

## CO oxidation on Pd supported catalysts over mixed oxides based on cerium

Victor Ferrer<sup>1\*</sup>, Dora Finol<sup>1</sup>, Miguel Ramos<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia.  
P.O. Box 15251, Maracaibo 4003A, Venezuela. \*[ferrervictor@hotmail.com](mailto:ferrervictor@hotmail.com)

<sup>2</sup>Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas. Km. 15 carretera Vía a la Cañada,  
Apartado 331, Edo. Zulia, Venezuela.

### Abstract

The 0,5Pd/Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>; 1,5Pd/Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>; 0,5Pd/Ce<sub>0,7</sub>Tb<sub>0,3</sub>O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> and 1,5Pd/Ce<sub>0,7</sub>Tb<sub>0,3</sub>O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts were prepared by incipient wetness impregnation technique from aqueous solutions of palladium, cerium, zirconium and terbium chlorides. The catalysts were characterized by X-ray fluorescence (XRF), surface area, X-ray diffraction (XRD), CO chemisorption and Temperature-programmed reduction (TPR). The catalytic behavior was studied using CO oxidation reaction. The TPR results showed that the addition of Tb or Zr promoted the reducibility of cerium oxide at lower temperatures. CO chemisorptions and TPR results allowed to concluded that Pd addition to Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> and Ce<sub>0,7</sub>Tb<sub>0,3</sub>O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> supports generated PdO species of different nature that influence in the catalytic performance. The catalytic activity results showed that Zr addition enhances the catalytic activity of the samples and 0,5Pd/Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst was the most active (Light off temperature = 140 °C). The light-off temperatures indicated that low Pd loading favored the reaction.

**Key words:** three-way catalysts, XRD, TPR, CO oxidation.

## Oxidación de CO en catalizadores de Pd soportados sobre óxidos mixtos basados en cerio

### Resumen

Se prepararon los catalizadores de 0,5Pd/Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>; 1,5Pd/Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>; 0,5Pd/Ce<sub>0,7</sub>Tb<sub>0,3</sub>O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> y 1,5Pd/Ce<sub>0,7</sub>Tb<sub>0,3</sub>O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, utilizando la técnica de impregnación a humedad incipiente a partir de soluciones acuosas de cloruros de paladio, cerio, zirconio y terbio. Los catalizadores fueron caracterizados mediante las técnicas de Fluorescencia de rayos X (XRF), área superficial, Difracción de rayos X (XRD), Quimisorción de CO y Reducción a Temperatura Programada (TPR). El comportamiento catalítico de las muestras fue evaluado a través de la reacción de oxidación de CO. Los resultados de TPR mostraron que la adición de Tb ó Zr promueve la reducibilidad del óxido de cerio a más baja temperatura. Los resultados de quimisorción de CO y TPR permiten concluir que la adición de Pd a los soportes de Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> y Ce<sub>0,7</sub>Tb<sub>0,3</sub>O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> generan especies de PdO de distinta naturaleza, las cuales influyen en su comportamiento catalítico. Los resultados de actividad catalítica mostraron que la adición de Zr mejora el comportamiento catalítico de las muestras, siendo el más activo el catalizador de 0,5Pd/Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (Temperatura de light off = 140 °C). Las temperaturas de light off reportadas indicaron que la reacción se favorece con bajas cargas de Pd.

**Palabras clave:** catalizadores de tres vías, XRD, TPR, oxidación de CO.

## Introducción

Las emisiones generadas a través del escape de los automóviles constituyen una de las principales fuentes de contaminación ambiental. El control de estos gases ha sido establecido mediante el uso de catalizadores de tres vías (TWC), los cuales eliminan CO, HC (hidrocarburos) y NOx simultáneamente [1]. Estos catalizadores están compuestos por un soporte de alta área superficial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); un promotor redox ( $\text{CeO}_2$ ) y combinaciones de metales nobles (Pd, Pt, y/o Rh), los cuales son depositados sobre monolitos cerámicos. La combustión catalítica de hidrocarburos está creciendo en importancia para el control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles, ya que esta puede reducir drásticamente la temperatura requerida para una combustión completa en comparación con los procesos térmicos de combustión sin catalizador [2]. El uso de Pd como fase activa está fundamentado en su uso en reacciones de combustión completa de hidrocarburos ligeros, y que el Pd es más económico que el Pt y el Rh [3]. La oxidación catalítica de CO es considerada una reacción importante debido a las aplicaciones prácticas que posee como la purificación del aire en espacios cerrados, máscaras de seguridad, sensores de gas para la detección de trazas de CO en aire y, principalmente, en el tratamiento de los gases de escape de los automóviles [4].

Las especificaciones de los TWC de última generación son cada vez más exigentes, lo cual obliga a la búsqueda de promotores redox alternativos con el propósito de obtener un catalizador que mejore los sistemas clásicos basados en  $\text{CeO}_2$ , especialmente en las condiciones denominadas de arranque en frío del automóvil; instante en el cual se produce más del 90% de las emisiones de hidrocarburos a la atmósfera [1]. Bernal y col. [5] reportaron que un óxido mixto basado en CeTb podría ser una alternativa para los componentes del TWC clásico, ya que mejora significativamente el comportamiento redox del óxido de cerio. Otros óxidos mixtos como  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  han sido estudiados debido a que poseen mejores propiedades redox y capacidad de almacenamiento de oxígeno que las reportadas para la ceria pura [6, 7]. La adición de Zr y, especialmente, la formación del óxido mixto de CeZr, es un método efectivo para prevenir la sinterización del Ce

[8], además mejora la movilidad del  $\text{O}_2$  en la red [9] e incrementa la estabilidad térmica del sistema [10]. El uso de  $\text{SiO}_2$  como soporte del óxido mixto, además de proporcionar una alta área superficial, podría evitar la pérdida de  $\text{CeO}_2$ , dada su característica de ser un soporte más inerte que la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [11]. Sin embargo, dado su carácter inerte, podría tener menor afinidad por el monolito cerámico.

En el presente trabajo se prepararon una serie de óxidos mixtos basados en cerio soportados sobre  $\text{SiO}_2$ . Estas muestras fueron caracterizadas mediante la determinación del área superficial (método BET), difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF), reducción a temperatura programada (TPR) y quimisorción de CO. Se utilizó la reacción de oxidación de CO desde temperatura ambiente hasta  $700^\circ\text{C}$ , para estudiar la actividad catalítica de las muestras previamente sometidas a un tratamiento de oxidación.

## Parte experimental

### Preparación de los catalizadores

El soporte  $\text{SiO}_2$  fue previamente calcinado a  $700^\circ\text{C}$  por 4 h (Baker,  $S_{\text{BET}}=247 \text{ m}^2/\text{g}$  después de calcinación), para posteriormente, ser impregnado simultáneamente con las soluciones de  $\text{CeCl}_3$  (Aldrich),  $\text{ZrCl}_4$  (Acros) y  $\text{TbCl}_3$  (Aldrich) en cantidades adecuadas para obtener una relación molar  $\text{Ce}/\text{Zr}=1,5$  y de  $\text{Ce}/\text{Tb}=2,6$  (relación másica  $\text{Ce}/\text{Zr}=\text{Ce}/\text{Tb}=2,3$ ) y una composición de óxido mixto de 16,7% (p/p) nominal en la muestra. Todas las muestras fueron preparadas siguiendo 5 ciclos sucesivos de impregnación/secado, secando a  $80^\circ\text{C}$  en aire entre ciclos [12]. Luego de impregnados los soportes, se calcinaron a  $700^\circ\text{C}$  por 4 h para obtener las muestras  $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_x/\text{SiO}_2$  (CeZr/Si,  $S_{\text{BET}}=198 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y  $\text{Ce}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{O}_x/\text{SiO}_2$  (CeTb/Si,  $S_{\text{BET}}=224 \text{ m}^2/\text{g}$ ), y como soporte de referencia  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  (Ce/Si,  $S_{\text{BET}}=210 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Los catalizadores  $0,5\text{Pd}/\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_x/\text{SiO}_2$  ( $0,5\text{Pd}/\text{CeZr}/\text{Si}$ ,  $S_{\text{BET}}=208 \text{ m}^2/\text{g}$ );  $1,5\text{Pd}/\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_x/\text{SiO}_2$  ( $1,5\text{Pd}/\text{CeZr}/\text{Si}$ ,  $S_{\text{BET}}=201 \text{ m}^2/\text{g}$ );  $0,5\text{Pd}/\text{Ce}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{O}_x/\text{SiO}_2$  ( $0,5\text{Pd}/\text{CeTb}/\text{Si}$ ,  $S_{\text{BET}}=197 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y  $1,5\text{Pd}/\text{Ce}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{O}_x/\text{SiO}_2$  ( $1,5\text{Pd}/\text{CeTb}/\text{Si}$ ,  $S_{\text{BET}}=211 \text{ m}^2/\text{g}$ ) fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente a partir de una solución acuosa de  $\text{PdCl}_2$   $0,015 \text{ M}$

(Aldrich) en HCl 0,1 M en cantidades adecuadas para obtener la carga nominal especificada. Después de la impregnación con el precursor de Pd, los catalizadores fueron calcinados a 500°C por 2 h. Con fines comparativos, se prepararon las muestras 0,5Pd/SiO<sub>2</sub> (0,5Pd/Si, S<sub>BET</sub>=241 m<sup>2</sup>/g) y 0,5Pd/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (0,5Pd/Ce/Si, S<sub>BET</sub>=210 m<sup>2</sup>/g).

### Área superficial

Se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2010 para determinar el área superficial específica de las muestras preparadas, siguiendo el método BET. Se usaron 100 mg de muestra previamente secada a 150°C por 2 h en alto vacío antes del análisis.

### Fluorescencia de rayos X

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

### Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras fueron registrados en un difractómetro Bruker D8 Focus, operando a 40 kV y 40 mA, a una velocidad de barrido de 12° 2θ/min, con un tamaño del paso de 0,02° y un tiempo por paso de 0,1 s, empleando una radiación Cu Kα. Con el propósito de estudiar con precisión la posición del pico correspondiente al plano (1 1 1) de la solución sólida de CeZr y CeTb, se empleó una velocidad de barrido de 1,8° 2θ/min en un rango 2θ desde 26 a 32°, con un tamaño del paso de 0,15° y un tiempo por paso de 5 s. Las muestras fueron corridas como polvo prensado en un portamuestras de dispersión.

### Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Las medidas de TPR fueron realizadas en una línea de reacción de acero inoxidable acoplada a un TCD. La muestra (100 mg) fue sometida inicialmente a un tratamiento estándar de limpieza (TSL) que consiste en el calentamiento en flujo de 30 mL/min de O<sub>2</sub>(5,09%)/He (Gases Industriales de Venezuela) por 1 h a 550°C, luego

de enfriada en el mismo flujo hasta 150°C, se conmutó a Ar (Praxair, 99,995%, 30 mL/min) y se enfrió hasta temperatura ambiente. Seguidamente, el flujo se conmutó a H<sub>2</sub>(5,225%)/Ar (Praxair, 30 mL/min), y se registró el TPR calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 950°C a 10°C/min. Para las muestras que contienen Pd, el enfriamiento en Ar luego del TSL se realizó hasta temperatura subambiente (-80°C), utilizando una trampa de isopropanol-nitrógeno líquido, para dar inicio a la prueba de TPR desde -80°C hasta 25°C y finalmente iniciar el calentamiento desde 25 hasta 950°C a razón de 10°C/min. El consumo de H<sub>2</sub> se obtuvo calculando el área bajo la curva y calibrando el detector con CuO.

### Quimisorción de CO

La quimisorción de CO fue llevada a cabo en la misma línea empleada para las pruebas de TPR. La relación CO/Pd fue evaluada mediante el método de pulsos. 100 mg de muestra fueron secadas en un flujo de 30 mL/min de Ar a 120°C por 1 h. Seguidamente, la muestra ya enfriada, fue reducida en un flujo de 30 mL/min de H<sub>2</sub> (generador Packard 99,999%) hasta 500°C por 1 h. A continuación, se bajó la temperatura hasta 300°C en el mismo flujo de H<sub>2</sub> para conmutar a Ar, manteniéndola a esta temperatura por 30 min. Posteriormente, la muestra fue enfriada hasta temperatura ambiente en flujo de Ar. Finalmente, se inyectaron pulsos de 1,47 μmol de CO en Ar hasta verificar que las áreas de las inyecciones fuesen constantes.

### Actividad catalítica

La reacción de oxidación de CO fue llevada a cabo desde temperatura ambiente hasta 700°C, en un reactor de cuarzo de lecho fijo con 50 mg de muestra. Antes de la reacción, la muestra fue sometida al TSL descrito anteriormente. El reactor fue alimentado con una mezcla gaseosa de 27 mL/min (velocidad espacial=6382 h<sup>-1</sup>) constituida por CO (Praxair 99,5%) y 5%O<sub>2</sub>/He (GIV) en proporción estequiométrica (CO/O<sub>2</sub>=2). La composición de CO que no reaccionó fue analizada a la salida del reactor con un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500, equipado con una columna capilar de tamiz molecular 5A y un detector de conductividad térmica (TCD).

## Resultados y discusión

### Fluorescencia de rayos X

Los resultados de composición química aparecen registrados en la Tabla 1. Los valores correspondientes al Pd para las muestras con baja carga son cercanos al valor nominal, pero para las muestras con alta carga de Pd, no se pudo reproducir este comportamiento, obteniendo cargas menores a la nominal. Las muestras de Ce/Si y 0,5Pd/Ce/Si mostraron valores de CeO<sub>2</sub> semejantes al nominal de 16,7%. La preparación de las muestras soportadas sobre CeTb/Si mostraron la presencia de Cl aun después de la calcinación (0,30%). El Cl presente en las muestras de 0,5Pd/CeZr/Si y 1,5Pd/CeZr/Si proviene del precursor de Pd, cuyo porcentaje incrementa con la carga de Pd.

### Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 1 se presentan los patrones de difracción de rayos X de las muestras calcinadas. La señal correspondiente al ángulo 2θ de 28,7 se atribuye al plano (1 1 1) de la estructura tipo fluorita del CeO<sub>2</sub>, y las otras señales a 32,4°; 47,4° y 55,7° también son reportados como señales de difracción correspondientes al CeO<sub>2</sub> [13,14]. El método de impregnación empleado permitió la formación del óxido mixto de CeZr, verificado por el ligero desplazamiento de la señal correspondiente al plano (1 1 1) hacia ángulos mayores (Figura 2). Este cambio indicó la incorporación del

Zr dentro de la red del CeO<sub>2</sub>. Aunque para la muestra de CeTb/Si no se observó este desplazamiento, no se descarta la formación del óxido mixto, dado los resultados de TPR que serán discutidos posteriormente. Los valores relativamente cercanos de los radios iónicos del Ce<sup>4+</sup> (1,01 Å), Zr<sup>4+</sup> (0,80 Å) y Tb<sup>4+</sup> (0,92 Å) sugieren que con la sustitución del ión Zr ó Tb por el Ce, no existirían cambios de gran magnitud en la estructura cristalina. La señal observada a 17,4° corresponde al soporte SiO<sub>2</sub>. Para las muestras que contienen Pd no se detectó la presencia de la fase PdO tetragonal, observada alrededor de 33,8°. Fujimoto y col. [15] han referido que esta señal sólo es detectable para cargas de Pd mayores al 3% (% peso).

### Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La Figura 3 contiene los perfiles de TPR registrados para los soportes, luego de ser sometidos al TSL. En la Figura 3a, la reducción del óxido de cerio comienza alrededor de 400°C y se extiende hasta 900°C, mostrando tres máximos a 518, 712 y 820°C. La señal a 518°C corresponde a la reducción del CeO<sub>2</sub> superficial y los otros dos máximos corresponden a la reducción del CeO<sub>2</sub> másico [12]. La presencia de Zr en el óxido mixto de CeZr/Si mejoró su reducibilidad [12, 16], comparada con la muestra de Ce/Si y de CeTb/Si, las cuales mostraron perfiles de reducción similares. La muestra de CeZr/Si reportó señales de reducción a más bajas temperaturas que los otros

Tabla 1  
Composición química (% m/m) de las muestras preparadas

Muestra	Pd	CeO <sub>2</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl
Ce/Si	-	17,49	-	-	82,51	-
CeTb/Si	-	12,41	9,89	-	77,40	0,30
CeZr/Si	-	15,20	-	5,52	79,28	-
0,5Pd/Si	0,36	-	-	-	99,64	-
0,5Pd/Ce/Si	0,35	17,32	-	-	82,33	-
0,5Pd/CeTb/Si	0,35	12,44	11,44	-	75,47	0,30
0,5Pd/CeZr/Si	0,41	10,54	-	3,84	85,12	0,09
1,5Pd/CeTb/Si	0,98	12,44	10,06	-	76,19	0,33
1,5Pd/CeZr/Si	0,77	10,14	-	2,92	85,86	0,32

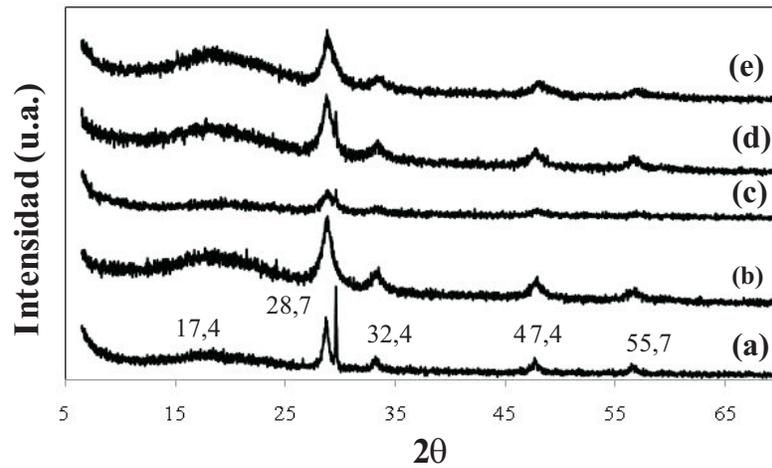


Figura 1. Patrones de difracción de las muestras (a) Ce/Si, (b) CeTb/Si, (c) CeZr/Si, (d) 1,5Pd/CeTb/Si, (e) 1,5Pd/CeZr/Si.

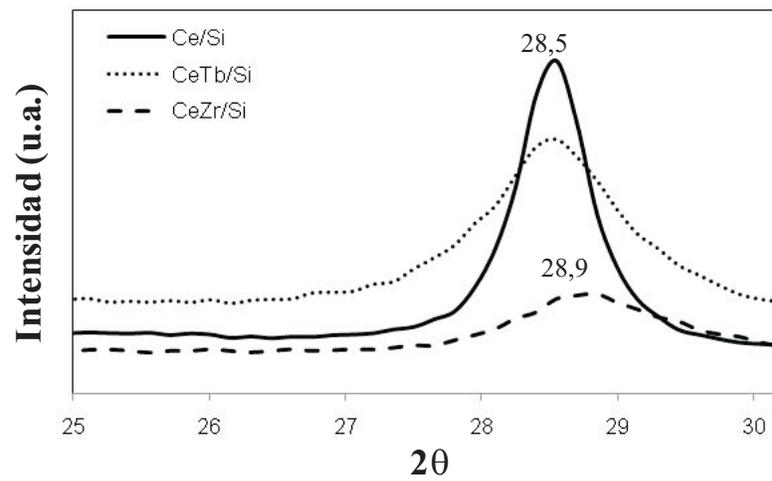


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de las muestras preparadas. (—) Ce/Si, (···) CeTb/Si, (- -) CeZr/Si.

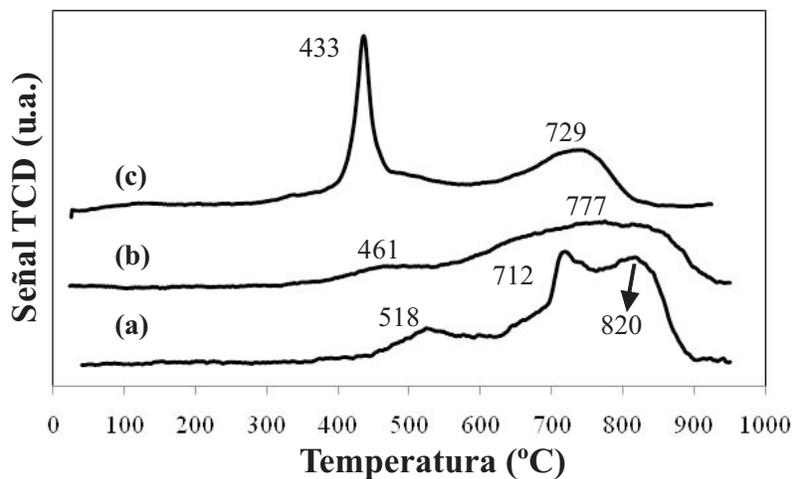


Figura 3. Consumo de  $H_2$  registrado para los soportes preparados. (a) Ce/Si, (b) CeTb/Si, (c) CeZr/Si.

soportes, iniciando la reducción alrededor de los 300°C. Este comportamiento puede inferir un buen desempeño catalítico de esta muestra, debido a la facilidad con la cual puede movilizarse el O<sub>2</sub> en la red, al lograr la reducción del ión Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup> a más baja temperatura. En el perfil de TPR de la muestra de CeTb/Si (Figura 3b) no se descarta una pequeña contribución correspondiente a la reducción de los iones Tb<sup>4+</sup>, ya que se ha reportado la coexistencia de los iones Tb<sup>4+</sup> y Tb<sup>3+</sup>, aún después de someter la muestra a tratamientos de oxidación a 600°C [17]. En el caso de la

muestra CeZr/Si, es posible que en el perfil de TPR exista contribución de la reducción de iones Zr<sup>4+</sup>. Pruebas realizadas sobre una muestra de Zr/Si reportaron un máximo a 654°C, correspondiente a la reducción del ZrO<sub>2</sub> [18]. En la Tabla 2 se muestran los consumos de H<sub>2</sub> calculados y teóricos para las muestras preparadas. Los consumos de H<sub>2</sub> calculados para los soportes están entre un 75 y 90% del consumo teórico esperado. En la Figura 4 se muestran los perfiles de TPR de los catalizadores que contienen Pd. Para el catalizador de 0,5Pd/Si (Figura 4a) se observa un má-

Tabla 2  
Consumo de H<sub>2</sub> y relación CO/Pd de las muestras

Muestra	Consumo de H <sub>2</sub> <sup>(a)</sup> (μmol/g)		Consumo Teórico de H <sub>2</sub> (μmol/g)	Relación CO/Pd
	Bajas T hasta 200°C	200-900°C		
Ce/Si	-	472,2	508,4 <sup>(b)</sup>	-
CeTb/Si	-	317,1	360,2 <sup>(b)</sup>	-
CeZr/Si	-	323,6	441,5 <sup>(b)</sup>	-
0,5Pd/Si	27,4	-	33,8 <sup>(c)</sup>	0,137
0,5Pd/Ce/Si	73,2	212,1	32,9 <sup>(c)</sup> 503,1 <sup>(b)</sup>	0,128
0,5Pd/CeTb/Si	107,1	187,4	32,9 <sup>(c)</sup> 361,4 <sup>(b)</sup>	0,183
0,5Pd/CeZr/Si	133,6	105,3	38,6 <sup>(c)</sup> 306,2 <sup>(b)</sup>	0,275
1,5Pd/CeTb/Si	187,3	186,8	92,1 <sup>(c)</sup> 361,3 <sup>(b)</sup>	0,166
1,5Pd/CeZr/Si	148,5	106,8	72,4 <sup>(c)</sup> 294,6 <sup>(b)</sup>	0,091

<sup>(a)</sup>Consumo de H<sub>2</sub> calculado a partir de los perfiles de TPR.

<sup>(b)</sup>Consumo teórico para reducción de CeO<sub>2</sub> calculado a partir de los datos de XRF  $2\text{CeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>(c)</sup>Consumo teórico para reducción de PdO calculado a partir de los datos de XRF  $\text{PdO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}$ .

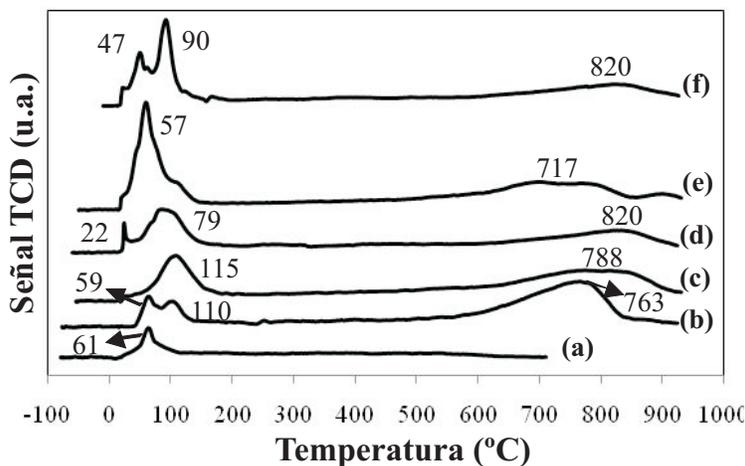


Figura 4. Consumo de H<sub>2</sub> registrado para las muestras (a) 0,5Pd/Si, (b) 0,5Pd/Ce/Si, (c) 0,5Pd/CeTb/Si, (d) 0,5Pd/CeZr/Si, (e) 1,5Pd/CeTb/Si, (f) 1,5Pd/CeZr/Si.

ximo a 61°C correspondiente a la reducción de PdO cristalino [19]. El perfil reportado para la muestra de 0,5Pd/Ce/Si (Figura 4b) reportó tres máximos a 59, 110 y 763°C. Las señales a 59 y 110°C corresponden a la reducción simultánea de partículas de PdO y de CeO<sub>2</sub> superficial. Esto se debe a que la adición de Pd promueve la reducción de CeO<sub>2</sub> superficial vía H<sub>2</sub> spillover [20]. La reducción simultánea de PdO y CeO<sub>2</sub> en esta zona está respaldada por los consumos de H<sub>2</sub> obtenidos para cada zona (Tabla 2). Para el catalizador de 0,5Pd/Ce/Si se obtuvo un consumo de H<sub>2</sub> en la zona de bajas temperaturas de 73,2 μmol/g, valor superior al teórico (32,9 μmol/g), indicativo de que existe contribución de la reducción de CeO<sub>2</sub> superficial en esta zona. La señal observada a 763°C corresponde a la reducción del CeO<sub>2</sub> másico. La naturaleza de los perfiles de TPR reportados para el resto de las muestras que contienen Pd es similar al discutido para la muestra de 0,5Pd/Ce/Si. Si se comparan las señales de los catalizadores de 1,5Pd/CeTb/Si y 1,5Pd/CeZr/Si se observan diferencias en la ubicación de los máximos y en la forma de los TPR, lo cual indica la presencia de especies de PdO de distinta naturaleza y que puede influir en su comportamiento catalítico. Llama la atención la ausencia de la señal correspondiente a la descomposición de la fase β-hidruro de Pd, la cual se mostraría como una señal negativa alrededor de 80°C [21]. Dada la amplitud de la señal de consumo de H<sub>2</sub> en la zona de bajas temperaturas para las muestras que contiene Pd, la señal de descomposición de esta fase pudiese estar solapada.

### Quimisorción de CO

En la Tabla 2 se reportan los valores de la relación CO/Pd de las muestras preparadas. Los soportes Ce/Si, CeTb/Si y CeZr/Si no reportaron quimisorción de CO, indicativo que en los catalizadores que contienen Pd no hay contribución de CO quimisorbido por el soporte. Para los catalizadores de 0,5Pd/Si y 0,5Pd/Ce/Si se observan valores similares de la relación CO/Pd. En el caso de los catalizadores de 0,5Pd/CeTb/Si y 0,5Pd/CeZr/Si se observa una diferencia marcada en los valores reportados, indicando un efecto importante del soporte en la dispersión del Pd. En el catalizador de 0,5Pd/CeZr/Si se obtuvo una relación CO/Pd de 0,275, valor ligeramente mayor al reportado para el catalizador de 0,5Pd/CeTb/Si (0,183). Si se comparan los perfiles de reducción de estas dos muestras (Figuras 4c y 4d) no se observan diferencias significativas que puedan relacionarse con los resultados de quimisorción obtenidos. Sin embargo, es evidente que la naturaleza de las especies presentes es diferente dependiendo del soporte y esto puede influir en sus propiedades catalíticas. El aumento en la carga de Pd provoca una disminución en la relación CO/Pd, la cual es más acentuada en las muestras soportadas sobre CeZr/Si.

### Actividad catalítica

En la Figura 5 se muestran las curvas de Conversión (%) de CO vs Temperatura para los soportes preparados. Para comparar la actividad de las muestras, se utilizó como parámetro la

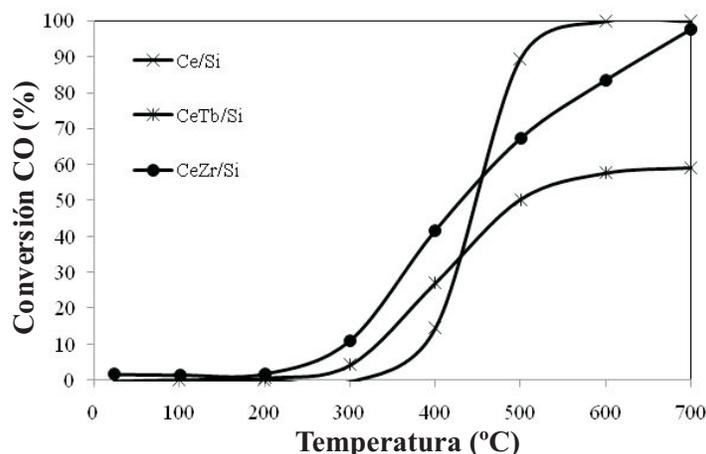


Figura 5. Curvas de Conversión (%) vs Temperatura para la oxidación de CO para los soportes preparados.

Temperatura de light off ( $T_{\text{light off}}$ ), la cual corresponde a la temperatura para la cual se alcanza el 50% de conversión (Tabla 3). Entre los soportes preparados, la muestra de CeZr/Si presentó la mejor actividad ( $T_{\text{light off}} = 430^\circ\text{C}$ ), al reportar  $T_{\text{light off}}$  menores a las de Ce/Si ( $T_{\text{light off}} = 445^\circ\text{C}$ ) y CeTb/Si ( $T_{\text{light off}} = 500^\circ\text{C}$ ). El resultado observado para la muestra de CeTb/Si podría sugerir que no existe el efecto promotor del óxido mixto, no obstante, las diferencias observadas entre los perfiles de TPR de las muestras de Ce/Si (Figura 3a) y CeTb/Si (Figura 3b) sugieren la formación del óxido mixto de CeTb. Este resultado demuestra que el soporte CeTb/Si no presenta un comportamiento catalítico favorable para la reacción de oxidación de CO. La muestra Ce/Si presenta una mejor actividad a temperaturas por encima de los  $450^\circ\text{C}$ . No obstante, este comportamiento cambia cuando se adiciona Pd. En la Figura 6 se reportan las curvas de Conversión de CO (%) vs Temperatura para las muestras que contienen Pd. La adición de Pd mejoró la actividad al disminuir considerablemente las  $T_{\text{light off}}$ . Las conversiones finales fueron mayores al 95%, a excepción de la muestra de 0,5Pd/Ce/Si, que reportó una conversión a  $700^\circ\text{C}$  de 85%. La mayor actividad fue observada para la muestra de 0,5Pd/CeZr/Si, registrando una  $T_{\text{light off}}$  de  $140^\circ\text{C}$ . Esta mejora en la actividad se debe a la presencia del óxido mixto de CeZr y de especies de PdO cuya naturaleza química favorece la reacción. Esta observación se basa en los resultados de XRD, TPR y quimisorción de CO. Llama la atención el com-

Tabla 3  
Temperatura de light off ( $T_{\text{light off}}$ )  
de los catalizadores

Catalizador	$T_{\text{light off}}$ ( $^\circ\text{C}$ )
Ce/Si	445
CeTb/Si	500
CeZr/Si	430
0,5Pd/Si	255
0,5Pd/Ce/Si	225
0,5Pd/CeTb/Si	245
0,5Pd/CeZr/Si	140
1,5Pd/CeTb/Si	260
1,5Pd/CeZr/Si	155

portamiento catalítico semejante de las muestras de 0,5Pd/Si y 0,5Pd/CeTb/Si, no observándose el efecto promotor del óxido mixto de CeTb. Las ligeras diferencias observadas en los perfiles de TPR de las muestras de 1,5Pd/CeTb/Si (Figura 4e) y 1,5Pd/CeZr/Si (Figura 4f) con respecto a la temperatura de inicio de reducción y la intensidad de los máximos, indican que las especies de PdO presentes en cada catalizador son de naturaleza distinta. Un incremento en la carga de Pd produjo cambios en el comportamiento catalítico, indicando que bajas cargas de Pd (0,5% peso) favorecen la reacción de oxidación de CO. Pruebas de actividad realizadas por Luo y Zheng [3] sobre catalizadores de Pd soportados sobre

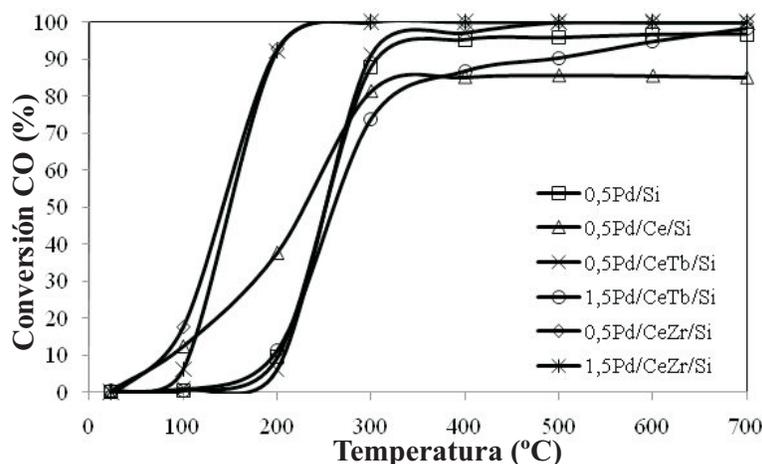


Figura 6. Curvas de Conversión (%) vs Temperatura para la oxidación de CO para los catalizadores preparados.

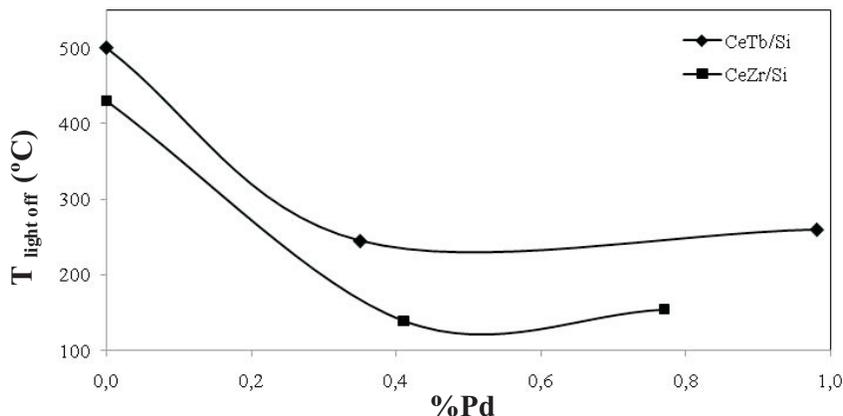


Figura 7. Efecto de la carga de Pd en los catalizadores de Pd soportados sobre CeTb/Si y CeZr/Si para la reacción de oxidación de CO.

$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  mostraron que partículas pequeñas de PdO son el sitio activo para la oxidación de CO. Altas cargas de Pd favorecen la presencia de partículas grandes de PdO, las cuales pueden cubrir parte de los sitios activos para la reacción y provocar una disminución en la actividad catalítica. En la Figura 7 se observa el efecto de la carga de Pd (obtenida por XRF) sobre la  $T_{light\ off}$  para los catalizadores soportados sobre CeTb/Si y CeZr/Si. Los resultados muestran que la carga de Pd más baja utilizada en este trabajo (0,5% nominal) es suficiente para obtener la mayor actividad de las muestras. Para los catalizadores de 1,5Pd/CeTb/Si y 1,5Pd/CeZr/Si se observó un ligero incremento de la  $T_{light\ off}$  (15°C) con el aumento de la carga de Pd.

### Conclusiones

Los resultados de XRD mostraron la formación del óxido mixto de CeZr. Los perfiles de TPR mostraron que los soportes de CeZr/Si y CeTb/Si mejoran la reducibilidad del óxido de cerio. Los resultados de TPR y de quimisorción de CO sugieren la presencia de especies de Pd de distinta naturaleza que están influenciados por el soporte, observando mayores diferencias con el soporte de CeZr/Si. El catalizador de 0,5Pd/CeZr/Si resultó ser el más activo ( $T_{light\ off} = 140^{\circ}C$ ) debido al efecto promotor del óxido mixto y a una mejor dispersión de las especies de Pd. La reacción de oxidación de CO se favorece con bajas cargas de Pd, para el rango de composición entre 0,5 y 1,5%Pd.

### Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humano de La Universidad del Zulia (CONDES) por el apoyo financiero prestado. Al Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT) por el apoyo técnico en la realización de las pruebas de XRD.

### Referencias bibliográficas

1. Heck R. and Farrauto R.: "Automobile exhaust catalysts". Appl. Catal. A: General, 221, (2001) 443-457.
2. Pecchi G., Reyes P., Concha I. and Fierro J. L. G.: "Methane combustion on Pd/SiO<sub>2</sub> sol gel catalysts". J. Catal., 179, N° 1 (1998) 309-314.
3. Luo M.F. and Zheng X.M.: "Redox behavior and catalytic properties of  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ -supported palladium catalysts". Appl. Catal. A: General, 189, N° 1 (1999) 15-21.
4. Dobrosz-Gómez I., Kocemba I. and Rynkowski J.M.: " $Au/Ce_{1-x}Zr_xO_2$  as effective catalysts for low-temperature CO oxidation". Appl. Catal. B: Environmental, 83, N° 3-4 (2008) 240-255.
5. Bernal S., Blanco G., Cauqui M., Corchado P., Pintado J. and Rodríguez-Izquierdo J.: "Fourth International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control". CaPoC4, Vol. 2, (1997) Brussels, p. 293.
6. Vlaic G., Di Monte R., Fornasiero P., Fonda E., Kaspar J. and Graziani M.: "Redox prop-

- erty-local structure relationships in the Rh-Loaded  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  mixed oxides". *J. Catal.*, 182, N° 2 (1999) 378-389.
7. Kozlov A., Kim D., Yezerets A., Andersen P., Kung H. and Kung M.: "Effect of preparation method and redox treatment on the reducibility and structure of supported ceria-zirconia mixed oxide". *J. Catal.*, 209, N° 2 (2002) 417-426.
  8. Yue B., Zhou R., Wang Y. and Zheng X.: "Effect of rare earths (La, Pr, Nd, Sm and Y) on the methane combustion over Pd/Ce-Zr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts". *Appl. Catal. A: General*, 295, N° 1 (2005) 31-39.
  9. Di Monte R., Fornasiero P., Kaspar J., Rumori P., Gubitosa G. and Graziani M.: "Pd/ $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  as advanced materials for three-way catalysts Part I. Catalyst characterisation, thermal stability and catalytic activity in the reduction of NO by CO". *Appl. Catal. B: Environmental*, 24, N° 3-4 (2000) 157-167.
  10. Pijolat M., Prin M., Soustelle M., Touret O. and Nortier P.: "Thermal stability of doped ceria: Experiment and modeling". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, N° 21 (1995) 3941-3948.
  11. Satterfield C.: "Heterogeneous Catalysis in Practice", Mc Graw Hill, New York, 1980.
  12. 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).
  13. Sasikala R., Gupta N.M. and Kulshreshtha S.K.: "Temperature-programmed reduction and CO oxidation studies over Ce-Sn mixed oxides". *Catal. Lett.*, 71, N° 1-2 (2001) 69-73.
  14. Daley R.A., Christou S.Y., Efstathiou A.M. and Anderson J.A.: "Influence of oxychlorination treatments on the redox and oxygen storage and release properties of thermally aged Pd-Rh/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  model three-way catalysts". *Appl. Catal. B: Environmental*, 60, N° 1-2 (2005) 117-127.
  15. Fujimoto K., Ribeiro F.H., Avalos-Borja M. and Iglesia E.: "Structure and reactivity of  $\text{PdO}_x/\text{ZrO}_2$  catalysts for methane oxidation at low temperatures". *J. Catal.*, 179, N° 2 (1998) 431-442.
  16. Bernal S., Blanco G., Cauqui M.A., Corchado M.P., Larese C., Pintado J.M. and Rodríguez-Izquierdo J.M.: "Cerium-terbium mixed oxide as alternative components for three-way catalysts: A comparative study of Pt/CeTbOx and Pt/ $\text{CeO}_2$  model systems". *Catal. Today*, 53, N° 4 (1999) 607-612.
  17. Bernal S., Calvino J. J., Cifredo G. A., Gatica J. M., Pérez Omil J. A., Pintado J. M. and Varo A.: "Hydrogen chemisorption on ceria: Influence of the oxide surface area and degree of reduction". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, N° 18 (1993) 3499-3506.
  18. Ferrer V., Finol D., Rodríguez D., Domínguez F., Solano R., Zárraga J. and Sánchez J.: "Chemical characterization and catalytic activity of Pd-supported catalysts on  $\text{Ce}_{0.39}\text{Zr}_{0.61}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ ". *Catal. Lett.*, 132, N° 1-2 (2009) 292-298.
  19. Lieske H. and Völter J.: "Pd redispersion by spreading of PdO in  $\text{O}_2$  treated Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ". *J. Phys. Chem.*, 89, N° 10 (1985) 1841-1842.
  20. Fornasiero P., Di Monte R., Rao G.R., Kaspar J., Meriani S., Trovarelli A. and Graziani M.: "Rh-Loaded  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers: Dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural-properties". *J. Catal.*, 151, N° 1 (1995) 168-177.
  21. Boudart M. and Hwang H. J.: "Solubility of hydrogen in small particles of palladium". *J. Catal.*, 39, N° 1 (1975) 44-52.

Recibido el 20 de Marzo de 2010

En forma revisada el 25 de Abril de 2011