{C}$  hasta  $25^\circ\text{C}$ , para finalmente calentar hasta  $900^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

### Reducción Térmica Programada (TPR)

Los catalizadores (100 mg) se enfriaron en flujo de Ar (30 mL/min) hasta  $-80^\circ\text{C}$ . Luego el flujo se conmutó a  $\text{H}_2$ (5.225%)/Ar (60 mL/min), retirándose a continuación la trampa fría. La temperatura aumentó por un calentamiento libre desde  $-80^\circ\text{C}$  hasta  $25^\circ\text{C}$ , y luego la muestra se calentó hasta  $1000^\circ\text{C}$  a una tasa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### Desorción Térmica Programada de O<sub>2</sub> (TPD-O<sub>2</sub>)

Concluido el pretratamiento de limpieza, la muestra (100 mg) se calentó en flujo de He (60 mL/min) hasta 1000°C (10°C/min).

### Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

Las medidas de análisis térmico gravimétrico fueron realizadas en una termobalanza Mettler Toledo modelo TG 50. Los catalizadores (10 mg), fueron sometidos in situ a un pretratamiento de limpieza consistente en un calentamiento en flujo de O<sub>2</sub>(5%)/He (30 mL/min) durante 1 hora a 400°C. Luego la muestra fue tratada con dos ciclos de calentamiento/enfriamiento en flujo de O<sub>2</sub>(5%)/He (30 mL/min), entre 400°C-950°C (10°C/min).

## Resultados y Discusiones

### Estudios de Desorción Térmica Programada de H<sub>2</sub>

En la Figura 1 aparecen representadas las señales obtenidas en los experimentos de TPD de H<sub>2</sub> para el Pd/CeTb/La-Al reducido entre 200°C-900°. Para todas las temperaturas de reducción ensayadas, se observa una primera señal de H<sub>2</sub> a bajas temperaturas y una segunda a temperaturas menores o iguales a 100°C. Estos dos primeros picos de desorción corresponderían a H<sub>2</sub> adsorbido sobre el metal, dada las bajas temperaturas a la cual se produce la señal [4].

En las muestras reducidas entre 200°C-700°C se observa un tercer pico de H<sub>2</sub> ubicado entre 200°C y 400°C, que puede asignarse a H<sub>2</sub> procedente del soporte que se desorbe de la muestra a través del metal vía *backspillover* [2]. En tanto que en las muestras reducidas entre 600°C-700°C se puede observar que este pico de desorción de H<sub>2</sub> se desplaza a temperaturas mucho más altas. Así, para la muestra reducida a 600°C, la señal de desorción de H<sub>2</sub> aparece a 710°C, desplazándose a temperaturas más altas para la muestra reducida a 700°C. Este nuevo pico de desorción se puede asignar a H<sub>2</sub> proveniente del soporte, esto es sin la intervención del metal [2, 5, 6].

Si se comparan los diagramas de TPD de H<sub>2</sub> de las muestras reducidas a diferentes tempera-

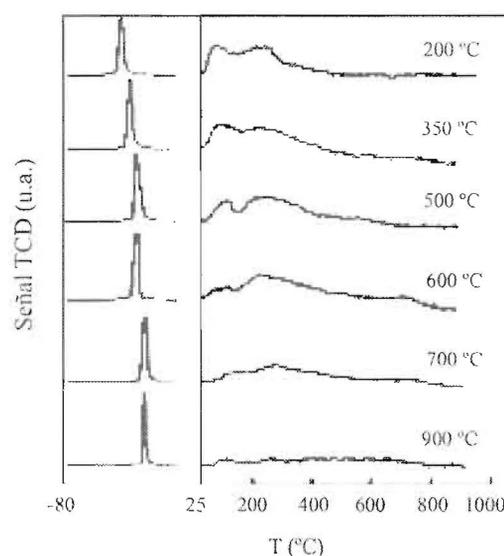


Figura 1. Señal de H<sub>2</sub> registrada durante la Desorción Térmica Programada realizada sobre las muestras de Pd/CeTb/La-Al. Atenuación TCD 4X.

turas, se observa que el segundo pico de H<sub>2</sub> decrece en intensidad con el aumento de la temperatura de reducción, efecto típico de una progresiva desactivación del catalizador, producida posiblemente por sinterización de la fase metálica soportada. De igual forma se puede observar que en la muestra reducida a 700°C, los picos asignados a H<sub>2</sub> procedente del soporte decrecen notablemente en intensidad, lo cual es correlacionable con una posible sinterización del óxido mixto de Ce/Tb soportado [2].

Los tratamientos de reducción a 900°C producen un efecto de desactivación mucho más acusado, lo que evidencia que a esta temperatura la muestra ha dejado de ser activa para la adsorción de H<sub>2</sub>. Diversos factores pudieron influir en este efecto entre otros, la sinterización de la fase metálica y del soporte [2, 8-10].

En vista de la influencia que tiene la temperatura de reducción sobre el comportamiento de las muestras, se realizaron ciertos ensayos para regenerarlas, o bien determinar cambios irreversibles en las mismas. En este sentido en una misma muestra de catalizador se realizaron TPD de H<sub>2</sub> adsorbido a 700°C, luego tratamientos de reoxidación a temperaturas crecientes y finalmente un TPD de H<sub>2</sub> adsorbido a 350°C, para reproducir

el resultado obtenido en una muestra fresca de catalizador. La intensidad de las señales obtenidas a todas las temperaturas de reoxidación ensayadas, fue menor que la registrada en la muestra fresca. Estos resultados sugieren que los tratamientos de reducción a 700°C producen cambios irreversibles en la muestra, o que las altas temperaturas en atmósfera inerte alcanzadas al finalizar los experimentos de TPD, ocasionan alguna modificación de la fase metálica que impide la regeneración completa del catalizador. Para observar el efecto que ejerce el soporte sobre el comportamiento del catalizador, se procedió a realizar estudios similares sobre una muestra de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura 2 se representan los diagramas de TPD de H<sub>2</sub> obtenidos para el catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la misma se puede observar que para ambas temperaturas de reducción (350°C y 700°C) existe un único pico de H<sub>2</sub> en la etapa de bajas temperaturas, el cual se atribuye a H<sub>2</sub> procedente del metal [4]. En la muestra reducida a 350°C se observa un pico de desorción de H<sub>2</sub> a más altas temperaturas que exhibe su máximo a 138°C y se extiende hasta alcanzar los 400°C. Dada la simplicidad del sistema, este H<sub>2</sub> se desorbe de igual forma desde el metal. En la muestra reducida a 700°C se puede observar que no hay picos de desorción de H<sub>2</sub>, lo cual puede deberse a la sinterización de la fase metálica soportada. Debido a este efecto de desactivación observado sobre la muestra reducida a 700°C, se procedió a realizar los tratamientos de regeneración aplicados a Pd/CeTb/La-Al. En la Figura 3 se muestran los diagramas de TPD-H<sub>2</sub> adsorbido a 350°C de la muestra de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> previamente sometida a un TPD-H<sub>2</sub> adsorbido a 700°C y reoxidada a las temperaturas indicadas, en la que se puede observar un incremento en la señal de H<sub>2</sub>, indicativo de que el catalizador se regenera parcialmente y/o una redispersión parcial de las partículas de paladio. Debido a la fuerte desactivación que sufrió el catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de haber sido sometido a 700°C en H<sub>2</sub>, parece razonable pensar que este ambiente reductor a alta temperatura provocó una pérdida irreversible de fase activa. Estos resultados comparados con los del primer catalizador, permiten sugerir que el soporte juega un papel importante en la redispersión del metal.

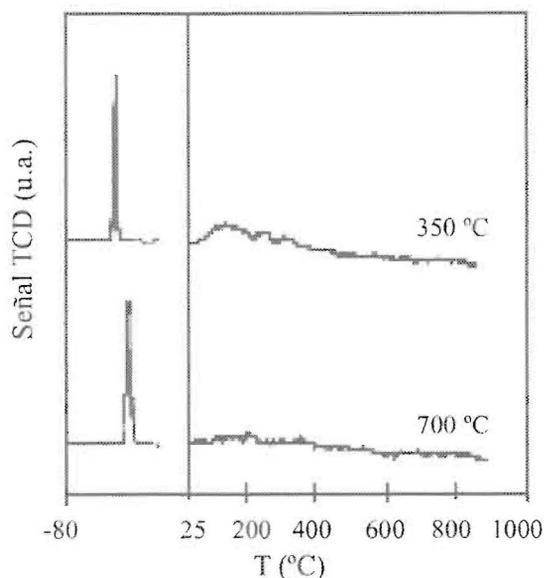


Figura 2. Señal de H<sub>2</sub> registrada durante la Desorción Térmica Programada realizada sobre las muestras de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Atenuación TCD 4X.

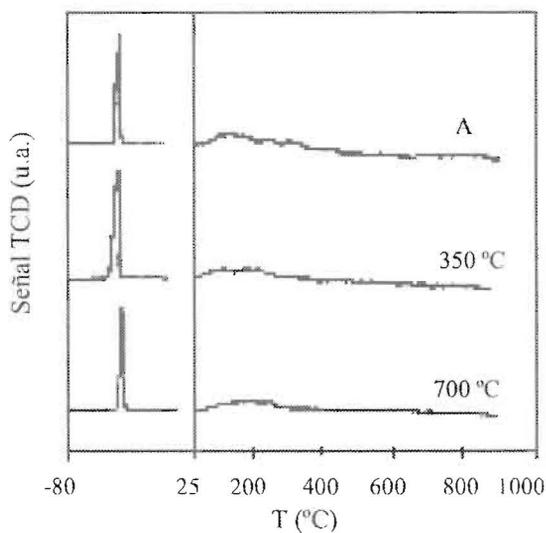


Figura 3. TPD de H<sub>2</sub> adsorbido a 350°C sobre una muestra de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, previamente sometida a un TPD de H<sub>2</sub> adsorbido a 700°C y reoxidada a las temperaturas indicadas. Para efectos de comparación se representa la muestra reducida a 350°C y saturada en H<sub>2</sub>/Ar (A). Atenuación TCD 4X.

Para determinar si la irreversibilidad de los cambios observados en el catalizador de Pd/CeTb/La-Al eran ocasionados por la exposición a altas temperaturas en atmósfera de gas inerte alcanzada en los TPD, se realizó un segundo ensayo que consistió en lo siguiente: Se tomó una muestra fresca de catalizador, la cual fue sometida inicialmente al pretratamiento de limpieza, y se redujo durante 1 hora a 700°C. Posteriormente la muestra fue reoxidada a la misma temperatura (700°C), y finalmente se le realizó un ensayo de TPD-H<sub>2</sub> adsorbido a 350°C. En la Figura 4 se muestra el diagrama de TPD-H<sub>2</sub> adsorbido a 350°C obtenido para la muestra del catalizador Pd/CeTb/La-Al, reducida a 700°C, y reoxidada a la misma temperatura.

En la figura se puede observar que la señal de H<sub>2</sub> es muy similar a la obtenida para la muestra fresca, lo cual sugiere que la muestra se regeneró completamente. Este último resultado permite concluir que el catalizador Pd/CeTb/La-Al experimenta cambios irreversibles cuando es calentado en atmósfera inerte a altas temperaturas (900°C), posiblemente debido a la formación alguna fase entre el metal y el soporte que impida la regeneración del catalizador.

**Estudios de Reducción Térmica Programada (TPR)**

La Figura 5 muestra los diagramas de TPR obtenidos para las muestras de óxido mixto de Ce/Tb soportado (Figura 5A), Pd/CeTb/La-Al (Figura 5B), Pd/CeO<sub>2</sub> (Figura 5C) y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 5D). La reducción del óxido mixto de Ce/Tb soportado comienza por encima de los 100°C alcanzando dos máximos a 500°C y 830°C. Estas señales estarían dando cuenta mayoritariamente del proceso de reducción de los iones Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup> [3].

El pico en el diagrama de TPR del óxido mixto de Ce/Tb soportado observado a 500°C, se puede asignar a la reducción de los iones Ce<sup>4+</sup> superficiales, y el observado a 830°C a la reducción de los iones de Ce<sup>4+</sup> masivos [9]. En el diagrama de TPR del catalizador Pd/CeTb/La-Al, los picos a 19°C y 61°C se pueden asociar a la existencia de dos especies distintas de PdO, aunque estas no se pueden asignar a pequeñas partículas de PdO en fuerte interacción con el soporte

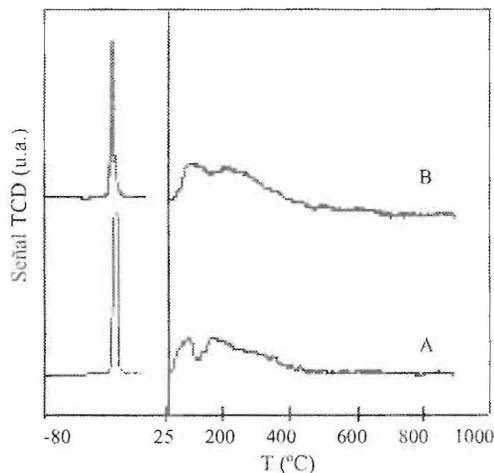


Figura 4. TPD de H<sub>2</sub> adsorbido sobre una muestra de Pd/CeTb/La-Al, oxidada a 550°C, reducida a 700°C, tratada en inerte a la misma temperatura, reoxidada a 700°C, posteriormente reducida a 350°C y saturado en H<sub>2</sub>(5%)/Ar (A). Para efectos de comparación se presenta la muestra reducida a 350°C y saturada en H<sub>2</sub>(5.225%)/Ar (B). Atenuación TCD 4X.

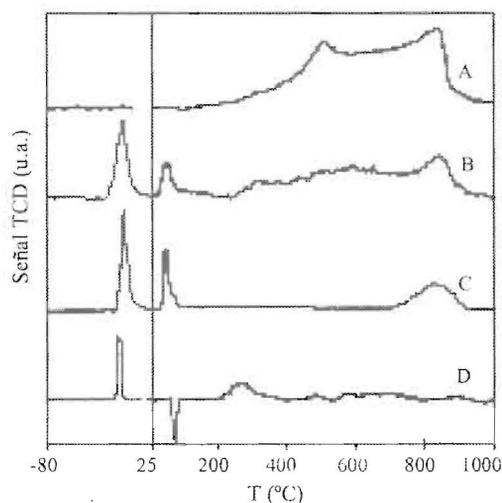


Figura 5. Consumo de H<sub>2</sub> registrado durante la Reducción Térmica Programada realizada sobre las muestras A) Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B) Pd/CeTb/La-Al C) Pd/CeO<sub>2</sub> D) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Atenuación TCD: 16X a T<200°C y 2X a T>200°C , exceptuando el tercer pico en C 16X.

[10, 11]. Estos picos sugieren como probable, la existencia en este catalizador de una distribución de tamaños no uniforme de las partículas de PdO. No obstante, no es descartable la posibilidad de que el segundo pico de consumo de H<sub>2</sub> pueda representar la reducción de las partículas más pequeñas de PdO, junto con la reducción de iones de Ce<sup>4+</sup> superficiales vía *spillover* [9]. El amplio perfil de consumo de H<sub>2</sub> observado a partir de 200°C, que se extiende hasta alcanzar su máximo a 830°C, correspondería a la reducción del óxido mixto de Ce/Tb soportado, asignación que está en buen acuerdo con lo observado en la Figura 5A.

En el diagrama de TPR de Pd/CeO<sub>2</sub> (Figura 5C), el consumo de H<sub>2</sub> observado a 18°C y 60°C tiene mucha similitud con el observado para el catalizador Pd/CeTb/La-Al, lo cual indica que el Pd/CeO<sub>2</sub> también presenta una distribución de tamaños no uniforme de las partículas de PdO. El primer pico observado puede ser asignado a la reducción de las partículas de PdO más grandes, mientras que el segundo correspondería a la reducción de las partículas de PdO más pequeñas junto con una posible contribución de la reducción del CeO<sub>2</sub> superficial vía *spillover* [9]. La señal de H<sub>2</sub> observado a 830°C puede asignarse a la reducción del CeO<sub>2</sub> masivo, en muy buen acuerdo con lo reportado por Yao H.C. y Yao Y.F. [9].

La señal de TPR obtenida para el Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, muestra un primer pico de consumo de H<sub>2</sub> a 5°C que se puede asociar a la reducción del PdO cristalino [10]. El pico negativo de H<sub>2</sub> observado a 73°C puede asignarse a la descomposición de la fase β-hidruro de Pd [10]. La descomposición de la fase β-hidruro de Pd en Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de elevada carga metálica sugiere la existencia de partículas cristalinas grandes de PdO. Como es de notar la descomposición de esta fase solo se observó en el sistema Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual sugiere que en la misma exista una mala dispersión metálica desde su preparación. Los estudios de TPR muestran que el sistema Pd/CeTb/La-Al se reduce en un amplio intervalo de temperaturas, lo cual se debe a la incorporación del ión terbio a la red tipo fluorita del CeO<sub>2</sub>, que produce una mejora en la reducibilidad a menores temperaturas en comparación con la del CeO<sub>2</sub> puro [9]; esto a su vez, es favorecido aún más por la incorporación de un metal no-

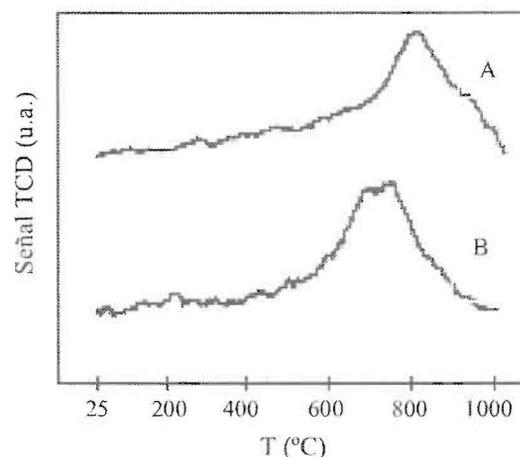


Figura 6. Señal de O<sub>2</sub> registrada durante la Desorción Térmica Programada realizada sobre los catalizadores: A) Pd/CeTb/La-Al. B) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Atenuación TCD 4X.

ble al sistema, que promueve la reducción del óxido mixto de Ce/Tb soportado a más bajas temperaturas vía *spillover*.

#### Estudios de Desorción Térmica Programada de O<sub>2</sub> (TPD-O<sub>2</sub>)

Los diagramas de TPD de O<sub>2</sub> registrados para las muestras de Pd/CeTb/La-Al (Figura 6A) y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 6B) se representan en la Figura 6.

En el diagrama registrado para el Pd/CeTb/La-Al, se observa que éste comienza a desorber O<sub>2</sub> desde 200°C y se extiende hasta 1000°C, alcanzando un máximo a 800°C. Este amplio rango de desorción de O<sub>2</sub>, estaría dando cuenta de la desorción de O<sub>2</sub> del metal y del óxido mixto de Ce/Tb, cuya contribución debe ocurrir entre 200°C-900°C, donde hay una considerable contribución de desorción de O<sub>2</sub> por parte del óxido mixto de Ce/Tb soportado [2]. La señal de TPD de O<sub>2</sub> registrada para el Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra dos picos de desorción de O<sub>2</sub>, representativos de la existencia de dos especies distintas de PdO.

La señal observada a 695°C se ha asignado a la descomposición del PdO cristalino, y la observada a 761°C a la descomposición de pequeñas partículas de PdO<sub>x</sub> en fuerte interacción con el soporte alúmina [12]. Como es de notar la intensidad de las señales obtenidas en los diagramas

de TPD de  $O_2$  para estos catalizadores son muy similares, y teniendo en cuenta la alta carga metálica en ambos catalizadores, nos induce a suponer que la señal obtenida en el catalizador Pd/CeTb/La-Al a altas temperaturas ( $800^\circ C$ ), estaría dando cuenta mayoritariamente del proceso de descomposición de PdO a Pd $^0$ . No obstante, los estudios de TPR realizados sobre el mismo mostraron que la reducción de PdO a Pd $^0$  ocurría en dos etapas, las cuales no fueron observadas en el diagrama de TPD de  $O_2$ . Dada la complejidad de los procesos que ocurren en el mismo rango de temperaturas, entre ellos la desorción de  $O_2$  por parte del óxido mixto de Ce/Tb soportado, y la descomposición de las partículas de diferente tamaño de PdO, es posible que las señales de cada uno de estos procesos descritos estén superpuestas y no permitan diferenciarlas. Un aspecto importante que cabe destacar entre los diagramas de TPD de  $O_2$  de Pd/CeTb/La-Al y Pd/Al $_2$ O $_3$ , es que el máximo obtenido para el primero se encuentra desplazado  $95^\circ C$  con respecto al del segundo. Esta observación sugiere que el proceso de descomposición PdO a Pd $^0$  en la muestra de Pd/CeTb/La-Al, ocurre a temperaturas más altas que en el Pd/Al $_2$ O $_3$ . Este es un hecho muy importante, ya que se ha reportado que la forma oxidada del paladio es la fase activa para la oxidación de metano [12,13].

#### Estudios de Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

Las Figuras 7 y 8 muestran los termogramas registrados para Pd/CeTb/La-Al durante un primer y segundo ciclo de calentamiento y enfriamiento en flujo de  $O_2(5\%)/He$ . Un aspecto que se destaca en estas figuras es la histéresis observada durante las etapas de calentamiento y enfriamiento, comportamiento que ha sido observado por otros autores en ensayos de actividad catalítica [2,12] y experimentos de TGA [13], lo cual ha sido asociado con cambios en los estados de oxidación del Pd. Durante la etapa de calentamiento (Figura 7) se puede observar una pendiente pronunciada hasta los  $900^\circ C$ , lo cual correspondería por una parte a la pérdida de agua desde el soporte que no fue eliminada durante el pretratamiento de limpieza estándar, y por la otra a la deriva que presenta el equipo de análisis.

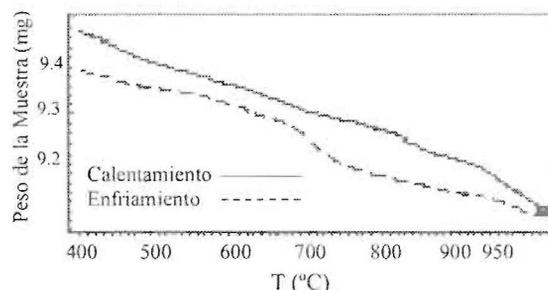


Figura 7. Termograma registrado durante el calentamiento y enfriamiento en  $O_2(5\%)/He$  del catalizador Pd/CeTb/La-Al.

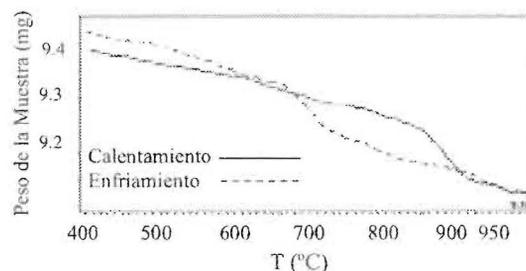


Figura 8. Termograma registrado durante un segundo ciclo de calentamiento y enfriamiento en  $O_2(5\%)/He$  del catalizador Pd/CeTb/La-Al.

A partir de los  $900^\circ C$  el cambio de pendiente observado durante el calentamiento, se correspondería con la descomposición del PdO a Pd $^0$ , en tanto que, a  $730^\circ C$  durante el enfriamiento ocurriría la reoxidación del Pd $^0$ , tal y como lo señala el incremento de peso que se observa en la figura.

En los estudios realizados durante un segundo ciclo de calentamiento y enfriamiento sobre la misma muestra de catalizador (Figura 8), se obtuvieron resultados semejantes a los anteriores. La mayor diferencia encontrada fue la temperatura de descomposición del PdO, que se encuentra desplazada  $50^\circ C$  a más baja temperatura con respecto a lo observado en el primer ciclo.

Las Figuras 9 y 10 muestran los termogramas registrados durante un primer y segundo ciclo de calentamiento y enfriamiento en atmósfera de  $O_2(5\%)/He$  para el catalizador Pd/Al $_2$ O $_3$  respectivamente. El resultado obtenido tras un se-

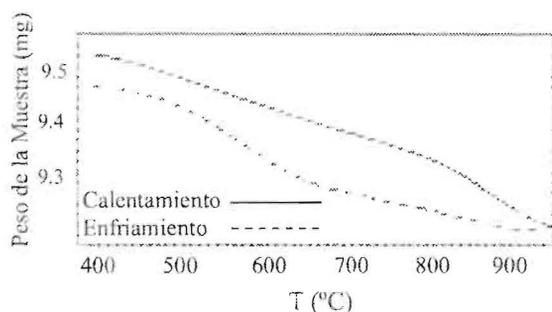


Figura 9. Termograma registrado durante el calentamiento y enfriamiento en  $O_2(5\%)/He$  del catalizador  $Pd/Al_2O_3$ .

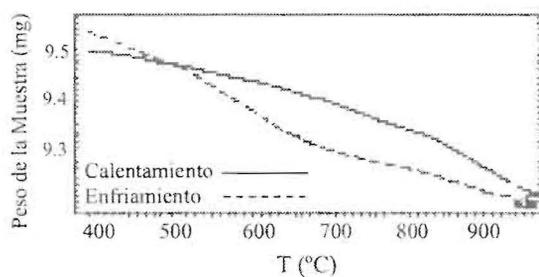


Figura 10. Termograma registrado durante un segundo ciclo de calentamiento y enfriamiento en  $O_2(5\%)/He$  del catalizador  $Pd/Al_2O_3$ .

gundo ciclo de calentamiento/enfriamiento en  $O_2(5\%)/He$  (Figura 10), indica que las temperaturas a las cuales ocurre el proceso  $PdO \leftrightarrow Pd^0$  son similares a las reportadas durante el primer ciclo. Este comportamiento podría ser interpretado como producto de la estabilización de la muestra sometida a elevadas temperaturas de tratamiento ( $800^\circ C$ ) y/o cambios reversibles sufridos durante la misma.

Estos resultados juntos con los de TPD- $H_2$ , corrobora lo anteriormente sugerido, que el catalizador  $Pd/Al_2O_3$  sufrió cambios importantes desde su preparación, posiblemente debido a la presencia inicial de grandes partículas de  $PdO$ .

Resulta de importancia resaltar la influencia del soporte en el proceso dinámico redox  $PdO \leftrightarrow Pd^0$ . En la muestra  $Pd/CeTb/La-Al$ , los procesos de descomposición del óxido de paladio y la reoxidación del paladio metálico ocurren a temperaturas más altas que las observadas en

$Pd/Al_2O_3$ . Por lo tanto, podemos concluir que el óxido mixto de  $Ce/Tb$  favorece la reoxidación del paladio a más altas temperaturas, lo cual es importante teniendo en cuenta que, la forma oxidada del paladio es la fase activa para la oxidación de metano [12, 13].

## Conclusiones

Los catalizadores  $Pd/CeTb/La-Al$  y  $Pd/Al_2O_3$  experimentan una progresiva desactivación conforme aumenta la temperatura de reducción, la cual es significativa a  $700^\circ C$  para el primero. Los resultados obtenidos sugieren que la reducción del paladio ocurre en dos etapas, lo cual indican la existencia de partículas de  $PdO$  de tamaños diferentes. El catalizador  $Pd/CeTb/La-Al$  tiene mejor dispersión metálica que  $Pd/Al_2O_3$ , y se reduce en un intervalo de temperaturas mucho más amplio que el obtenido para el  $Pd/CeO_2$ . En  $Pd/CeTb/La-Al$ , se mantiene estable la fase  $PdO$  a temperaturas mayores que el catalizador  $Pd/Al_2O_3$ . En estos dos últimos se observó la existencia de un claro efecto de histéresis en el par redox  $PdO \leftrightarrow Pd^0$ .

## Agradecimientos

Agradecemos al Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz, España, por el suministro de reactivos.

## Referencias Bibliográficas

1. Trovarelli A.: "Catalytic properties of Ceria and  $CeO_2$ -containing materials". *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 38(1996)439.
2. 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. (1999).
3. Blanco G.: Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz. (1997).
4. Ragaini V., Giannantonio R., Magni P., Lucarelli L., Leofanti G.: "Dispersion measurement by the single introduction method coupled with the backsorption procedure: A chemisorption and TPD study of the different

- chemisorbed hydrogen species". *J. Catal.* 146(1994)116-125.
5. Bernal S., Blanco G., Cifredo G., Corchado P., Finol D., Gatica J.M., Pintado J. M.: "Aplicación de quimisorción de H<sub>2</sub> al estudio de la dispersión de un óxido mixto de cerio/terbio soportado". XXIII Reunión ibérica de adsorción. Évora, Septiembre de 1998.
  6. Bernal S., Blanco G., Cifredo G. A., Delgado J.J., Finol D., Gatica J.M., Hoser, A., Rodríguez-Izquierdo J.M., Vidal H. "Investigation by means of H<sub>2</sub> adsorption, diffraction and electron microscopy techniques of a cerium/terbium mixed oxide supported on a lanthana-modified aluminium". *Chem. Mater.* 14 (2002) 844-850.
  7. Bernal S., Calvino J.J., Cifredo G.A., Delgado J.J., Finol D., Gatica J.M., Kiely C.J., López-Cartes C., Zheng J. G., Vidal H. *Chem. Mater.* (2002) 14. 1405-1410.
  8. Bernal S., Calvino J.J., Cauqui M.A., Gatica J.M., Larese c., Pérez-Omil J.A., Pintado J.M.: "Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO<sub>2</sub> (NM:noble metal) catalysts". *Catal. Today.* 50 (1999) 175.
  9. Yao H.C., Yao Y.F.: "Ceria in automotive exhaust catalysts". *J. Catal.* 86 (1984) 254.
  10. Lieske H., Volter J.: "Pd redispersion by spreading of PdO in O<sub>2</sub> treated Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1841.
  11. Baldwin T.R., Burch R.: "Catalytic Combustion of methane over supported palladium catalysts". *Appl. Catal.* 66 (1990) 337.
  12. McCarty J.G.: "Kinetics of PdO combustion catalysis". *Catal. Today.* 26 (1995) 283.
  13. Farrauto R.J., Hobson M.C., Kennelly T., Waterman E.M.: *Appl. Catal. A: General*, 81 (1992) 227.

Recibido el 30 de Mayo de 2002

En forma revisada el 13 de Noviembre de 2002