

# REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA  
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

MARACAIBO - VENEZUELA



Una Revista Internacional Arbitrada  
que está indizada en las publicaciones  
de referencia y comentarios:

- Science Citation Index (SCIExpanded)
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Current Mathematical Publications
- MathSci (online database)
- Revenct
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

## Reduction of NO by CO in Pd catalysts supported on CeZr/ LaAl and CeTb/LaAl

*Alessandra Molina<sup>1</sup>, Elisabeth Rubio<sup>1</sup>, Douglas Rodríguez<sup>1</sup>, Roger Solano<sup>1</sup>, Leonarda Liotta<sup>2</sup> y Victor Ferrer<sup>1,\*</sup>*

<sup>1</sup>Instituto de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia  
P.O. Box 15251, Maracaibo 4003A, Venezuela.

<sup>2</sup>ISMN-CNR, Ugo La Malfa 153, Palermo, Código Postal 90146, Italia.

### Abstract

Pd catalysts supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_{0,73}\text{Tb}_{0,27}\text{O}_{\delta-x}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_x/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  were prepared, using the incipient wetness impregnation technique. The catalysts were characterized by the techniques of X-ray Fluorescence (XRF), X-ray Diffraction (XRD), Temperature Programmed Reduction (TPR), CO Chemisorption and Oxygen Storage Capacity (OSC). The catalytic activity was studied by the reaction of reduction of NO by CO in stoichiometric feed conditions. XRD patterns showed that the crystallinity of the samples was not affected by thermal treatments. TPR results showed that addition of Tb or Zr promoted the reducibility of cerium oxide at lower temperature and the formation of  $\beta\text{-PdH}_x$  phase after two reaction cycles as well as an increase in the OSC values. The catalytic activity after two reaction cycles was improved, being 0,5%Pd/ $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_x/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  the most active catalyst. This result suggests changes in PdO species that together with the CeZr mixed oxide, generated species that are more active.

**Keywords:** three way catalysts; reduction of NO by CO; CO chemisorption; OSC; TPR.

## Reducción de NO por CO en catalizadores de Pd soportado sobre CeZr/LaAl y CeTb/LaAl

### Resumen

Se prepararon catalizadores de Pd soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_{0,73}\text{Tb}_{0,27}\text{O}_{\delta-x}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_x/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , utilizando la técnica de impregnación a humedad incipiente. Los catalizadores fueron caracterizados mediante las técnicas de Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX), Reducción a Temperatura Programada (RTP), Quimisorción de CO y Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno (CAO). La actividad catalítica se estudió mediante la reacción de reducción de NO por CO en condiciones de alimentación estequiométrica. Los patrones de DRX mostraron que la cristalinidad de las muestras no es afectada por los tratamientos térmicos. Los resultados de RTP indicaron que la adición de Tb o Zr promovió la reducibilidad del óxido de cerio a más baja temperatura y la formación de la fase  $\beta\text{-PdH}_x$  después de dos ciclos de reacción, así como un incremento en la CAO. La actividad catalítica mejoró luego de dos ciclos de reacción, siendo el catalizador más activo el de 0,5%Pd/ $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_x/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este resultado sugiere cambios en la especie de PdO que junto con el óxido mixto CeZr, generan especies de mayor actividad.

**Palabras clave:** catalizador de tres vías; reducción de NO por CO; quimisorción de CO; CAO; TPR.

### Introducción

El deterioro de la calidad del aire es un problema ambiental importante en muchas ciudades a nivel mundial.

La mayor parte de la contaminación del aire es causada por los vehículos de motor, los cuales emiten gases como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono (CO), compuestos de hidrocarburos (HC), dióxido de azufre

(SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), materia particulada (PM), entre otros [1].

Para reducir las emisiones de estos gases se emplean los convertidores de tres vías (TWC, Three-way catalyst), los cuales usan una combinación de Pt, Pd, y Rh como fase activa, sobre un soporte de gran área superficial (γ-alúmina) y dopados con Ce, Zr y otros óxidos básicos [1, 2, 3]. En la mayoría de los estudios se usa el Pd como fase activa por ser el metal que exhibe la actividad más alta para la oxidación de HC y CO [4] y también, debido a las ventajas económicas que presenta respecto a otros metales [5]. El CeO<sub>2</sub> es el promotor redox más utilizado en los TWC modernos [6], ya que actúa como un componente de almacenamiento de O<sub>2</sub> [7], sin embargo, pierde esta propiedad al ser sometido a altas temperaturas y ambientes reductores [8]. Esta desventaja se puede controlar mediante la adición de dopantes, con lo cual se alcanza un alto grado de estabilidad textural [9]. En este sentido, se ha reportado que la modificación de la ceria pura por la adición de Tb ó Zr, incrementa significativamente la capacidad de almacenamiento de oxígeno, previene la sinterización del Ce, mejora la movilidad del O<sub>2</sub> en la red e incrementa la estabilidad térmica del sistema [10,11].

Además, la alúmina presente en estos catalizadores puede interactuar con el promotor redox, cuando es sometida a elevadas temperaturas y ambientes reductores [12], provocando la desactivación del promotor redox. Se ha reportado que el pretratamiento de la alúmina con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede evitar la desactivación al actuar como barrera impidiendo la estabilización del ión Ce<sup>3+</sup> [13]. Por esto, es necesaria la búsqueda de soportes que minimicen esta interacción entre CeO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En esta investigación se estudió la reducción de NO por CO en condiciones de alimentación estequiométrica desde temperatura ambiente hasta 700 °C, en catalizadores con cargas de 0,5 y 1,0% p/p de Pd soportados, incorporando como promotores redox óxidos mixtos de CeTb y CeZr, y utilizando una alúmina modificada con lantano como soporte (Pd/Ce<sub>0,73</sub>Tb<sub>0,27</sub>O<sub>δ-x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para evaluar los efectos de los tratamientos térmicos sobre la reducibilidad y actividad catalítica de las muestras. El uso de CO para la reducción catalítica de NO es una reacción importante para estudiar la eliminación de NO<sub>x</sub> de los gases de escapes, debido a que el CO y NO se generan simultáneamente durante la combustión interna de los motores de los automóviles.

## Parte Experimental

### Preparación de los catalizadores

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue calcinada a 700 °C por 5 h, luego fue impregnada por el método a humedad incipiente con

una solución de LaCl<sub>3</sub> en cantidades adecuadas para obtener un 16,7% (p/p) nominal de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se realizaron 5 ciclos sucesivos de impregnación, secando a 75 °C en aire entre ciclos, y finalmente se calcinó a 700 °C por 5 h. Posteriormente, la alúmina modificada con lantano fue impregnada con una mezcla de soluciones de CeCl<sub>3</sub>, TbCl<sub>3</sub> y ZrCl<sub>4</sub> para obtener una relación molar Ce/Tb=2,3 (relación molar Ce/Tb=2,7, Ce/Zr=1,5) y una composición de óxido mixto de 16,7% (p/p) nominal de la muestra. Luego de la impregnación, se calcinó a 700 °C por 4 h para obtener los soportes Ce<sub>0,73</sub>Tb<sub>0,27</sub>O<sub>δ-x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CeTb/LaAl) y Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CeZr/LaAl). Los catalizadores 0,5%Pd/Ce<sub>0,73</sub>Tb<sub>0,27</sub>O<sub>δ-x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,5Pd/CeTb/LaAl), 1%Pd/Ce<sub>0,73</sub>Tb<sub>0,27</sub>O<sub>δ-x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1Pd/CeTb/LaAl), 0,5%Pd/Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,5Pd/CeZr/LaAl) y 1%Pd/Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1Pd/CeZr/LaAl), se prepararon por el método de impregnación a humedad incipiente con una solución de PdCl<sub>2</sub> en HCl 0,1 M en cantidades adecuadas para obtener la carga nominal indicada. Finalmente, las muestras se calcinaron a 500 °C por 2 h.

### Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La composición química de todas las muestras fue determinada por FRX empleando el espectrómetro SHIMADZU EDX-700HS, trabajando en base seca y a alto vacío.

### Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras fueron medidas usando un difractómetro de muestras policristalinas modelo D8 Focus marca Bruker, el cual opera con una radiación CuK (λ=1,5418 Å) a 40 kV y 30 kA, con un tamaño de paso de 0,02° (2θ)<sup>-1</sup>, un tiempo por paso de 0,5 s, un rango 2θ de 5-70° y una velocidad de barrido de 1,1° 2 min<sup>-1</sup>. El equipo consta de un detector unidimensional LynxEye.

### Reducción a Temperatura Programada (RTP)

Las medidas de RTP, quimisorción de CO y capacidad de almacenamiento de oxígeno se llevaron a cabo en una línea de acero inoxidable acoplada a un Detector de Conductividad Térmica (DCT), empleando 50 mg de la muestra. Las muestras fueron secadas en un flujo de Ar (30 mL min<sup>-1</sup>) a 120 °C por 1 h, luego se enfriaron hasta temperatura ambiente, con excepción de las que contienen Pd que se enfriaron hasta -40 °C, usando una mezcla de isopropanol-N<sub>2</sub> líquido. Posteriormente, se cambió el flujo a 30 mL min<sup>-1</sup> de 5% H<sub>2</sub>/Ar y se removió el refrigerante, iniciando el registro de consumo de H<sub>2</sub> en una primera etapa de calentamiento libre (-40 a 25 °C) y se finalizó con un calentamiento controlado (10 °C min<sup>-1</sup>) desde 25 hasta 850 °C.

## Quimisorción de CO

Previo al tratamiento de secado descrito anteriormente, la muestra fue reducida en un flujo Ar(2,5%)/H<sub>2</sub> a 300 ó 500 °C (según la prueba) por 1 h. Posterior a la reducción, se realizó una evacuación con Ar a la misma temperatura de reducción por 30 min y luego fue enfriada hasta temperatura ambiente. Finalmente, se enviaron pulsos de CO (58 µL) al reactor, hasta verificar que las áreas correspondientes al CO fuesen constantes.

## Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno (CAO)

Luego del tratamiento de secado antes descrito, se elevó la temperatura de la muestra en flujo de inerte hasta la deseada para reducción (300 ó 500 °C), y una vez alcanzada esta temperatura, se conmutó a un flujo de H<sub>2</sub>(5,22%)/Ar (60 mL min<sup>-1</sup>) por 1 min. Se evacuó por 10 min a la misma temperatura de reducción, y luego se enviaron pulsos de 40 µL de una mezcla O<sub>2</sub>(5%)/He a 300 °C hasta que las señales de O<sub>2</sub> registraran áreas constantes.

## Actividad Catalítica

Se utilizaron 50 mg de muestra, la cual fue sometida al tratamiento de secado antes descrito. La reacción de reducción de NO por CO se realizó en una línea de acero inoxidable empleando un flujo total de gas de 12 mL min<sup>-1</sup> (velocidad espacial=2868 h<sup>-1</sup>) compuesto por 3 mL min<sup>-1</sup> CO, 3 mL min<sup>-1</sup> de NO y 6 mL min<sup>-1</sup> Ar, los dos primeros fueron mezclados en proporción estequiométrica (CO/

NO=1). Los productos de reacción fueron analizados con un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500, utilizando un DCT y una columna capilar de tamiz molecular 5A. A la salida del reactor se registró el NO y CO que no reaccionaron y el N<sub>2</sub> producto de la reacción desde temperatura ambiente hasta 700 °C. Se reportó la temperatura de light off (temperatura para la cual se obtiene el 50% de conversión, T<sub>50</sub>) y el rendimiento de N<sub>2</sub> en función de la temperatura.

## Resultados y Discusión

### Análisis por Fluorescencia de Rayos X

En la Tabla 1 se reporta la composición química de las muestras preparadas. El valor obtenido para el soporte Ce/LaAl fue de 19,14% de CeO<sub>2</sub>, cercano a su carga nominal (16,7%); sin embargo, las muestras de Tb/LaAl y Zr/LaAl reportaron un valor menor. Para los óxidos mixtos de CeTb/LaAl y CeZr/LaAl, la suma de los óxidos de CeO<sub>2</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> y ZrO<sub>2</sub>, estuvo entre el 19 y 25%, valores estos cercanos al nominal deseado. La composición molar supone una fórmula química de los óxidos mixtos igual a Ce<sub>0,5</sub>Tb<sub>0,5</sub>O<sub>δ-x</sub> y Ce<sub>0,59</sub>Zr<sub>0,41</sub>O<sub>x</sub>. La formulación química para el óxido mixto de CeZr fue similar al nominal (Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>), no obstante, para el óxido mixto de CeTb, la relación Ce/Tb obtenida (Ce/Tb=1) fue menor a la nominal deseada (Ce/Tb=2,7), sugiriendo una mayor incorporación del ión Tb a la red del óxido de cerio. El contenido de Pd es cercano a la carga nominal establecida para todos los catalizadores.

**Tabla 1**  
Composición química (% p/p), relación CO/Pd y capacidad de almacenamiento de oxígeno (CAO) de las diferentes muestras preparadas.

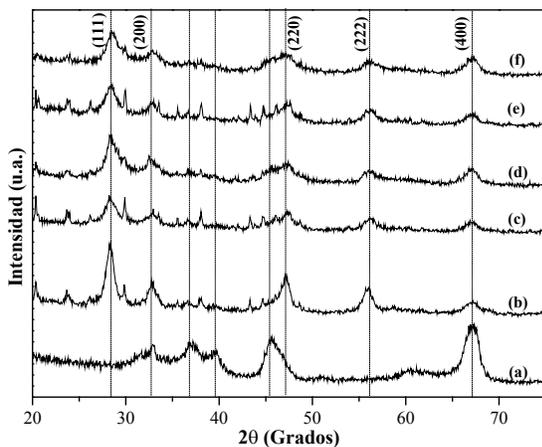
| Muestra         | Pd   | CeO <sub>2</sub> | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | ZrO <sub>2</sub> | CO/Pd       | CAO<br>(µmol O <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------|---|
| Ce/LaAl         | -    | 19,14            | -                              | -                | -           | 0,99 (10,71)                                  |
| Tb/LaAl         | -    | -                | 9,24                           | -                | n.r.        | n.r.  |
| Zr/LaAl         | -    | -                | -                              | 9,27             | n.r.        | n.r.  |
| CeTb/LaAl       | -    | 11,82            | 12,69                          | -                | -           | 0,59 (15,07)                                  |
| CeZr/LaAl       | -    | 12,94            | -                              | 6,55             | -           | 0,16 (17,39)                                  |
| 0,5Pd/Al        | 0,47 | -                | -                              | -                | 0,35 (0,36) | 5,63 (6,79)                                   |
| 0,5Pd/Ce/LaAl   | 0,70 | 17,47            | -                              | -                | 0,31 (0,15) | 46,29 (34,60)                                 |
| 0,5Pd/CeTb/LaAl | 0,64 | 10,79            | 11,85                          | -                | 0,32 (0,13) | 37,99 (25,36)                                 |
| 0,5Pd/CeZr/LaAl | 0,57 | 12,95            | -                              | 5,78             | 0,43 (0,20) | 42,55 (31,32)                                 |
| 1Pd/CeTb/LaAl   | 1,22 | 13,14            | 11,68                          | -                | 0,27 (0,13) | 28,25 (26,47)                                 |
| 1Pd/CeZr/LaAl   | 1,23 | 13,31            | -                              | 6,80             | 0,40 (0,17) | 36,27 (39,22)                                 |

Valores en ( ) corresponden a reducción a 500 °C. n.r.: prueba no realizada

## Análisis por Difracción de Rayos X

En la Figura 1 se representan los patrones de DRX obtenidos para los catalizadores frescos. Para las muestras 0,5Pd/Ce/LaAl, 0,5Pd/CeTb/LaAl, 0,5Pd/CeZr/LaAl, 1Pd/CeTb/LaAl y 1Pd/CeZr/LaAl se observó una señal intensa a  $28,3^\circ$ , asignada al plano (1 1 1) de la estructura cúbica tipo fluorita del  $\text{CeO}_2$ , mientras que las señales a  $32,8^\circ$ ;  $47,2^\circ$ ;  $55,9^\circ$  y  $67,2^\circ$ , corresponden a los planos de reflexión (2 0 0), (2 2 0), (2 2 2) y (4 0 0) del  $\text{CeO}_2$ , respectivamente [14]. Las señales de menor intensidad registradas a  $20,5^\circ$ ;  $23,8^\circ$ ;  $26,2^\circ$ ;  $29,8^\circ$ ;  $35,2^\circ$ ;  $38,1^\circ$ ;  $43,8^\circ$  y  $45,2^\circ$  corresponden a patrones de difracción característicos del  $\text{CeO}_2$  [14]. Para la muestra 0,5Pd/Al se observan las líneas de difracción características de la alúmina. No se registraron picos asignables a especies de Pd, Tb ó Zr, lo cual sugiere la presencia de partículas pequeñas y bien dispersas que no pudieron ser detectadas por esta técnica. Comparando las líneas de difracción de la muestra 0,5Pd/Ce/LaAl con los catalizadores de Pd soportados sobre los óxidos mixtos CeTb y CeZr se observan las mismas líneas de difracción con menor intensidad en aquellas que contienen los óxidos mixtos, lo cual puede relacionarse con una pérdida de cristalinidad debido a la incorporación del Tb ó Zr a la red del  $\text{CeO}_2$ . Los patrones de DRX de las muestras luego de ser sometidas a un tratamiento de limpieza seguido de dos ciclos de reacción (Figura 2) indican que los planos de difracción no sufren cambios significativos, sugiriendo que las muestras preparadas poseen una alta estabilidad térmica.

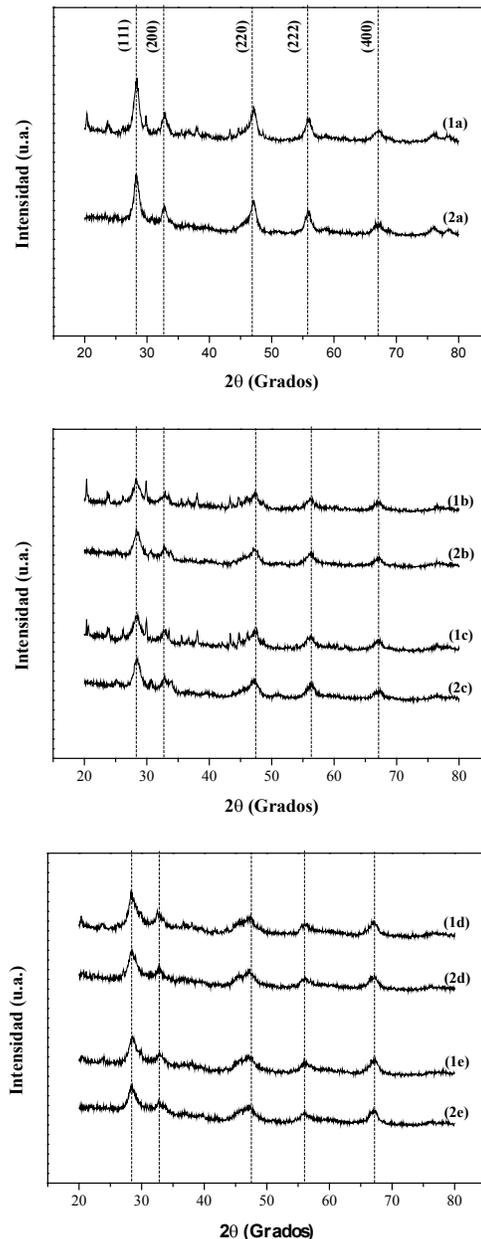
## Análisis de Reducción a Temperatura Programada



**Figura 1.** Patrones de difracción de rayos X: (a) 0,5Pd/Al; (b) 0,5Pd/Ce/LaAl; (c) 0,5Pd/CeTb/LaAl; (d) 0,5Pd/CeZr/LaAl; (e) 1Pd/CeTb/LaAl; (f) 1Pd/CeZr/LaAl

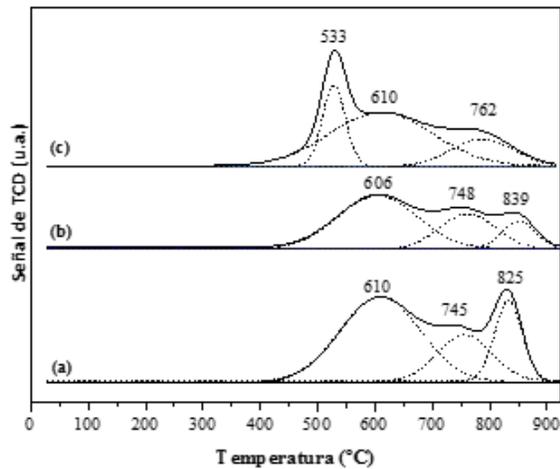
En la Figura 3 se muestran los perfiles de consumo de  $\text{H}_2$  para los soportes con su respectiva deconvolución. Las muestras de LaAl, Tb/LaAl y Zr/LaAl no reportaron

señales de reducción. La muestra CeTb/LaAl (Fig. 3b) inició su reducción alrededor de  $410^\circ\text{C}$ , con máximos a  $606^\circ\text{C}$  y  $839^\circ\text{C}$ , y un hombro a  $748^\circ\text{C}$ . De igual manera, la muestra CeZr/LaAl (Fig. 3c) presentó las mismas señales desplazadas a menor temperatura, con un máximo a  $533^\circ\text{C}$ , el



**Figura 2.** Diagramas de difracción de rayos X obtenidos para las muestras de Pd soportadas (a) 0,5Pd/Ce/LaAl; (b) 0,5Pd/CeTb/LaAl; (c) 1Pd/CeTb/LaAl; (d) 0,5Pd/CeZr/LaAl; (e) 1Pd/CeZr/LaAl. Muestras frescas (1); Muestras sometidas a 2 ciclos sucesivos de oxidación-actividad (2).

otro a 762 °C con un hombro a 610 °C. Los picos anteriores coinciden con los registrados en el perfil de RTP (Fig. 4) de la muestra de referencia

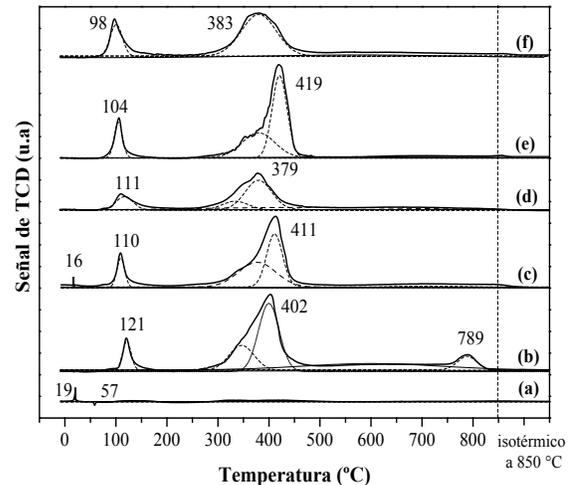


**Figura 3.** Perfiles de TPR registrado para los soportes frescos. (a) Ce/LaAl; (b) CeTb/LaAl; (c) CeZr/LaAl. (Deconvolución=líneas punteadas)

fácilmente reducible de especies de ceria altamente dispersas, (ii) la eliminación de oxígeno de óxido de cerio másico y, (iii) la reducción de especies de óxido de cerio dispersas, en fuerte interacción con el soporte [15,16]. Se ha reportado que la incorporación de los iones Tb y Zr a la red tipo fluorita del  $\text{CeO}_2$ , produce una disminución en el volumen de celda, causando la reducción de la energía de activación para la difusión de iones oxígeno dentro de la celda y, en consecuencia, favoreciendo la reducción [17].

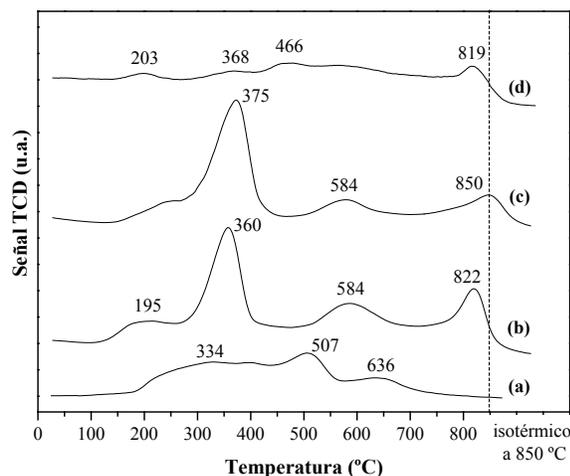
En la Figura 4 se registran los perfiles de consumo de  $\text{H}_2$  para los catalizadores de Pd soportados. En general, se observaron dos señales, una por debajo de los 200 °C y otra entre los 250 y 500 °C. La muestra de referencia 0,5Pd/Al reportó una señal a 19 °C correspondiente a la reducción de partículas de PdO, y una señal negativa de “producción de  $\text{H}_2$ ” a 57 °C atribuida a la descomposición de la fase  $\beta\text{-PdH}_x$  [18]. La presencia de Pd promueve la reducción de especies de  $\text{CeO}_2$  superficiales dado el evidente desplazamiento de los máximos de reducción a 600 °C observado para los soportes, a temperaturas menores a los 200 °C. El pico de reducción entre 100 y 150 °C se puede atribuir a la reducción simultánea

Ce/LaAl (Fig. 3a). Las señales de reducción observadas de menor a mayor temperatura pueden ser asignadas a: (i) el oxígeno superficial más

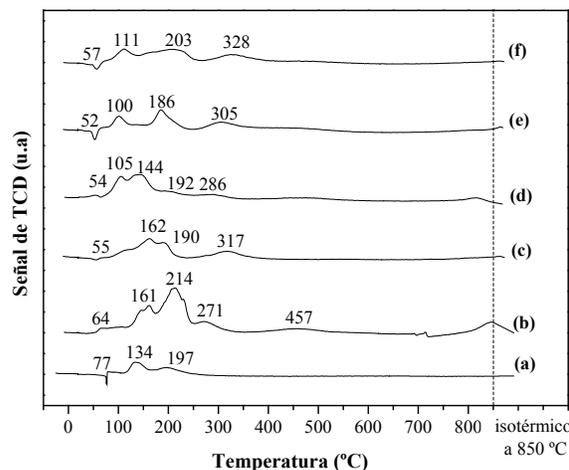


**Figura 4.** Perfiles de RTP registrado para los catalizadores frescos. (a) 0,5Pd/Al; (b) 0,5Pd/Ce/LaAl; (c) 0,5Pd/CeTb/LaAl; (d) 0,5Pd/CeZr/LaAl; (e) 1Pd/CeTb/LaAl; (f) 1Pd/CeZr/LaAl. (Deconvolución=líneas punteadas)

de especies de PdO y  $\text{Ce}^{4+}$  superficial, debido a que el Pd puede asistir la reducción del soporte vía  $\text{H}_2$  spillover [19]. En todos los catalizadores se observa el consumo de  $\text{H}_2$  alrededor de 400 °C, en donde estaría ocurriendo la reducción del  $\text{CeO}_2$  superficial y másico. La intensidad de esta señal cambia en los catalizadores con altas cargas de Pd, sugiriendo que se incrementó la reducción de cerio másico asistida por un mayor contenido de Pd. Los perfiles de reducción de los soportes luego de dos ciclos de reacción reportaron un amplio rango de reducción (Figura 5), registrando máximos alrededor de los 370, 580 y 830 °C, correspondientes a la reducción de cerio superficial (370 °C), y másico en diferente interacción con el soporte (580 y 830 °C), junto con la posible reducción de especies carbonatadas en todo el rango de temperatura. Los perfiles de RTP de las muestras con Pd luego de dos ciclos de reacción (Figura 6) registraron un desplazamiento a menor temperatura de las señales, las cuales resultaron ser menos intensas en comparación con las obtenidas para los catalizadores frescos. Esta disminución en la intensidad podría atribuirse a la baja dispersión de las especies de PdO y  $\text{CeO}_2$  ó de óxido mixto, que pudieron ser afectadas por el proceso de envejecimiento [20].



**Figura 5.** Perfiles de TPR registrado para los soportes gastados. (a) LaAl; (b) Ce/LaAl; (c) CeTb/LaAl; (d) CeZr/LaAl.



**Figura 6.** Perfiles de TPR registrado para los catalizadores gastados. (a) 0,5Pd/Al; (b) 0,5Pd/Ce/LaAl; (c) 0,5Pd/CeTb/LaAl; (d) 0,5Pd/CeZr/LaAl; (e) 1Pd/CeTb/LaAl; (f) 1Pd/CeZr/LaAl.

## Quimisorción de CO

En la Tabla 1 se reportan los valores de la relación CO/Pd de las muestras reducidas a 300 y 500 °C. No se registró quimisorción de CO para los soportes preparados, por lo que la relación reportada está referida sólo al Pd. Los valores de la relación de CO/Pd disminuyen al aumentar la temperatura del tratamiento de reducción de 300 a 500 °C, a excepción de la muestra 0,5Pd/Al. Se ha reportado que a temperaturas de reducción superiores a 500 °C ocurre una recrystalización del cerio y del metal, transformándose en una solución sólida de Ce sobre el Pd, disminuyendo entonces la fase activa de los catalizadores [21]. Para ambos óxidos mixtos se observa que al aumentar la carga de Pd se produce una leve disminución en la relación CO/Pd, lo que puede deberse a la aglomeración de partículas de Pd que disminuye la dispersión del metal [10] ó al posible encapsulamiento del Pd por parte de la ceria o del óxido mixto después de la reducción a temperaturas relativamente altas [22]. La presencia de Zr promueve una mejor dispersión del Pd, dada las mayores relaciones CO/Pd obtenidas para las muestras soportadas sobre CeZr/LaAl.

## Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno

En la Tabla 1 se presentan los consumos de oxígeno de las muestras. El soporte LaAl no reportó quimisorción de O<sub>2</sub>, por lo tanto, los valores de CAO están asociados al CeO<sub>2</sub> u óxido mixto, y al Pd. Los soportes Ce/LaAl, CeTb/LaAl y CeZr/LaAl exhiben bajos valores de CAO al ser reducidos a 300 °C, sin embargo, al aumentar la temperatura de

reducción a 500 °C, se registró un aumento significativo de este parámetro. Este comportamiento podría explicarse al observar los perfiles de RTP de estas muestras (Fig. 3), ya que a 300 °C aún no se inicia la reducción de los soportes, y, por lo tanto, no se han generado suficientes vacantes de oxígeno. La incorporación de Zr ó Tb a la red del CeO<sub>2</sub> promueve su reducción, aumentando considerablemente las vacantes de oxígeno del soporte [23]. El incremento registrado para los catalizadores de Pd soportados se debe a que el Pd promueve la adsorción y disociación del oxígeno que luego es transferido al soporte [24]. Las muestras con 1% de Pd reportaron valores de CAO muy similares luego de los tratamientos de reducción, lo cual haría suponer la hipótesis que con bajas cargas de Pd se estaría favoreciendo el fenómeno de decoración del Pd por el soporte en las muestras reducidas a 500 °C.

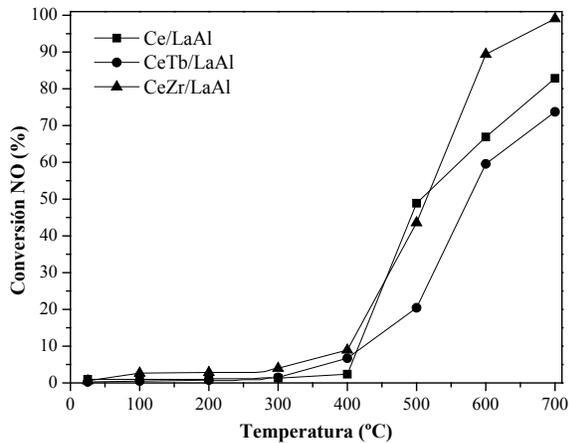
## Actividad Catalítica

Las Figuras 7 y 8 muestran las curvas de % de conversión de NO en función de la temperatura para los soportes y catalizadores, respectivamente, luego de un ciclo de reacción, y es de donde se obtienen los datos de T<sub>50</sub> para el primer ciclo reportados en la Tabla 2. La T<sub>50</sub> se reduce desde valores superiores a 500 °C obtenidos para los soportes (Figura 7) hasta valores entre 224-275 °C al incorporar el Pd (Figura 8). En el rango de 200 a 300 °C, la conversión de NO aumentó drásticamente junto con la temperatura, alcanzando conversiones del 100% a 300 °C. Así mismo, un aumento en la carga de Pd promueve la actividad catalítica, obteniendo menores

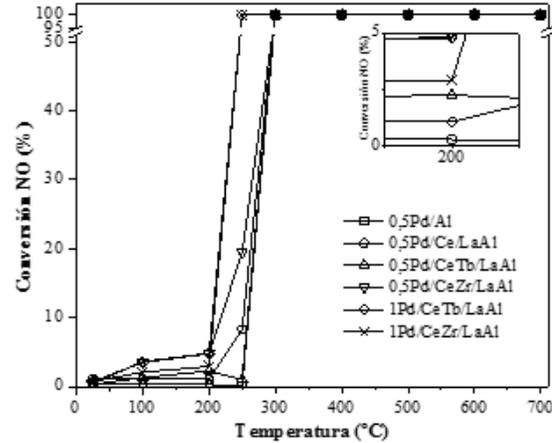
valores de  $T_{50}$  para el primer (Figura 8) y segundo ciclo de actividad (Figura 9), lo cual podría relacionarse con la presencia de la fase  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> sugerida en las pruebas de RTP después de la prueba de actividad [25]. Larese y col. [26] realizaron pruebas de actividad en un catalizador comercial, reportando una  $T_{50}$  para

la conversión del NO de 307 °C, valor ligeramente mayor al obtenido en este trabajo, indicativo de que las muestras preparadas en esta investigación tienen un excelente comportamiento catalítico.

Para las muestras con Pd, la formación de N<sub>2</sub> se registró a partir de los 300 °C (Figura 10)



**Figura 7.** Curvas de % conversión de NO vs temperatura para la reducción de NO por CO en condiciones estequiométricas (NO/CO=1) en los soportes preparados.



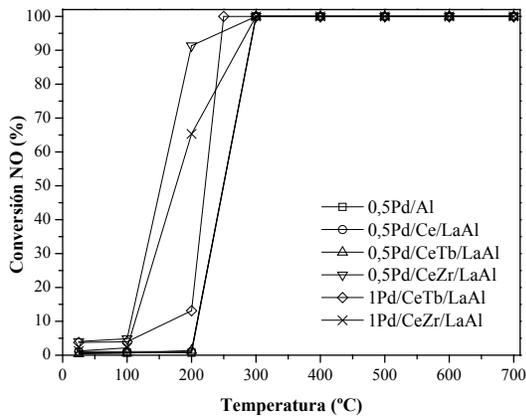
**Figura 8.** Curvas de % conversión de NO vs temperatura para la reducción de NO por CO en condiciones estequiométricas (NO/CO=1) para los catalizadores preparados.

a diferencia de los soportes que inició a 400 °C. El mejor rendimiento registrado para las muestras de Pd soportado sobre óxido mixto ó Ce se debe a que el NO se descompone sobre sitios de ceria parcialmente reducida por la presencia del CO, además de la participación del Pd como sitio de adsorción de NO y CO [27]. Un segundo ciclo de reacción promovió la formación de N<sub>2</sub> a más bajas temperaturas, registrándose a partir de

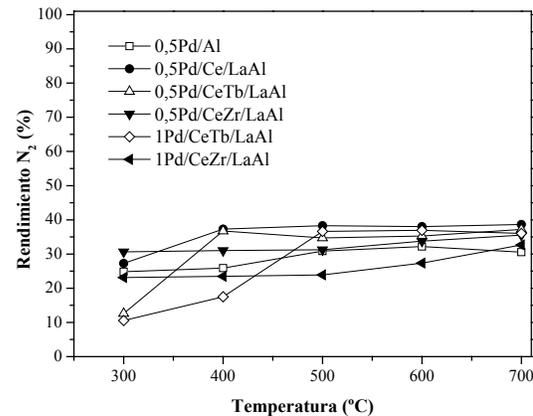
los 200 °C para todas las muestras, excepto para los catalizadores de 0,5Pd/Al y 0,5Pd/CeTb/LaAl, los cuales registraron la formación de N<sub>2</sub> a partir de los 300 °C. Este comportamiento podría explicarse dado que el efecto promotor de la ceria es más efectivo cuando se trabaja bajo condiciones cíclicas, lo cual se relaciona con la alta capacidad de almacenamiento de oxígeno del óxido mixto [28].

**Tabla 2**  
Temperaturas alcanzadas para un 50% de conversión ( $T_{50}$ ) para las muestras luego de los ciclos de actividad.

| Catalizador     | $T_{50}$ (°C)<br>I Ciclo | $T_{50}$ (°C)<br>II Ciclo |
|-----------------|--------------------------|---------------------------|
| Ce/LaAl         | 506                      | 490                       |
| CeTb/LaAl       | 575                      | 515                       |
| CeZr/LaAl       | 515                      | 425                       |
| 0,5Pd/Al        | 275                      | 250                       |
| 0,5Pd/Ce/LaAl   | 273                      | 250                       |
| 0,5Pd/CeTb/LaAl | 273                      | 250                       |
| 0,5Pd/CeZr/LaAl | 269                      | 152                       |
| 1Pd/CeTb/LaAl   | 224                      | 221                       |
| 1Pd/CeZr/LaAl   | 224                      | 174                       |



**Figura 9.** Curvas de % conversión de NO vs temperatura para la reducción de NO por CO en condiciones estequiométricas (NO/CO=1) para los catalizadores luego de dos ciclos de actividad.



**Figura 10.** Curvas de % rendimiento hacia  $N_2$  vs temperatura para la reducción de NO por CO en condiciones estequiométricas (NO/CO=1) para los catalizadores preparados.

## Conclusiones

Los resultados de DRX indican que las muestras presentan una buena estabilidad térmica, al mantener su estructura cristalina luego de ser sometidas a dos ciclos de reacción. Los perfiles de RTP mostraron una mejora en la reducibilidad del óxido de cerio por la incorporación de Zr y Tb, registrando la reducción del  $CeO_2$  u óxido mixto en 3 etapas, relacionándose con diferentes grados de interacción con el soporte  $La_2O_3-Al_2O_3$ . La relación CO/Pd disminuyó al aumentar la temperatura de reducción, sugiriendo un posible efecto de encapsulamiento del Pd por la ceria y/o un incremento en el tamaño de las partículas de Pd. La incorporación de Zr y Tb a la red del  $CeO_2$  promueve las propiedades de reducción del óxido de cerio, aumentando considerablemente las vacantes de oxígeno e incrementando la CAO. La reacción de reducción de NO por CO en condiciones estequiométricas se favorece con altas cargas de Pd, reportando la  $T_{50}$  más baja para los catalizadores con 1%Pd (224 °C). Un segundo ciclo de actividad mejoró sustancialmente el comportamiento catalítico de las muestras de Pd soportado sobre CeZr/LaAl, lo cual sugiere cambios en la especies de PdO que junto con el óxido mixto CeZr, generan especies de mayor actividad.

## Agradecimiento

Al CONDES-LUZ por el apoyo financiero prestado (proyecto CC-0312-15).

## Referencias Bibliográficas

1. Onursal B. and Gautam S. "Vehicular air pollution: Experiences from seven Latin

American urban centers". The World Bank, Washington D.C., 1997.

2. Faiz A, Weaver C. and Walsh M.: "Air Pollution from motor vehicles. Standards and technologies for controlling emissions". The World Bank, Washington D.C., 1996.
3. Rohé R. and Pitchon V.: "Evolution of structural properties of three-way catalysts according to the ageing procedure". Top. Catal., Vol. 16-17, N° 1-4, (2001) 311-315.
4. Neyertz C, Volpe M and Gigola C.: "Methane combustion over Pd/ $\gamma-Al_2O_3$  and Pd-VO<sub>x</sub>/ $\gamma-Al_2O_3$  catalysts". Appl. Catal. A Gen., Vol. 277, N° 1-2, (2004) 137-145.
5. Finol D., Moncada A., Méndez J., Sánchez J. y Vidal H.: "Caracterización de Pd/Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante las técnicas de reducción térmica programada (TPR), desorción térmica programada (TPD) y análisis termogravimétrico (TGA). Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Vol. 25, N° 3, (2002) 149-157.
6. Heck R., Farrauto R. and Gulati, S.: "Catalytic air pollution control: Commercial technology". John Wiley & Sons, USA, 2012.
7. Hori C.E, Permana H, Simon K, Brenner A, More K, Rahmoeller K. and Belton B.: "Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system". Appl. Catal. B Environ., Vol. 16, N° 2, (1998) 105-117.
8. Di Monte R., Fornaseiro P, Kaspar J., Rumori P, Gubitosa G. and Graziani M.: "Pd/Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as advanced materials for three-way catalysts. Part

1. Catalyst characterization, thermal stability and catalytic activity in the reduction of NO by CO". *Appl. Catal. B Environ.*, Vol. 24, Nº 3-4, (2000) 157-167.
9. Trovarelli A., De Leitenburg C., Boaro M. and Dolcetti G.: "The utilization of ceria in industrial catalysis". *Catal. Today*, Vol. 50, Nº 2, (1999) 353-367.
10. Bernal S., Blanco G., Cauqui M., Corchado M., Larese C., Pintado J. and Rodríguez-Izquierdo J.: "Cerium-terbium mixed oxides as alternative components for three-way catalysts: A comparative study of Pt/CeTbO<sub>x</sub> and Pt/CeO<sub>2</sub> model systems". *Catal. Today*, Vol. 53, Nº 4, (1999) 607-612.
11. Yue B., Zhou R., Wang Y. and Zhen X.: "Effect of rare earths (La, Pr, Nd, Sm and Y) on the methane combustion over Pd/CeZr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts". *Appl. Catal. A Gen.*, Vol 295, Nº 1, (2005) 31-39.
12. Graham G., Schmitz P., Usmen R. and McCabe R.: "Investigation of La<sup>3+</sup>-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported CeO<sub>2</sub>". *Catal. Lett.*, Vol. 17, Nº 1-2, (1993) 175-184.
13. Ferrer V., Finol D., González V., Espina F., Cauqui M. y Domínguez F.: "Comportamiento redox y actividad catalítica de óxidos mixtos basados en CeO<sub>2</sub> soportados sobre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *Avances en Química*, Vol. 10, Nº 2, (2015) 83-92.
14. Bemjaram M., Gode T. and Katta T.: "Nanosized unsupported and alumina-supported ceria-zirconia and ceria-terbia solid solutions for CO oxidation". *Chinesse J. Catal.*, Vol. 32, Nº 5, (2011) 800-806.
15. Shyu J., Weber W. and Gandhi H.: "Surface characterization of alumina-supported ceria". *J. Phys. Chem.*, Vol 92, Nº 17, (1988) 4964-4970.
16. Yao H.C. and Yao Y.F.: "Ceria in automotive exhaust catalysts I. Oxygen storage". *J. Catal.*, Vol. 86, Nº 2, (1984) 254-265.
17. Trovarelli A., Zamar F., Llorca J., Leitenburg C., Dolcetti G. and Kiss J.: "Nanophase fluorite-structured CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by high-energy mechanical milling analysis of low-temperature redox activity and oxygen storage capacity". *J. Catal.*, Vol. 169, Nº 2, (1997) 490-502.
18. Lieske H. and 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.*, Vol 89, Nº 10, (1985) 1841-1842.
19. Shang H., Wang Y., Cui Y., Fang R., Hu W., Gong M. and Chen Y.: "Catalytic performance of Pt-Rh/CeZrYLa+LaAl with stoichiometric natural gas vehicles emissions". *Chinese J. Catal.* Vol. 36, Nº 3, (2015) 290-298.
20. Li G., Zhao B., Wang Q. and Zhou R.: "The effect of Ni on the structure and catalytic behavior of model Pd/Ce<sub>0,67</sub>Zr<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub> three-way catalyst before and after ageing". *Appl. Catal. B: Environ.* Vol. 97, Nº 1-2, (2010) 41-48.
21. Kepinski L., Wolcyrz M. and Okal, J. "Effect of chlorine on microstructure and activity of Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* Vol. 91, Nº 3, (1995) 507-515.
22. Kepinski L. and Wolcyrz M. "Microstructure of PdCeO<sub>2</sub> catalyst: Effect of high temperature reduction in hydrogen". *Appl. Catal. A: Gen.* Vol. 150, Nº 2, (1997) 197-220.
23. Passos F., De Oliveira E., Mattos L. and Noronha F.: "Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts: The effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts". *Catal. Today*, Vol. 101, Nº 1, (2005) 23-30.
24. He H., Dai H., Ng L., Wong K. and Au C.: "Pd-,Pt-, and Rh-loaded Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,35</sub>Y<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> three-way catalysts: An investigation on performance and redox properties". *J. Catal.* Vol. 206, Nº 1, (2002) 1-13.
25. Cao Y., Ran R., Wu X., Zhao B., Wan J. and Weng D.: "Comparative study of ageing condition effects on Pd/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Catalytic activity, palladium nanoparticle structure and Pd-support interaction". *Appl. Catal. A Gen.*, Vol 457, (2013) 52-61.
26. Larese C., Cabello F, López M., Mariscal R., Fierro J., Lambroub P. and Efstathiou A. "Effects of calcination temperature on the stability of CePO<sub>4</sub> detected in vehicle-aged commercial three-way catalysts". *Appl. Catal. B: Environ.* Vol. 48, Nº 1-2, (2004) 113-123.
27. Granger P., Lamonier J., Sergent N., Aboukais A., Leclercq L. and Leclercq G.: "Investigation of the intrinsic activity of Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> mixed oxides in the NO+CO reactions: Influence of Pd incorporation". *Top. Catal.*, Vol 16-17, Nº 1-4, (2001) 89-94.
28. Tagliaferri S., Köppel R. and Baiker A.: "Influence of rhodium- and ceria-promotion of automotive palladium catalyst on its catalytic behaviour under steady-state and dynamic operation". *Appl. Catal. B Environ.* Vol. 15, Nº 3-4, (1998) 159-177. Te ex non diesimmove es halis hostert ilibunium

Recibido el 07 de Noviembre de 2016  
En forma revisada el 22 de Mayo de 2017



UNIVERSIDAD  
DEL ZULIA

---

## **REVISTA TECNICA**

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA  
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

**Vol. 40. N°3, Diciembre 2017** \_\_\_\_\_

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en Diciembre de 2017, por el **Fondo Editorial Serbiluz**, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

[www.luz.edu.ve](http://www.luz.edu.ve)  
[www.serbi.luz.edu.ve](http://www.serbi.luz.edu.ve)  
[produccioncientifica.luz.edu.ve](http://produccioncientifica.luz.edu.ve)